

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



LARISSA DE OLIVEIRA FIGUEIRA

Fotoassociação caótica no Oscilador de Morse

Rio Claro

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

LARISSA DE OLIVEIRA FIGUEIRA

## FOTOASSOCIAÇÃO CAÓTICA NO OSCILADOR DE MORSE

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

LARISSA DE OLIVEIRA FIGUEIRA

## FOTOASSOCIAÇÃO CAÓTICA NO OSCILADOR DE MORSE

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

---

Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima

---

Prof. Dr. Felipe Fanchini

---

Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho

Rio Claro, SP \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

*Dedico essa dissertação aos meus pais.*

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço aos meus pais por todo esforço, dedicação, compreensão, incentivo e apoio em toda essa jornada e que sempre, com muito amor, não me deixaram desistir e nem desanimar.

Agradeço aos meus irmãos e minha avó por todo esse amor e cuidado.

Aos meus amigos que nesses seis anos de UNESP me ajudaram a construir uma segunda família, em especial a Everlin, Thais, Taina, Sabrina e Kelly.

Aos meus amigos Rodrigo, Rafael, Felipe e Augusto por esses 16 anos de amizade.

Aos amigos de laboratório, em especial ao Ivan pela ajuda em todas as horas.

Agradeço o Professor Emanuel por toda paciência e ensinamentos compartilhados e, principalmente, por esses cinco anos de orientação investidos em mim e sempre com muita paciência me ajudou e incentivou a crescer como física e profissional.

Ao programa de pós-graduação em física e a CNPq pelo apoio financeiro.

*“Não sei como pareço aos olhos do mundo, mas eu mesmo me vejo como um pobre garoto que brincava na [praia](#) e se divertia em encontrar uma pedrinha mais lisa uma vez por outra, ou uma concha mais bonita do que de costume, enquanto o grande oceano da verdade se estendia totalmente inexplorado diante de mim.”*

**Isaac Newton**, físico inglês.

## **Resumo**

Oliveira, L.F. **Fotoassociação caótica no Oscilador de Morse** 2014 Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2014.

Na presente dissertação investigamos a fotoassociação de moléculas diatômicas com pulsos de laser sob o ponto de vista da mecânica clássica, onde esta consiste na formação de moléculas a partir de átomos em colisão pela interação com campos externos. Esse sistema é modelado pelo oscilador de Morse forçado que apresenta dinâmica caótica. Resolvemos as equações clássicas de movimento e definimos uma probabilidade de fotoassociação que permite fazer comparações com resultados quânticos. Dessa forma investigamos o comportamento caótico da dinâmica da formação de moléculas com laser e analisamos os pulsos adequados para a fotoassociação através da aplicação de algumas técnicas de controle, que incluem pulsos com forma pré – determinada e pulsos obtidos com uma técnica de controle local. Encontramos que pulsos com duas frequências modulada são igualmente capazes de promover a formação de uma quantidade relevante de moléculas a partir de átomos livres.

**Palavras chaves:** Fotoassociação, caos, oscilador de Morse, técnicas de controle.

### **Abstract**

Oliveira, L.F. **Photoassociation in chaotic oscillator Morse** 2014. Dissertation (Master in Applied Physics) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2014.

In this work we investigate the laser-pulse photoassociation of diatomic molecules laser from the point of view of classical mechanics, the photoassociation consists of the formation of diatomic molecule from a pair of colliding atoms by the action of external fields. This system is modeled by the driven Morse oscillator. We solve the classical equations of motion and we define a probability of photoassociation we define a photoassociation probability allowing comparisons with quantum results. Thus we investigated the chaotic behavior of the dynamics of formation of molecules with laser and analyze appropriate schemes for photoassociation by applying certain control techniques, which include pulse of pre-defined shape as well as control pulses locally determined .

**Key words:** photoassociation, chaos, driven Morse oscillator, control techniques.

# SUMÁRIO

|          |                                            |    |
|----------|--------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>                          | 11 |
| <b>2</b> | <b>Modelos e Métodos</b>                   | 14 |
| 2.1      | Problema de dois corpos.                   | 14 |
| 2.2      | Potencial de Morse não perturbado          |    |
|          | 15                                         |    |
| 2.2.1    | Energias negativas                         | 20 |
| 2.2.2    | Energias positivas                         | 23 |
| 2.2.3    | Frequência de pequenas oscilações          | 26 |
| 2.2.4    | Transformação para variáveis adimensionais | 28 |
| 2.2.5    | Transformação para variável ação ângulo    | 30 |
| 2.3      | Oscilador de Morse Forçado                 | 36 |
| 2.3.1    | Fotoassociação                             | 38 |
| <b>3</b> | <b>Espalhamento caótico</b>                | 40 |
| <b>4</b> | <b>Controle com Pulso de Forma Fixa</b>    | 57 |
| 4.1      | Condições iniciais                         | 57 |
| 4.2      | Pulsos Bicromáticos                        | 59 |
| 4.2.1    | Resultados                                 | 60 |
| 4.3      | Chirped Pulse                              | 64 |
| 4.3.1    | Resultados                                 | 66 |
| <b>5</b> | <b>Técnica de Controle Local</b>           | 73 |
| 5.1      | Método de Euler                            | 75 |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 5.2 Runge-Kutta de segunda ordem | 76         |
| 5.3 Resultados                   | 78         |
| 5.3.1 Para uma única trajetória  | 80         |
| 5.3.2 Para duas trajetórias      | 87         |
| <b>6 Conclusões</b>              | <b>104</b> |
| <b>7 Referências</b>             | <b>106</b> |

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O estudo da dinâmica de átomos e moléculas bem como sua interação com campos externos dependentes do tempo tornou-se ao longo dos anos uma fascinante área de estudo. De uma forma geral as interações e a dinâmica dos processos colisionais é o que as torna significativamente interessante um exemplo da importância desse processo é que entender a dinâmica de colisões (espalhamento) é fundamental para o estudo da matéria.

Dois átomos em colisão podem formar uma molécula devido à emissão de fótons (a fotoassociação pode haver tanto pela emissão de fótons como pela absorção deles. Se os átomos em colisão absorvem um fóton eles ganham energia e formam uma molécula no estado eletrônico excitado, por outro lado se há emissão durante a colisão os átomos podem formar uma molécula no estado eletrônico fundamental) provenientes de um campo externo. Esse processo é chamado de fotoassociação [1]. Entre as motivações para estudar tal processo está o controle das reações químicas [2] e a espectroscopia precisa de colisões fotoassociativas. A fotoassociação de moléculas em um gás ultrafrio foi a primeira abordagem bem sucedida para criar um gás de moléculas no estado fundamental em temperaturas da ordem de microkelvin [3,4]. Um gás molecular ultrafrio é um sistema que oferece aplicações promissoras tais como novas plataformas para a computação quântica e o controle preciso da dinâmica molecular [4-6] e de condensado de Bose-Einstein moleculares [7].

Em uma primeira aproximação, a interação de uma molécula diatômica heteronuclear com um laser pode ser modelada através do estudo de uma partícula em um potencial unidimensional. Para realizar o presente estudo utilizamos o potencial de Morse. Este potencial foi proposto em 1929 por Philip Morse descrevendo a interação

entre os núcleos de uma molécula diatômica [8], sendo fundamental para o estudo da dinâmica molecular, pois reproduz de forma realista a anarmonicidade das vibrações moleculares. O espectro do potencial de Morse é composto por duas partes disjuntas. Uma parte contém os estados ligados, representando a molécula em movimento de vibração. A outra parte contém os estados livres ou não ligados, representando uma molécula dissociada ou um par de átomos em colisão. No modelo do oscilador de Morse só há a possibilidade dos átomos emitirem fótons perdendo energia, ou seja, durante o processo de colisão haverá a emissão de um ou mais fótons.

A interação entre a molécula e o laser pode ser tratada na aproximação de dipolo através da interação de dipolo, dessa forma, um termo adicional é adicionado a Hamiltoniana, consistindo do produto entre o dipolo permanente da molécula e o componente do campo elétrico do laser na direção do dipolo [9-10]. Com a adição desse termo o oscilador de Morse passa a ser forçado.

Um ponto a ser destacado é o fato de que as soluções clássicas do potencial de Morse forçado apresentam em geral comportamento caótico, o que torna esse sistema um paradigma no estudo do caos quântico [11-14] bem como para as comparações clássico-quântica [15-18].

De maneira análoga ao processo da dissociação, a fotoassociação clássica no oscilador de Morse apresenta dinâmica caótica e desse modo ocorre através de rotas caóticas, para campos fracos o espaço de fase é dominado por tori KAM (Kolmogorov-Arnold-Moser) e as regiões caóticas, relacionadas as orbitas periódicas instáveis das ressonâncias não lineares, cobrem uma área relativamente pequena do espaço de fases (caos local)[19]. 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 orbitas caóticas (caos global) o que leva a dissociação da molécula. O espalhamento caótico é um tema de interesse fundamental na física não-linear devido a inúmeras aplicações existentes em áreas como a mecânica celeste, física atômica e nuclear, mecânica dos fluidos entre outros [20]. Apesar de sua grande importância teórica e prática, existem até o presente momento poucos trabalhos que aplicam o potencial de Morse em uma abordagem clássica do problema da fotoassociação.

A identificação apropriada dos campos externos otimizados e dos mecanismos físicos relacionados é imprescindível para o controle eficiente dos processos de fotoassociação.

O objetivo deste trabalho consiste em estudar o controle da fotoassociação entre os átomos através da aplicação de um campo externo dependente do tempo sob o ponto de vista da mecânica clássica. Assim, investigamos o comportamento caótico da dinâmica da formação de moléculas com laser e analisamos os pulsos adequados para a fotoassociação através da aplicação de algumas técnicas de controle.

A presente dissertação está organizada do seguinte modo:

O capítulo 2 é dedicado a apresentar o modelo do potencial de Morse, o problema de dois corpos, o cálculo da probabilidade de Fotoassociação e as mudanças de variáveis. No capítulo 3 apresentamos as evidências de que o problema apresenta caos no processo de espalhamento, já no capítulo 4 apresentamos o método de controle com pulsos de forma fixa. Utilizamos pulsos bicromáticos e pulsos de frequência modulada que hoje são ferramentas disponíveis em laboratórios [14-16,21-22]. Já no capítulo 5 utilizaremos técnica de controle local. O controle local recebe esse nome, pois o campo elétrico é construído durante a própria evolução do sistema e, portanto é determinado localmente no tempo, ou seja, o pulso de laser se molda conforme as necessidades do sistema e finalmente deixamos as conclusões para o capítulo 6.

# CAPÍTULO 2

## MODELOS E MÉTODOS

### *2.1 Problema de dois corpos*

O presente problema consiste em dois átomos em colisão, ou seja, a tentativa para que haja a formação de uma molécula diatômica e neste caso os átomos escolhidos foram o hidrogênio e o flúor. Faremos uma analogia à formação de uma molécula diatômica a um problema de dois corpos. Sendo duas partículas de massa  $m_1$  e massa  $m_2$  e coordenadas de posição  $\vec{x}_1$  e  $\vec{x}_2$  em relação à origem do sistema. A massa reduzida do sistema é dada por

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.01)$$

e a massa total é fornecida pela relação abaixo

$$M = m_1 + m_2, \quad (2.02)$$

a coordenada do centro de massa é expressa como

$$\vec{x}_{cm} = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.03)$$

já a coordenada relativa entre o átomo 1 e o átomo 2 é definida por:

$$\vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2. \quad (2.04)$$

Neste trabalho estamos interessados apenas no movimento vibracional da molécula então iremos desprezar qualquer contribuição rotacional, desse modo as coordenadas do centro de massa não terão importância significativa, reduzindo nosso

problema a apenas as coordenadas relativas. Dessa forma a energia do sistema que era definida por:

$$E = \frac{1}{2}M\dot{x}_{cm}^2 + \frac{1}{2}m_r\dot{x}^2 + V(x_{cm}) + V(x) \quad (2.05)$$

Passa a ser definida por:

$$E = \frac{1}{2}m_r\dot{x}^2 + V(x) \quad (2.06)$$

Logo um problema de dois corpos foi reduzido a um problema de um único corpo. Dessa forma a Hamiltoniana livre do nosso problema (na ausência de campos externos) pode ser escrita como:

$$H_0(x, p) = \frac{p^2}{2m_r} + V(x), \quad (2.07)$$

onde  $p = m_r\dot{x}$ ,  $V(x)$  é o potencial que utilizamos para descrever o problema,  $m_r$  é a massa reduzida de dois átomos e a  $x$  é a distância internuclear.

Sabendo que o movimento relativo de um par de átomos é análogo a uma partícula sujeita ao potencial de Morse. Podemos partir para a discussão da seção 2.5

## **2.2 Potencial de Morse não perturbado**

A função potencial  $V(x)$  para o movimento relativo de dois núcleos atômicos na presença das nuvens eletrônicas é uma função complicada de  $x$ . Para que  $V(x)$  seja fisicamente aceitável, ela deve preencher os seguintes requisitos: deve ir a um valor constante para  $x \rightarrow \infty$ , deve ter um ponto mínimo em  $x = x_0$ , ir para infinito em  $x = 0$  e descrever o espectro vibracional corretamente.

Assim Philip Morse propôs a seguinte forma funcional:

$$V(x) = D[e^{-2a(x-x_e)} - 2e^{-a(x-x_e)}], \quad (2.08)$$

$a$  – alcance do potencial (largura do poço potencial),

$x_e$  – posição de equilíbrio (Ponto no eixo  $x$  onde o potencial tem o seu menor valor),

$D$ - energia de dissociação (profundidade do poço),

$x$  – é a distância internuclear.

onde os parâmetros  $D, a$  podem ser determinados a partir de dados espectroscópicos.

Na figura 2.1 podemos notar o comportamento gráfico do potencial de Morse e identificar os parâmetros mencionados na equação 2.08 e sua influência neste comportamento.

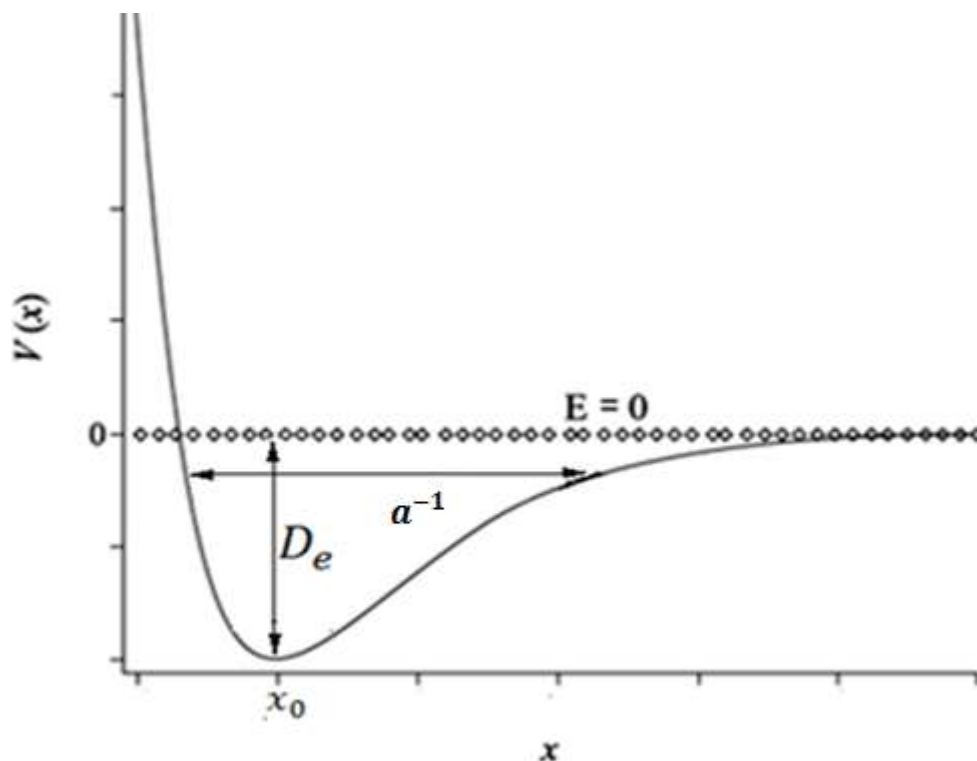
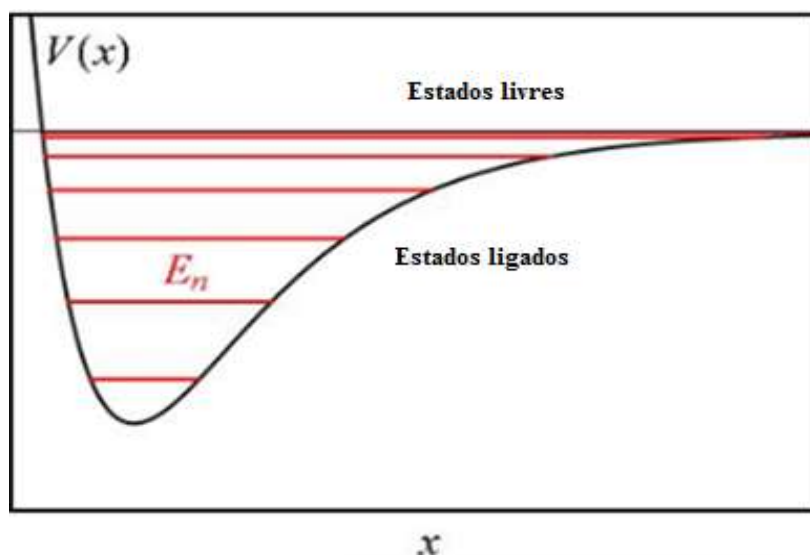


Figura 2.1 - Potencial de Morse para  $x_0 = 0, a = 1$  e  $D = \frac{1}{2}$



**Figure 2.2- Imagem ilustrativa dos níveis energéticos do potencial de Morse.**

Existem duas regiões onde as condições de contorno são distintas para as energias positivas e negativas. Podemos notar que se trata de um potencial atrativo para distâncias acima da posição de equilíbrio e repulsivo para distâncias abaixo dessa posição.

A figura 2.1 mostra o potencial de Morse onde podemos notar uma região que para os valores de energia negativa temos o que chamamos de estados ligados, que são estados de energia discreta, para os quais a molécula está formada (equação 2.09). O número de estados ligados depende exclusivamente dos parâmetros da molécula e isso está ilustrado também na figura 2.2. Para o caso de energias positivas temos um contínuo de energias que se estende desde zero até o infinito.

É interessante observar que a equação (2.13) foi obtida por meios puramente matemáticos. As soluções físicas que representam as autofunções devem satisfazer as condições de contorno do potencial. O número de estados ligados depende exclusivamente dos parâmetros da molécula.

Como foi mencionado no capítulo anterior o oscilador de Morse sob a ação de campos externos em uma abordagem quântica vem sendo intensamente investigado há décadas. Apesar de sua importância teórica e prática existe até o presente momento poucos trabalhos que aplicam o potencial de Morse em uma abordagem clássica do

problema de fotoassociação. Portanto, todos os estudos neste trabalho serão realizados sob um ponto de vista da mecânica clássica.

A partir do potencial (equação 2.08) é possível calcular a Força atuante no sistema derivando-o com respeito à posição. [25]

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{dV_m(x)}{dx} = -\frac{d\left(D(1 - e^{-a(x-x_0)})^2 - D\right)}{dx}, \\
 &= -\frac{d(D - 2De^{-a(x-x_0)} + De^{-2a(x-x_0)} - D)}{dx}, \\
 &= -\frac{d(-2De^{-a(x-x_0)} + De^{-2a(x-x_0)})}{dx}, \\
 F &= -2Da \sum_{n=1}^2 (-1)^n e^{-a(3-n)(x-x_0)}. \tag{2.14}
 \end{aligned}$$

Podemos obter a equação de movimento de uma partícula sujeita ao potencial de Morse pela segunda lei de Newton

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2}, \tag{2.15}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \sum_{n=1}^2 \frac{4Da}{2m} (-1)^n e^{-a(3-n)(x-x_0)} = 0. \tag{2.16}$$

Definindo

$$\alpha = \frac{4Da}{m}, \tag{2.17}$$

teremos que

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \sum_{n=1}^2 \frac{\alpha}{2} (-1)^n e^{-a(3-n)(x-x_0)} = 0, \tag{2.18}$$

reorganizando os termos e integrando a equação temos que:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 - \sum_{n=1}^2 \frac{\alpha(-1)^n}{2a(3-n)} e^{-a(3-n)(x-x_0)} = \varepsilon. \quad (2.19)$$

Onde  $\varepsilon$  é uma constante de integração e pode ser relacionada diretamente com a energia do sistema (essa relação pode ser obtida lembrando que a energia do sistema é dada pela soma da energia cinética com a energia potencial), onde:

$$E = \frac{m}{2} \varepsilon. \quad (2.20)$$

Reescrevendo as equações temos

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \varepsilon - \frac{\alpha}{2a} e^{-2a(x-x_0)} + \frac{\alpha}{a} e^{-a(x-x_0)}. \quad (2.21)$$

Declarando como nova variável

$$y = e^{a(x-x_0)} \quad e \quad dy = a e^{-a(x-x_0)} dx, \quad (2.22)$$

temos que

$$\left( \frac{dy}{dt} \right)^2 = \varepsilon - \frac{\alpha}{2ay^2} + \frac{\alpha}{ay}, \quad (2.23)$$

$$\frac{dy}{ay \left( \varepsilon - \frac{\alpha}{2ay^2} + \frac{\alpha}{ay} \right)^{\frac{1}{2}}} = dt, \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{a} \frac{dy}{\left( \varepsilon y^2 - \frac{\alpha}{2a} + \frac{\alpha y}{a} \right)^{1/2}} = dt, \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{a} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left( \varepsilon y^2 + \frac{\alpha y}{a} - \frac{\alpha}{2a} \right)^{1/2}} = \int_{t_i}^t dt. \quad (2.26)$$

Assim obtemos

$$\frac{1}{a} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(\varepsilon y^2 + \frac{\alpha}{a} y - \frac{\alpha}{2a}\right)^{1/2}} = t - t_i, \quad (2.27)$$

A solução de tal equação depende do coeficiente  $y^2$  no denominador do integrando. De acordo com o valor dado a  $\varepsilon$  encontra-se soluções diferentes para tal equação. Como já foi dito anteriormente o valor de  $\varepsilon$  depende diretamente do valor da energia  $E$  e será calculada separadamente de tal forma que seja dada uma solução para os casos de energia (maior e menor que zero). Foi realizada uma comparação da solução analítica com a solução numérica onde a solução numérica foi obtida através do algoritmo de Runge Kutta de quarta ordem.

### 2.2.1 Energias negativas

Para o oscilador de Morse, trajetórias com energia  $E$  tal que  $E < 0$  são oscilatórias, representando o movimento relativo da vibração molecular. Este movimento relativo é análogo à partícula confinada no poço.

$$\frac{1}{a} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(\varepsilon y^2 + \frac{\alpha}{a} y - \frac{\alpha}{2a}\right)^{1/2}} = t - t_i, \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{a} \frac{1}{a} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(-\frac{m}{2E}\right)^{1/2} \left(-\frac{2E}{m} y^2 + \frac{4D}{m} y - \frac{2D}{m}\right)^{1/2}} = \frac{t - t_i}{\left(-\frac{m}{2E}\right)^{1/2}}, \quad (2.29)$$

organizando os termos chegamos em

$$\int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(y^2 - \frac{2D}{E} y + \frac{D}{E}\right)^{1/2}} = i\omega_0(t - t_i) \left(-\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.30)$$

Reescrevendo

$$\frac{1}{(y_1 - y_2)} \int_{y_i}^y \left[ \left( \frac{y - y_2}{y - y_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{y - y_1}{y - y_2} \right)^{1/2} \right] dy = i \left( \frac{-E}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0 (t - t_i), \quad (2.31)$$

não esquecendo que  $y_1$  e  $y_2$  são raízes do polinômio presente na integral

$$y_1 = \frac{D}{|E|} + \frac{D}{|E|} \left( \frac{D + E}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ e } y_2 = \frac{D}{|E|} - \frac{D}{|E|} \left( \frac{D + E}{D} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.32)$$

Definindo  $\omega^2 = y - y_1$  e sendo  $u^2 = \frac{\omega^2}{(y_1 - y_2)}$ ,

temos que,

$$\arccos \left[ \left( \frac{y_1 - y}{y_1 - y_2} \right)^{1/2} \right] - \arccos \left[ \left( \frac{y - y_i}{y_1 - y_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = - \left( -\frac{E}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\omega_0}{2} (t - t'_i), \quad (2.33)$$

ou ainda ,

$$\arccos \left[ \left( \frac{y_1 - y}{y_1 - y_2} \right)^{1/2} \right] = - \left( -\frac{E}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\omega_0}{2} (t - t'_i), \quad (2.34)$$

tal que,

$$t'_i = t_i + \frac{2}{\left( -\frac{E}{D} \right)^{1/2} \omega_0} \arccos \left[ \left( \frac{y_1 - y_i}{y_1 - y_2} \right)^{1/2} \right], \quad (2.35)$$

organizando os termos

$$y = y_1 + (y_1 - y_2) \cos^2 \left[ \left( -\frac{E}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\omega_0}{2} (t - t'_i) \right], \quad (2.36)$$

relembrando a relação

$$\cos^2(a) + \sin^2(a) = 1.$$

E substituindo os valores de  $y$  ( $y = e^{a(x-x_0)}$ ),  $y_1$  e  $y_2$  aplicando o logaritmo natural temos que

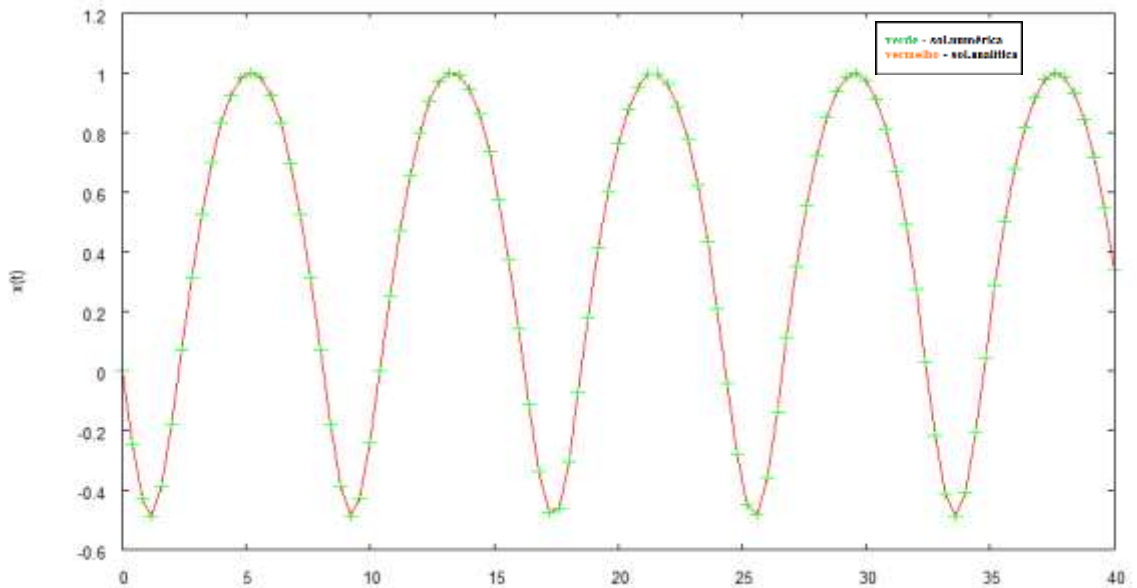
$$x(t) = x_0 + \frac{1}{a} \ln \left[ -\frac{D}{E} \left( 1 - \sqrt{\frac{E+D}{D}} \cos \left( \left( -\frac{E}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0 (t - t'_i) \right) \right) \right]. \quad (2.37)$$

Do mesmo modo que expandimos o potencial de Morse em série de Taylor conseguimos obter a relação da posição em função do tempo para o oscilador harmônico se expandirmos a equação 2.37 do mesmo modo.

Sendo  $\ln(1 - x) \approx -x$  e próximo ao ponto de equilíbrio  $E \approx -D$ , conseguimos obter

$$x(t) = \frac{1}{a} \cos(\omega_0(t - t'_i)) \quad (2.38)$$

De tal modo podemos notar que o comportamento será igual ao de um oscilador harmônico próximo ao ponto de equilíbrio, podemos evidenciar esse comportamento na figura 2.3 que mostra como a posição se comporta em função do tempo.



**Figura 2.3- Comportamento da posição em função do tempo para energias menores que zero. Comparação da solução analítica com a solução numérica para o potencial de Morse livre  $x_0 = 0$ ,  $a = 1$ ,  $m = 1$ ,  $D = \frac{1}{2}$**

Já as trajetórias com energias positivas com energia maior que zero escapam para o infinito, representando uma molécula dissociada ou dois átomos em colisão, ou seja, a situação na qual a molécula não esta formada e os átomos podem se afastar indefinidamente. E isso fica evidenciado na figura 2.4 onde fica claro que  $x$  tende a infinito no decorrer do tempo.

$$\frac{1}{a} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(\varepsilon y^2 + \frac{\alpha}{a} y - \frac{\alpha}{2a}\right)^{1/2}} = t - t_i, \quad (2.40)$$

$$\frac{1}{a} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(\frac{2E}{m} y^2 + \frac{4Da}{ma} y - \frac{4Da}{2ma}\right)^{1/2}} = t - t_i, \quad (2.41)$$

Assim temos que

$$\int_{y_i}^y \frac{dy}{(y - y_1)(y - y_2)} = \omega_0(t - t_i) \left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.42)$$

sendo

$$y_1 = \frac{-D}{E} + \frac{D}{E} \left(\frac{D+E}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ e } y_2 = \frac{-D}{E} - \frac{D}{E} \left(\frac{D+E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.43)$$

Resolvendo pelo método de integração de frações parciais

$$\frac{1}{(y_1 - y_2)} \int_{y_i}^y \left(\frac{y - y_2}{y - y_1}\right) dy - \frac{1}{(y_1 - y_2)} \int_{y_i}^y \left(\frac{y - y_1}{y - y_2}\right) dy = \left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \omega_0(t - t_i), \quad (2.44)$$

Declarando  $\omega^2 = y - y_2$  e sendo  $u^2 = \frac{\omega^2}{(y_1 - y_2)}$ .

Temos que

$$\int_{y_i}^y \frac{u^2}{(y - y_1)} dy - \frac{1}{(y_1 - y_2)} \int_{y_i}^y \frac{(y - y_1)}{\omega^2} dy = \left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \omega_0(t - t_i), \quad (2.45)$$

e resulta em

$$\operatorname{arccosh}\left[\left(\frac{y-y_2}{y_1-y_2}\right)^{1/2}\right]=\left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\omega_0}{2}(t-t'_i), \quad (2.46)$$

onde

$$t'_i=t_i-\frac{2}{\left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}\omega_0}\operatorname{arccosh}\left[\left(\frac{y_i-y_2}{y_1-y_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \quad (2.47)$$

Organizando os termos

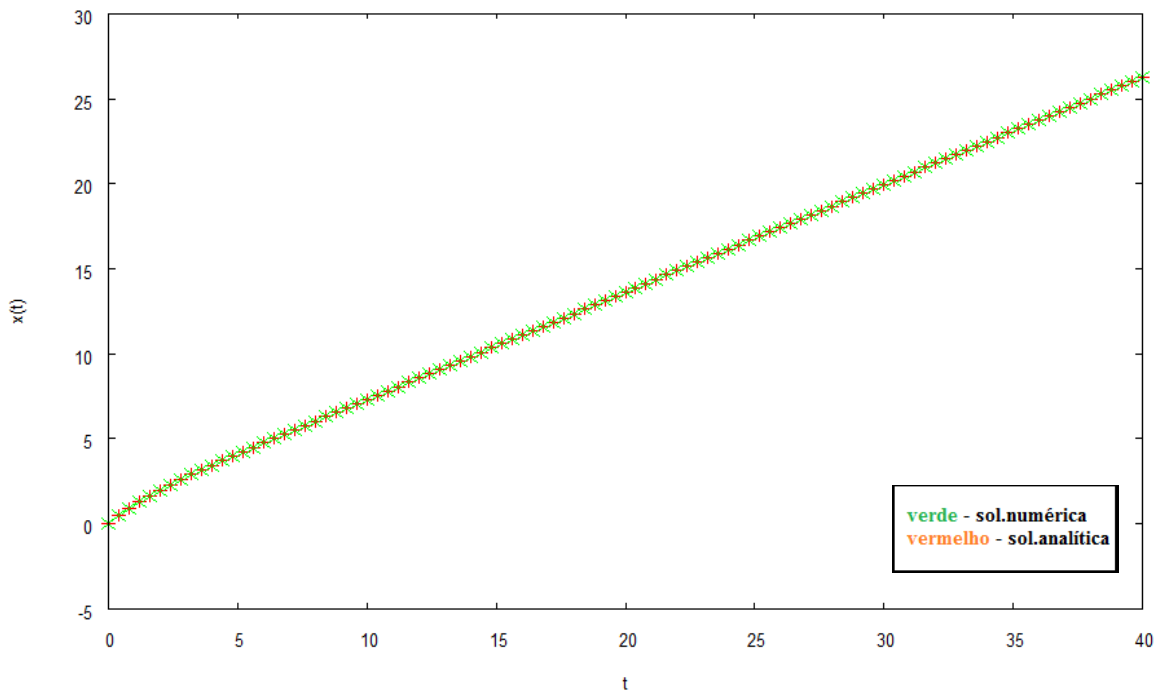
$$y=y_2+(y_1-y_2)\cosh^2\left[\left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\omega_0}{2}(t-t'_i)\right], \quad (2.48)$$

relembrando a relação

$$\cosh^2(a)=\frac{\cosh(2a)+1}{2},$$

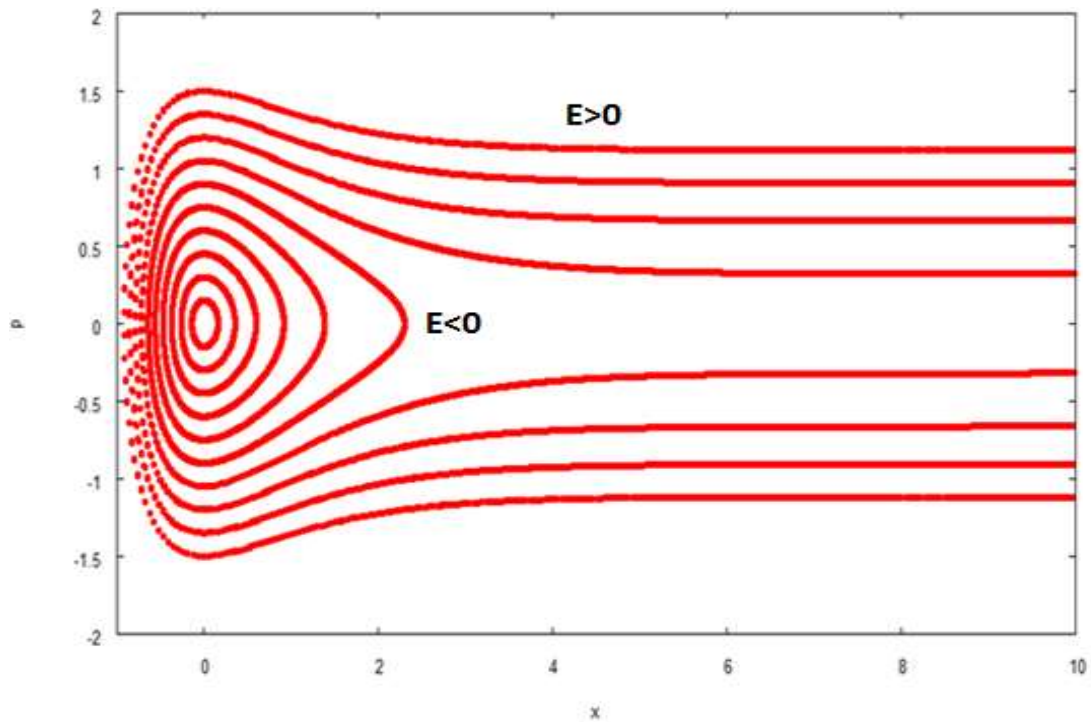
substituindo os valores de  $y, y_1$  e  $y_2$  e utilizando o logaritmo natural temos que

$$x(t)=x_0+\frac{1}{a}\ln\left[\frac{D}{E}\left(\sqrt{\frac{E+D}{D}}\cosh\left(\left(\frac{E}{D}\right)^{\frac{1}{2}}\omega_0(t-t'_i)\right)-1\right)\right] \quad (2.49)$$



**Figure 2.4- Comparações da solução analítica com a solução numérica para o potencial de Morse livre  $E > 0$ ,  $x_0 = 0$ ,  $\omega_0^2 = 1$ ,  $m = 1$ ,  $D = \frac{1}{2}$**

Uma vez identificada a posição e o momento inicial é possível construir as trajetórias do espaço de fase, já que o espaço de fases é definido como o espaço formado pelas posições iguais e seus respectivos momentos conjugados. E fisicamente quando falamos de espaço de fases falamos sobre a representação de um possível estado do sistema mecânico.



