Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

O Oscilador de Morse
sob a Ação de Campos Externos

Emanuel Fernandes de Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de **Doutor** em
Ciências: **Física Básica**.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 2006

Conteúdo

1	Introdução	7
2	Modelo e Métodos	12
2.1	O Oscilador Livre	13
2.1.1	Estados Ligados	17
2.1.2	Estados do Contínuo	19
2.2	Método de Solução: O Oscilador de Morse Forçado	22
3	Cálculo dos Elementos de Matriz	30
3.1	Momento de Dipolo Periódico e a Aproximação Linear	31
3.1.1	Discreto-Discreto	31
3.1.2	Discreto-Contínuo	33
3.1.3	Contínuo-Contínuo	34
3.2	Função Momento de Dipolo com Decaimento Exponencial	39
3.3	Análise Numérica	42
4	Resultados Numéricos	51
4.1	Controle molecular por laser	52
4.1.1	Preparação Seletiva de Estados Vibracionais	53
4.1.2	Dissociação	54
4.1.3	Associação Seletiva	56
4.2	Optimização de Múltiplos Pulsos	57
5	Conclusões	74

Lista de Figuras

2.1	O potencial de Morse em função da distância internuclear e seu espectro de energias.	26
2.2	Auto-funções do subespaço discreto em função da distância. . . .	27
2.3	Auto-funções do potencial de Morse com parâmetros da ligação OH em função da posição	28
2.4	Valor absoluto do coeficiente γ_{jl}	29
3.1	Valores absolutos dos elementos de matriz discreto-discreto na aproximação linear e para a função com decaimento exponencial.	45
3.2	Valores absolutos dos elementos de Matriz discreto-contínuo, comparação entre o momento de dipolo linear e o decaimento exponencial.	46
3.3	Elementos de Matriz contínuo-contínuo para a função de dipolo com decaimento exponencial	47
3.4	Valores absolutos dos elementos de matriz discreto-discreto, comparações entre a aproximação linear e o dipolo periódico.	48
3.5	Valor absoluto do elemento de Matriz discreto-contínuo na aproximação linear com $N = 2, 36$ e $N = 8, 36$	48
3.6	Elemento de matriz discreto-contínuo para momento de dipolo oscilatório e $N = 3, 36$	49
3.7	Parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo na aproximação linear para $N = 3, 36$	49
3.8	Parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo para momento de dipolo periódico e $\eta = 1$ e $N = 3, 36$	50
3.9	Parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo com momento de dipolo periódico $\eta = 3$ e $N = 3, 36$	50
4.1	Preparação seletiva da ligação OH por quatro pulsos de 1ps.	61
4.2	Preparação seletiva da ligação OH por um pulso de 0, 5ps.	62
4.3	Dissociação por um fóton da ligação OH por um pulso de 0, 5ps.	63
4.4	Dissociação por múltiplos fótons da ligação OH por um pulso de 0, 5ps.	64
4.5	Formação induzida da ligação OH($\nu = 17$) em $t = 0, 5ps$).	65
4.6	Preparação seletiva da ligação OH.	66
4.7	Efeito de um segundo laser na preparação seletiva da ligação OH.	67
4.8	Preparação seletiva da ligação OH com dois pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $ \nu = 15\rangle$, estado alvo: $ \nu = 19\rangle$	68

4.9	Preparação seletiva da ligação OH em 0.1ps com três pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $ \nu = 15\rangle$, estado alvo: $ \nu = 19\rangle$.	69
4.10	Preparação seletiva da ligação OH em 0.1ps com quatro pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $ \nu = 15\rangle$, estado alvo: $ \nu = 19\rangle$.	70
4.11	Preparação seletiva da ligação OH em 0,25ps com um pulso de lasers. Estado inicial: $ \nu = 15\rangle$, estado alvo: $ \nu = 21\rangle$	71
4.12	Efeito de um segundo laser na preparação seletiva da ligação OH em $t = 0,25$ ps. Estado inicial: $ \nu = 15\rangle$, estado alvo: $ \nu = 19\rangle$. . .	72
4.13	Preparação seletiva da ligação OH em 0,25ps com três pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $ \nu = 15\rangle$, estado alvo: $ \nu = 21\rangle$.	73

Resumo

Nesta tese, desenvolvemos um método para obter as soluções do oscilador de Morse sob a ação de campos externos dependentes do tempo. A técnica consiste em expandir o coeficiente relacionado ao contínuo de energias em uma base construída a partir dos polinômios de Laguerre generalizados. Deduzimos fórmulas analíticas para todos os elementos de matriz considerando diversas formas funcionais para o acoplamento de dipolo. Na aproximação linear, expressamos o acoplamento no subespaço contínuo em termos de distribuições de Schwartz enquanto os outros cálculos envolvem séries hipergeométricas. Como aplicação, investigamos os processos de excitação vibracional, dissociação por múltiplos fótons e associação seletiva. Em particular, estudamos o controle desses fenômenos na escala de femto-picosegundos pelo uso de superposições otimizadas de pulsos externos.

Abstract

In this thesis, we have developed a method to solve the Morse oscillator under time-dependent external fields. The technique consists of expanding the coefficient related to the continuum spectrum in a basis derived from the Laguerre polynomials. We have also deduced analytical formulas for all matrix elements considering several functional forms for the dipole coupling. As an application, we have investigated some molecular processes: vibrational excitation, multiphoton dissociation and selective association. We have shown that is possible to control those phenomena in the femto-picosecond timescale by the use of optimized superpositions of external pulses.

Capítulo 1

Introdução

No início do século passado, Philip Morse propôs uma forma analítica unidimensional para o potencial que descreve a interação entre os núcleos de uma molécula diatômica [1]. Desde então, o oscilador de Morse vem sendo útil na interpretação e determinação dos espectros vibracionais moleculares [2, 3]. Esse potencial tem um papel na física molecular semelhante às soluções do átomo de hidrogênio para a física atômica, ou do oscilador harmônico para a física do estado sólido: serve como base para estudo de sistemas mais complexos. Por exemplo, o oscilador de Morse é empregado na modelagem da desnaturação térmica do DNA [4] e no estudo da dissociação de moléculas poliatômicas por pulsos de radiação infravermelha [5]. Além disso, o potencial de Morse é membro de uma família restrita de sistemas completamente integráveis em mecânica quântica. Seu espectro tem propriedades de simetria relacionadas ao grupo de Lie $O(2,1)$ [6] e é composto por duas regiões distintas: uma parte caracterizada por energias discretas e outra parte por um contínuo de energias. Os níveis discretos modelam os estados vibracionais onde os átomos estão ligados, enquanto que o contínuo representa estados dissociados.

Por outro lado, o oscilador de Morse sob a ação de campos externos dependentes do tempo tem sido objeto de intensa investigação científica há várias décadas [7–10]. Há pelo menos dois motivos importantes para estudar esse sistema: ele simula as interações entre moléculas e lasers, permitindo a inves-

tigação qualitativa da dissociação e da associação molecular e, além disso, as soluções clássicas apresentam comportamento caótico, o que torna esse modelo um paradigma na procura do caos quântico [11–15]. Entretanto, a obtenção das soluções quânticas desse sistema dependente do tempo com a inclusão do contínuo de energias está longe de ser uma tarefa trivial. Por exemplo, Walker e Preston [16], consideraram o problema excluindo o regime dissociativo, enquanto que Graham e Honherbach [17] optaram pela discretização do contínuo, recorrendo ao uso de aproximações semiclássicas na determinação do acoplamento contínuo-contínuo. Desta forma, a solução completa do oscilador forçado tem estado restrita a abordagem numérica direta da equação parcial de Schrödinger, como nos trabalhos de Goggin e Milonni [18] e Korolkov et al [19]. Nosso grupo de física teórica (DFCM-IFSC) também vem se dedicando a esse problema desde o início dos anos 90. Ricardo Fujiwara [20] fez comparações entre as teorias clássica e quântica, enquanto Gabriel A. Costa [21] estudou a fotodissociação nesse oscilador forçado. Entretanto, essas dissertações se restringiram a poucos ciclos óticos e ao regime perturbativo.

Nesta tese, desenvolvemos com sucesso um método para resolver as equações quânticas de movimento do oscilador de Morse forçado. O primeiro passo consiste na expansão da função de onda na base de auto-estados do oscilador livre. A evolução dos coeficientes é então descrita em termos de um sistema de equações integro-diferenciais que estão acopladas pelos elementos de matriz. Em seguida, expandimos o contínuo de energia por uma base definida por polinômios de Laguerre generalizados. A dinâmica do sistema passa a ser regida por um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, cuja solução numérica pode ser facilmente implementada por algoritmos padrões, como Runge-Kutta.

