

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

***Controle da Dinâmica Caótica do Oscilador
de Morse Forçado***

Tárcius Nascimento Ramos

Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima

Rio Claro - SP

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Tárcius Nascimento Ramos

***Controle da Dinâmica Caótica do Oscilador de
Morse Forçado***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas
- Câmpus de Rio Claro, da Universidade Es-
tadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Física, sob
título Controle da Dinâmica Caótica do Oscila-
dor de Morse Forçado.

Rio Claro - SP

2012

Tárcius Nascimento Ramos

Controle da Dinâmica Caótica do Oscilador de Morse Forçado

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física, sob título Controle da Dinâmica Caótica do Oscilador de Morse Forçado.

Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Prof. Adj. Ricardo Egydio de Carvalho

Rio Claro, 05 de Novembro de 2012

Agradeço a Deus pelas bênçãos concedidas e a permissão de conseguir desenvolver este trabalho.

Agradeço aos meus pais Márcio e Yolanda, ao meu irmão Március e minha namorada Taís que tiveram paciência, me apoiaram e me deram forças para sempre seguir em frente.

Aos meus amigos os quais convivi e me apoiaram durante essa jornada, especialmente a Carla Signori Dal Ri, Paulo Eduardo Menegasso Filho, Rodrigo Tumolin Rocha e Michelle Barreto Requena, amigos de todas as horas e situações.

Aos professores e funcionários da Universidade Estadual Paulista - Unesp - Rio Claro, responsáveis pela minha formação. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Emanuel F. de Lima pela amizade, paciência e dedicação ao longo das orientações, ao Prof. Adj. Ricardo Egydio de Carvalho por ceder a infraestrutura dos laboratórios para a realização deste trabalho e a Profa. Adj. Ligya de Moura Walmsley que me acompanhou em três dos quatro anos da graduação.

“E se as cabeças fossem quadradas?

E se bastassem três acordes?

E se ciência e religião fizessem as pazes?

E se fosse possível prever o futuro?

E se?

Questione, descubra, mude.

O conhecimento é irresistível.”

(Campanha publicitária veiculada pelo Canal Futura
no ano de 2010, produzida pela agência F/Nazca.)

RESUMO

Neste trabalho, a dinâmica de dissociação de moléculas diatômicas heteronucleares é investigada através do oscilador de Morse forçado clássico. A interação da molécula com um laser é representada através do produto da função momento de dipolo da molécula com o campo elétrico do laser. Essa interação pode levar a quebra da ligação química, ou seja, à dissociação molecular. O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, estudamos a dissociação em função do alcance do momento de dipolo permanente. Na segunda etapa, maximizamos a probabilidade de dissociação através do controle dos parâmetros do campo externo. Observamos que a dissociação pode ser controlada por meio de variações dos parâmetros associados ao alcance do dipolo permanente.

Palavras chave: Dissociação molecular, oscilador de Morse, função dipolo.

ABSTRACT

In this work, the dissociation dynamics of heteronuclear diatomic molecules is investigated by means of the classical driven Morse oscillator. The interaction of the molecule and the laser field is represented through the product of the molecule dipole function and the electric field of the laser. This interaction may lead to the breaking of the chemical bound, that is, to the dissociation of the molecule. The work was developed in two parts. In the first part, we studied the dissociation as a function of the range of the permanent dipole. In the second part, we maximized the dissociation probability manipulating the parameters of the external field. We have observed that the dissociation can be controlled by means of variations of parameters associated with the range of the permanent dipole.

Key words: Molecular dissociation, Morse oscillator, dipole function.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	MODELOS	9
2.1	Oscilador de Morse Livre	9
2.2	Campos Externos	12
2.3	Momento de Dipolo	13
2.4	Probabilidade de Dissociação	13
2.5	Caos	15
2.6	Teorema KAM	16
2.7	Seções de Poincaré	17
3	MÉTODOS DE CONTROLE	18
3.1	Através do Alcance Espacial do Momento de Dipolo	18
3.2	Através de Campos Externos	20
4	RESULTADOS NUMÉRICOS	21
4.1	Efeito do Alcance Espacial do Momento de Dipolo	21
4.2	Campos Externos	22
4.2.1	O funcional J	25
4.2.2	Otimização do Campo Externo	27
5	CONCLUSÃO	37
	Apêndice A – Oscilador de Morse Livre	38

1 INTRODUÇÃO

A investigação da dinâmica de átomos e moléculas sob a ação de campos externos tem atraído interesse renovado devido a importantes desenvolvimentos experimentais e teóricos. Pulsos de laser intensos e ultracurtos são agora ferramentas disponíveis nos laboratórios que tornam possível o controle da dinâmica de átomos e moléculas e, de modo mais amplo, o controle de reações químicas (ZARE, 1998; RABITZ et al., 2000). 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 é um modelo fundamental para o estudo da dinâmica molecular, pois reproduz de forma realista a anarmonicidade das vibrações moleculares (MORSE, 1929) e permite o estudo da fotodissociação. A dissociação clássica no oscilador de Morse forçado ocorre através de rotas caóticas. Para campos fracos, o espaço de fases é dominado por tori KAM (Kolmogorov-Arnold-Moser) e as regiões caóticas, relacionadas as órbitas periódicas instáveis das ressonâncias não lineares, cobrem uma área relativamente pequena do espaço de fases (caos local) (LICHTENBERG, 1992). 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 (GOGGIN; MILONNI, 1988; YUAN; LIU, 1998; GRAHAM; HÖHNER-BACH, 1991; FRANCO; SPANNER; BRUMER, 2010; LIMA; AGUIAR, 2008). Em particular, verificou-se que existe certa correspondência entre os resultados quânticos e clássicos, contanto que o sistema esteja fora das ressonâncias por múltiplos fótons (LIMA; AGUIAR, 2008; WALKER; PRESTON, 1977).

A interação entre a molécula e o laser é dada pelo produto de um campo externo dependente do tempo (representando o campo elétrico do laser) com uma função dependente da posição, associada com o momento de dipolo permanente da molécula. Consequentemente a dinâmica de dissociação depende tanto do campo externo quanto da função dipolo.

No capítulo 2, apresentamos o modelo do oscilador de Morse clássico para uma molécula diatômica livre e como se dá o acoplamento do momento de dipolo com um campo externo dependente do tempo. Introduzimos breves estudos sobre Caos, Teorema KAM e Seções de Poincaré.

Propomos duas formas de estudo da dinâmica caótica no capítulo 3. A primeira forma consiste em estudar a dependência da dissociação através do alcance espacial da função momento de dipolo, pois cada molécula apresenta um alcance espacial distinto. A função analítica para o momento de dipolo escolhida representa o dipolo de uma molécula diatômica e para grandes separações o dipolo vai a zero. Este estudo consiste em analisar as ressonâncias não lineares presentes no sistema. Como segundo mecanismo de controle, buscamos otimizar a probabilidade de dissociação para uma molécula específica, dessa forma, definimos um funcional que leve em conta um termo de penalidade proporcional à fluência do laser, evitando que a forma ótima do laser apresente intensidades muito elevadas.

Apresentamos os resultados obtidos no capítulo 4, onde observamos uma queda expressiva da probabilidade de dissociação, para estados de alta energia, quando a frequência do campo externo está em ressonância com a função dipolo. No estudo da otimização observamos que diferentes formas de campo externo favorecem a dissociação para energias iniciais distintas e encontramos uma queda do funcional quando a energia inicial do sistema é elevada, relacionamos essa queda com o alcance da função de dipolo.

2 *MODELOS*

2.1 Oscilador de Morse Livre

Para estudar a dinâmica de uma molécula diatômica, consideramos o movimento de dois átomos submetidos apenas à ação de forças que dependem da sua separação. O problema de dois corpos é simplificado fazendo uma transformação de coordenadas, que levam as coordenadas dos dois átomos às coordenadas do centro de massa e da posição relativa. Neste novo sistema de coordenadas, o movimento de um átomo tendo o outro como origem assemelha-se ao de uma partícula cuja massa é apropriadamente escolhida, chamada massa reduzida.

Como estamos interessados somente na dissociação molecular, fixamos a origem do sistema no centro de massa da molécula, de modo que estudamos somente a posição relativa entre os átomos e podemos desconsiderar o movimento do centro de massa.

A posição relativa r é dada por

$$r = r_1 - r_2, \quad (2.1)$$

onde r_1 e r_2 são as posições dos átomos respectivamente, e a massa reduzida m pela expressão

$$m = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.2)$$

onde M_1 e M_2 são as massas dos átomos respectivamente.

O movimento relativo é dado pela equação de movimento de Newton. A força resultante é derivada do potencial de interação eletromagnético entre os núcleos e as nuvens eletrônicas dos átomos.

$$m\ddot{r} = -\frac{\partial V}{\partial r}. \quad (2.3)$$

O potencial de Morse foi proposto como potencial de interação nuclear para moléculas diatômicas, representando de forma qualitativa os estados vibracionais moleculares (MORSE, 1929). O potencial é dado por

$$V(r) = D(e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}), \quad (2.4)$$

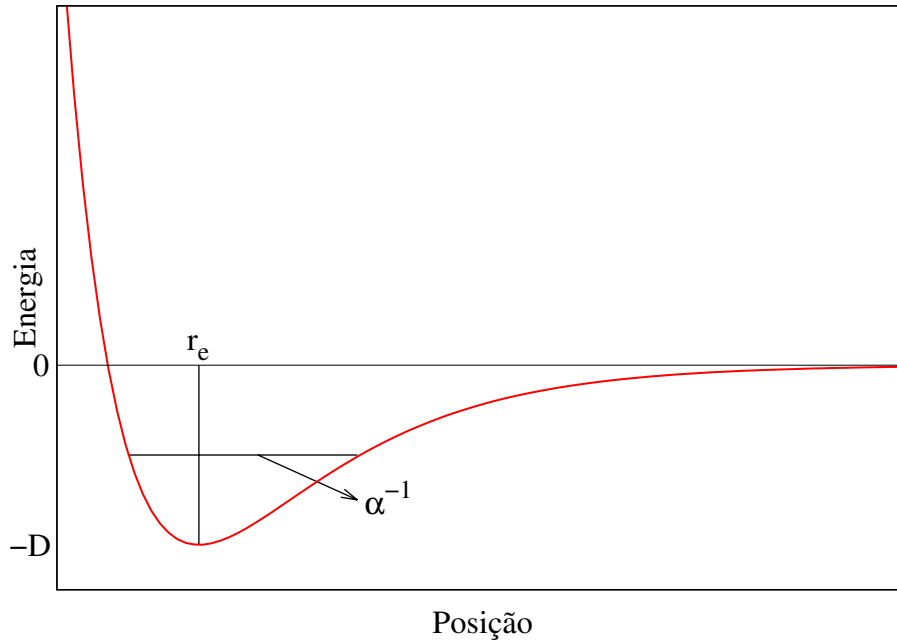


Figura 1: Potencial de Morse em função da distância relativa entre os átomos, indicando qualitativamente o significado da energia de dissociação D , do alcance do potencial α^{-1} e da posição de equilíbrio r_e .

onde D representa a energia de dissociação, α^{-1} o alcance de oscilação e r_e a posição de equilíbrio. Estes parâmetros são característicos para cada molécula.

Podemos ver na figura 1 que o potencial de Morse fornece uma região de estados ligados e outra de estados dissociados.

Uma partícula sujeita ao potencial de Morse apresenta um movimento característico para certos valores da energia. As trajetórias com energia entre $-D \leq \mathcal{E} < 0$ apresentam comportamento oscilatório e representam moléculas ligadas, enquanto que com $\mathcal{E} \geq 0$ a posição relativa está livre para atingir grandes valores, representando moléculas dissociadas. Notamos ainda que o potencial de Morse não permite trajetórias com energia $\mathcal{E} < -D$.

Quando estudamos sistemas oscilatórios, a frequência para pequenas oscilações é uma grandeza a ser considerada. Para determiná-la, fizemos uma expansão em série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio r_e do potencial de Morse, de forma que podemos comparar o termo de segunda ordem do potencial de Morse expandido com o oscilador harmônico simples $V_{OHS} = m\omega^2 r^2/2$ e definimos Ω_0 como a frequência para pequenas oscilações do potencial de

Morse.

$$V = -D + \alpha^2 D(r - r_e)^2 + \dots, \quad (2.5)$$

$$\Omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2D}{m}}. \quad (2.6)$$

A energia total do oscilador livre não depende do tempo, deste modo a Hamiltoniana do sistema é uma constante de movimento, é a própria energia total,

$$\mathcal{H}_0(r, \rho) = \frac{\rho^2}{2m} + D(e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}) = \mathcal{E}, \quad (2.7)$$

onde ρ e m são o momento conjugado e a massa da partícula relativa. Podemos simplificar a Hamiltoniana acima, utilizando um conjunto de variáveis adimensionais, sendo elas

$$x = \alpha(r - r_e), \quad (2.8a)$$

$$p = \frac{\rho}{\sqrt{2mD}}, \quad (2.8b)$$

$$t = \Omega_0 \tau, \quad (2.8c)$$

onde x e p representam a posição e o momento conjugado e t o tempo adimensional medido em termos de Ω_0 .

