

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS
EXATAS

EVERTON CORTEZ ROSADO

O oscilador de Morse forçado e a influência do dipolo
permanente na dissociação molecular

Rio Claro

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO
DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas Câmpus de
Rio Claro

EVERTON CORTEZ ROSADO

O OSCILADOR DE MORSE FORÇADO E A
INFLUÊNCIA DO DIPOLO PERMANENTE NA
DISSOCIAÇÃO MOLECULAR.

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

2012

EVERTON CORTEZ ROSADO

O oscilador de Morse forçado e a influência do dipolo
permanente na dissociação molecular

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

Comissão Examinadora

Emanuel Fernandes de Lima

Ricardo Egydio de Carvalho

Leonardo Kleber Castelano

VERSÃO ORIGINAL

Rio Claro

2013

Dedico esta dissertação à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, e acima de tudo, gostaria de agradecer meus pais por tudo que fizeram, e ainda continuam fazendo por mim. Sem vocês nada disso seria possível.

A minha namorada Larissa por sempre estar ao meu lado, pela força, paciência.

A todos amigos que moram comigo e da pós graduação da física, em especial ao Rafael Bizão, com quem aprendi muito.

Ao meu orientador Prof. Emanuel, com quem aprendi muito, por todos ensinamentos, pela paciência e tempo investidos em mim.

Ao programa de pós graduação da física e a Capes pelo apoio financeiro.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”.

Isaac Newton, físico inglês.

Resumo

Rosado, E. C. **Estudo dos efeitos do dipolo na dissociação molecular através do oscilador de Morse** 2012 52 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2013.

Neste trabalho investigamos a dissociação de moléculas diatômicas heteronucleares sujeitas a pulsos de laser. Esse sistema é modelado pelo o oscilador de Morse forçado. Aplicamos o método da base Morse-Laguerre e utilizamos a técnica *Split time operator* para resolver as equações diferenciais. Resolvemos as equações clássicas de movimento e definimos uma probabilidade de dissociação clássica. Analisamos como a probabilidade de dissociação se comporta em função do alcance da função dipolo da molécula e em função de diversos parâmetros, tais como o tempo de duração do laser, frequência e amplitude do campo externo. Comparamos os resultados quânticos e clássicos, verificamos que nas duas teorias a probabilidade de dissociação é inibida para para algumas frequências do laser, e que essa inibição está relacionada ao alcance finito do momento de dipolo da molécula.

Palavras-chave: Dissociação, Base Morse-Laguerre, alcance do dipolo, correspondência clássico-quântica

Abstract

Rosado, E. C. **Study the effects of dipole on molecular dissociation through Morse oscillator** 2012 52 p. Dissertation (Master in Applied Physics) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2013.

In this work we investigated the dissociation of heteronuclear diatomic molecules subjected to laser pulses. This system is modeled by the forced Morse oscillator. We apply the method of Morse-Laguerre basis and use the *Split time operator* technique to solve the differential equations. We solved the classical equations of motion and we define a classical dissociation probability. We analyze how the dissociation probability behaves according of the range of the dipole function and according several parameters, like time of the laser, amplitude and frequency of external field. We compare some results with others provided by classical mechanics. We compare the quantum and classical results and we verified that in both theories the dissociation probability is inhibited for some frequencies of the laser and that this inhibition is related to the finite range of the dipole moment of the molecule.

Keywords: Dissociation, Morse-Laguerre basis, dipole range, classical-quantum correspondence

LISTA DE FIGURAS

2.1	Potencial de Morse para os parâmetros $D = 1$ e $\alpha = 1$	p. 20
2.2	Algumas auto-funções do subespaço discreto	p. 23
2.3	Algumas auto-funções do subespaço contínuo	p. 25
2.4	Auto-funções para $v=20$ (estado altamente excitado) e $\kappa=1$. Podemos ver uma considerável superposição entre as funções	p. 25
2.5	Valores dos elementos de matriz discreto-discreto. a)Elementos da diagonal $v = v'$. b)Acoplamentos do estado $v=5$. c)Acoplamentos do estado $v=17$	p. 30
2.6	Valores dos elementos de matriz discreto-contínuo. a)Para o estado $v=10$. b)Para o estado $v=21$	p. 30
2.7	Valores dos elementos de matriz contínuo-contínuo. a)Para o estado $\kappa'=1.5$. b)Para o estado $\kappa'=7.5$	p. 31
3.1	Expansão da auto-função $\phi(5,x)$ na base Morse Laguerre para $\lambda=58.3886$. a) $N_{max}=100$ e 200 . b) $N_{max}=250$ e 300	p. 35
5.1	Probabilidade de dissociação quântica utilizando os parâmetros $\epsilon_0 = 177.32MV/cm$, $\omega = 822.448cm^{-1}$. a) $N_{max}=200$. b) $N_{max}=300$	p. 42
5.2	Probabilidade de dissociação quântica. $N_{max}=200$. a) $\epsilon_0 = 500MV/cm$, $\omega = 1500cm^{-1}$. b) $\epsilon_0 = 500MV/cm$, $\omega = 2500cm^{-1}$. c)outras populações de a). d)outras populações de b)	p. 43
5.3	Probabilidade de dissociação quântica. $N_{max}=200$. a) $\epsilon_0 = 1000MV/cm$, $\omega = 2500cm^{-1}$. b) $\epsilon_0 = 2000MV/cm$, $\omega = 2500cm^{-1}$. c) $\epsilon_0 = 1000MV/cm$, $\omega = 5000cm^{-1}$	p. 43
5.4	Energia média quântica. $\epsilon_0 = 177.32MV/cm$, $\omega = 822.448cm^{-1}$. a) $v = 15$. b) $v = 1$	p. 44
5.5	P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.4$. $N_{max} = 500$	p. 44

5.6	P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.2$. $N_{max} = 500$	p. 45
5.7	P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.4$. $N_{max} = 500$	p. 46
5.8	P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.4$. $N_{max} = 500$	p. 46
5.9	Elementos de matriz discreto-contínuo. Estado inicial $\nu = 20$	p. 47
5.10	Probabilidade de dissociação clássica para $\xi = 0.3$	p. 47
5.11	Probabilidade de dissociação quântica para $\xi = 0.3$	p. 48

SUMÁRIO

1	Introdução	p. 13
2	Modelos e Métodos	p. 16
2.1	O Oscilador de Morse Livre	p. 16
2.1.1	Estados Ligados	p. 20
2.1.2	Estados do Contínuo	p. 23
2.2	O Oscilador de Morse Forçado	p. 26
2.2.1	Elementos de Matriz	p. 28
3	A Base Morse-Laguerre	p. 32
3.1	Equações Dinâmicas do Movimento	p. 32
3.2	Evolução Temporal	p. 35
4	Análise Clássica	p. 38
5	Resultados	p. 41
6	Conclusões e Perspectivas	p. 49
	Referências Bibliográficas	p. 51

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo da dinâmica de átomos e moléculas sob a ação de campos externos dependentes do tempo vem atraindo cada vez mais o interesse da comunidade científica nas últimas décadas [1]. Processos como a foto-dissociação [2] e a foto-associação [3], que são, respectivamente, quebra e formação de uma ligação química pela interação com fótons [4–7], têm sido intensamente investigados, tanto teoricamente quanto experimentalmente [8, 9]. Entre as motivações para se estudar tais processos pode-se citar a manipulação de reações químicas [10], a execução de operações lógicas em computação quântica [11] e a formação de condensados de Bose-Einstein moleculares pela foto-associação em condensados atômicos [12, 13].

A interação de uma molécula diatômica heteronuclear com um laser pode ser modelada através do estudo de uma partícula em um potencial. Em 1929 Philip Morse propôs uma forma analítica unidimensional que descreve a interação entre os núcleos de uma molécula diatômica [14]. Esse modelo reproduz de forma realista a interação intermolecular pois, além de reproduzir a anarmonicidade das vibrações moleculares, apresenta duas regiões distintas: uma parte caracterizada por níveis de energias discretos, que descrevem o espectro vibracional de energias; e um contínuo de energias, que representa os estados dissociados. O potencial de Morse é membro de uma família restrita de sistemas completamente integráveis em mecânica quântica como o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio. Uma partícula no oscilador de Morse livre representa o movimento relativo dos núcleos de uma molécula diatômica na ausência do laser e, na presença do laser, a interação entre a molécula e o laser se dá através de um termo adicional no hamiltoniano,

que consiste do produto entre o dipolo permanente da molécula e a componente do campo elétrico do laser na direção do dipolo [5, 15, 16]. É importante salientar que no sistema a ser estudado consideramos apenas um estado eletrônico e seus vários níveis vibracionais, ou seja, estamos excluindo a possibilidade de excitação eletrônica e também de ionização da molécula.

O oscilador de Morse sob a ação de campos externos dependentes do tempo tem sido intensamente investigado há várias décadas [3, 7, 17]. Outro motivo importante para estudar esse sistema deve-se ao fato de que ele simula de forma realista a interação entre moléculas e lasers. Outro ponto a ser destacado é o fato de que as soluções clássicas do potencial de Morse apresentam comportamento caótico, o que torna esse sistema um paradigma no estudo do caos quântico. [18–20]. Neste trabalho, consideraremos uma função dipolo com um decaimento exponencial, pois uma função desse tipo representa de forma realista a função de dipolo de diversos haletos de hidrogênio. Para uma função dipolo desse tipo existem formas analíticas para todos os elementos de matriz que representam a interação entre os estados ligados e dissociados da molécula.

O método para resolver as equações quânticas de movimento do oscilador forçado consiste em expandir a função de onda na base dos auto-estados do oscilador livre, ou seja, utilizaremos como base as auto-funções do discreto e do contínuo, que são definidas em termos das funções hipergeométricas confluentes [21]. Realizada essa primeira expansão, a evolução dos coeficientes é então descrita em termos de um sistema de equações integro-diferenciais que estão acopladas pelos elementos de matriz que representam as transições entre os estados do discreto e do contínuo. Em seguida, expandimos o contínuo de energias em uma base definida pelos polinômios de Laguerre generalizados. Denominamos nossa base de Base Morse-Laguerre, pois utilizamos na expansão tanto as funções do oscilador de Morse livre quanto funções definidas em termos dos polinômios de Laguerre. Dessa forma, é possível transformar nosso sistema integro-diferencial em um sistema de equações diferenciais de primeira ordem, que resolvemos pelo método *Split-time operator* [15].

O objetivo central desse trabalho é estudar, do ponto de vista quântico, como a probabilidade de dissociação se comporta tanto em função dos parâmetros do campo externo, em especial da frequência, quanto em função do alcance do potencial e comparar os dados obtidos com resultados clássicos. Classicamente já foi observado que a dissociação pode ser inibida para determinados valores de frequência do campo externo [22]. Confirmamos que o mesmo fenômeno ocorre no regime quântico. A ocorrência desse fenômeno, na abordagem clássica, pode ser explicada pela análise dos coeficientes de Fourier associados às ressonâncias não lineares. Do ponto de vista quântico, a supressão da dissociação está relacionada com os acoplamentos entre os estados do discreto e contínuo. Analisamos também como a probabilidade de dissociação se comporta em função de outras quanti-

dades, tais como a duração do pulso do campo externo aplicado. A presente dissertação está organizada do seguinte modo. O capítulo 2 é dedicado ao estudo do oscilador de Morse, suas propriedades, auto-energias e auto-funções. No capítulo 3 apresentamos o método baseado na expansão na base Morse-Laguerre e suas propriedades, introduzimos o operador de evolução temporal [21,23,24], que rege a dinâmica das nossas equações. No capítulo 4 temos uma breve seção dedicado a análise clássica do oscilador de Morse. Os resultados são deixados para o capítulo 5 e, por fim, as conclusões estão no capítulo 6.

CAPÍTULO 2

MODELOS E MÉTODOS

2.1 O Oscilador de Morse Livre

A solução exata para a equação de Schorödinger dependente do tempo para um sistema molecular não é uma tarefa trivial, o que torna necessário o uso de aproximações. Na aproximação de Born-Oppenheimer [14] os elétrons, sendo bem mais leves e mais rápidos que os núcleos, adaptam-se quase que instantaneamente à distribuição nuclear.

Considerando uma molécula diatômica de massas m_1 e m_2 e cargas Z_1 e Z_2 , podemos escrever sua energia potencial efetiva como

$$V(r) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r} - V_e(r), \quad (2.1)$$

onde e é a carga do elétron, r é a distância entre os núcleos e $V_e(r)$ é a energia eletrônica calculada considerando os dois núcleos fixos a uma distância r . A equação de Schorödinger para o movimento nuclear é aproximadamente

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + [V(r) - E] \psi = 0, \quad (2.2)$$

na qual $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ é a massa reduzida da molécula.