A determinação de fórmulas para os elementos de matriz é também um dos resultados importantes desta tese (Lima E. F. e Hornos J. E. 38(7) 815 J. Phys. B 2005 [22]). Considerando o momento de dipolo como uma função linear da

distância internuclear, Gallas [23], Iwamoto e Matsumoto [24, 25] e Graham e Höhnerbach [17] determinaram expressões para os elementos de matriz entre os estados ligados e entre o discreto e o contínuo. Entretanto, pouca atenção foi dada aos acoplamentos no subespaço contínuo, os quais não podem ser determinados fenomenologicamente. Neste trabalho, calculamos analiticamente todos os acoplamentos considerando várias formas funcionais para o momento de dipolo. Em particular, demonstramos que o acoplamento contínuo-contínuo na aproximação linear contém uma parte relacionada à derivada da distribuição de Schwartz, que surge devido ao comportamento assintótico das auto-funções e do dipolo. Já com uma forma mais realista para a interação molécula-campo, que decai a zero para grandes distâncias, deduzimos fórmulas que envolvem derivadas dos argumentos de funções hipergeométricas generalizadas. Além de estarem relacionadas às probabilidades de transição, as expressões aqui determinadas simplificam a obtenção das soluções numéricas.

Controle Molecular

O controle da dinâmica de sistemas quânticos é um assunto que vem atraindo crescente interesse da comunidade científica [26–28]. Uma linha de pesquisa muito promissora nesse campo é o de controle molecular por laser. Em parte, isso deve-se aos recentes avanços tecnológicos que tornaram possível a produção de pulsos na escala de tempo de reações química primárias e de processos intramoleculares [29–31]. Aplicações de controle quântico vão desde as manipulações químicas com laser até a computação quântica.

Um problema relevante entre os processos de controle quântico é o da formação molecular [32, 33]. Entre as várias aplicações de átomos frios, as reações de foto-associação têm recebido considerável atenção [34, 35]. Nessas reações, dois átomos absorvem um fóton para criar uma molécula. A Foto-associação foi primeiramente alcançada em amostras de átomos de sódio frios, depois em átomos de rubídio,

lítio, potássio e cério [36]. A formação de moléculas estáveis é um aspecto relevante nesse processo e, de modo mais geral, o desenvolvimento de novos esquemas de associação e estabilização está na ordem do dia da física atômica e molecular.

A preparação de uma molécula em um estado vibracional específico é outra questão importante [37–40]. Ela é útil para a dissociação induzida e para a quebra seletiva de ligações químicas. É importante também para o controle da seção de choque em colisões moleculares e para estudos espectroscópicos. Em uma situação ideal, a excitação vibracional deve ocorrer antes de significativa distribuição de energia nos diversos modos da molécula ou de qualquer outro tempo de relaxação. Portanto, a preparação de um estado alvo deve ser conduzida em geral na escala de picosegundos ou femtosegundos.

Diversos esquemas foram propostos para controlar a dinâmica dos processos moleculares. Segundo a Teoria de Controle Ótimo, o campo de laser pode ser encontrado minimizando um funcional apropriado, que contém o objetivo físico do problema [41–43]. No entanto, a obtenção do campo ótimo é, em geral, uma tarefa computacional árdua. Também se sabe que os campos obtidos por essa teoria possuem formas complexas e são de difícil implementação no laboratório. Outra possibilidade é o uso de procedimentos de otimização local [44,45]. Nessa abordagem, o campo de laser é função das variáveis dependentes do tempo do sistema, e é escolhido de forma a promover um crescimento monotônico de um índice de performance. Esse índice expressa quão bem o estado presente do sistema quântico representa o estado alvo, isto é, o objetivo final a ser atingido. Porém, não há uma maneira clara para limitar a duração dos campos de laser obtidos dessa forma, o que pode tornar o controle impraticável no caso de rápida distribuição de energia intramolecular.

Como uma aplicação do método desenvolvido, estudamos os fenômenos da excitação vibracional, da dissociação por múltiplos fótons e da associação seletiva com pulsos intensos na escala de femto/picosegundos. Em particular, reproduz-

imos diversos resultados obtidos por Korolkov et al [19, 46, 47]. Esses autores otimizaram individualmente a frequência carregadora e a intensidade de pulsos destinados a controlar diversos processos moleculares. Dando continuidade a esses trabalhos, investigamos a formação dos campos de controle pela superposição de pulsos de laser. As superposições foram construídas pela otimização simultânea dos parâmetros de cada pulso: frequência, amplitude e fase. Essa otimização é feita pela aplicação do algoritmo Gradiente de Diferença Finita para maximizar a probabilidade de encontrar o sistema no estado alvo após a interação externa. Nos casos analisados, o uso de até três lasers superpostos produziu melhoras na preparação do estado alvo entre 15% e 25%, em comparação com o uso de apenas um pulso.

No capítulo 2, descrevemos o modelo do oscilador de Morse e apresentamos o método de solução para o problema dependente do tempo. No capítulo 3, são obtidas e analisadas fórmulas para os elementos de matriz. As simulações computacionais são deixadas para o capítulo 4 e no capítulo 5 discutimos os resultados e as perspectivas de aplicações do modelo.

Capítulo 2

Modelo e Métodos

Inicialmente, revisamos as condições nas quais o potencial de Morse foi proposto, bem como as propriedades do seu espectro e de suas auto-funções. Seus níveis de energia não são igualmente espaçados como no oscilador harmônico e ele possui um setor contínuo de energias que descreve estados dissociados de uma molécula. A equação de auto-valores pode ser reduzida a equação hipergeométrica confluyente e portanto as auto-funções são dadas em termos de funções de Kummer.

O oscilador de Morse sob a ação de campos externos é abordado na seção seguinte. Nosso objetivo é apresentar uma metodologia para tratar a equação parcial de Schrödinger dependente do tempo no regime não-perturbativo. Ela consiste de três passos: expansão da função de onda na base de auto-estados, cálculo analítico dos elementos de matrix e expansão do coeficiente do contínuo em uma base ortogonal. O problema então se reduz à integração numérica temporal, em contraposição à integral dupla necessária para resolver a equação parcial diretamente.

2.1 O Oscilador Livre

De acordo com Born e Openheimer [1], a equação de onda para o movimento dos núcleos de uma molécula diatômica de massas m_1 e m_2 e cargas Z_1 e Z_2 , é aproximadamente:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r} + V_e(r) \right] \Psi = 0 \quad (2.1)$$

onde $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ é a massa reduzida, 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 combinação da energia de repulsão e a energia eletrônica pode ser considerada uma energia potencial nuclear efetiva:

$$V(r) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r} - V_e(r) \quad (2.2)$$

Por sua vez, a função de onda Ψ é dada como um produto de três fatores $\Psi = N \Phi(\phi) \Theta(\theta) R(r)/r$. Onde N é o fator de normalização e os ângulos de orientação são os usuais, medidos a partir do centro de massa. A função Φ é dada por funções puramente oscilatórias enquanto Θ pode ser escrita em termos dos polinômios de Legendre. Quando essas funções são substituídas na equação geral, a equação para R resulta em:

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

Neste trabalho, estamos interessados apenas no movimento vibracional e portanto consideramos $j = 0$. A função $V(r)$ é uma função complicada de r e dos números quânticos eletrônicos. No entanto, é possível assumir formas funcionais para $V(r)$ que resultem em curvas cujas constantes podem ser incluídas nos cálculos e então ajustadas aos valores experimentais. Procura-se uma função

que preencha os seguintes requisitos: deve ir a um valor constante para $r \rightarrow \infty$; deve ter um ponto de mínimo em $r = r_o$; deve ir a infinito em $r = 0$ e deve descrever o espectro vibracional corretamente.

Philip Morse propôs em 1929 o potencial que leva seu nome:

$$V(r) = D \{ \exp[-2\beta(r - r_o)] - 2 \exp[-\beta(r - r_o)] \} \quad (2.4)$$

Os parâmetros D e β do oscilador são determinados a partir de dados espectroscópicos:

$$D = \frac{\omega_\epsilon}{4\omega_\epsilon\chi_\epsilon} \quad (2.5)$$

$$\beta = \sqrt{2m\omega_\epsilon\chi_\epsilon} \quad (2.6)$$

onde $\omega_\epsilon = (2\beta^2 D/m)^{-1/2}$ é a frequência para pequenas oscilações e $\omega_\epsilon\chi_\epsilon$ é a constante de anarmonicidade.

O potencial de Morse tem um mínimo de $-D$ em $r = r_o$, vai assintoticamente a zero em $r = \infty$ e fornece curvas de forma similar as curvas de energia potencial calculadas a partir de dados experimentais. Uma falha dessa função é que ela não vai a infinito em $r = 0$. Porém, o valor do potencial em $r = 0$ é muito grande em relação a posição de equilíbrio $r = r_o$. Além disso, se considerarmos que r possa assumir valores negativos, as condições de contorno desse potencial implicam que a função de onda deverá ir a zero rapidamente para $r \rightarrow -\infty$.