**Figure 2.5- Momento pela posição (Espaço de fase do potencial de Morse), para energias menores que zero temos as órbitas ligadas e para as maiores que zero as órbitas de espalhamento.**

Na figura 2.5 podemos observar trajetórias fechadas que são as órbitas ligadas que surgem quando temos a energia menor que zero (isso indica que a partícula está confinada no poço) e órbitas abertas para o caso da energia ser maior que zero, ou seja, para energias positivas o sistema consiste de estados não ligados, figura 2.5.

### 2.2.3 Frequência de pequenas oscilações

Próximo ao ponto de equilíbrio o potencial de Morse se comporta da mesma forma que um oscilador harmônico e para verificarmos isso vamos calcular a frequência para pequenas oscilações.

Expandindo o potencial em série de Taylor sobre  $x = x_e$ , temos que:

$$V(x) = V(x_e) + \frac{1}{1!} \frac{d}{dx} V(x)(x - x_e) + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dx^2} V(x)(x - x_e)^2 + \dots, \quad (2.50)$$

e sendo a primeira derivada zero em  $x = x_e$ ,

$$V(x) \approx V(x_e) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} V(x)(x - x_e)^2. \quad (2.51)$$

A aproximação para a expansão tem a seguinte forma:

$$V(x) \approx \frac{1}{2} k(x - x_e)^2 \quad (2.52)$$

O potencial do oscilador harmônico por  $V_{OH} = \frac{1}{2} kx^2$  e a frequência é definida por  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_r}}$ .

Assim igualando os potencias

$$\frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} [D(e^{-2\alpha(x-x_e)} - 2e^{-\alpha(x-x_e)})], \quad (2.53)$$

$$k = 2\alpha D [2\alpha e^{-2\alpha(x-x_e)} - \alpha e^{(x-x_e)}]. \quad (2.54)$$

Na posição de equilíbrio  $x = x_e$  dessa forma

$$k = 2\alpha^2 D. \quad (2.55)$$

Assim:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2\alpha^2 D}{m_1} + \frac{2\alpha^2 D}{m_2}} = \sqrt{2\alpha^2 D \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} = \sqrt{2\alpha^2 D \frac{1}{m_r}}, \quad (2.56)$$

$$\omega_0 = \alpha \left( \frac{2D}{m_r} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.57)$$

## 2.2.4 Transformação para variáveis adimensionais

Na realização dos cálculos computacionais é conveniente trabalhar com variáveis adimensionais, para tanto consideraremos a seguinte mudança de variáveis:

posição

$$r = a(x - x_e), \quad (2.58)$$

momento

$$p = \frac{P}{\sqrt{2mD}}, \quad (2.59)$$

tempo

$$\tau = \omega_0 t, \quad (2.60)$$

onde  $\omega_0$  foi deduzido no início do capítulo. Assim reescrevendo as equações de Hamilton

$$H = \frac{p^2}{2m} + D(e^{-2a(x-x_e)} - 2e^{-a(x-x_e)}) - \mu(x)\varepsilon(t), \quad (2.61)$$

$$H = \frac{\sqrt{p^2}}{\sqrt{2mD}} + e^{-2r} - 2e^{-r} - \mu(r)\varepsilon(t), \quad (2.62)$$

$$H = p + e^{-2r} - 2e^{-r} - \mu(r)\varepsilon(t). \quad (2.63)$$

Sabendo

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt}, \quad (2.64)$$

temos que

$$\frac{r}{\alpha} = (x - x_e) \rightarrow x = \frac{r}{\alpha} + x_e, \quad (2.65)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\tau}{dt} \frac{dr}{d\tau}, \quad (2.66)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega_0}{\alpha} \dot{r}. \quad (2.67)$$

Sabendo as equações de Hamilton temos que:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\omega_0}{\alpha} \dot{r}, \quad (2.67)$$

$$\sqrt{\frac{2D}{m}} \dot{r} = \frac{p\sqrt{2mD}}{m}, \quad (2.68)$$

$$\dot{r} = p. \quad (2.69)$$

Agora analisando o momentum

$$\dot{P} = p\sqrt{2mD}, \quad (2.70)$$

temos que

$$\frac{dP}{dt} = \sqrt{2mD} \frac{dp}{dt}, \quad (2.71)$$

$$\dot{P} = \sqrt{2mD} \omega_0 \frac{dp}{d\tau}. \quad (2.72)$$

Sendo

$$\dot{P} = -\frac{dH}{dx} = \frac{d}{dx} [D(e^{-2a(x-x_e)} - 2e^{-a(x-x_e)})] - \frac{d}{dx} (\mu(x)\varepsilon(t)) \quad (2.73)$$

Dessa forma temos que

$$\dot{p} = (e^{-2r} - e^{-r}) - \frac{d}{dr} (\mu(r)\varepsilon(t)) \quad (2.74)$$

### 2.2.5 Transformação para variável ação ângulo

Uma forma útil de se apresentar os resultados numéricos é através dos mapas estroboscópicos, que consiste no registro da posição e o momentum do sistema a cada período da onda ( $T = n \frac{2\pi}{\omega}$ , onde  $n$  é um inteiro positivo). Este mapeamento simplifica o reconhecimento de movimentos ordenados ou caóticos do sistema: os primeiros aparecem sobre curvas bem definidas no plano (posição e momento), enquanto os últimos preenchem de forma irregular regiões mais extensas do espaço de fase.

Para que fosse possível realizar uma melhor análise dos mapas estroboscópicos realizarmos a conversão das coordenadas posição e momento para as variáveis: isso, pois as coordenadas ação e ângulo permite uma melhor análise nos sistemas oscilantes e também uma maior facilidade em visualizar a dinâmica dos estados ligados.

Aplicando a transformação canônica para  $H_0^<(\theta, I)$

$$H(r, P) = E, \quad (2.75)$$

sendo

$$E = \frac{P^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2r} - 2e^{-r}) = H(r, P), \quad (2.76)$$

$$P = \sqrt{2E - (e^{-2r} - 2e^{-r})} \rightarrow P = \pm(2E - (e^{-2r} - 2e^{-r}))^{\frac{1}{2}}. \quad (2.77)$$

Calculando a ação por:

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint P(r, E) dr = \frac{1}{2\pi} \left[ \int_{r_1}^{r_2} P(r, E) dr + \int_{r_2}^{r_1} -P(r, E) dr \right] \quad (2.78)$$

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{r_1}^{r_2} P(r, E) dr. \quad (2.79)$$

Os limites da integral serão dados pelos pontos de retorno já que estamos considerando um único valor para a energia e como não há variação da energia cinética logo:

$$E = \frac{1}{2}(e^{-2r} - 2e^{-r}) \rightarrow 2E = (e^{-2r} - 2e^{-r} + 1) - 1, \quad (2.80)$$

$$2E - 1 = (e^{-r} - 1)^2 \rightarrow e^{-r} - 1 = \pm(2E + 1)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.81)$$

$$e^{-r} = 1 \pm (2E + 1)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.82)$$

Aplicando o logaritmo natural temos:

$$r_1 = -\ln\left(1 + (2E + 1)^{\frac{1}{2}}\right), \quad (2.83)$$

$$r_2 = -\ln\left(1 - (2E + 1)^{\frac{1}{2}}\right). \quad (2.84)$$

Que são os pontos de retorno do qual precisávamos

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{-\ln\left(1+(2E+1)^{\frac{1}{2}}\right)}^{-\ln\left(1-(2E+1)^{\frac{1}{2}}\right)} (2E - (e^{-2r} - 2e^{-r}))^{\frac{1}{2}} dr, \quad (2.85)$$

Definindo

$$(e^{-r} - 1) = y \rightarrow e^{-r} = y + 1, \quad (2.86)$$

$$dy = -e^{-r} dr. \quad (2.87)$$

Substituindo nos limites de integração

$$y_1 = e^{\ln\left(1+(2E+1)^{\frac{1}{2}}\right)} - 1, \quad (2.88)$$

$$y_1 = 1 + (2E + 1)^{\frac{1}{2}} - 1 = (2E + 1)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.89)$$

$$y_2 = e^{\ln\left(1-(2E+1)^{\frac{1}{2}}\right)} - 1, \quad (2.89)$$

$$y_2 = 1 - (2E + 1)^{\frac{1}{2}} - 1 = -(2E + 1)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.90)$$

Dessa forma:

$$I(E) = \frac{1}{\pi} \int_{(2E+1)^{\frac{1}{2}}}^{-(2E+1)^{\frac{1}{2}}} ((2E - 1) - y^2)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{-dy}{e^{-r}} \right) = \frac{1}{\pi} \int_{y_1}^{y_2} \frac{((2E - 1) - y^2)^{\frac{1}{2}}}{(y + 1)} dy, \quad (2.91)$$

$$I(E) = 1 - \sqrt{-2E}. \quad (2.92)$$

Isolando a energia

$$1 - I = (-2E)^{\frac{1}{2}} \rightarrow (1 - I)^2 = -2E \rightarrow E = -\frac{(1 - I)^2}{2}, \quad (2.93)$$

$$E = -\frac{1}{2}(1 - I)^2. \quad (2.94)$$

Assim para os estados ligados temos que

$$H_0^<(\theta, I) = -\frac{1}{2}(1 - I)^2. \quad (2.95)$$

A variável ângulo é calculada por:

$$\theta = \frac{\partial S(r, I)}{\partial I}, \quad (2.96)$$

onde  $S(r, I)$  é a função geratriz e dessa forma:

$$E = \frac{1}{2}(P^2 + (e^{-2r} - 2e^{-r})) \rightarrow -\frac{1}{2}(1 - I)^2 = \frac{1}{2}(P^2 + (e^{-2r} - 2e^{-r})), \quad (2.97)$$

$$I = 1 - \sqrt{2e^{-r} - e^{-2r} - P^2}, \quad (2.98)$$

onde  $I = I(r, P)$ .

Calculando a função geratriz

$$S(r, I) = \int P(r, E(I)) dr \rightarrow S(y, I) = \int \frac{(2E + 1 - y^2)^{\frac{1}{2}}}{(y + 1)} dy, \quad (2.99)$$

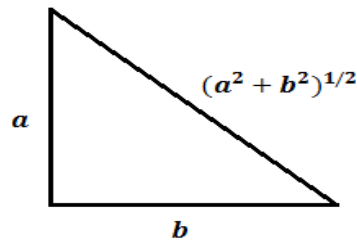
$$\theta = \frac{\partial S(y, E(I))}{\partial E(I)} \frac{\partial E(I)}{\partial I}, \quad (2.100)$$

$$\begin{aligned} \theta &= - \int \frac{1}{(2E - 1 - y^2)^{\frac{1}{2}}(y + 1)} (1 - I) dy \rightarrow \theta \\ &= - \int \frac{(1 - I)}{(2E - 1 - y^2)^{\frac{1}{2}}(y + 1)} dy. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Substituindo  $e^{-r} - 1 = y$

$$\begin{aligned} \theta &= -(1 - I) \int \frac{dr}{(-(-2E - 2e^{-r} + e^{-2r})^{\frac{1}{2}})} \\ &= \frac{(1 - I)}{i} \int \frac{dr}{(-2E - 2e^{-r} + e^{-2r})^{\frac{1}{2}}}, \end{aligned} \quad (2.102)$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{E}} \frac{(1 + 2Ee^r)}{\sqrt{(-2E(e^r)^2 + 1 - 2e^{-r})}} \right). \quad (2.103)$$



Sabendo que:

$$\arctan = \left( \frac{a}{b} \right) \text{ e que } \arcsen = \left( \frac{a}{(a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2.104)$$

Definindo  $e^x = B$

$$\begin{aligned}\theta &= \arctan \left( \frac{\frac{1}{2} \sqrt{2}}{2 \sqrt{E}} \frac{(1 + 2EB)}{\left[ 2 \left( -EB^2 + \frac{1}{2} - B \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \right) \\ &= \arctan \frac{1}{2 \sqrt{E}} \frac{(1 + 2EB)}{\left[ -EB^2 + \frac{1}{2} - B \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.105)\end{aligned}$$

Colocando em função do arco seno temos que:

$$\begin{aligned}\frac{a}{(a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} &= \frac{EB + \frac{1}{2}}{\left[ \left( EB + \frac{1}{2} \right)^2 + \left( \left( (EB)^2 + \frac{E}{2} - EB \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{EB + \frac{1}{2}}{\left( \frac{E}{2} + \frac{1}{4} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.106)\end{aligned}$$

Colocando em função de r e I

$$\theta = \arcsin \left( \frac{1 - e^r (1 - I)^2}{(1 - (1 - I)^2)^{\frac{1}{2}}} \right), \quad (2.107)$$

$$\theta = \theta_0 + \arcsen \left( \frac{1 - e^r (1 - I)^2}{(1 - (1 - I)^2)^{\frac{1}{2}}} \right). \quad (2.108)$$

onde  $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ .

Dessa maneira podemos escrever  $r(I, \theta)$  e  $P(I, \theta)$

$$\sin \left( \theta - \frac{\pi}{2} \right) = -\cos \theta, \quad (2.109)$$

$$-\cos(\theta) = \frac{-1 + e^{-r} (1 - I)^2}{(1 - I^2 + 2I - 1)^{\frac{1}{2}}} = \frac{-1 + e^{-r} (1 - I)^2}{(2I - I^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.110)$$

$$e^{-r} = \frac{1 - \cos\theta(2I - I^2)^{\frac{1}{2}}}{(I - 1)^2}, \quad (2.111)$$

$$r = \ln \left[ \frac{1 - \cos\theta(2I - I^2)^{\frac{1}{2}}}{(I - 1)^2} \right], \quad (2.112)$$

$$r(I, \theta) = \ln \left[ \frac{1 - \cos\theta(1 - (I - 1)^2)^{\frac{1}{2}}}{(I - 1)^2} \right]. \quad (2.113)$$

Do mesmo modo podemos encontrar  $P$

$$P^2 = 2E - e^{-2r} + 2e^{-r}, \quad (2.114)$$

$$P^2 = 2 \left( -\frac{1}{2}(I - 1)^2 \right) - e^{-2r} + 2e^{-r}, \quad (2.115)$$

$$P^2 = -(1 - I)^2 - e^{-2r} + 2e^{-r}, \quad (2.116)$$

Dessa forma,

$$P^2 = \frac{2}{\frac{(1 - \sqrt{1 - (1 - I)^2} \cos\theta)}{(1 - I)^2}} - \frac{1}{\left( \frac{1 - \sqrt{1 - (1 - I)^2} \cos\theta}{(1 - I)^2} \right)^2} - (I - 1)^2, \quad (2.117)$$

$$P^2 = \frac{(1 - I)^2}{1 - \sqrt{1 - (1 - I)^2} \cos\theta} \left( \frac{(1 - \cos^2\theta)(1 - (1 - I)^2)}{1 - \sqrt{1 - (1 - I)^2} \cos\theta} \right). \quad (2.118)$$

Tomando  $1 - I = \delta$  e sendo  $1 = \sin^2\theta + \cos^2\theta$

$$P^2 = \frac{\delta^2}{1 - \sqrt{1 - \delta^2} \cos\theta} \left( \frac{\delta^2 \sin^2\theta (1 - \delta^2)}{1 - \sqrt{1 - \delta^2} \cos\theta} \right) = \frac{\delta^2 \sin^2\theta (1 - \delta^2)}{(1 - \sqrt{1 - \delta^2} \cos\theta)^2}, \quad (2.119)$$

$$P = \sqrt{\frac{\delta^2 \sin^2 \theta (1 - \delta^2)}{(1 - \sqrt{1 - \delta^2} \cos \theta)^2}}, \quad (2.120)$$

$$P(\delta, \theta) = \frac{\delta \sin \theta \sqrt{1 - \delta^2}}{1 - \sqrt{1 - \delta^2} \cos \theta}. \quad (2.121)$$

### 2.3 *Oscilador de Morse Forçado*

Um sistema formado de duas cargas elétricas de valores absolutos iguais e de sinais opostos (+q e -q), separadas por uma distancia d, geram um dipolo elétrico. Essa distribuição de cargas muito simples tem muita importância no eletromagnetismo porque pode ser usada como modelo para varias situações de interesse. Em uma molécula heteronuclear neutra, o átomo mais eletronegativo atrai mais a nuvem eletrônica o que causa um desbalanceamento na distribuição da carga elétrica da molécula. Em primeira ordem de aproximação essa distribuição de cargas pode ser representada por um termo de dipolo.

Na aproximação de Born-Oppenheimer (ou seja, com os elétrons se movendo bem mais rapidamente que os núcleos) a cada valor de r (distância internuclear) os elétrons se adaptam quase que instantaneamente, resultando em um valor para o dipolo da molécula. Assim, para cada distância internuclear tem-se um valor para o dipolo da molécula. A relação funcional entre o valor do dipolo e a distancia internuclear é dado o nome de função momento de dipolo  $\mu(r)$ .

A partir do momento em que o campo externo começa a atuar sobre o sistema temos uma Hamiltoniana de interação adicionada a Hamiltoniana livre, e ela surge devido a interação entre a molécula e o laser que consiste do produto entre o dipolo permanente da molécula e a componente do campo elétrico do laser na direção do dipolo.

$$H_{int} = -\mu(r)\varepsilon(t), \quad (2.122)$$

onde  $\mu_r$  é o momento de dipolo permanente e  $\varepsilon(t)$  o campo elétrico.

Neste trabalho utilizaremos dois momentos de dipolos distintos, um momento de dipolo linear

$$\mu_l = q \cdot x, \quad (2.123)$$

e o momento de dipolo do fluoreto de hidrogênio (HF) que no caso é a molécula que estudamos neste trabalho

$$\mu_{HF} = q \cdot x \cdot e^{-\xi x^4}. \quad (2.124)$$

Usaremos estes dois momentos distintos, pois o dipolo linear representa um caso que o momento não tenderá a zero quando a distância entre os átomos vai a infinito, diferente do caso em que utilizamos o momento de dipolo do HF,  $\mu_r = q \cdot x \cdot e^{-\xi x^4}$  já que tem uma representação exponencial que faz com que ele tenda a zero para grandes distâncias .

De tal modo a Hamiltoniana do nosso problema será:

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (2.125)$$

$$H = \frac{p^2}{2m_r} + V_m(x) - \mu(x)\varepsilon(t), \quad (2.126)$$

onde  $p$  é a quantidade de movimento,  $\mu_r$  é o momento de dipolo permanente e  $\varepsilon(t)$  o campo elétrico do laser.

Sendo as equações de Hamilton determinada por:

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (2.126)$$

$$\dot{p} = \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \quad (2.127)$$

Sendo a nossa Hamiltoniana determinada pela equação (2.103) temos que:

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad (2.129)$$

$$\dot{p} = [e^{-2r} - 2e^{-r}] - \frac{d}{dr}(\mu_r \varepsilon(t)). \quad (2.130)$$

### 2.3.1 Fotoassociação

O estudo da dinâmica de átomos e moléculas sob a ação de campos externos dependentes do tempo vem ganhando cada vez mais destaque e atraindo mais olhares da comunidade científica nas últimas décadas, processos como a fotoassociação e a fotodissociação vem sendo intensamente investigado, tanto teoricamente quanto experimentalmente. A fotodissociação consiste na quebra de uma ligação química de uma molécula induzida pela ação de um laser e já a fotoassociação é o processo inverso. Analisando o que foi evidenciado anteriormente conseguimos notar que o problema da fotodissociação pode ser estudado classicamente como um problema do escape de partículas de dentro do poço representado pelo potencial de Morse sob a ação de campos externos. De modo análogo, a fotoassociação pode ser estudada como o problema de colisão de uma partícula com o potencial de Morse na presença de campos externos dependentes do tempo. [12,26]

O objetivo central deste trabalho é estudar a fotoassociação e um interesse especial é dado ao cálculo da probabilidade de fotoassociação clássica e como ela se comporta em função da variação do campo externo, sendo que a probabilidade de Fotoassociar nada mais é do que o número de partículas que ficam confinadas dentro do poço potencial, ou seja, aquelas partículas que possuem energia menor que zero após o pulso de laser ser desligado. E isso nos permitirá fazer comparações com a mecânica quântica.

Essa probabilidade de fotoassociar é calculada pela fração de trajetórias inicialmente livres que são transferidas para o poço potencial após a ação do campo externo.

$$P_a = \frac{n}{N} . \quad (2.131)$$

Onde  $n$  é o número de partículas fotoassociadas,  $N$  é o número total de partículas e  $P_a$  a probabilidade de Fotoassociar.

Claramente a probabilidade de fotoassociação depende do campo externo e a ideia então é controlar  $P_a$  pela escolha apropriada do campo  $\varepsilon(t)$ .

Já que a probabilidade de fotoassociação depende diretamente do comportamento do campo externo foram testadas algumas técnicas de controle para que o pulso de laser pudesse ser otimizado e assim a probabilidade de fotoassociação aumentasse.

Neste trabalho foram utilizadas três técnicas de controle:

- (i) Pulsos bicromático
- (ii) Pulsos de frequência modulada (*Chirped Pulses*)
- (iii) Técnica de Controle local

# CAPÍTULO 3

## ESPALHAMENTO CAÓTICO

“Caos é o comportamento aperiódico em um sistema determinístico que exibe dependência sensível as condições iniciais”

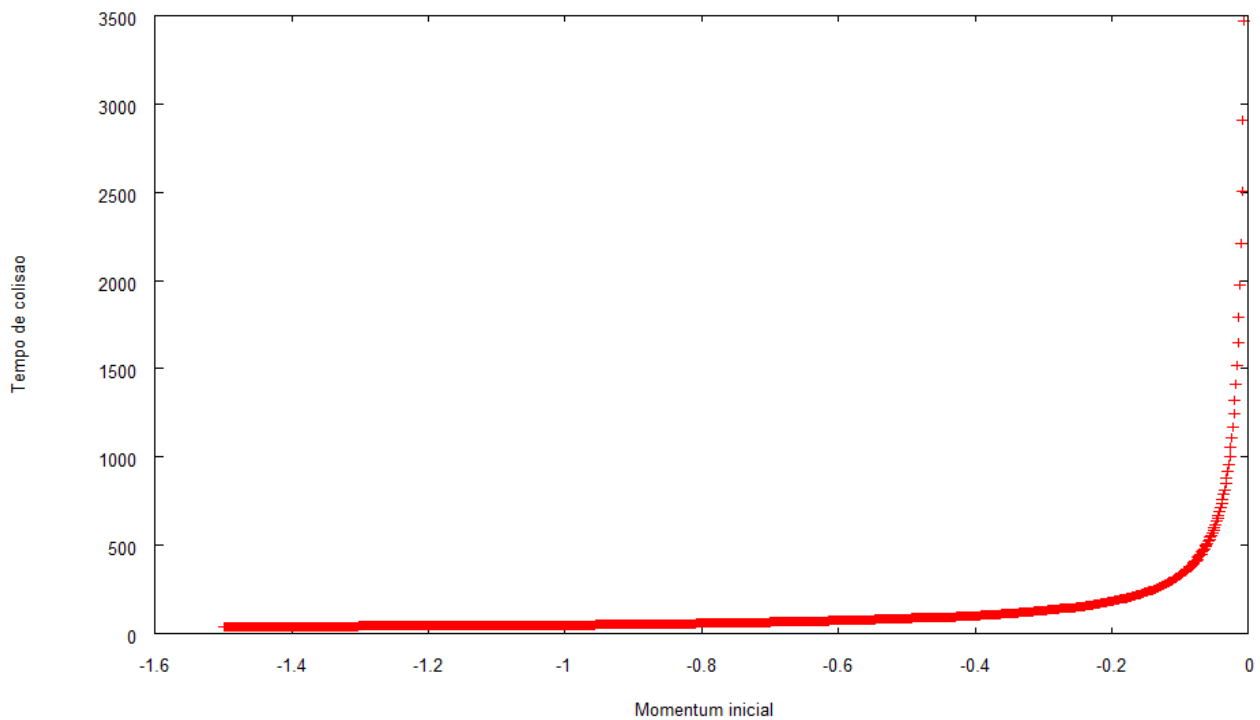
*Nonlinear Dynamics and Chaos* (Perseus, 1994) PNc. Strogatz S. H.

Ao abordar o comportamento do oscilador de Morse temos que destacar que as soluções clássicas deste apresentam comportamento caótico. Dessa forma neste capítulo evidenciaremos as marcas que o caos deixa presente no problema da fotoassociação.

Para realizarmos este estudo inicialmente posicionamos a partícula longe da região de interação com o potencial e o campo externo escolhido para esta análise foi:

$$\varepsilon(t) = E_0 \sin(\omega t)$$

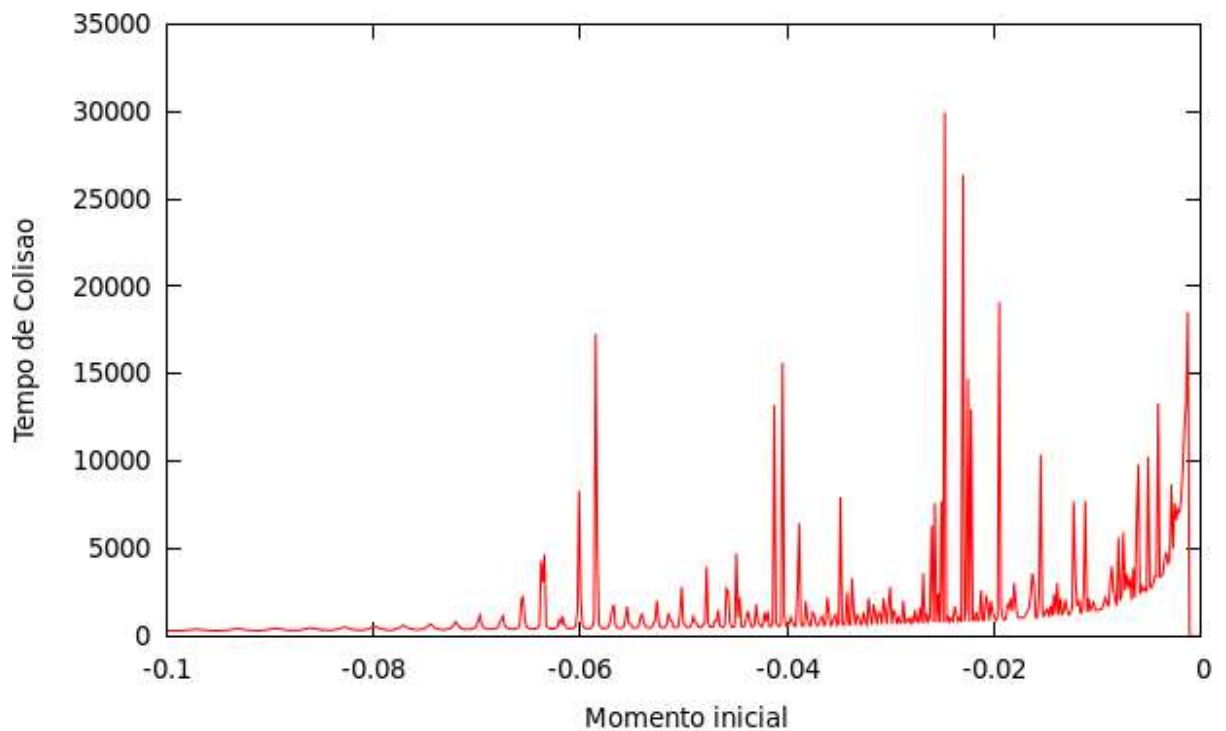
A primeiro momento fixamos uma amplitude nula e a cada simulação foi escolhido um momento linear diferente para a partícula. Após isso foi calculado o tempo necessário para que a partícula retorne ao ponto de partida após a colisão com o potencial. A este intervalo de tempo damos o nome de tempo de colisão ( $\tau_c$ ). [27,28]



**Figura 3.1-Tempo de colisão versus o momento inicial da partícula sem a ação do campo externo**

Podemos perceber através da análise da figura 3.1 que quando o valor do campo externo é nulo a representação gráfica é caracterizada por uma curva monotônica suave, e que quanto mais próximo de zero esta o valor do momento inicial maior é o valor do tempo de colisão.

Após isso foi realizada uma análise para valores de amplitude diferentes de zero e analisamos o comportamento do problema.



**Figura 3.2– Tempo de colisão em função do momento inicial para  $\omega=1.0$  e  $E_0=0.001$**

A figura 3.2 mostra o tempo de colisão para a partícula inicialmente em  $x=20$  e com momentos variando de -0.6 a -0.0, onde a frequência esta fixa em 1.0 e a amplitude fixada em 0.001. Observamos que o tempo de colisão possui diversos picos para certos momentos iniciais da partícula. Nesses picos, o tempo de colisão chega a ter varias ordens de magnitude maior do que o tempo de colisão da base da curva e isso se dá, pois o sistema possui sensibilidade às condições iniciais.

Também é possível observar que para valores de momento próximo a zero há um aumento no número de picos assim podemos evidenciar que para estes valores temos maiores chances de fotoassociar.

Após isso começamos uma análise dos parâmetros do campo externo, variando os valores da frequência e mantendo a amplitude constante com o valor de 0,001.

