



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JULIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS**



**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Curso de Graduação em Física**

**CONTROLE DE DISSOCIAÇÃO CAÓTICA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS**

**Ivan Luis Bolorino**

**Prof.Dr. Emanuel Fernandes de Lima**

**Rio Claro (SP)**

**2011**

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

**Ivan Luis Bolorino**

**CONTROLE DE DISSOCIAÇÃO CAÓTICA DE**  
**MOLÉCULAS DIATÔMICAS**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Câmpus de Rio Claro, da Universidade  
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,  
para obtenção do grau de Bacharel em Física.**

**Rio Claro - SP**

**2011**

539.12 Bolorino, Ivan Luiz  
B693c Controle de dissociação caótica de moléculas diatômicas /  
Ivan Luiz Bolorino. - Rio Claro : [s.n.], 2011  
40 f. : il., gráfs., forms. + CD-ROM

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas

Orientador: Emanuel Fernandes de Lima

1. Física molecular. 2. Controle quântico. 3.  
Fotodissociação. I. Título.

Ivan Luis Bolorino

# CONTROLE DE DISSOCIAÇÃO CAÓTICA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências  
e Ciências Exatas - Câmpus de Rio  
Claro, da Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção  
do grau de Bacharelem Física.

Comissão Examinadora

\_\_\_\_\_ (orientador)

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Rio Claro, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Sócrates e Maria Aparecida, aos meus irmãos Igor e Tatiana, e aos meus familiares, que torcem pelo meu sucesso.

Agradeço ao Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima, meu orientador, pelos ensinamentos, apoio, amizade, incentivos e confiança depositados em mim.

Agradeço aos amigos Everton, Larissa, Murilo, Tarcus e a todos do Grupo de Controle pelo companheirismo e amizade nestes anos.

Aos professores do Departamento de Física, da Unesp de Rio Claro, pelos ensinamentos durante a graduação, que tornaram possível esta conquista.

Ao Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho por ceder o seu laboratório para simulações computacionais.

Aos meus amigos pelo companheirismo e pelos momentos descontraídos vividos durante a graduação.

## RESUMO

Neste trabalho investigamos a dissociação de moléculas diatômicas heteronucleares sujeitas a pulsos de laser. Este fenômeno pode ser modelado pelo Oscilador de Morse forçado clássico. Este sistema apresenta uma dinâmica caótica associada à anarmonicidade do potencial internuclear e ao acoplamento do dipolo permanente da molécula com o campo elétrico do laser. Temos por objetivo verificar como a probabilidade de dissociação se comporta conforme variamos a intensidade e frequência do campo elétrico do laser. Estudamos também o espaço de fases das moléculas para entendermos melhor como se desenvolve a dinâmica do sistema. Os cálculos são feitos variando intensidade e frequência do campo elétrico do laser, verificando a influência dos mesmos na dissociação da molécula. Comparamos os resultados para as moléculas de HF (ácido fluorídrico) e CO (monóxido de carbono) para analisarmos como o momento de dipolo de cada uma das moléculas influencia na interação da mesma com o campo elétrico do laser.

**Palavras-chave:** Controle, fotodissociação, caos.

## **ABSTRACT**

In this work we investigate the dissociation of heteronuclear diatomic molecules subjected to laser pulses. This phenomenon can be modeled by the classical forced Morse oscillator. This system presents a chaotic dynamics associated with the anharmonicity of the internuclear potential and with the coupling of permanent dipole of molecule with the electric field of laser. We want to verify how the dissociation probability evolves while we change the intensity and frequency of laser. We study the phase space of molecules to have a better understanding of system dynamics. We make the calculations changing two parameters of laser (intensity and frequency) and checking how this parameters influences on molecule dissociation. We compare the results of HF molecule (Fluoride acid) and CO molecule (Carbon monoxide) to check how the dipole moment of each molecule can influence on laser interaction.

**Keywords:** Control, photodissociation, chaos.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
1.1. O Potencial de Morse .....	7
<b>2. METODOLOGIA.....</b>	<b>9</b>
2.1. Resolvendo o potencial de Morse analiticamente .....	9
2.2. Comparando as soluções analíticas com as soluções numéricas.....	15
2.3. Sistema perturbado com laser dependente do tempo.....	17
2.4. Transformação canônica.....	19
2.5. Estudando a probabilidade de dissociação .....	20
<b>3. RESULTADOS .....</b>	<b>24</b>
3.1. Momento de dipolo.....	24
3.2. Molécula de HF .....	25
3.3. Molécula de CO:.....	32
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>38</b>
<b>5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>39</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A investigação da dinâmica de átomos e moléculas sob a ação de campos externos tem atraído interesse renovado devido a importantes desenvolvimentos experimentais e teóricos. Pulsos de laser intensos e ultracurtos são agora ferramentas frequentes nos laboratórios que tornam possível o controle da dissociação de moléculas e, de modo mais amplo, o controle de reações químicas [1,2]. Além disso, a teoria de controle de sistemas microscópicos fornece os meios para se determinar o melhor controle para os diversos processos dinâmicos [3-5].

Nesse trabalho, consideramos o modelo do oscilador de Morse forçado clássico representando uma molécula diatômica heteronuclear sob ação de um laser no infravermelho [6,7]. É reconhecido na literatura que a dissociação clássica no Oscilador de Morse forçado ocorre através de rotas caóticas [8-10]. Para campos fracos, o espaço de fases é dominado por toros KAM (Kolmogorov-Arnold-Moser) e as regiões caóticas cobrem uma área relativamente pequena do espaço de fases (caos local) [11]. Quando a intensidade do campo aumenta, as ilhas de ressonância se alargam e eventualmente se sobrepõem, enquanto a maioria dos toros desaparece. O espaço de fases é então dominado por órbitas caóticas (caos global), o que leva à dissociação da molécula.

Temos por objetivo observar como se comporta a probabilidade de dissociação conforme variamos os parâmetros do laser (intensidade e frequência do campo elétrico do laser) e também comparar como o momento de dipolo das moléculas de HF e CO influenciam na probabilidade de dissociação dessas moléculas.

### 1.1. O Potencial de Morse

O potencial de Morse, denominado dessa maneira devido ao físico norte americano Philip M. Morse, é um potencial conveniente para representar a ligação química entre os dois átomos de uma molécula diatômica. É possível representar todos os estados ligados e também a quebra da ligação molecular. Este será o potencial utilizado para estudarmos nossas moléculas. Trataremos nosso problema como um problema de um corpo só,

considerando a massa reduzida do sistema e a posição relativa entre os dois átomos. A posição do centro de massa não nos interessa, pois não temos a necessidade de saber onde a molécula se encontra.

O potencial de Morse é dado pela seguinte equação:

$$V_m(r) = D_e \left( e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)} \right)$$

onde  $D_e$  é a profundidade do poço,  $\alpha^{-1}$  é o alcance do potencial,  $r_e$  é a posição de equilíbrio do oscilador que representa a molécula e  $r$  é a posição relativa entre os dois átomos da molécula.

A Figura 1.1 mostra o gráfico do potencial de Morse Livre em função da distância relativa entre os átomos. Vemos os significado de cada parâmetro, mostrando ainda dois valores distintos para  $\alpha$ :

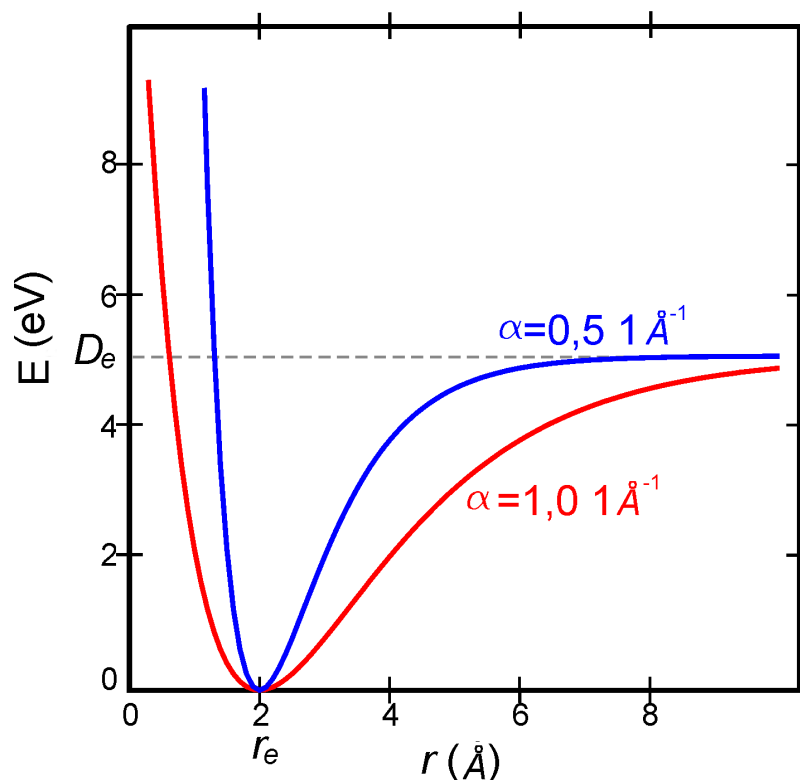


Figura 1.1: Potencial de Morse da molécula de de duas moléculas distintas

## 2. METODOLOGIA

Consideramos o oscilador de Morse sob a ação de campos externos dependentes do tempo [12, 13]. Esse sistema representa uma molécula diatômica em um estado eletrônico submetido a um laser. Os estados pertencentes ao contínuo de energias (estados com energia maior que zero) podem representar uma molécula dissociada ou um par de átomos em colisão. A fotodissociação corresponde à transição entre estados ligados para estados do contínuo do potencial. Investigaremos a dinâmica através do estudo das trajetórias clássicas do sistema.