A figura-2.1 mostra o potencial de Morse considerando os valores da ligação OH na molécula de água. Esse sistema possui um número finito de estados ligados e um contínuo de energias que se estende infinitamente. Note que a distância entre níveis vizinhos vai diminuindo conforme o sistema ganha energia.

O espectro de energia e as auto-funções do oscilador de Morse podem ser

encontrados considerando o problema de auto-valores para o Hamiltoniano H_o :

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

onde definimos a variável adimensional $x = \beta(r - r_o)$ e a energia foi reescalada por $\hbar^2\beta^2(2m)^{-1}$.

A constante N carrega informação direta do número de estados vibracionais e está relacionada à energia de dissociação D e aos outros parâmetros da molécula pela relação:

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

É conveniente reescrever o problema de auto-valores utilizando a variável auxiliar, z , definida por:

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

Com a mudança de variável, a equação torna-se:

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

Essa equação pode ainda ser transformada se analisarmos o comportamento assintótico das soluções. No limite $z \rightarrow 0$, a equação possui uma solução particular do tipo $\phi = z^{-i\sqrt{E}}$. Essa função é puramente oscilante para estados de energia positiva o que é esperado, em analogia à solução da partícula livre. Já no limite $z \rightarrow \infty$ é fácil ver que uma solução é a função de decaimento exponencial $\exp(-z/2)$, de acordo com a condição de contorno do potencial. Inserindo esse comportamento assintótico na função de onda:

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

Obtemos a equação hipergeométrica confluyente [48]:

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (b - z) \frac{d}{dz} - a \right] \tilde{\phi} = 0 \quad (2.12)$$

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

Duas soluções linearmente independentes para essa equação diferencial são as funções de Kummer. A função de Kummer do primeiro tipo é dada por uma série infinita:

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

onde $(a)_n$ é o símbolo de Pochhammer.

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

$$U(a, b, z) = \frac{\pi}{\sin(\pi b)} \left[\frac{M(a, b, z)}{\Gamma(1 + a - b)\Gamma(b)} - z^{1-b} \frac{M(1 + a - b, 2 - b, z)}{\Gamma(a)\Gamma(2 - b)} \right] \quad (2.14)$$

Portanto, as auto-funções do oscilador de Morse têm a forma geral:

$$\phi = z^{-i\sqrt{E}} \exp(-z/2) [A_1 M(a, b, z) + A_2 U(a, b, z)] \quad (2.15)$$

onde A_1 e A_2 são constantes arbitrárias.

As soluções físicas que representam as auto-funções devem satisfazer as condições do contorno do potencial. Pela figura-2.1, é fácil ver que existem duas regiões onde essas condições são distintas: $E < 0$ e $E > 0$.

2.1.1 Estados Ligados

Consideremos inicialmente os estados de energia negativa. As constantes a e b das funções de Kummer são neste caso números reais dados por $a = -N + \sqrt{|E|}$ e $b = 1 + 2\sqrt{|E|}$. As condições de contorno do potencial impõem que a função de onda deva ir a zero nos limites assintóticos $x \rightarrow \pm\infty$, ou de forma equivalente, $z \rightarrow 0$ e $z \rightarrow \infty$. Para $z \rightarrow \infty$ a função de Kummer do primeiro tipo pode ser escrita como

$$M(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} z^{a-b} \exp(z), \Re(z) \rightarrow \infty \quad (2.16)$$

A expressão acima divergirá exponencialmente a não ser que o coeficiente a seja um inteiro negativo. A função gama no denominador da expressão anterior garante o limite assintótico correto para $a = -\nu$, com ν inteiro. Pela equação (2.13) isso resulta que as funções de Kummer são polinômios de grau ν . Dado que o coeficiente a satisfaça a condição necessária, as energias do oscilador serão obtidas pela relação $\sqrt{|E|} = N - \nu$. Esta é a origem da quantização das energias no sistema. Como $\sqrt{|E|}$ é necessariamente positivo, o valor máximo para ν é a parte inteira do parâmetro N . Ou seja, o potencial tem um número finito de estados discretos.

No outro limite assintótico, $z \rightarrow 0$, a função de Kummer do primeiro tipo é igual a unidade e a função de onda vai a zero com $z^{\sqrt{|E|}}$. Também nesse limite, pode-se verificar que a função de Kummer do segundo tipo possui uma singularidade do tipo $z^{-\sqrt{|E|}}$. Portanto essa função deve ser descartada como solução para os estado ligados.

As auto-funções no subespaço discreto estão definidas a menos de constantes arbitrárias que são determinadas pela condição de normalização. A integral de normalização nesse caso é bastante trivial, pois as funções de Kummer obtidas

podem ser escritas como polinômios de Laguerre generalizados:

$$M(-\nu, b, z) = \frac{\nu!}{(b)_\nu} L_\nu^{b-1}(z) \quad (2.17)$$

Pelas propriedades desses polinômios ortogonais [48]:

$$\int_0^\infty e^{-z} z^{b-1} L_\nu^{b-1}(z) L_{\nu'}^{b-1}(z) dz = \delta_{\nu,\nu'} \frac{\Gamma(b+\nu)}{\nu!} \quad (2.18)$$

encontramos o fator de normalização, $\mathcal{N}_\nu$, como sendo:

$$\mathcal{N}_\nu = \left[\frac{(2N-2\nu)\Gamma(2N-\nu+1)}{\nu!\Gamma(2N-2\nu+1)^2} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

Assim as auto-funções do oscilador de Morse livre no subespaço discreto podem ser escritas como funções reais:

$$\phi_\nu(z) = \mathcal{N}_\nu z^{N-\nu} \exp(-z/2) M(-\nu, 2N-2\nu+1, z) \quad (2.20)$$

E o espectro associado a essas funções é dado simplesmente por:

$$E_\nu = -(N-\nu)^2 \quad (2.21)$$

onde o número quântico ν vai de zero a parte inteira da constante N . Por exemplo, para a ligação OH na molécula de água temos $N = 21,58$, portanto 22 estados ligados e para o ácido fluorídrico HF $N = 23,37$, o que resulta em 24 estados discretos.

Na figura-2.2 apresentamos duas auto-funções do potencial de Morse para os parâmetros do OH. O estado fundamental é centrado na posição de equilíbrio, como no caso do oscilador harmônico. Em contraposição, os estados altamente excitados se estendem para regiões de maior distância internuclear, como pode ser visto na figura para $|\nu = 15\rangle$.

2.1.2 Estados do Contínuo

Consideremos agora os estados de energias positivas. Nesse caso é conveniente trabalhar com o número quântico κ definido por:

$$E(k) = k^2 \quad (2.22)$$

As constantes a e b são agora números complexos dados por $a = -N - i\kappa$ e $b = 1 - 2i\kappa$. A única condição de contorno imposta pelo potencial é que a função de onda deva ir a zero para $x \rightarrow -\infty$, ou equivalentemente, $z \rightarrow \infty$. Pela expressão (2.16) percebe-se que se utilizarmos a função de Kummer do primeiro tipo, a função de onda divergirá exponencialmente. Portanto ela deve ser descartada como solução. No mesmo limite assintótico, temos o seguinte comportamento para a função de Kummer do segundo tipo:

$$U(a, b, z) = z^{-a}, \Re(z) \rightarrow \infty \quad (2.23)$$

Com isso a função de onda vai a zero exponencialmente e as auto-funções dos estados de dissociação são escritas em termos somente das funções de Kummer do segundo tipo:

$$\phi(\kappa, z) = \mathcal{N}(\kappa) z^{-i\kappa} \exp(-z/2) U(-N - i\kappa, 1 - 2i\kappa, z) \quad (2.24)$$

Afim de determinar a constante de normalização $\mathcal{N}(\kappa)$, consideramos a condição:

$$\langle \kappa | \kappa' \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(\kappa, x) \phi(\kappa', x) dx = \delta(\kappa - \kappa') \quad (2.25)$$

Para facilitar a obtenção da constante de normalização considere as auto-funções escritas em termos da variável x :

$$\phi(\kappa, x) = 4\kappa \left| \frac{\Gamma(2i\kappa)}{\Gamma(-N - i\kappa)} \right|^2 \mathcal{N}(\kappa) e^{(-N - \frac{1}{2}) \exp(-x)} \sum_{n=0}^{\infty} |A_n| e^{-nx} \sin(\kappa x + \theta_n) \quad (2.26)$$

onde os coeficientes complexos A_n são definidos em termos de funções gama:

$$A_n(\kappa) = \frac{\Gamma(-N - i\kappa + n)(2N + 1)^{-i\kappa + n}}{\Gamma(1 - 2i\kappa + n)n!} = |A_n| \exp[i\theta_n(\kappa)] \quad (2.27)$$

Alterando os limites de integração para $\pm L$ a integral de normalização torna-se:

$$\begin{aligned} \langle \kappa | \kappa' \rangle_L = & 4\mathcal{N}^*(\kappa) \mathcal{N}(\kappa') \kappa \kappa' \left| \frac{\Gamma(2i\kappa) \Gamma(2i\kappa')}{\Gamma(-N - i\kappa) \Gamma(-N - i\kappa')} \right|^2 \\ & \sum_{l, m, n=0}^{\infty} |A_n| |A_m| \frac{(-2N - 1)^l}{l!} e^{-(m+n+l)x} \\ & \times \left[-\frac{e^{i[(\kappa + \kappa')x + \theta_n + \theta'_m]}}{i(\kappa + \kappa') - (m + n + l)} - \frac{e^{-i[(\kappa + \kappa')x + \theta_n + \theta'_m]}}{-i(\kappa + \kappa') - (m + n + l)} \right. \\ & \left. + \frac{e^{i[(\kappa - \kappa')x + \theta_n - \theta'_m]}}{i(\kappa - \kappa') - (m + n + l)} + \frac{e^{-i[(\kappa - \kappa')x + \theta_n - \theta'_m]}}{-i(\kappa - \kappa') - (m + n + l)} \right]_{x=-L}^{+L} \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde $\theta_n = \theta_n(\kappa)$ e $\theta'_m = \theta_m(\kappa')$.