A função $\psi(r)$ é dada como um produto de funções angulares e radial, $\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$. Os ângulos polares θ e ϕ são medidos a partir do centro de massa da molécula. A função $\Theta(\theta)$ pode ser escrita em termos de polinômios de Legendre, enquanto que a função $\Phi(\phi)$ é dada por funções oscilatórias. Substituindo essas funções na eq. 2.2, a parte radial resulta em

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{j(j+1)R(r)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) = 0. \quad (2.3)$$

Como estamos interessados apenas no movimento vibracional da molécula iremos desprezar qualquer contribuição rotacional, ou seja, consideraremos $j = 0$. A função $V(r)$ é uma função complicada de r e, para que descreva de forma mais realista possível o potencial experimental, deve preencher os seguintes requisitos: deve ir a um valor constante para $r \rightarrow \infty$; deve ter um ponto de mínimo em $r = r_0$; deve ir para infinito em $r = 0$ e deve descrever o espectro vibracional corretamente. Philip Morse propôs em 1929 uma forma para esse potencial dada por

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

onde a variável $x = \alpha(r - r_e)$, ao contrário da distância r , vai de $-\infty$ até ∞ . O parâmetro D é a energia de dissociação da molécula, enquanto que α^{-1} está relacionado com o alcance do potencial. A partir de dados espectroscópicos, podemos determinar os parâmetros D e α .

$$D = \frac{\omega_e}{4\omega_e\chi_e} \quad (2.5)$$

e

$$\alpha = \sqrt{2m\omega_e\chi_e}, \quad (2.6)$$

sendo $\omega_e = (2\alpha^2 D/m)^{-1/2}$ a frequência para pequenas oscilações e $\omega_e\chi_e$ a constante de anarmonicidade. Devido a algumas características do potencial de Morse, tais como ir assintoticamente a zero quando $x \rightarrow \infty$ e ter um mínimo D em $x = 0$, ele reproduz de forma bastante realista as curvas potencias obtidas experimentalmente.

Para determinar as auto-funções e o espectro de energias do potencial de Morse precisamos resolver o problema de autovalores para o Hamiltoniano livre H_0 .

$$H_0\psi(x) = \left\{ \frac{-d^2}{dx^2} + (N + 1/2)^2 [\exp(2x) - 2\exp(-x)] \right\} \phi(x) = E\psi(x), \quad (2.7)$$

onde, de forma a tornar o problema mais simples, reescalamos a energia pelo fator $\hbar\alpha^2(2m)^{-1}$.

O número de estados vibracionais está diretamente relacionado com a constante N , e esta, por sua vez, está relacionada com a energia de dissociação D e outros parâmetros da molécula pela expressão

$$(N + 1/2)^2 = \frac{2mD}{\hbar\alpha^2}. \quad (2.8)$$

Utilizando a seguinte variável auxiliar

$$z = (2N + 1)\exp(-x), \quad (2.9)$$

podemos reescrever a equação de autovalores. Dessa forma, obtemos

$$\left[z^2 \frac{d^2}{dz^2} + z \frac{d}{dz} - \frac{z^2}{4} + z(N + 1/2) + E \right] \phi(z) = 0. \quad (2.10)$$

Podemos simplificar ainda mais a eq.(2.10) analisando o comportamento assintótico de suas soluções. Quando $z \rightarrow 0$ a equação possui uma solução do tipo $\phi(z) = z^{-i\sqrt{E}}$. No outro limite $z \rightarrow \infty$ a solução é uma função de decaimento exponencial $\exp(-z/2)$. Dessa forma a função de onda fica

$$\phi(z) = z^{-i\sqrt{E}} \exp(-z/2) \tilde{\phi}(z). \quad (2.11)$$

Obtemos então

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (b - z) \frac{d}{dz} - a \right] \tilde{\phi}(z), \quad (2.12)$$

onde $a = -N - i\sqrt{E}$ e $b = 1 - 2i\sqrt{E}$.

A eq. (2.12) é conhecida como equação hipergeométrica confluyente [21]. As funções de Kummer são duas soluções linearmente independentes para essa equação. A função de Kummer do primeiro tipo é escrita como uma série infinita

$$M(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(b)_n} \frac{z^n}{n!}, \quad (2.13)$$

na qual $(a)_n$ é conhecido como símbolo de Pochhammer, e é escrito em termos de funções gamma

$$(a)_n = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)}. \quad (2.14)$$

A função de Kummer do segundo tipo pode ser escrita em termos da primeira como

$$U(a, b, z) = \frac{\pi}{\sin(\pi b)} \left[\frac{M(a, b, z)}{\Gamma(1+a-b)\Gamma(b)} - z^{1-b} \frac{M(1+a-b, 2-b, z)}{\Gamma(a)\Gamma(2-b)} \right]. \quad (2.15)$$

A solução geral é obtida através da combinação linear das soluções particulares, então as auto-funções do oscilador de Morse são escritas como

$$\phi(z) = z^{-i\sqrt{E}} \exp(-z/2) [A_1 M(a, b, z) + A_2 U(a, b, z)], \quad (2.16)$$

onde A_1 e A_2 são constantes arbitrárias.

É interessante observar que a eq. (2.16) foi obtida por meios puramente matemáticos. As soluções físicas que representam as auto-funções devem satisfazer as condições de contorno do potencial. A fig. (2.1) mostra uma ilustração do potencial de Morse com a posição de equilíbrio centrada em zero. É fácil ver que existem duas regiões onde essas condições são distintas: $E > 0$ e $E < 0$. Podemos observar que trata-se de um potencial atrativo para distâncias acima da posição de equilíbrio e repulsivo para distâncias abaixo dessa posição. Para o caso $E < 0$ temos o que chamamos de estados ligados, que são estados de energia discreta, para os quais a molécula está formada. O número de estados ligados depende exclusivamente dos parâmetros da molécula. Para o caso $E > 0$ temos um contínuo de energias que se estende desde zero até o infinito.

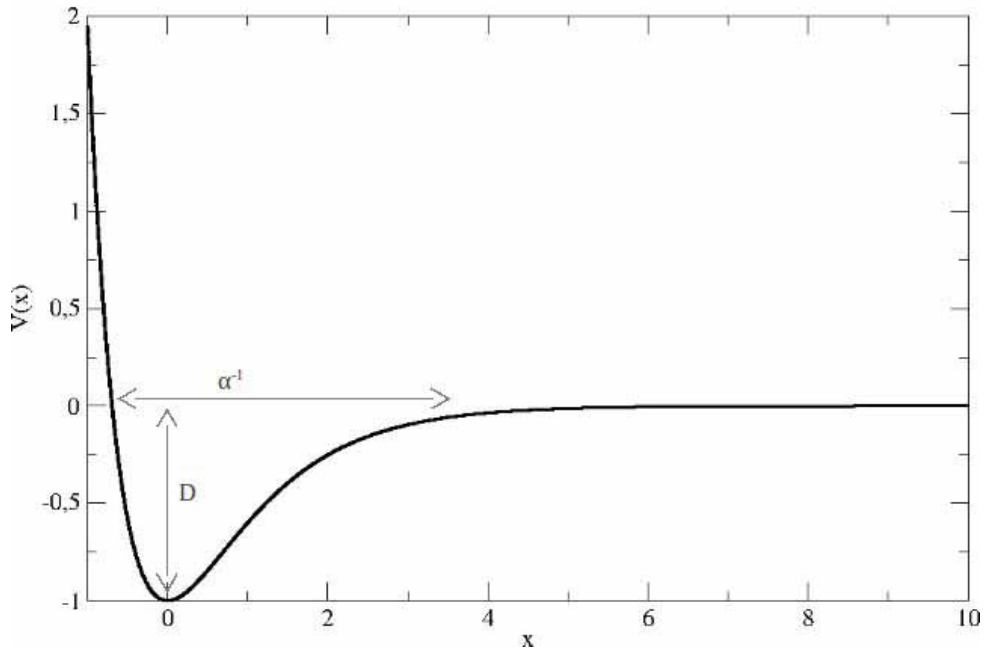


Figura 2.1: *Potencial de Morse para os parâmetros $D = 1$ e $\alpha = 1$*

2.1.1 Estados Ligados

Como explicado anteriormente, os estados ligados são os estados de energia negativa. Nessa região as condições de contorno do potencial impõem que a função de onda deva ir a zero nos limites assintóticos $x \rightarrow \pm\infty$, ou equivalentemente, $z \rightarrow 0$ e $z \rightarrow \infty$. Na parte discreta temos a seguinte equação de autovalores

$$H_0 |\phi_v\rangle = E_v |\phi_v\rangle, \quad (2.17)$$

onde o subíndice v denota o estado vibracional no qual o sistema se encontra, E_v são as auto-energias do discreto e ϕ_v as auto-funções.

Nesse caso as constantes a e b das funções de Kummer, eq. (2.16), são números reais dados por

$$a = -N + \sqrt{|E|} \quad (2.18)$$

e

$$b = 1 + 2\sqrt{|E|}. \quad (2.19)$$

Para $z \rightarrow \infty$ a função de Kummer do primeiro tipo pode ser escrita como

$$M(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} z^{a-b} \exp(z). \quad (2.20)$$

Como as funções Gamma não estão definidas para números inteiros negativos a eq. (2.20) só não divergirá exponencialmente se a for um inteiro negativo. A função Gamma no denominador da expressão anterior garante o limite assintótico correto para $a = -\nu$, sendo ν inteiro. Dessa forma, a expressão para a energia será dada por

$$\sqrt{|E|} = N - \nu. \quad (2.21)$$

A eq. (2.21) mostra a origem da quantização da energia no sistema. Como $\sqrt{|E|}$ é necessariamente positivo, o valor máximo para ν é a parte inteira do parâmetro N , isso significa que o potencial tem um número finito de estados discretos. Conhecendo o valor da energia, determinamos que $b = 1 + 2N - 2\nu$.

Quando $z \rightarrow 0$ a função de Kummer do primeiro tipo é igual a unidade, pois ela pode também ser escrita da seguinte maneira

$$M(a, b, z) = 1 + \frac{az}{b} + \frac{(a)_2 z^2}{(b)_2 2!} + \dots + \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!}. \quad (2.22)$$

Nesse mesmo limite a função de onda vai a zero com $z^{\sqrt{|E|}}$ e a função de Kummer do segundo tipo possui uma singularidade. Portanto essa função deve ser descartada como solução para os estados ligados. As constantes arbitrárias das auto-funções podem ser determinadas pela condição de normalização

$$\langle \nu | \nu' \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\nu}^*(x) \phi_{\nu'}(x) dx = \delta_{\nu \nu'}. \quad (2.23)$$

As funções de Kummer do primeiro tipo podem ser escritas em termos dos polinômios de Laguerre generalizados:

$$M(\nu, b, z) = \frac{\nu!}{(b)_{\nu}} L_{\nu}^{b-1}(z). \quad (2.24)$$

Utilizando a relação de ortogonalidade desses polinômios [21]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^z z^{b-1} L_{\nu}^{b-1}(z) L_{\nu'}^{b-1}(z) dz = \delta_{\nu, \nu'} \frac{\Gamma(b + \nu)}{\nu!} \quad (2.25)$$

encontramos o fator de normalização, $\mathcal{N}_v$, como sendo

$$\mathcal{N}_v = \left[\frac{(2N - 2v)\Gamma(1 + 2N - v)}{v!\Gamma(1 + 2N - 2v)^2} \right]^{1/2}. \quad (2.26)$$

Dessa forma, as auto-funções de onda do oscilador de Morse livre no subespaço discreto podem ser escritas como

$$\phi_v(z) = \mathcal{N}_v z^{N-v} \exp(-z/2) M(-v, 1 + 2N - 2v, z). \quad (2.27)$$

E as auto-energias são dadas por

$$E_v = -(N - v)^2, v = 0, \dots, N_b \quad (2.28)$$

onde o número quântico v vai de 0 até a parte inteira de N , que chamamos de N_b . Para a molécula de OH temos $N \cong 21,58$, portanto 22 estados ligados. Diferentemente do oscilador harmônico, onde os níveis de energia são igualmente espaçados, no oscilador de Morse a distância entre os níveis vizinhos vai diminuindo conforme o sistema ganha energia.

A fig. (2.2) mostra algumas funções de onda do subespaço discreto. Podemos observar que o estado fundamental é centrado na posição de equilíbrio, assim como no caso do oscilador harmônico. O estado quântico que o sistema se encontra pode ser identificado pelo número de nós da função de onda. Quanto maior for v maior será o alcance das auto-funções. Podemos ver pela figura que as condições de contorno do potencial nessa região também são obedecidas.

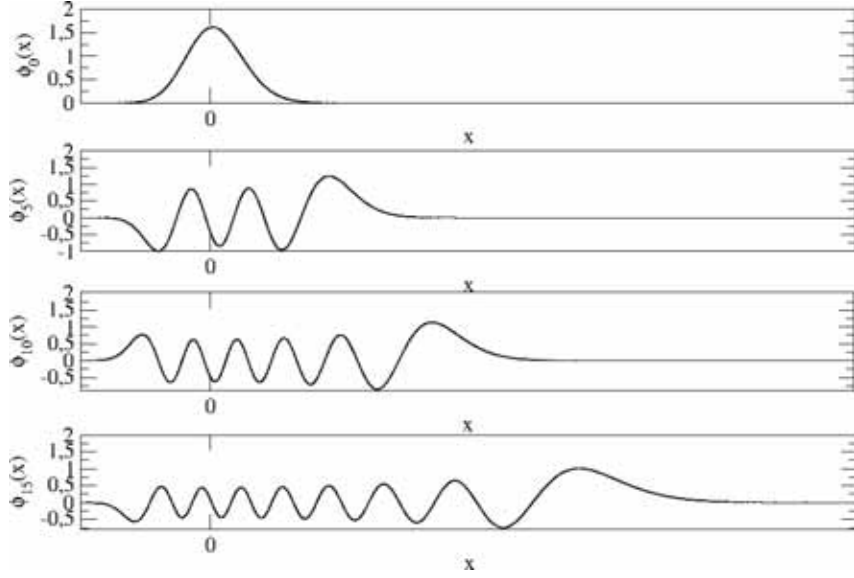


Figura 2.2: *Algumas auto-funções do subespaço discreto*

2.1.2 Estados do Contínuo

Nessa região, diferente do subespaço discreto, temos um contínuo de energias positivas. A equação de autovalores é escrita como

$$H_0 |\phi(\kappa)\rangle = E(\kappa) |\phi(\kappa)\rangle, \quad (2.29)$$

na qual κ é o número quântico do contínuo que se estende de zero até o infinito. As auto-funções e auto-energias do contínuo são denotadas, respectivamente por $\phi(\kappa)$ e $E(\kappa)$.