Para adimensionalizar a energia, medimos a Hamiltoniana em unidades de $2D$

$$H_0 = \frac{\mathcal{H}_0}{2D}. \quad (2.9)$$

A nova Hamiltoniana escrita em termos das variáveis adimensionais é dada por

$$H_0(x, p) = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) = E. \quad (2.10)$$

Cujas respectivas equações de movimento são dadas por

$$\frac{dx}{dt} = p, \quad (2.11a)$$

$$\frac{dp}{dt} = e^{-2x} - e^{-x}. \quad (2.11b)$$

Neste novo sistema de unidades, o potencial de Morse fornece regiões de estados ligados quando $-0,5 \leq E < 0$, estados dissociados se $E \geq 0$ e não permite estados com energia $E < -0,5$. Buscamos agora uma forma algébrica para mostrar esse comportamento, para isso

supomos a seguinte expressão como solução das equações diferenciais

$$e^x = A + B \cos(\omega t + \phi) \quad (2.12)$$

onde A, B, ω e ϕ são constantes a determinar, considerando as condições iniciais $x(0) = x_0$ e $p(0) = p_0$, com p_0 vinculado a x_0 pela energia total. A solução encontrada (A.31)

$$x(t) = \ln \left\{ \frac{-1}{2E} + \frac{\sqrt{1+2E}}{2E} \cos \left[\sqrt{-2E}t \pm \arctan \left(\frac{e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0}) - 4E^2}}{1 + 2Ee^{x_0}} \right) \right] \right\}. \quad (2.13)$$

No apêndice A estão os cálculos detalhados e as verificações do comportamento oscilatório de $x(t)$ para $-0,5 \leq E < 0$, da divergência de $x(t)$, que significa a dissociação pois as moléculas estão muitos distantes uma da outra, para $E \geq 0$ e a ausência de estado com $E < -0,5$.

Para possibilitar comparações com a dinâmica quântica, utilizamos certos valores de energias iniciais correspondentes a um dos possíveis estados ligados fornecidos pelo formalismo quântico. De acordo com Lima e Hornos (2006) as energias de vibração para moléculas diatômicas ligadas através do potencial de Morse, medidos em unidades de $2D$, são dadas por

$$E_v = -\frac{1}{2D} \left(\frac{\sqrt{2mD}}{\hbar\alpha} - \frac{1}{2} - v \right)^2 \frac{(\hbar\alpha)^2}{2m}. \quad (2.14)$$

2.2 Campos Externos

Podemos representar o campo elétrico de um laser como uma soma de pulsos individuais de diferentes amplitudes, frequências comensuráveis e fases relativas, temos

$$\varepsilon(t) = \sum_{k=1} \varepsilon_k \sin(k\omega t + \varphi_k), \quad (2.15)$$

onde ε_k e φ_k são a k -ésima amplitude e fase relativa respectivamente, que caracterizam os pulsos de laser. A frequência ω é medida em termos da frequência para pequenas oscilações $\omega = \omega_e/\Omega_0$, onde ω_e é a cor real do pulso. Também podemos desprezar a fase $\varphi_1 = 0$, pois a mesma se comporta como um fator de fase global.

Para garantir que o pulso se anule nos extremos, definimos uma função envelope $f(t)$ na forma de um pulso quadrado, o qual possibilita observar as seções de Poincaré sem grandes dificuldades, seja

$$f(t) = \begin{cases} 1 & 0 < t < T \\ 0 & t \leq 0 \text{ e } t \geq T \end{cases}, \quad (2.16)$$

onde T é o tempo total de aplicação.

2.3 Momento de Dipolo

Sob influência de agentes externos como pulsos de laser, a interação do momento de dipolo elétrico com o campo elétrico do laser deve ser considerada. O sistema ganhará energia através desta interação e ocasionalmente ocorre a dissociação. A Hamiltoniana do sistema apresenta dois termos, o termo H_0 que representa a molécula livre, enquanto que o termo H_1 representa a interação com o campo externo,

$$H(x, p, t) = H_0(x, p) + H_1(x, t). \quad (2.17)$$

A energia de interação entre um dipolo elétrico com um campo elétrico de um laser, é dada por

$$H_1(x, t) = -\mu(x)\varepsilon(t), \quad (2.18)$$

onde $\mu(x)$ é a função momento de dipolo elétrico da molécula e $\varepsilon(t)$ o campo elétrico do laser utilizado no controle.

Uma função analítica para o momento de dipolo pode ser expressa da seguinte forma

$$\mu(x) = (x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^q}, \quad (2.19)$$

onde x_e representa a posição de equilíbrio, ξ e q são parâmetros que controlam o alcance espacial da função. Segundo Stine e Noid (1979) quando $q = 4$ a função representa um momento de dipolo real de um oscilador.

Considerando a Hamiltoniana total $H(x, p, t)$, as equações de movimento passam a ser

$$\frac{dx}{dt} = p \quad (2.20a)$$

$$\frac{dp}{dt} = e^{-2x} - e^{-x} + [1 - q\xi(x + x_e)^q]e^{-\xi(x+x_e)^q} \sum_{k=1} \varepsilon_k \sin(k\omega t + \varphi_k). \quad (2.20b)$$

2.4 Probabilidade de Dissociação

A fim de possibilitar comparações futuras com a dinâmica quântica, distribuímos N trajetórias iniciais e propagamos durante a aplicação do campo externo. Contamos as n trajetórias com energia final maior que zero, que representam um estado dissociado, e definimos a proba-

bilidade na abordagem clássica como

$$P_d = \frac{n}{N}. \quad (2.21)$$

Em Hamiltonianas completamente separáveis e periódicas, a escolha de um novo momento é adequado. Esse novo momento é chamado de ação I . Quando as variáveis x e p forem funções periódicas com o mesmo período, a dinâmica é conhecida como libração, enquanto que se p for uma função periódica em x , chamamos de rotação.

A transformação para a variável ação I é definida por

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dx, \quad (2.22)$$

onde I é um novo momento constante, dessa forma, para cada valor da energia existe um único valor da ação correspondente.

A coordenada conjugada de posição θ é chamada de ângulo, e é dada por

$$\theta = \omega t + \beta, \quad (2.23)$$

onde ω e β são constantes. Integrando θ sobre todo o período de oscilação, temos

$$\theta = \int_t^{t+T} d\theta = \omega T. \quad (2.24)$$

A formulação ângulo-ação fornece uma forma conveniente de obter as frequências de oscilação sem a necessidade de resolver as equações de movimento.

$$\Omega = \frac{\partial H_0}{\partial I}. \quad (2.25)$$

As transformações inversas das variáveis ângulo-ação para o oscilador de Morse, segundo Yuan e Liu (1998) são dadas por

$$I(E) = 1 - \sqrt{-2E}, \quad (2.26a)$$

$$x(I, \theta) = \ln \left(\frac{1 - \sqrt{1 - (1-I)^2} \cos \theta}{(1-I)^2} \right), \quad (2.26b)$$

$$p(I, \theta) = \frac{(1-I) \sqrt{1 - (1-I)^2} \sin \theta}{1 - \sqrt{1 - (1-I)^2} \cos \theta}. \quad (2.26c)$$

A figura 2 mostra o resultado da transformação no espaço de fase, no painel (a) representamos o espaço de fase através das variáveis canônicas x e p com uma energia constante, enquanto que no painel (b) o espaço de fase é formado pelas variáveis ângulo-ação θ e I correspondente

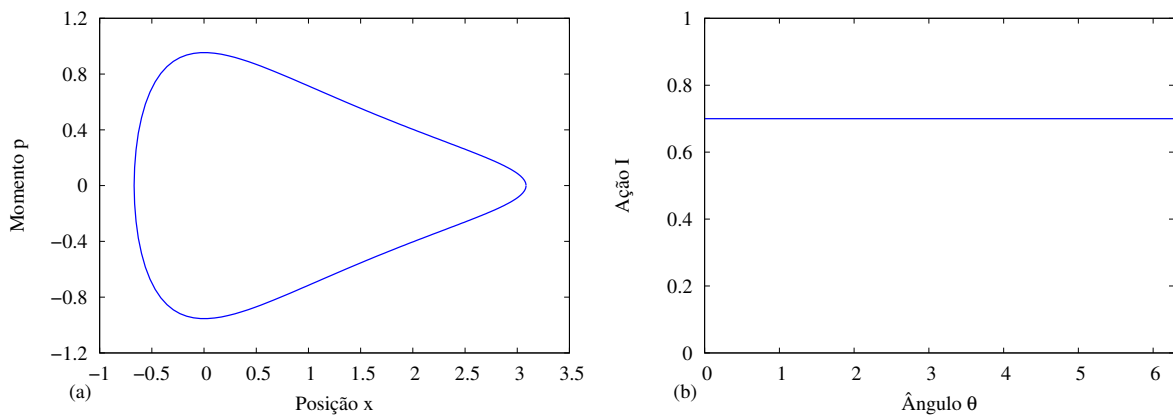


Figura 2: Comparação do espaço de fase para (a) variáveis canônicas x e p com uma energia constante e (b) variáveis ângulo-ação θ e I com o mesmo valor da energia.

ao mesmo valor da energia.

Fazendo uso da transformada ângulo-ação, distribuímos uniformemente N trajetórias iniciais, com a mesma energia, na variável ângulo. A energia inicial da molécula corresponde a um estado ligado fornecido pela mecânica quântica.

2.5 Caos

A dinâmica caótica começou a ser estudada por Henri Poincaré, onde uma das motivações foi o problema das órbitas de três corpos celestiais sobre influência da gravidade mútua. Considerando um conjunto de condições iniciais, ele foi capaz de mostrar que órbitas muito complicadas são possíveis. O caráter caótico se mostrou comum em diversas áreas e tem sido estudado desde então.

Apesar dos sistemas caóticos apresentarem trajetórias muito complicadas, existem métodos para se obter informações sobre o seu comportamento. Podemos ver a dispersão do caos através do expoente de Liapunov e analisar as regularidades e irregularidades do movimento através das seções de Poincaré.

Uma característica marcante de sistemas caóticos é a sensibilidade às condições iniciais, ou seja, a evolução temporal do mesmo conjunto de equações para condições iniciais próximas resultam soluções distintas (GOLDSTEIN, 2002).

O modelo de Morse forçado fornece como solução trajetórias caóticas, através desse caos a molécula ganha energia e eventualmente se dissocia.

2.6 Teorema KAM

Seja uma Hamiltoniana total constituída de dois termos, um termo integrável H_0 e um termo de perturbação H_1 . A teoria de perturbações nos diz que a solução quando H_1 for pequeno, em relação a H_0 , sofre pequenas alterações da solução de H_0 . Grandes perturbações destroem o movimento regular, um teorema conhecido como Kolmogorov-Arnold-Moser (KAM) nos diz como é a quebra dessa regularidade.

Teorema 2.1 *Se um movimento limitado por uma Hamiltoniana integrável H_0 sofre pequenas perturbações, H_1 , e que a Hamiltoniana total, $H = H_0 + H_1$, seja não-integrável e se duas condições forem satisfeitas:*

- a) a perturbação H_1 for pequena, e
- b) as frequências ω_i de H_0 forem incomensuráveis.

então o movimento permanece confinado em N -torus, exceto para um conjunto negligenciável de condições iniciais que resultam em uma trajetória instável na superfície de energia.

Desta forma as órbitas perturbadas serão estáveis e confinadas dentro dos tori, somente um pouco alteradas e localizadas na mesma região das órbitas não perturbadas (GOLDSTEIN, 2002, p. 489), como podemos ver na figura 3.

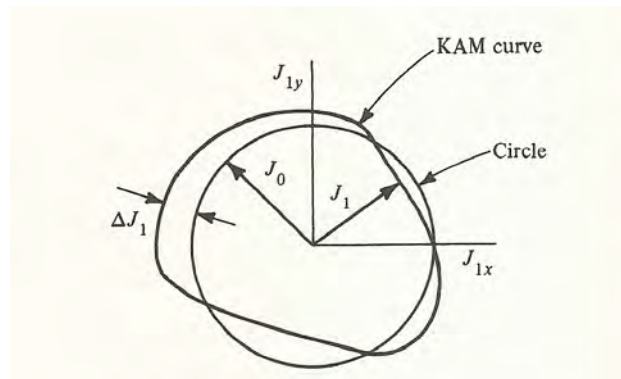


Figura 3: Ilustração do teorema KAM, curva perturbada e não perturbada, (LICHTENBERG, 1992, p.176).

Em nosso estudo, consideramos o acoplamento da função dipolo com o campo elétrico como agente perturbador do oscilador de Morse livre. Dessa forma, tanto a função dipolo quanto o campo externo alteram a forma do torus. Com o aumento da perturbação, os torus vão se deformando cada vez mais e começam a romper, mesmo assim alguns torus sobrevivem deformados. Quando esses torus se rompem encontramos dissociação molecular.

2.7 Seções de Poincaré

Os mapas de fase são formados pelas coordenadas e momentos conjugados, um sistema de um grau de liberdade apresenta um espaço de fase bidimensional enquanto um sistema n -dimensional apresenta um espaço de $2n$ -dimensões. Nestes sistemas não é possível analisar diretamente o espaço de fase, mas podemos analisar o comportamento dinâmico do sistema através das Seções de Poincaré.

As seções de Poincaré representam uma redução do espaço de fase de N -dimensões para um espaço de $(N - 1)$ -dimensões. A figura 4 ilustra um espaço de fase com $N > 2$ e a projeção do movimento na seção de Poincaré. A escolha da superfície de seção Σ_R é arbitrária. Os pontos x_n e x_{n+1} representam duas interseções sucessivas através da superfície. O ponto x_n determina univocamente o ponto x_{n+1} pois x_n pode ser utilizado como condição inicial nas equações de movimento para determinar x_{n+1} e assim sucessivamente. Vale ressaltar que revertendo o tempo, o ponto x_{n+1} determina x_n (OTT, 2002).