Apenas o primeiro termo dessa série tem contribuição não nula no limite $L \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned}
\langle \kappa | \kappa' \rangle_L = & 8\kappa\kappa' \mathcal{N}^*(\kappa) \mathcal{N}(\kappa') |A_0(\kappa)| |A_0(\kappa')| \left| \frac{\Gamma(2i\kappa)\Gamma(2i\kappa')}{\Gamma(-N-i\kappa)\Gamma(-N-i\kappa')} \right|^2 \\
& \times \left[\cos(\theta_0 - \theta'_0) \frac{\sin(\kappa - \kappa')L}{(\kappa - \kappa')} - \cos(\theta_0 + \theta'_0) \frac{\sin(\kappa + \kappa')L}{(\kappa + \kappa')} \right. \\
& \left. + \sin(\theta_0 - \theta'_0) \frac{\cos(\kappa - \kappa')L}{(\kappa - \kappa')} - \sin(\theta_0 + \theta'_0) \frac{\cos(\kappa + \kappa')L}{(\kappa + \kappa')} \right]
\end{aligned} \tag{2.29}$$

É fácil identificar na expressão anterior a distribuição delta de Dirac e uma representação da distribuição nula: $\lim_{L \rightarrow \infty} \cos(\kappa L)$ [49]. A constante de normalização de modo a obter auto-funções reais é então:

$$\mathcal{N}(\kappa) = \frac{|\Gamma(-N-i\kappa)|}{\pi} \sqrt{\kappa \sinh(2\pi\kappa)} \tag{2.30}$$

É importante notar que o limite assintótico $x \rightarrow \infty$ da função de onda é:

$$\phi(\kappa, x \rightarrow \infty) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(\kappa x + \theta_0) \tag{2.31}$$

Na figura-2.3(a) apresentamos duas auto-funções pertencente a subespaços distintos. Pode-se perceber considerável superposição entre o estado altamente excitado $|\nu = 20\rangle$ e o estado dissociado de baixa energia $|\kappa = 1\rangle$. Na figura-2.3(b) ilustramos uma auto-função com energia de dissociação relativamente alta, $|\kappa = 5\rangle$. Essa função oscila fortemente e atinge rapidamente o limite assintótico $x \rightarrow \infty$.

2.2 Método de Solução:

O Oscilador de Morse Forçado

Nesta seção, consideramos o oscilador de Morse quântico sob a ação de campos externos. O Hamiltoniano total do sistema é composto por uma parte molecular, H_o , e por uma parte de interação dependente do tempo, H_1 :

$$H = H_o + H_1(t) \quad (2.32)$$

O hamiltoniano H_o é o oscilador de Morse livre, enquanto H_1 , como é usual, representa a interação do dipolo molecular com o laser:

$$H_1 = -\mu(x)\mathcal{E}(t) \quad (2.33)$$

onde $\mathcal{E}(t)$ é a componente do campo elétrico na direção do dipolo e $\mu(x)$ é a função momento de dipolo.

Nosso método propõe-se a obter soluções para a equação de Schrödinger dependente do tempo no regime não-perturbativo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H \Psi(x, t) \quad (2.34)$$

O primeiro passo consiste em expandir a função de onda nos auto-estados de Morse $\{\phi_n, \phi(\kappa)\}$:

$$\Psi(x, t) = \sum_{\nu=0}^{int(N)} a_{\nu}(t) \phi_{\nu}(x) + \int_0^{\infty} a(\kappa, t) \phi(\kappa, x) d\kappa \quad (2.35)$$

A substituição dessa expressão na equação de Schrödinger leva a um número finito de equações integro-diferenciais para os coeficientes a_{ν} e $a(\kappa)$:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{da_\nu}{dt} &= E_\nu a_\nu - \mathcal{E}(t) \left[\sum_{\nu'=0}^{int(N)} \mu_{\nu\nu'} a_{\nu'} + \int_0^\infty a(\kappa, t) \mu_{\nu\kappa} d\kappa \right] \\
i\hbar \frac{da(\kappa)}{dt} &= \kappa^2 a(\kappa) - \mathcal{E}(t) \left[\sum_{\nu'=0}^{int(N)} \mu_{\kappa\nu'} a_{\nu'} + \int_0^\infty a(\kappa', t) \mu_{\kappa\kappa'} d\kappa' \right] \quad (2.36)
\end{aligned}$$

A evolução dos coeficientes está acoplada pelos elementos de matriz:

$$\mu_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^* \mu(x) \phi_j dx \quad (2.37)$$

onde i, j refere-se tanto a auto-estados do discreto como do contínuo. O cálculo e a análise desses elementos de matriz são deixados para o capítulo seguinte, onde considerando várias formas para a função momento de dipolo.

O que dificulta a obtenção das soluções dinâmicas são as integrais envolvendo o contínuo de energias. Essas integrais podem ser eliminadas se expandirmos o coeficiente do contínuo $a(\kappa)$ em uma base completa e ortonormal $\{\mathcal{L}_n(\kappa)\}$:

$$a(\kappa, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{a}_n(\tau) \mathcal{L}_n(\kappa) \quad (2.38)$$

Com essa expansão as equações dinâmicas tornam-se:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{da_n}{dt} &= E_n a_n - \mathcal{E}(t) \left[\sum_{m=0}^{N_{max}} \mu_{nm} a_m + \sum_{j=0}^{\infty} \sigma_l^n \tilde{a}_l \right] \\
i\hbar \frac{d\tilde{a}_j}{dt} &= \sum_{l=0}^{\infty} \gamma_{jl} \tilde{a}_l - \mathcal{E}(t) \left[\sum_{m=0}^{N_{max}} \sigma_j^m a_m + \sum_{l=0}^{\infty} \rho_{jl} \tilde{a}_l \right] \quad (2.39)
\end{aligned}$$

com os novos coeficientes definidos por:

$$\sigma_l^n = \int_0^\infty \mu_{n\kappa} \mathcal{L}_l(\kappa) d\kappa \quad (2.40)$$

$$\rho_{jl} = \int_0^\infty \int_0^\infty \mathcal{L}_j(\kappa) \mu_{\kappa\kappa'} \mathcal{L}_l(\kappa') d\kappa d\kappa' \quad (2.41)$$

$$\gamma_{jl} = \int_0^\infty \mathcal{L}_j(\kappa) E(\kappa) \mathcal{L}_l(\kappa) d\kappa \quad (2.42)$$

Verificamos que uma escolha conveniente para essa expansão é o conjunto infinito de funções ortogonais:

$$\mathcal{L}_n(\kappa) = N_n^\lambda \kappa^{\lambda/2} \exp(-\kappa\lambda/2) L_n^\lambda(\lambda\kappa) \quad (2.43)$$

onde L_n^λ é o enésimo polinômio de Laguerre generalizado e a constante de normalização é dada por:

$$N_n^\lambda = \sqrt{\frac{n! \lambda^{\lambda+1}}{\Gamma(\lambda + n + 1)}} \quad (2.44)$$

As funções acima definidas formam um conjunto completo no intervalo $\kappa \in [0, \infty)$ para qualquer $\lambda > -1$ [48]. Além disso, por meio da relação de recorrência dos polinômios de Laguerre:

$$(n+1)L_{n+1}^\lambda(\lambda\kappa) = (2n+\lambda+1-\lambda\kappa)L_n^\lambda(\lambda\kappa) - (n+\lambda)L_{n-1}^\lambda(\lambda\kappa) \quad (2.45)$$

e de suas propriedades de ortogonalidade, é trivial calcular o coeficiente (2.42):

$$\begin{aligned}
\gamma_{jl} = & \frac{N_j^\lambda N_l^\lambda}{\lambda^{\lambda+3}} \left[\frac{\Gamma(\lambda + j + 3)}{j!} (\delta_{j,l} - 2\delta_{j,l-1} + \delta_{j,l-2}) \right. \\
& - 2 \frac{\Gamma(\lambda + j + 2)}{(j-1)!} (\delta_{j-1,l} - 2\delta_{j-1,l-1} + \delta_{j-1,l-2}) \\
& \left. + \frac{\Gamma(\lambda + j + 1)}{(j-2)!} (\delta_{j-2,l} - 2\delta_{j-2,l-1} + \delta_{j-2,l-2}) \right] \quad (2.46)
\end{aligned}$$

onde $\delta_{i,j}$ é a delta de Kronecker entendendo que seu valor é nulo se algum subscrito for negativo.