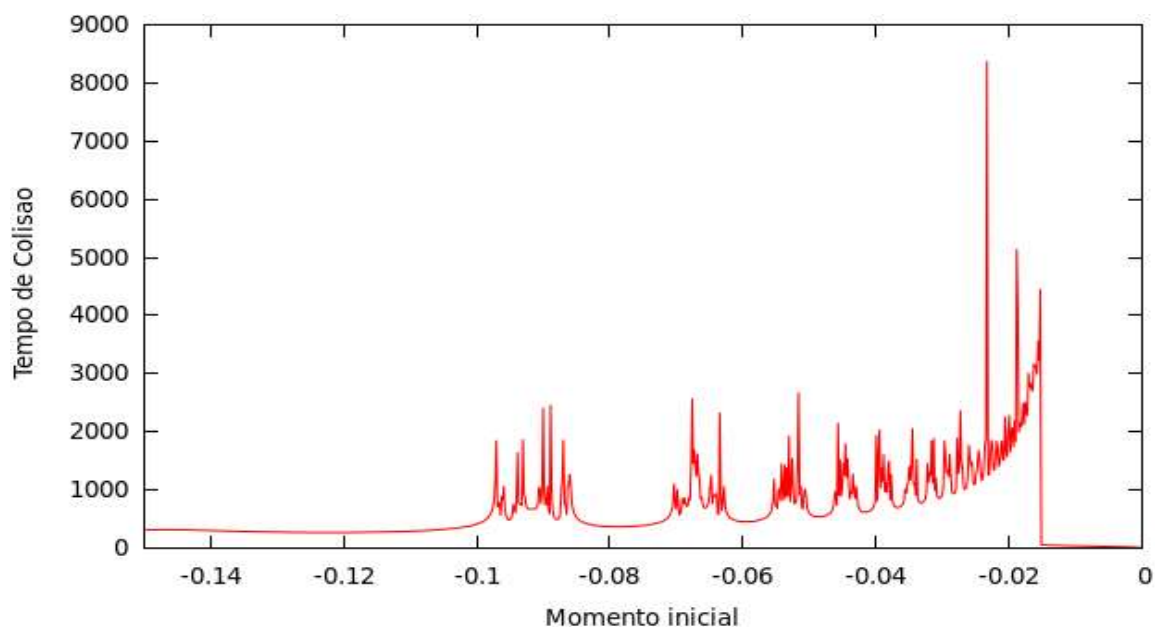


Figura 3.3– Tempo de colisão em função do momento inicial para  $\omega=0.08u_a$  e  $E_0=0.001$

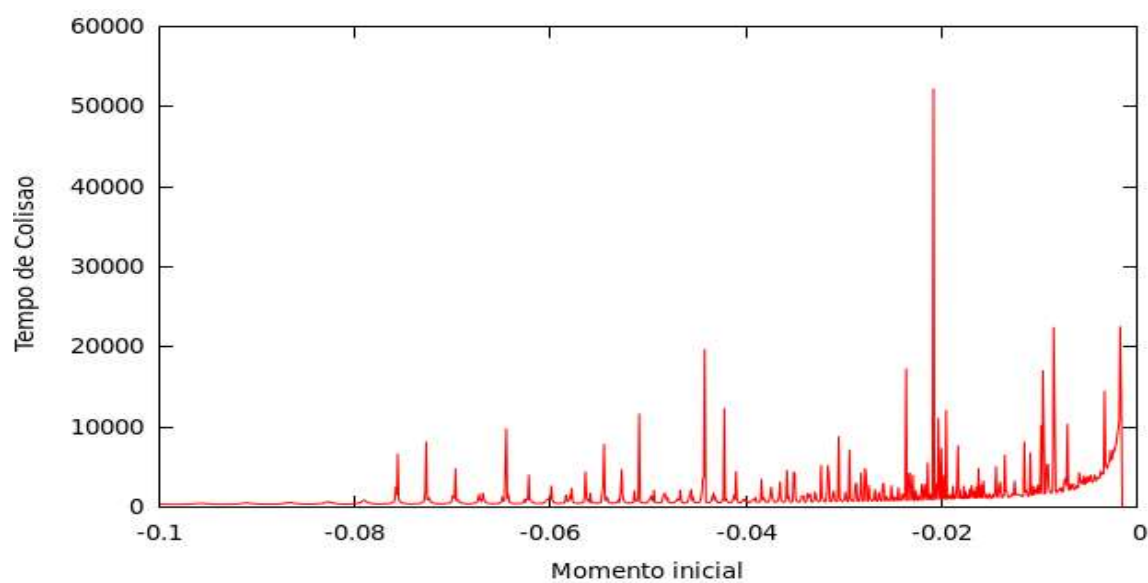
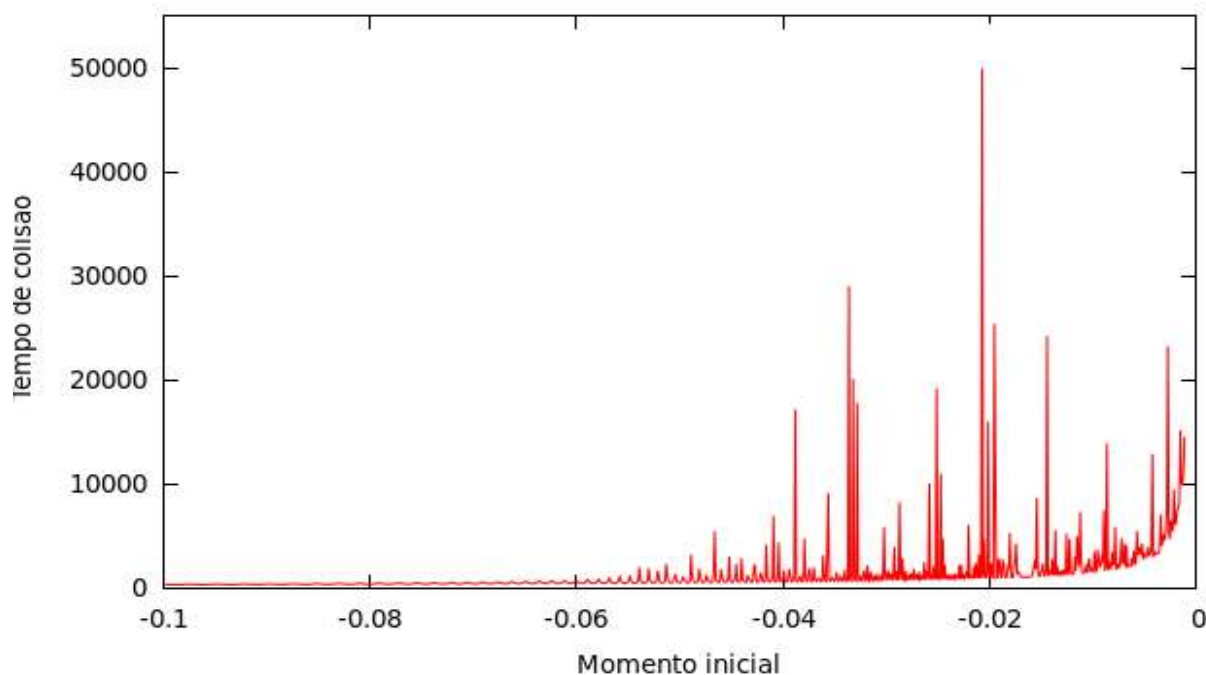


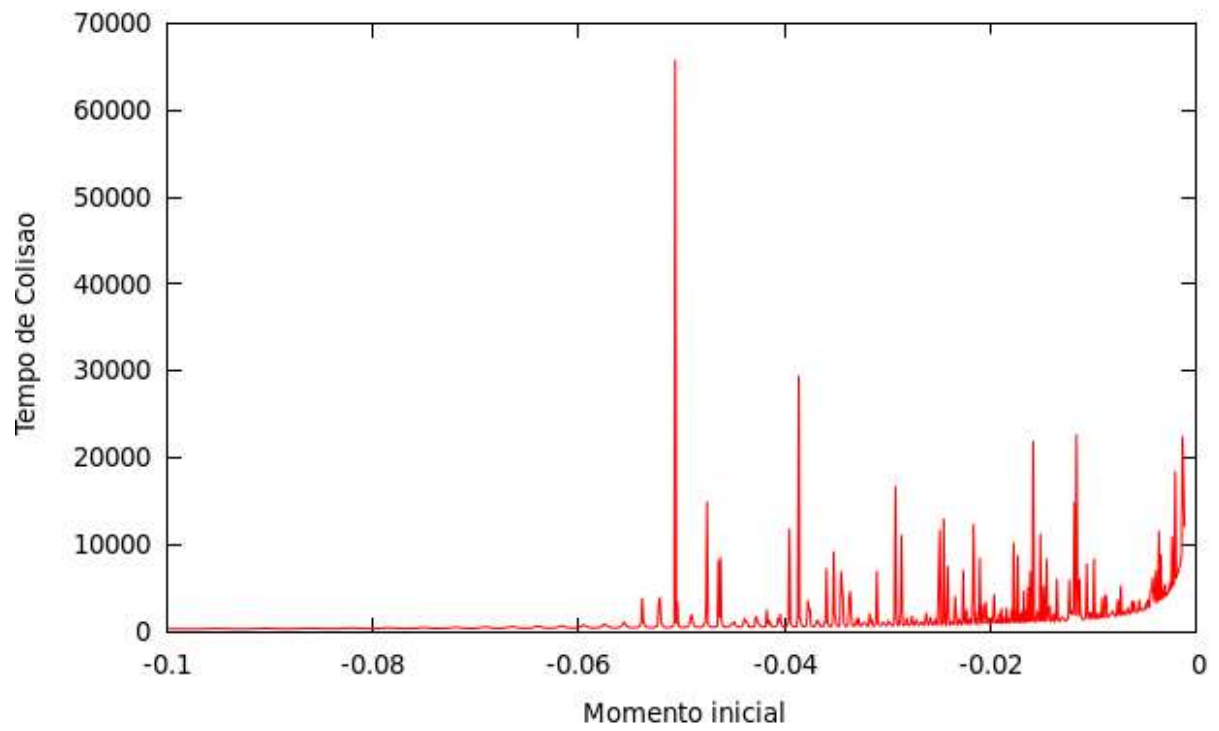
Figura 3.4– Tempo de colisão em função do momento inicial para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.001$



**Figura 3.5 – Tempo de colisão em função do momento inicial para  $\omega=1.5$  e  $E_0=0.001$**

Através da comparação das figuras 3.3, 3.4 e 3.5 conseguimos verificar que o comportamento geral do gráfico não se altera para diversos valores de momentos e que a diferença consiste nos máximos valores de tempo de colisão, ou seja, no tempo que a partícula permaneceu confinada no poço. Desse modo definimos como melhor valor de frequência é 0.8, pois observando as figuras 3.3, 3.4 e 3.5 foi a que conseguimos evidenciar uma quantidade maior de picos e um maior valor de tempo de colisão.

Após a comparação dos valores da frequência começamos uma análise a respeito da amplitude promovendo a sua variação e fixando a frequência em 0.8 e assim obtivemos os gráficos abaixo, figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9.



**Figura 3.6 – Tempo de colisão em função do momento inicial para  $E_0=0.0005$  e  $\omega=0.8$**

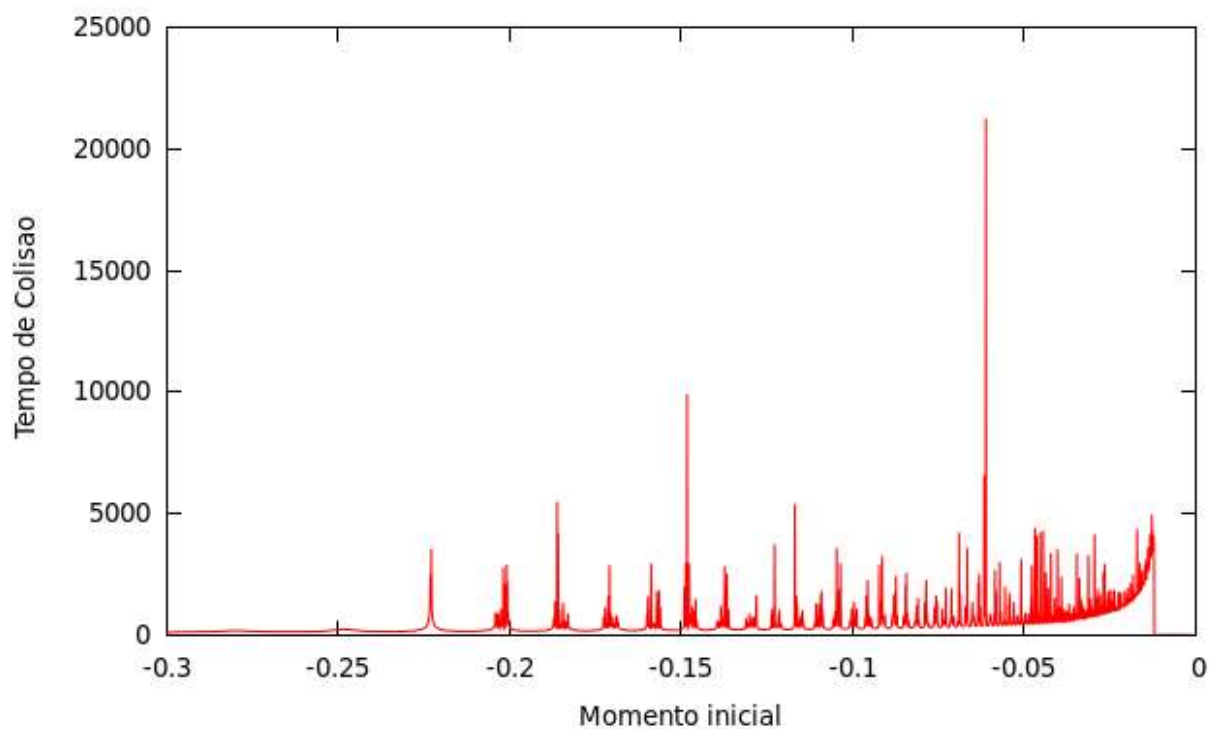


Figura 3.7 – Tempo de colisão em função do momento inicial para  $E_0 = 0.008$  e  $\omega = 0.8$

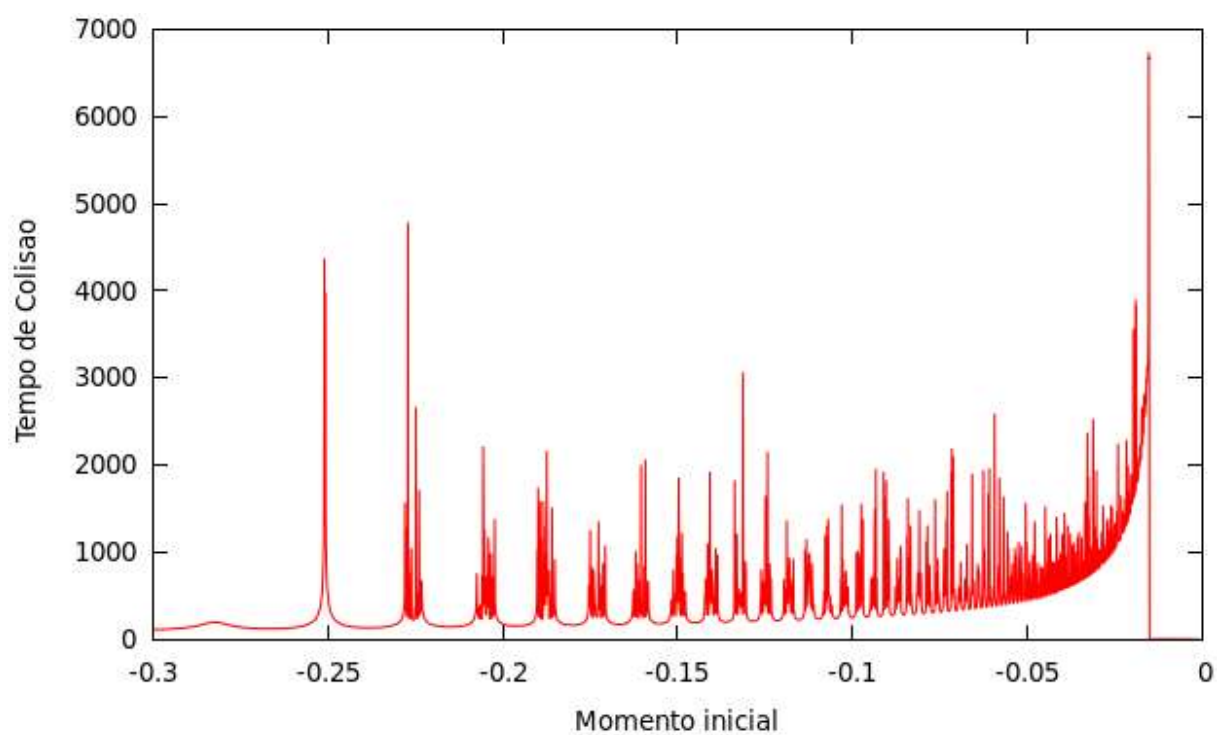
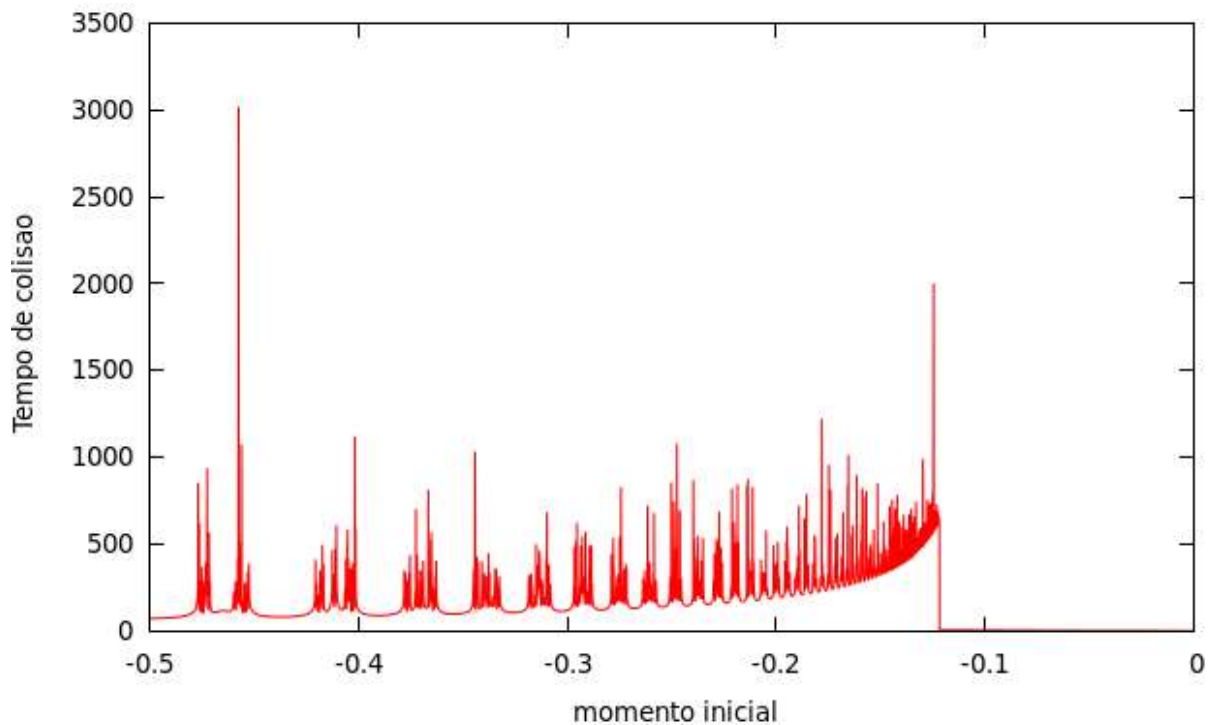


Figura 3.8 – Tempo de colisão em função do momento inicial para  $E_0 = 0.01$  e  $\omega = 0.8$



**Figura 3.9 – Tempo de colisão em função do momento inicial para  $E_0 = 0.08$  e  $\omega=0.8$**

Conseguimos verificar que altos valores de amplitude fazem com que apareça um maior número de picos, mas também faz com que eles tenham uma magnitude menor, ou seja, mais partículas entram no poço, mas permanecem lá por um período de tempo pequeno.

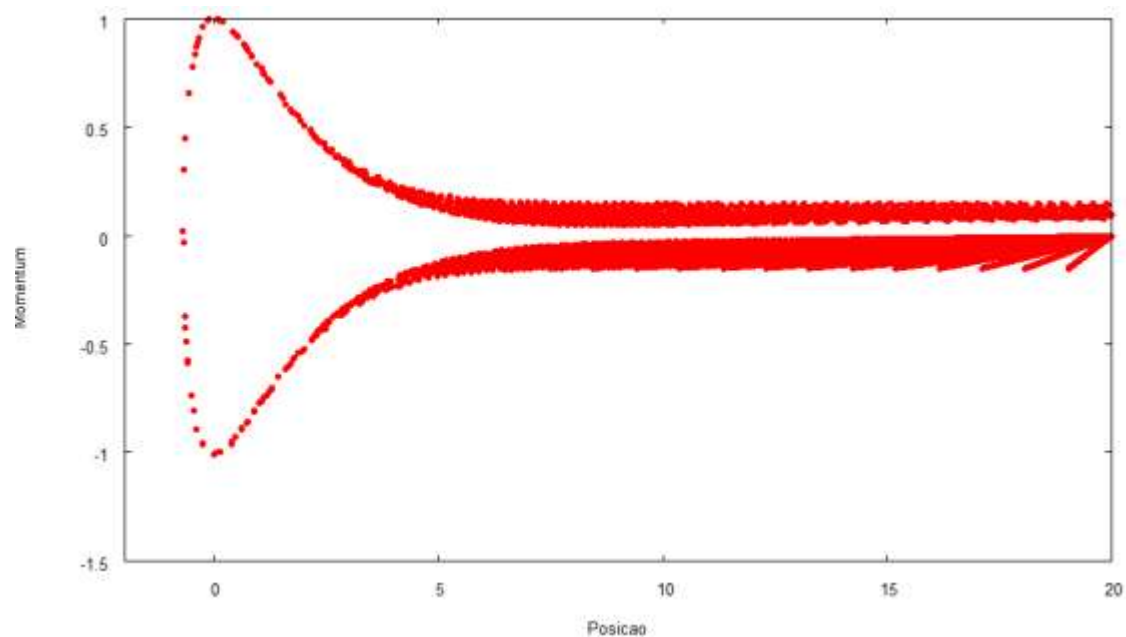
É possível notar que a figura 3.9 possui uma queda brusca e o tempo de colisão cai a zero quando o valor do momento inicial se aproxima de zero e isso se deve ao fato de que a amplitude do campo externo é grande e o valor do momento inicial é muito pequeno e dessa forma a partícula não tem chance de ir em direção ao poço potencial e acaba indo no sentido contrário, ou seja, o campo é forte o suficiente para mudar a direção da trajetória da partícula logo no início da evolução. Isso fica claro quando comparamos as figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, pois o valor do tempo de colisão vai a zero cada vez num valor de momento mais distante de zero, mas que possui um valor de amplitude maior.

Desse modo escolhemos valores para  $E_0$  e  $\omega$  que apresentam um razoável número de picos e um intervalo de tempo considerável dentro do poço, pois dessa forma

há mais chances de que a probabilidade de fotoassociação aumente e esses valores foram selecionados para que fosse possível traçar os mapas estroboscópicos.

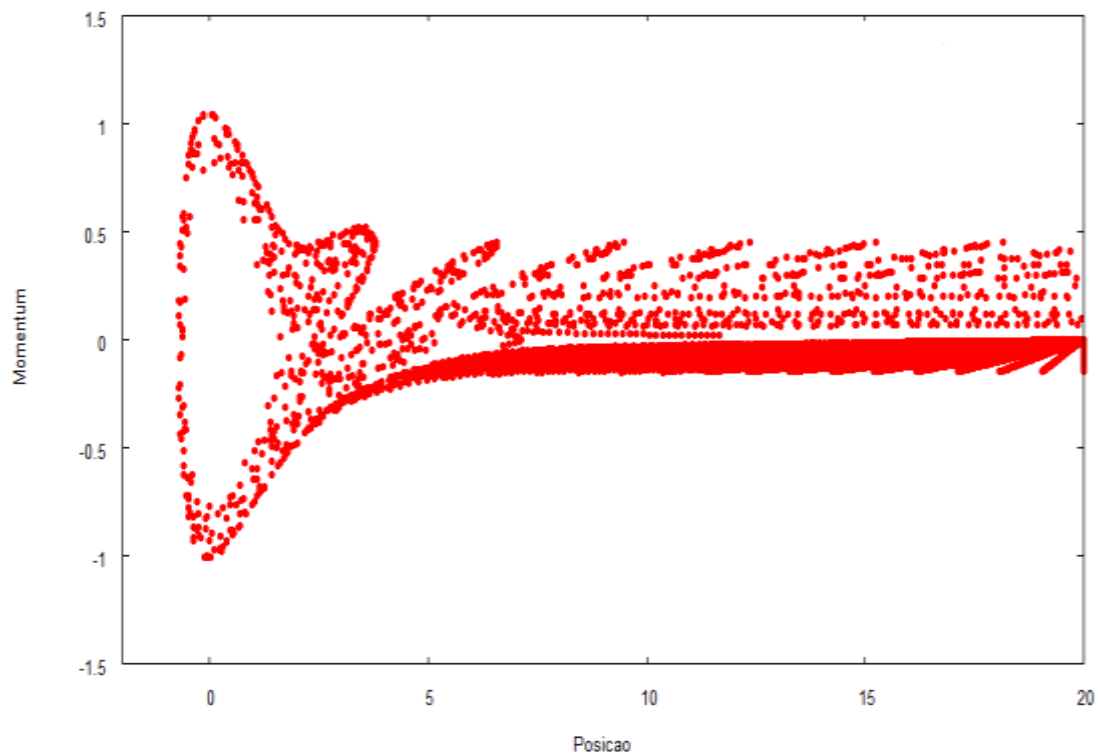
A análise do tempo de colisão versus momento inicial revela uma grande sensibilidade do sistema às condições iniciais. Foi possível verificar que pequenas variações no momento inicial da partícula podem causar mudanças de mais de uma ordem de magnitude no tempo de colisão com o potencial. Esse fato evidencia a existência de caos no processo de espalhamento.

Os mapas estroboscópicos para quando desligamos o pulso de laser evidencia o comportamento ordenado de uma partícula para certos valores de momento em função de certos valores de posição, figura 3.10.



**Figura 3.10 – Seção de Poincaré para a Hamiltoniana sem a ação do campo externo**

Feito isso traçamos o espaço de fase para o mesmo intervalo de momento, contudo neste caso o laser permanecerá ligado durante todo o percurso da partícula, figura 3.11.



**Figura 3.11- Sessão de Poincaré para a partícula sob a ação do campo externo para  $\omega=1.0$  e  $E_0=0.001$**

Conseguimos evidenciar que o pulso de laser ligado causa perturbações na trajetória da partícula (figura 3.11), e que apresenta algumas cristas onde estas são justificadas devido estar próximo a região limiar, ou seja, próximo de zero.

Analisando as figuras 3.10 e 3.11 pode ser notada certa semelhança e a partir disso podemos notar o comportamento caótico que o campo externo gerou no sistema.

Como foi mencionado anteriormente o sistema possui sensibilidade às condições iniciais, isso é uma evidência de que há marcas de caos no problema. Para comprovar que o sistema é caótico foram feitas algumas sessões de Poincaré utilizando variáveis distintas. Nas figuras 3.13, 3.15, 3.16 e 3.18 foi verificado como a variável posição se comporta em função do momento já para 3.12, 3.14, 3.17 e 3.19 foi evidenciado o comportamento da variável ação em função da variável ângulo.

Inicialmente fixamos o valor da amplitude e analisamos o comportamento para alguns valores distintos de frequência, isso pode ser observado nas figuras 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15.

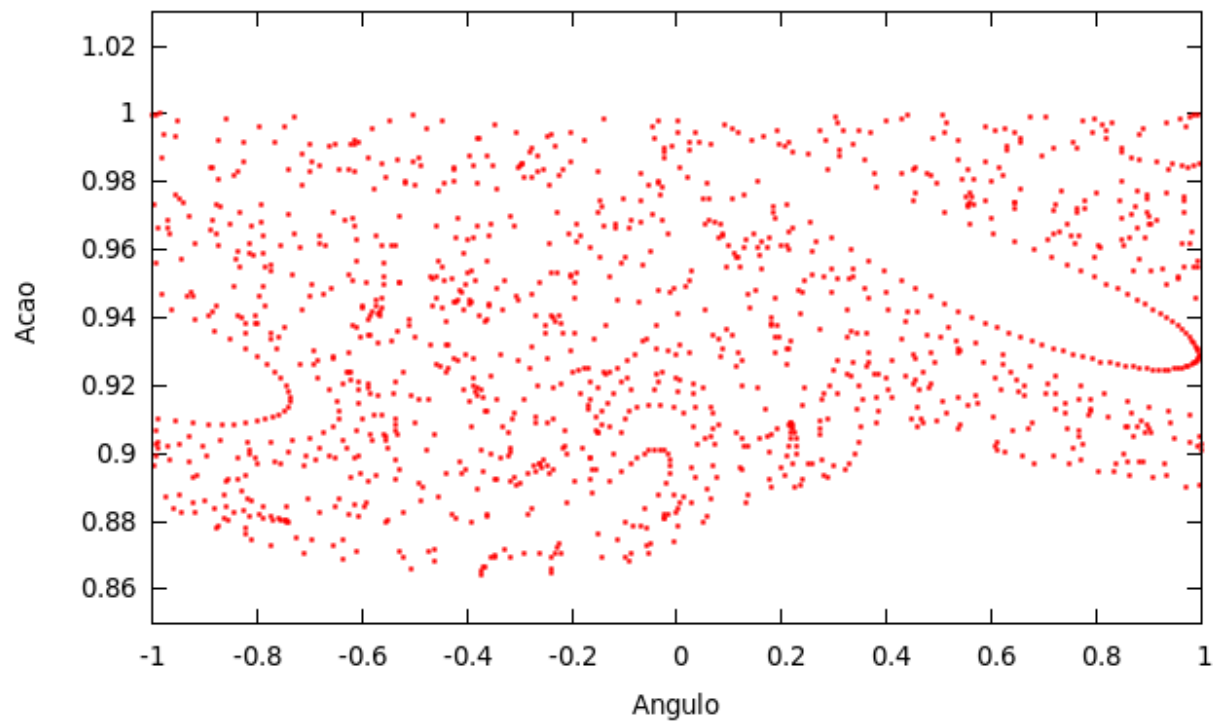


Figura 3.12-Mapa estroboscópico para  $\omega=0.08$  e  $E_0=0.001$

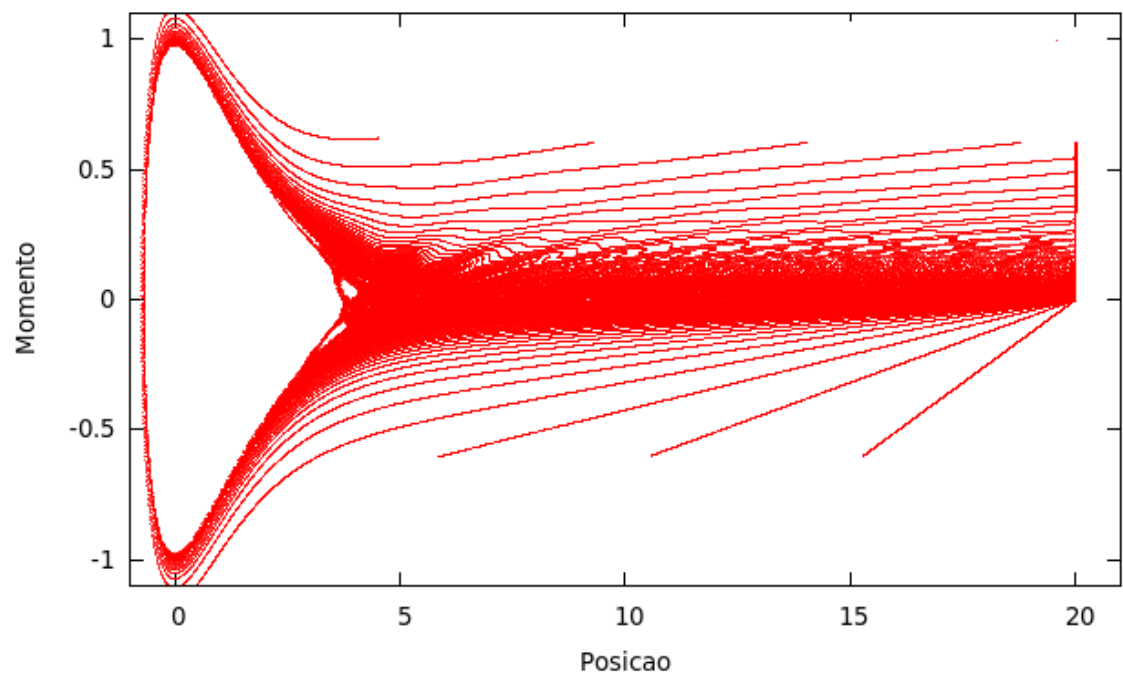


Figura 3.13 - Seção de Poincaré para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.001$

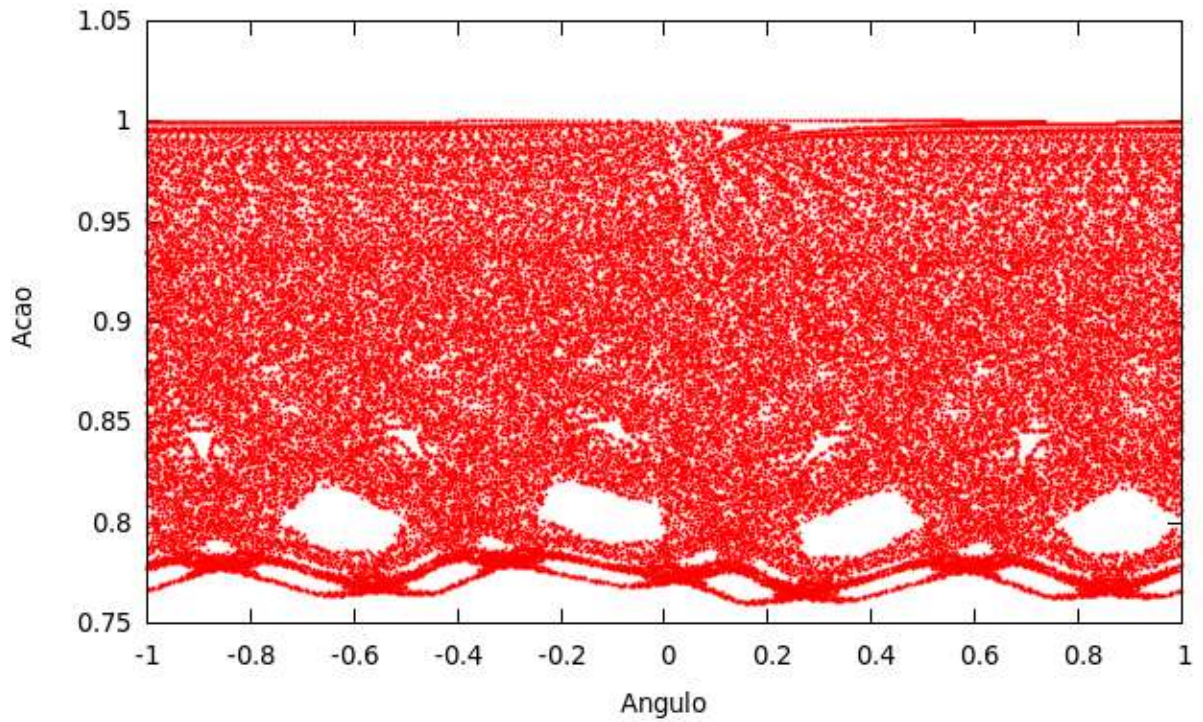


Figura 3.14-Mapa estroboscópico para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.001$

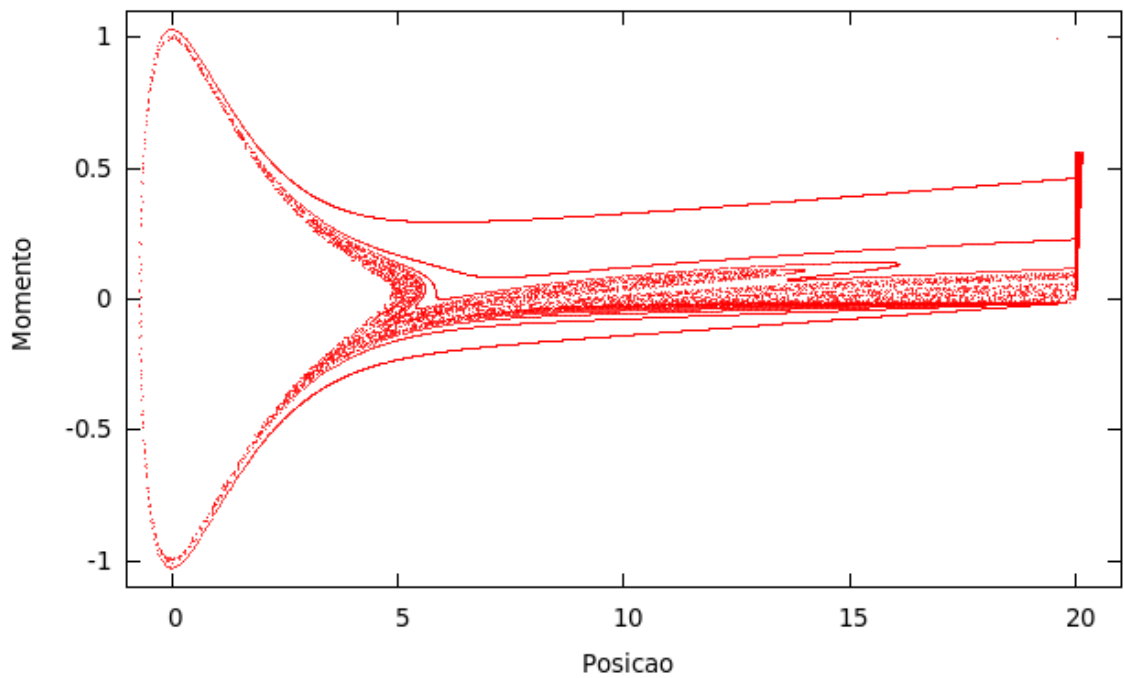


Figura 3.15- Seção de Poincaré para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.001$

Após isso fixamos a frequência e verificamos os mapas para alguns valores de amplitude e isso pode ser observado nas figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19.