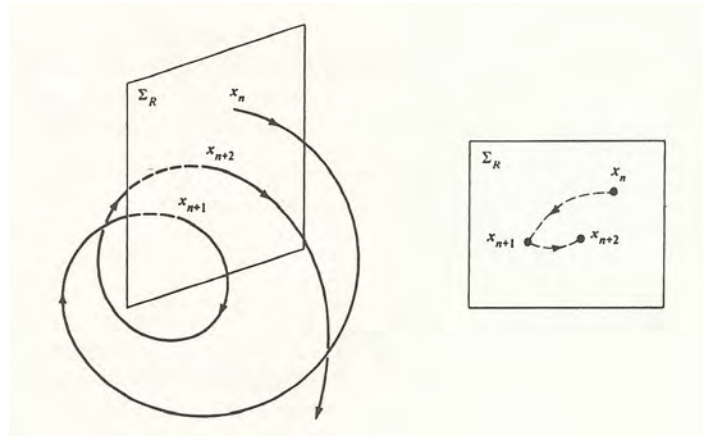


Figura 4: Movimento no espaço de fase e interseção da trajetória numa superfície de Poincaré, (LICHTENBERG, 1992, p. 18).

A Hamiltoniana do sistema contém as variáveis posição, momento conjugado e o tempo. O tempo pode ser interpretado como uma variável dinâmica cuja variável conjugada é a própria energia do sistema. Dessa forma, dizemos que o sistema tem um grau e meio de liberdade, posição/momento e tempo, portanto nosso espaço de fase é tridimensional.

Podemos simplificar a análise do movimento fazendo uso das seções de Poincaré. A dependência temporal é periódica e dada pelo campo externo, podemos graficar os pontos posição/momento a cada período do campo externo e dessa forma eliminamos a dependência temporal, podendo estudar a dinâmica num espaço bidimensional conhecido como mapa estroboscópico que é o caso particular da seção de Poincaré para a variável temporal.

3 MÉTODOS DE CONTROLE

3.1 Através do Alcance Espacial do Momento de Dipolo

É interessante estudar a dinâmica da dissociação molecular através do alcance espacial da função momento de dipolo, visto que diferentes moléculas apresentam diferentes formas da função dipolo e consecutivamente diferentes alcances (WERNER; REINSCH; ROSMUS, 1981; BULDAKOV; CHEREPANOV, 2004). Assim ξ e q , que controlam o alcance do dipolo, passam a ser parâmetros de interesse.

Consideramos o campo externo como uma pequena perturbação e analisamos a dinâmica do movimento próximo as ressonâncias não lineares. Para este estudo, expressamos nosso sistema nas variáveis ângulo-ação (2.26).

Nas novas variáveis, podemos escrever a Hamiltoniana do sistema como

$$H(\theta, I, t) = H_0(I) - \mu(\theta, I, \xi) \cdot \varepsilon(t), \quad (3.1)$$

onde $H_0(I)$ representa a molécula livre e é dado por

$$H_0(I) = -\frac{1}{2}(1 - I)^2. \quad (3.2)$$

Analisando a equação (2.26b), vemos que a posição x está relacionada com a variável ângulo θ pela função cosseno. Desta forma, expandimos a função dipolo (2.19) em série de cossenos de Fourier para variável ângulo, ficando com

$$\mu(\theta, I, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(I, \xi) \cos(n\theta), \quad (3.3)$$

onde as amplitudes V_n são dadas por

$$V_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \mu(\theta, I, \xi) d\theta, \quad (3.4a)$$

$$V_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \mu(\theta, I, \xi) \cos(n\theta) d\theta, n = 1, 2, 3... \quad (3.4b)$$

O termo de perturbação fica dado por

$$H_1(\theta, I, t) = -\varepsilon_1 \sum_{n=0}^{\infty} V_n(I, \xi) \cos(n\theta) \sin(\omega t), \quad (3.5)$$

lembrando da seguinte relação trigonométrica

$$\cos(n\theta) \sin(\omega t) = \frac{1}{2} [\sin(\omega t - n\theta) + \sin(\omega t + n\theta)]. \quad (3.6)$$

A Hamiltoniana total do sistema passa a ser

$$H(\theta, I, t) = H_0(I) - \frac{\varepsilon_1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} V_n(I, \xi) [\sin(\omega t - n\theta) + \sin(\omega t + n\theta)]. \quad (3.7)$$

A condição necessária para que exista uma ressonância não linear é que a frequência do campo externo seja um múltiplo inteiro da frequência natural

$$\omega = n\Omega(I_n), \quad (3.8)$$

onde n é um inteiro e a frequência do movimento não perturbado $\Omega(I_n)$ é dado por

$$\Omega(I) = \frac{\partial H_0}{\partial I} = 1 - I. \quad (3.9)$$

Segundo a teoria de perturbação, os termos relevantes da série de Fourier devem satisfazer as condições de ressonância. Suponha que m' seja o menor valor que satisfaça a condição de ressonância, então as condições de ressonância serão satisfeitas sempre que

$$\Omega(I_m) = \frac{m'}{m} \Omega(I_{m'}), \quad m \geq m'. \quad (3.10)$$

Considerando somente os termos da série que satisfazem essas condições, e descartando o termo de variação rápida de fase, podemos aproximar a Hamiltoniana para

$$H(\theta, I, t) \approx H_0(I) - \frac{\varepsilon_1}{2} \sum_{m=m'}^{\infty} V_m(I_m, \xi) \sin(\omega t - m\theta), \quad (3.11)$$

onde $V_m(I_m, \xi) \approx V_m(I, \xi)$.

As amplitudes $V_m(I_m, \xi)$ tem significado importante pois se elas forem próximas de zero o sistema se comporta aproximadamente como um oscilador livre e não ocorre a dissociação. De acordo com Chirikov (LICHTENBERG, 1992) o tamanho das ilhas de ressonâncias são proporcionais à raiz de V_m . Para pequenos valores de V_m , as ilhas de ressonâncias são pequenas e curvas KAM sobrevivem, contudo com o aumento de V_m as ilhas de ressonâncias se sobrepõem

e o caos toma conta de grande parte do espaço de fase, permitindo a dissociação.

Vale ressaltar que a variável ação está relacionada com a energia através da equação (2.26a), que por sua vez é discretizada pelo formalismo da mecânica quântica, fornecendo as auto energias dos estados ligados apresentados na equação (2.14). Dessa forma podemos relacionar o valor da ação, I , com um estado ligado v .

3.2 Através de Campos Externos

Uma forma de controlar a dinâmica de dissociação é aplicar um campo externo. Se este campo externo representar o campo elétrico de um laser, os efeitos de fotodissociação são mais evidentes quando os valores de frequência são da ordem das frequências naturais de vibração molecular.

Para grandes valores da amplitude do campo, nesta faixa de frequências, sempre observamos altas probabilidades de dissociação. Por este motivo, definimos um funcional que contém um termo de penalidade proporcional à fluência deste campo, dessa forma, evitamos que as amplitudes atinjam valores muito elevados.

A fluência de um campo elétrico clássico é uma quantidade proporcional à sua intensidade, também pode ser interpretada como a energia fornecida pelo campo. A fluência é dada por

$$\int_0^T |\mathcal{E}(t)|^2 dt. \quad (3.12)$$

Dessa forma passamos a buscar pelo máximo do funcional J que consiste em obter uma alta probabilidade de dissociação com um baixo custo energético.

Definimos tal funcional da seguinte forma

$$J = P_d\{\mathcal{E}(t)\} - \beta \int_0^T |\mathcal{E}(t)|^2 dt, \quad (3.13)$$

onde β é uma constante ajustável.

4 *RESULTADOS NUMÉRICOS*

Nessa seção expomos os resultados numéricos obtidos no estudo sobre a influência do alcance espacial da função momento de dipolo na dinâmica de dissociação, através da análise de ressonâncias não lineares.

Na busca da otimização do campo externo dependente do tempo, que representa pulsos de laser, estudamos o efeito da dissociação molecular para três níveis vibracionais distintos, sendo eles $v = 0$, $v = 7$ e $v = 15$, em termos de combinações de diferentes formas e parâmetros do campo externo.

Para os cálculos numéricos, utilizamos rotinas de integração baseada no Runge-Kutta de 4ª ordem com passo variável (PRESS, 1992).

4.1 *Efeito do Alcance Espacial do Momento de Dipolo*

Para este estudo, os parâmetros ξ e q da função momento de dipolo (2.19), passaram a ser variáveis de interesse, pois controlam diretamente o alcance da interação do momento de dipolo com o campo elétrico.

Os resultados dos cálculos do coeficiente de Fourier e da probabilidade de dissociação foram realizados considerando o valor da ação inicial $I = 0,7$ e $x_e = 2,135$. Esse valor de I equivale ao estado excitado $v = 15$ de uma molécula de ácido fluorídrico.

Apresentamos no painel (a) da figura 5 os resultados obtidos para os coeficientes de Fourier em função do parâmetro de alcance ξ da função momento de dipolo. Calculados para as condições de ressonância $m = 1, 2, 3$ e 4 , encontramos valores especiais ξ_k^* que levam os coeficientes à uma mudança de sinal e esperamos que neste ponto a probabilidade de dissociação seja reduzida, pois temos uma redução do caos no sistema. Encontramos os seguintes valores $\xi_1^* = 0,0010875$, $\xi_2^* = 0,00326$, $\xi_3^* = 0,006515$ e $\xi_4^* = 0,01086$.

Para calcular a probabilidade de dissociação distribuímos $N = 10^3$ trajetórias iniciais igual-

mente espaçadas na variável ângulo e aplicamos um campo externo de duração $T=785$, equivalente a 1 picosegundo. Na figura 5 painel (b), observamos uma dependência significativa da probabilidade de dissociação com o alcance do dipolo, e essa dependência fornece uma queda acentuada da probabilidade de dissociação que coincidiu com os mesmos valores ξ^* .

Relacionamos a largura da faixa de valores de ξ que inibem a dissociação com o valor da derivada nos pontos ξ_i^* . A derivada nestes pontos informa a taxa de crescimento do coeficientes de Fourier, em outras palavras, o quão rápido os coeficientes se aproximam e afastam do zero. Se a derivada assumir baixos valores, o intervalo de ξ que suprime a dissociação é maior, enquanto que se a derivada assumir grandes valores este intervalo é reduzido.

Na figura 6 apresentamos os resultados para diferentes valores de q . No painel (a) temos o primeiro coeficiente de Fourier para $q = 2, 3, 4$ enquanto que no painel (b) calculamos a probabilidade de dissociação para os mesmos valores de q , com $\omega = \Omega(0, 7)$. Encontramos os seguintes valores $\xi_{1q=2}^* = 0,0368$ e $\xi_{1q=3}^* = 0,006$.

Os efeitos do alcance da função dipolo na dinâmica do sistema é evidenciado nos mapas estroboscópicos apresentados na figura 7. Observamos uma grande região caótica no painel (a), quando $\xi = 0$, enquanto no painel (b) temos uma região regular que impede a dissociação molecular quando $\xi = \xi_1^*$. No painel (c) vemos uma grande distorção dos torus e no painel (d) vemos o rompimento do torus externo e que os torus mais internos sobrevivem.

Na figura 8 vemos no painel (a) a estabilidade causada pela ressonância não linear enquanto que em (b) algumas curvas KAM se rompem e permitem a dispersão do caos para $q = 2$. Para $q = 3$ o painel (c) mostra uma região regular na ressonância e em (d) vemos uma pequena região regular e o caos começa a surgir no sistema.

Os cálculos mostraram que as ressonâncias causadas pelo alcance espacial da função dipolo influenciam significativamente na dinâmica de dissociação do sistema. Essa dinâmica pode ser controlada quando os coeficientes de Fourier se anulam para uma escolha adequada da frequência do campo externo, permitindo ou não a dissociação molecular.

Para baixos valores de q , o alcance da função dipolo assume grandes valores, mesmo assim, encontramos uma queda da probabilidade de dissociação.