Para resolver o sistema dinâmico (2.39), devemos aproximar as somas infinitas pela soma de um número grande de funções N_{cf} . Por outro lado, as equações (2.40-41) mostram que a expansão do coeficiente $a(\kappa)$ é equivalente à expansão dos elementos de matriz e da energia $E(\kappa)$ na base escolhida. Para cálculo desses coeficientes, também devemos definir uma energia máxima $E(\kappa_{cf})$. As equações dinâmicas podem ser então integradas por métodos numéricos padrões, de modo que a norma da função de onda permaneça tão próxima quanto se queira da unidade. A convergência é testada pela comparação dos resultados para valores crecentes de N_{cf} e $E(\kappa_{cf})$.

O coeficiente γ_{jl} definido na equação (2.46) está relacionado a expansão do termo oscilatório $E(\kappa) = \kappa^2$ na base de Laguerre. A figura-2.4(a) mostra que esses coeficientes crescem rapidamente com o grau dos polinômios. A figura-2.4(a) apresenta γ_{jl} em função de lambda. Com o aumento do parâmetro λ os acoplamentos diminuem com $1/\lambda$. Pela equação (2.43) também pode-se verificar que λ está relacionado ao alcance do polinômios. Portanto, o compromisso entre os termos γ_{jl} e a expansão dos elementos de matriz deve ser tomado como base de escolha do parâmetro λ .

Figura 2.1: O potencial de Morse em função da distância internuclear e seu espectro de energias. Parâmetros da ligação OH na molécula de água: $D = 43.763\text{cm}^{-1}$ e $\beta = 1,189a_0^{-1}$.

Figura 2.2: Auto-funções do subespaço discreto em função da distância $x = \beta(r - r_o)$. Estado fundamental, $|\nu = 0\rangle$ (—); décimo quinto estado excitado, $|\nu = 15\rangle$ (- - -). Parâmetros da ligação OH

Figura 2.3: Auto-funções do potencial de Morse com parâmetros da ligação OH em função da posição $x = \beta(r - r_o)$. (a) Estado excitado $|\nu = 20\rangle$ (—) e Estado dissociado $E(\kappa = 1) \approx 90\text{cm}^{-1}$ (- - -); (b) Estado dissociado $E(\kappa = 5) \approx 2.250\text{cm}^{-1}$.

Figura 2.4: Valor absoluto do coeficiente γ_{jl} . (a) Com o parâmetro dos polinômios de Laguerre fixo em $\lambda = 80,58$: $|\gamma_{j,j}|$ (—), $|\gamma_{j,j+1}|$ (- - -), $|\gamma_{j,j+2}|$ ($\cdots$); (b) $|\gamma_{1,2}|$ (—) e $|\gamma_{1,3}|$ (- - -) em função do parâmetro λ .

Capítulo 3

Cálculo dos Elementos de Matriz

Neste capítulo, tratamos da determinação e análise dos elementos de matriz que acoplam as equações quânticas de movimento. Grande parte da literatura tem se concentrado na determinação desses acoplamentos considerando a aproximação de dipolo linear, válida para pequenas oscilações [22–25]. Na primeira seção, considerando uma função momento de dipolo periódica e obtemos a aproximação linear como caso particular. Em seguida, em uma situação mais realista para a interação molécula-campo, calculamos os acoplamentos para uma função que decai exponencialmente a zero com a posição.

3.1 Momento de Dipolo Periódico e a Aproximação Linear

Inicialmente, consideramos o momento de dipolo periódico dado por:

$$\mu_P(x) = \exp(i\eta x) \quad (3.1)$$

e a aproximação linear é obtida através da relação:

$$x = -i \frac{\partial}{\partial \eta} \mu_P(x) \Big|_{\eta=0} \quad (3.2)$$

3.1.1 Discreto-Discreto

Para o cálculo do elemento de matriz discreto-discreto é conveniente reescrever a função de onda, equação (2.20), como:

$$\phi_\nu(z) = \mathcal{N}_\nu z^{N-\nu} e^{-z/2} \sum_{m=0}^{\nu} (-1)^m \binom{\nu}{m} \frac{z^m}{(2N - 2\nu + m + 1)_m} \quad (3.3)$$

Com a substituição dessa expressão na integral (2.37) podemos escrever o elemento de matriz em termos de somatórios de funções gama:

$$\begin{aligned} \langle \nu | \exp(i\eta x) | \nu' \rangle = & \sum_{n,n'=0}^{\nu,\nu'} \frac{(2N+1)^{i\eta} \mathcal{N}_\nu \mathcal{N}_{\nu'} (-1)^{n+n'}}{(2N-2\nu+1)_n (2N-2\nu'+1)_{n'}} \\ & \times \frac{\nu! \nu'!}{(\nu'-n')! (\nu-n)! n'! n!} \\ & \times \int_0^\infty e^{-z} z^{2N-\nu-\nu'+n'+n-i\eta-1} dz \end{aligned} \quad (3.4)$$

Uma das somas pode ser feita pelo uso do Teorema Hipergeométrico de Gauss (THG):

$${}_2F_1(a, b; c; 1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n n!} = \frac{\Gamma(c) \Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a) \Gamma(c-b)} \quad (3.5)$$

O elemento de matriz é então definido em termos de uma série hipergeométrica generalizada denotada por ${}_3F_2$:

$$\begin{aligned} \langle \nu | \exp(i\eta x) | \nu' \rangle &= A_{\nu\nu'}(\eta) \\ &\times {}_3F_2(-\nu + \nu' - i\eta, 2N - \nu - \nu' - i\eta, -\nu; -\nu - i\eta, 2N - 2\nu + 1; 1) \end{aligned} \quad (3.6)$$

essa série tem um número finito de termos pois $(-\nu)_m = 0$ para m maior que ν e o coeficiente $A_{\nu\nu'}(\eta)$ é dado por:

$$\begin{aligned} A_{\nu\nu'}(\eta) &= \sqrt{\frac{(2N - 2\nu')(2N - 2\nu)\Gamma(2N - \nu + 1)}{\nu! \nu'! \Gamma(2N - \nu' + 1)}} \\ &\times \frac{(2N + 1)^{i\eta} \Gamma(1 + \nu + i\eta) \Gamma(2N - \nu' - \nu - i\eta)}{\Gamma(\nu - \nu' + 1 + i\eta) \Gamma(2N - 2\nu + 1)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Para encontrar a aproximação linear usamos a relação (3.2) e obtemos para $\nu' > \nu$:

$$\langle \nu | x | \nu' \rangle = \frac{2(-1)^{\nu' - \nu + 1}}{(\nu' - \nu)(2N - \nu - \nu')} \sqrt{\frac{(N - \nu)(N - \nu')\Gamma(2N - \nu' + 1)\nu'!}{\Gamma(2N - \nu + 1)\nu!}} \quad (3.8)$$

essa fórmula concorda com o resultado de Gallas [23].