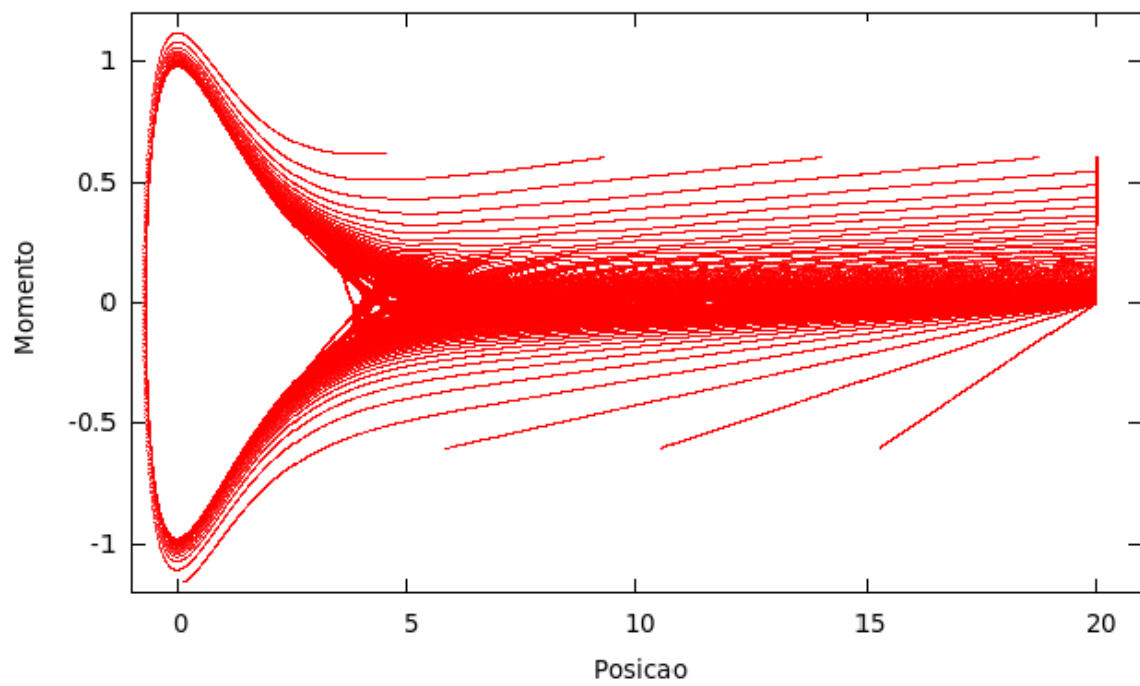


Figura 3.16-Seção de Poincaré para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.0005$

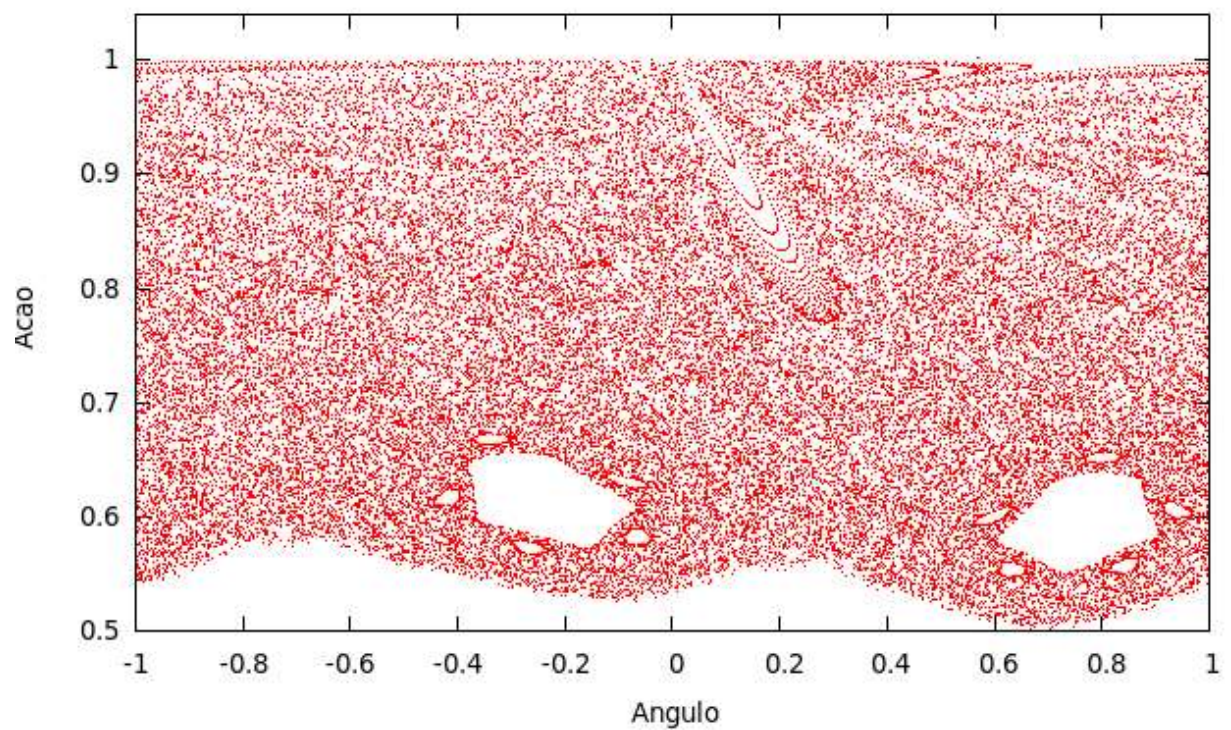
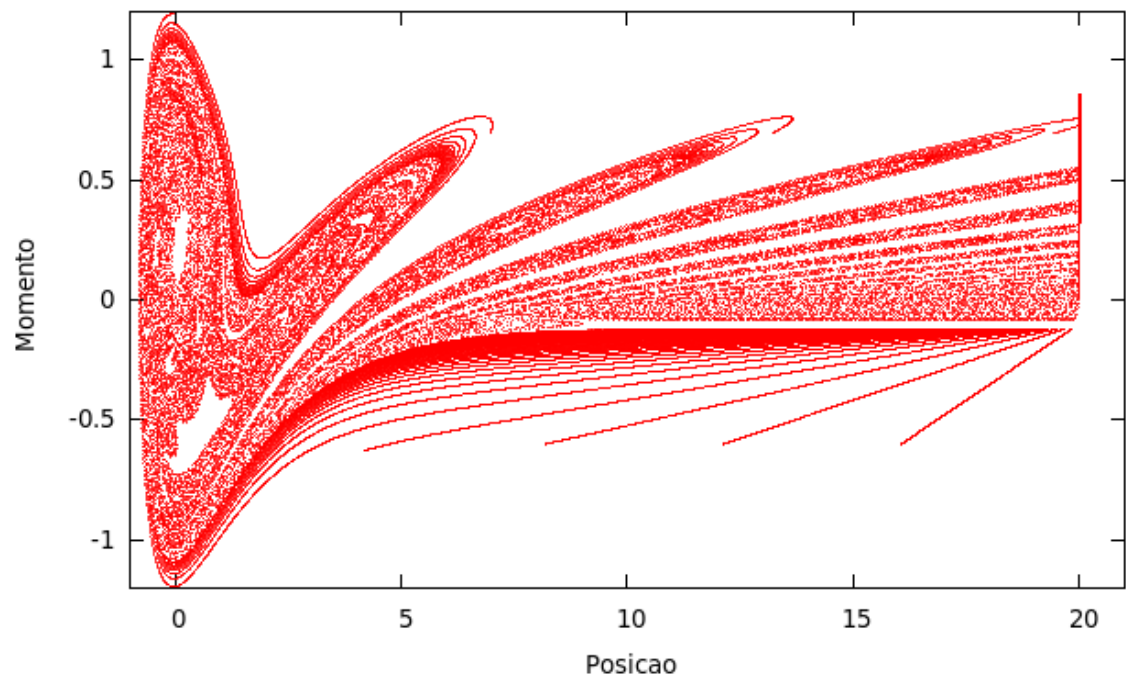
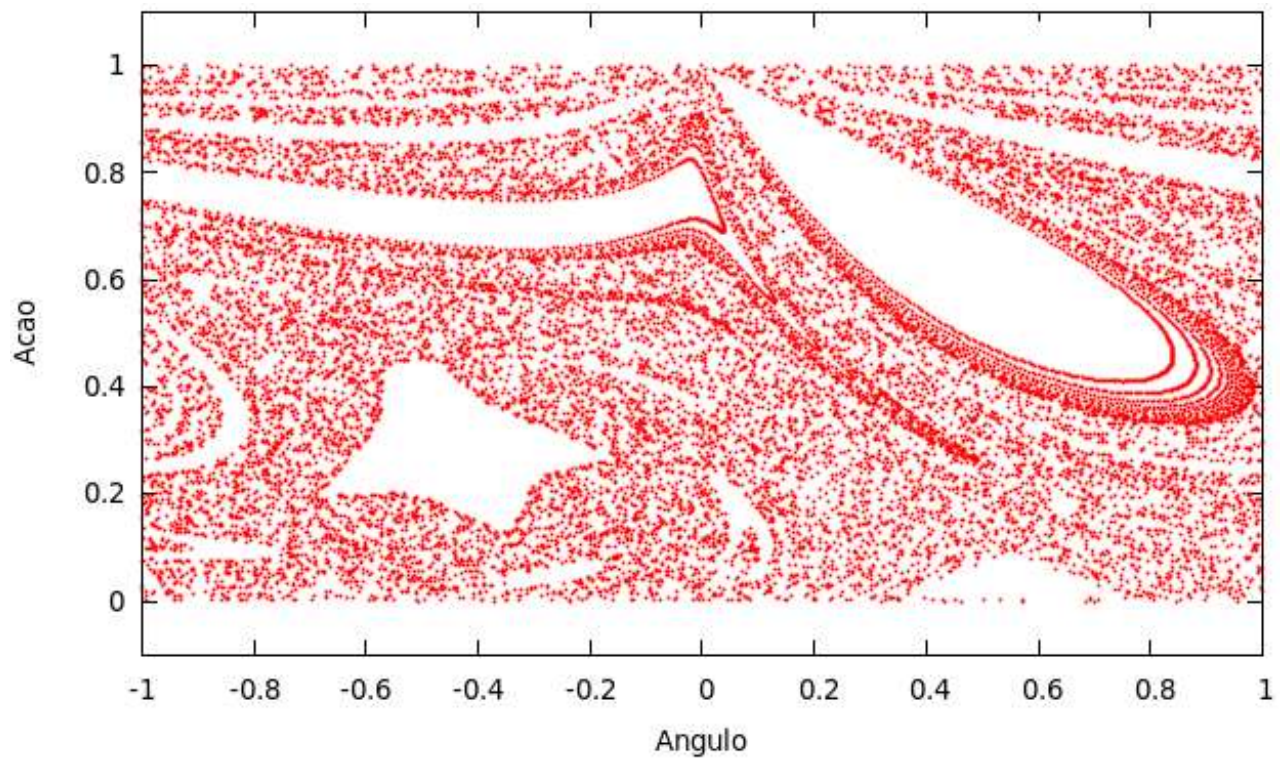


Figura 3.17-Mapa estroboscópico para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.0005$



**Figura 3.18-Seção de Poincaré para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.08$**



**Figura 3.19- Mapa estroboscópico para  $\omega=0.8$  e  $E_0=0.08$**

Analisando os gráficos conseguimos verificar que quando a amplitude está fixa em 0.001 e variamos a frequência de  $\omega=0.08$  para  $\omega=0.8$  notamos que quanto menor o valor da frequência menor a profundidade que as partículas alcançam no poço. Pode-se

verificar através da equação 2.94 que para o menor valor de ação  $E = -\frac{1}{2}$  (valor da energia em torno do ponto de oscilação). Ou seja, quanto mais próximo de zero está o valor de ação, mais próximo a partícula se encontra da posição de equilíbrio e isso fica evidente quando comparamos os valores da ação nas figuras 3.12 e 3.14. Buscando a conexão com os gráficos em função do tempo de colisão é possível notar nas figuras 3.3 e 3.4 que quanto maior o valor da frequência maior a magnitude dos picos ou seja maior o tempo que a partícula permanece no poço. Também pode ser notado que o maior valor da ação gira em torno de 0.8 e há o surgimento das ilhas de ressonância que são resultado da ressonância entre o campo externo e as frequências naturais do sistema. Conclui-se então que as partículas ficam confinadas nessa região e não conseguem ultrapassar essa barreira.

Já para o segundo caso que é quando fixamos a frequência e variamos a amplitude percebemos que quanto maior seu valor maior o número de picos mas o tempo que elas permanecem confinados é menor isso pode ser verificado analisando as figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9. Já quando fazemos uma correspondência aos mapas estroboscópicos podemos perceber que a variação da amplitude influencia significativamente para que as partículas cheguem ao fundo do poço e isso fica evidenciado quando analisarmos nas figuras 3.17 e 3.19 sendo que na figura 2.19 verificamos que o menor valor de ação é 0 e isso significa que elas atingiram o fundo do poço. É interessante mostrar também que a figura 3.20 que surge através de um zoom da figura 3.3 o aspecto dessa imagem sugere a presença de uma estrutura fractal.

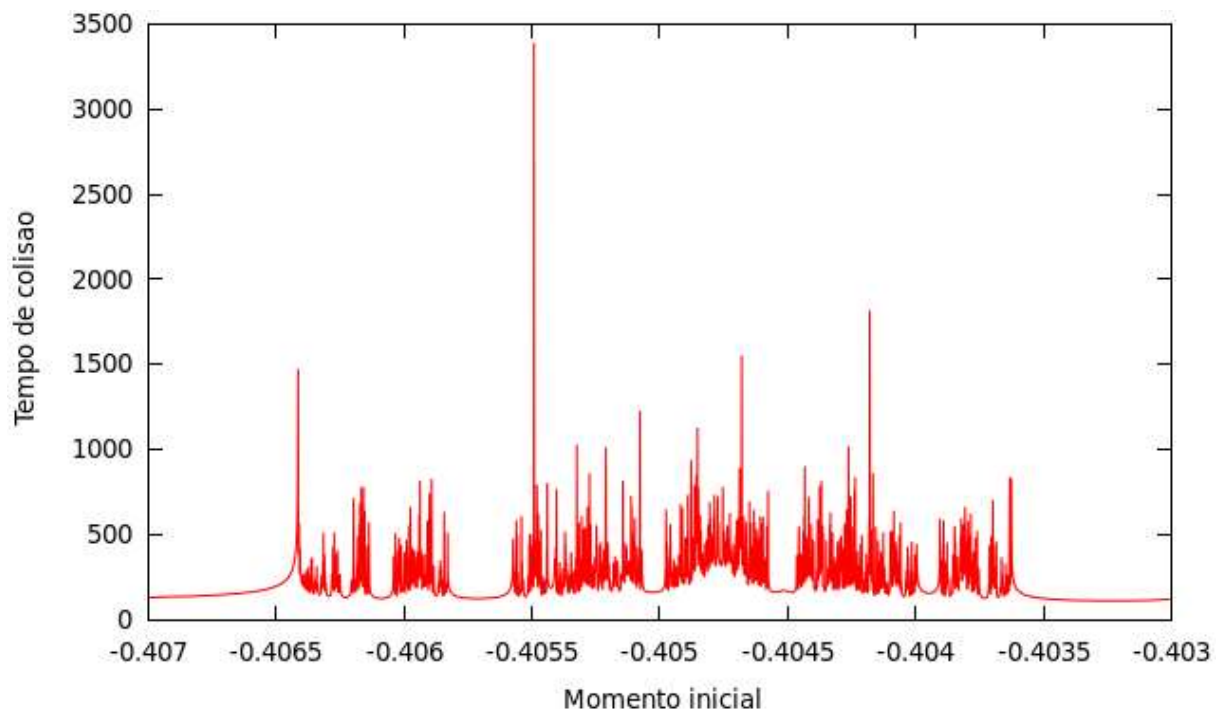


Figura 3.20 – Tempo de colisão em função do momento inicial para  $\omega=0.8u_a$  e  $E_0=0.08u_a$

# CAPÍTULO 4

## CONTROLE COM PULSO DE FORMA FIXA

Nesse capítulo, escolhemos formas funcionais para o campo elétrico oscilante, chamamos de pulso de forma fixa, que dependem de alguns parâmetros de controle. Investigamos a Probabilidade de Fotoassociação em função dos diversos parâmetros de controle.

### **4.1 Condições iniciais**

Nesta parte do trabalho as condições iniciais foram distribuídas em forma de um pacote de onda gaussiana isso a fim de facilitar as comparações clássico-quânticas.

No instante  $t=0$ , um pacote de onda representando uma partícula que irá colidir com o potencial pode ser escrito como:

$$\psi(r) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\beta(r-r_0)^2 + \frac{ip_0(r-r_0)}{\hbar}}, \quad (4.01)$$

onde  $r_0$  e  $p_0$  são respectivamente a posição e o momento inicial e  $\beta$  indica a largura do pacote de onda.

Normalizando esta função de onda obtivemos a função distribuição gaussiana

$$\rho(r_i, p_i) = \frac{1}{4\pi\hbar} e^{-\frac{\beta}{2}(r_i-r_0)^2 + \frac{(p_i-p_0)^2}{8\beta\hbar^2}}, \quad (4.02)$$

tomando

$$y = \sqrt{\frac{\beta}{2}} (r_i - r_0), \quad (4.03)$$

$$z = \frac{(p_i - p_0)}{\sqrt{8\beta\hbar^2}}, \quad (4.04)$$

dessa forma

$$\tilde{p}(y, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(y^2+z^2)}. \quad (4.05)$$

Definindo  $y$  e  $z$  em coordenadas polares

$$y = r \cos(\theta) \text{ e } z = r \sin(\theta), \quad (4.06)$$

e introduzindo duas novas variáveis

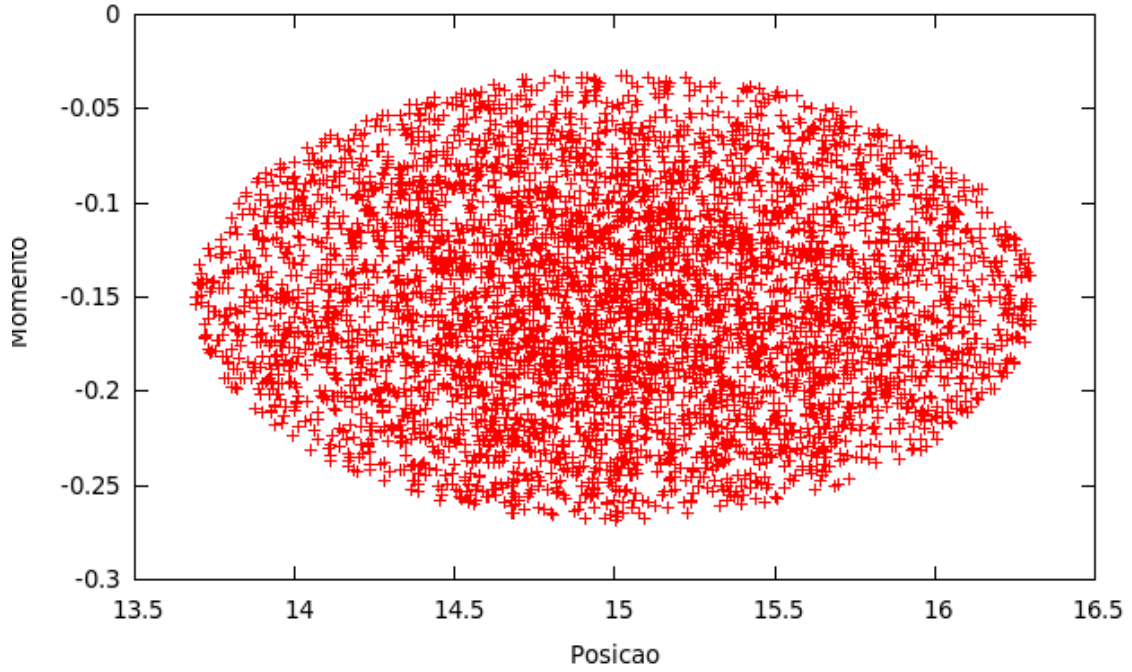
$$\eta = \frac{\theta}{2\pi} \text{ e } \xi = 2 \int_0^r R e^{-R^2} dR = 1 - e^{-r^2}, \quad (4.07)$$

que resultam em

$$r = \sqrt{-\ln(1 - \xi)} \text{ e } \theta = 2\pi\eta. \quad (4.08)$$

Um grande número de pares de  $\xi_i$  e  $\eta_i$  são escolhidos desde que  $\eta$  e  $\xi$  estejam distribuídos entre 0 e 1 o que resulta em  $\theta_i$  distribuídos entre 0 e  $2\pi$ .

A figura 4.1 representa como as partículas estão agrupadas inicialmente.



**Figure 4.1-Distribuição das condições iniciais**

## 4.2 Pulsos bicromático

Escolhemos uma forma de pulso que pudesse ser reproduzida em laboratório. Neste caso escolhemos um pulso de laser que possui frequência  $\omega$  e  $2\omega$  afim de comparar como a Probabilidade de Fotoassociação se comportaria em função da variação dos parâmetros deste campo.

$$\varepsilon(t) = f(t)[\sin(\omega t) + \lambda \sin(2\omega + \phi)], \quad (4.09)$$

onde  $\lambda$  fornece a relação entre as amplitudes das duas frequências e  $\phi$  é a fase relativa.

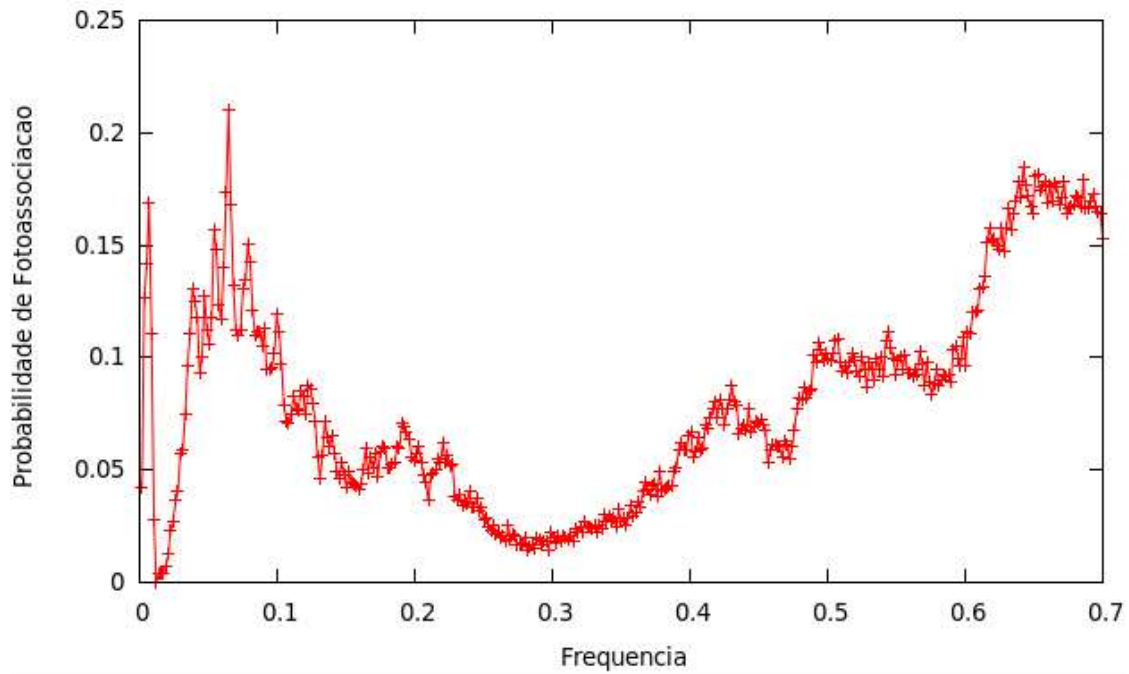
$$f(t) = \begin{cases} V, & \text{se } 0 < t < t_{max} \\ 0, & \text{para outros valores de } t \end{cases}$$

Testamos o modelo para o momentos de dipolo do HF ( $\mu_r = qre^{-\xi r^4}$ )

### 4.2.1 Resultados

Para testarmos essa técnica de controle os parâmetros escolhidos são aqueles do fluoreto de Hidrogênio (HF), feita a partir [Guldborg e Billing, 1992]. Em unidades atômicas, a massa reduzida  $m_r = 1732au$  e os parâmetros de Morse que são  $D_e = 0.2101au$ ,  $\alpha = 1.22au$  e  $x_0 = 1.75au$  e para estes parâmetros a frequência de pequenas oscilações é  $\omega_0 = 0.019au$ . Os parâmetros para o momento de dipolo  $q = 0.4541au$  e  $\xi = 0.064au$ . Assim para produzir os gráficos seguintes usamos um número total de trajetórias igual a 5000 ( $N_{traj} = 5000$ ) e fixamos o valor inicial de posição e momento onde  $r_0 = 14.05$  e  $p_0 = -1.75au$  respectivamente [29].

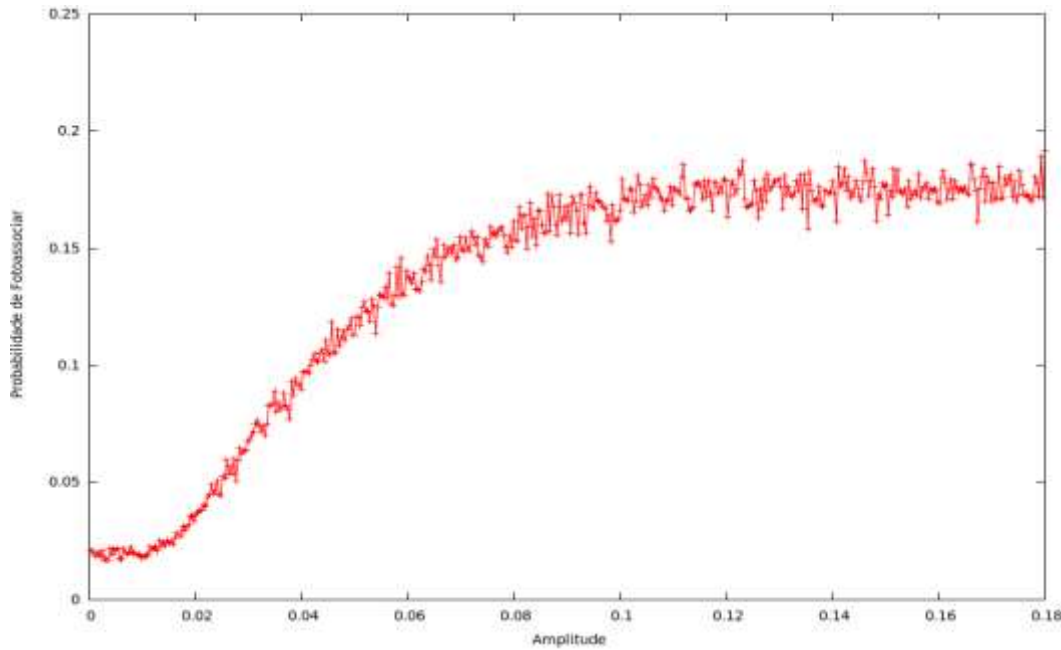
Na figura 4.2 mostramos a probabilidade de Fotoassociação em função de frequência para o campo externo.



**Figura 4.2- Probabilidade de Fotoassociar em função da frequência para quando  $\lambda=0$   $V=0,074$ .**

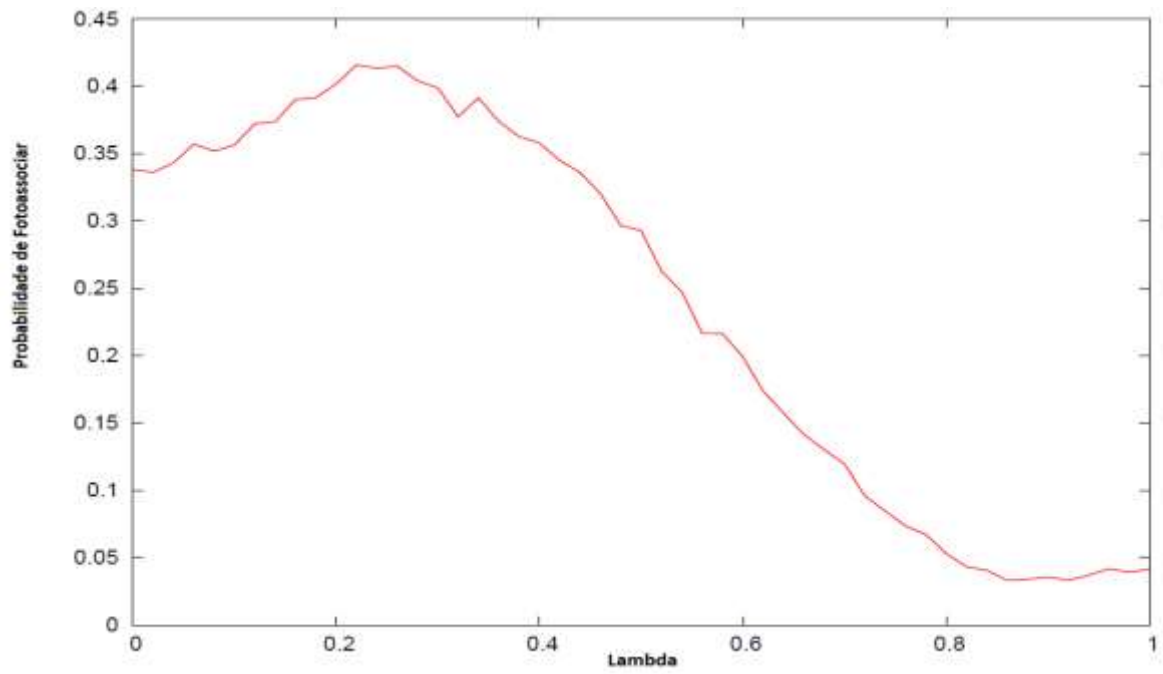
Já na figura 4.3 verificamos como a probabilidade de fotoassociação se comporta em função da amplitude do campo externo podemos notar que fora as

pequenas oscilações a probabilidade de fotoassociação cresce com a amplitude para  $V = 0.02$  e  $V = 0.01$ , para amplitudes maiores há uma saturação da probabilidade de fotoassociação que fica em torno do valor de 0.18. Esse mesmo comportamento pode ser verificado nas figuras 4.2, 4.4 e 4.5.