### 2.1. Resolvendo o potencial de Morse analiticamente

Para testar o programa, utilizamos uma solução analítica já conhecida, comparando-a com a solução numérica. Vamos encontrar  $r(t)$  partindo do Potencial de Morse  $V_m(r)$ :

$$V_m(r) = D_e \left( e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)} \right) \quad (2.1.1)$$

Da Lei de Newton temos que:

$$F = -\frac{dV_m(r)}{dr} = -2D_e\alpha \sum_{n=1}^2 (-1)^n e^{-\alpha(3-n)(r-r_e)} \quad (2.1.2)$$

Escrevendo a equação diferencial:

$$\frac{d^2r}{dt^2} - \frac{F}{m} = 0 \rightarrow \frac{d^2r}{dt^2} + \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^2 (-1)^n e^{-\alpha(3-n)(r-r_e)} = 0 \quad (2.1.3)$$

onde:  $\beta = \frac{4D_e \alpha}{m}$

Considerando  $\frac{dr}{dt} \neq 0$ , esta equação pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \sum_{n=1}^2 \frac{\beta(-1)^n}{-2\alpha(3-n)} e^{-\alpha(3-n)(r-r_e)} \right] = 0 \quad (2.1.4)$$

Uma primeira integração é feita facilmente, obtendo:

$$\left( \frac{dr}{dt} \right)^2 - \sum_{n=1}^2 \frac{\beta(-1)^n}{\alpha(3-n)} e^{-\alpha(3-n)(r-r_e)} = \varepsilon \quad (2.1.5)$$

onde  $\varepsilon$  é uma constante de integração relacionada diretamente com a energia do sistema:

$$E = \frac{m}{2} \varepsilon$$

Portanto:

$$\left( \frac{dr}{dt} \right)^2 = \varepsilon + \sum_{n=1}^2 \frac{\beta(-1)^n}{\alpha(3-n)} e^{-\alpha(3-n)(r-r_e)} \quad (2.1.6)$$

Utilizando a seguinte transformação:  $y = e^{\alpha(r-r_e)}$ , temos que:

$$\frac{1}{\alpha y} \frac{dy}{dt} = \left( \varepsilon - \frac{\beta}{2\alpha} y^{-2} + \frac{\beta}{\alpha} y^{-1} \right)^{1/2} \rightarrow dt = \frac{1}{\alpha} \frac{dy}{\left( \varepsilon y^2 + \frac{\beta}{\alpha} y - \frac{\beta}{2\alpha} \right)^{1/2}} \quad (2.1.7)$$

Integrando ambos os lados:

$$\frac{1}{\alpha} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left( \epsilon y^2 + \frac{\beta}{\alpha} y - \frac{\beta}{2\alpha} \right)^{1/2}} = t - t_i \quad (2.1.8)$$

onde  $t_i$  corresponde ao tempo inicial, relacionado com a posição inicial  $r_i$ , ou  $y_i = e^{\alpha(r-r_e)}$

A solução da Eq. (2.1.8) depende do coeficiente de  $y^2$ , ou seja, temos soluções diferentes para diferentes valores de  $\epsilon$ . Como  $\epsilon$  depende diretamente da energia, dividiremos a solução em três partes: uma para energia maior que zero, outra para energia menor que zero e outra para energia igual a zero.

Vamos estudar primeiro a solução pra energia igual a zero [14]:

$$\frac{1}{\alpha} \int_{y_i}^y \frac{dy}{\left( \epsilon y^2 + \frac{\beta}{\alpha} y - \frac{\beta}{2\alpha} \right)^{1/2}} = t - t_i \quad (2.1.9)$$

Chamando  $u = y\beta/\alpha - \beta/2\alpha$ , temos que:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\alpha}{\beta} \int \frac{du}{u^{1/2}} = t - t_i \quad (2.1.10)$$

Após resolvermos essa integral e reescrevermos como  $r(t)$ , ficamos com a seguinte solução:

$$r(t) = \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{\alpha \omega_0}{2} (t - t_i') + 1 \right] \quad (2.1.11)$$

onde:  $\omega_0 = \frac{2D_e \alpha^2}{m}$  e  $t_i' = t_i - \frac{2}{\beta} \left( \frac{\beta}{\alpha} y_i - \frac{\beta}{2\alpha} \right)^{1/2}$

Vamos resolver agora a equação diferencial para valores positivos da energia:

Substituindo os valores de  $\beta = \frac{4D_e\alpha}{m}$ ,  $\varepsilon = \frac{2E}{m}$ ,  $\omega_0 = \frac{2D_e\alpha^2}{m}$  e colocando em evidência o

termo  $\left(\frac{2D_e}{m}\right)^{1/2}\left(\frac{E}{D_e}\right)^{1/2}$  na equação (2.1.9) ficamos com:

$$\int_{y_i}^y \frac{dy}{\left(y^2 + 2\frac{D_e}{E}y - \frac{D_e}{E}\right)^{1/2}} = \left(\frac{E}{D_e}\right)^{1/2} \omega_0(t-t_i) \quad (2.1.12)$$

Reescrevendo o polinômio no denominador na forma  $(y-y_1)(y-y_2)$ , onde  $y_1$  e  $y_2$  são as raízes do polinômio, ficamos com:

$$\frac{1}{y_1 - y_2} \int_{y_i}^y \left(\frac{y - y_2}{y - y_1}\right)^{1/2} dy - \frac{1}{y_1 - y_2} \int_{y_i}^y \left(\frac{y - y_1}{y - y_2}\right)^{1/2} dy = \left(\frac{E}{D_e}\right)^{1/2} \omega_0(t-t_i) \quad (2.1.13)$$

onde  $y_1 = -\frac{D_e}{E} + \frac{D_e}{E} \sqrt{\frac{D_e + E}{D_e}}$  e  $y_2 = -\frac{D_e}{E} - \frac{D_e}{E} \sqrt{\frac{D_e + E}{D_e}}$

Fazemos três mudanças de variáveis para resolver as integrais da equação (2.1.13):

$$\omega^2 = y - y_2, \quad z^2 = \frac{\omega^2}{y_1 - y_2} \quad \text{e} \quad \theta = \arccos h(z). \quad \text{Com isso, ficamos com:}$$

$$\arccos h\left[\left(\frac{y - y_2}{y_1 - y_2}\right)^{1/2}\right] = \left(\frac{E}{D_e}\right)^{1/2} \frac{\omega_0}{2}(t-t_i') \quad (2.1.14)$$

$$\text{onde } t_i' = t_i - \frac{2}{\left(\frac{E}{D_e}\right)^{1/2} \omega_0} \operatorname{arccosh} \left[ \left( \frac{y_i - y_2}{y_1 - y_2} \right)^{1/2} \right]$$

Rearranjando a equação (2.1.14), temos:

$$y = y_2 + (y_1 - y_2) \cosh^2 \left[ \left( \frac{E}{D_e} \right)^{1/2} \frac{\omega_0}{2} (t - t_i') \right] \quad (2.1.15)$$

Usando a relação  $\cosh^2(a) = \frac{\cosh(2a) + 1}{2}$ , temos que:

$$y = y_2 + \frac{(y_1 - y_2)}{2} + \frac{(y_1 - y_2)}{2} \cosh \left[ \left( \frac{E}{D_e} \right)^{1/2} \frac{\omega_0}{2} (t - t_i') \right] \quad (2.1.16)$$

Substituindo os valores de  $y_1$ ,  $y_2$  e  $y = e^{\alpha(r-r_e)}$ , ficamos com:

$$r(t) = r_0 + \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{D_e}{E} \left[ \sqrt{\frac{E + D_e}{D_e}} \cosh \left( \left( \frac{E}{D_e} \right)^{1/2} \omega_0 (t - t_i) \right) - 1 \right] \right] \quad (2.1.17)$$

E finalmente resolveremos a equação diferencial para valores negativos da energia:

Partimos inicialmente da equação (2.1.12):

$$\int_{y_i}^y \frac{dy}{\left( y^2 + 2 \frac{D_e}{E} y - \frac{D_e}{E} \right)^{1/2}} = \left( \frac{E}{D_e} \right)^{1/2} \omega_0 (t - t_i) \quad (2.1.18)$$

Reescrevendo o polinômio no denominador na forma  $(y-y_1)(y-y_2)$ , onde  $y_1$  e  $y_2$  são as raízes do polinômio, ficamos com:

$$\frac{1}{y_1 - y_2} \int_{y_i}^y \left( \frac{y - y_2}{y - y_1} \right)^{1/2} dy - \frac{1}{y_1 - y_2} \int_{y_i}^y \left( \frac{y - y_1}{y - y_2} \right)^{1/2} dy = i \left( -\frac{E}{D_e} \right)^{1/2} \omega_0(t - t_i) \quad (2.1.19)$$

onde  $y_1 = -\frac{D_e}{|E|} + \frac{D_e}{|E|} \sqrt{\frac{D_e + E}{D_e}}$  e  $y_2 = -\frac{D_e}{|E|} - \frac{D_e}{|E|} \sqrt{\frac{D_e + E}{D_e}}$

Fazemos três mudanças de variáveis para resolver as integrais da equação (2.1.19):

$$\omega^2 = y_1 - y, \quad z^2 = \frac{\omega^2}{y_1 - y_2} \quad \text{e} \quad \theta = \arccos(z). \quad \text{Com isso, ficamos com:}$$

$$\arccos \left[ \left( \frac{y_1 - y}{y_1 - y_2} \right)^{1/2} \right] = -\frac{1}{2} \left( \frac{-E}{D_e} \right)^{1/2} \frac{\omega_0}{2} (t - t_i') \quad (2.1.20)$$

onde  $t_i' = t_i + \frac{2}{\left( \frac{-E}{D_e} \right)^{1/2} \omega_0} \arccos \left[ \left( \frac{y_i - y_i}{y_1 - y_2} \right)^{1/2} \right]$

A solução descrita na equação (2.1.20) pode ser reescrita na forma:

$$y = y_1 - (y_1 - y_2) \cos \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{-E}{D_e} \right)^{1/2} \omega_0 (t - t_i') \right] \quad (2.1.20)$$

Lembrando que  $\text{sen}^2(x) + \cos^2(x) = 1$ , temos que:

$$y = y_1 - \frac{(y_1 - y_2)}{2} - \frac{(y_1 - y_2)}{2} \cos \left[ \left( \frac{-E}{D_e} \right)^{1/2} \omega_0 (t - t_i') \right] \quad (2.1.21)$$



Substituindo os valores de  $y_1$ ,  $y_2$  e  $y = e^{\alpha(r-r_e)}$ , ficamos com:

$$r(t) = r_0 + \frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{-D_e}{E} \left( 1 - \sqrt{\frac{E+D_e}{D_e}} \cos \left[ \left( \frac{-D_e}{E} \right)^{1/2} \omega_0 (t - t_i') \right] \right) \right) \quad (2.1.22)$$

## 2.2. Comparando as soluções analíticas com as soluções numéricas

Para verificar a dissociação da molécula foi utilizado um algoritmo feito em FORTRAN90, que se utiliza do método de Runge-Kutta de 4ª ordem para resolver a Hamiltoniana do sistema [16].

Seguem os gráficos comparando as três soluções analíticas ( $E=0$ ,  $E>0$  e  $E<0$ ) do potencial de Morse livre com a solução numérica. Em todos os casos, utilizamos unidades adimensionais para  $X$  e  $t$ , não havendo necessidade de conversão para unidade convencionais, pois o objetivo dos gráficos é comparar qualitativamente as soluções.

Na figura 2.2.1 vemos a comparação das soluções analíticas e numéricas para  $E=0$ . Vemos que as duas soluções são iguais.