4.2 Campos Externos

O modelo representa uma molécula diatômica heteronuclear ligada através do potencial de Morse. As constantes utilizadas no modelo são bem definidas para a molécula de ácido

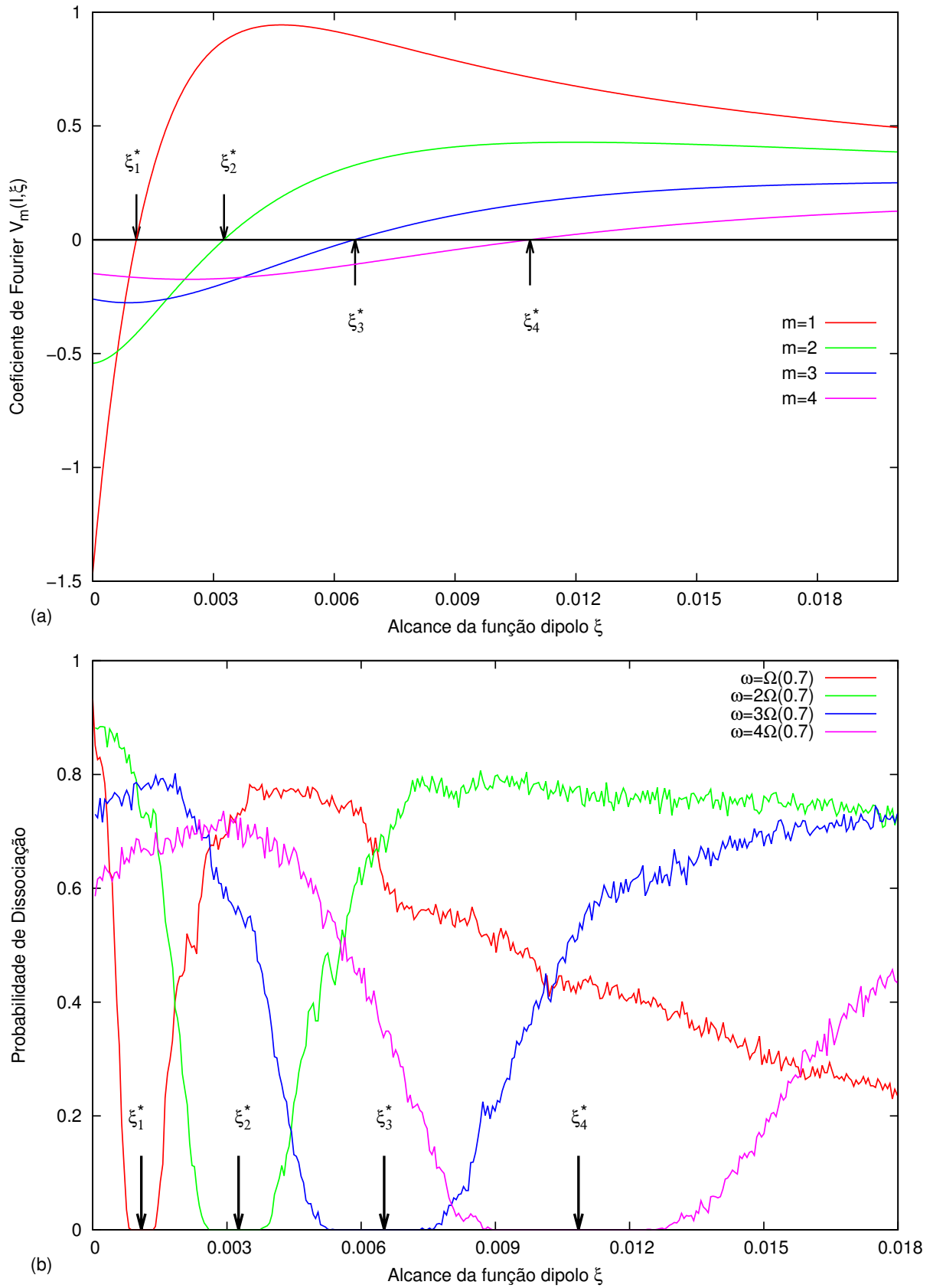


Figura 5: (a) Coeficientes de Fourier $V_m(I, \xi)$ em função de ξ para $m = 1, 2, 3$ e 4 e $I = 0, 7$, ξ_i^* indica a mudança de sinal dos coeficientes. (b) Probabilidade de dissociação em função de ξ para $\omega = \Omega(0, 7), 2\Omega(0, 7), 3\Omega(0, 7)$ e $4\Omega(0, 7)$, com $\varepsilon_1 = 0,01$ e $T = 785$.

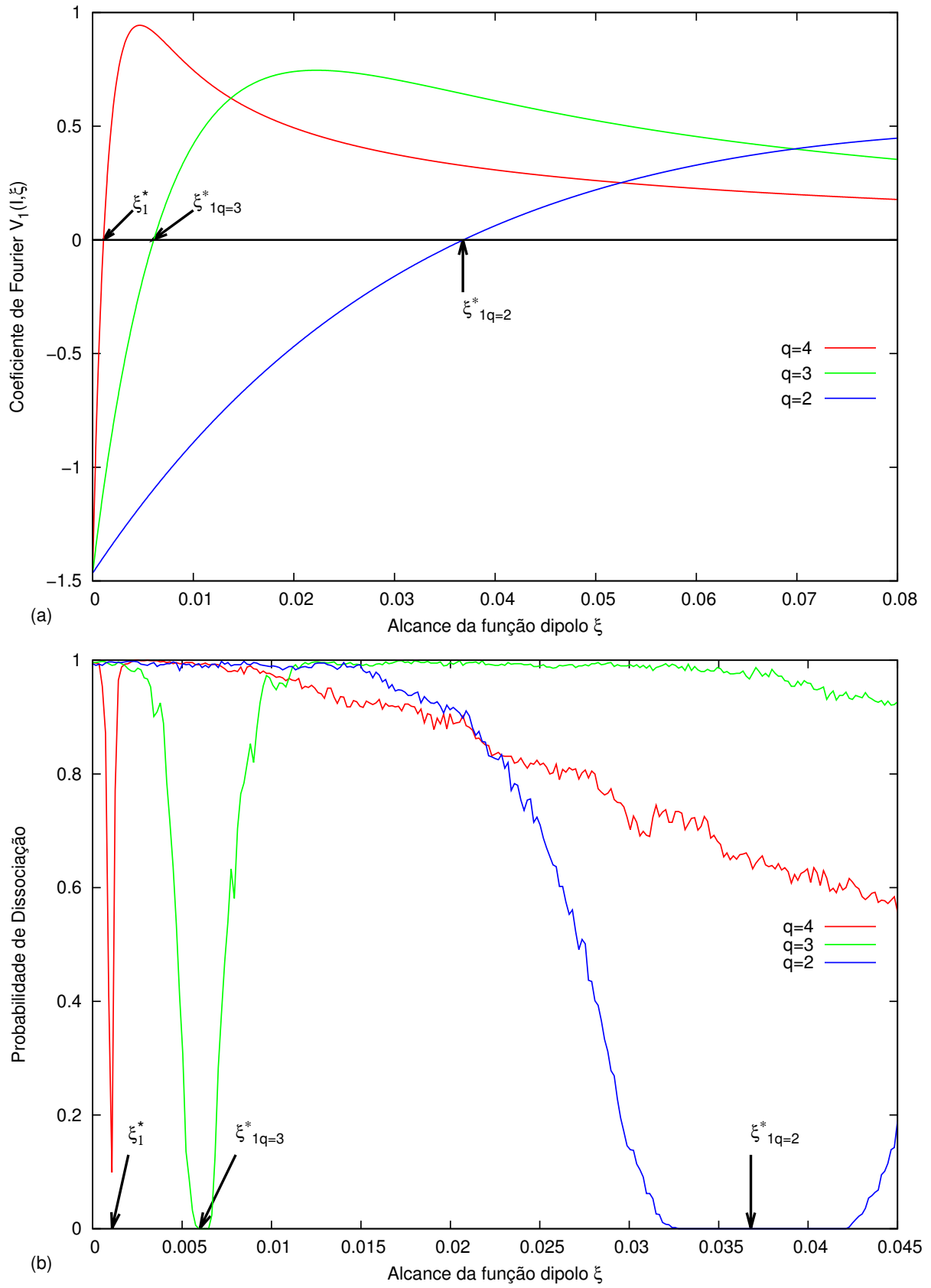


Figura 6: (a) Coeficientes de Fourier $V_1(I, \xi)$ em função de ξ , os ξ_k^* indicam onde o coeficiente muda de sinal. (b) Probabilidade de dissociação em função de ξ para $\omega = \Omega(0, 7)$, $\varepsilon_1 = 0,028$ e $T = 785$. Ambos para $q = 2, 3, 4$ e $I = 0, 7$

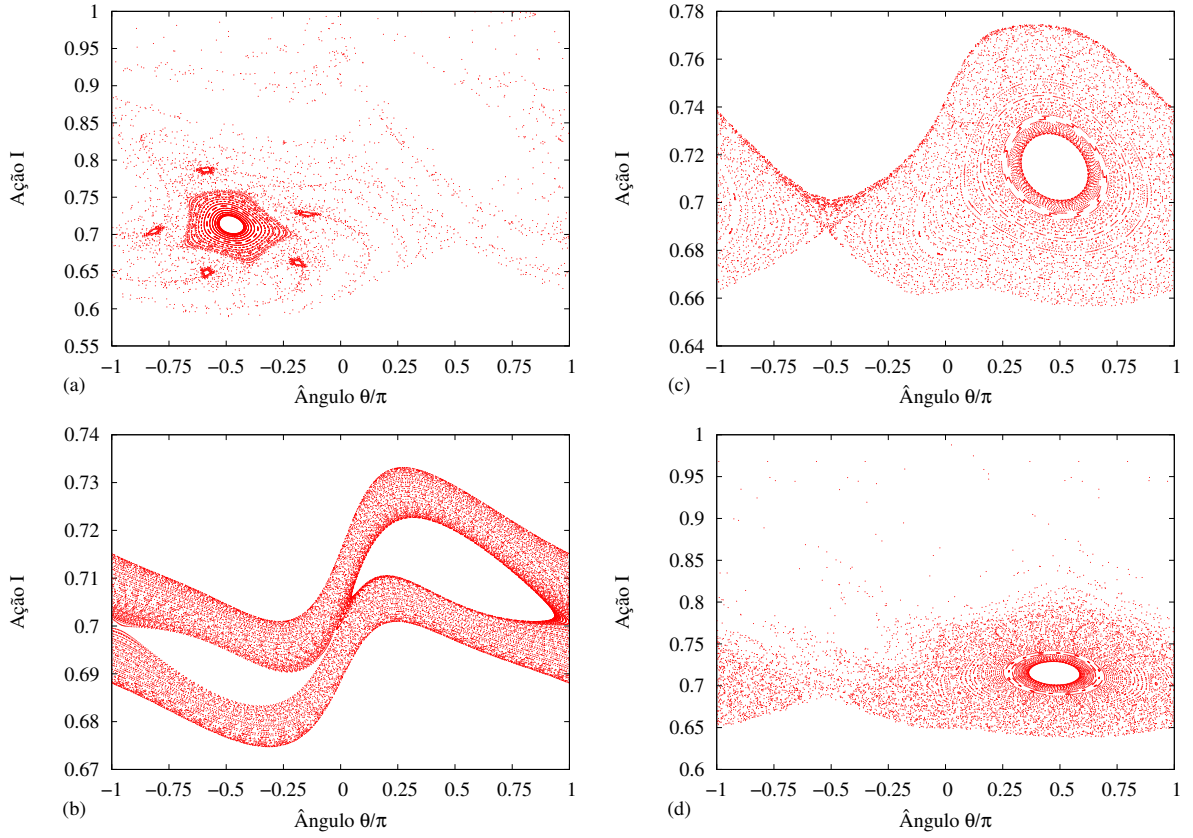


Figura 7: Mapa estroboscópico para (a) $\xi = 0$, (b) $\xi = \xi_1^* = 0,001087$, (c) $\xi = 0,0015$ e (d) $\xi = 0,002$. Todos com $I = 0,7$, $\varepsilon_1 = 0,005$ e $\omega = \Omega_0(0,7)$.

fluorídrico (HF). Utilizamos os mesmos valores que Guldberg e Billing (1991).

4.2.1 O funcional J

Fluência

A fluência depende diretamente das variáveis presentes no campo externo, desta forma, fizemos uma análise sobre seu comportamento em relação as suas variáveis para campos monocromáticos, bicromáticos e tricromáticos. Podemos ver na figura 9, painel (a) uma grande variação da fluência com a amplitude do campo externo. O efeito de diferentes valores de frequência é notável quando $\omega \rightarrow 0$ e praticamente estável para $\omega \geq 0,06$ como podemos ver no painel (b). Nos painéis (c) e (d) vemos que as variáveis φ_2 e φ_3 não influenciam significativamente na fluência.

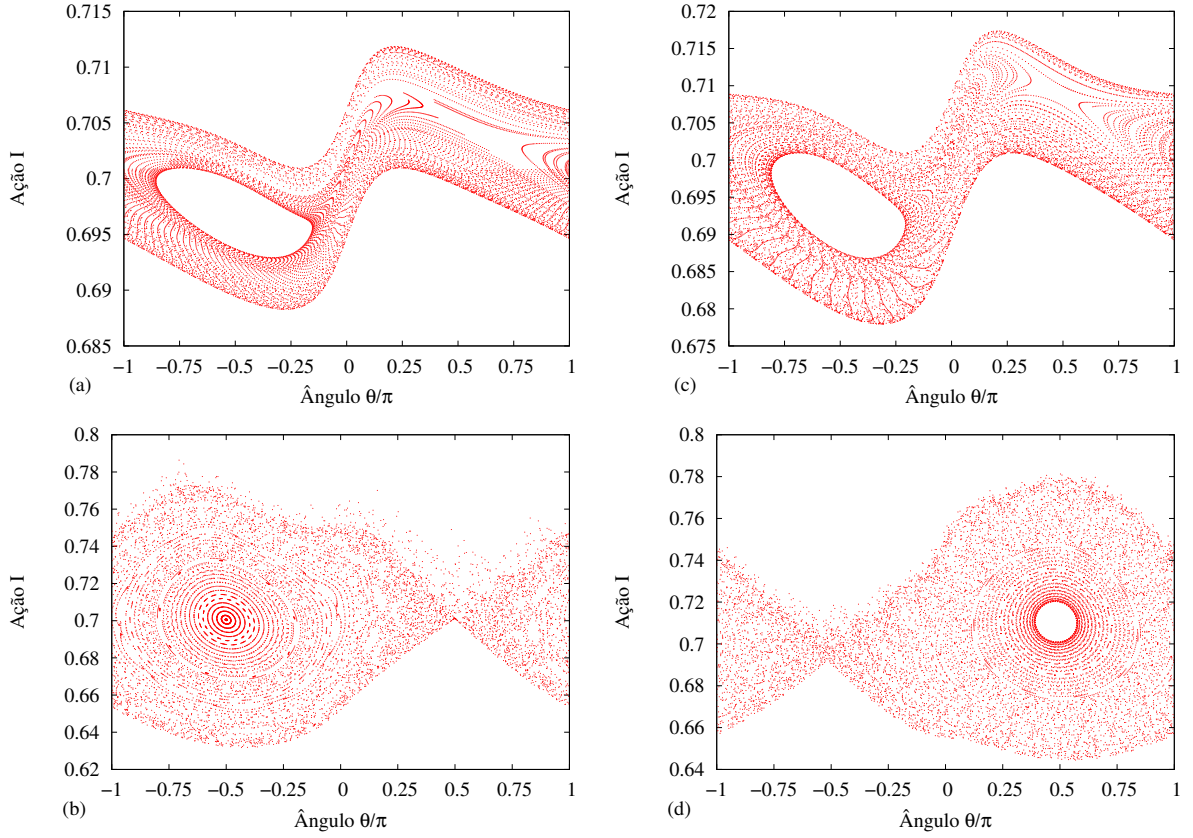


Figura 8: Mapa estroboscópico para (a) $\xi = \xi_{1q=2}^* = 0,0368$ e $q = 2$, (b) $\xi = 0,02$ e $q = 2$, (c) $\xi = \xi_{1q=3}^* = 0,006$ e $q = 3$ e (d) $\xi = 0,01$ e $q = 3$. Todos com $I = 0,7$, $\varepsilon_1 = 0,005$ e $\omega = \Omega_0(0,7)$.