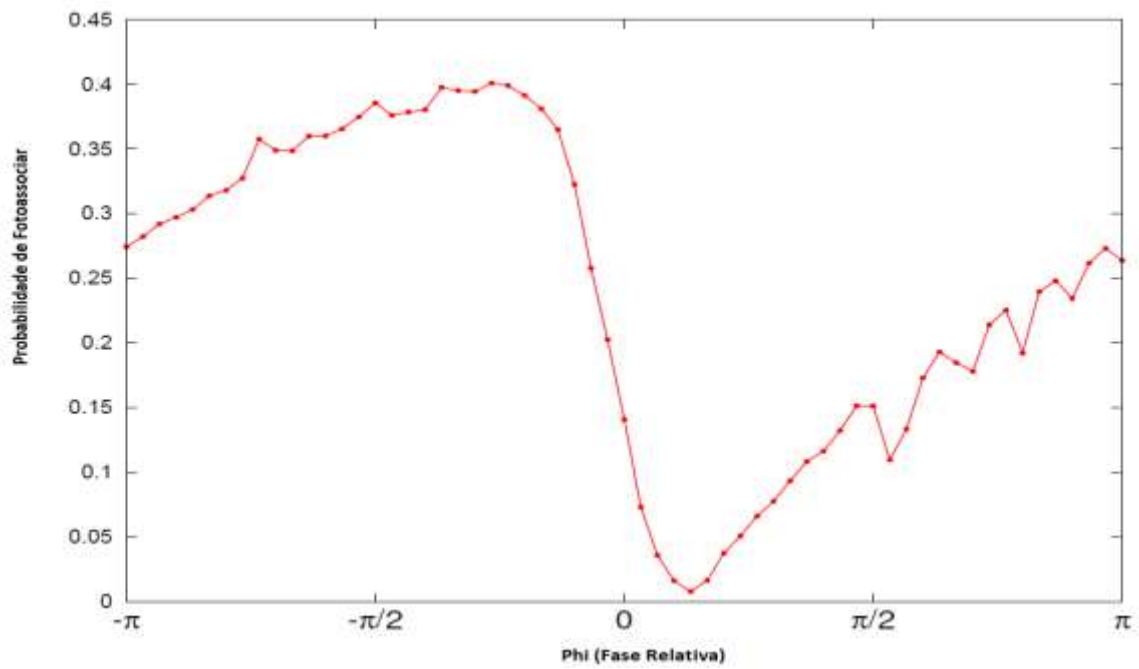


**Figura 4.3- Probabilidade de Fotoassociação em função da Amplitude para quando  $\lambda=0$ ,  $\omega=0.65\omega_0$**

Como no pulso bicromático o campo externo depende de quatro parâmetros, verificamos também como a probabilidade de fotoassociação se comporta em função de  $\lambda$  e em função da fase relativa  $\phi$  e isso pode ser verificado na figura 4.4 e 4.5 respectivamente.



**Figura 4.4- Probabilidade de Fotoassociar em função de lambda para quando  $\omega=0.65\omega_0$ ,  $V=0.14u_a$**



**Figura 4.5- Probabilidade de Fotoassociar em função de  $\phi$  para quando  $\omega=0.65\omega_0$ ,  $F=0.14u_a$ ,  $\lambda=0.23u_a$ .**

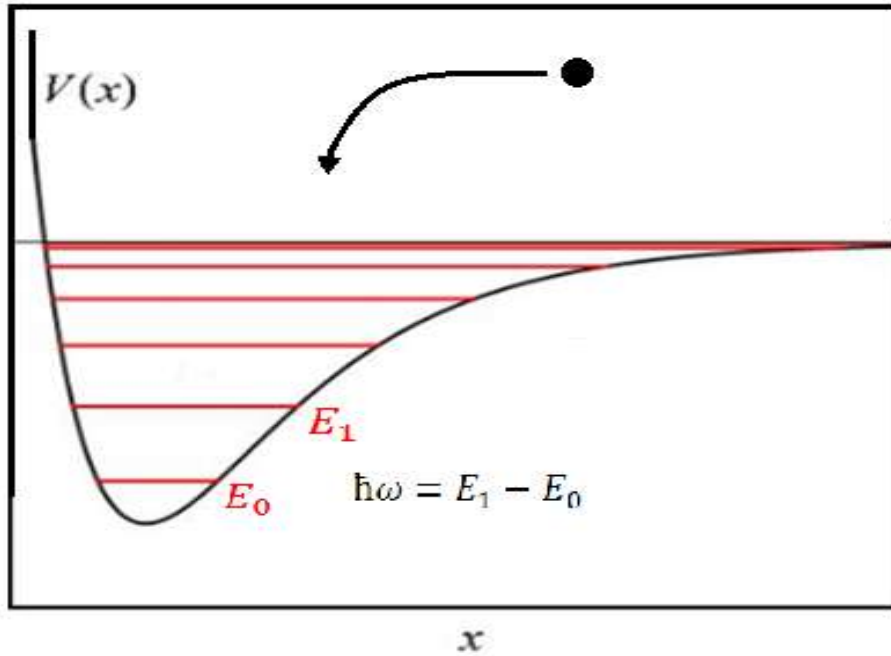
### ***4.3 Pulsos de Frequência Modulada (Chirped Pulse)***

Esta técnica de consiste em uma modelagem do campo elétrico onde o pulso pode fazer com que a molécula deixe o estado excitado indo assim a baixos níveis vibracionais, ou seja, o campo elétrico é modulado.

O que é um campo elétrico modulado? Consiste em um campo na qual a frequência se altera no tempo, esse tipo de campo foi muito utilizado no estudo da fotodissociação, isso porque, um pulso de frequência modulada pode dissociar uma molécula com maior probabilidade (com maior facilidade) do que um pulso de frequência fixa com a mesma amplitude. Isso por sua vez, deve-se ao fato do espaçamento entre os níveis de energia vizinhos do potencial de Morse e vai diminuindo conforme o oscilador ganha energia.

Assim para manter a frequência do campo externo sempre em ressonância com a frequência de transição dos níveis fazendo com que o sistema transicione entre esses estados é necessário que a frequência do campo diminua com o tempo. Já no problema da fotoassociação as transições tem que seguir na ordem inversa e a frequência tem que aumentar com o tempo.

No caso clássico também temos uma situação análoga, pois a frequência natural de oscilação do potencial de Morse depende da energia  $\omega(I) = 1 - I = \sqrt{2|E|}$ . Assim para que o campo permaneça próximo da ressonância conforme a energia do oscilador cai, deve-se aumentar a frequência gradativamente.



**Figura 4.8- Ilustração da partícula indo para os estados discretos**

A forma do pulso é definida como

$$\varepsilon(t) = V \sin(\Omega(t)t), \quad (4.10)$$

onde escolhemos uma modulação linear para a frequência do campo:

$$\Omega(t) = \omega + \frac{\gamma t}{2}. \quad (4.11)$$

Calculando a taxa de variação da frequência no tempo temos:

$$\frac{d}{dt}\Omega(t) = \frac{\gamma}{2}. \quad (4.12)$$

Para a técnica do Chirped pulse foi utilizado o momento de dipolo do fluoreto de hidrogênio.

#### 4.3.1 Resultados

Do mesmo modo que no pulso bicromático os parâmetros utilizados foram o do fluoreto de hidrogênio, também foram realizados os testes com o número total de 5000 trajetórias. Dessa forma realizamos uma análise para verificar o comportamento da Probabilidade de Fotoassociação em função dos parâmetros do campo externo. Na figura 4.9 mostramos como a Probabilidade de Fotoassociação se comporta em função da frequência para  $\gamma = 0$  e  $V = 0.05$ .

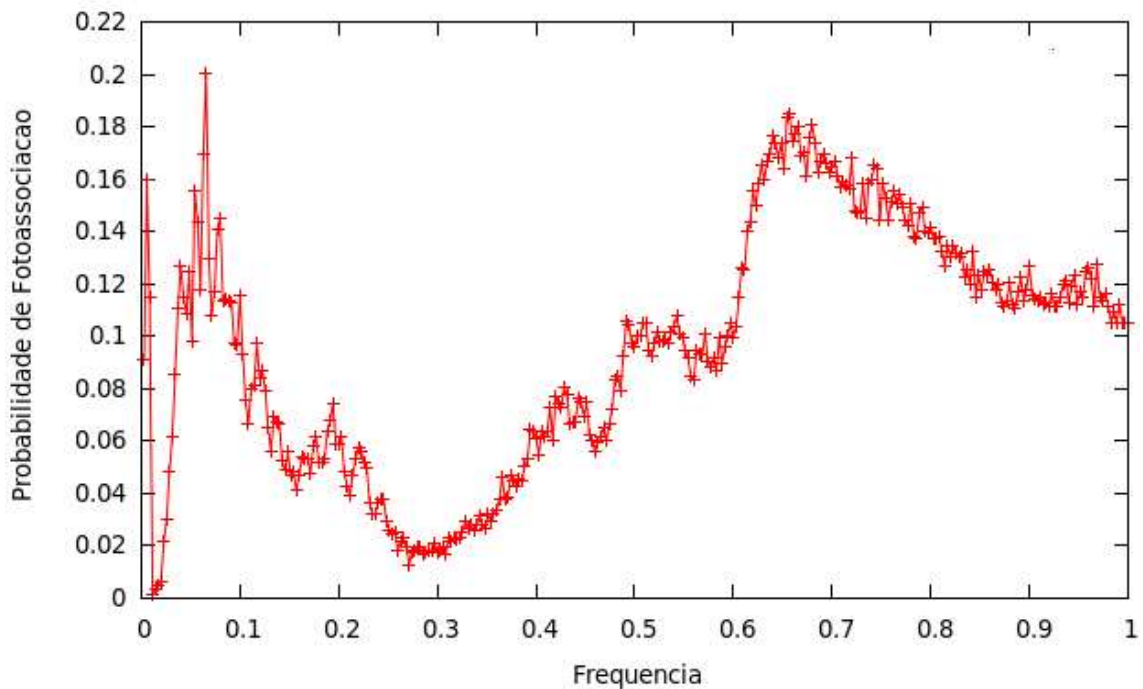
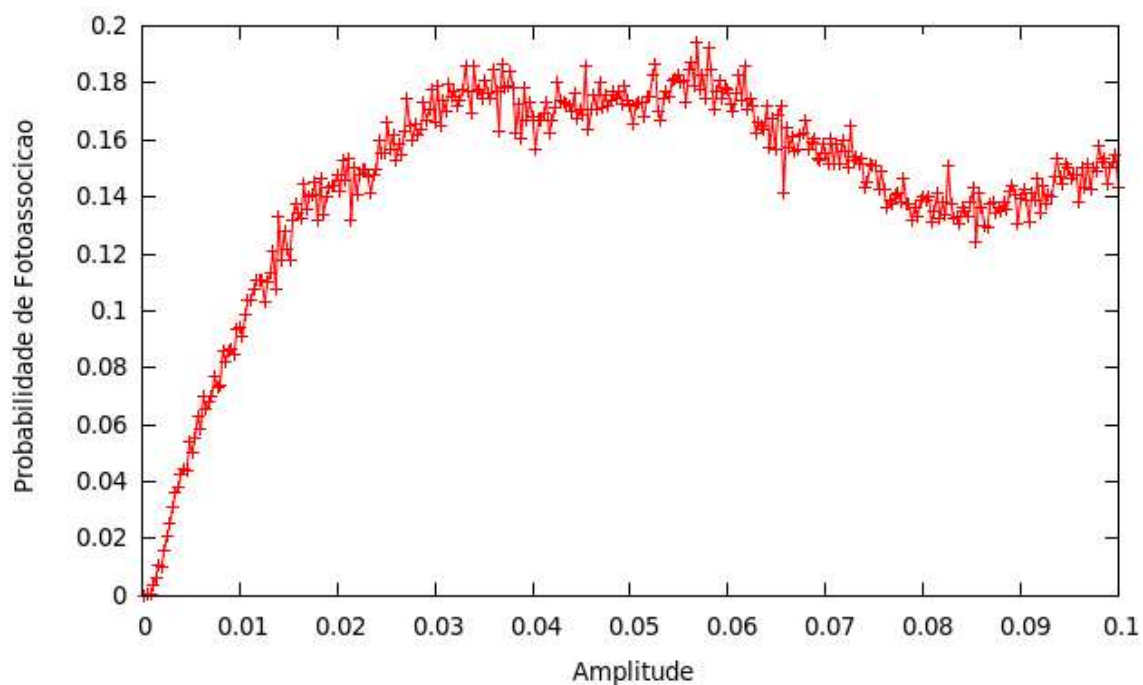
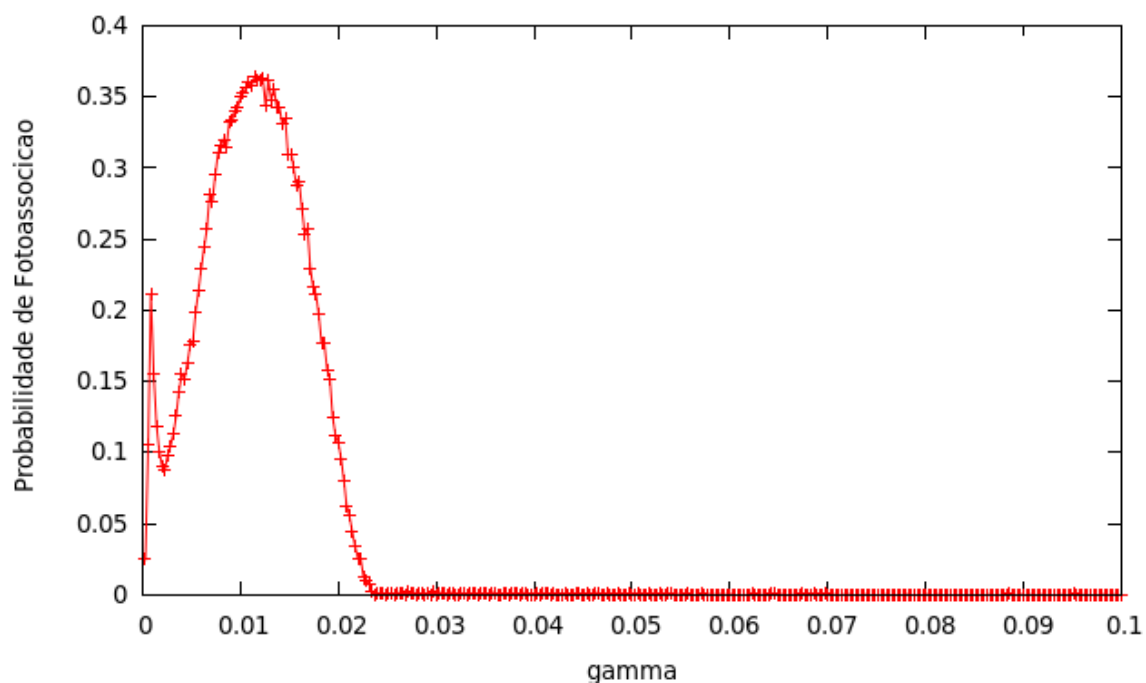


Figura 4.9-Probabilidade de Fotoassociação em função da frequência para quando  $\gamma=0$   $V=0,05$ .

Após isso selecionamos um valor de pico da frequência ( $\omega = 0.0025\omega_0$ ) e analisamos como a probabilidade de fotoassociação se comporta em função da amplitude e isso pode ser verificado na figura 4.10. Já na figura 4.11 evidencia o comportamento da probabilidade de Fotoassociar em função de  $\gamma$  para os melhores valores de frequência e amplitude ( $\omega = 0.0025\omega_0, V = 0.05$ ).

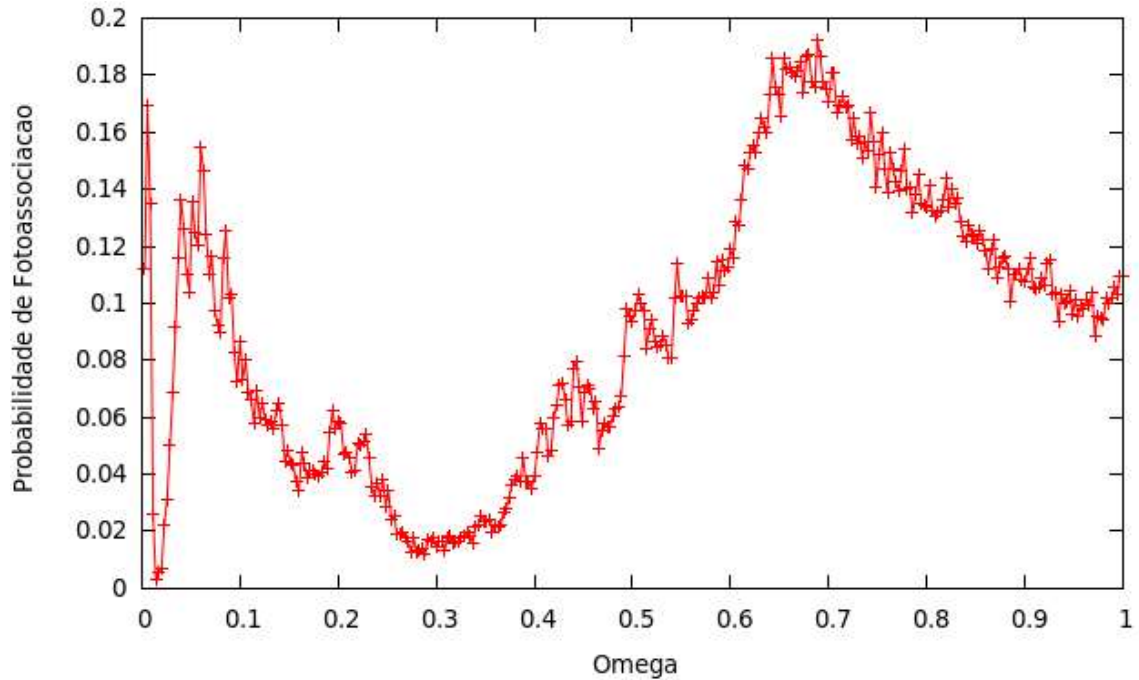


**Figura 4.10-Probabilidade de Fotoassociação em função da amplitude para quando  $\gamma=0$   
 $\omega=0,0025\omega_0$**

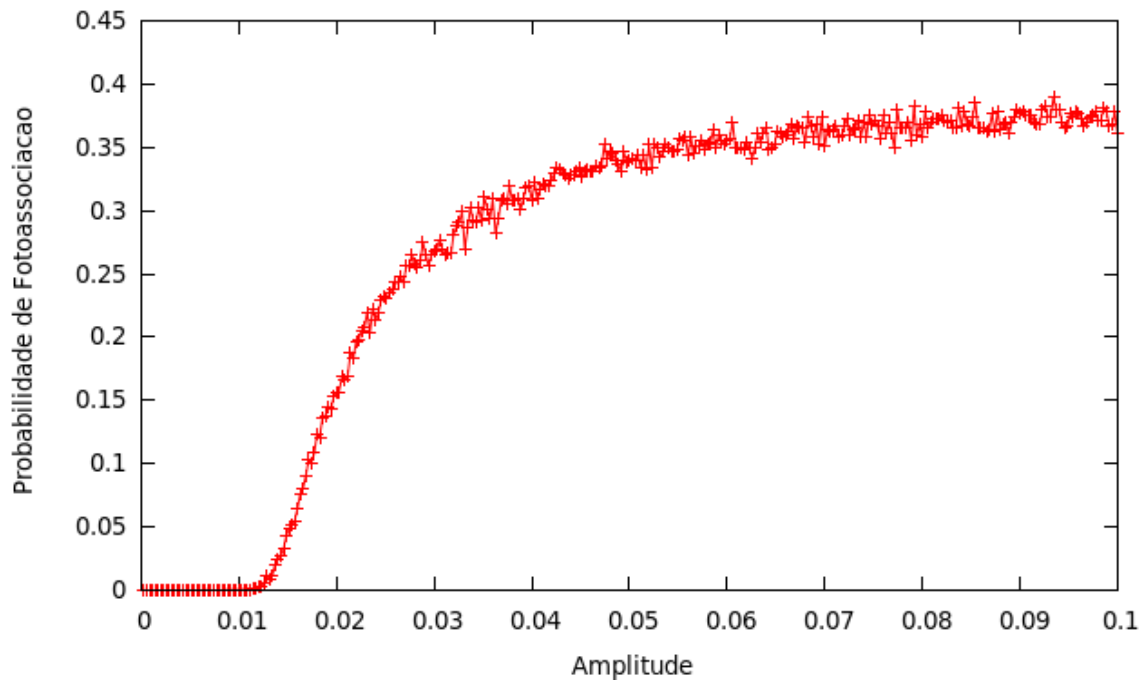


**Figura 4.11-Probabilidade de Fotoassociação em função de  $\gamma$  para quando  $\omega=0,0025\omega_0$  e  
 $V=0,05$ .**

Dessa forma através da análise na figura 4,12 escolhemos um valor de  $\gamma$  para analisar como se comporta para  $\gamma \neq 0$ . Assim foram plotados os gráficos abaixo (figura 4.12 e figura 4.13 ) para ver como a probabilidade de fotoassociação varia em função da frequência e da amplitude respectivamente.

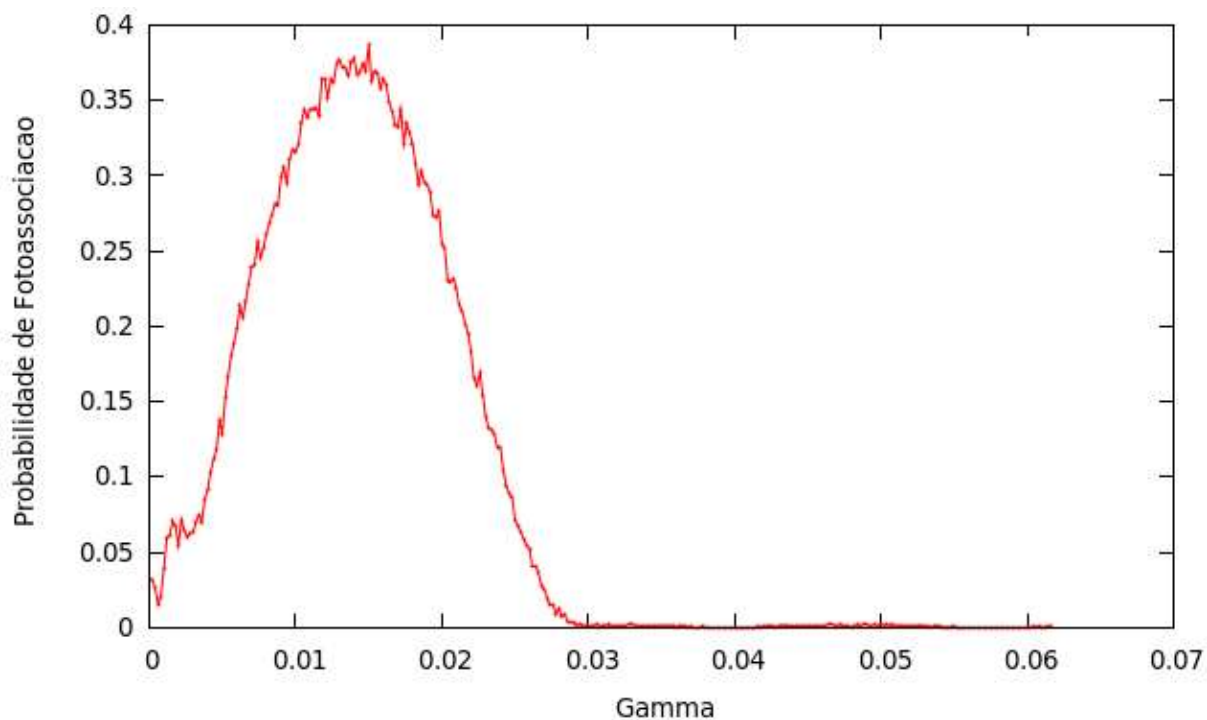


**Figura 4.12-Probabilidade de Fotoassociação em função da frequência para quando  $\gamma=0,011$   
 $V=0,0567$ .**



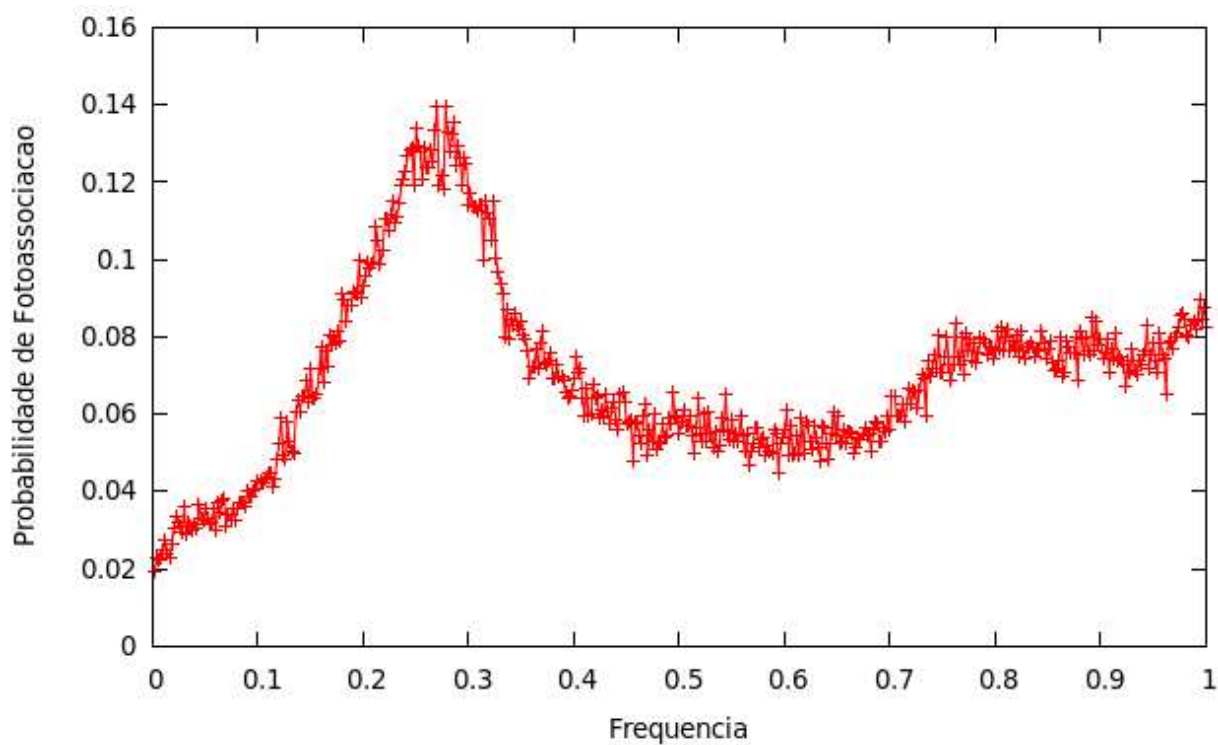
**Figura 4.13-Probabilidade de Fotoassociação em função da amplitude para quando  $\gamma=0,011$   
 $\omega=0,08\omega_0$**

Dessa forma escolhemos um bom valor de frequência e amplitude e vemos como se a Probabilidade de Fotoassociação se comporta em função de  $\gamma$ . Isso pode ser observado na figura 4.14 para  $\omega = 0.08\omega_0$  e  $V = 0.08$



**Figura 4.14-Probabilidade de Fotoassociação em função de  $\gamma$  para quando  $\omega=0,08\omega_0$  e  $V=0,08$ .**

Da mesma forma repetimos a análise a fim de comparação e obtivemos as figuras 4.15, 4.16 e 4.17.



**Figura 4.15-Probabilidade de Fotoassociação em função da frequência para quando  $\gamma=0,01$   
 $V=0,08$ .**

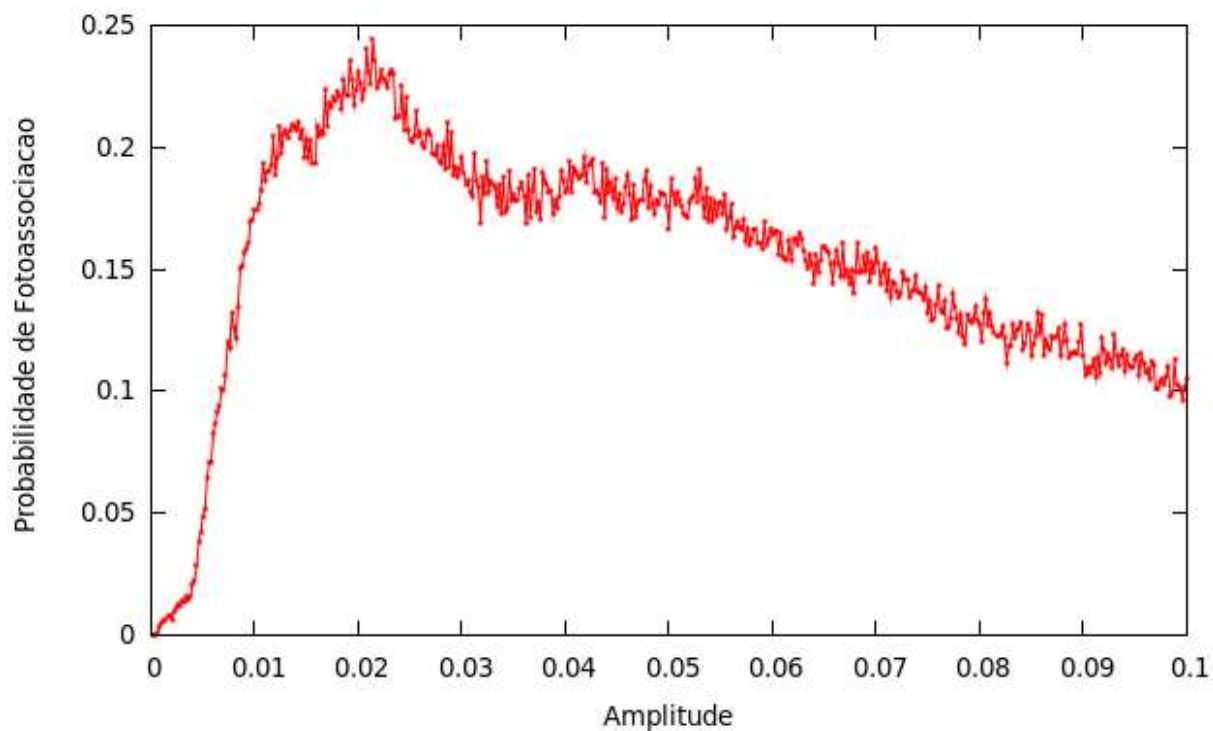


Figura 4.16-Probabilidade de Fotoassociação em função da amplitude para quando  $\gamma=0,001$

$$\omega=0,28\omega_0$$

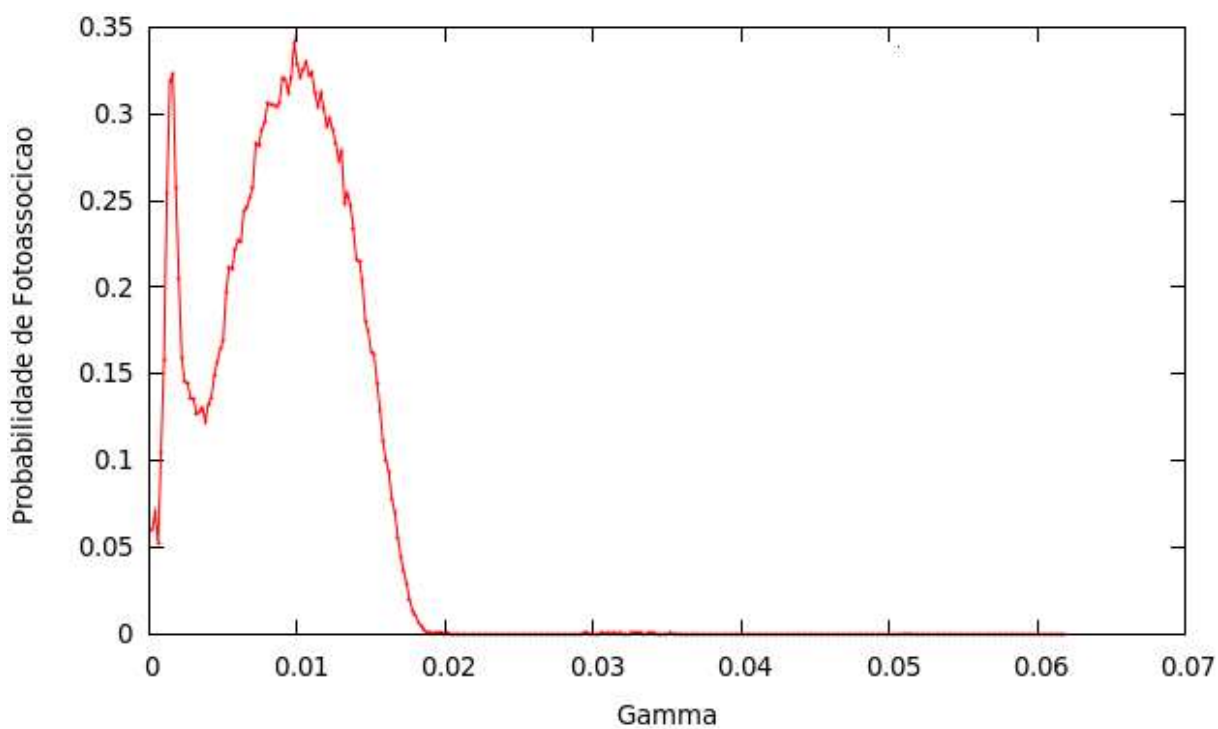


Figura 4.17-Probabilidade de Fotoassociação em função de  $\gamma$  para quando  $\omega=0,27\omega_0$  e  $V=0,021$ .

Na técnica do pulso bicromático o campo depende de quatro parâmetros distintos e podemos facilmente notar que a variação de  $\lambda$  e da fase relativa foi onde obtivemos os melhores valores da probabilidade de fotoassociação.

Já o uso de campos com frequência modulada tem como principal diferença o fato da frequência variar no tempo

$$\Omega(t) = \omega + \frac{\gamma t}{2}$$

Desse modo além de verificarmos o comportamento da amplitude e da frequência temos que lembrar que verificar como  $\gamma$  irá influenciar na probabilidade de fotoassociação.

Assim foi possível notar que os melhores valores da Probabilidade de Fotoassociação surgem quando variamos  $\gamma$  e que os melhores valores surgem em torno de 0.01.