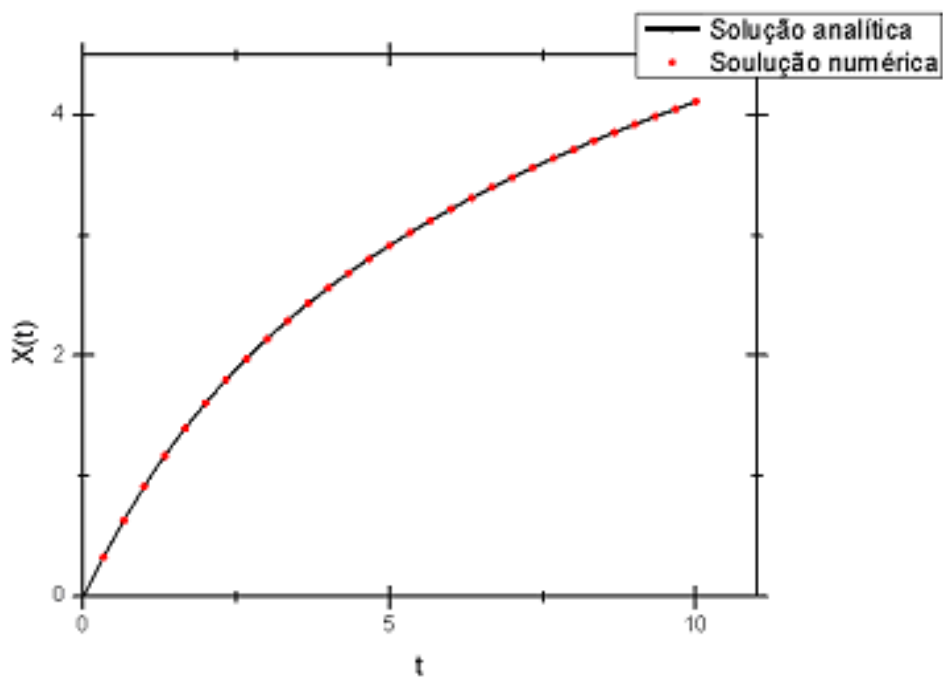


Figura 2.2.1: Soluções analíticas e numéricas do potencial de Morse com  $E=0$

Na figura 2.2.2 vemos a comparação das soluções analíticas e numéricas para  $E>0$ . Vemos que as duas soluções são iguais.

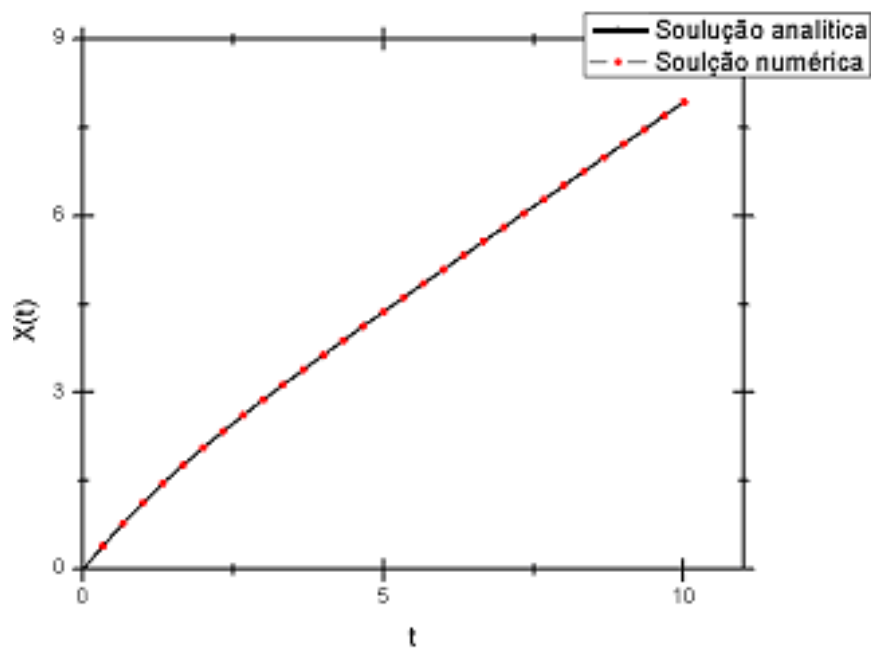


Figura 2.2.2: Soluções analíticas e numéricas do potencial de Morse com  $E>0$

Na figura 2.2.3 vemos a comparação das soluções analíticas e numéricas para  $E=0$ . Vemos que as duas soluções são iguais.

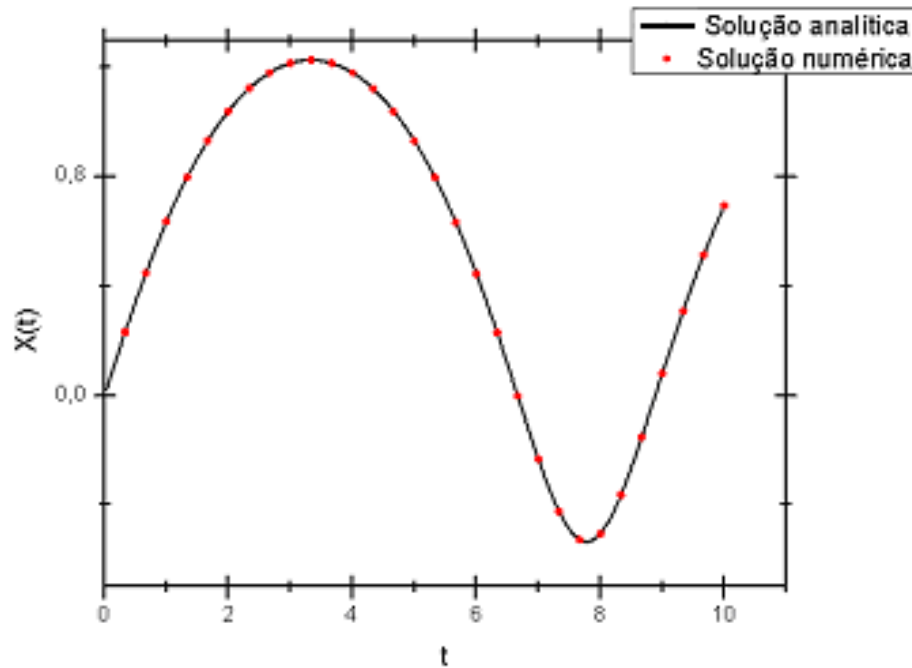


Figura 2.2.3: Soluções analíticas e numéricas do potencial de Morse com  $E < 0$

Podemos observar que o programa é muito preciso na resolução das equações diferenciais. Em todos os casos, os pontos apresentados pela solução numérica são iguais aos pontos da solução analítica calculada anteriormente. Portanto passamos a utilizar o programa para resolver a Hamiltoniana do sistema com o laser ligado.

### 2.3. Sistema perturbado com laser dependente do tempo

Para resolver o problema numericamente escrevemos a Hamiltoniana do sistema com o laser ligado:

$$H(r, p_r) = \frac{p_r^2}{2m_r} + D_e \left( e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)} \right) - \mu(r)\epsilon(t) \quad (2.3.1)$$

O momento de dipolo pode ser considerado linear para valores de  $r$  próximos de  $r_e$ .  
Portanto utilizaremos as seguintes funções:

$$\mu(r) = \mu_0 + d_1(r - r_e) \text{ e } \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\Omega t)$$

As equações de Hamilton ficam:

$$\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{m_r} \quad (2.3.2)$$

$$\text{e } \dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial r} = 2\alpha D_e (e^{-2\alpha(r-r_e)} - e^{-\alpha(r-r_e)}) + \varepsilon(t) \frac{d\mu(r)}{dr} \quad (2.3.3)$$

Para facilitar o calculo numérico fazemos as seguintes mudanças de variáveis:

$$x = \alpha(r - r_e) ; p_x = \frac{p_r}{\sqrt{2m_r D_e}} ; F = \frac{d_1 \varepsilon_0}{2\alpha D_e} ; \omega = \frac{\Omega}{\Omega_0} ; \tau = \Omega_0 t$$

onde  $\Omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{m_r}}$

Essas mudanças tornam as variáveis envolvidas adimensionais, o que torna as equações mais simples.

As novas equações de Hamilton, que serão resolvidas pelo programa, são:

$$\frac{dx}{d\tau} = p_x \quad (2.3.4)$$

$$\text{e } \frac{dp_x}{d\tau} = e^{-2x} - e^{-x} + F \text{sen}(\omega \tau) \quad (2.3.5)$$

## 2.4. Transformação canônica

O primeiro dado a ser determinado pelo cálculo é a probabilidade de dissociação e como ela se comporta conforme mudamos os parâmetros do laser.

Primeiramente fazemos uma transformação canônica, que consiste em mudarmos as variáveis  $x$  e  $p_x$  para variáveis *Ângulo* e *Ação* ( $\theta, I$ ). Por ser uma transformação canônica, as equações de Hamilton se conservam, ou seja:

$$\dot{\theta} = \frac{\partial H(\theta, I)}{\partial I} \quad \text{e} \quad \dot{I} = -\frac{\partial H(\theta, I)}{\partial \theta} \quad (2.4.1)$$

Esta transformação tem como objetivo determinar as condições iniciais. Precisamos de um número de condições iniciais igual ao número de partículas que desejamos simular. Estas condições devem ser igualmente espaçadas no espaço de fases, e a transformação facilita a determinação destas condições iniciais. Seguem as relações entre as variáveis  $x, p_x$  e  $\theta, I$  [9]:

$$x = \ln\left(\frac{1 - \sqrt{1 - \omega^2} \cos \theta}{\omega^2}\right) \quad \text{e} \quad p_x = \frac{\omega \sqrt{1 - \omega^2} \sin \theta}{1 - \sqrt{1 - \omega^2} \cos \theta} \quad (2.4.2)$$

onde:  $\omega = 1 - I$

Ao escrevermos a Hamiltoniana sem laser para esse novo conjunto de unidades (para valores negativos de energia), temos:

$$H_0(I, \theta) = -\frac{1}{2}(1 - I)^2 = E \rightarrow I = 1 - \sqrt{-2E} \quad (2.4.3)$$

Podemos determinar o valor de  $I$  a partir da energia do sistema (constante para o laser desligado). Após determinarmos o número de trajetórias que serão simuladas, determinamos a enésima condição inicial da seguinte maneira:

$$\theta_n = \frac{2\pi}{N_{\text{traj}}} n \quad (2.4.4)$$

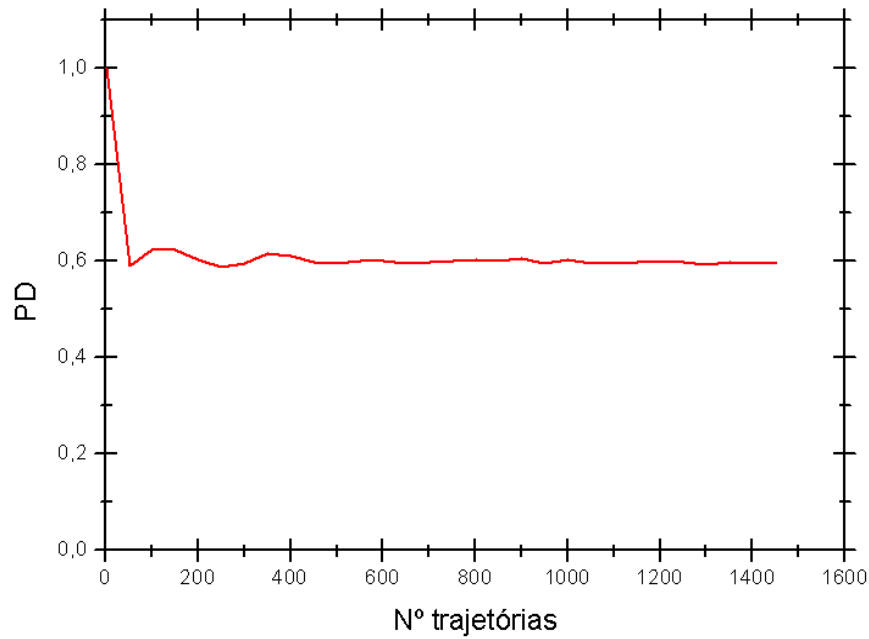
Onde  $N_{\text{traj}}$  é o número total de trajetórias que serão simuladas e  $n$  varia de 1 até  $N_{\text{traj}}$ . Basta substituímos  $I$  e  $\theta_n$  nas relações (2.4.2) para obtermos os valores de  $x$  e  $p_x$ . Após determinarmos as condições iniciais, podemos calcular a probabilidade de dissociação.