No subespaço contínuo a energia é dada pela expressão

$$E(\kappa) = \kappa^2, \quad (2.30)$$

e as constantes a e b são números complexos dados por

$$a = -N + i\kappa \quad (2.31)$$

e

$$b = 1 - 2i\kappa. \quad (2.32)$$

Se observarmos o potencial, a única condição de contorno imposta nessa região é que a função de onda deve ir a zero para $x \rightarrow -\infty$, ou $z \rightarrow \infty$. A função de Kummer do primeiro tipo divergirá nesse limite assintótico, como pode ser evidenciado pela eq. (2.20). Portanto, ela deve ser descartada como solução. A função de Kummer do segundo tipo, nesse mesmo limite assintótico, pode assumir a forma

$$U(a, b, z) = z^{-a}. \quad (2.33)$$

Dessa forma, as auto-funções do subespaço contínuo são escritas somente em termos das funções de Kummer do segundo tipo

$$\phi(\kappa, z) = \mathcal{N}(\kappa) z^{-i\kappa} \exp(-z/2) U(-N - i\kappa, 1 - 2i\kappa, z), \quad (2.34)$$

onde $\mathcal{N}(\kappa)$ pode ser determinado pela condição de normalização. Para isso é conveniente escrever as auto-funções em termos da variável x . Assim, temos

$$\phi(\kappa, x) = 4\kappa \left| \frac{\Gamma(2i\kappa)}{\Gamma(-N - i\kappa)} \right| \mathcal{N}(\kappa) e^{(-N-1/2)\exp(-x)} \sum_{n=0}^{\infty} |A_n(\kappa)| e^{-nx} \sin(\kappa x + \theta_n), \quad (2.35)$$

onde os coeficientes A_n dentro do somatório são escritos em termos de funções gamma.

Da condição de normalização temos que

$$\langle \kappa | \kappa' \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(\kappa, x) \phi(\kappa', x) dx = \delta(\kappa - \kappa'). \quad (2.36)$$

É possível então definir a constante de normalização

$$\mathcal{N}(\kappa) = \frac{|\Gamma(-N - i\kappa)|}{\pi} \sqrt{\kappa \sinh(2\pi\kappa)}. \quad (2.37)$$

Essas funções de onda assumem a seguinte forma no limite assintótico $x \rightarrow \infty$

$$\phi(\kappa, x \rightarrow \infty) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(\kappa x + \theta_0). \quad (2.38)$$

Na fig. (2.3) temos ilustradas algumas funções do subespaço contínuo para vários valores de κ . Quanto maior o valor de κ mais rapidamente a função atinge sua forma

assintótica, como pode ser facilmente evidenciado. É interessante observar que essas funções assumem também a mesma amplitude nesse limite. E também, como era de se esperar, devido as condições de contorno nessa região as funções oscilam indefinidamente para $x \rightarrow \infty$. A fig. (2.4) mostra uma auto-função do discreto para o estado altamente excitado $\nu = 20$, e uma auto-função do contínuo com baixa energia de dissociação $\kappa = 1$. Podemos perceber considerável superposição entre elas.

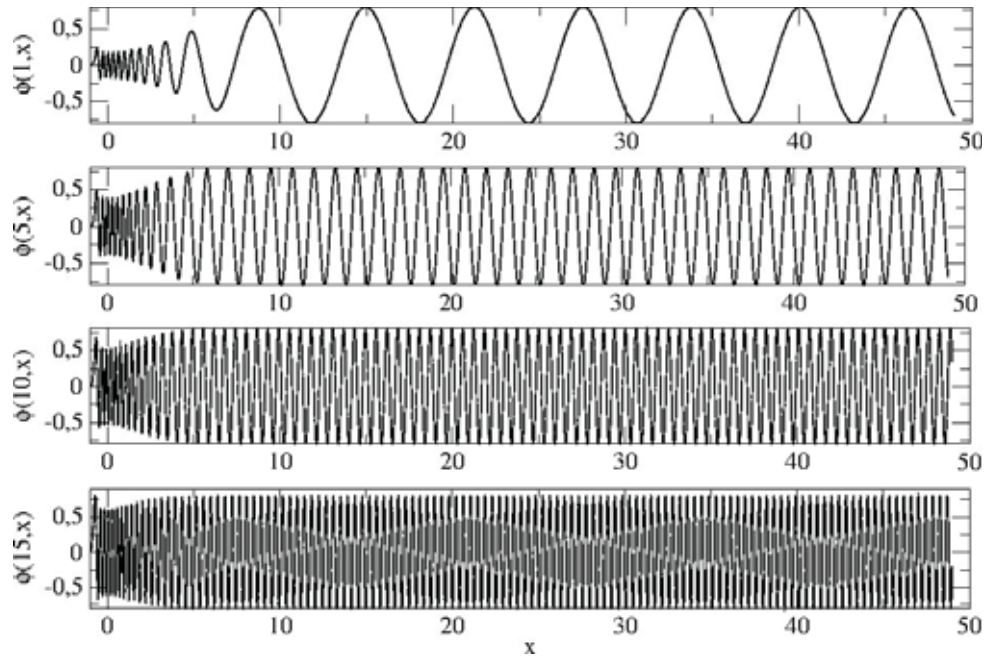


Figura 2.3: Algumas auto-funções do subespaço contínuo

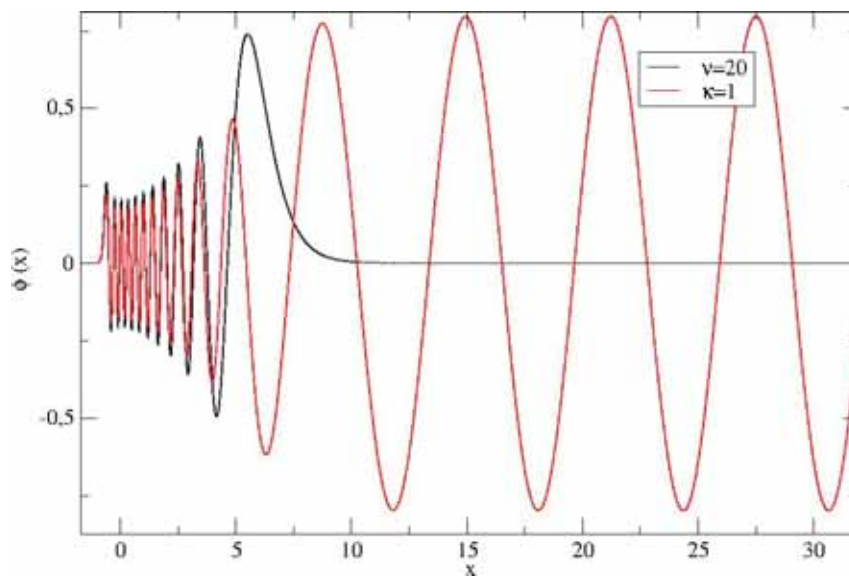


Figura 2.4: Auto-funções para $\nu=20$ (estado altamente excitado) e $\kappa=1$. Podemos ver uma considerável superposição entre as funções

2.2 O Oscilador de Morse Forçado

Na seção anterior estudamos o oscilador de Morse livre, suas características, auto-energias e auto-funções. Nesta seção iremos considerar o oscilador de Morse sob a ação de campos externos. Dessa forma, temos um novo hamiltoniano, composto por uma parcela referente ao oscilador livre e outra devido a interação do laser com o momento de dipolo da molécula.

$$H(x,t) = H_0(x) + H_1(x,t), \quad (2.39)$$

onde H_0 é o hamiltoniano livre e H_1 é o hamiltoniano de interação.

Essa interação pode ser escrita como

$$H_1(x,t) = -\mu(x)\varepsilon(t), \quad (2.40)$$

na qual $\mu(x)$ representa o momento de dipolo permanente da molécula e $\varepsilon(t)$ é a componente do campo elétrico na direção do dipolo.

Levando a expressão (2.39) na equação de Schorödinger temos

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = [H_0(x) + H_1(x,t)] |\Psi(t)\rangle, \quad (2.41)$$

portanto, o problema agora é encontrar soluções para a equação de Schorödinger dependente do tempo.

O método para resolução desse problema consistir em expandir as auto-funções do oscilador forçado na base das auto-funções do oscilador livre.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{v=0}^{N_b} a_v(t) |\phi_v\rangle + \int_0^\infty a(\kappa,t) |\phi(\kappa)\rangle d\kappa \quad (2.42)$$

onde $a_v(t)$ e $a(\kappa,t)$ são, respectivamente, os coeficientes do discreto e do contínuo.

Substituindo a função de onda na eq. (2.41) encontramos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \left[\sum_{v=0}^{N_b} \dot{a}_v |\phi_v\rangle + \int_0^\infty \dot{a}(\kappa, t) |\phi(\kappa)\rangle d\kappa \right] &= \sum_{v=0}^{N_b} E_v a_v |\phi_v\rangle + \sum_{v=0}^{N_b} a_v H_1 |\phi_v\rangle \\
&+ \int_0^\infty E_\kappa a(\kappa, t) |\phi(\kappa)\rangle d\kappa + \int_0^\infty a(\kappa, t) H_1 |\phi(\kappa)\rangle d\kappa.
\end{aligned} \tag{2.43}$$

A partir dessa equação, utilizando as relações de ortogonalidade das auto-funções do discreto e do contínuo e também sabendo que

$$\langle \phi_v | \phi(\kappa) \rangle = 0, \tag{2.44}$$

encontramos um conjunto de equações integro-diferenciais para os coeficientes $a_v(t)$ e $a(\kappa, t)$.

$$i\hbar \frac{da_v(t)}{dt} = E_v a_v(t) - \varepsilon(t) \left[\sum_{v'=0}^{N_b} \mu_{vv'} a_{v'}(t) + \int_0^\infty a(\kappa, t) \mu_{v\kappa} d\kappa \right], \tag{2.45}$$

$$i\hbar \frac{da(\kappa, t)}{dt} = E_\kappa a(\kappa, t) - \varepsilon(t) \left[\sum_{v'=0}^{N_b} \mu_{\kappa v'} a_{v'}(t) + \int_0^\infty a(\kappa', t) \mu_{\kappa \kappa'} d\kappa' \right], \tag{2.46}$$

onde os coeficientes μ_{ij} representam o acoplamento entre os estados discreto-discreto, discreto-contínuo e contínuo-contínuo e são dados por

$$\mu_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x) \mu(x) \phi_j(x) dx, \tag{2.47}$$

no qual i e j refere-se aos auto-estados do discreto e do contínuo.

Usaremos a seguinte aproximação para a função dipolo

$$\mu(x) = q(x + x_e) \exp(-\xi(x + x_e)), \tag{2.48}$$

onde ξ controle o alcance espacial da interação. Essa função descreve de forma realista o momento dipolo permanente de vários haletos de hidrogênio como HCl, HI, HF, e ela vai exponencialmente a zero no limite $x \rightarrow \infty$.

A dificuldade em resolver o par de equações (3.10) e (3.11) reside nas integrais que

envolvem o contínuo de energias. No capítulo seguinte é apresentado um método para resolução dessas equações. Na próxima seção apresentaremos fórmulas analíticas para todos os elementos de matriz.

2.2.1 Elementos de Matriz

Para a função dipolo (2.48) existem expressões para todos os elementos de matriz [4]. Essas fórmulas representam os acoplamentos entre os estados do discreto e contínuo. Esses acoplamentos só estão presentes quando analisamos o oscilador do ponto de vista quântico. Eles representam a interação que existe entre os estados do discreto e do contínuo.

Para o elementos de matriz discreto-discreto temos a integral

$$\mu_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\mathbf{v}}^*(x) \mu(x) \phi_{\mathbf{v}'}(x) dx, \quad (2.49)$$

que pode ser escrita, utilizando a variável auxiliar η , como

$$\langle \mathbf{v} | z^{\xi - i\eta} | \mathbf{v}' \rangle = \int_0^{\infty} \phi_{\mathbf{v}}^*(z) z^{\xi - i\eta - 1} \phi_{\mathbf{v}'}(z) dz = \sum_{n, n'=0}^{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} A_{n, n'} \Gamma(2N - \mathbf{v} - \mathbf{v}' + n + n' + \xi - i\eta) \quad (2.50)$$

onde

$$A_{n, n'} = \frac{N_{\mathbf{v}} N_{\mathbf{v}'} (-1)^{n+n'} \mathbf{v}! \mathbf{v}'!}{(\mathbf{v} - n)! (\mathbf{v}' - n')! n! n'!} \quad (2.51)$$

Uma das somas pode ser eliminada utilizando o Teorema Hipergeométrico de Gauss (THG)

$$F(a, b, c) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n n!} = \frac{\Gamma(c) \Gamma(c - a - b)}{\Gamma(c - a) \Gamma(c - b)}. \quad (2.52)$$

Assim os elementos discreto-discreto são dados por

$$\mu_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} = \frac{\mathcal{N}_{\mathbf{v}} \mathcal{N}_{\mathbf{v}'}}{(2N + 1)^{\xi}} \frac{\Gamma(2N - 2\mathbf{v}' + 1) \Gamma(2N - 2\mathbf{v} + 1)}{\Gamma(2N - \mathbf{v}' + 1)} \sum_{n=0}^{\mathbf{v}} A_n, \quad (2.53)$$

onde os coeficientes A_n no somatório são escritos em termos de funções gamma e psi reais.