# CAPÍTULO 5

## TÉCNICA DE CONTROLE LOCAL

Nesta abordagem o campo de controle é construído durante a própria evolução do sistema.

Neste caso para que ocorra o processo de fotoassociação é necessário que a energia do oscilador diminua em função do tempo [24, 30], ou seja,

$$\frac{d}{dt}H_0 < 0. \quad (5.01)$$

De tal modo que  $H_0$  é o oscilador sem o campo externo atuante

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_r} + V(r), \quad (5.02)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{d}{dt}\left(\frac{p^2}{2m_r} + V(r)\right), \quad (5.03)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{d}{dt}\left(\frac{p^2}{2m_r}\right) + \frac{d}{dt}(V(r)), \quad (5.04)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{2p}{2m_r}\dot{p} + \frac{d}{dr}V(r)\dot{r}. \quad (5.05)$$

Utilizando as equações de Hamilton que foram demonstrada no capítulo 2

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{p}{m_r}\left(-\frac{d}{dr}V(r) + \varepsilon(t)\frac{d}{dr}\mu(r)\right) + \frac{d}{dr}V(r)\frac{p}{m}, \quad (5.06)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{p}{m_r} \left( \varepsilon(t) \frac{d}{dr} \mu(r) \right). \quad (5.07)$$

Para que  $\frac{dH_0}{dt} < 0$  deve se escolher  $\varepsilon(t)$  de modo que

$$\frac{p}{m_r} \left( \varepsilon(t) \frac{d}{dr} \mu(r) \right) < 0. \quad (5.08)$$

Por exemplo, para um momento de dipolo linear  $\mu(r) = qr$  temos que

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{p}{m_r} \left( \varepsilon(t) \frac{d}{dr} (qr) \right), \quad (5.09)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{p}{m_r} (\varepsilon(t)q), \quad (5.10)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) < 0, \quad (5.11)$$

$$\varepsilon(t) = -\frac{q}{m_r} \cdot p. \quad (5.12)$$

Já para o outro momento de dipolo  $\mu_r = qre^{-\chi r^4}$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{p}{m_r} \left( \varepsilon(t) \frac{d}{dr} (qre^{-\chi r^4}) \right), \quad (5.13)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) = \frac{p}{m_r} \left( \varepsilon(t) e^{-\chi r^4} (1 - 4\chi r^4) \right), \quad (5.14)$$

$$\frac{d}{dt}(H_0) < 0, \quad (5.15)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{-q}{m_r} p e^{-\xi r^4} (1 - \xi r^4). \quad (5.16)$$

Para a implementação desta técnica utilizamos dois propagadores temporais afim de comparação já que neste método o tempo é discretizado.

## 5.1 Método de Euler

É o procedimento numérico para aproximar a solução da equação diferencial

$$y' = f(t, y)$$

que satisfaz a condição inicial  $y(t_0) = y_0$  (Admitindo que a equação é suficientemente bem comportada de forma a garantir a existência de uma única solução num intervalo que contenha o ponto  $t_0$  e os pontos  $t_i$ ).

Sabemos que o gráfico da solução passa pelo ponto  $(t_0, y_0)$  com inclinação igual a  $y'(t_0)$ , ou seja, com inclinação igual a  $f(t_0, y_0)$ . Isto serve de ponto de partida para achar uma aproximação da solução.

Começando pelo ponto  $(t_0, y_0)$ . Podemos seguir na direção dada pela inclinação. Usando um pequeno passo  $h$ , seguimos ao longo da reta tangente até chegar ao ponto  $(t_1, y_1)$ , onde,

$$t_1 = t_0 + h \text{ e } y_1 = y_0 + hf(t_0, y_0)$$

Tomando  $(t_1, y_1)$ , como novo ponto de partida, pode-se obter o processo e obter um segundo ponto.

$$t_2 = t_1 + h \text{ e } y_2 = y_1 + hf(t_1, y_1)$$

O método de Euler consiste na repetição deste processo e gera a sucessão de pontos

$$t_{n+1} = t_n + h$$

$$y_{n+1} = y_n + hf(t_n, y_n)$$

Para determinar o valor aproximado da solução que satisfaz  $y(t_0) = y_0$ , num instante prescrito  $\tau$ , temos que dividir o intervalo  $[t_0, \tau]$  num número finito de intervalos de igual amplitude  $h$ . O passo  $h$  determina quantas vezes vamos ter que iterar o processo para seguir a solução desde  $t_0$  até  $\tau$ .

Escrevendo as equações em termos das variáveis do nosso problema temos que:

$$r_{n+1} = r_n + \Delta t \frac{p_n}{m_r} \quad (5.17)$$

$$p_{n+1} = p_n + \Delta t \left[ -\frac{d}{dr} V(r_n) + \varepsilon(t_0) \frac{d}{dr} \mu(r_n) \right] \quad (5.18)$$

$$\varepsilon(t_{n+1}) = -\frac{d}{dr} \mu(r_{n+1}) p_{n+1} \quad (5.19)$$

## 5.2 Runge Kutta de segunda ordem

O método de Runge-Kutta é provavelmente um dos métodos mais populares. O método de Runge-Kutta de quarta ordem também é um dos mais preciosos para obter soluções aproximadas de valor inicial. Cada método de Runge-Kutta consiste em comparar um polinômio de Taylor apropriado para eliminar o cálculo das derivadas. Fazendo-se várias avaliações da função  $f$  a cada passo. Estes métodos podem ser construídos para qualquer ordem  $\delta$ .

Pelo polinômio de Taylor com resto, se uma função  $y(x)$  tiver  $k + 1$  derivadas contínuas em um intervalo aberto contendo  $a$  e  $x$ , poderemos escrever:

$$y(x) = y(a) + y'(a) \frac{x-a}{1!} + \dots + y^{(k)}(a) \frac{(x-a)^k}{k!} + y^{(k+1)}(c) \frac{(x-a)^{(k+1)}}{(k+1)!},$$

onde  $c$  é algum número entre  $a$  e  $x$ .

Se substituirmos  $a$  por  $x_n$  e  $x$  por  $x_{n+1} = x_n + h$ , a fórmula acima se torna:

$$y(x_{n+1}) = y(x_n + h) = y(x_n) + hy'(x_n) + \frac{h^2}{2!}y''(x_n) + \dots + \frac{h^{k+1}}{(k+1)!}y^{(k+1)}(c),$$

onde  $c$  é agora algum número entre  $x_n$  e  $x_{n+1}$ .

Se  $k = 1$  (Runge-Kutta de primeira ordem) e se considerarmos o ultimo termo infinitamente pequeno, obtemos a fórmula de Euler:

$$y_{n+1} = y_n + hy'_n = y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n)$$

Podemos então concluir que o procedimento de Runge-Kutta de primeira ordem é o método de Euler Básico.

Já se tomamos  $k = 2$  (Runge- Kutta de segunda ordem) na equação temos que:

$$y(x_{n+1}) = y(x_n + h) = y(x_n) + hy'(x_n) + \frac{h^2}{2!}y''(x_n) + \dots + \frac{h^{k+3}}{3!}y'''(c),$$

Fazendo uma aproximação com o polinômio de Taylor , obtemos :

$$y_{n+1} = y_n + hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_{n+\frac{1}{2}}\right)$$

E dessa forma uma estimativa do valor  $y_{n+\frac{1}{2}}$  é encontrado com o auxilio do método de Euler, e d temos:

$$k_1 = hf(x_n, y_n)$$

$$k_2 = hf(x_n + h, y_n + k_1)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2}(k_1 + k_2)$$

Escrevendo as variáveis em termos das variáveis do nosso problema temos:

$$k_1 = \Delta t \left( -\frac{d}{dr} V(r_n) + \varepsilon(t_n) \frac{d}{dr} \mu(r_n) \right) \quad (5.20)$$

$$k_1^1 = \Delta t p_n \quad (5.21)$$

$$k_1^2 = \Delta t \left( -\frac{d}{dr} V(r_n) + \varepsilon(t_n) \frac{d}{dr} \mu(r_n) \right) \quad (5.22)$$

$$k_2 = \Delta t \left( \begin{matrix} p_n + k_1^2 \\ -\frac{d}{dr} V(r_n + k_1^1) + \varepsilon(t_n + \Delta t) \frac{d}{dr} \mu(r_n) \end{matrix} \right) \quad (5.23)$$

$$k_2^1 = \Delta t(p_n + k_1^2) \quad (5.24)$$

$$k_2^2 = \Delta t \left( -\frac{d}{dr} V(r_n + k_1^1) + \varepsilon(t_n + \Delta t) \frac{d}{dr} \mu(r_n) \right) \quad (5.25)$$

Dessa forma:

$$\begin{pmatrix} r_{n+1} \\ p_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_n \\ p_n \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} k_1^1 + k_2^1 \\ k_1^2 + k_2^2 \end{pmatrix}. \quad (5.26)$$

### 5.3 Resultados

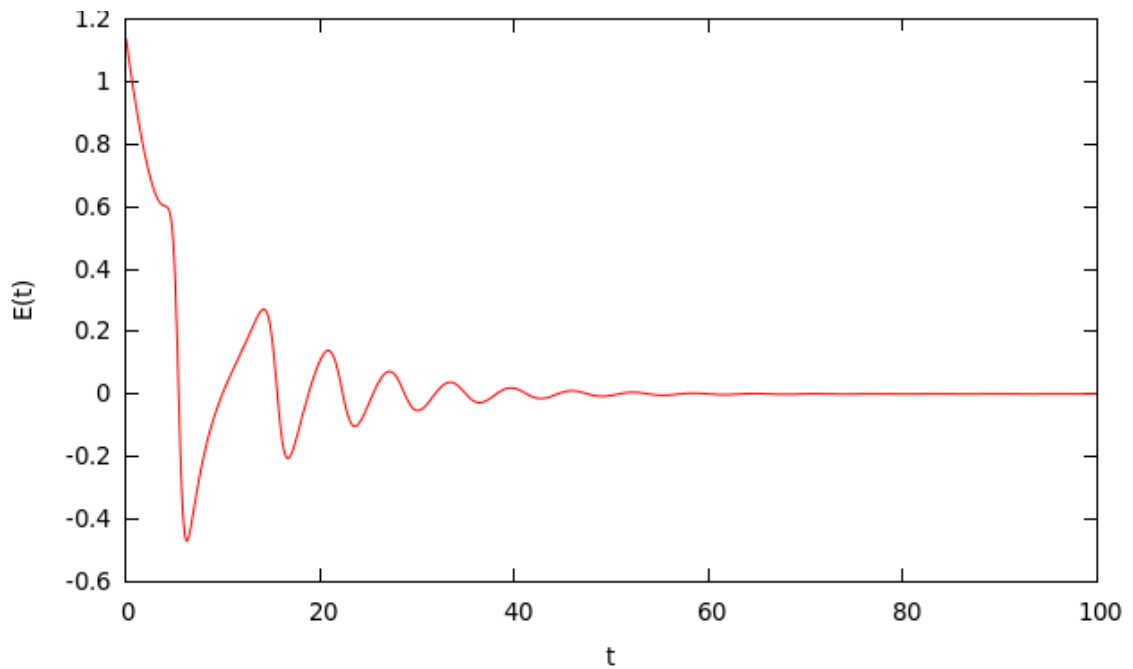
#### 5.3.1 Para uma única trajetória

A um primeiro momento para testar a eficiência do método aplicamos a teoria de controle local para apenas uma trajetória e utilizamos dois momentos de dipolos distintos, o momento de dipolo linear e o momento de dipolo do fluoreto de hidrogênio, também analisamos a dinâmica do problema para quando utilizamos o método de Euler como propagador temporal e também quando é utilizado o método de Runge-Kutta de segunda ordem. A figura 5.1, 5.2 e 5.3 corresponde ao uso do momento de dipolo linear e o método de Euler como ferramenta na evolução temporal.

##### 5.3.1.1 Método de Euler

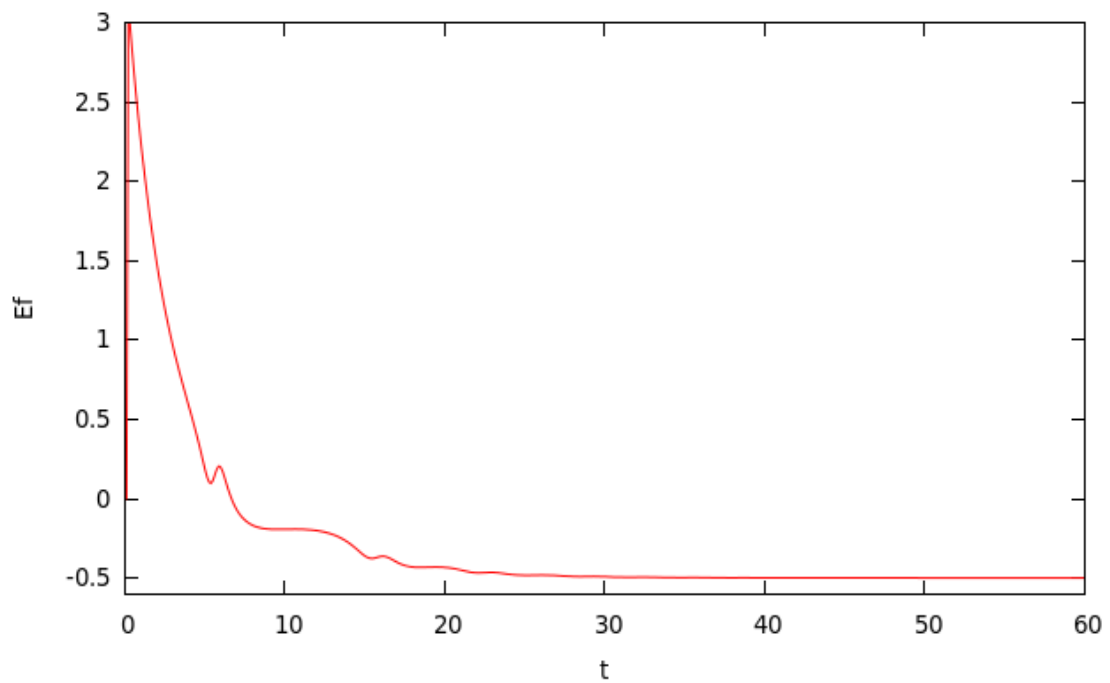
- Momento de dipolo linear

Na figura 5.1 podemos verificar como o campo elétrico se comporta no decorrer do tempo.



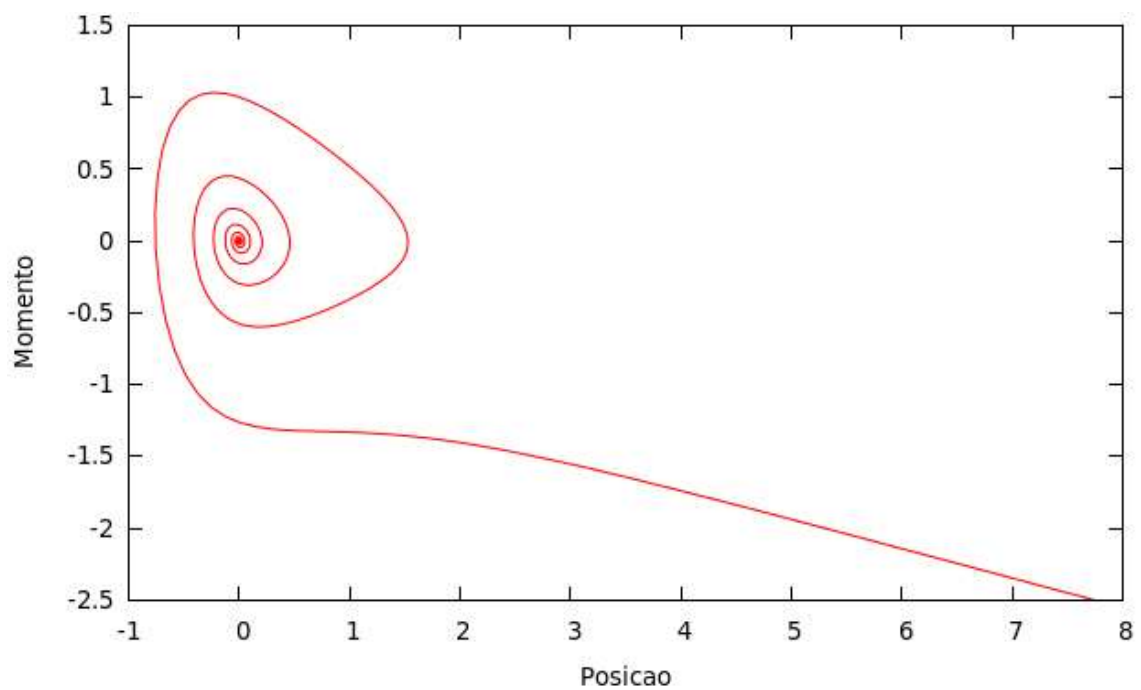
**Figura 5.1- Variação do campo elétrico em função do tempo para uma única trajetória**

Já na figura 5.2 comparamos como os valores de energia se alteram no decorrer do tempo e podemos notar que a partícula atinge o menor valor de energia neste problema (-0,5), ou seja, ela chegou ao fundo do poço potencial.



**Figura 5.2- Variação da energia da partícula em função do tempo para uma única trajetória**

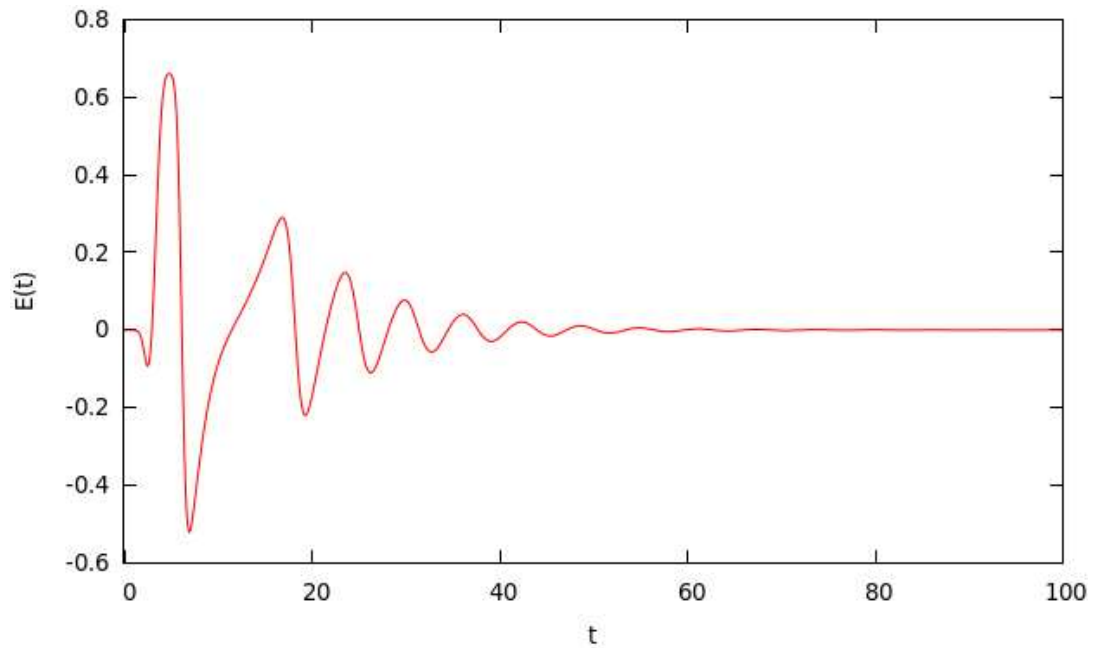
Na figura 5.3 podemos verificar como é a dinâmica do momento em função da posição.



**Figura 5.3- Variação do momento em função da posição**

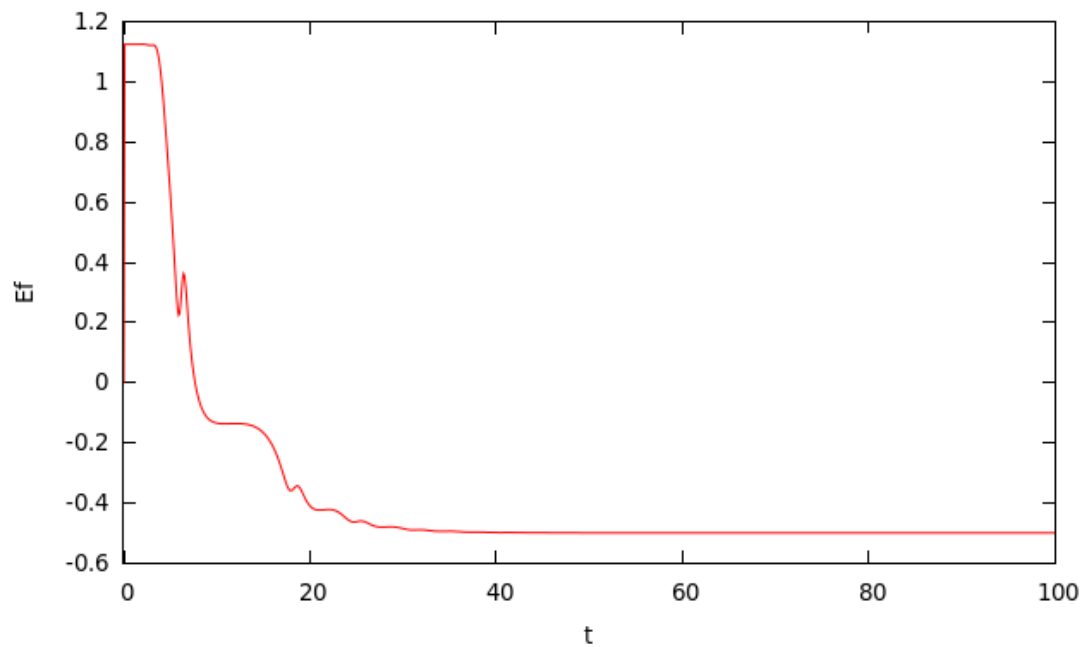
Após isso fizemos a mesma análise, mas agora utilizando o momento de dipolo do fluoreto de hidrogênio (HF).

- Momento de dipolo do HF



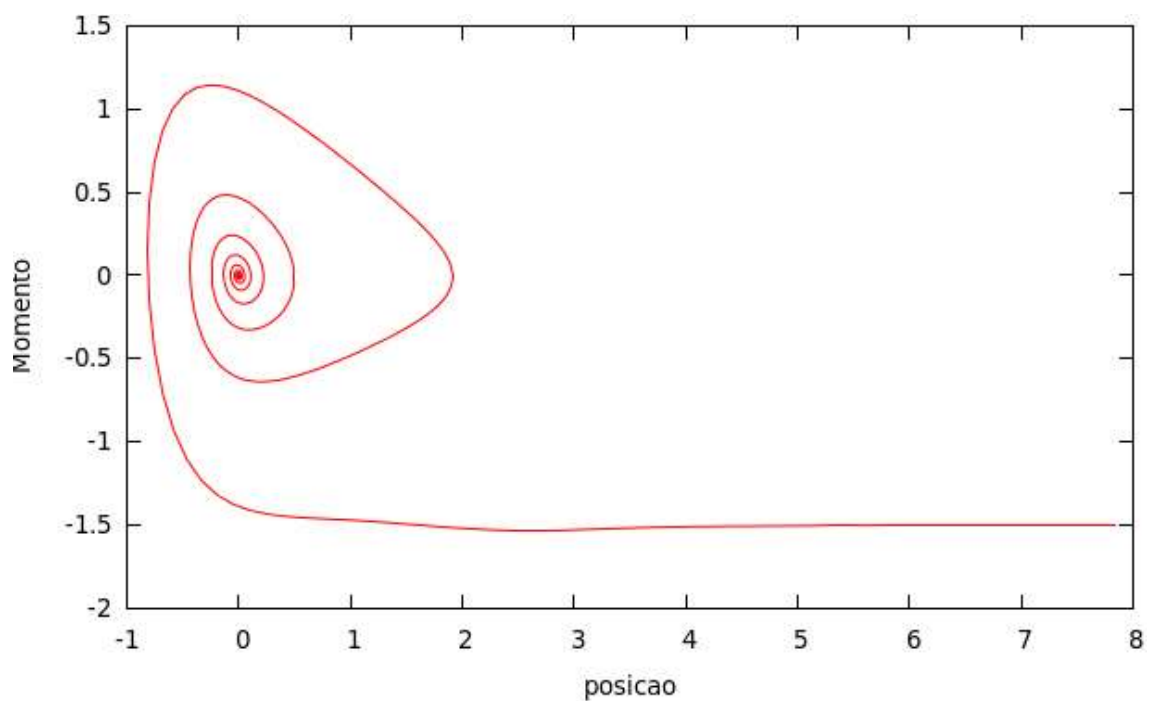
**Figura 5.4- Variação do campo elétrico em função do tempo para uma única trajetória**

Na figura 5.4 notamos o campo variando em função do tempo e na figura 5.5 também conseguimos verificar que a energia da partícula vai a -0.5, ou seja, ela foi para o fundo do poço potencial e permaneceu confinada lá.



**Figura 5.5- Variação da energia da partícula em função do tempo para uma única trajetória**

Na figura 5.6 a partícula vai para a posição de equilíbrio e se mantém oscilando como era o comportamento esperado.



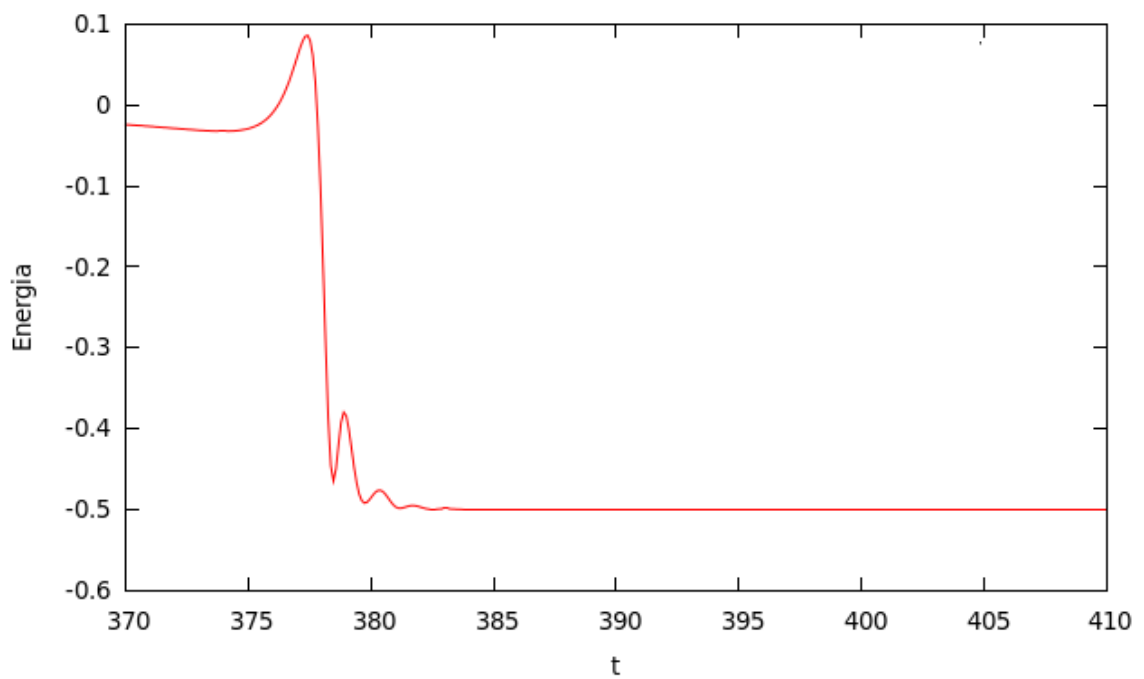
**Figura 5.6-Variação do momento em função da posição ligado**

Após isso verificamos a eficiência do método para quando utilizamos como propagador temporal o Runge-Kutta de segunda ordem.

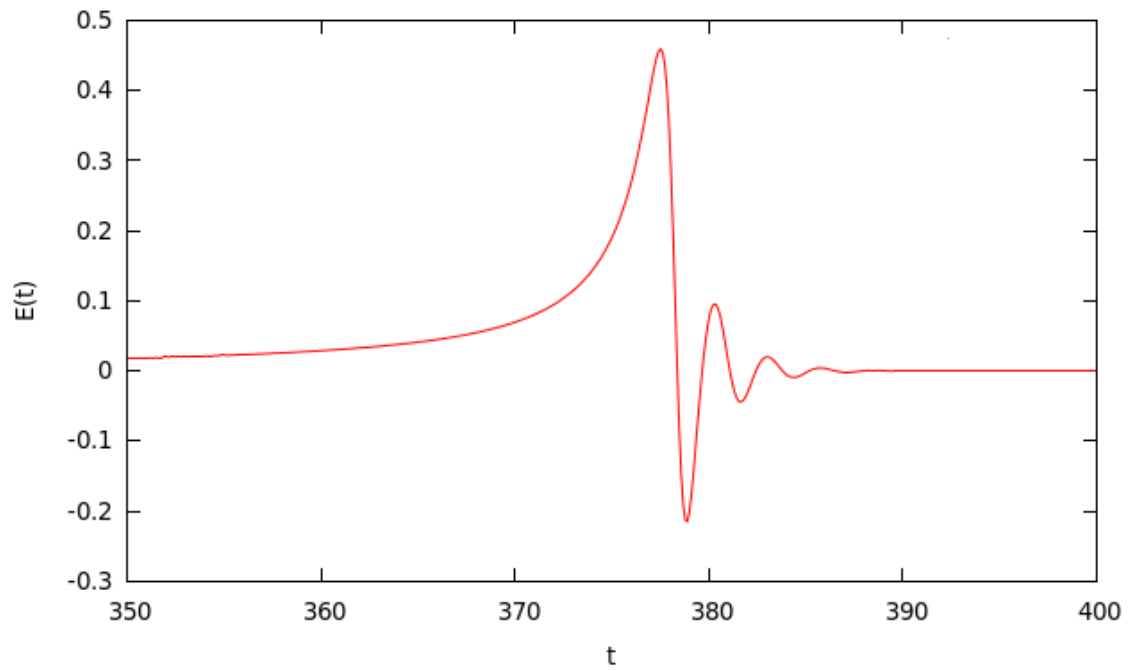
### 5.3.1.2 Runge Kutta de segunda ordem

- Momento de dipolo linear

Na figura 5.7 podemos notar que o tempo que a partícula atingir o menor valor de energia é muito maior do que no caso anterior, já na figura 5.8 notamos o campo variando em função do tempo.

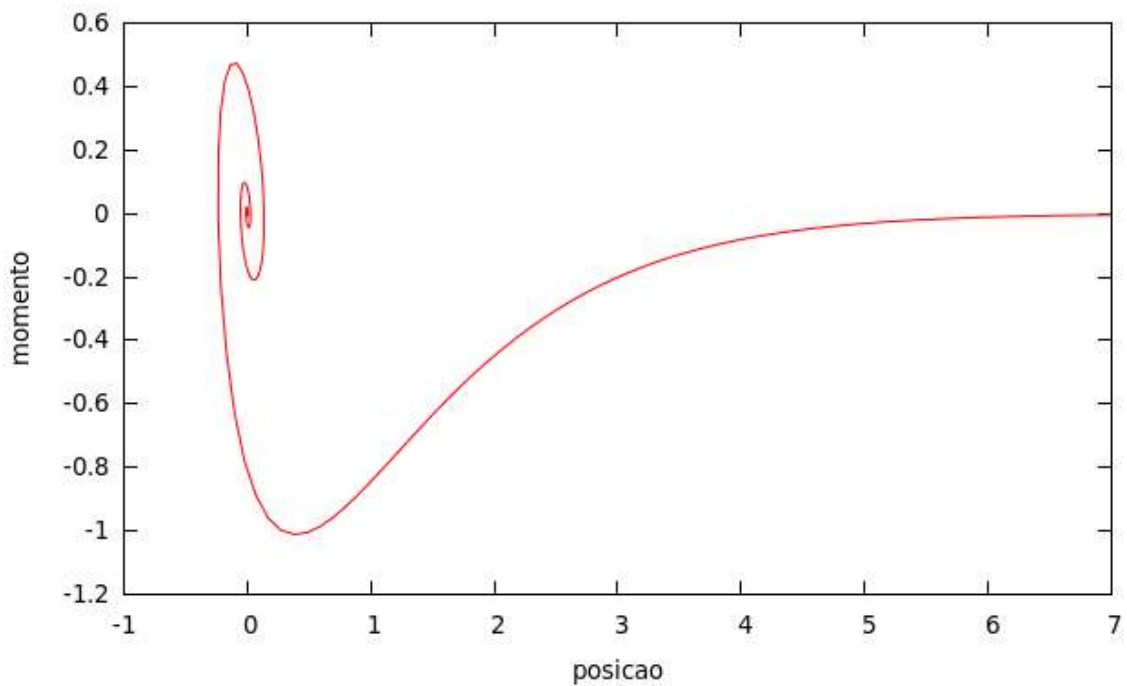


**Figura 5.7- Variação da energia da partícula em função do tempo para uma única trajetória**



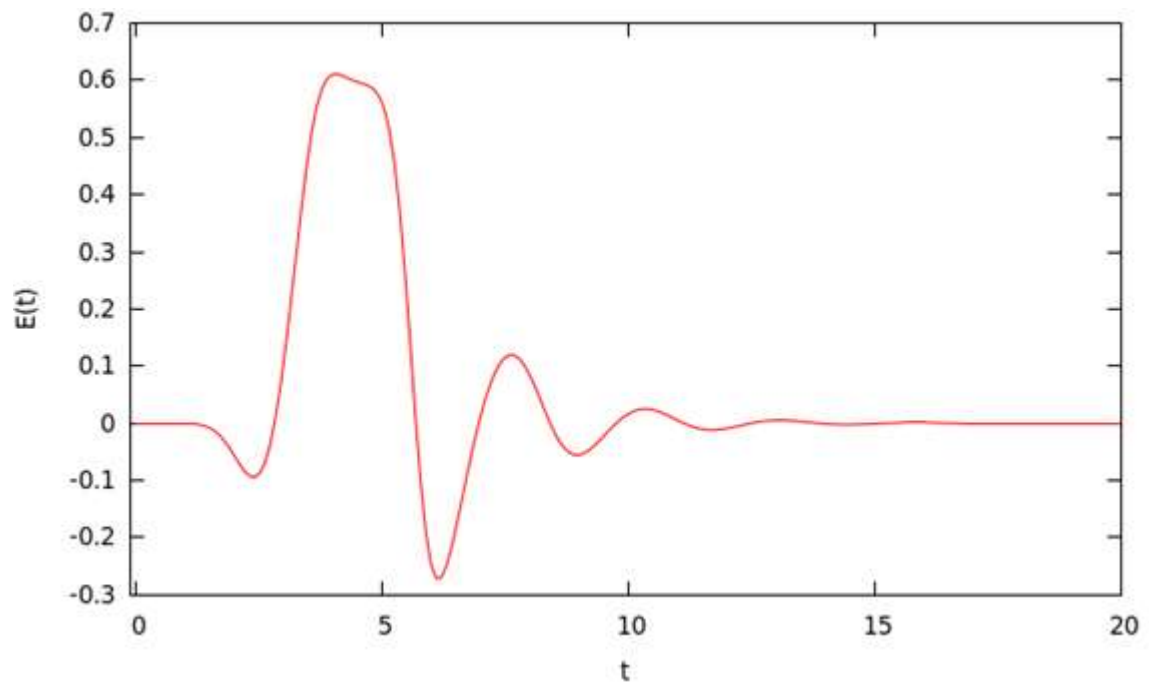
**Figura 5.8- Variação do campo elétrico em função do tempo para uma única trajetória**

Na figura 5.9 a partícula foi para a posição de equilíbrio.