Para os elementos diagonais, deduzimos uma fórmula que envolve funções psi:

$$\langle \nu|x|\nu \rangle = \ln(2N+1) + \psi(2N-\nu+1) - \psi(2N-2\nu+1) - \psi(2N-2\nu) \quad (3.9)$$

3.1.2 Discreto-Contínuo

Combinando as auto-funções correspondentes a cada subespaço e por meio da definição da função gama, como na seção anterior, encontramos para o elemento de matriz discreto-contínuo:

$$\begin{aligned} \langle \kappa | \exp(i\eta x) | \nu \rangle = & \frac{2\kappa \mathcal{N}_\nu \mathcal{N}(\kappa) |\Gamma(2i\kappa)|^2 \Gamma(2N-2\nu+1)}{|\Gamma(-N-i\kappa)|^2} \\ & \times \sum_{n',q=0}^{\nu,\infty} \binom{\nu}{n'} \frac{(2N+1)^{i\eta} (-1)^{n'}}{i\Gamma(2N-2\nu+n'+1)q!} \\ & \times \left[\frac{\Gamma(-N-i\kappa+q)\Gamma(N-\nu+n'+q-i\kappa-i\eta)}{\Gamma(1-2i\kappa+q)} \right. \\ & \left. - \frac{\Gamma(-N+i\kappa+q)\Gamma(N-\nu+n'+q+i\kappa-i\eta)}{\Gamma(1+2i\kappa+q)} \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Novamente utilizamos o THG para eliminar a soma infinita e obter:

$$\begin{aligned} \langle \kappa | \exp(i\eta x) | \nu \rangle = & A_n(\kappa, \eta) \\ & \times {}_3F_2(-\nu, N-\nu+i\kappa-i\eta, N-\nu-i\kappa-i\eta; -\nu-i\eta, 2N-2\nu+1; 1) \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde

$$\begin{aligned}
A_\nu(\kappa, \eta) = & \sqrt{\frac{(2N - 2\nu)\Gamma(2N - \nu + 1)\kappa \sinh(2\pi\kappa)}{\nu!}} \\
& \times \frac{(2N + 1)^{i\eta}(-1)^\nu \sinh(\pi\eta)|\Gamma(-N + i\kappa)|}{i\pi^2\Gamma(2N - 2\nu + 1)} \\
& \times \Gamma(1 + \nu + i\eta)\Gamma(N - \nu - i\kappa - i\eta)\Gamma(N - \nu + i\kappa - i\eta)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Encontramos para a aproximação de dipolo linear:

$$\langle \kappa | x | \nu \rangle = \frac{(-1)^{\nu+1}|\Gamma(-N + i\kappa)|}{\pi[(N - \nu)^2 + \kappa^2]} \sqrt{\frac{\kappa \sinh(2\pi\kappa)(2N - 2\nu)}{\nu!\Gamma(2N - \nu + 1)}} |\Gamma(1 + N + i\kappa)|^2 \tag{3.13}$$

em concordância com o resultado de Graham e Hohnerbach [17].

3.1.3 Contínuo-Contínuo

O procedimento seguinte é análogo ao utilizado no capítulo anterior para a normalização das auto-funções. Por uma mudança nos limites de integração para $\pm L$ e o uso da expressão (2.26) para os estados do contínuo, a integral pode ser facilmente calculada. A expressão resultante contém duas somas infinitas, uma das quais pode ser eliminada pelo THG:

$$\begin{aligned}
\langle \kappa | \exp(i\eta x) | \kappa' \rangle &= F(\kappa, \kappa', \eta) \\
&+ \frac{1}{2\pi} \lim_{L \rightarrow \infty} \left\{ e^{i(\theta_0 - \theta'_0)} \frac{\sin((\kappa - \kappa' + \eta)L)}{\kappa - \kappa' + \eta} + e^{-i(\theta_0 - \theta'_0)} \frac{\sin((\kappa - \kappa' - \eta)L)}{\kappa - \kappa' - \eta} \right. \\
&- e^{i(\theta_0 + \theta'_0)} \frac{\sin((\kappa + \kappa' + \eta)L)}{\kappa + \kappa' + \eta} - e^{-i(\theta_0 + \theta'_0)} \frac{\sin((\kappa + \kappa' - \eta)L)}{\kappa + \kappa' - \eta} \\
&- i \left[e^{i(\theta_0 - \theta'_0)} \frac{\cos((\kappa - \kappa' + \eta)L) - 1}{\kappa - \kappa' + \eta} - e^{-i(\theta_0 - \theta'_0)} \frac{\cos((\kappa - \kappa' - \eta)L) - 1}{\kappa - \kappa' - \eta} \right. \\
&\left. \left. - e^{i(\theta_0 + \theta'_0)} \frac{\cos((\kappa + \kappa' + \eta)L) - 1}{\kappa + \kappa' + \eta} + e^{-i(\theta_0 + \theta'_0)} \frac{\cos((\kappa + \kappa' - \eta)L) - 1}{\kappa + \kappa' - \eta} \right] \right\} \\
&\hspace{15em} (3.14)
\end{aligned}$$

onde a função F é analítica e pode ser escrita como a soma de duas partes singulares $F = S + G$ com:

$$S = \frac{1}{2i\pi} \left[\frac{e^{i(\theta_0 - \theta'_0)}}{\kappa - \kappa' + \eta} - \frac{e^{-i(\theta_0 - \theta'_0)}}{\kappa - \kappa' - \eta} - \frac{e^{i(\theta_0 + \theta'_0)}}{\kappa + \kappa' + \eta} + \frac{e^{-i(\theta_0 + \theta'_0)}}{\kappa + \kappa' - \eta} \right] \quad (3.15)$$

e uma forma simétrica:

$$G = \frac{1}{4} N(\kappa) N(\kappa') (2N + 1)^{i\eta} [A(\kappa, \kappa', \eta) g(\kappa, \kappa', \eta) - A(-\kappa, \kappa', \eta) g(-\kappa, \kappa', \eta)] \quad (3.16)$$

onde

$$\begin{aligned}
A(\kappa, \kappa', \eta) = & \frac{8\kappa\kappa'|\Gamma(2i\kappa)\Gamma(2i\kappa')|^2}{|\Gamma(-N-i\kappa)\Gamma(-N-i\kappa')|^2} \\
& \frac{\Gamma(-N-i\kappa)\Gamma(1+N+i(\kappa+\eta))}{\Gamma(1-2i\kappa)} \\
& \left[\frac{\Gamma(-N+i\kappa')\Gamma(-i(\kappa-\kappa'+\eta))}{\Gamma(1+N+i\kappa')\Gamma(1+i(\kappa+\kappa'+\eta))} \right. \\
& \left. - \frac{\Gamma(-N-i\kappa')\Gamma(-i(\kappa+\kappa'+\eta))}{\Gamma(1+N-i\kappa')\Gamma(1+i(\kappa-\kappa'+\eta))} \right] \quad (3.17)
\end{aligned}$$

e $g(\kappa, \kappa', \eta)$ é uma função hipergeométrica:

$$g = {}_3F_2(-i(\kappa+\kappa'+\eta), i(\kappa'-\kappa-\eta), -N-i\kappa; -N-i(\kappa+\eta), 1-2i\kappa; 1) \quad (3.18)$$

Para tomar o limite $L \rightarrow \infty$ e obter o elemento de matriz, devemos mostrar que no espaço das distribuições:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\cos[(\kappa-b)L] - 1}{\kappa-b} = -\mathcal{P} \frac{1}{\kappa-b} \quad (3.19)$$

onde $\mathcal{P}$ denota o Valor Principal de Cauchy principal em $\kappa = b$ definido por:

$$\mathcal{P} \int_a^c f(x)dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \left(\int_a^{b-\epsilon} f(x)dx + \int_{b+\epsilon}^c f(x)dx \right) \quad (3.20)$$

Então seja f_L a distribuição regular no intervalo $[a, c]$:

$$f_L = \frac{\cos[(\kappa-b)L] - 1}{\kappa-b} \quad (3.21)$$

Como f_L não possui singularidade em $\kappa = b$, podemos escrever:

$$\begin{aligned}
\int_a^c f_L T(\kappa) d\kappa &= \mathcal{P} \int_a^c f_L T(\kappa) d\kappa \\
&= \mathcal{P} \int_a^c \frac{\cos[(\kappa - b)L]}{\kappa - b} T(\kappa) d\kappa - \mathcal{P} \int_a^c \frac{1}{\kappa - b} T(\kappa) d\kappa
\end{aligned} \tag{3.22}$$

onde $T(\kappa)$ está no espaço das funções teste e $\mathcal{P} \cos(xL)/x$ é a distribuição nula para $L \rightarrow \infty$ [49].

Portanto, expressamos o elemento de matrix contínuo-contínuo como:

$$\begin{aligned}
\langle \kappa | e^{i\eta x} | \kappa' \rangle = & F(\kappa, \kappa', \eta) + \\
& + \left[e^{i(\theta_0 - \theta'_0)} \delta^-(\kappa - \kappa' + \eta) + e^{-i(\theta_0 - \theta'_0)} \delta^+(\kappa - \kappa' - \eta) \right. \\
& \left. - e^{i(\theta_0 + \theta'_0)} \delta^-(\kappa + \kappa' + \eta) - e^{-i(\theta_0 + \theta'_0)} \delta^+(\kappa + \kappa' - \eta) \right]
\end{aligned} \tag{3.23}$$

onde usamos a notação de Schwartz:

$$\delta^\pm(x) = \frac{1}{2} \delta(x) \pm \frac{1}{2i\pi} \mathcal{P} \frac{1}{x} \tag{3.24}$$

O aparecimento das distribuições de Schwartz ao invés de funções delta como no caso da partícula livre, deve-se às condições de contorno do potencial de Morse. No limite assintótico $x \rightarrow \infty$, a função de onda do contínuo se comporta como $\sin(\kappa x)$ e vai a zero para $x \rightarrow -\infty$. As distribuições que aparecem nas fórmulas acima são consequência da sintonia das auto funções do contínuo com a função momento de dipolo $\exp(i\eta)$. Isso causa uma conexão forte entre os estados do contínuo κ e κ' que satisfazem a relação $\kappa = \pm \kappa' \pm \eta$.