As integrais para as outras transições, discreto-contínuo e contínuo-contínuo, são calculadas através do mesmo procedimento. Para o discreto-contínuo obtêm-se uma série finita

$$\mu_{\nu\kappa} = \mathcal{N}(\kappa)\mathcal{N}_{\nu} \frac{4\pi\Gamma(2N-2\nu+1)|\Gamma(2i\kappa)|^2}{(2N+1)^{\xi}|\Gamma(-N-i\kappa)|^2} \sum_{n=0}^{\nu} B_n, \quad (2.54)$$

e para o contínuo-contínuo uma série infinita, porém convergente, dada por

$$\mu_{\kappa\kappa'} = \frac{8\kappa\kappa'\mathcal{N}(\kappa)\mathcal{N}(\kappa')}{(2N+1)^{\xi}} \left| \frac{\Gamma(2i\kappa)\Gamma(2i\kappa')}{\Gamma(-N-i\kappa)\Gamma(-N-i\kappa')} \right|^2 \sum_{n=0}^{\infty} C_n, \quad (2.55)$$

em que B_n e C_n dependem de funções gamma e psi complexas.

Na figura (2.5) mostramos alguns gráficos dos elementos discreto-discreto. Em a) temos os valores da diagonal do subespaço discreto, podemos ver que os valores dos elementos diminuem com o aumento do número quântico ν . Em b) e c) ilustramos os acoplamentos para um estado de energia relativamente baixa, $\nu = 5$, e o estado excitado $\nu = 17$. Podemos perceber pelas figuras que a força do acoplamento é maior com os estados vizinhos e vai a zero para estados muito distantes de $\nu = 5$ em b) e $\nu = 17$ em c).

Os elementos de matriz discreto-contínuo, em função da energia do contínuo, são apresentados na figura (2.6). É fácil ver que tanto em a), $\nu = 10$, quanto em b), $\nu = 21$, esses elementos exibem o mesmo comportamento, atingem um máximo para baixas energias e vão a zero quando a energia vai para o infinito. Observando os valores absolutos dos elementos em a) e em b), podemos notar que o estado altamente excitado $\nu = 21$, próximo ao limiar da dissociação, apresenta um acoplamento significativamente maior com os estados do contínuo se comparados ao estado de baixa energia, $\nu = 10$.

Na figura (2.7) estão ilustrados os acoplamentos contínuo-contínuo. De maneira similar aos outros acoplamentos podemos perceber, tanto em a) quanto em b), que existe um máximo em torno de $\kappa = \kappa'$, e o valor desses elementos vai a zero a medida que κ se afasta de κ' , assim como nos outros casos.

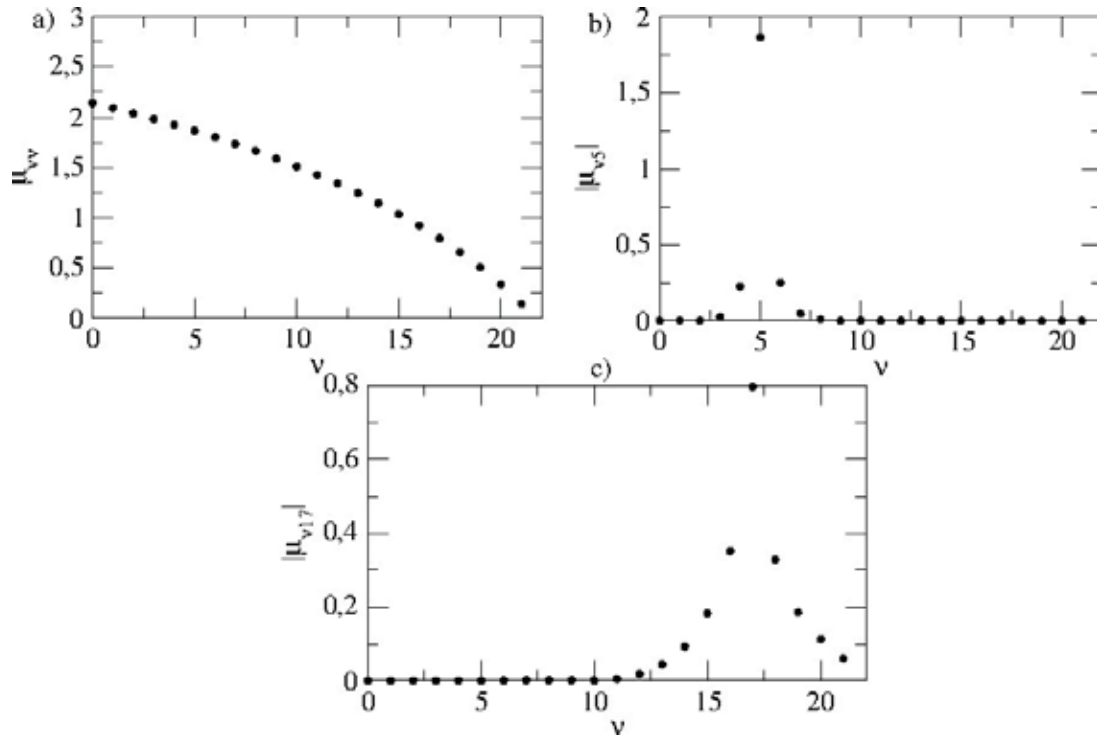


Figura 2.5: Valores dos elementos de matriz discreto-discreto. a) Elementos da diagonal $v = v'$. b) Acoplamentos do estado $v=5$. c) Acoplamentos do estado $v=17$

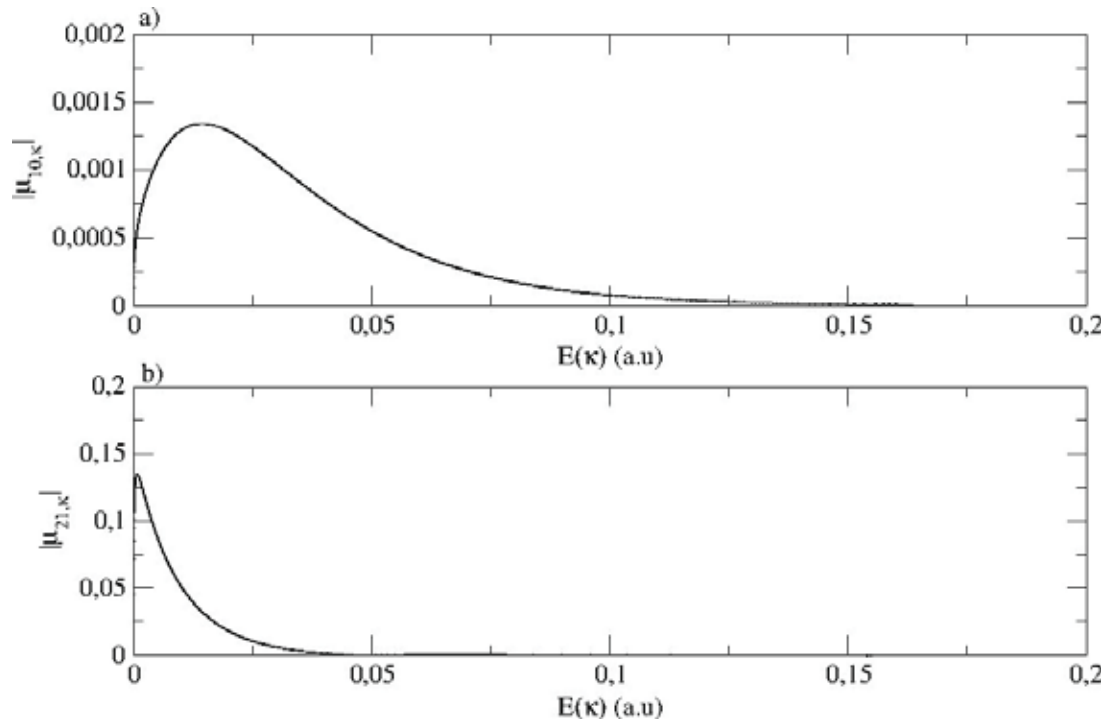


Figura 2.6: Valores dos elementos de matriz discreto-contínuo. a) Para o estado $v=10$. b) Para o estado $v=21$

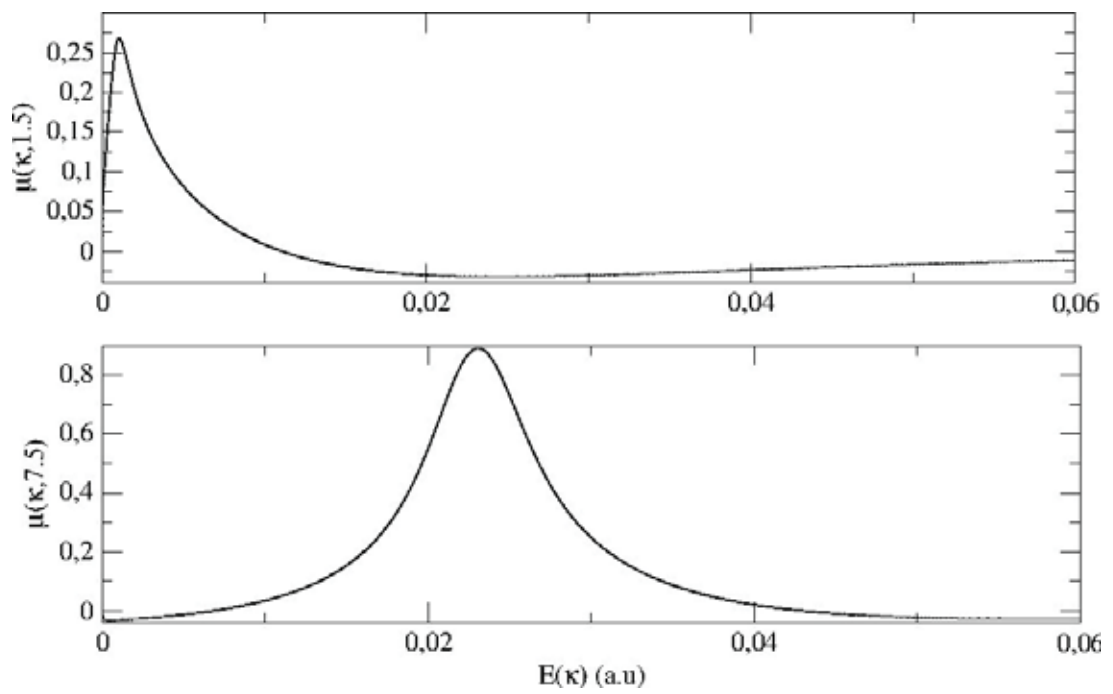


Figura 2.7: Valores dos elementos de matriz contínuo-contínuo. a) Para o estado $\kappa'=1.5$. b) Para o estado $\kappa'=7.5$

CAPÍTULO 3

A BASE MORSE-LAGUERRE

3.1 Equações Dinâmicas do Movimento

Neste capítulo apresentamos o método de solução para o conjunto de equações integro-diferenciais (3.10) e (3.11). Este método baseia-se na expansão das auto-funções do contínuo em uma base completa e ortonormal

$$|\phi(\kappa)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(\kappa) |\varphi_n^\lambda\rangle \quad (3.1)$$

onde

$$|\varphi_n^\lambda\rangle = \int_0^\infty |\phi(\kappa)\rangle \mathcal{L}_n^\lambda(\kappa) d\kappa, \quad (3.2)$$

e $\mathcal{L}_n^\lambda(\kappa)$ é o conjunto infinito de funções ortogonais escolhidos para a expansão. Essas funções estão relacionadas com os polinômios de Laguerre generalizados $L_n^\lambda(\lambda\kappa)$ por

$$\mathcal{L}_n^\lambda(\kappa) = \mathcal{N}_n^\lambda \kappa^{\lambda/2} e^{-\kappa\lambda/2} L_n^\lambda(\lambda\kappa), \quad (3.3)$$

na qual λ é um parâmetro ajustável que controla o alcance das funções de Laguerre e a constante de normalização é

$$\mathcal{N}_n^\lambda = \sqrt{\frac{n! \lambda^{\lambda+1}}{\Gamma(\lambda + n + 1)}}. \quad (3.4)$$

Multiplicando (3.2) por $\langle \varphi_{n'}^\lambda |$, integrando em todo o espaço e utilizando a relação de ortogonalidade das auto-funções do contínuo, temos

$$|\phi(\kappa)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{L}_n^\lambda(\kappa) |\varphi_n^\lambda\rangle. \quad (3.5)$$

Os polinômios generalizados de Laguerre obedecem a seguinte relação de ortogonalidade:

$$\int_0^\infty e^{-\kappa} \kappa^\lambda L_n^\lambda(\kappa) L_{n'}^\lambda(\kappa) d\kappa = \frac{\Gamma(\lambda + n + 1)}{n!} \delta_{nn'}. \quad (3.6)$$

A escolha dessas funções na expansão não foi algo aleatório. Elas estão definidas no mesmo intervalo que as auto-funções do contínuo do oscilador de Morse livre, $\kappa \in [0, \infty]$. Então, substituindo a expansão (3.5) na expressão da função de onda do oscilador forçado (2.42)

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{v=0}^{N_b} a_v(t) |\phi_v\rangle + \sum_{n=0}^{N_{max}} |\varphi_n^\lambda\rangle \int_0^\infty a(\kappa, t) \mathcal{L}_n^\lambda(\kappa) d\kappa, \quad (3.7)$$

ou, definindo um novo coeficiente $b_n(t)$ como

$$b_n(t) = \int_0^{\kappa_{max}} a(\kappa, t) \mathcal{L}_n^\lambda d\kappa, \quad (3.8)$$

temos que

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{v=0}^{N_b} a_v(t) |\phi_v\rangle + \sum_{n=0}^{N_{max}} b_n(t) |\varphi_n^\lambda\rangle. \quad (3.9)$$

A eq. (3.9) é agora uma base não mais formada pelas auto-funções do discreto e contínuo do oscilador livre, e sim pelas auto-funções do discreto e pelas funções Morse-Laguerre. Obviamente, na implementação numérica do problema, é necessário truncar o número máximo de polinômios da base (N_{max}) e escolher um valor máximo para a energia do contínuo (κ_{max}). A expansão será tão boa quanto maior for o número de polinômios da base, como pode ser mostrado na figura (3.1), onde temos representadas a auto-função do contínuo para $\kappa = 5$, e sua expansão na base Morse-Laguerre utilizando $N_{max}=100$ e

$N_{max}=200$ em a) e $N_{max}=250$ e $N_{max}=300$ em b). Eventualmente, devido ao truncamento, nossa expansão vai exponencialmente a zero.