O Parâmetro β

Uma vez analisado o comportamento da fluência pelas variáveis do campo externo, partimos para a busca do parâmetro β , que ajusta a proporção da penalidade sobre o funcional. Definimos que β seja um valor que forneça o máximo do funcional J com uma alta probabilidade de dissociação para o pulso monocromático.

O valor de β será o mesmo quando variarmos a forma do campo externo de modo que possamos comparar o funcional com as diferentes combinações dos pulsos de laser estudadas, mas será diferente para cada nível vibracional, pois vimos que a fluência apresenta variação significativa para diferentes amplitudes, que por sua vez são distintos para cada nível estudado, portanto β levará como índice o nível vibracional v , passando a ser β_v .

Na figura 10, painéis (a), (b) e (c) vemos o comportamento do funcional

$$J = P_d - \beta_v \int_0^T |\varepsilon(t)|^2 dt$$

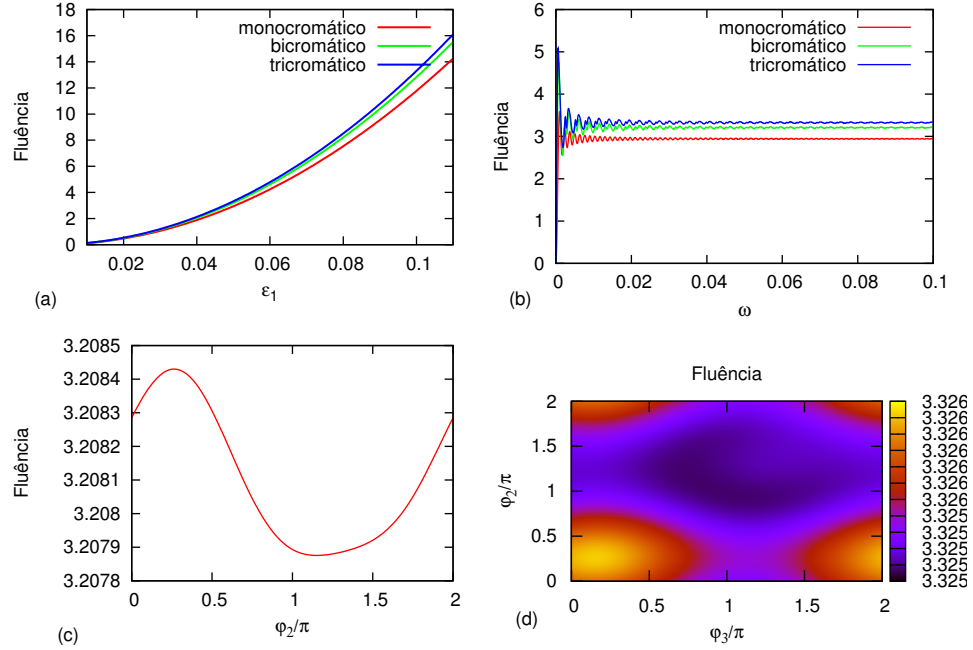


Figura 9: Comparação da fluência entre diferentes formas de campo externo: (a) em função da amplitude ε_1 com $\omega = 1$ e fases relativas nulas; (b) em função da frequência ω com $\varepsilon_1 = 0,05$; (c) em função da fase relativa φ_2 e (d) em função das fases relativas φ_2 e φ_3 , para (c) e (d) $\omega = 0,87$. Com $\varepsilon_2 = 0,3\varepsilon_1$ e $\varepsilon_3 = 0,2\varepsilon_1$ todos com tempo total de aplicação de $T = 2355$ (equivalente a 3 ps).

Tabela 1: Parâmetro β_v para diversos níveis vibracionais.

v	β_v	J	P_d
0	0,03	0,72	0,96
7	0,05	0,91	0,98
15	0,20	0,98	0,99

para diversos valores de β_v e na tabela 1 temos os valores de J, P_d e β_v que satisfazem as condições expostas.

4.2.2 Otimização do Campo Externo

Estamos tratando o sistema classicamente, dessa forma, definimos a probabilidade de dissociação clássica. Essa probabilidade requer uma estatística com grande quantidade de dados, para isto, distribuimos $N = 10^3$ condições iniciais igualmente espaçadas na variável ângulo. Para valores de N maiores, não observamos alterações significativas na probabilidade de dissociação.

Para cada conjunto de parâmetros do campo externo, a molécula está em uma energia inicial fixa, correspondente a um estado ligado fornecido pela mecânica quântica.

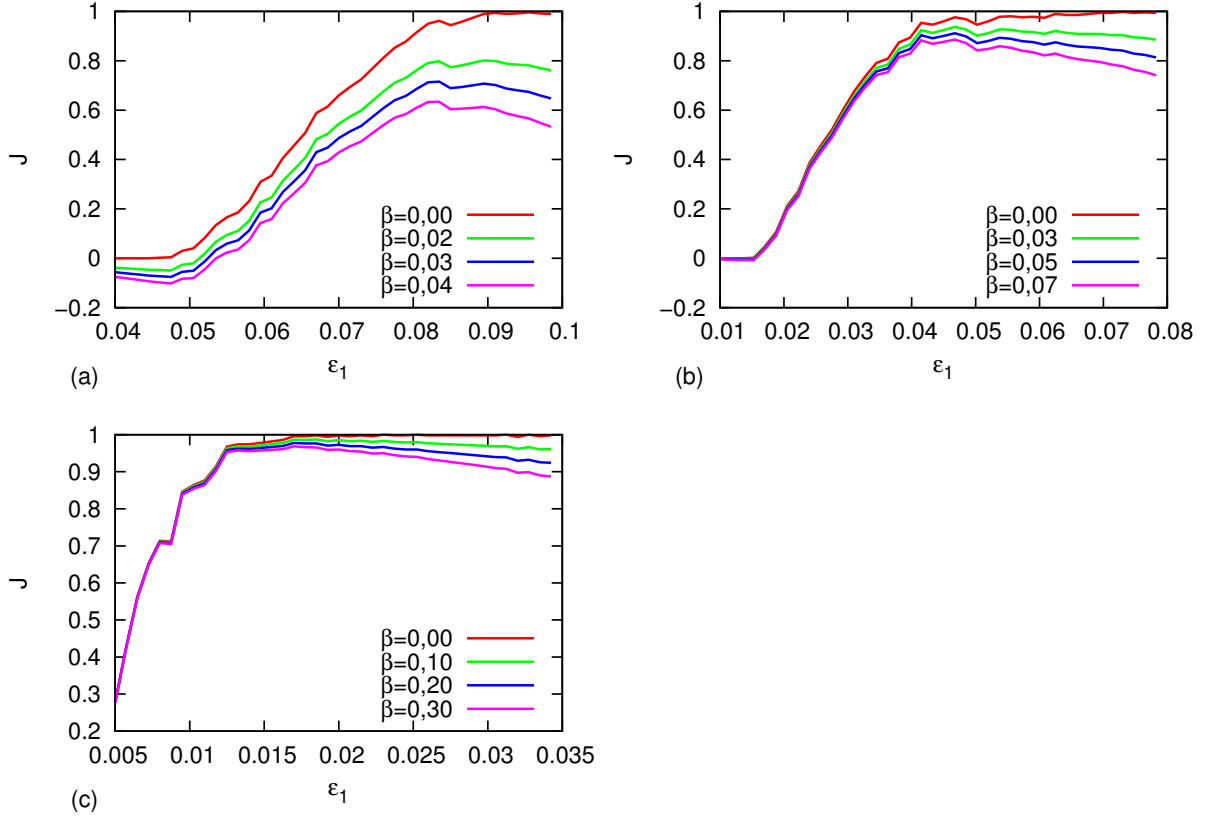


Figura 10: Análise de J para diferentes valores de β para: (a) $\nu = 0$, $T=2355$ e $\omega = 0,87$; (b) $\nu = 7$, $T=1177$ e $\omega = 1,22$; (c) $\nu = 15$, $T=628$ e $\omega = 0,27$.

Campos Monocromáticos

Iniciamos o estudo utilizando a forma mais simples do campo elétrico, o pulso monocromático. Realizamos o cálculo do funcional para diferentes amplitudes do campo externo em função da frequência para os três níveis vibracionais $\nu = 0, 7, 15$.

Na figura 11 podemos ver que o funcional apresenta menores valores quando grandes amplitudes ϵ_1 são aplicadas e vemos uma dependência importante do funcional com a frequência do campo de controle. No painel (a) observamos que no estado $\nu = 0$ existe um pico acentuado do funcional quando $\omega_0^* = 0,87$ e que para frequências fora da vizinhança deste valor, existe um mínimo constante, indicando que não houve dissociação molecular nessa região.

No painel (b) apresentamos o resultado do funcional para o estado $\nu = 7$, a frequência onde o funcional assume o máximo valor é $\omega_7^* = 1,22$ para $\epsilon_1 = 0,05$. Para $\nu = 15$, no painel (c), obtemos $\omega_{15}^* = 0,27$ como frequência que maximiza o funcional. Observamos também que praticamente toda a região de frequências estudadas fornece altos valores para funcional, porém, para a frequência $\omega = 0,58$ houve uma queda brusca do funcional.

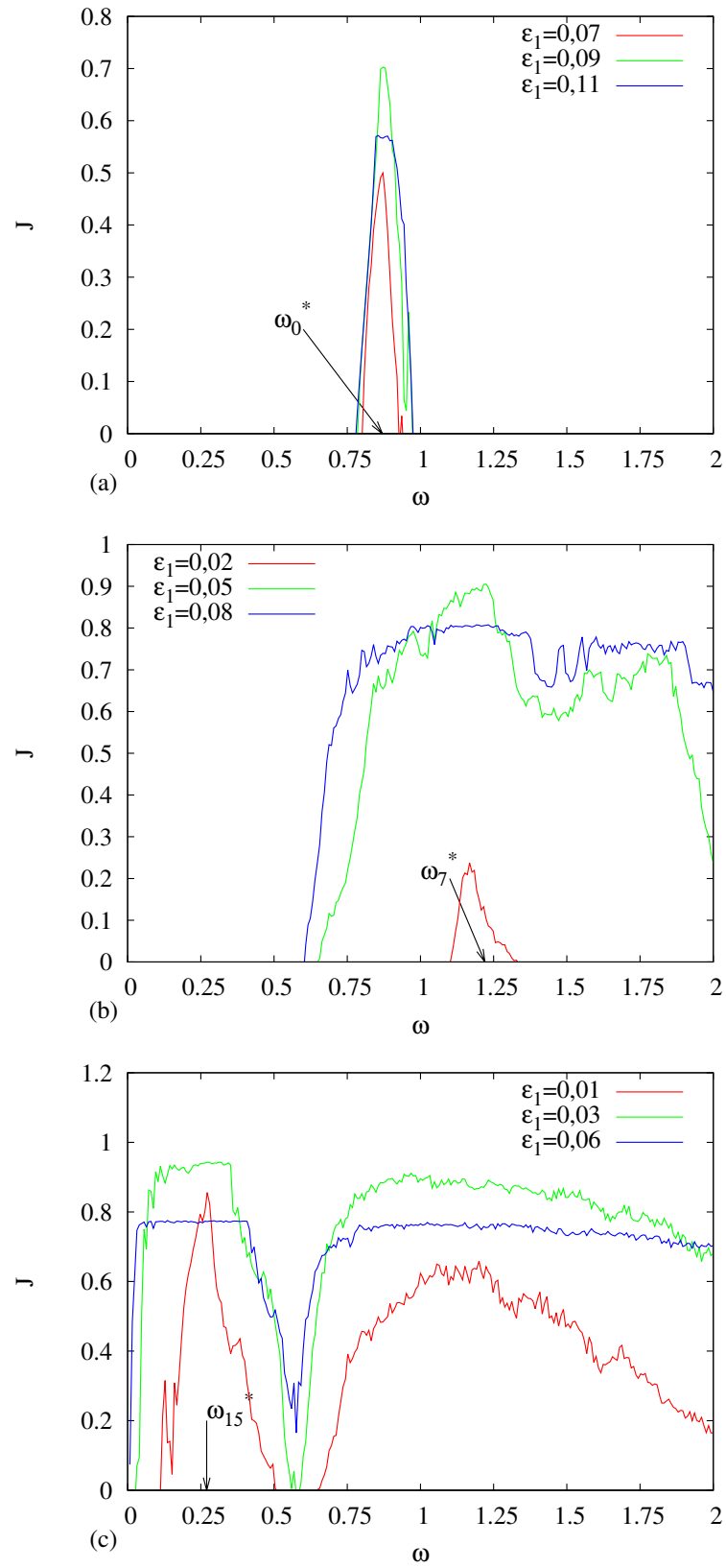


Figura 11: Análise de J para o campo monocromático com diferentes valores da frequência ω e amplitudes ϵ_1 , para: (a) $\nu = 0$ e $T = 2355$; (b) $\nu = 7$ e $T = 1177$; (c) $\nu = 15$ e $T = 628$.