## 2.5. Estudando a probabilidade de dissociação

A dissociação de uma molécula ocorre quando sua energia final é maior que zero, ou seja, a molécula passa do estado ligado, onde a energia assume somente valores discretos, para o estado não ligado, onde a energia pode assumir qualquer valor. Portanto podemos calcular a probabilidade de dissociação calculando a razão entre o número de partículas dissociadas e a número total de partículas.

Inicialmente vamos determinar qual o valor mínimo de trajetórias que precisamos simular para evitarmos erros estatísticos na probabilidade. Os gráficos apresentados abaixo foram feitos com parâmetros arbitrários do laser, pois o único objetivo dos gráficos é fazer um estudo qualitativo de como a probabilidade de dissociação se comporta conforme variamos alguns parâmetros.

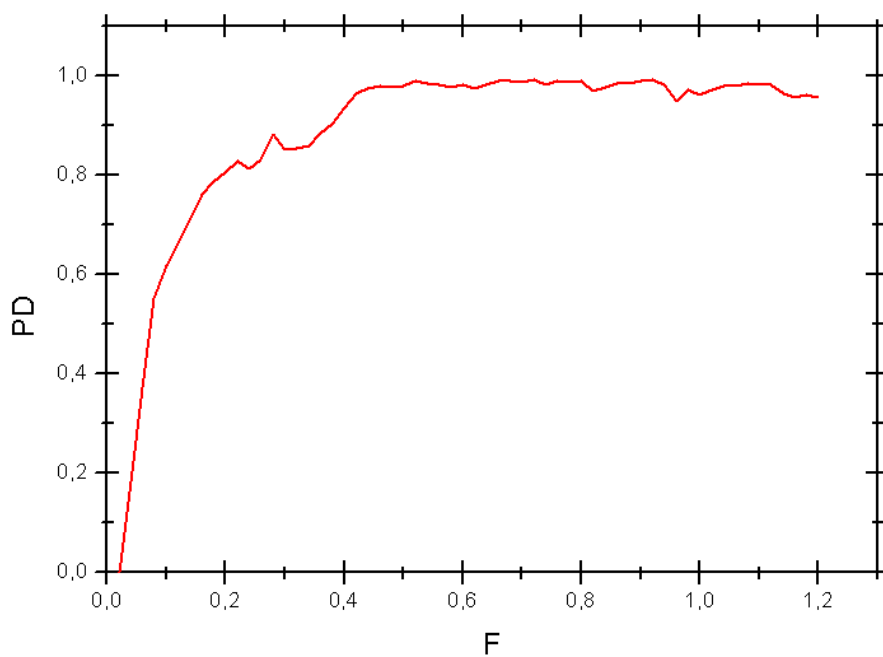
Na figura 2.5.1 vemos o gráfico da probabilidade de dissociação em função do número de trajetórias:



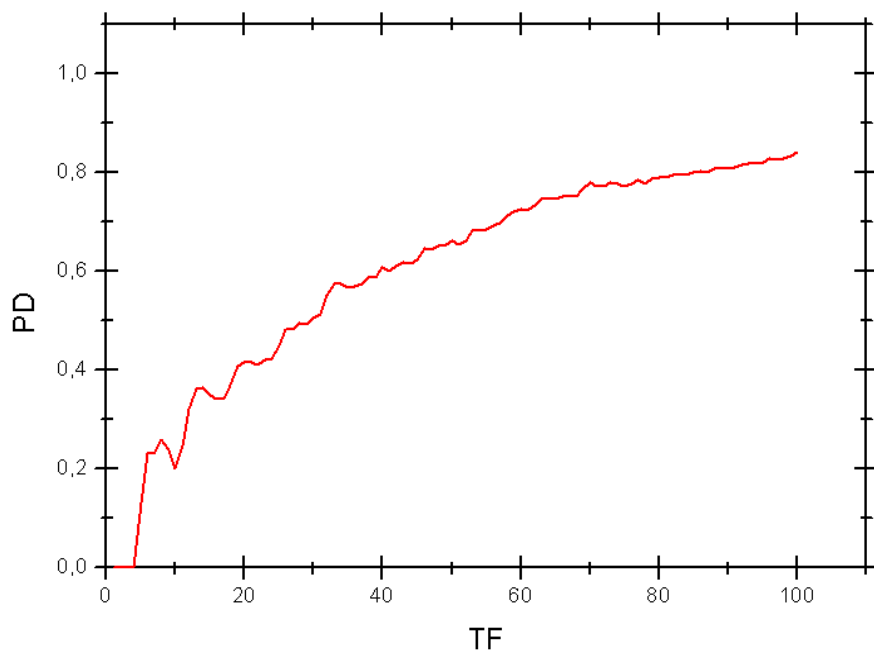
**Figura 2.5.1: Probabilidade de dissociação em função do número de trajetórias**

Na figura 2.5.1 podemos ver que a probabilidade de dissociação se estabiliza após 500 trajetórias, portanto 500 é um bom número de trajetórias para seguirmos com os cálculos.

Vejam agora como a probabilidade de dissociação se comporta conforme variamos os parâmetros do laser. Seguem os gráficos da probabilidade de dissociação em função de  $F$  (intensidade do laser),  $\omega$  (frequência do laser) e  $t_f$  (duração do pulso de laser).



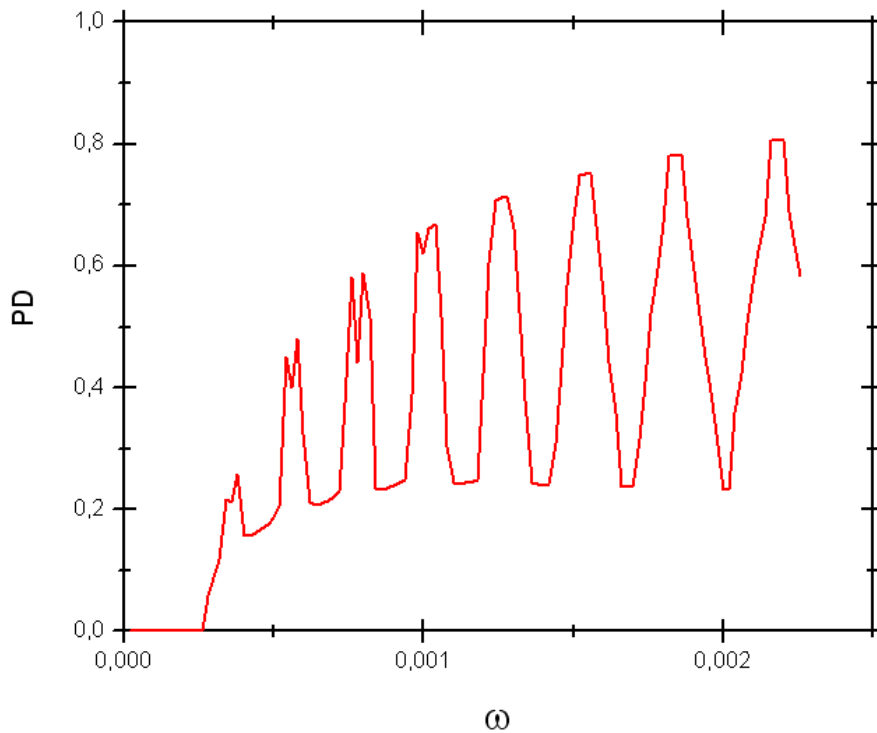
**Figura 2.5.2:** Probabilidade de dissociação em função da amplitude do laser



**Figura 2.5.3:** Probabilidade de dissociação em função da duração do pulso de laser



Podemos ver nas figuras 2.5.2 e 2.5.3 que a probabilidade de dissociação se comporta de forma análoga quando variamos  $F$  e  $t_f$ . Conforme aumentamos esses parâmetros, a probabilidade também aumenta, até se estabilizar em 1.



**Figura 2.5.4: Probabilidade de dissociação em função da frequência do laser**

Pela figura 2.5.4 vemos um comportamento distinto da probabilidade de dissociação quando variamos a frequência do laser em comparação com as figuras 2.5.2 e 2.5.3. Podemos ver vários picos de dissociação. Estes picos se devem ao fato do laser entrar em ressonância com a frequência natural de vibração da molécula. Quando um múltiplo inteiro da frequência do laser é igual a outro múltiplo inteiro da frequência de vibração da molécula, este entra em ressonância com a molécula. Assim, a molécula absorve mais energia e, conseqüentemente, aumenta a probabilidade de dissociação. Esta ressonância é mais forte para os primeiros múltiplos, ou seja, quando a frequência do laser é igual à frequência de vibração da molécula.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Momento de dipolo

O momento de dipolo (no caso de duas cargas  $Q$  separadas por uma distância  $R$ ) pode ser definido como o produto  $Q \cdot R$ . É o momento de dipolo que dita a interação entre o campo elétrico do laser e a molécula.

Para a molécula de Ácido fluorídrico (HF), utilizamos a seguinte equação, conhecida na literatura, para o momento de dipolo [18]:

$$\mu(r) = A r e^{-\xi r^4} \quad (3.1.1)$$

onde  $A$  e  $\xi$  são parâmetros dados.

Para a molécula de Monóxido de carbono (CO), utilizamos a seguinte fórmula empírica para calcularmos o momento de dipolo [15]:

$$\mu(r) = \begin{cases} \sum_{i=3}^7 a_i r^i & 0 \leq r \leq R_1 \\ \sum_{i=0}^5 b_i r^i & R_1 \leq r \leq R_2 \\ B_0 r^\delta e^{-r(\beta_c + \beta_o)} + \frac{C_4}{r^4} & r \geq R_2 \end{cases} \quad (3.1.2)$$

onde:  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $B_0$ ,  $\delta$ ,  $\beta_x$ ,  $\beta_y$  e  $C_4$  são parâmetros conhecidos das moléculas. E  $R_1$  e  $R_2$  são parâmetros que dependem da posição de equilíbrio  $r_e$ . As duas primeiras séries (para valores de  $r$  entre 0 e  $R_2$ ) não divergem, pois os sinais coeficientes se alternam entre positivo e negativo.

Na figura 3.1.1 vemos o gráfico com os momentos de dipolo das moléculas de HF e CO.