Utilizando a expressão (3.9), podemos reescrever nossas equações do movimento como

$$i\hbar \frac{da_v(t)}{dt} = E_v a_v(t) - \varepsilon(t) \left[\sum_{v'=0}^{N_b} \mu_{vv'} a_{v'}(t) + \sum_{m=0}^{N_{max}} \sigma_{vm} b_m(t) \right], \quad (3.10)$$

$$i\hbar \frac{db_n(t)}{dt} = \sum_{m=0}^{N_{max}} \gamma_{nm} b_m(t) - \varepsilon(t) \left[\sum_{v=0}^{N_b} \sigma_{vn} a_v(t) + \sum_{m=0}^{N_{max}} \rho_{nm} b_m(t) \right], \quad (3.11)$$

onde os coeficientes são dados por

$$\sigma_{vm} = \int_0^{\kappa_{max}} \mu_{v\kappa} \mathcal{L}_m^\lambda(\kappa) d\kappa, \quad (3.12)$$

$$\rho_{nm} = \int_0^{\kappa_{max}} \int_0^{\kappa_{max}} \mathcal{L}_n^\lambda(\kappa) \mu_{\kappa\kappa'} \mathcal{L}_m^\lambda(\kappa') d\kappa d\kappa', \quad (3.13)$$

$$\gamma_{nm} = \int_0^{\kappa_{max}} \mathcal{L}_n^\lambda(\kappa) E(\kappa) \mathcal{L}_m^\lambda(\kappa) d\kappa. \quad (3.14)$$

O fator γ_{nm} surge diretamente do fato de termos expandido a função do contínuo na base Morse- Laguerre. Podemos encontrar uma forma analítica para esse coeficiente conhecendo a relação de recorrência dos polinômios generalizados de Laguerre

$$(n+1)L_{n+1}^\lambda(\lambda\kappa) = (2n+\lambda+1-\lambda\kappa)L_n^\lambda(\lambda\kappa) - (n-\lambda)L_{n-1}^\lambda(\lambda\kappa). \quad (3.15)$$

Dessa forma, temos que

$$\begin{aligned} \gamma_{nm} = & \frac{\hbar^2 \alpha^2 \mathcal{N}_n^\lambda \mathcal{N}_m^\lambda}{2m\lambda^{\lambda+3}} \left[\frac{\Gamma(\lambda+n+3)}{n!} (\delta_{n,m} - 2\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m-2}) \right. \\ & - 2 \frac{\Gamma(\lambda+n+2)}{(n-1)!} (\delta_{n-1,m} - 2\delta_{n-1,m-1} \delta_{n-1,m-2}) \\ & \left. + 2 \frac{\Gamma(\lambda+n+1)}{(n-2)!} (\delta_{n-2,m} - 2\delta_{n-2,m-1} + \delta_{n-2,m-2}) \right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Portanto, conhecendo esses coeficientes, podemos determinar a evolução temporal de $a(\kappa, t)$ e $b_n(t)$. A próxima seção é dedicada ao método de evolução temporal que usamos para resolver o conjunto finito de equações diferenciais (3.10) e (3.11).

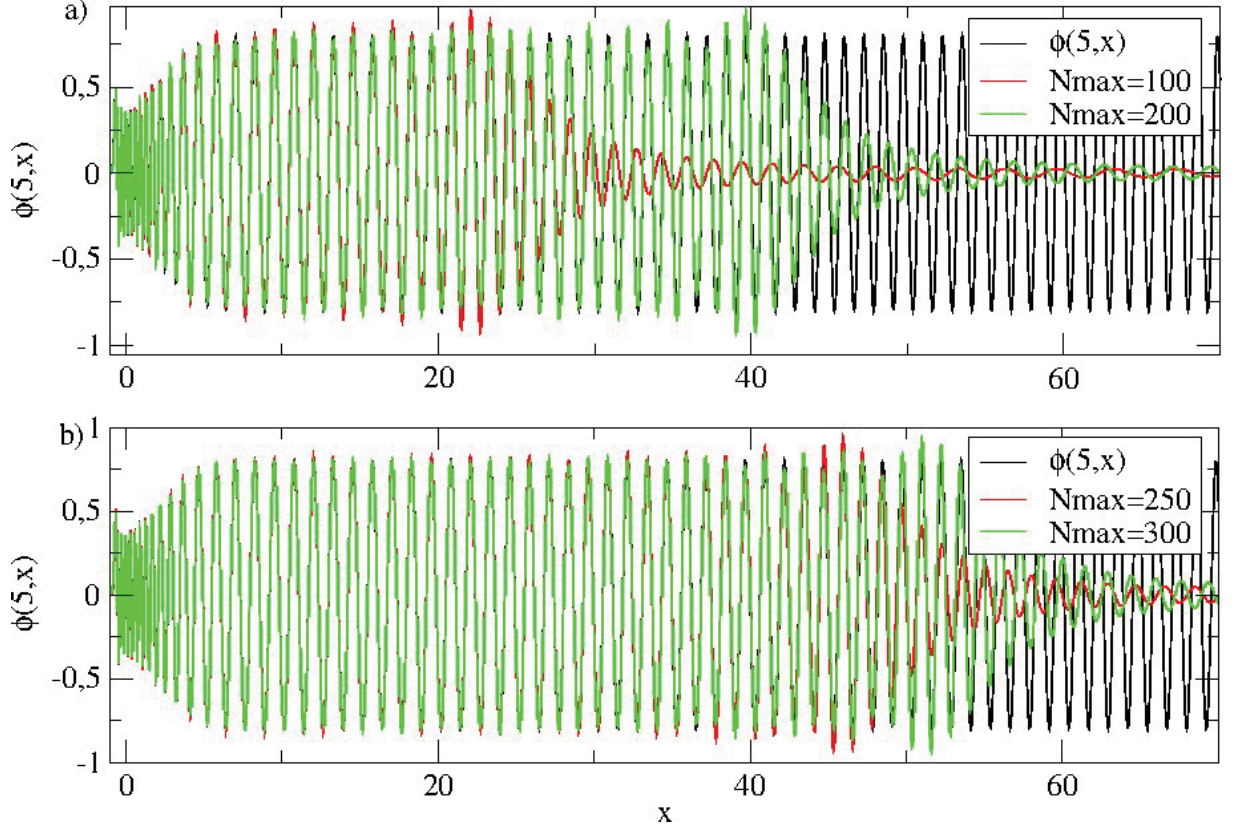


Figura 3.1: *Expansão da auto-função $\phi(5, x)$ na base Morse Laguerre para $\lambda = 58.3886$. a) $N_{\max} = 100$ e 200 . b) $N_{\max} = 250$ e 300*

3.2 Evolução Temporal

O sistema de equações (3.10) e (3.11) regem toda a dinâmica do problema. O método que utilizamos neste trabalho para resolver as equações (3.10) e (3.11) é o *Split-time operator* [15, 23, 24].

O propagador atua nos coeficientes da função de onda em um instante t , fornecendo seus novos valores no instante posterior $t + \Delta t$.

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = U(t + \Delta t, t) |\psi(t)\rangle, \quad (3.17)$$

onde Δt é o incremento temporal.

Como a norma da função de onda não deve mudar com o tempo, o operador $U(t, t_0)$ deve ser unitário:

$$\langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \quad (3.18)$$

ou seja,

$$U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) = U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) = I \quad (3.19)$$

A evolução é feita por uma sucessão de aplicações do propagador, de forma que:

$$U(t_n, t_0) = U(t_n, t_{n-1}) \dots U(t_2, t_1) U(t_1, t_0) \quad (3.20)$$

Escrevendo nosso sistema de equações, que nada mais é do que a equação de Schrödinger, na forma matricial temos

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a}_0 \\ \vdots \\ \dot{a}_{Nb} \\ \dot{b}_0 \\ \vdots \\ \dot{b}_{Nmax} \end{pmatrix} = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) \begin{pmatrix} a_0 \\ \vdots \\ a_{Nb} \\ b_0 \\ \vdots \\ b_{Nmax} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

As matrizes $\mathbf{H}_0$ e $\mathbf{H}_1$, de dimensões $(N_b + N_{max} + 2) \times (N_b + N_{max} + 2)$ representam, respectivamente, o hamiltoniano livre e o perturbado. Cada uma delas é formada por outras quatro submatrizes:

$$\mathbf{H}_0 = \begin{pmatrix} (E_v) & (0) \\ (0) & (\gamma_{nm}) \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

e

$$\mathbf{H}_1 = -\varepsilon(t) \begin{pmatrix} (\mu_{vv'}) & (\sigma_{vm}) \\ (\sigma_{vn})^T & (\rho_{nm}) \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

As submatrizes de $\mathbf{H}_0$ são: a matriz das energias do discreto E_v , que é uma matriz diagonal; os elementos γ_{nm} dados pela equação (3.16), que são resultado direto da expansão das auto-funções do contínuo na base Morse-Laguerre. Se não houvésemos utilizados

essa expansão, $\mathbf{H}_0$ seria formada puramente pelas energias do discreto e contínuo do oscilador livre. As outras duas submatrizes nulas de $\mathbf{H}_0$ representam o acoplamento discreto-contínuo e contínuo-discreto que, para o hamiltoniano livre, não existem. A matriz $\mathbf{H}_1$ é composta pelos elementos de matriz discreto-discreto, dados por (2.49), e pelos coeficientes dados pelas integrais de (3.12) e (3.13) que representam, respectivamente, os acoplamentos discreto-contínuo e contínuo-contínuo. Devido ao alto custo computacional relacionado com o cálculo das integrais o calculo dos elementos da matriz $\mathbf{H}_1$ está longe de ser uma tarefa trivial.

Em posse das matrizes $\mathbf{H}_0$ e $\mathbf{H}_1$ podemos voltar à evolução temporal. Para Δt suficientemente pequeno o operador $U(t + \Delta t, t)$ pode ser escrito como:

$$U(t + \Delta t, t) \approx \exp\left(\frac{-i\mathbf{H}_0\Delta t}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\mathbf{H}_1\Delta t}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\mathbf{H}_0\Delta t}{2\hbar}\right) \quad (3.24)$$

que é conhecido como *Split time operator*. O erro desse operador se propaga com Δt^2

É necessário apenas que calculemos a exponencial das matrizes dos hamiltonianos. Devemos antes diagonalizar $\mathbf{H}_0$ e $\mathbf{H}_1$. Se uma matriz $\mathbf{A}$ é diagonalizável existem matrizes $\mathbf{P}$ e $\mathbf{D}$ tais que:

$$\mathbf{A} = \mathbf{P}\mathbf{D}\mathbf{P}^{-1} \quad (3.25)$$

A exponencial de uma matriz diagonalizável $\mathbf{A}$ pode ser obtida fazendo:

$$e^{\mathbf{A}} = \mathbf{P}e^{\mathbf{D}}\mathbf{P}^{-1} \quad (3.26)$$

onde $\mathbf{D}$ é uma matriz diagonal com os autovalores de $\mathbf{A}$.

A partir disso e escolhendo uma forma para o campo externo aplicado, podemos realizar a evolução do nosso sistema. Uma vez que escolhemos o estado inicial do sistema e o propagamos, devemos definir uma probabilidade de dissociação quântica:

$$P_{D_q} = 1 - \sum_{v=0}^{N_b} |a_v|^2 \quad (3.27)$$

onde o somatório nos coeficientes a_v representa todas as probabilidade de se encontrar a molécula em algum dos estados vibracionais.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE CLÁSSICA

Consideremos o hamiltoniano livre clássico, escrito em variáveis adimensionais utilizando $\tilde{x} = \alpha(x + x_e)$, $\tilde{p} = \frac{p}{\sqrt{2mD}}$ e $\tau = \Omega_0 t$

$$H_0(\tilde{x}) = \frac{\tilde{p}^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2\tilde{x}} - 2e^{-\tilde{x}}) \quad (4.1)$$

onde $\Omega_0 = \alpha\sqrt{\frac{2D}{m}}$ e $\tilde{p}$ é o momento conjugado da molécula. O Hamiltoniano também foi reescalado como $H_0/2D$.