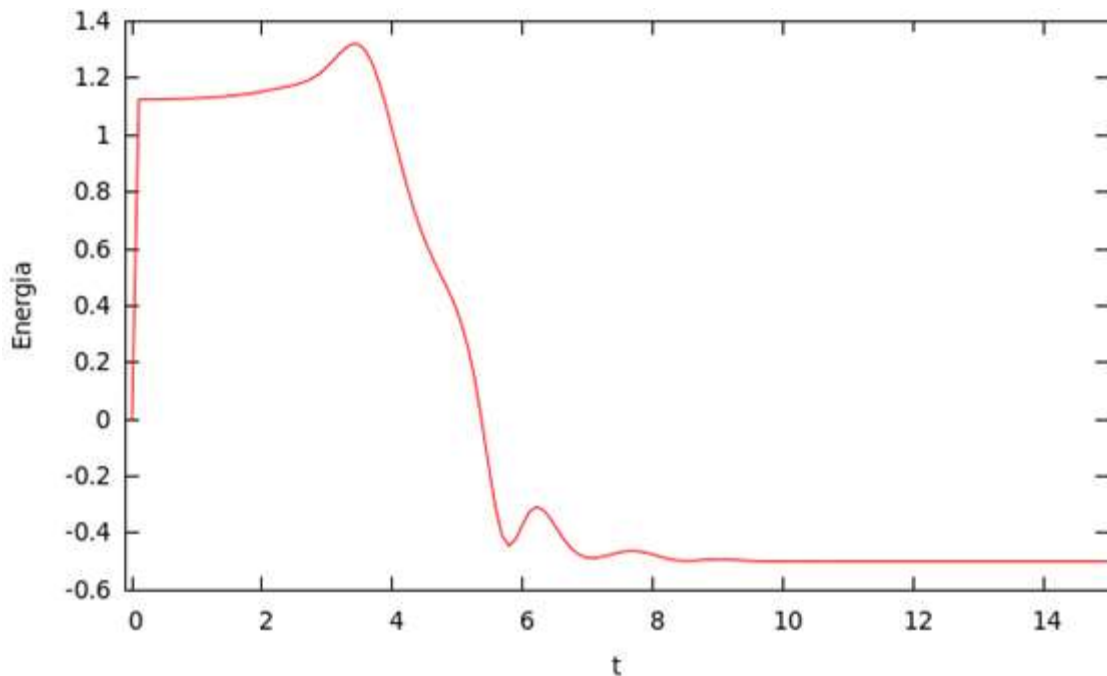
**Figura 5.9 - Variação do momento em função da posição**

- Momento de dipolo do HF



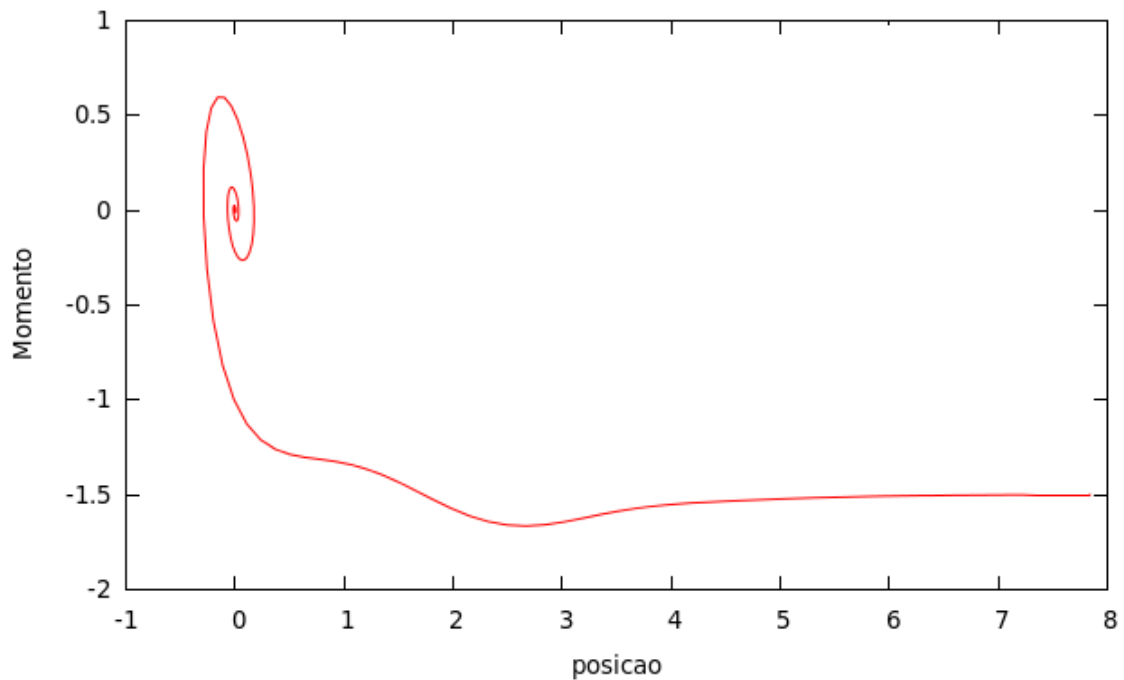
**Figura 5.10- Variação do campo elétrico em função do tempo para uma única trajetória**

Na figura 5.10 podemos ver como o campo elétrico se comporta no decorrer do tempo quando utilizamos o momento de dipolo do fluoreto de hidrogênio e para quando utilizamos o método de Runge-Kutta.



**Figura 5.11- Variação da energia em função do tempo para uma única trajetória**

Na figura 5.11 podemos notar que o valor da energia da partícula primeiro aumenta até sofrer uma queda e atingir o seu menor valor, já na figura 5.12 a partícula foi para a posição de equilíbrio.



**Figura 5.12- Variação do momento em função da posição para uma única trajetória**

### 5.3.2 Para duas trajetórias

Após a análise com uma única trajetória foi realizada uma média de valores de momentos para assim criar um novo campo externo com base nos valores dessa média.

$$E(t) = \langle P \rangle \frac{d\mu(r)}{dr},$$

onde

$$\langle P \rangle = \frac{P_1 + P_2}{2}.$$

Sabendo que o método de Runge Kutta de segunda ordem possui uma precisão melhor que o método de Euler, foi utilizado apenas o Runge Kutta.

#### 5.3.2.1 Runge Kutta de segunda ordem:

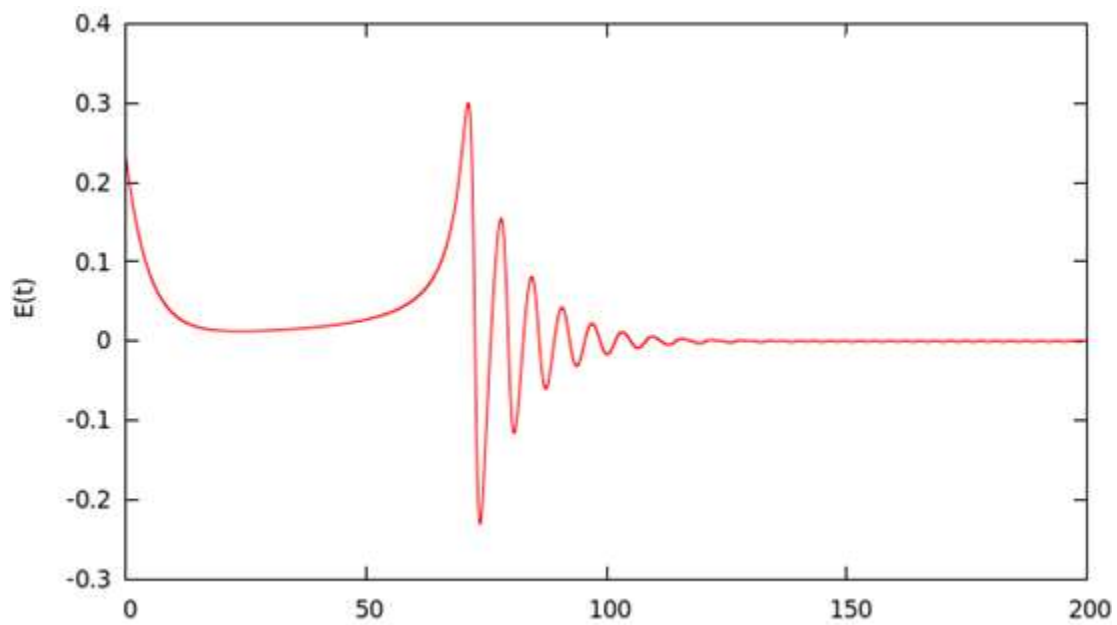
- Momento de dipolo linear

Em primeiro momento escolhemos duas partículas com valores de posição e momento quase idênticos, como é evidenciado abaixo:

|         | Partícula 1<br>(vermelha) | Partícula 2<br>(verde) |
|---------|---------------------------|------------------------|
| Posição | 7,9ua                     | 7,9001ua               |
| Momento | -0,51ua                   | -0,5001ua              |

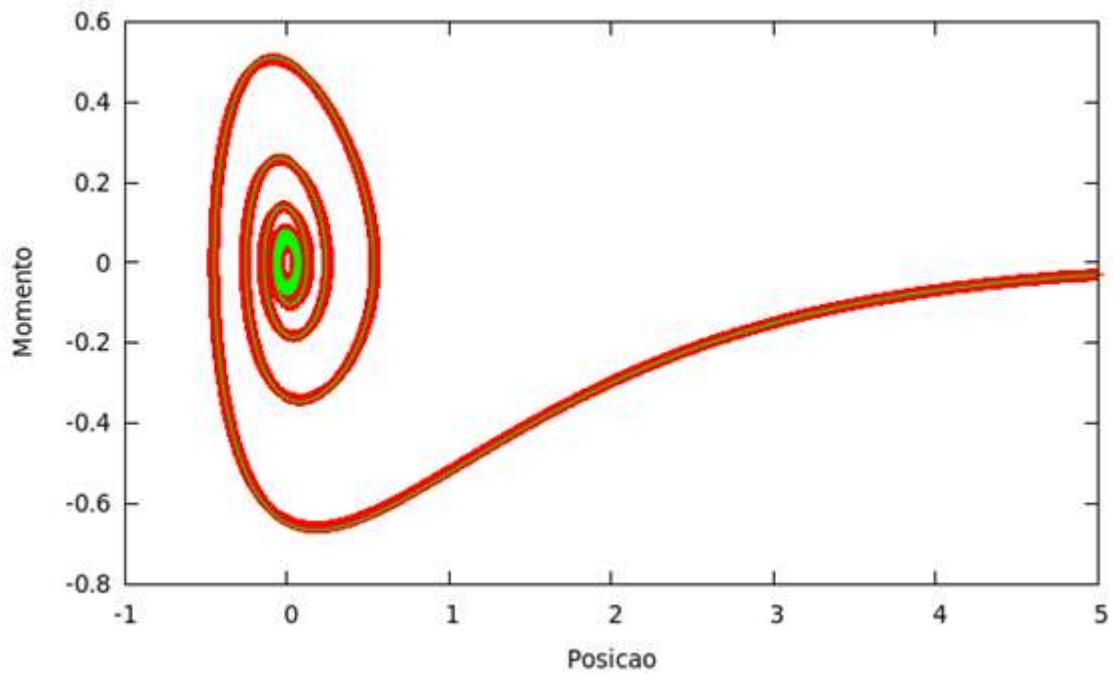
**Tabela 5.1- Comparação entre a posição e o momento de duas partículas.**

De tal modo obtivemos os gráficos abaixo a fim de comparação, na figura 5.13 fizemos uma análise como o campo externo se comporta no decorrer do tempo.

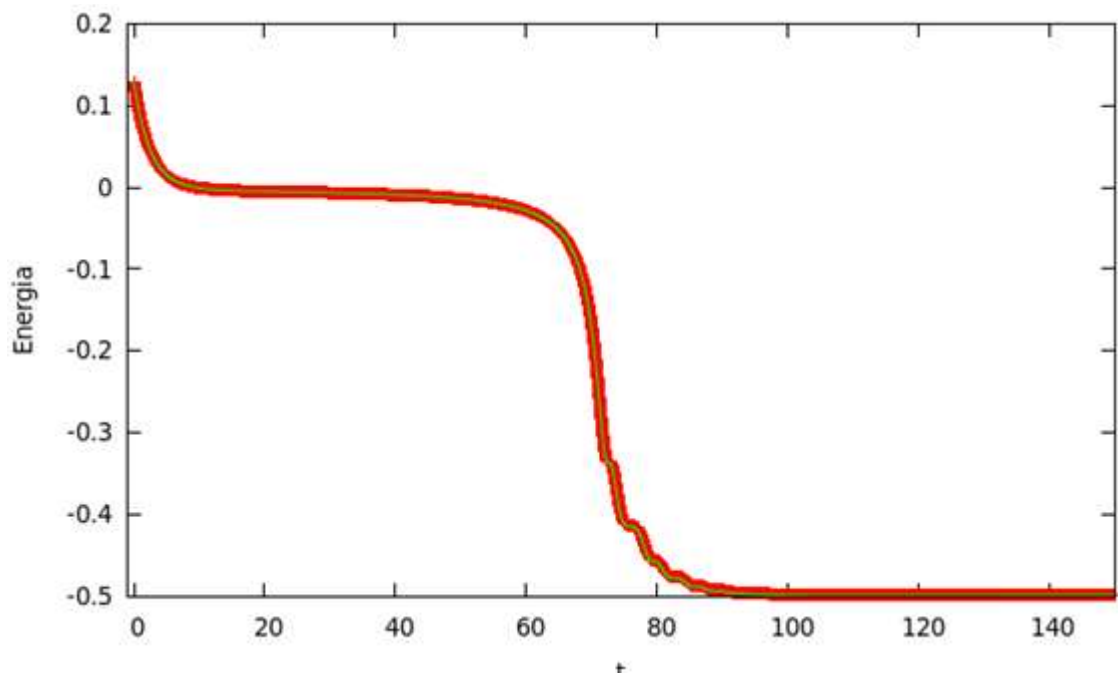


**Figura 5.13- Comportamento do campo elétrico no decorrer do tempo**

As figuras 5.14 e 5.15 mostram que para as duas partículas os resultados convergem, tanto na figura 5.14 que mostra a variação do momento em função da posição e isso também fica claro na figura 5.15 que mostra a variação da energia no decorrer do tempo.



**Figura 5.14- Comparação das duas trajetórias quando variamos o momento em função da posição**

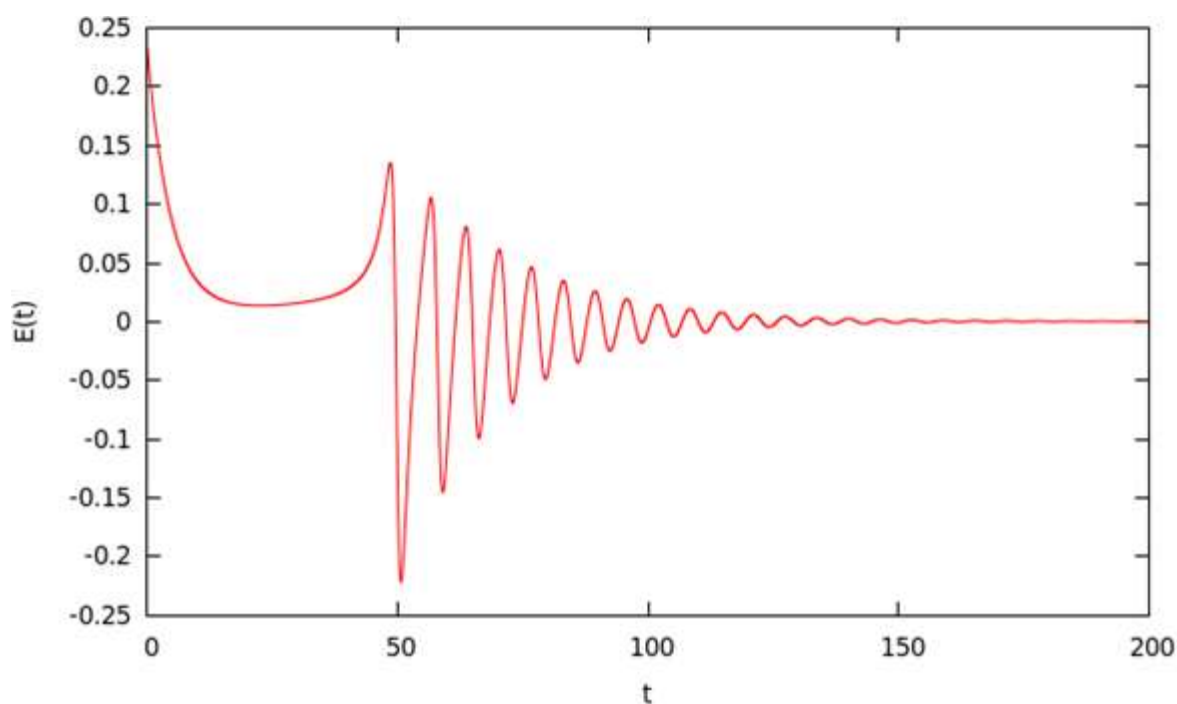


**Figura 5.15- Comparando duas trajetórias no decorrer da variação da energia em função do tempo**

Após isso foram selecionadas duas partículas onde os valores de posição e momento possuem uma pequena diferença.

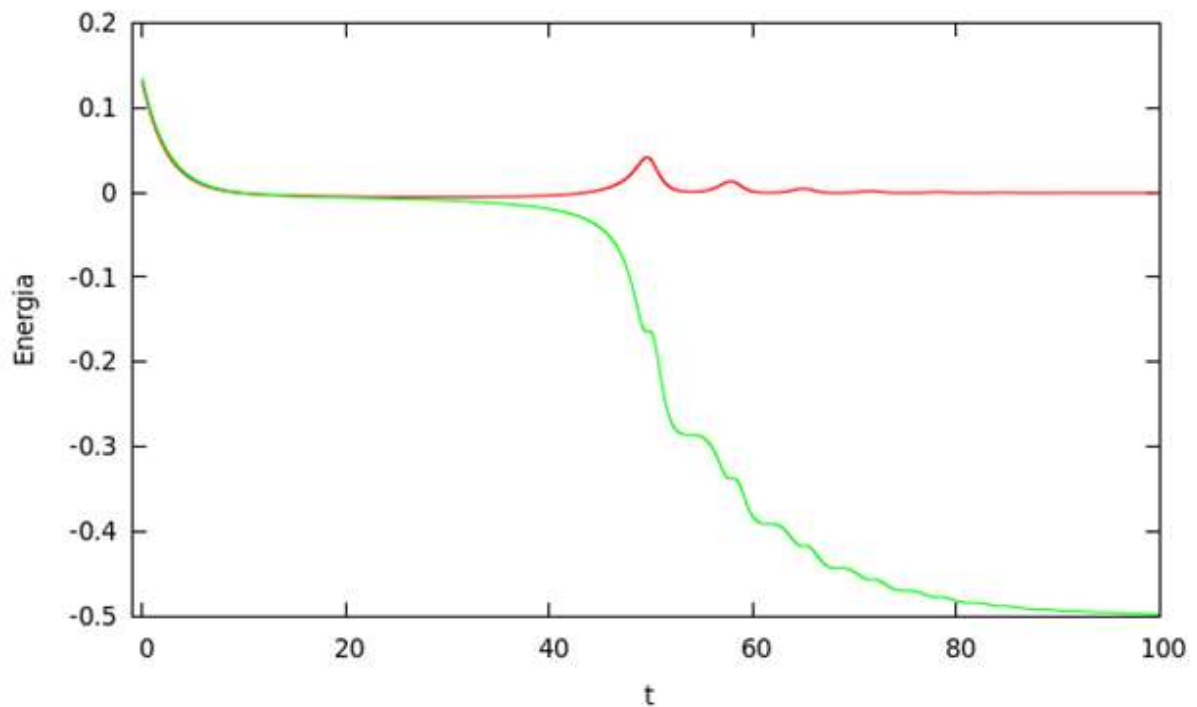
|         | Partícula 1<br>(verde) | Partícula 2<br>(Vermelha) |
|---------|------------------------|---------------------------|
| Posição | 7,9ua                  | 7,8ua                     |
| Momento | -0,51ua                | -0,52ua                   |

**Tabela 5.2- Comparação entre a posição e o momento de duas partículas.**



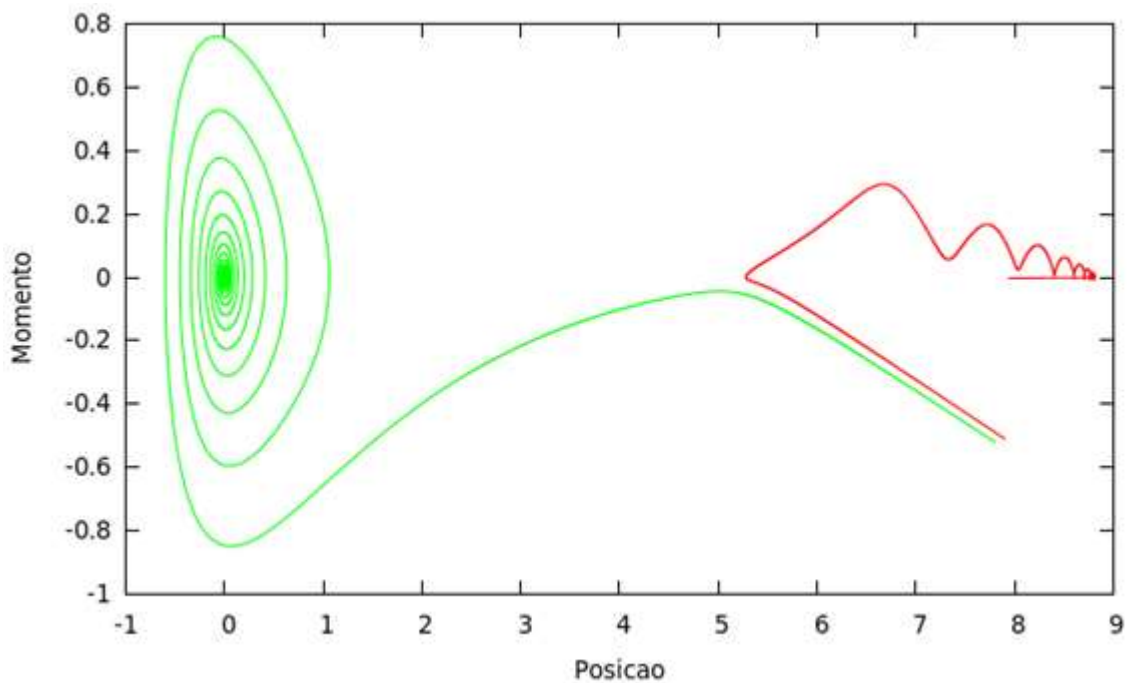
**Figura 5.16 - variação do campo elétrico em função do tempo**

De tal modo obtivemos os gráficos abaixo a fim de comparação, na figura 5.16 fizemos uma análise como o campo externo se comporta no decorrer do tempo.



**Figura 5.17- Comparando duas trajetórias no decorrer da variação da energia em função do tempo**

As figuras 5.16 e 5.17 mostram que para as duas partículas nesse caso os resultados não convergem tanto na figura 5.16 que mostra a variação do momento em função da posição e isso também na figura 5.17 que mostra a variação da energia no decorrer do tempo.



**Figura 5.18- Comparação de duas trajetórias quando variamos o momento em função da posição**

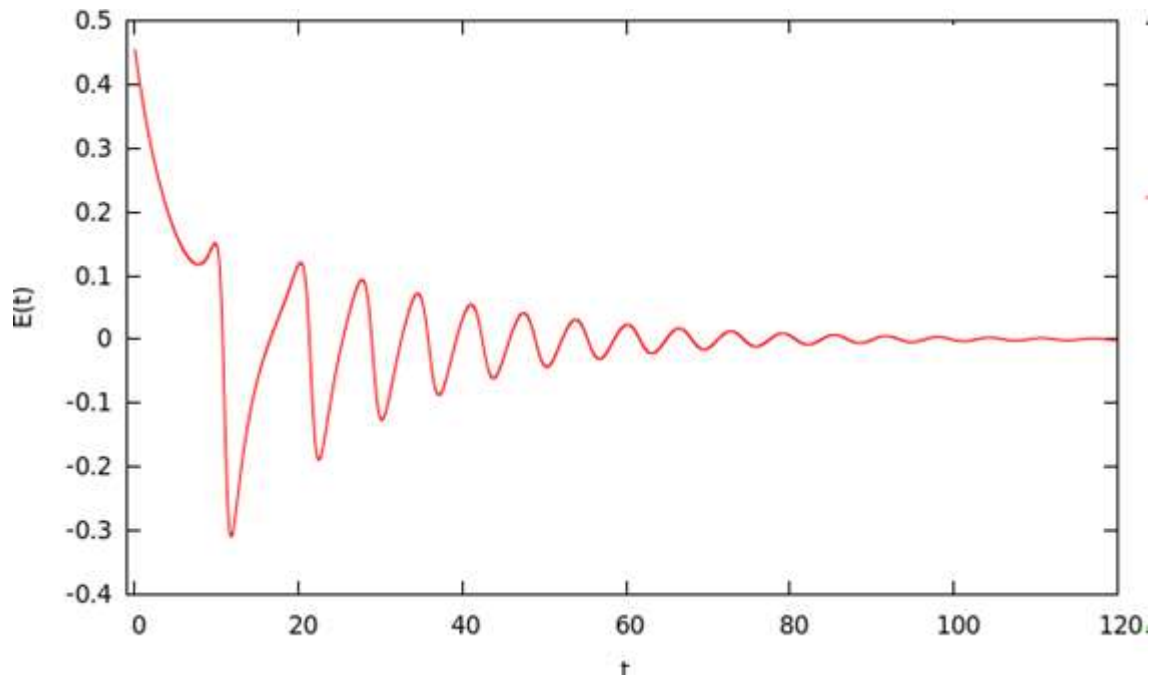
Na figura 5.18 também fica evidente que o método utilizado não foi eficaz para que as duas partículas convergissem para a posição de equilíbrio.

E por ultimo foram selecionadas duas partículas com valores de posição e momento com uma diferença maior, como é evidenciado abaixo:

|                | <b>Partícula 1<br/>(verde)</b> | <b>Partícula 2<br/>(vermelha)</b> |
|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Posição</b> | 8,0ua                          | 10,0ua                            |
| <b>Momento</b> | -0,5ua                         | -1,5ua                            |

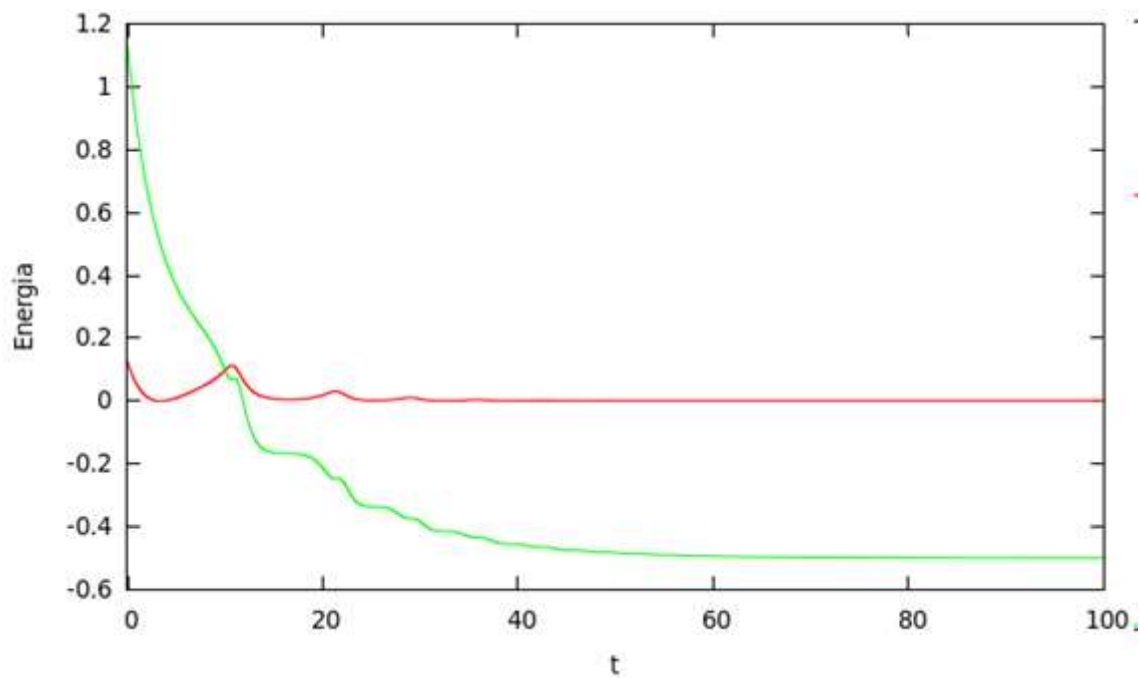
**Tabela 5.3- Comparação entre a posição e o momento de duas partículas.**

De tal modo obtivemos os gráficos abaixo a fim de comparação, na figura 5.19 fizemos uma análise como o campo externo se comporta no decorrer do tempo.

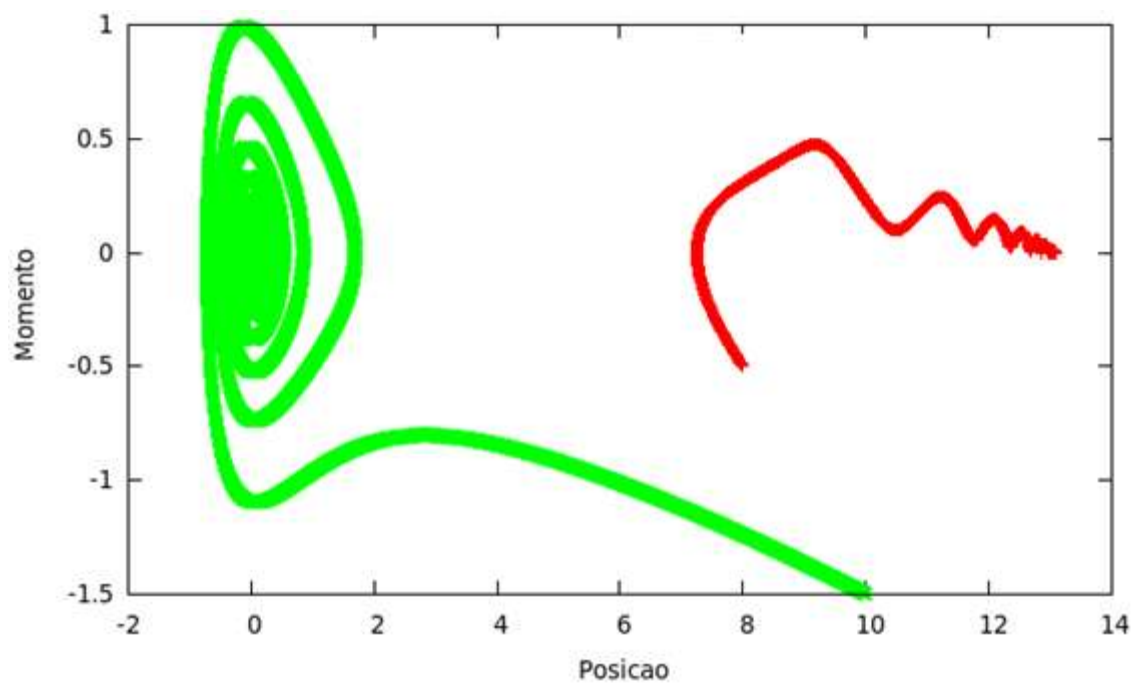


**Figura 5.19- Variação do campo elétrico no decorrer do tempo**

As figuras 5.20 e 5.21 mostram que para as duas partículas nesse caso os resultados não convergem tanto na figura 5.20 que mostra a variação do momento em função da posição e isso também na figura 5.21 que mostra a variação da energia no decorrer do tempo.