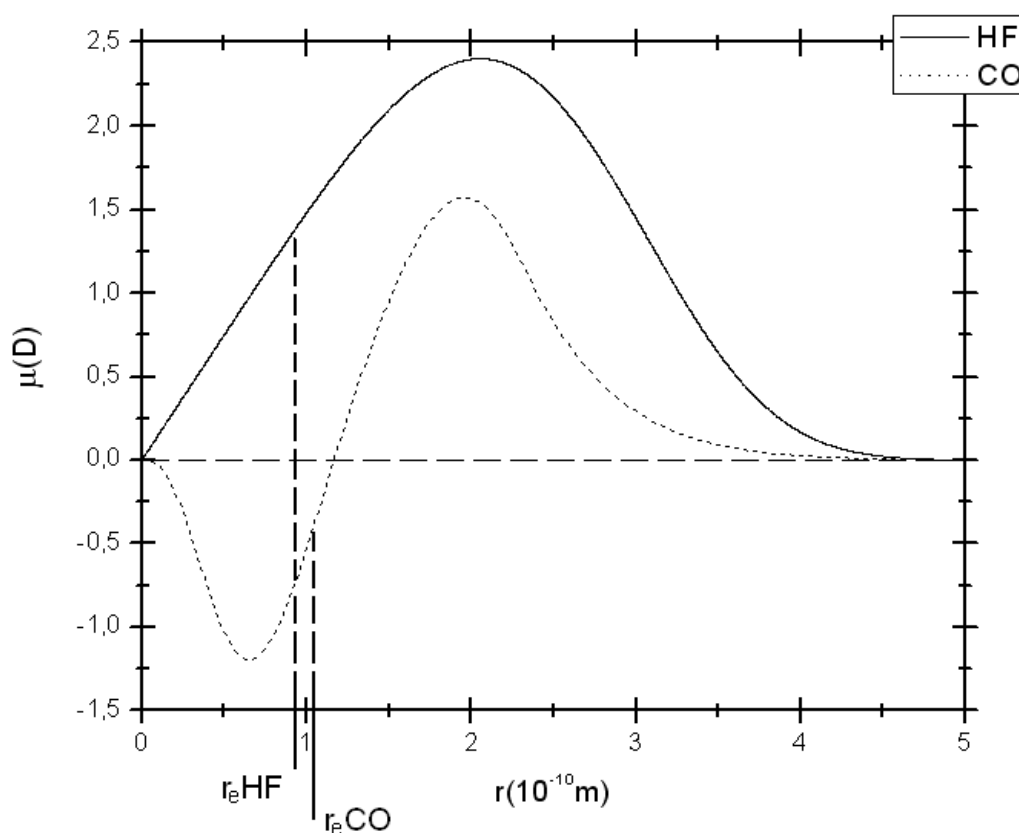


Figura 3.1.1: Momento de dipolo das moléculas de HF e CO em função de  $r$

### 3.2. Molécula de HF

Vamos estudar agora a probabilidade de dissociação e o espaço de fases da molécula de HF, onde o número de estados ligados é 21. Para os próximos cálculos utilizaremos os estados  $v=1$  ( $E=-4,345 \cdot 10^{-18} \text{J}$ ),  $v=2$  ( $E=-3,933 \cdot 10^{-18} \text{J}$ ),  $v=8$  ( $E=-1,895 \cdot 10^{-18} \text{J}$ ),  $v=11$  ( $E=-1,152 \cdot 10^{-18} \text{J}$ ) e  $v=15$  ( $E=-4,471 \cdot 10^{-19} \text{J}$ ). Utilizaremos os seguintes parâmetros para a molécula de HF [17,19]:

$$D_e = 0.2101 \text{ Eh}$$

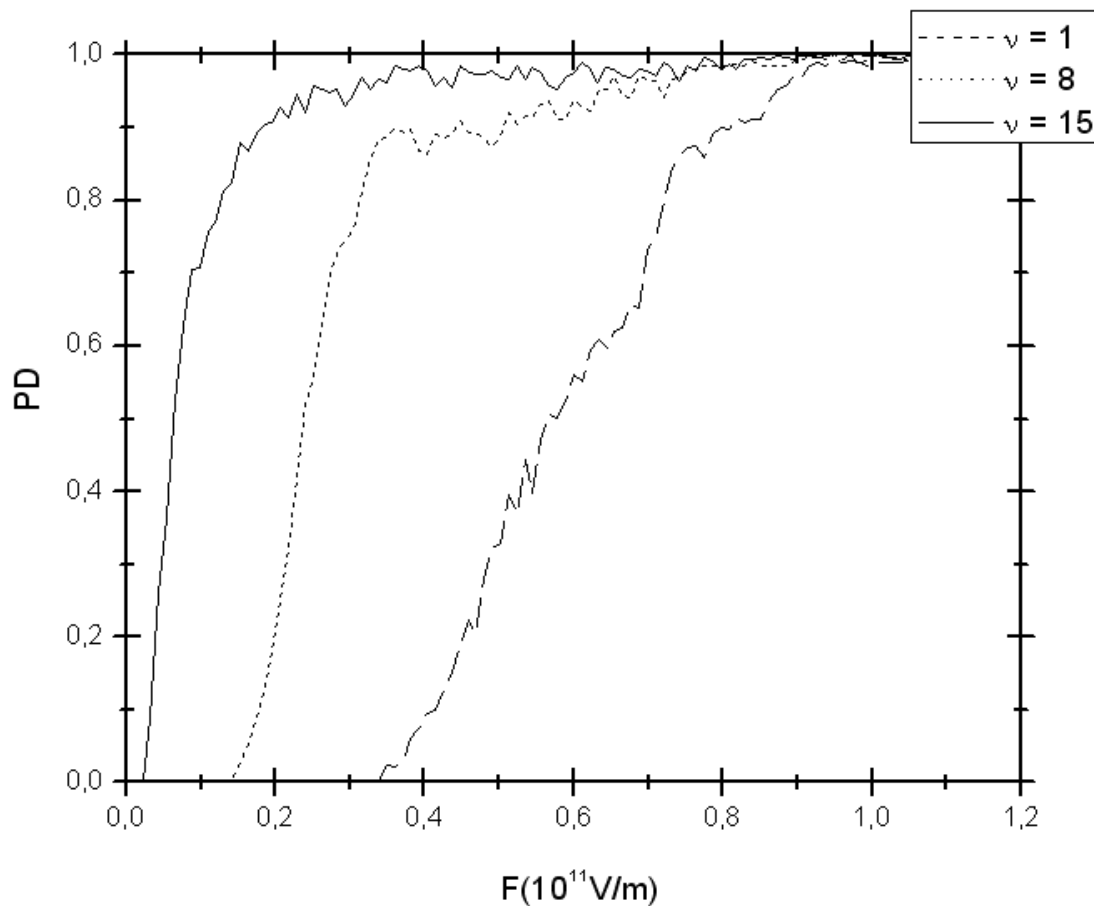
$$\alpha = 1.22 \text{ bohr}^{-1}$$

$$r_e = 1.75 \text{ bohr}$$

$$m_r = 1732m_e$$

Nos gráficos abaixo vemos como a probabilidade de dissociação se comporta, quando variamos a amplitude e a frequência do laser, para diferentes estados eletrônicos.

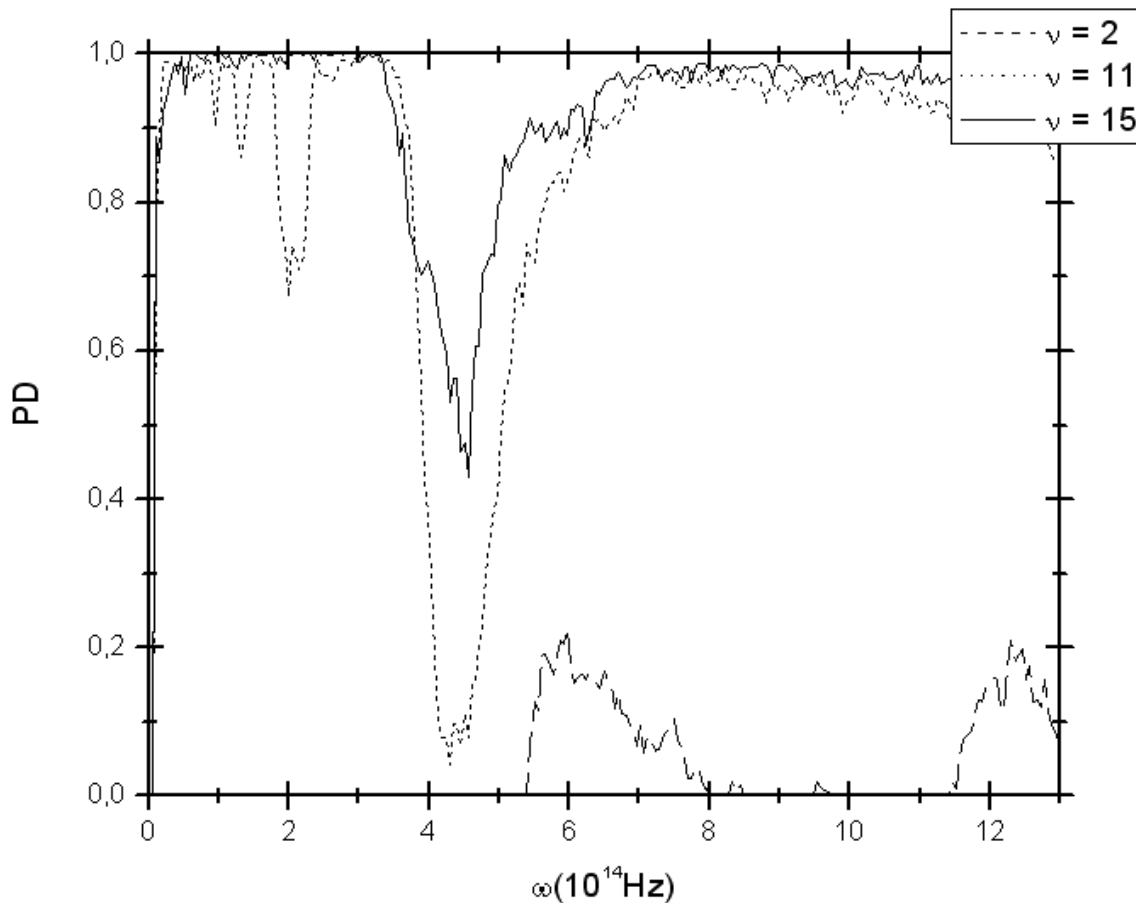
Na figura 3.2.1 vemos o gráfico da probabilidade de dissociação em função da amplitude de campo elétrico do laser. Para esse gráfico utilizamos um pulso de laser com duração de  $5 \cdot 10^{-13}$  s e frequência de  $7,07 \cdot 10^{14}$  Hz:



**Figura 3.2.1: Probabilidade de dissociação x amplitude de campo elétrico do laser**  
( $\omega = 7,07 \cdot 10^{14}$  Hz)

Vemos que a probabilidade de dissociação se comporta da mesma maneira para diferentes estados eletrônicos e que, conforme o esperado, quanto mais próximo do estado fundamental, mais difícil é a dissociação.

Na figura 3.2.2 vemos o gráfico da probabilidade de dissociação da molécula de HF em função da frequência do laser. Para esse gráfico utilizamos um pulso de laser com duração de  $5 \cdot 10^{-13}$  s e amplitude de campo elétrico de  $1,85 \cdot 10^{10}$  V/m:



**Figura 3.2.2: Probabilidade de dissociação x frequência do laser ( $F=1,85 \cdot 10^{10}$  V/m)**

Vemos que há uma queda na probabilidade de dissociação pra  $\omega$  entre 4 e 5. Essa queda ocorre devido à ressonâncias entre a frequência do laser e a frequência de vibração natural da molécula.

Vamos estudar agora o mapa estroboscópico. Nossa Hamiltoniana agora depende do tempo, para estudarmos a evolução de certa trajetória considerando apenas  $x$  e  $p_x$ , precisamos “eliminar” a dependência do tempo. Para isso, analisamos as variáveis  $x$  e  $p_x$  a

cada período do campo elétrico do laser, ou seja, a cada  $\frac{2\pi}{\omega}$  unidades de tempo. Com isso fazemos o que se chama Mapa Estroboscópico ou Seção de Poincaré.