Podemos fazer uma análise similar a do caso quântico. Uma partícula com energia no intervalo $[-1/2, 0]$ oscila e permanece presa no poço, o que corresponde aos estados vibracionais da molécula. Por outro lado, uma partícula com $E > 0$ escapa para o infinito, que corresponde a parte contínua do espectro de energias. Esses dois tipos de movimento são divididos por uma separatriz em $E = 0$.

O Hamiltoniano total é dado por:

$$H(\tilde{x}, \tilde{p}, \tau) = H_0(\tilde{x}, \tilde{p}) + H_1(\tilde{x}, \tau) \quad (4.2)$$

onde $H_1 = -\mu(\tilde{x})\mathcal{E}(\tau)$ e a função dipolo pode ser escrita como

$$\mu(\tilde{x}) = \tilde{x}\exp(-\xi\tilde{x}) \quad (4.3)$$

As equações do movimento de Hamilton são dadas por

$$\frac{\partial H}{\partial \tilde{p}} = \frac{d\tilde{x}}{d\tau} = \tilde{p} \quad (4.4)$$

$$-\frac{\partial H}{\partial \tilde{x}} = \frac{d\tilde{p}}{d\tau} = e^{-2\tilde{x}} - e^{-\tilde{x}} + \varepsilon(\tau)e^{-\xi\tilde{x}}[1 - \xi\tilde{x}] \quad (4.5)$$

Dessa maneira, propagamos um grande número de trajetórias (N_t) nas quais a dinâmica é regida pelas equações de Hamilton acima. O mesmo valor de energia inicial é determinado para todas as trajetórias, na parte quântica isso seria equivalente a preparar a molécula em um determinado estado vibracional de energia. Também de maneira análoga a mecânica quântica, devemos definir a probabilidade de dissociação clássica. Essa probabilidade é definida como a razão entre o número de trajetórias, com $E > 0$, que escapam do poço quando é cessada a aplicação do campo externo (n_s) e o número de trajetórias total.

$$P_{D_c} = \frac{n_s}{N_t} \quad (4.6)$$

Como estamos interessados em analisar o comportamento da probabilidade de dissociação com relação ao alcance da função dipolo, devemos considerar como se dá o movimento nas vizinhanças das ressonâncias não lineares. Assim, é conveniente escrever x e p em termos das variáveis ação-ângulo. Temos que:

$$\tilde{x} = \ln \left[\frac{1 - \sqrt{1 - (1 - I)^2 \cos(\theta)}}{(1 - I)^2} \right] \quad (4.7)$$

$$\tilde{p} = \frac{(1 - I)\sqrt{1 - (1 - I)^2 \cos(\theta)}}{1 - \sqrt{1 - (1 - I)^2 \cos(\theta)}}. \quad (4.8)$$

O hamiltoniano livre é escrito somente em termos da ação, assim:

$$H_0(I) = -\frac{1}{2}(1 - I)^2 \quad (4.9)$$

e o hamiltoniano total fica:

$$H(\theta, I, \tau) = H_0(I) - \mu(\theta, I, \xi)\varepsilon(\tau) \quad (4.10)$$

Expandindo a função dipolo em série de Fourier na variável ângulo o hamiltoniano total fica:

$$H(\theta, I, \tau) = H_0(I) - \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{n=0}^{\infty} V_n(I, \xi) [\sin(\omega\tau - n\theta) + \sin(\omega\tau + n\theta)] \quad (4.11)$$

onde os coeficientes de Fourier são dados por:

$$V_0(I, \xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \mu(\theta, I, \xi) d\theta \quad (4.12)$$

$$V_n(I, \xi) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \mu(\theta, I, \xi) \cos(n\theta) d\theta \quad (4.13)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$

A condição de ressonância não linear é obtida fazendo:

$$\omega = n\Omega(I_n) \quad (4.14)$$

onde $\Omega(I)$ é a frequência do movimento não perturbado:

$$\Omega(I) = \frac{\partial H_0}{\partial I} = 1 - I \quad (4.15)$$

Na teoria de perturbação clássica, os termos mais relevantes da série de Fourier são aqueles que satisfazem a condição de ressonância expressa na equação (4.14).

Se considerarmos que no instante inicial, $t = 0$, o valor inicial da ação seja próximo de I_m , ou seja, $I(0) \approx I_m$, e que esse valor mantenha-se aproximadamente constate conforme o sistema evolui, podemos avaliar o hamiltoniano somente na vizinhança dessa ressonância. Assim, podemos eliminar a somatória na equação (4.11) e temos que:

$$H(\theta, I, \tau) = H_0(I) - \frac{\varepsilon_0}{2} V_m(I, \xi) \sin(\omega\tau - m\theta) \quad (4.16)$$

Dessa forma, podemos estudar a dinâmica do problema analisando o comportamento coeficiente de Fourier. Se $V_m(I, \xi)$ é aproximadamente zero, o hamiltoniano total iguala-se ao hamiltoniano livre, então nenhuma dissociação é esperada nesse caso.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

Apresentamos inicialmente neste capítulo alguns gráficos da probabilidade em função do tempo do laser para diversos estados vibracionais. Mostramos também alguns resultados do comportamento da energia quântica. Por fim, estudamos as probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da frequência do campo externo.

Utilizamos um campo externo senoidal de amplitude ϵ_0 e frequência ω do tipo:

$$\epsilon(t) = f(t)\epsilon_0 \sin(\omega t) \quad (5.1)$$

onde

$$f(t) = \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_{max}}\right) \quad (5.2)$$

é uma função $f(t)$ que determina a envoltória do pulso e t_{max} é o tempo de duração máximo do laser.

A figura (5.1) mostra como se comporta a probabilidade quântica em função do tempo do laser para o estado inicial $v = 15$. Em a) utilizamos $N_{max} = 200$, e em b) $N_{max} = 300$. Podemos ver que tanto para $N_{max} = 200$ quanto $N_{max} = 300$ os resultados são praticamente os mesmos, o que mostra uma boa convergência para o número de polinômios utilizados na expansão. A linha vermelha, indicada como outros, significa

todos os estados vibracionais excluindo o inicial. Esses resultados concordam com [7].

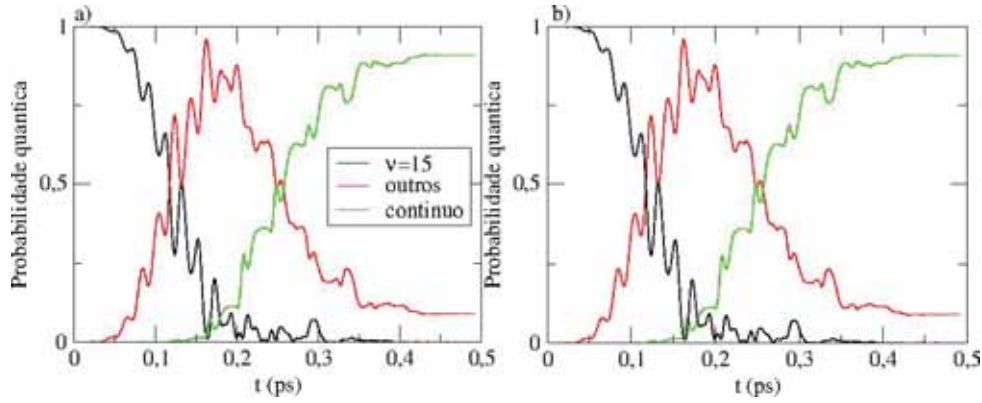


Figura 5.1: Probabilidade de dissociação quântica utilizando os parâmetros $\epsilon_0 = 177.32 MV/cm$, $\omega = 822.448 cm^{-1}$. a) $N_{max}=200$. b) $N_{max}=300$

Na figura (5.2) apresentamos dois conjuntos de parâmetros do campos externo distintos em a) e b) para o mesmo estado inicial $v = 10$. Podemos observar em c) e d) que os primeiros estados povoados, antes de ocorrer a dissociação, são os estados $v = 9$ e $v = 11$. Esse fato ocorre devido aos acoplamentos entre os estados vizinhos serem mais fortes, como mostrados pelas figuras (2.5), (2.6) e (2.7) dos elementos de matriz. É interessante notar também que, de a) para b), mantemos a mesma amplitude do campo externo e aumentamos a frequência em $1000 cm^{-1}$ entretanto, isso não favoreceu a dissociação, mas aumentou a probabilidade de outros estados vibracionais serem povoados.

Mostramos o comportamento da probabilidade para o estado inicial $v = 1$ na figura (5.3). Analisando a figura, percebemos que são necessários altos valores de amplitude e frequência para que ocorra dissociação. Assim, vemos que é inviável realizar dissociação em uma molécula que se encontra inicialmente num estado vibracional de baixa energia.

A figura (5.4) mostra o comportamento da energia média para dois estados iniciais distintos. Podemos ver em a) que para $v = 15$ a energia se torna positiva em torno de $t = 0.25 ps$, que é onde a probabilidade de dissociação passa a assumir maior valor que a população dos estados discretos, como pode ser visto pela figura 5.1. Em b) vemos que a energia não assume valores positivos, somente oscila e retorna a seu valor inicial, indicando que não há dissociação.

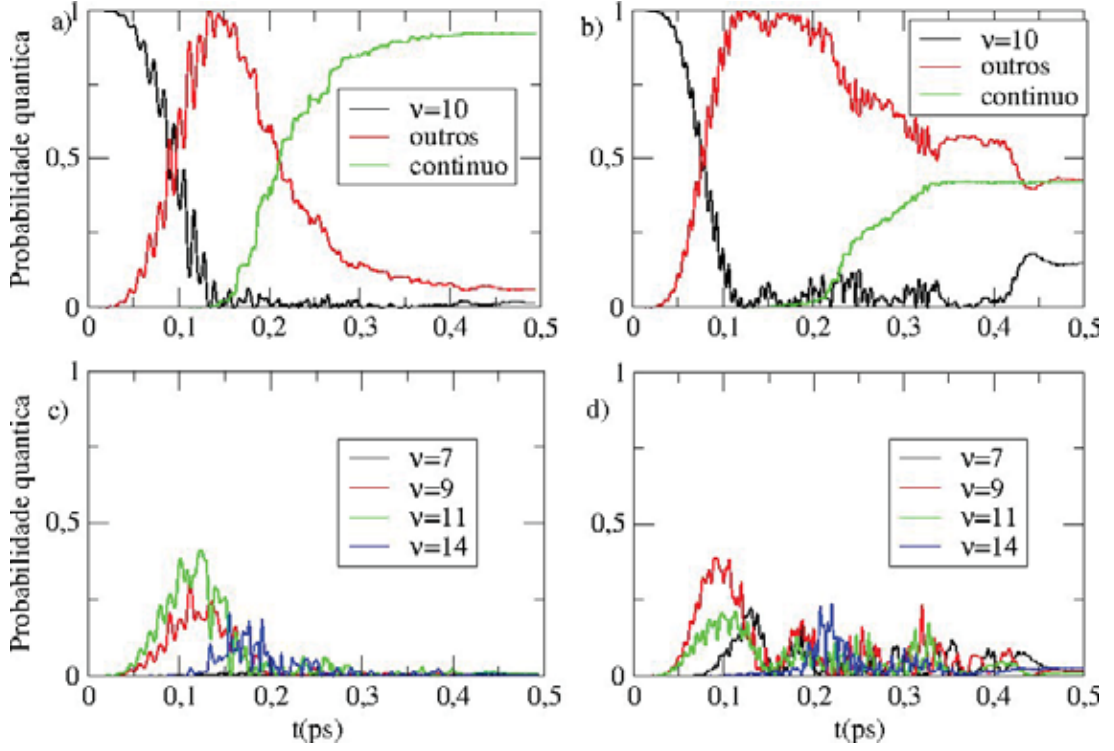


Figura 5.2: Probabilidade de dissociação quântica. $N_{\max}=200$. a) $\epsilon_0 = 500 \text{ MV/cm}$, $\omega = 1500 \text{ cm}^{-1}$. b) $\epsilon_0 = 500 \text{ MV/cm}$, $\omega = 2500 \text{ cm}^{-1}$. c) outras populações de a). d) outras populações de b)

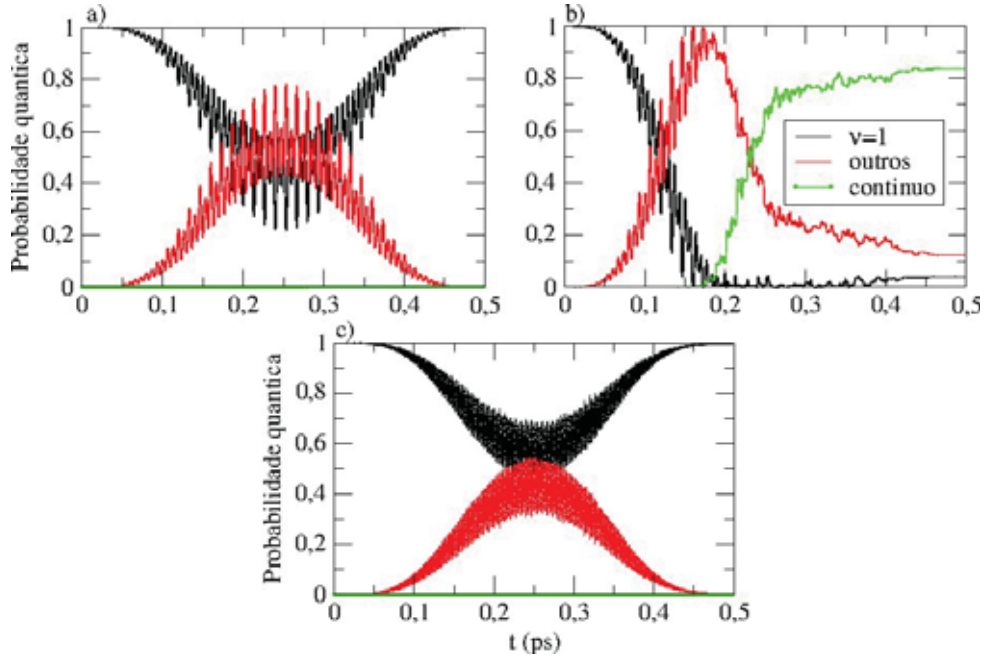


Figura 5.3: Probabilidade de dissociação quântica. $N_{\max}=200$. a) $\epsilon_0 = 1000 \text{ MV/cm}$, $\omega = 2500 \text{ cm}^{-1}$. b) $\epsilon_0 = 2000 \text{ MV/cm}$, $\omega = 2500 \text{ cm}^{-1}$. c) $\epsilon_0 = 1000 \text{ MV/cm}$, $\omega = 5000 \text{ cm}^{-1}$.