Conhecemos as frequências que favorecem a maximização do funcional, vimos que para grandes valores da amplitude o funcional apresenta menores valores e sabemos ainda que a amplitude é o parâmetro de maior impacto na fluência, assim, buscamos a amplitude que maximiza o funcional para essas frequências.

Na figura 12, painel (a) apresentamos o resultado para o estado $v = 0$, o máximo ocorreu em $\varepsilon_1^m = 0,0826$ quando o funcional assumiu o valor de $J = 0,72$. No estado $v = 7$ vemos no painel (b) o máximo localizado em $\varepsilon_1^m = 0,0448$ e $J = 0,92$, enquanto no painel (c), para o estado $v = 15$ temos o máximo em $\varepsilon_1^m = 0,0136$ quando $J = 0,98$. Onde o índice m indica o pulso monocromático.

Campos Bicromáticos

Após os estudos com campos monocromáticos, utilizamos campos de controle dependentes de dois pulsos. O campo bicromático apresenta mais parâmetros de controle, dessa forma, podemos combinar esses parâmetros de forma que otimize o funcional.

Para possibilitar uma comparação com os dados obtidos para os campos monocromáticos, realizamos os mesmos estudos do funcional para os três níveis $v = 0, 7$ e 15 , em função da fase relativa φ_2 , utilizando o parâmetro ω^* obtido para o caso monocromático.

Na figura 13 vemos que o sistema apresenta grande sensibilidade à fase relativa para o estado $v = 0$. Para estados mais excitados essa sensibilidade quase não é observada.

Para os campos bicromáticos estudados, as fases φ_2 que fornecem o maior valor do funcional obtidas foram $\varphi_2^0 = 1,06\pi$, $\varphi_2^7 = 1,26\pi$ e $\varphi_2^{15} = 1,96\pi$, onde os super-índices indicam o estado v inicial, e estão indicadas na figura 13.

Observamos na figura 14 a dependência do funcional em função do crescimento da amplitude ε_1 nos melhores parâmetros de frequência e fase relativa para cada um dos níveis v estudados. Para $v = 0$, vemos no painel (a) que o funcional apresenta o valor máximo $J = 0,73$ quando a amplitude $\varepsilon_1^b = 0,081$. No painel (b), para $v = 7$ a amplitude $\varepsilon_1^b = 0,039$ fornece o máximo valor do funcional $J = 0,91$, enquanto o painel (c) fornece a melhor amplitude $\varepsilon_1^b = 0,016$ quando $J = 0,97$ para o nível $v = 15$.

Campos Tricromáticos

Sempre buscando otimizar J , incluímos mais um pulso no nosso campo externo, possibilitando combinar melhor os parâmetros, aumentando ainda mais o poder de controle.

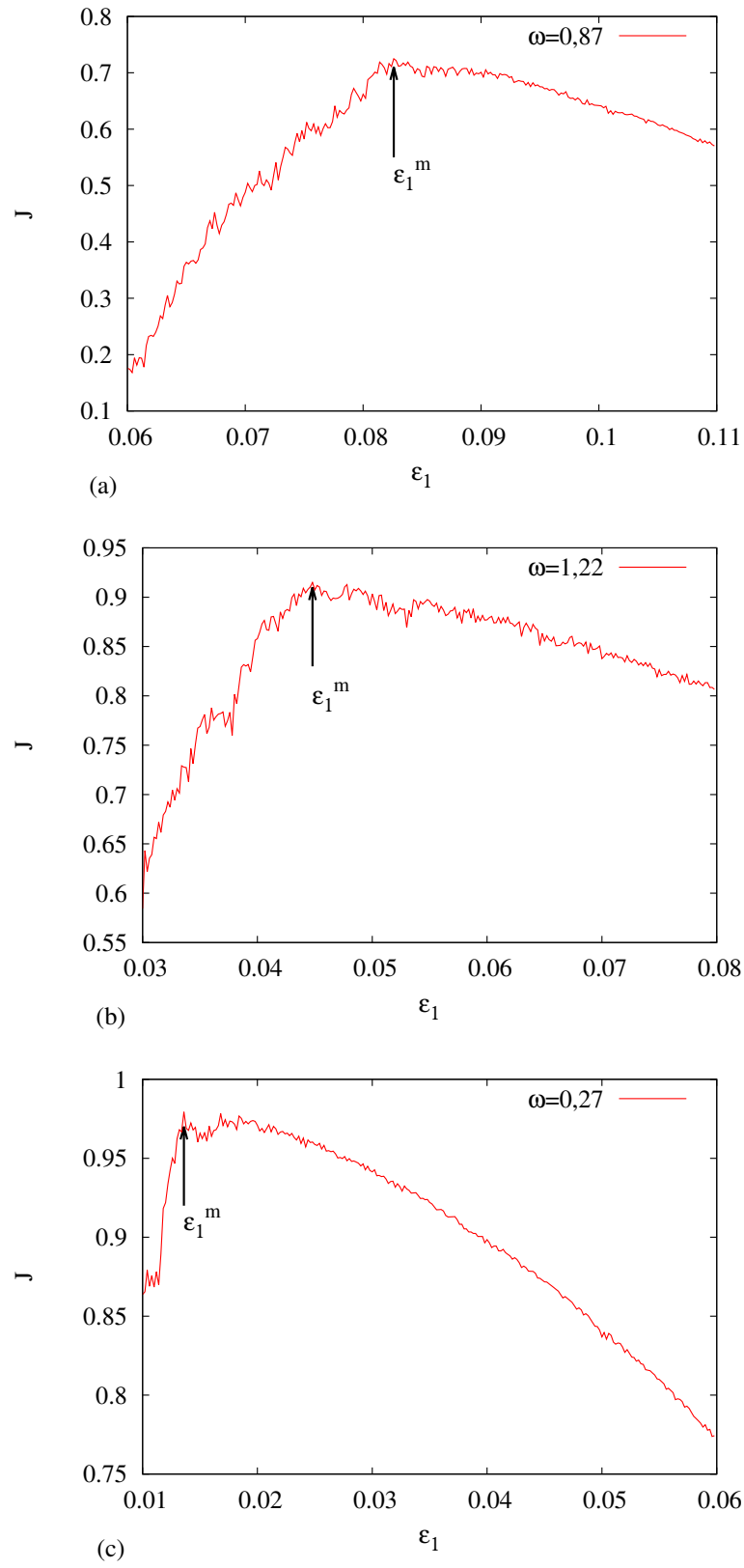


Figura 12: Análise de J para o campo monocromático com diferentes valores da amplitude ϵ_1 , para: (a) $\nu = 0$, $\omega = 0,87$ e $T=2355$; (b) $\nu = 7$, $\omega = 1,22$ e $T=1177$; (c) $\nu = 15$, $\omega = 0,27$ e $T=628$.

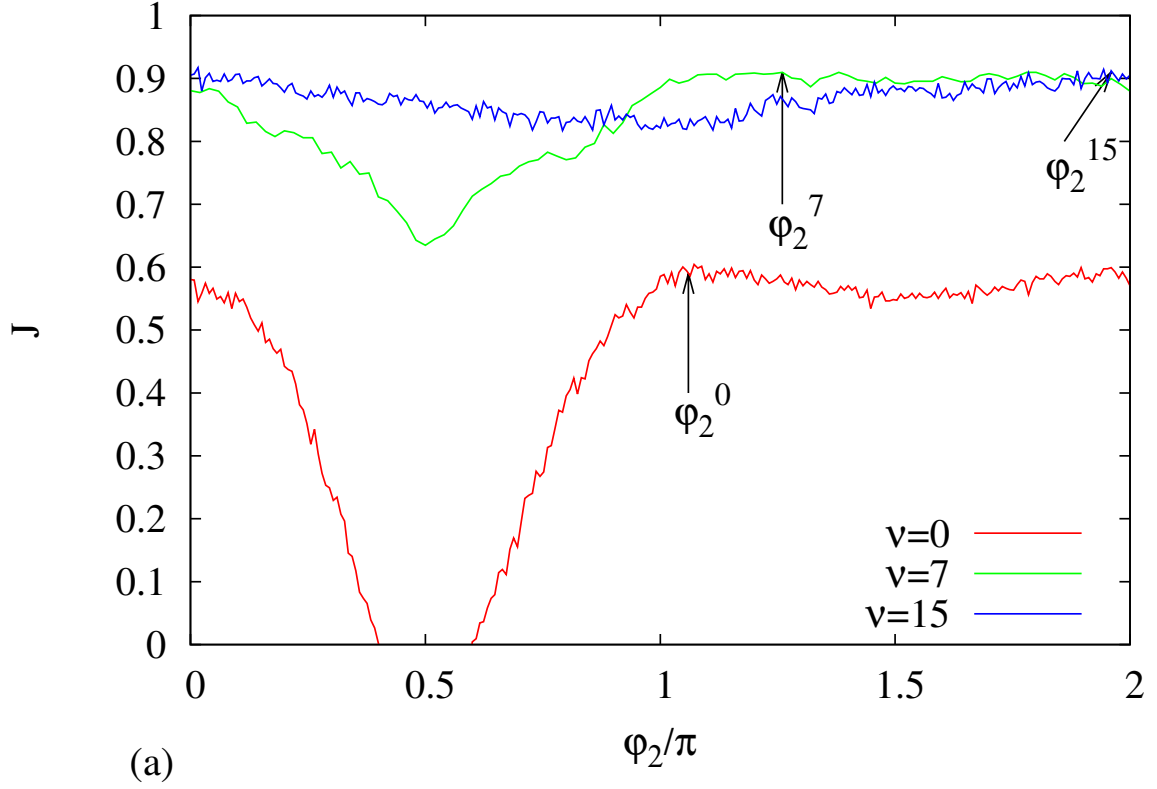


Figura 13: Variação do funcional J para o campo dicromático para $\nu = 0$: $\varepsilon_1 = 0,07$, $\omega = 0,87$ e $T = 2355$; $\nu = 7$: $\varepsilon_1 = 0,04$, $\omega = 1,22$ e $T = 1177$; $\nu = 15$: $\varepsilon_1 = 0,01$, $\omega = 0,27$ e $T = 628$. Todos com $\varepsilon_2 = 0,3\varepsilon_1$.

A figura 15 possibilita encontrar a fase relativa φ_3 que fornece o máximo do funcional. Para $\nu = 0$ a fase encontrada foi $\varphi_3^0 = 0,54\pi$, enquanto que para $\nu = 7$ encontramos $\varphi_3^7 = 0,56\pi$ e para $\nu = 15$, $\varphi_3^{15} = 1,75\pi$.

A busca da melhor amplitude para combinar com todos os parâmetros já encontrados (frequência e fases relativas) está apresentado na figura 16. A amplitude $\varepsilon_1^t = 0,080$ fornece o valor máximo do funcional para o estado $\nu = 0$, enquanto que para $\nu = 7$ a amplitude de maior valor do funcional foi $\varepsilon_1^t = 0,040$ e para $\nu = 15$ a amplitude encontrada foi $\varepsilon_1^t = 0,016$.

Uma comparação direta dos valores obtidos para as diferentes formas do campo externo e para os diferentes níveis estudados na dinâmica de dissociação está exposta na tabela 2.

Quando comparamos os resultados para $\nu = 0$, vemos que o campo tricromático forneceu o funcional máximo com menor amplitude ε_1 e ainda apresentou uma melhora na probabilidade de dissociação comparada com o campo monocromático.