É interessante estudarmos o mapa estroboscópico justamente na frequência onde ocorre queda na probabilidade de dissociação. Vejamos alguns gráficos com  $F=1,8450 \cdot 10^{10}$  V/m e  $\omega=4,7136 \cdot 10^{14}$  Hz:

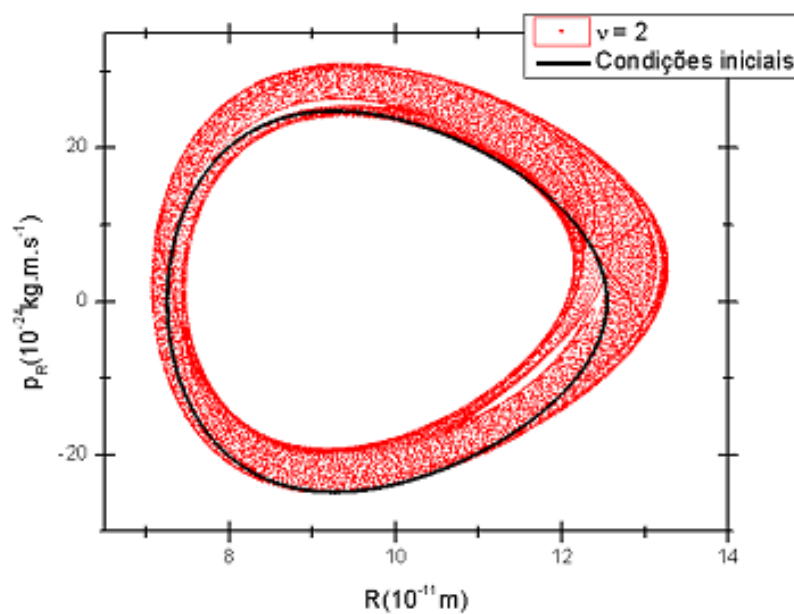


Figura 3.2.3: Mapa estroboscópico da molécula de HF para o segundo estado vibracional ( $E=-3,933 \cdot 10^{-18}$  J)

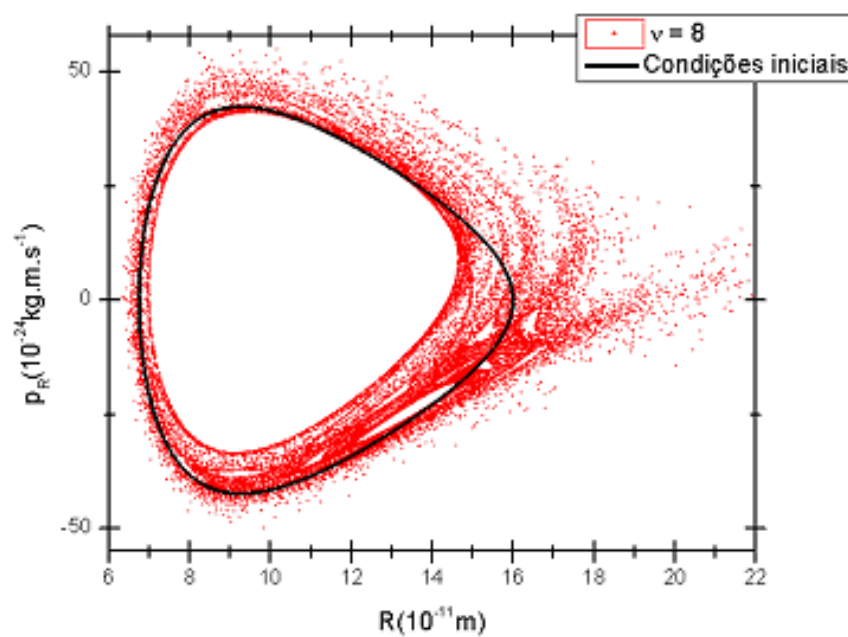


Figura 3.2.4: Mapa estroboscópico da molécula de HF para o oitavo estado vibracional ( $E=-1,895 \cdot 10^{-18}$  J)

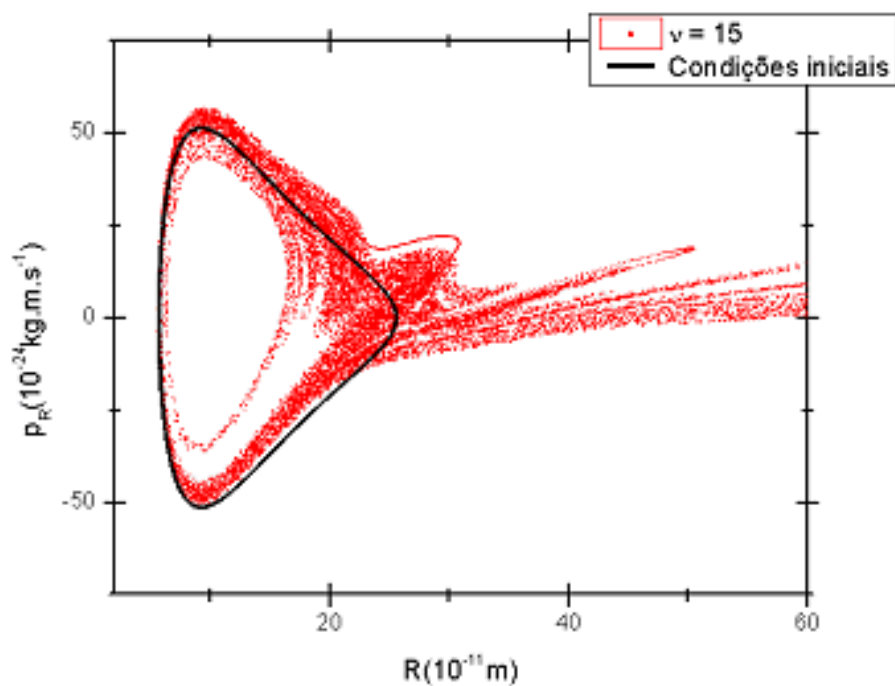


Figura 3.2.5: Mapa estroboscópico da molécula de HF para o décimo quinto estado vibracional ( $E = -4,471 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )

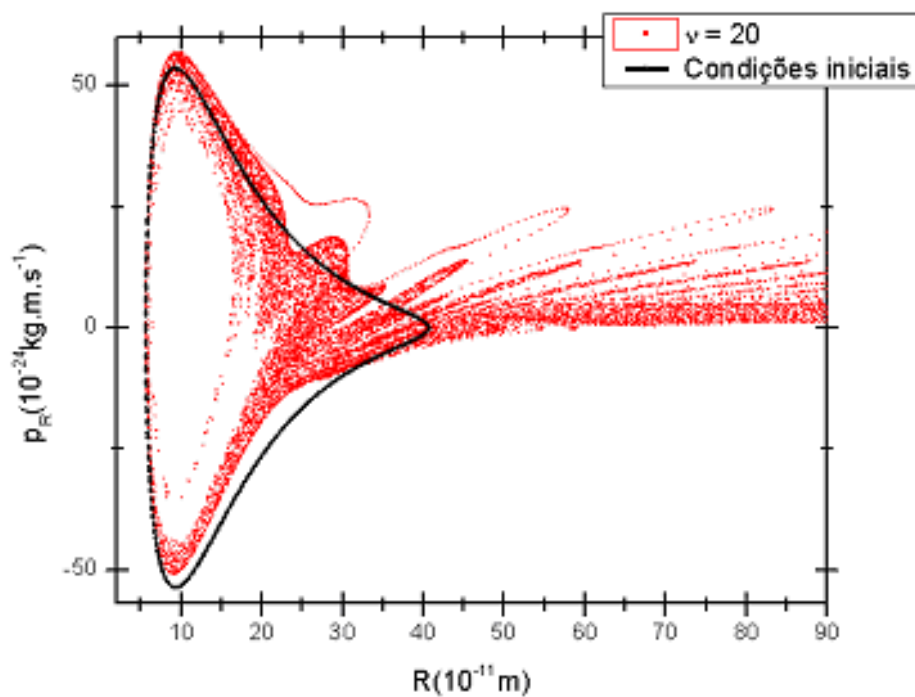


Figura 3.2.6: Mapa estroboscópico da molécula de HF para o vigésimo estado vibracional ( $E = -2,659 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ )

Vejamos mais alguns gráficos do espaço de fases, agora variando a amplitude de campo elétrico do laser e utilizando  $\omega=4,7136 \cdot 10^{14}$  Hz e  $\nu=1$ :

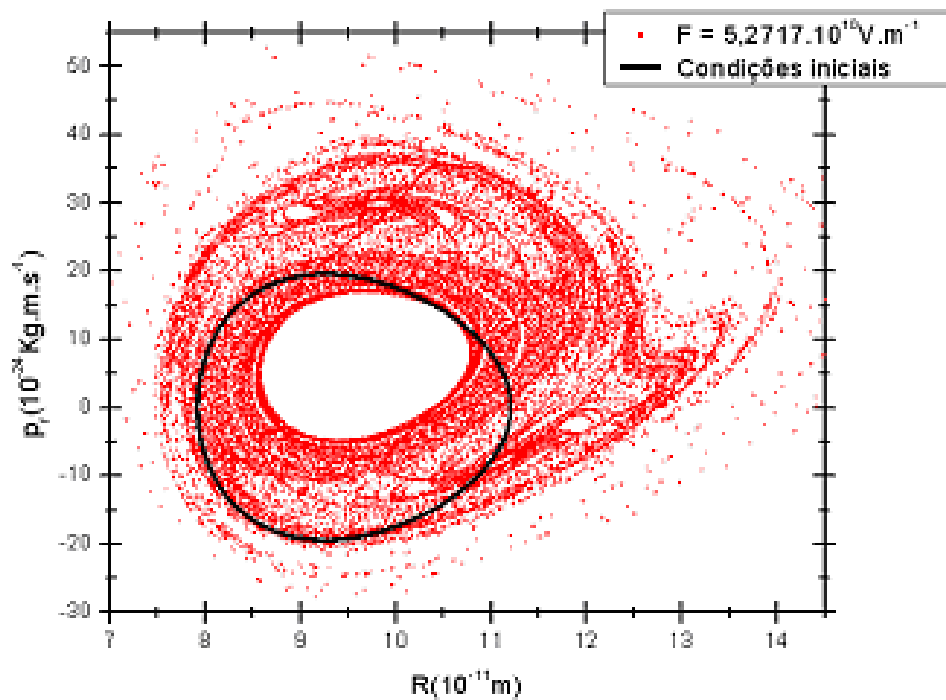


Figura 3.2.7: Mapa estroboscópico da molécula de HF com  $F=5,2717 \cdot 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$