A figura (5.5) mostra as probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da frequência para $\xi = 0.2$. O estado inicial é $v = 17$, a amplitude do campo externo é $\epsilon_0 = 150 \text{ MV/cm}$ e $N_{\max} = 500$. Podemos observar que embora os valores de probabilidade

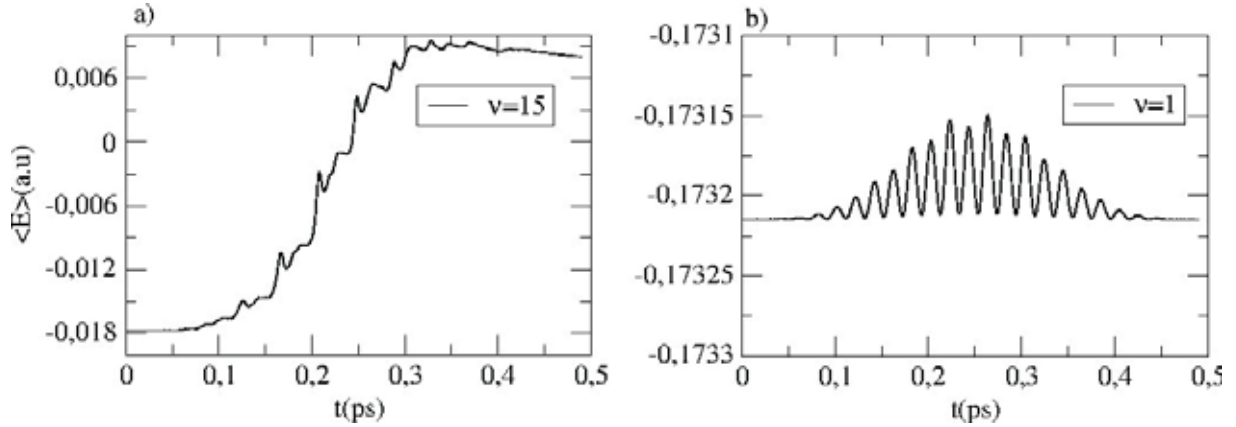


Figura 5.4: Energia média quântica. $\epsilon_0 = 177.32 \text{ MV/cm}$, $\omega = 822.448 \text{ cm}^{-1}$. a) $v = 15$. b) $v = 1$

não sejam exatamente os mesmos os mínimos tanto clássico quanto quântico estão em torno dos mesmos valores, aproximadamente 400 cm^{-1} . Na figura (5.6) o estado inicial é $v = 20$, onde utilizamos os mesmos parâmetros da figura anterior. Vemos que os mínimos, agora mais evidentes, ainda permanecem em torno do mesmo valor, embora tenhamos alterado o estado inicial.

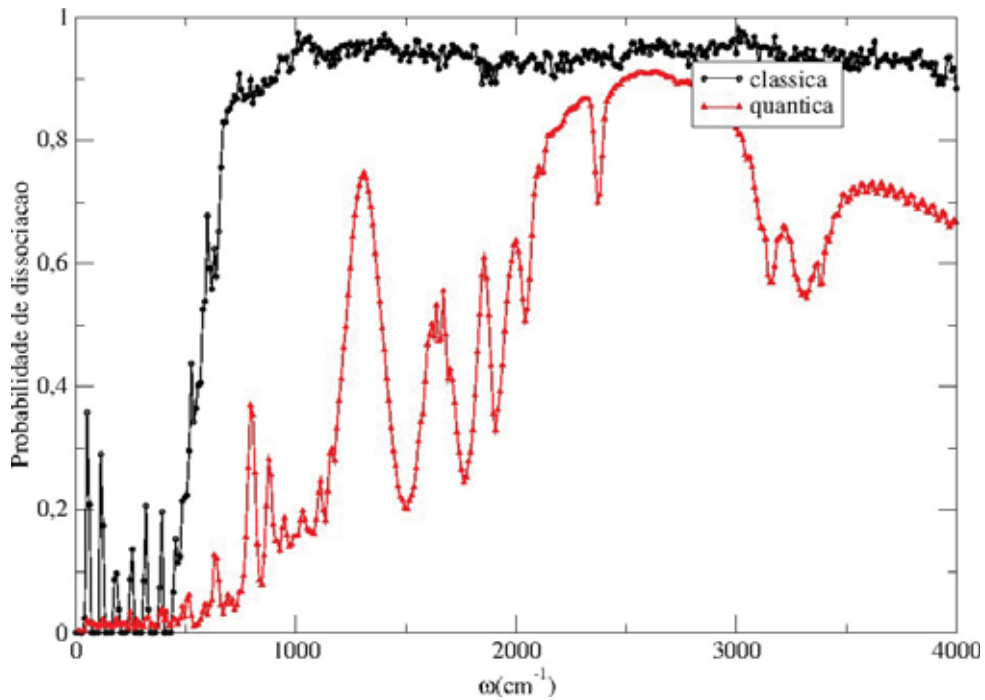


Figura 5.5: P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150 \text{ MV/cm}$. $\xi = 0.4$. $N_{\max} = 500$

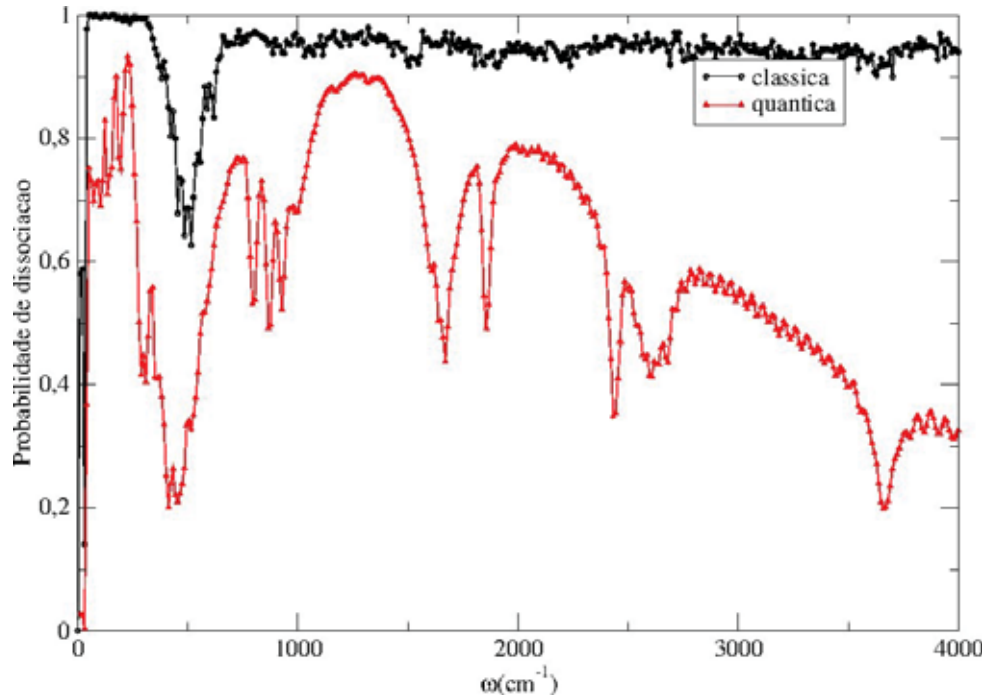


Figura 5.6: P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.2$. $N_{max} = 500$

Nas figuras (5.7) e (5.8) temos as probabilidades para outro valor do alcance, $\xi = 0.4$. Da mesma maneira que nas figuras anteriores evidenciamos os mínimos coincidentes na probabilidade, chegando até a ser suprimida nestes casos. Na análise clássica, esse fato está associado aos valores nulos dos coeficientes de Fourier dados pelas equações (4.12) e (4.12). Na abordagem quântica, essa queda está relacionada aos elementos de matriz discreto-contínuo mostrados na figura (5.9), pois a probabilidade de dissociação quântica depende diretamente desses elementos

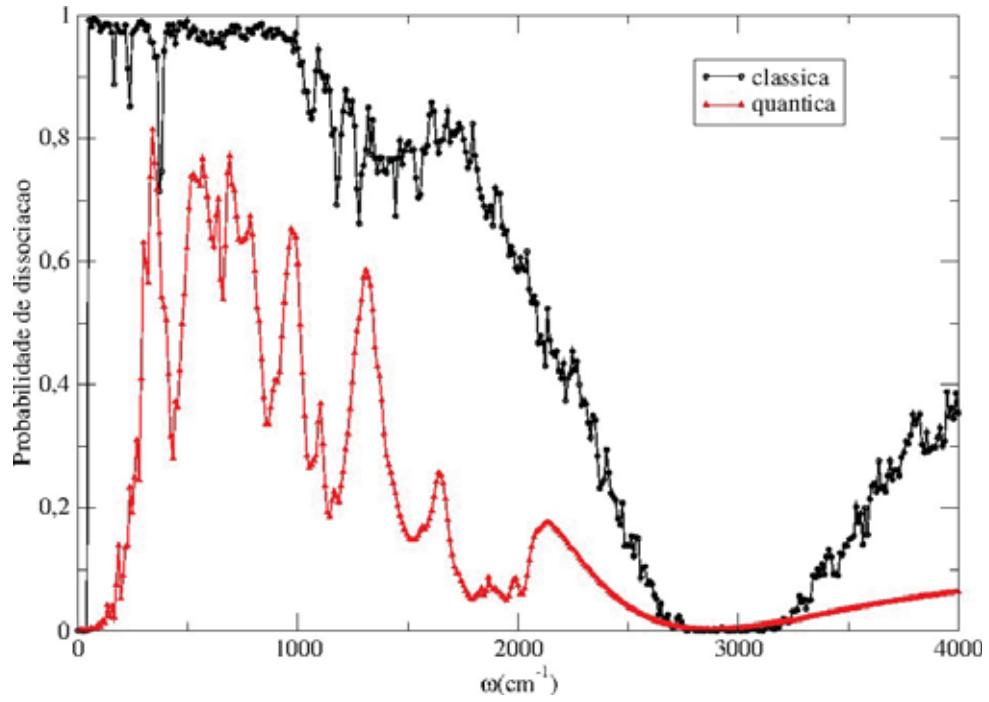


Figura 5.7: P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.4$. $N_{max} = 500$

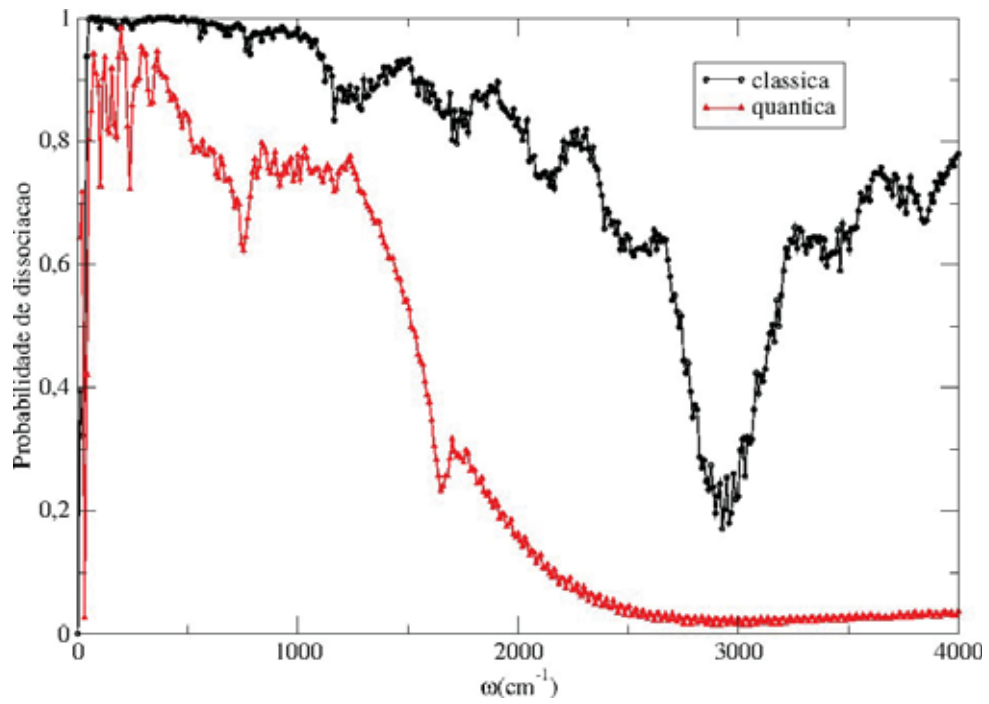


Figura 5.8: P.D. versus frequência. $\epsilon_0 = 150MV/cm$. $\xi = 0.4$. $N_{max} = 500$