Quando o sistema corresponde à $\nu = 7$, a maximização do funcional ocorreu para o campo dicromático, que apresentou o valor do funcional maior e com amplitude ε_1 menor quando

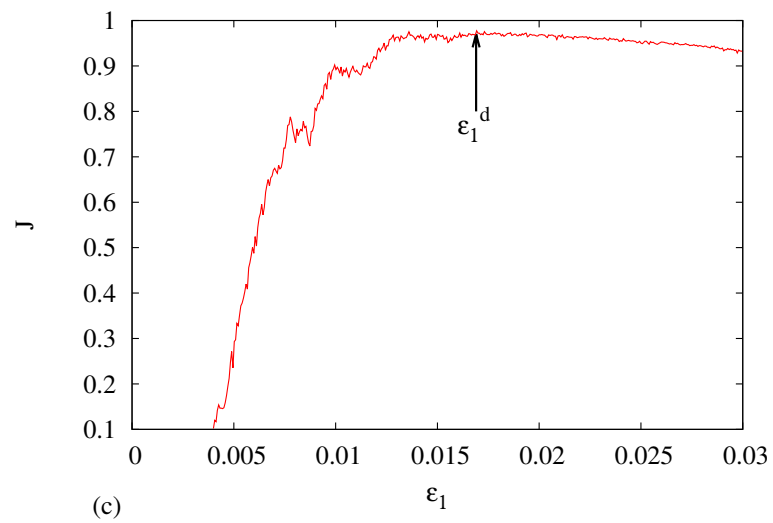
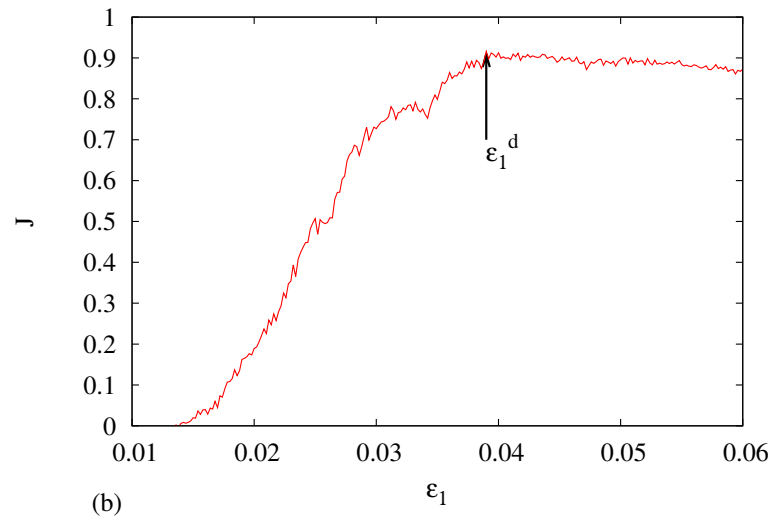
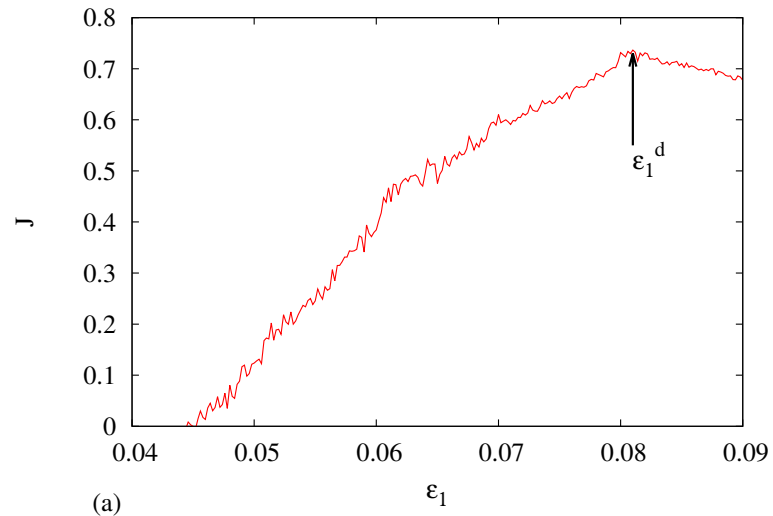


Figura 14: Análise de J para o campo dicromático com diferentes valores da amplitude ε_1 , para: (a) $\nu = 0$, $\omega = 0,87$, $\varphi_2 = 1,06\pi$ e $T=2355$; (b) $\nu = 7$, $\omega = 1,22$, $\varphi_2 = 1,26\pi$ e $T=1177$; (c) $\nu = 15$, $\omega = 0,27$, $\varphi_2 = 1,96\pi$ e $T=628$.

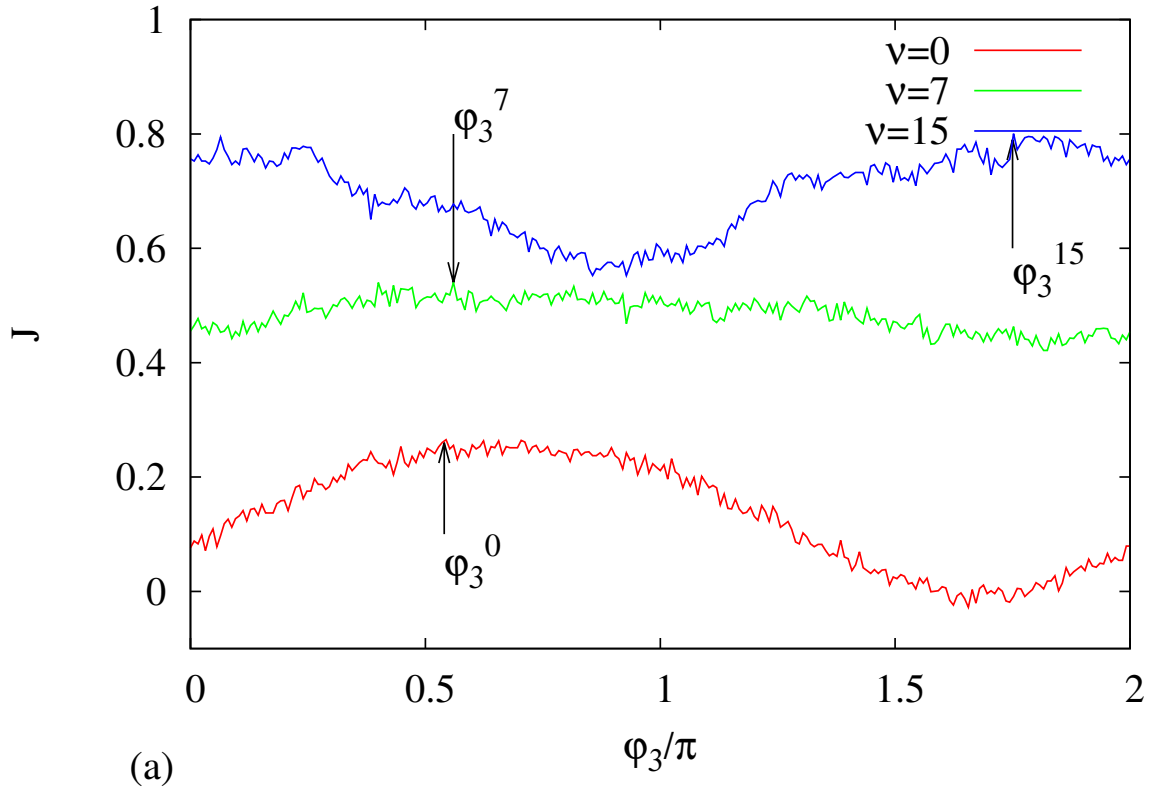


Figura 15: Variação do funcional J para o campo tricromático para $\nu = 0$, $\omega = 0,87$, $\varphi_2 = 1,06\pi$, $\varepsilon_1 = 0,05$ e $T = 2355$; $\nu = 7$, $\omega = 1,22$, $\varphi_2 = 1,26\pi$, $\varepsilon_1 = 0,025$ e $T = 1177$; $\nu = 15$, $\omega = 0,27$, $\varphi_2 = 1,96\pi$, $\varepsilon_1 = 0,008$ e $T = 628$. Todos com $\varepsilon_2 = 0,3\varepsilon_1$ e $\varepsilon_3 = 0,2\varepsilon_1$.

Tabela 2: Síntese dos melhores parâmetros encontrados.

$\nu = 0$	ε_1	ω	φ_2/π	φ_3/π	J	P_d
monocromático	0,083	0,87	-	-	0,73	0,97
dicromático	0,081	0,87	1,06	-	0,73	0,99
tricromático	0,080	0,87	1,06	0,54	0,73	0,99
$\nu = 7$	ε_1	ω	φ_2/π	φ_3/π	J	P_d
monocromático	0,045	1,22	-	-	0,91	0,97
dicromático	0,039	1,22	1,26	-	0,92	0,97
tricromático	0,040	1,22	1,26	0,56	0,91	0,97
$\nu = 15$	ε_1	ω	φ_2/π	φ_3/π	J	P_d
monocromático	0,014	0,27	-	-	0,98	0,99
dicromático	0,016	0,27	1,96	-	0,97	0,99
tricromático	0,016	0,27	1,96	1,75	0,97	0,99

comparados com as outras formas de campo estudadas. Para $\nu = 15$ o campo externo que maximizou o funcional foi o monocromático, onde o funcional apresenta maior valor com menor amplitude ε_1 .

Podemos relacionar alguns resultados obtidos com o estudo anterior sobre o alcance da

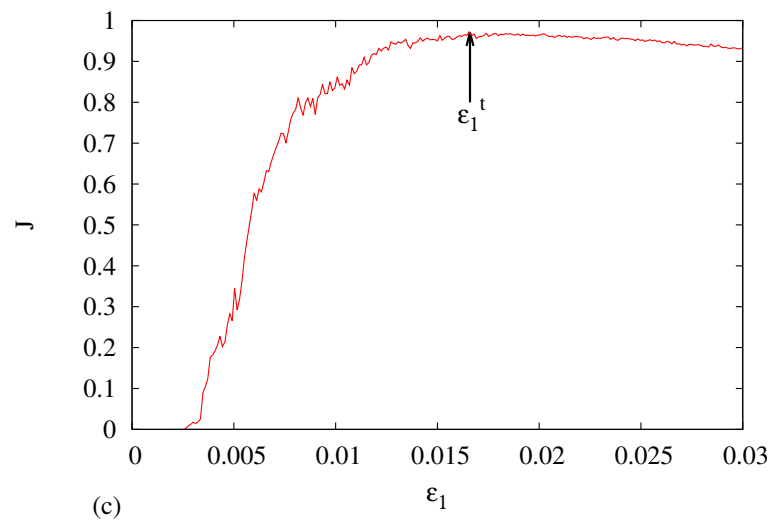
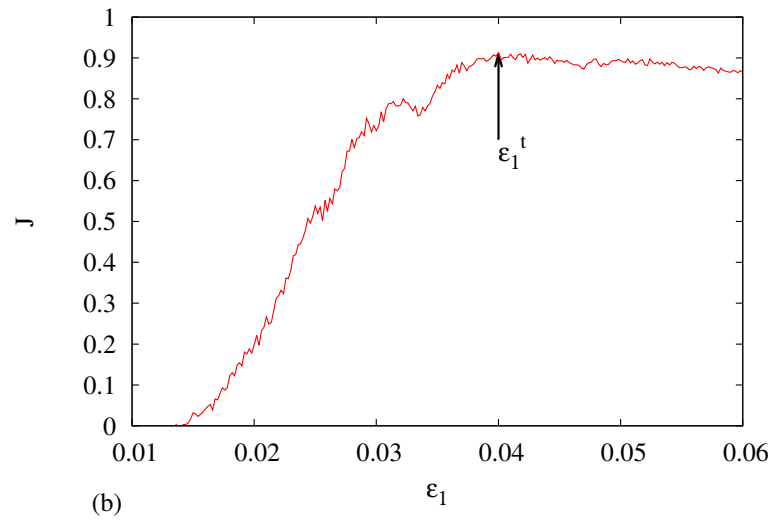
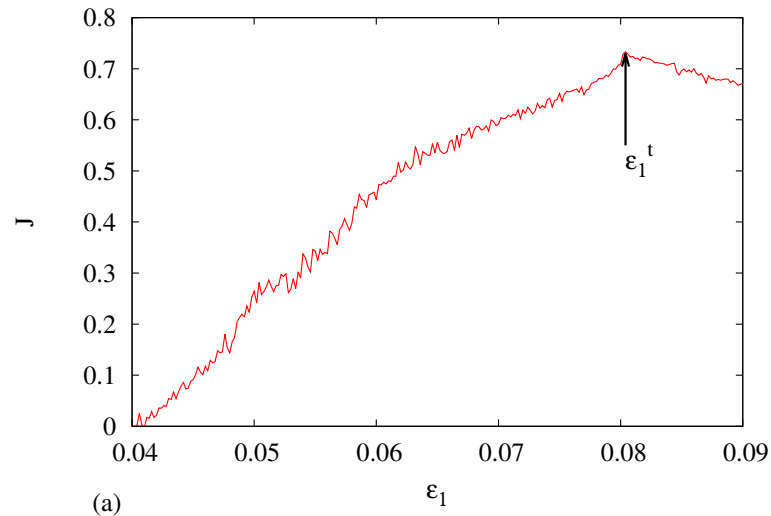


Figura 16: Análise de J para o campo tricromático em função de ε_1 para: (a) $v = 0$, $\omega = 0,87$, $\varphi_2 = 1,06\pi$ e $T = 2355$; (b) $v = 7$, $\omega = 1,22$, $\varphi_2 = 1,26\pi$ e $T = 1177$; (c) $v = 15$, $\omega = 0,27$, $\varphi_2 = 1,96\pi$ e $T = 628$. Todos com $\varepsilon_2 = 0,3\varepsilon_1$ e $\varepsilon_3 = 0,2\varepsilon_1$.

função dipolo. Para os parâmetros da molécula de HF, a frequência de ressonância é aproximadamente $\omega = 0,6$.

Para o estado intermediário $v = 7$ a frequência natural $\Omega(I_{v=7}) = 0,66$ está em ressonância com a função dipolo, por este motivo, a frequência de melhor dissociação está distante da frequência natural.

Para o estado $v = 15$ a frequência natural é $\Omega(I_{v=15}) = 0,30$, os campos dicromáticos e tricromático não foram interessantes pois o segundo termo do campo depende de $\sin(2\omega t)$ e também entra em ressonância com a função dipolo, reduzindo a probabilidade de dissociação e consecutivamente o valor do funcional.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, estudamos a dinâmica de dissociação de uma molécula diatômica através do oscilador de Morse forçado clássico em duas distintas análises. Primeiramente analisamos o comportamento da dissociação em função do alcance da função momento de dipolo. Buscamos também por um laser que maximiza o funcional J , que contém uma penalidade proporcional à fluência do campo externo, evitando altas intensidades.

Os estudos do controle da dissociação através da função dipolo mostraram que o alcance espacial da função dipolo influencia na dinâmica de dissociação do sistema. Essa influência pode suprimir por completo a dissociação e essa supressão é dada pelos coeficientes de Fourier, que se anulam para uma escolha adequada da frequência do campo externo.

Para cada $\Omega(I_V)$ está associada uma frequência de ressonância $\omega = n\Omega$, com $n = 1, 2, \dots, \infty$ e a amplitude dessa ressonância está associada a $V_n(\xi, I_V)$. Se $V_n(\xi, I_V) \approx 0$ para um valor particular de n e ξ , quer dizer que não haverá dissociação para frequências do campo externo próximas de $n\Omega(I_V)$.