Na aproximação de dipolo as distribuições colapsam em $\kappa = \kappa'$ e neste caso

podem ser expressas em termos de derivadas:

$$\begin{aligned}
\langle \kappa | x | \kappa' \rangle &= F^x(\kappa, \kappa') \\
\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} &\left[\sin(\theta_0 - \theta'_0) \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\sin[(\kappa - \kappa')L]}{\kappa - \kappa'} - \sin(\theta_0 + \theta'_0) \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\sin[(\kappa + \kappa')L]}{\kappa + \kappa'} \right. \\
&\left. + \cos(\theta_0 + \theta'_0) \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\cos[(\kappa + \kappa')L] - 1}{\kappa + \kappa'} - \cos(\theta_0 - \theta'_0) \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\cos[(\kappa - \kappa')L] - 1}{\kappa - \kappa'} \right]
\end{aligned} \tag{3.25}$$

onde F^x é uma função contínua dada pela soma $F^x = S^x + G^x$ com as funções auxiliares S^x e G^x definidas como:

$$S^x = \frac{1}{\pi} \left[\cos(\theta_0 + \theta'_0) \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{1}{\kappa + \kappa'} - \cos(\theta_0 - \theta'_0) \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{1}{\kappa - \kappa'} \right] \tag{3.26}$$

e

$$G^x = -i \frac{\partial}{\partial \eta} G(\kappa, \kappa', \eta)|_{\eta=0} \tag{3.27}$$

O elemento de matriz contínuo-contínuo na aproximação linear é dado por:

$$\begin{aligned}
\langle \kappa | x | \kappa' \rangle &= F^x(\kappa, \kappa') + \\
&+ [\sin(\theta_0 - \theta'_0) \delta'(\kappa - \kappa') - \sin(\theta_0 + \theta'_0) \delta'(\kappa + \kappa') \\
&+ \frac{\cos(\theta_0 + \theta'_0)}{\pi} \mathcal{P}' \frac{1}{\kappa + \kappa'} - \frac{\cos(\theta_0 - \theta'_0)}{\pi} \mathcal{P}' \frac{1}{\kappa - \kappa'}]
\end{aligned} \tag{3.28}$$

onde δ' é a derivada da função delta e a distribuição $\mathcal{P}'$ é definida por:

$$\mathcal{P}' \frac{1}{\kappa - b} \equiv \lim_{L \rightarrow \infty} \int_a^c d\kappa T(\kappa) \frac{d}{d\kappa} \frac{\cos((\kappa - b)L) - 1}{\kappa - b} = \mathcal{P} \int_a^c d\kappa \frac{1}{\kappa - b} \frac{dT(\kappa)}{d\kappa} \tag{3.29}$$

Essa distribuição toma o valor principal de Cauchy, no ponto b , da integral da derivada da função teste, em analogia à derivada da função delta $\delta'(b - k)$ que toma o valor da derivada da função no ponto b .

3.2 Função Momento de Dipolo com Decaimento Exponencial

Nesta seção, apresentamos os elementos de matriz considerando uma forma mais realista para a função momento de dipolo que vai exponencialmente a zero no limite $x \rightarrow \infty$:

$$\mu(x) = (x + x_0) \exp(-x/x_1) \quad (3.30)$$

essa forma foi considerada em diversos estudos envolvendo o controle seletivo de excitações vibracionais [5, 19].

Para tornar os cálculos mais simples, introduzimos uma variável auxiliar η e então escrevemos os elementos de matriz de forma conveniente:

$$\mu_{\nu\nu'} = \frac{-i}{(2N+1)^\xi} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\langle \nu | z^{\xi-i\eta} | \nu' \rangle}{(2N+1)^{-i\eta}} \Big|_{\eta=0} + ix_0 \langle \nu | z^\xi | \nu' \rangle \right] \quad (3.31)$$

onde $\xi^{-1} = x_1$.

O problema passa a ser a determinação de $\langle \nu | z^{\xi-i\eta} | \nu' \rangle$. Então expressamos a integral relacionada como uma função gama:

$$\begin{aligned} \langle \nu | z^{\xi-i\eta} | \nu' \rangle &= \int_0^\infty \phi_\nu^*(z) z^{\xi-i\eta-1} \phi_{\nu'}(z) dz \\ &= \sum_{n,n'=0}^{\nu,\nu'} \mathcal{A}_{nn'} \Gamma(2N - \nu - \nu' + n + n' + \xi - i\eta) \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde:

$$\mathcal{A}_{nn'} = \frac{N_\nu N_{\nu'} (-1)^{n+n'} \nu! \nu'!}{(\nu - n)! (\nu' - n')! n! n'!} \quad (3.33)$$

Uma das soma pode ser eliminada pelo THG e finalmente encontramos a transição discreto-discreto usando a relação (3.31):

$$\mu_{\nu\nu'} = \frac{N_\nu N_{\nu'}}{(2N+1)^\xi} \frac{\Gamma(2N-2\nu'+1)\Gamma(2N-2\nu+1)}{\Gamma(2N-\nu'+1)} \sum_{n=0}^{\nu} A_n \quad (3.34)$$

onde:

$$\begin{aligned} A_n = & \frac{(-\nu)_n}{n!} \frac{\Gamma(2N-\nu-\nu'+n+\xi)\Gamma(\nu-n+1-\xi)}{\Gamma(2N-2\nu+n+1)\Gamma(\nu-\nu'-n+1-\xi)} \\ & \times [\psi(\nu-n+1-\xi) - \psi(2N-\nu-\nu'+n+\xi) \\ & - \psi(\nu-\nu'-n+1-\xi) + \ln(2N+1) + x_0] \end{aligned} \quad (3.35)$$

As fórmulas para os outros subespaços podem ser calculadas através do mesmo procedimento. Obtivemos para o acoplamento discreto-contínuo a soma de um número finito de termos:

$$\mu_{\nu\kappa} = N(\kappa) N_\nu \frac{4\kappa\Gamma(2N-2\nu+1)|\Gamma(2i\kappa)|^2}{(2N+1)^\xi |\Gamma(-N-i\kappa)|^2} \sum_{n=0}^{\nu} B_n \quad (3.36)$$

com B_n dado em termos de funções gama e psi:

$$\begin{aligned}
B_n = & \frac{\nu!(-1)^n\Gamma(1+\nu-n-\xi)}{\Gamma(2N-2\nu+n+1)n!(\nu-n)!} \\
& \times \Im \left\{ \frac{\Gamma(-N-i\kappa)\Gamma(N-i\kappa-\nu+n+\xi)}{\Gamma(1+N-i\kappa)\Gamma(1-i\kappa-N+\nu-n-\xi)} \right. \\
& \times [\psi(1+\nu-n-\xi) - \psi(N-i\kappa-\nu+n+\xi) \\
& \left. - \psi(1-i\kappa-N+\nu-n-\xi) + \ln(2N+1) + x_0] \right\} \quad (3.37)
\end{aligned}$$

Para o contínuo-contínuo, encontramos uma série infinita, porém convergente:

$$\mu_{\kappa\kappa'} = \frac{8\kappa\kappa'N(\kappa)N(\kappa')}{(2N+1)^\xi} \left| \frac{\Gamma(2i\kappa)\Gamma(2i\kappa')}{\Gamma(-N-i\kappa)\Gamma(-N-i\kappa')} \right|^2 \sum_{n=0}^{\infty} C_n \quad (3.38)$$

onde o coeficiente C_n pode ser escrito de uma maneira simétrica:

$$C_n = \Re [\mathcal{F}_n(\kappa, \kappa')\mathcal{G}_n(\kappa, \kappa') - \mathcal{F}_n(\kappa, -\kappa')\mathcal{G}_n(\kappa, -\kappa')] \quad (3.39)$$

com as funções auxiliares $\mathcal{F}_n$ e $\mathcal{G}_n$ definidas por:

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_n(\kappa, \kappa') = & \frac{\Gamma(n-N-i\kappa)\Gamma(-N+i\kappa')}{\Gamma(1-2i\kappa+n)\Gamma(1+N+i\kappa')} \\
& \times \frac{\Gamma(n+\xi-i(\kappa-\kappa'))\Gamma(1+N-n-\xi+i\kappa)}{\Gamma(1-\xi-n+i(\kappa+\kappa'))n!} \quad (3.40)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_n(\kappa, \kappa') = & [\psi(1+N-n-\xi+i\kappa) - \psi(n+\xi-i(\kappa-\kappa')) \\
& - \psi(1-\xi-n+i(\kappa+\kappa')) + \ln(2N+1) + x_0] \quad (3.41)
\end{aligned}$$

3.3 Análise Numérica

Nesta seção, analisamos graficamente os resultados obtidos para os elementos de matriz considerando três formas para a função de dipolo: a aproximação linear, $\mu = \mu_o r$, o momento de dipolo com decaimento exponencial $\mu = \mu_o r \exp(-r/r_i)$ e uma forma oscilatória $\mu = \mu_o \beta^{-1} \sin(\eta x)/\eta$. Exceto quando indicado explicitamente o contrário, foram utilizados os parâmetros do potencial de Morse da ligação OH dados na figura-2.1.