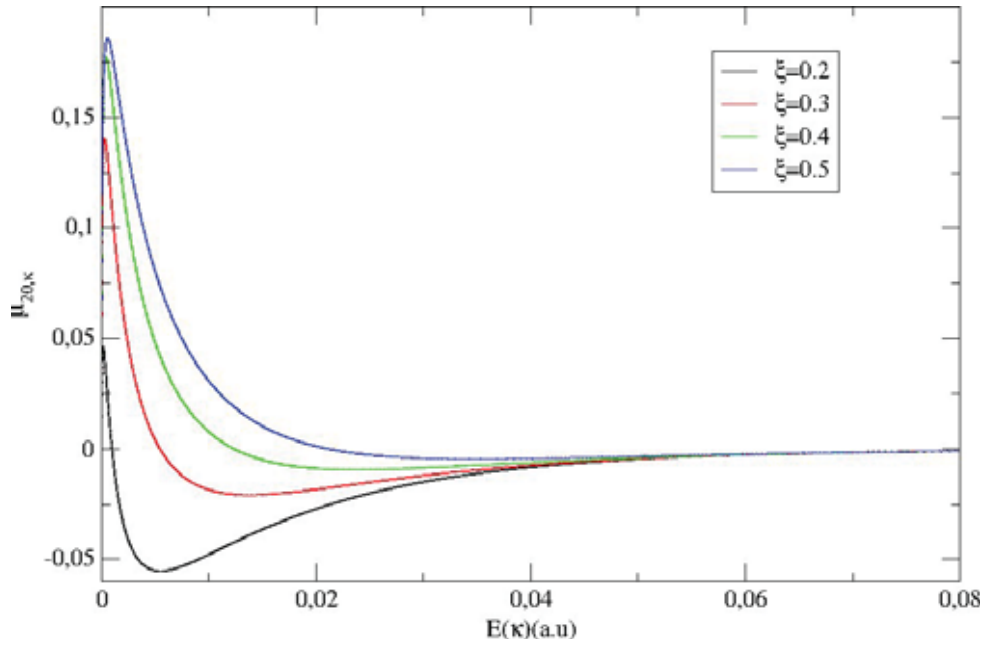


Figura 5.9: Elementos de matriz discreto-contínuo. Estado inicial $\nu = 20$

As figuras (5.10) e (5.11) ilustram a probabilidade de dissociação clássica e quântica com $\xi = 0.3$ para diversos valores de amplitude do campo externo. Podemos observar que o valor de frequência onde ocorre a queda não varia com a amplitude, ocorre somente um deslocamento na probabilidade.

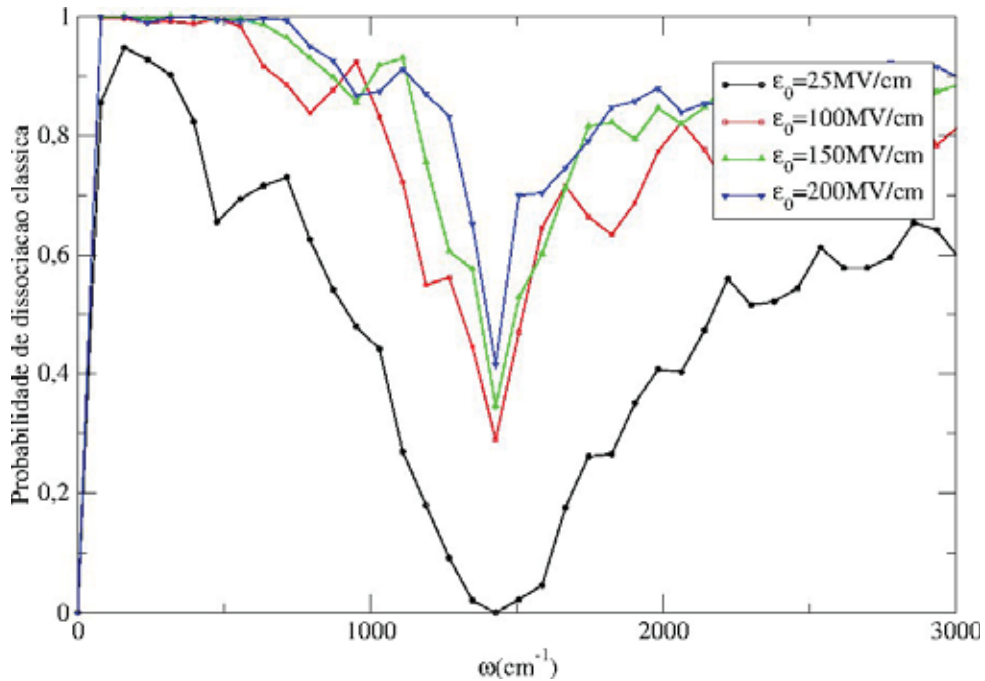


Figura 5.10: Probabilidade de dissociação clássica para $\xi = 0.3$

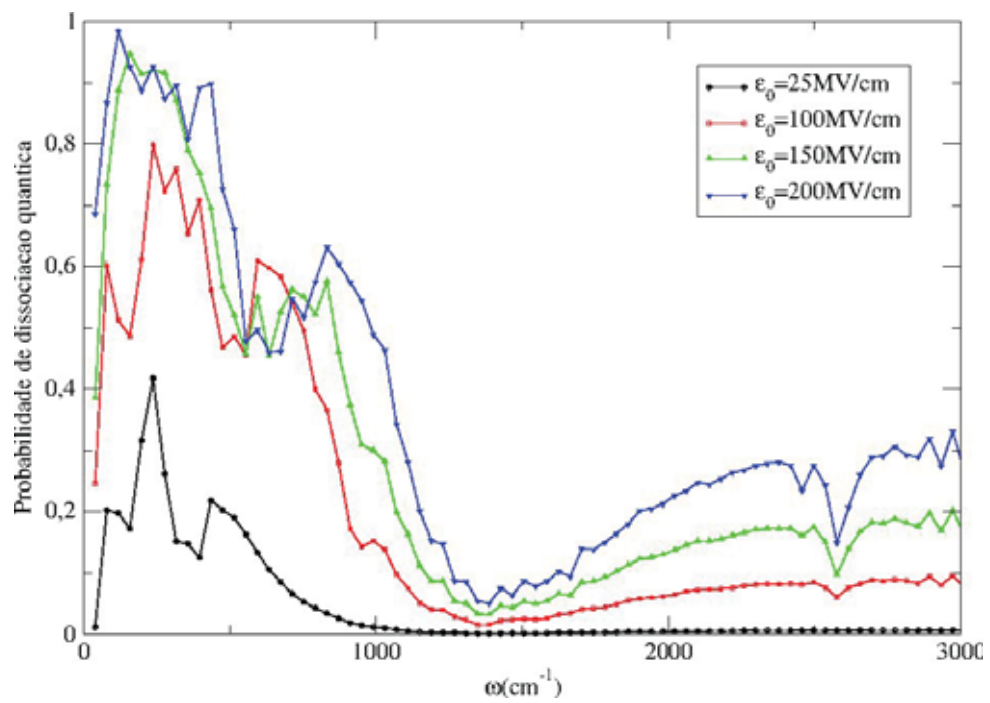


Figura 5.11: Probabilidade de dissociação quântica para $\xi = 0.3$

CAPÍTULO 6

CONCLUSOES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, estudamos o comportamento de uma molécula diatômica heteronuclear na presença de pulsos de laser. Utilizamos como modelo o oscilador de Morse forçado e implementamos o método da base Morse-Laguerre para resolver as equações quânticas de movimento. O primeiro passo consiste na expansão da função de onda na base de auto-funções do oscilador livre. Feita a expansão, temos um sistema de equações integro-diferenciais que estão acopladas pelos elementos de matriz. Em seguida, expandimos o contínuo de energias em uma base definida pelos polinômios de Laguerre generalizados. Dessa forma, a dinâmica do sistema passa a ser regida por um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem. A solução do sistema é então implementada utilizando a técnica *Split time operator*. Analisamos como se comporta a probabilidade de dissociação quântica e a população de outros estados do discreto. Mostramos que, para os parâmetros utilizados, dado um estado inicial ao nosso sistema assim que o laser começa a fazer efeito os primeiros estados povoados são os vizinhos ao estado inicial, o que era de se esperar pois, como foi demonstrado, a interação entre estados vizinhos é maior para todos os acoplamentos: discreto-discreto, discreto-contínuo e contínuo-contínuo. Observamos também que a dificuldade para dissociar uma molécula que se encontra em um estado vibracional próximo ao estado fundamental, devido aos altos valores de amplitude e frequência necessários.

Estudamos também o comportamento da probabilidade de dissociação quântica em relação a frequência do campo externo. Comparamos os resultados obtidos com a mecânica clássica e observamos correspondência entre eles. Vimos que, para determinados valores

de frequência, tanto a probabilidade de dissociação clássica quanto a quântica sofrem quedas abruptas, as vezes sendo até totalmente suprimidas. Observamos que, a medida que aumentamos o valor de ξ , diminuindo o alcance da função dipolo, a posição desses vales se desloca para a direita e eles tornam-se mais largos mas a correspondência clássico-quântica é mantida. Classicamente, esse fenômeno pode ser explicado através da análise dos coeficientes de Fourier resultantes da expansão da função dipolo. Quanticamente, o mesmo fenômeno está ligado com os elementos de matriz responsáveis pelos acoplamentos entre os estados do discreto e do contínuo. Observamos também que para outros valores crescentes de amplitude do campo externo, tanto a posição dos vales da probabilidade clássica quanto quântica não se alteram na frequência, somente aumentam de valor. Esse estudo fornece portanto um exemplo onde os cálculos quânticos e clássicos guardam certa correspondência. O presente trabalho deve estimular investigações visando verificar se a correspondência clássico/quântica relativa à influência do dipolo se mantém em sistemas com mais graus de liberdade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JUDSON, R.; RABITZ, H. Teaching lasers to control molecules. *Physical Review Letters*, APS, v. 68, n. 10, p. 1500–1503, 1992.
- [2] GOGGIN, M. E.; MILONNI, P. W. Driven morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 37, p. 796–806, Feb 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.37.796>>.
- [3] 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.
- [4] LIMA, E. F. de. *O oscilador de Morse sob a ação de campos externos*. Tese (Doutorado) — Instituto de física de Sao Carlos, USP, 2006.
- [5] LIMA, E. Control of chaotic photoassociation in the driven morse oscillator. 2011.
- [6] SETHI, A.; KESHAVAMURTHY, S. Local phase space control and interplay of classical and quantum effects in dissociation of a driven morse oscillator. *Physical Review A*, APS, v. 79, n. 3, p. 033416, 2009.
- [7] KOROLKOV, M.; PARAMONOV, G.; SCHMIDT, B. State-selective control for vibrational excitation and dissociation of diatomic molecules with shaped ultrashort laser pulses. *J. Chem. Phys.*, v. 105, n. 5, p. 1862–1879, 1996.
- [8] WALMSLEY, I.; RABITZ, H. Quantum physics under control. *Physics Today*, AIP, v. 56, n. 8, p. 43–49, 2003. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?PTO/56/43/1>>.
- [9] RABITZ, H. et al. Whither the future of controlling quantum phenomena? *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 288, n. 5467, p. 824–828, 2000.
- [10] ZARE, R. N. Laser control of chemical reactions. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 279, n. 5358, p. 1875–1879, 1998.
- [11] WILLIAMS, C. P. *Explorations in quantum computing*. [S.l.]: Springer, 2011.

- [12] JAVANAINEN, J.; MACKIE, M. Rate limit for photoassociation of a bose-einstein condensate. *Physical review letters*, APS, v. 88, n. 9, p. 90403, 2002.
- [13] MCKENZIE, C. et al. Photoassociation of sodium in a bose-einstein condensate. *Physical review letters*, APS, v. 88, n. 12, p. 120403, 2002.
- [14] MORSE, P. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Physical Review*, APS, v. 34, n. 1, p. 57, 1929.
- [15] 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.
- [16] 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>>.
- [17] LIMA, E. de; AGUIAR, M. de. Quantum-classical correspondence in the phase control of multiphoton dissociation by two-color laser pulses. *Physical Review A*, APS, v. 77, n. 3, p. 033406, 2008.
- [18] 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>>.
- [19] 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>>.
- [20] 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>>.
- [21] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*. [S.l.]: Dover, 1964.
- [22] LIMA, E. F. de; RAMOS, T. N.; CARVALHO, R. E. de. Role of the range of the dipole function in the classical dynamics of molecular dissociation. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 87, p. 014901, Jan 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.014901>>.
- [23] FEIT, M.; JR., J. F.; STEIGER, A. Solution of the schrodinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics*, v. 47, n. 3, p. 412 – 433, 1982. ISSN 0021-9991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999182900912>>.
- [24] FEIT, M. D.; FLECK, J. J. A. Wave packet dynamics and chaos in the h[e-acute]non-heiles system. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 80, n. 6, p. 2578–2584, 1984. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/80/2578/1>>.