Na busca da maximização do funcional J , estudamos três casos de campos externos, sendo eles: o campo monocromático; bicromático; e tricromático. Os valores dos parâmetros ótimos observados para os campos simplificados foram transportados para os mais complexos.

Os resultados encontrados indicam que cada nível vibracional requer uma combinação diferente de pulsos, já que para estados de baixa energia o campo tricromático foi mais eficiente, enquanto que para estados intermediários o valor ótimo do funcional ficou para o campo bicromático e para estados de alta energia a otimização mais eficaz foi dada pelo campo monocromático.

Nossos estudos da fase relativa para o campo bicromático confirmam os resultados da sensibilidade da fase relativa estudada por Constantoudis e Nicolaidis (2005). Ainda sugerem que estados de alta energia sejam menos sensíveis aos efeitos da fase em campos bicromáticos com frequências comensuráveis.

APÊNDICE A – OSCILADOR DE MORSE LIVRE

Neste apêndice apresentamos o cálculo para a solução analítica do potencial de Morse livre e verificamos o comportamento da solução para diferentes regiões energéticas.

Supondo uma solução da forma

$$z = A + B \cos(\omega t + \phi), \quad (\text{A.1})$$

$$z = e^x \quad (\text{A.2})$$

onde A, B, ω e ϕ são constantes a determinar, considerando as condições iniciais $x(0) = x_0$ e $p(0) = p_0$, com p_0 vinculado a x_0 pela energia total. A equação a ser integrada é

$$\frac{d^2}{dt^2}x = e^{-2x} - e^{-x}. \quad (\text{A.3})$$

Utilizando $x = \ln z$, reescrevemos o primeiro membro da equação (A.3) para z

$$\frac{d^2}{dt^2}x = \frac{d^2}{dt^2} \ln z = \frac{d}{dt} \left(\frac{\dot{z}}{z} \right) = - \left(\frac{\dot{z}}{z} \right)^2 + \frac{\ddot{z}}{z}. \quad (\text{A.4})$$

Para o segundo membro, temos

$$e^{-2x} - e^{-x} = z^{-2} - z^{-1}, \quad (\text{A.5})$$

mas (A.4) é igual a (A.5), simplificando o denominador obtemos a seguinte expressão

$$1 - z = z\ddot{z} - \dot{z}^2, \quad (\text{A.6})$$

com $\dot{z}$ e $\ddot{z}$ calculados a partir da equação (A.1).

$$\dot{z} = -B\omega \sin(\omega t + \phi), \quad (\text{A.7})$$

$$\ddot{z} = -B\omega^2 \cos(\omega t + \phi). \quad (\text{A.8})$$

Levando esses resultados para a equação (A.6), ficamos com

$$1 - A - B \cos(\omega t + \phi) = -(B\omega)^2 - AB\omega^2 \cos(\omega t + \phi), \quad (\text{A.9})$$

comparando termo a termo em ambos os membros, temos

$$1 - A = -(B\omega)^2, \quad (\text{A.10})$$

$$-B \cos(\omega t + \phi) = -AB\omega^2 \cos(\omega t + \phi). \quad (\text{A.11})$$

Resolvendo esse sistema de equações, encontramos os valores

$$A = \frac{1}{\omega^2}, \quad (\text{A.12})$$

$$B^2 = \frac{1}{\omega^4} - \frac{1}{\omega^2}. \quad (\text{A.13})$$

Aplicando as condições iniciais $z(t=0) = z_0$ e $\dot{z}(t=0) = \dot{z}_0$ podemos obter as constantes ω e ϕ .

$$z_0 = A + B \cos(\phi) \Rightarrow B \cos(\phi) = z_0 - A, \quad (\text{A.14})$$

$$\dot{z}_0 = -B\omega \sin(\phi), \quad (\text{A.15})$$

resolvendo essas equações para $B\omega \cos(\phi)$, elevando ao quadrado e somando, temos

$$(B\omega \cos(\phi))^2 + (B\omega \sin(\phi))^2 = (z_0 - A)^2 \omega^2 + (-\dot{z}_0)^2 \quad (\text{A.16a})$$

$$\left(\frac{1}{\omega^4} - \frac{1}{\omega^2} \right) \omega^2 = \left(z_0^2 - 2 \frac{1}{\omega^2} z_0 + \frac{1}{\omega^4} \right) \omega^2 + \dot{z}_0^2, \quad (\text{A.16b})$$

resolvendo para ω^2

$$\omega^2 = -\frac{1}{z_0^2} + \frac{2}{z_0} - \left(\frac{\dot{z}_0}{z_0} \right)^2. \quad (\text{A.17})$$

Dividindo agora (A.15) por (A.14), podemos encontrar ϕ

$$\phi = \arctan \left(\frac{-\dot{z}_0 \omega}{z_0 \omega^2 - 1} \right). \quad (\text{A.18})$$

Sabemos que x está relacionado com $\dot{x}$ pela conservação da energia, e ainda que $\dot{x} = \dot{z}/z$

$$E = \frac{\dot{x}^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}), \quad (\text{A.19})$$

isolando $\dot{x}^2$ e aplicando as condições iniciais

$$\dot{x}_0^2 = 2 \left[E - \frac{1}{2}(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0}) \right] = \left(\frac{\dot{z}_0}{z_0} \right)^2, \quad (\text{A.20})$$

levando esse resultado na equação (A.17), obtemos

$$\omega^2 = -2E. \quad (\text{A.21})$$

Lembrando que $\dot{z}_0 = \dot{x}_0 z_0$ e levando (A.21) em (A.18),

$$\phi = \pm \arctan \left(\frac{e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0}) - 4E^2}}{1 + 2Ee^{x_0}} \right), \quad (\text{A.22})$$

onde o sinal positivo corresponde à $\dot{x}_0 > 0$ e negativo quando $\dot{x}_0 < 0$.

Resolvendo a equação (A.1) para x e levando os resultados obtidos das constantes A (A.12), B (A.13), ω (A.21) e ϕ (A.18), temos

$$x(t) = \ln \left\{ \frac{-1}{2E} \pm \frac{\sqrt{1+2E}}{2E} \cos \left[\sqrt{-2E}t \pm \arctan \left(\frac{e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0}) - 4E^2}}{1 + 2Ee^{x_0}} \right) \right] \right\}. \quad (\text{A.23})$$

Vimos que o potencial de Morse fornece estados ligados para $-0,5 \leq E < 0$, estados dissociados para $E \geq 0$ e ausência de estados para $E < -0,5$. A solução encontrada deve satisfazer soluções oscilatórias para os estados ligados, soluções divergentes no tempo para estados dissociados e não permitir soluções para energias onde não existe estados.

Uma forma da solução não existir é que $x(t)$ seja um número imaginário puro, para isso basta que satisfaça a condição

$$1 + 2E < 0 \Rightarrow E < -\frac{1}{2}. \quad (\text{A.24})$$

Se essa condição for satisfeita, não existem estados possíveis.

Para os estados ligados, $-0,5 \leq E < 0$, a energia está fora da região de solução imaginária dada pela condição (A.24), portanto, basta que o termo que acompanha a variável temporal dentro do cosseno seja um número real. A condição necessária é

$$-2E > 0 \Rightarrow E < 0. \quad (\text{A.25})$$

Trataremos os estados dissociados em duas etapas, primeiro para $E > 0$ e depois para $E = 0$. Para o caso $E > 0$, uma condição suficiente é a dependência temporal do cosseno ser um número imaginário puro, pois $\cos(ia) = \cosh(a)$, uma solução hiperbólica levaria a solução da partícula

relativa $x(t)$ para grandes valores, indicando um estado dissociado.

A condição necessária é que

$$-2E < 0 \Rightarrow E > 0, \quad (\text{A.26})$$

mas $E > 0$ são os valores de energia desta região, assim está satisfeita a condição de estados dissociados.

Reescrevendo a equação (A.23) como

$$x(t) = \ln \left\{ \frac{-1}{2E} \pm \frac{1}{2E} \sqrt{1+2E} \left[\cos \sqrt{-2E}t \cos \phi \mp \sin \sqrt{-2E}t \sin \phi \right] \right\}, \quad (\text{A.27})$$

utilizando relações trigonométricas inversas, temos

$$\cos \phi = \frac{1 + 2Ee^{x_0}}{\sqrt{1+2E}}, \quad (\text{A.28a})$$

$$\sin \phi = \frac{e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0} - 2E)}}{\sqrt{1+2E}}. \quad (\text{A.28b})$$

Trabalhando esses resultados no argumento do logaritmo da equação (A.27), expandindo a função cosseno em série de Taylor e aplicando o limite fundamental na função seno, temos

$$\begin{aligned} & \frac{-1}{2E} \pm \frac{1}{2E} \left[(1 + 2Ee^{x_0}) \cos \sqrt{-2E}t \mp e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0} - 2E)} \sin \sqrt{-2E}t \right] = \\ & \frac{-1}{2E} \pm \left[\frac{\cos \sqrt{-2E}t}{2E} + e^{x_0} \cos \sqrt{-2E}t \mp \frac{e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0} - 2E)} \sin \sqrt{-2E}t}{2E} \right] = \\ & \frac{-1}{2E} \pm \left[\frac{1 + Et^2}{2E} + e^{x_0} \pm \sqrt{2e^{x_0} - 1}t \right] = e^{x_0} \pm \sqrt{2e^{x_0} - 1}t + \frac{t^2}{2}. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Para encontrar essa solução o sinal negativo dos termos entre colchetes foi descartado, dessa forma, a solução para $E = 0$ é dada por

$$x(t) = \ln \left(e^{x_0} \pm \sqrt{2e^{x_0} - 1}t + \frac{t^2}{2} \right), \quad (\text{A.30})$$

podemos concluir que o comportamento para o sistema com $E = 0$ representa uma molécula dissociada.

Portanto a solução para o movimento em qualquer valor da energia é

$$x(t) = \ln \left\{ \frac{-1}{2E} + \frac{\sqrt{1+2E}}{2E} \cos \left[\sqrt{-2E}t \pm \arctan \left(\frac{e^{x_0} \sqrt{2E(e^{-2x_0} - 2e^{-x_0}) - 4E^2}}{1 + 2Ee^{x_0}} \right) \right] \right\}. \quad (\text{A.31})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BULDAKOV, M. A.; CHEREPANOV, V. N. The semiempirical dipole moment functions of the molecules Hx ($x = F, Cl, Br, I, O$), CO and NO . *J. Phys. B*, v. 37, p. 3973, 2004.
- CONSTANTOUDIS, Vassilios; NICOLAIDES, Cleanthes A. Stabilization and relative phase effects in a dichromatically driven diatomic morse molecule: Interpretation based on nonlinear classical dynamics. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 084118, 2005.
- FRANCO, Ignacio; SPANNER, Michael; BRUMER, Paul. Quantum interferences and their classical limit in laser driven coherent control scenarios. *Chemical Physics*, v. 370, n. 1–3, p. 143 – 150, 2010.
- GOGGIN, M. E.; MILONNI, P. W. Driven morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation. *Phys. Rev. A*, v. 37, n. 3, p. 796, 1988.
- GOLDSTEIN, Herbert. *Classical mechanics*. San Francisco: Addison Wesley, 2002.
- GRAHAM, Robert; HÖHNERBACH, Michael. Quantum effects on the multiphoton dissociation of a diatomic molecule. *Phys. Rev. A*, v. 43, n. 7, p. 3966, 1991.
- GULDBERG, Annette; BILLING, Gert D. Laser-induced dissociation of hydrogen fluoride. *Chem. Phys. Lett.*, v. 186, n. 2,3, p. 229–37, 1991.
- LICHTENBERG, Allan. *Regular and chaotic dynamics*. New York: Springer-Verlag, 1992.
- LIMA, E. F. de; AGUIAR, M. A. M. de. Quantum-classical correspondence in the phase control of multiphoton dissociation by two-color laser pulses. *Phys. Rev. A*, v. 77, p. 033406, 2008.
- LIMA, Emanuel F. de; HORNOS, José E. M. The morse oscillator under time-dependent external fields. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 164110, 2006.
- MORSE, Philip M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.*, v. 34, p. 57, 1929.
- OTT, Edward. *Chaos in dynamical systems*. Cambridge, U.K. New York: Cambridge University Press, 2002.
- PRESS, William H. *Numerical recipes in FORTRAN : the art of scientific computing*. Cambridge England New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1992.
- RABITZ, H. et al. Whither the future of controlling quantum phenomena. *Science*, v. 288, p. 824, 2000.
- STINE, J. R.; NOID, D. W. Classical treatment of the dissociation of hydrogen fluoride with one and two infrared lasers. *Opt. Comm.*, v. 31, n. 2, p. 161, 1979.

WALKER, Robert B.; PRESTON, Richard K. Quantum versus classical dynamics in the treatment of multiple photon excitation of the anharmonic oscillator. *J. Chem. Phys.*, v. 67, n. 5, p. 2017, 1977.

WERNER, Hans-Joachim; REINSCH, Ernst-Albrecht; ROSMUS, Pavel. Ab initio calculation of the dipole moment function of hydrogen iodide. *Chemical Physics Letters*, v. 78, n. 2, p. 311–315, 1981.

YUAN, Jian-Min; LIU, Wing-Ki. Classical and quantum dynamics of chirped pulse dissociation of diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, v. 57, n. 3, p. 1992, 1998.

ZARE, R. N. Laser control of chemical reactions. *Science*, v. 279, p. 1875, 1998.