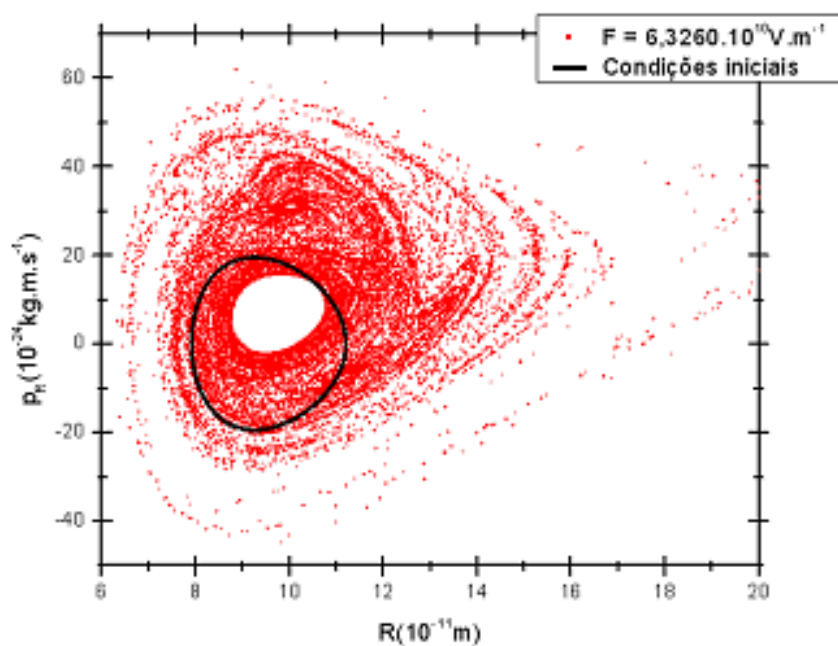


Figura 3.2.8: Mapa estroboscópico da molécula de HF com  $F=6,3260 \cdot 10^{10} \text{V.m}^{-1}$

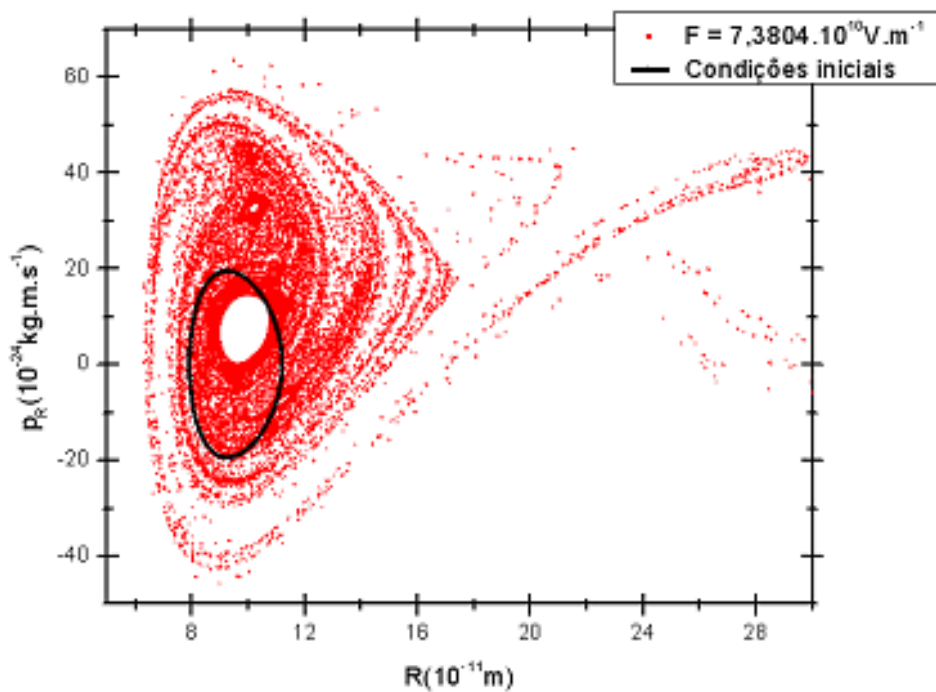


Figura 3.2.9: Mapa estroboscópico da molécula de HF com  $F=7,3804 \cdot 10^{10} \text{V.m}^{-1}$

Podemos ver como o espaço de fases se deforma conforme aumentamos o nível de vibração. Quanto maior o nível, maior a probabilidade de dissociação. Isso significa que a dissociação passa a ser, predominantemente, caótica. Os toros que existiam nas figuras 5.2.4 e 5.2.5 desaparecem completamente na figura 5.2.6. Dizemos então que o caos, que era local, se torna global. Quase não existem trajetórias fechadas no espaço de fases, sendo predominado por um mar caótico.

Vemos também que quase não há dissociação no primeiro estado vibracional. É preciso aumentar muito o campo elétrico do laser para que haja alguma dissociação.

### 3.3. Molécula de CO:

Vamos estudar agora a probabilidade de dissociação e o espaço de fases da molécula de CO, onde o número de estados ligados é 79. Para os cálculos utilizaremos os mesmos parâmetros que utilizamos na molécula de HF e também níveis vibracionais com energias equivalentes. Utilizaremos os seguintes parâmetros da molécula de CO [17,19]:

$$D_e = 0,3985 E_h$$

$$\alpha = 1,2384 \text{ bohr}^{-1}$$

$$r_e = 2,1319 \text{ bohr}$$

$$m_r = 12208 m_e$$

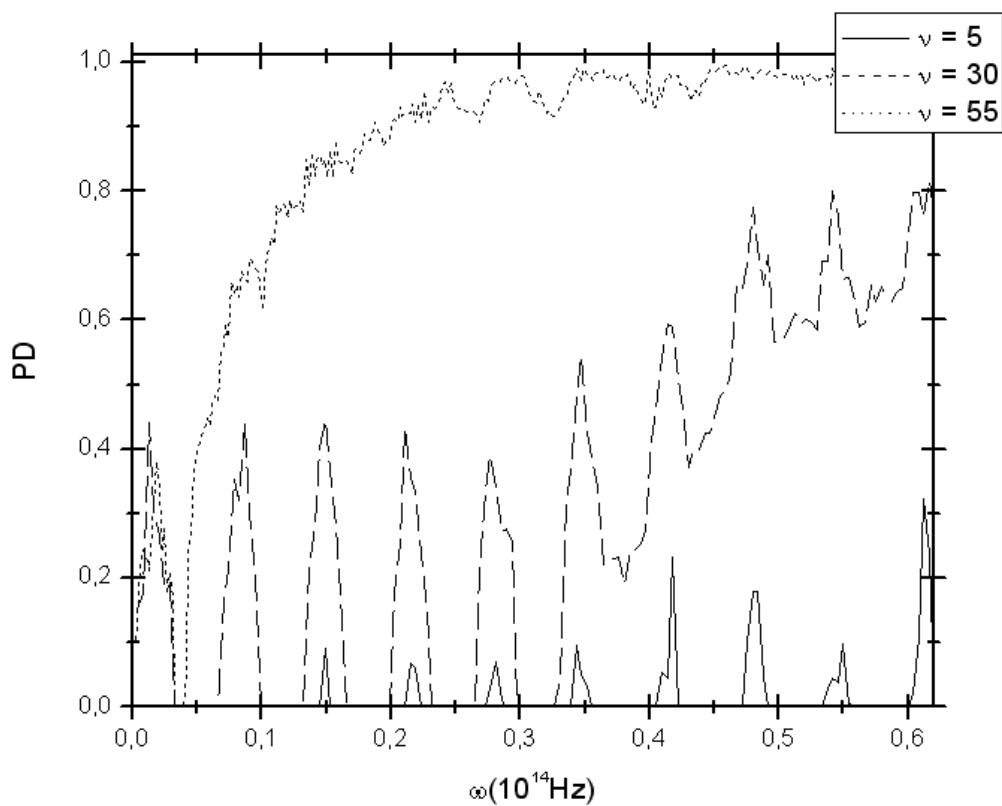
$$\text{Níveis vibracionais: } v=5 (E = -4,333 \cdot 10^{-18} \text{ J}), v=30 (E = -1,904 \cdot 10^{-18} \text{ J}) \text{ e } v=55$$

$$(E = -4,598 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

Nos gráficos abaixo vemos como a probabilidade de dissociação se comporta, quando variamos a amplitude e a frequência do laser, para diferentes estados eletrônicos.

Na figura 3.3.1 vemos o gráfico da probabilidade de dissociação em função da amplitude de campo elétrico do laser. Para esse gráfico utilizamos um pulso de laser com duração de  $5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$  e frequência de  $7,07 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$





**Figura 3.3.2: Probabilidade de dissociação x frequência do laser ( $F=9,1 \cdot 10^{11}$  V/m)**

Observando a figura 3.2.2 Podemos ver que há várias frequências do laser que entram em ressonância com a frequência de vibração natural da molécula de CO.

Vamos ver agora alguns gráficos do mapa estroboscópico da molécula de CO, variando o nível vibracional da molécula e a amplitude do campo elétrico do laser. Utilizaremos  $F= 6,090 \cdot 10^{10}$  V/m e  $\omega= 1,034 \cdot 10^{14}$  Hz:

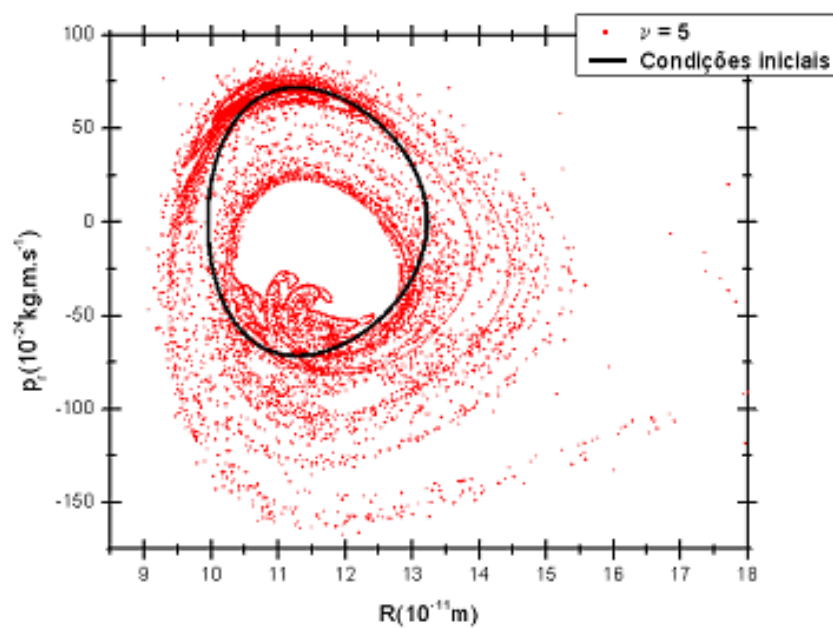


Figura 3.3.3: Mapa estroboscópico da molécula de CO para o quinto estado vibracional ( $E = -4,333 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ )

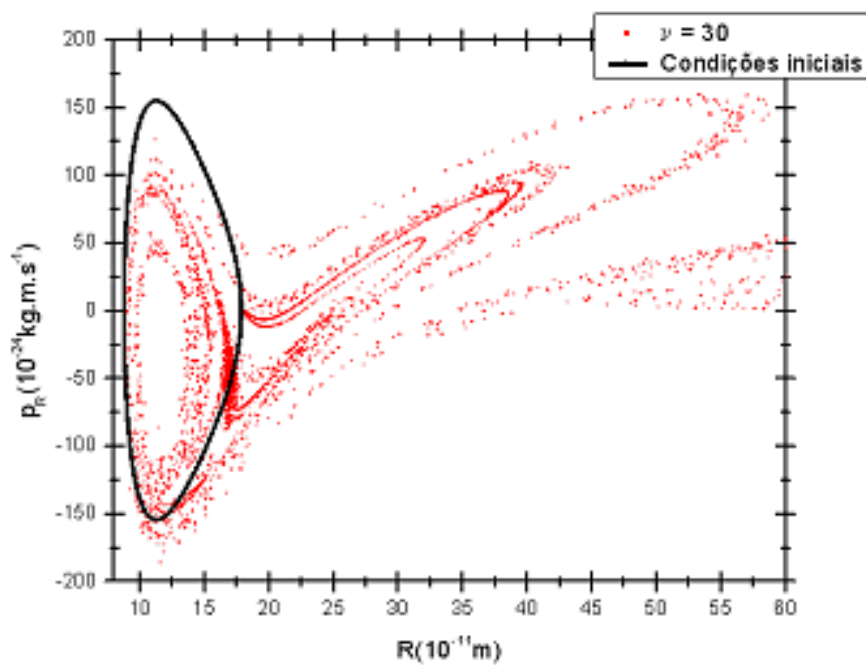


Figura 3.3.4: Mapa estroboscópico da molécula de CO para o trigésimo estado vibracional ( $E = -1,904 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ )

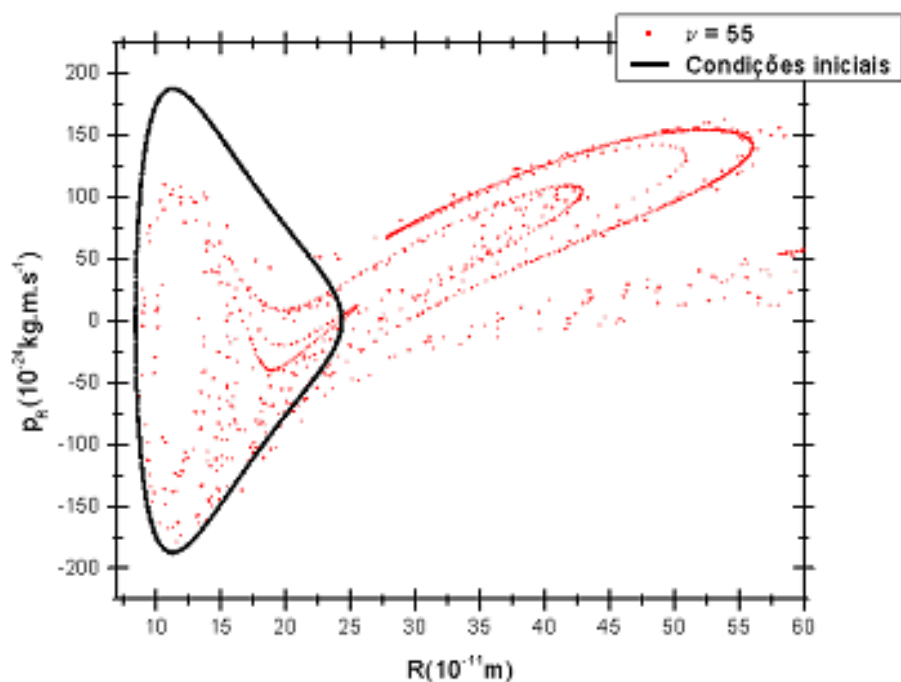


Figura 3.3.5: Mapa estroboscópico da molécula de CO para o quinquagésimo quinto estado vibracional ( $E=-4,598 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )

Vejamos mais alguns gráficos do espaço de fases, agora variando a amplitude de campo elétrico do laser e utilizando  $\nu=5$ :

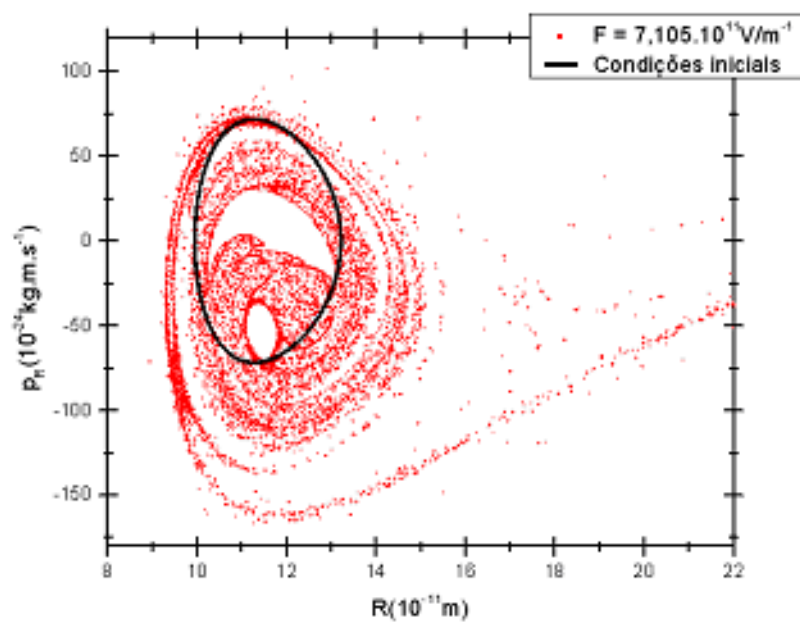


Figura 3.3.6: Mapa estroboscópico da molécula de HF com  $F=7,105 \cdot 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$

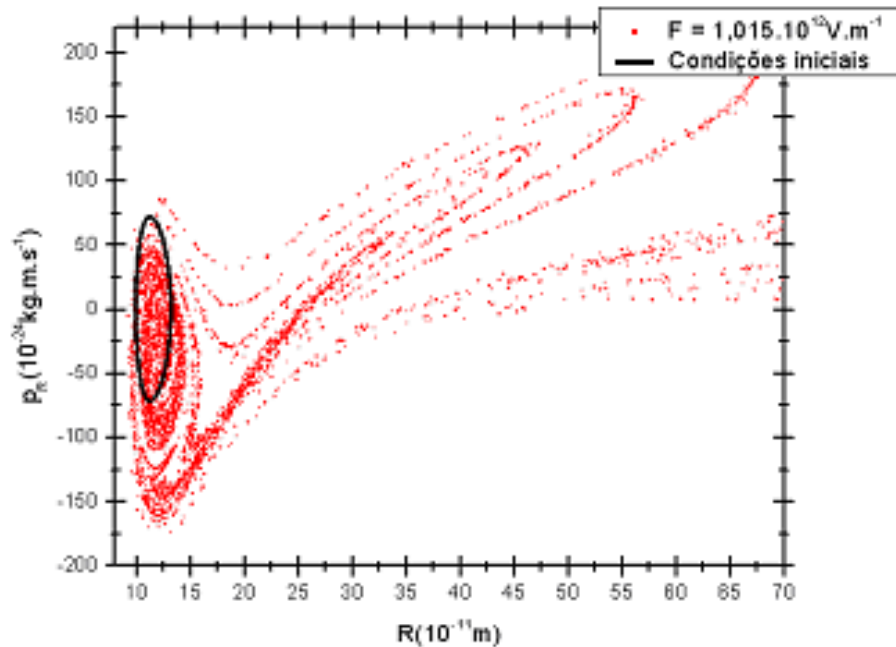


Figura 3.3.7: Mapa estroboscópico da molécula de HF com  $F=1,015 \cdot 10^{12} \text{V.m}^{-1}$

Pelas figuras 3.3.3 até a figura 3.3.5 podemos ver como o mapa estroboscópico se deforma conforme aumentamos o nível de vibração. Quanto maior o nível, maior a probabilidade de dissociação. Isso significa que a dissociação passa a ser, predominantemente, caótica. Os toros desaparecem completamente conforme aumentamos o nível vibracional da molécula. Dizemos então que o caos, que era local, se torna global. Quase não existem trajetórias fechadas no mapa estroboscópico, sendo predominado por um mar caótico. Pelas figuras 3.3.6 e 3.3.7 vemos que o mesmo acontece quando aumentamos a amplitude de campo elétrico do laser.

## 4. CONCLUSÕES

Foi feita a modelagem da ligação entre os átomos das moléculas de HF e CO utilizando o potencial de Morse. Resolvemos a Hamiltoniana do sistema sem o laser para testarmos a precisão do programa. Após verificado o programa, passamos a utilizá-lo para resolvermos a Hamiltoniana com o laser, verificando se a partícula se dissocia. Foi possível observar como a probabilidade de dissociação da partícula se comporta conforme variamos a intensidade de campo elétrico e a frequência do laser. Obtivemos também o mapa estroboscópico de cada conjunto de parâmetros, com isso observamos que a dissociação ocorre de maneira caótica.

Comparamos a probabilidade de dissociação das moléculas de HF e CO e vemos que a dissociação ocorre mais facilmente na molécula de HF. Uma possível explicação para isso é a amplitude do momento de dipolo para valores de  $r$  próximos de  $r_e$  (Figura 3.1.1). Essa amplitude é maior para a molécula de HF, o que faz com que a molécula interaja melhor com o laser, dissociando mais facilmente. Enquanto que a molécula de CO tem uma amplitude de momento de dipolo menor para valores de  $r$  próximos de  $r_e$ , assim interage menos com o laser e, conseqüentemente, tem menor probabilidade de dissociação.

Pretendemos ainda estudar outras moléculas com diferentes parâmetros e momento de dipolo. Assim podemos ter uma explicação melhor para a diferença de dissociação que o momento de dipolo causa nas moléculas.



## 5. REFERÊNCIAS

- [1] R. N. Zare, *Science* 279, 1875 (1998).
- [2] H. Rabitz, R. Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa, *Science* 288, 824 (2000).
- [3] S. Shi and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 92, 364 (1990).
- [4] S. Shi, A. Woody, and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 88, 6870 (1988).
- [5] S. Shi and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 92, 2927 (1990).
- [6] P. M. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57 (1929).
- [7] R. B. Walker and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* 67, 2017 (1977).
- [8] M. E. Goggin and P. W. Milonni, *Phys. Rev. A* 37, 796 (1988).
- [9] J.-M. Yuan and W.-K. Liu, *Phys. Rev. A* 57, 1992 (1998).
- [10] R. Graham and M. H'ohnerbach, *Phys. Rev. A* 43, 3966 (1991).
- [11] A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman, *Regular and Stochastic Motion* (Spring-Verlag, 1983), applied Mathematics Sciences volume 38.
- [12] E. F. de Lima and M. A. M. de Aguiar, *Phys. Rev. A* 77, 033406 (2008).
- [13] E. F. Lima and J. E. M. Hornos, *J. Chem. Phys.* 125, 164110 (2006).
- [14] F.L. Moraes Barboza, A. J. Costa, N. F. Ribeiro e E. Drigo Filho, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, p. 543-547 (2007)
- [15] M. A. Buldakov and V. N. Cherepanov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 37 (2004)
- [16] William H. Press, *Numerical Recipes in Fortran 90* (1996)
- [17] Jason A. C. Gallas, *Physical Review A*, v. 21, n. 6 (1979)
- [18] Astha Sethi and Srihari Keshavamurthy, *Physical Review A* 79 (2009)
- [19] Gerhard Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, v. 1 *Spectra of Diatomic Molecules* (1950)