**Figura 5.20- Comparando duas trajetórias no decorrer da variação da energia em função do tempo**



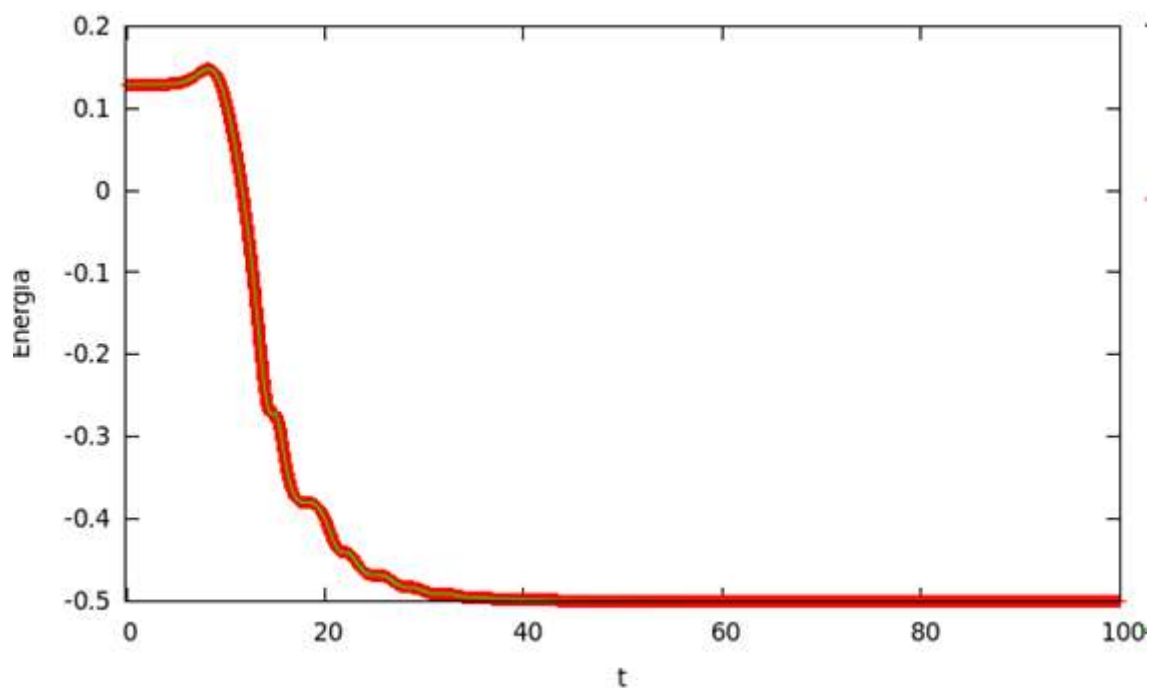
**Figura 5.21-Comparação de duas trajetórias quando variamos o momento em função da posição**

- Momento de dipolo do HF

Em primeiro momento escolhemos duas partículas com valores de posição e momento quase idênticos, como é evidenciado abaixo:

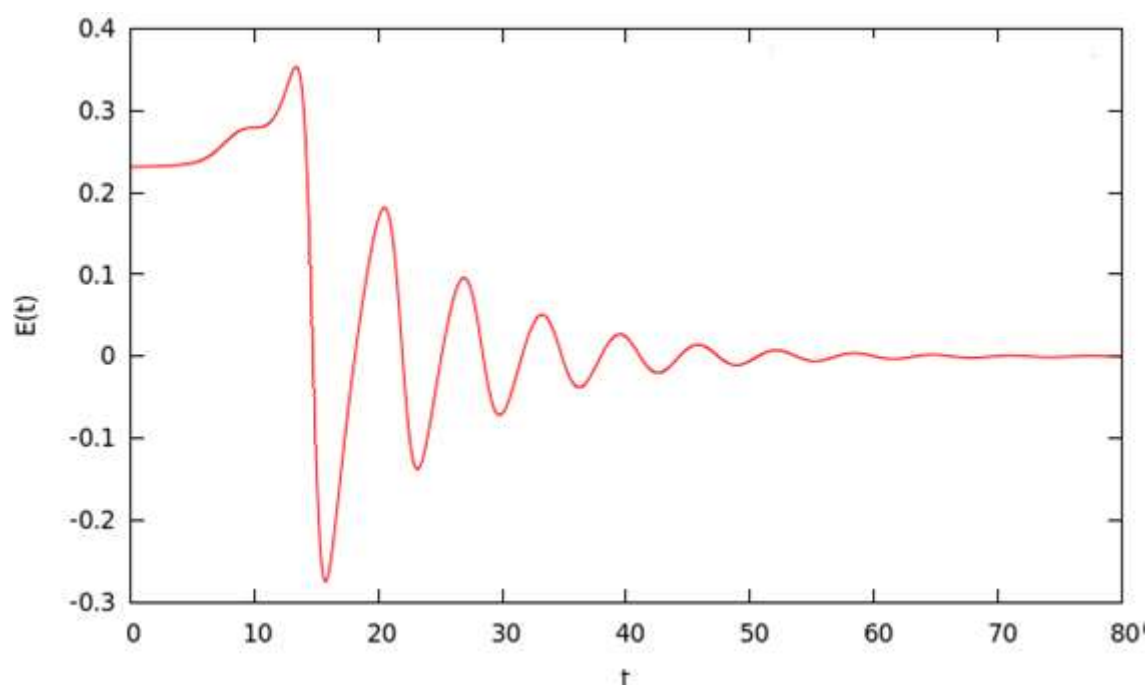
|                | Partícula 1 | Partícula 2 |
|----------------|-------------|-------------|
| <b>Posição</b> | 7,9ua       | 7,9001ua    |
| <b>Momento</b> | -0,51ua     | -0,5001ua   |

**Tabela 5.4- Comparação entre a posição e o momento de duas partículas.**



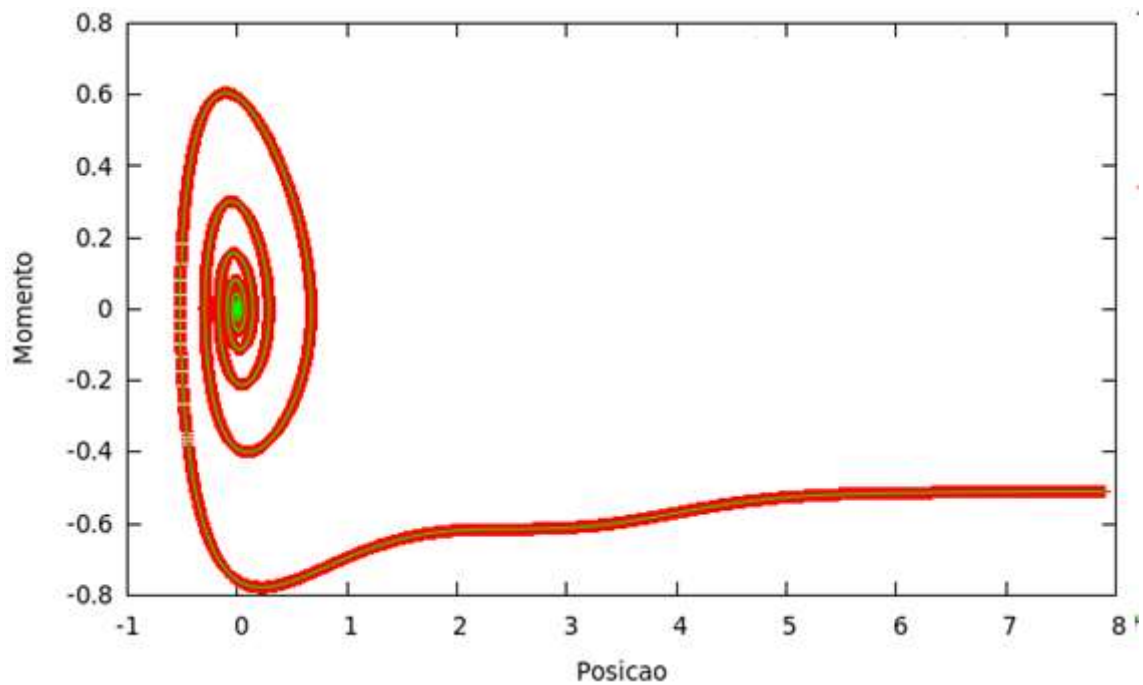
**Figura 5.22- Comparando duas trajetórias no decorrer da variação da energia em função do tempo**

As figuras 5.22 e 5.24 mostram que para as duas partículas os resultados convergem, tanto na figura 5.24 que mostra a variação do momento em função da posição e isso também fica claro na figura 5.22 que mostra a variação da energia no decorrer do tempo.



**Figura 5.23- Variação do campo elétrico no decorrer do tempo**

De tal modo obtivemos os gráficos abaixo a fim de comparação, na figura 5.23 fizemos uma análise como o campo externo se comporta no decorrer do tempo.

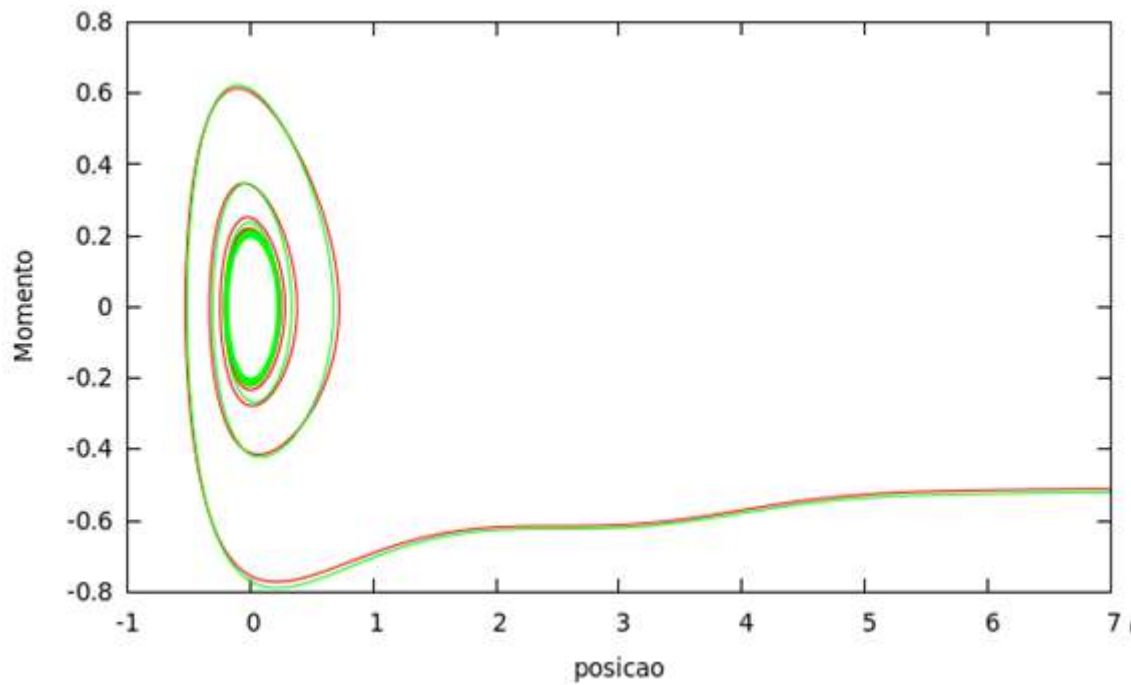


**Figura 5.24-Comparação de duas trajetórias quando variamos o momento em função da posição**

Após isso foram selecionadas duas partículas onde os valores de posição e momento possuem uma pequena diferença.

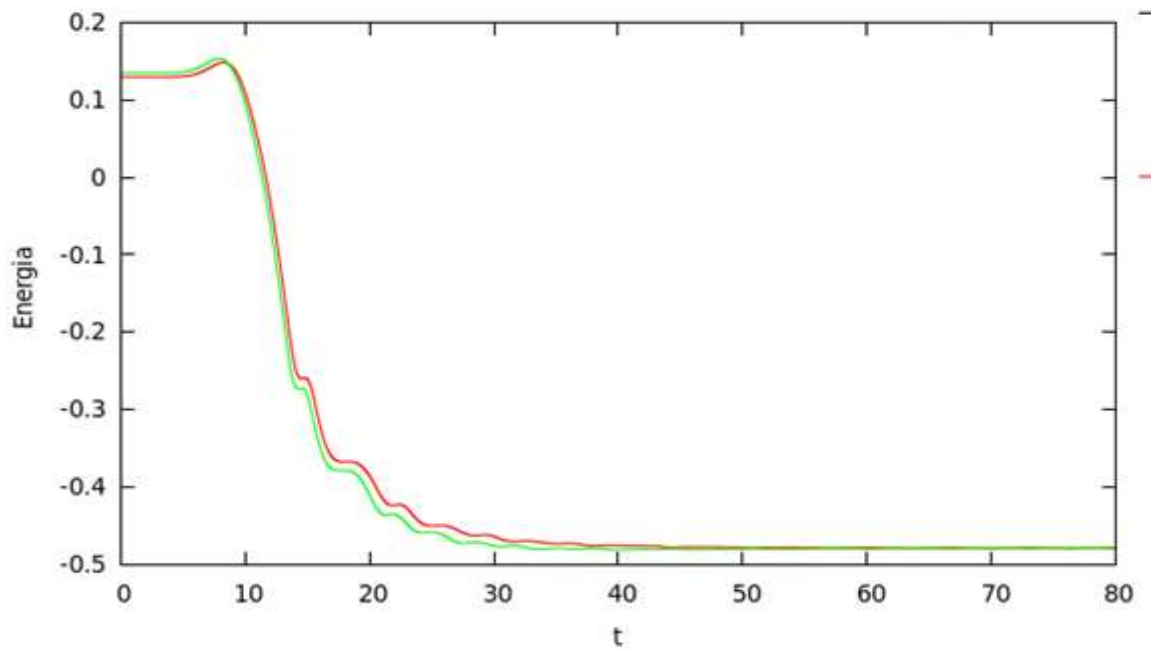
|                | <b>Partícula 1</b><br><b>(verde)</b> | <b>Partícula 2</b><br><b>(vermelha)</b> |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Posição</b> | 7,9ua                                | 7,8ua                                   |
| <b>Momento</b> | -0,51ua                              | -0,52ua                                 |

**Tabela 5.5- Comparação entre a posição e o momento de duas partículas.**



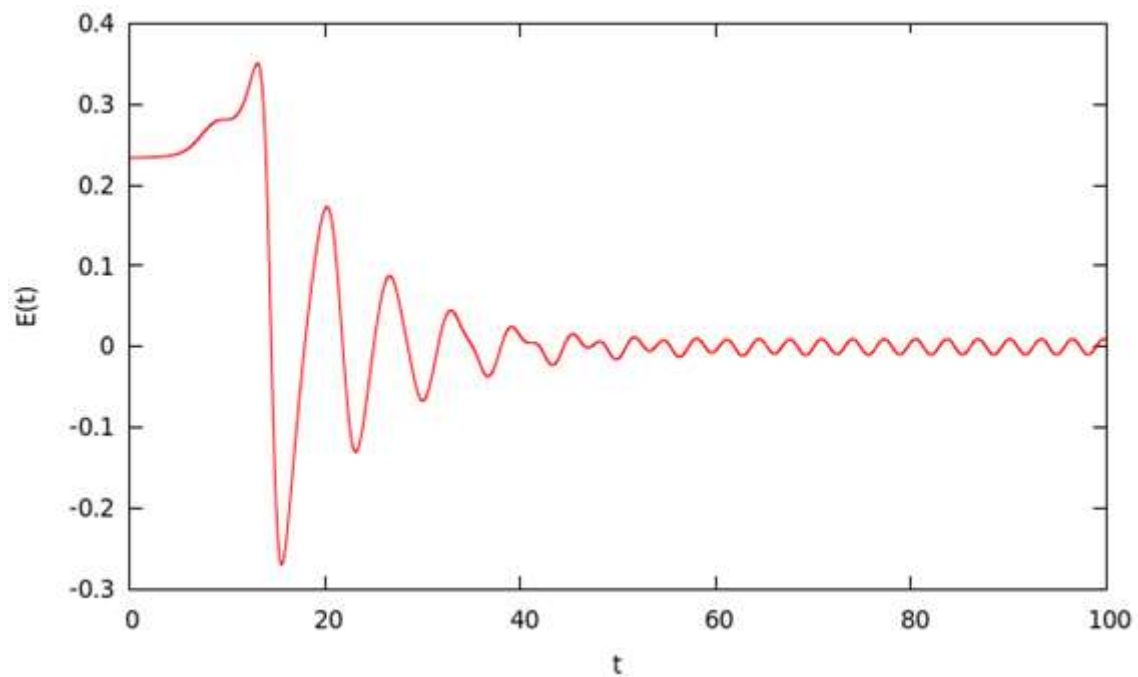
**Figura 5.25-Comparação de duas trajetórias quando variamos o momento em função da posição**

As figuras 5.25 e 5.26 mostram que para as duas partículas os resultados estão muito próximos diferente do que aconteceu quando o momento de dipolo era linear, tanto na figura 5.25 que mostra a variação do momento em função da posição e quanto na figura 5.26 que mostra a variação da energia no decorrer do tempo.



**Figura 5.26- Comparando duas trajetórias no decorrer da variação da energia em função do tempo**

De tal modo obtivemos os gráficos abaixo a fim de comparação, na figura 5.27 fizemos uma análise como o campo externo se comporta no decorrer do tempo.

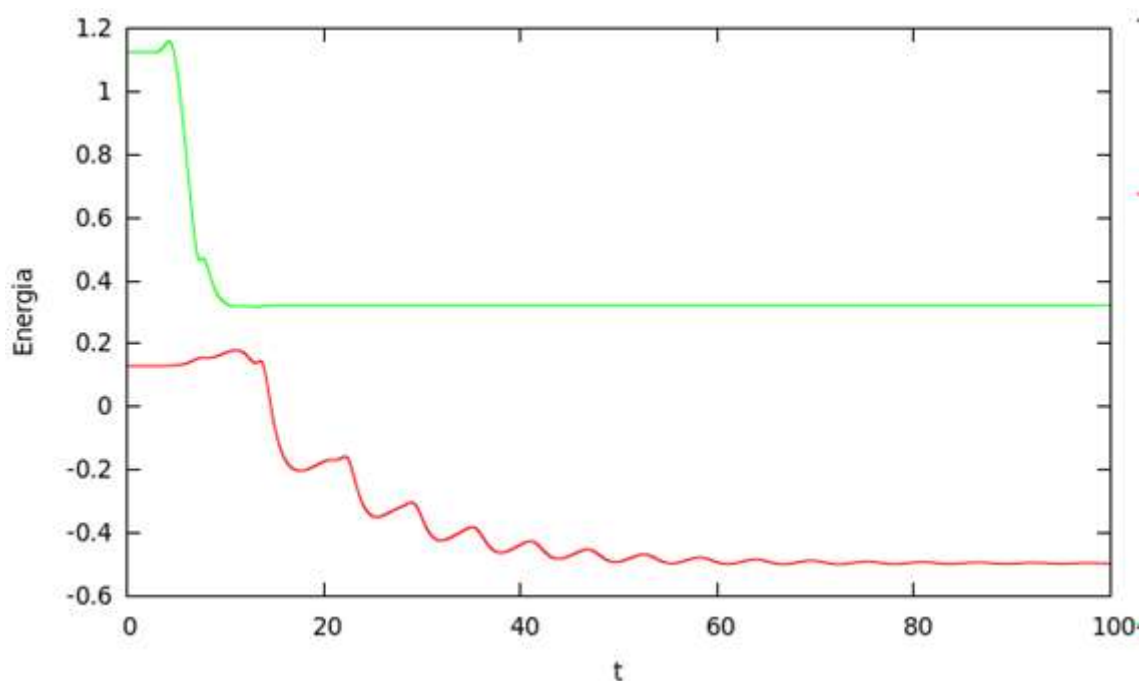


**Figura 5.27-Variação do campo elétrico no decorrer do tempo**

E por ultimo foram selecionadas duas partículas com valores de posição e momento com uma diferença maior, como é evidenciado abaixo:

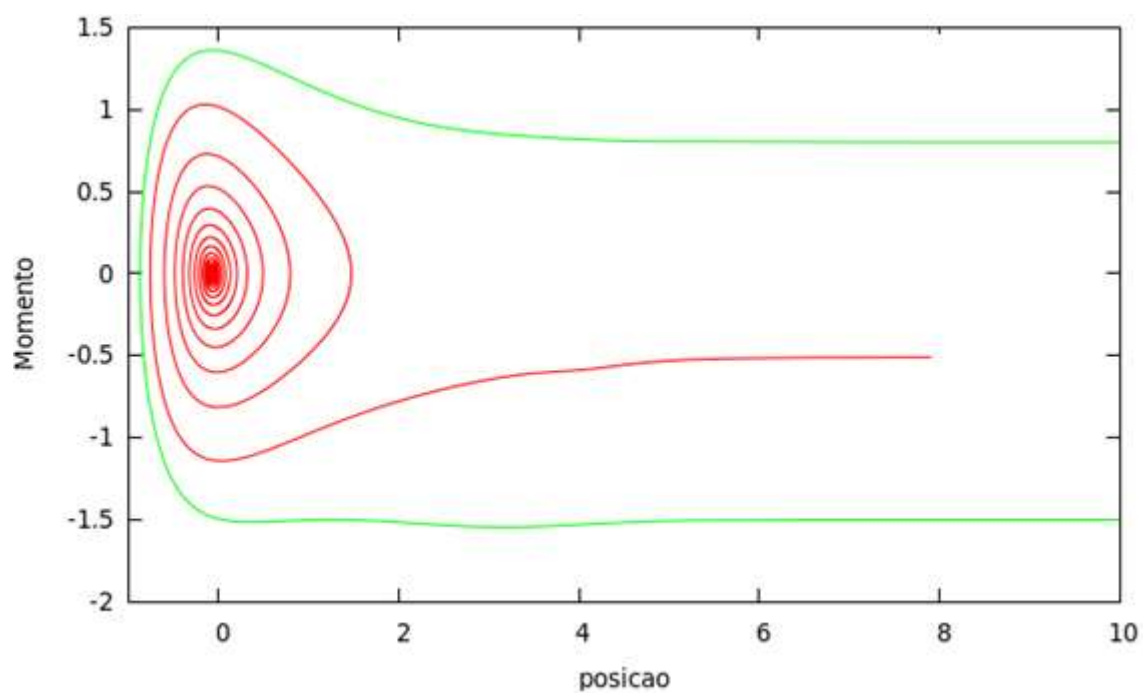
|         | Partícula 1<br>(vermelha) | Partícula 2<br>(verde) |
|---------|---------------------------|------------------------|
| Posição | 8,0ua                     | 10,0ua                 |
| Momento | -0,5ua                    | -1,5ua                 |

**Tabela 5.6- Comparação entre a posição e o momento de duas partículas.**



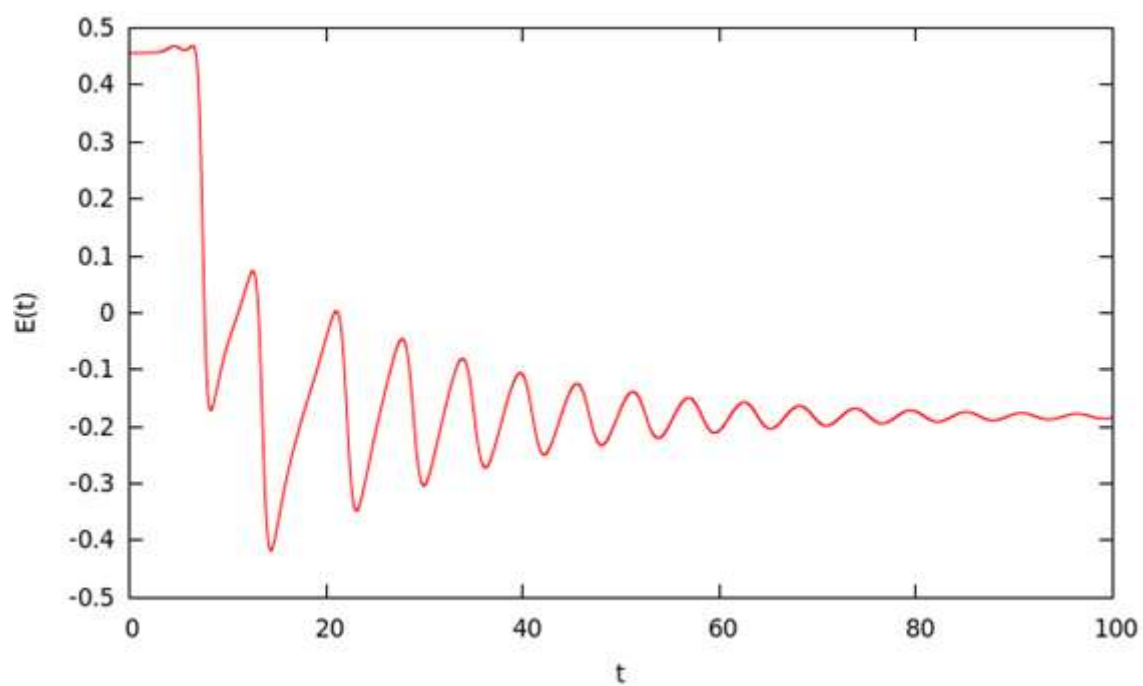
**Figura 5.28- Comparando duas trajetórias no decorrer da variação da energia em função do tempo**

As figuras 5.28 e 5.29 mostram que para as duas partículas nesse caso os resultados não convergem tanto na figura 5.29 que mostra a variação do momento em função da posição e isso também na figura 5.28 que mostra a variação da energia no decorrer do tempo.



**Figura 5.29-Comparação de duas trajetórias quando variamos o momento em função da posição**

De tal modo obtivemos os gráficos abaixo a fim de comparação, na figura 5.30 fizemos uma análise como o campo externo se comporta no decorrer do tempo.



**Figura 5.30-Variação do campo elétrico no decorrer do tempo**

Conseguimos verificar que o método é muito eficiente para uma única partícula tanto para o momento de dipolo linear quanto para o momento de dipolo do HF. Já para duas partículas percebemos que o método só é eficiente para quando os valores de momento são muito próximos, mas para momentos distintos as trajetórias não convergem. Neste caso pode-se notar que quando utilizamos o momento de dipolo do HF, a diferença entre os momentos pode ser um pouco maior e ainda assim o método é eficiente.

# CAPÍTULO 6

## Conclusões

Na presente dissertação, investigamos a fotoassociação caótica tendo como modelo o oscilador de Morse forçado. Inicialmente consideramos pulsos de forma senoidal simples, simulando a ação de lasers de onda contínua. Evidenciamos o caráter caótico do problema, através de sua sensibilidade às condições iniciais, a análise dos mapas estroboscópicos e das sessões de Poincaré e conseguimos evidenciar que os parâmetros do campo externo como frequência e amplitude interferem significativamente em nosso problema. A partir desse momento podemos perceber que encontrar um campo elétrico adequado e parâmetros ajustados influenciaria significativamente na probabilidade de fotoassociação.

Em seguida, investigamos a fotoassociação com campos externos com forma um pouco mais complexa que permite controle que vão além daquele para o laser senoidal. No capítulo 4 consideramos pulsos com duas frequências principais (pulsos bicromáticos) e pulsos com frequência modulada (*Chirped pulses*). Assim estudamos a probabilidade de fotoassociação em função dos parâmetros do campo externo. Para pulsos bicromáticos, é possível perceber que os melhores valores foram encontrados quando analisamos a probabilidade em função da fase relativa, aonde a probabilidade de fotoassociação chegou a quase quarenta e cinco por cento. Para pulsos de frequência variável, obtivemos probabilidades de fotoassociação máxima em torno de quarenta e cinco por cento para alguns valores da taxa de variação da frequência. Destacamos ainda que a fotoassociação clássica com pulsos de frequência modulada guarda muitas analogias com a fotoassociação quântica e que o estudo no caso da fotoassociação caótica, pelo menos até o certo momento e com nosso embasamento na literatura é inédito e servirá como base para uma futura publicação. Finalmente passamos para a aplicação de uma técnica de controle local para a fotoassociação onde o valor do campo externo é calculado a cada iteração temporal. Conseguimos verificar que o método é consistente e extremamente interessante para o modelo da fotoassociação, sendo que

para uma única partícula o método mostrou total eficácia, isso pode ser evidenciado quando analisamos o valor final de energia. Quando se trata de duas partículas ele se mostra inconsistente para valores distantes de momento linear, independente do método utilizado como propagador temporal. Um desafio futuro que se coloca a formulação de uma teoria de controle local para um ensemble de trajetórias. Que certamente resultará em campos externos mais eficientes, porém mais complexos.

# **REFERÊNCIAS**

[1] THORSHEIM, H.; WEINER, J.; JULIENNE, P. Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Physical review letters, APS*, v. 58, n. 23, p. 2420-2423, 1987.

[2] ZARE, R. N. Laser control of chemical reactions. *Science, American Association for the Advancement of Science*, v. 279, n. 5358, p. 1875-1879, 1998.

[3] ULMANIS, J.; DEIGLMAYR, J.; REPP, M.; WESTER, R.; WEIDEMULLER, M.; Ultracold Molecules Formed by Photoassociation: Heteronuclear Dimers, Inelastic Collisions, and Interactions with Ultrashort Laser Pulses. *Chemical Reviews*, v.112, p.4890-4927, 2012.

[8] DULIEU, O.; GABBANINI, C.; The formation and interactions of cold and ultracold molecules: new challenges for interdisciplinary physics. *Reports on Progress in Physics*, v.72, n.86401, 2009.

[5] CARR, L.D.; DEMILLE, D. H; KREMS, R.V.; YE, J. Cold and ultracold molecules :science, technology and applications. *New Journal of Physics*, v.11, n.55049, pp.87, 2009.

[6] SCHNELL, M.; MEIJER, G.; Cold molecules: Preparation, Applications and challenges. *Angewandte Chemie*, v.48, p. 6010-6031, 2009.

[7] ANDERSON, M., H.; ESHER, J. R.; MATTHEWS, M. , R. ; WIEMAN, C. E., and CORNELL, E. , A.; *Science*, v. 269, n.198, 1995.

[8] MORSE, P. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. Vibrational levels. *Physical Review, APS*, v. 34, n. 1, p. 57, 1929.

[9] LIMA, E. Control of chaotic photoassociation in the driven Morse oscillator. 2011.

- [10] LIMA, E. de; HO, T.; RABITZ, H. Optimal laser control of molecular photoassociation along with vibrational stabilization. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 501, n. 4, p. 267-272, 2011.
- [11] LIMA, E. F. de; HORNOS, J. E. M. The Morse oscillator under time-dependent external fields. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 125, n. 16, p. 164110, 2006. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/125/164110/1>>.
- [12] HEAGY, J.; YUAN, J. M. Dynamics of an impulsively driven Morse oscillator. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 41, p. 571-581, Jan 1990. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.41.571>>.
- [13] GU, Y.; YUAN, J.-M. Classical dynamics and resonance structures in laser-induced dissociation of a Morse oscillator. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 36, p. 3788-3795, Oct 1987. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.36.3788>>.
- [14] LIU, W.-K.; WU, B.; YUAN, J.-M. Nonlinear dynamics of chirped pulse excitation and dissociation of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 75, p. 1292-1295, Aug 1995. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.1292>>.
- [15] GOGGIN, M., E.; MILONNI, P., W.; Driven Morse oscillator: Classical Chaos quantum theory, and photodissociation. *Phys. Rev. A*, v. 37, n. 796, 1988.
- [16] YUAN, J., M.; LIU, W., K.; , Classical and Quantum dynamics of chirped pulse dissociation of diatomic molecules, *Phys. Rev. A*, v. 57, n. 1992, 1998.
- [17] GRAHAM, R.; HÖHNERBACH, M.; Quantum effects on the multiphoton dissociation of a diatomic molecule, *Phys. Rev. A*, v. 43, n. 3966, 1991.
- [18] WALKER, R. B.; PRESTON, R., K.; Quantum versus Classical dynamics in the treatment of multiple photon excitation of the anharmonic oscillator, *J. Chem. Phys.* V. 67, n. 2017, 1977.

- [19] LICHTENBERG, A., J.; LIEBERMAN, M.; A.; *Regular and Stochastic Motion* (Spring-Verlag, 1983), applied Mathematics Sciences volume 38.
- [20] SEONANE,J.,M.; SANJUAN,M.,A.,F.; New Developments in classical chaotic scattering, *Rep. Prog. Phys*, v.76 , v.016001, 2013
- [21] LIMA, E.,F.; Control of chaotic photoassociation in the driven Morse oscillator,2008.
- [22]LIMA, E.,F.; HORNOS,J.,E.,M. Multiphoton association by two laser pulses. *Chemical Physics Letters*, v.433, p.48-53, 2006.
- [23] GRAFE, S.; MARQUETAND, P.; ENGEL, V.; Classical aspect emerging from control of energy and particle transfer in molecules. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. V.180, p.271-276, 2008.
- [24] MARQUETAND,P.; ENGEL,V.; Analysis of laser fields for photoassociation and molecular stabilization derived from local control theory. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. V.41, n.74026, 2008.
- [25] MORAES BARBOZA, F.L; COSTA, A.J.; RIBEIRO N.F.; DRIGO FILHO,E.; Solução analítica do potencial de Morse em mecânica clássica, *Revista Brasileira de Ensino de Física* , v.29, n.4, p543-547(2007).
- [26] JONES,K. M;TIESINGA,E.; LETT,P. D.; JULIENNE,P. S.;, *Rev. Mod. Phys.* 78, 483 (2006).
- [27] LU, Z.; VALLIÈRES, M.; YUAN, J.; Controlling chaotic scattering: Impulsively driven Morse potential, *Physical Review A* , v.45, n.8, (1992)
- [28]SEOANE, J.M.; SANJUÁN, M.A.F.; New developments in classical chaotic scattering, *Rep. Prog. Phis*,v.73, (2013)

[29] Lima, E., F., Control of Chaotic Photoassociation in the Driven Morse Oscillator, *PHYSCON 2011*, León, Spain, September, 5–September, 8 2011

[30] MARQUETAND,P.; ENGEL,V; Local control theory applied to molecular photoassociation. *The journal of chemical Physics*, V. 127, 084115, 2007