Na figura-3.1(a), comparamos os valores diagonais do subespaço discreto na aproximação de dipolo linear, $\mu = \mu_o r$, com o decaimento exponencial, $\mu = \mu_o r \exp(r/r_1)$ de alcance $r_1 = 11,3a_0$. Notamos que os valores concordam para estados de baixa energia vibracional, enquanto que os resultados diferem crescentemente para os estados mais excitados, pois eles se estendem a altas distâncias internucleares. Com a diminuição do alcance, $r_2 = r_1/10$, esses elementos de matriz decrescem com o aumento do número quântico ν , como pode ser visto na figura-3.1(b). Nessa condição, a interação molécula campo é muito curta e destrói parte dos estados altamente excitados. A figura-3.1(c) contém os acoplamentos entre o estado excitado $|\nu = 17\rangle$ e seus primeiros vizinhos. Notamos novamente que a interação na aproximação linear é mais forte devido ao alcance infinito dessa interação.

Apresentamos na figura-3.2 os acoplamentos entre alguns estados ligados e o contínuo de energias. Em geral, os elementos de matriz atingem um valor máximo em baixas energias e vão a zero quando a energia vai a infinito. Como no caso anterior, o alcance da interação reflete-se no fato de que a aproximação linear resulta em elementos de matriz numericamente maiores que o decaimento exponencial para estados excitados. No entanto, o comportamento desses elementos de matriz são similares e da mesma ordem de grandeza, como pode ser percebido nas figuras-3.2(a) e (b). Isso deve-se às auto-funções do discreto que são relativa-

mente localizadas. Com a diminuição do alcance, os elementos de matriz para os estados excitados tomam forma qualitativamente diferente em comparação com os casos anteriores, figura-3.2(c) e (d). Além disso, a interação do estado $|\nu = 21\rangle$ com o contínuo chega a ser duas ordens de grandeza inferior ao acoplamento correspondente na aproximação linear.

Nas figuras-3.3(a) e (b), apresentamos o acoplamento contínuo-contínuo, $\langle \kappa | \mu | \kappa' \rangle$, com a interação de decaimento exponencial, $\mu = \mu_o \exp(-r/r_1)$, para três diferentes alcances. Com o aumento de r_1 notamos que a função apresenta um pico pronunciado em torno de $\kappa = \kappa'$. Este comportamento está de acordo com a aproximação linear cujo elemento de matriz que contém uma delta de Dirac $\delta(\kappa - \kappa')$. Com a interação de alcance pequeno, $r_1 = 1.13a_0$, os elementos de matriz são consideravelmente menores como pode ser visto nas figuras 3.3(c) e (d).

Os elementos de matriz para transições do estado fundamental para os estados excitados como função do parâmetro do potencial N é mostrado na figura-3.4.a. A curva contínua corresponde às transições $\Delta\nu = 1$ e mostra a importância da regra de seleção do oscilador harmônico. Essa figura é alterada qualitativamente pelo aumento do parâmetro espacial do potencial externo η , como mostra a figura 3.4.b. O comportamento linear mencionado pode ser visto examinando os triângulos na figura. As intensidades para $\eta = 2.5$ como função de ν indicadas por círculos cheios mostra o decréscimo das transições $\Delta\nu = 1$ em favorecimento das transições $\Delta\nu = 2$ exibindo o comportamento típico de processos por múltiplos fótons.

Na figura-3.4(c) apresentamos os elementos de matriz diagonais para alguns valores de η . Na aproximação de dipolo linear, eles representam a posição média da partícula em um estado discreto. O comportamento monotônico desses elementos como função de ν indica o deslocamento para maiores distâncias inter-nucleares dos estados excitados. Em contraposição, para $\eta \neq 0$, notamos que há

um estrutura oscilante nesses acoplamentos, e que eles diminuem para grandes distâncias internucleares.

A figura-3.5 mostra o elemento de matriz entre o estado fundamental e o contínuo na aproximação de dipolo para dois valores de N . Como esperado, a amplitude do acoplamento discreto-contínuo decresce com a profundidade do poço potencial. Notamos também que o máximo do elemento de matriz se desloca para valores maiores de κ com o aumento de N .

O papel da variação espacial do campo externo é apresentado na figura-3.6 onde consideramos as transições do estado fundamental para alguns valores de η . Dois efeitos do aumento desse parâmetro são perceptíveis na figura: o aparecimento de vários extremos na amplitude semelhantes as bifurcações de Houpft e o deslocamento dos picos para regiões de altas energias.

A figura-3.7 apresenta a parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo na aproximação de dipolo. Notamos uma conexão forte entre estados de baixa energia. No regime de altas energias, a amplitude do acoplamento é concentrada na linha $\kappa = \kappa'$. Quando η cresce a interação contínuo-contínuo é deformada, como pode ser visto na figura-3.8[†], e a função é alargada próxima à origem. Na figura-3.9 é apresentado o acoplamento para $\eta = 3$. Nesse caso, o elemento de matriz mostra uma rica estrutura de máximos e mínimos e a interação é estendida a altas energias. Para η grande a dinâmica é mais complexa, podendo haver grandes saltos de energia.

[†]para calcular as funções hipergeométricas utilizamos as rotinas em fortran da referência [50]

Figura 3.1: Valores absolutos dos elementos de matriz discreto-discreto $|\langle \nu | \mu | \nu' \rangle|$. Elementos diagonais $\nu = \nu'$: (a) Para $\mu(r) = \mu_0 r$ ($\triangle$) e $\mu(r) = \mu_0 r \exp(-r/r_1)$ ($\bullet$) com $r_1 = 11,3a_0$; (b) Para $\mu(r) = \mu_0 r \exp(-r/r_2)$ com $r_2 = 1,13a_0$. (c) Acoplamentos do estado $|\nu = 17\rangle$ com os nveis vizinhos. Os parmetros de Morse so os da ligao OH com $\mu_0 = 1,634|e|$.

Figura 3.2: Valores absolutos dos elementos de Matriz discreto-contínuo $|\langle \kappa | \mu | \nu \rangle|$ em função da energia de dissociação. (a) $|\nu = 15\rangle$: $\mu = r$ (—) e $\mu = \mu_o r \exp(r/r_1)$ (- - -) com $r_1 = 11,3a_0$, (b) o mesmo para $|\nu = 21\rangle$. (c) $|\nu = 15\rangle$, $\mu = \mu_o r \exp(r/r_2)$ com $r_2 = 1,13a_0$. (d) o mesmo para $|\nu = 21\rangle$. Os parâmetros de Morse são os da ligação OH com $\mu_o = 1,634|e|$.

Figura 3.3: Elementos de Matriz contínuo-contínuo $\langle \kappa | \mu_o r \exp(-r/r_1) | \kappa' \rangle$. Acoplamento do estado κ' com as energias de dissociação $E(\kappa)$ com a interação de alcance: $r_1 = 11,3a_0$ (—), $r_1 = 18a_0$ (- - -), $r_1 = 25a_0$ ($\cdots$) (a) $E(\kappa') = 100 \text{ cm}^{-1}$; (b) $E(\kappa') = 440 \text{ cm}^{-1}$. Para o alcance curto $r_1 = 1,13a_0$: (c) $E(\kappa') = 100 \text{ cm}^{-1}$ e (d) $E(\kappa') = 4.400 \text{ cm}^{-1}$. Os parâmetros de Morse são os da ligação OH com $\mu_o = 1,634|e|$.

Figura 3.4: . Valores absolutos dos elementos de matriz discreto-discreto. (a) $|\langle 0 | \mu_o \beta^{-1} \sin(\eta x) / \eta | n \rangle|$ para $\eta = 0, 1$ como função de N , (---) $n = 0$, (—) $n = 1$, ($\cdots$) $n = 2$; (b) como função de n para $N = 3, 36$, ($\triangle$) $\eta = 0$, ($\bullet$) $\eta = 2, 5$; (c) $|\langle n | \mu_o \beta^{-1} \sin(\eta x) / \eta | n \rangle|$ como função de n para $N = 16, 36$, (—) $\eta = 0$, (---) $\eta = 0, 3$, ($\cdots$) $\eta = 1$.

Figura 3.5: Valor absoluto do elemento de Matriz discreto-contínuo $\langle 0 | x | \kappa \rangle$ como função de κ para: (a) $N = 2, 36$ e (b) $N = 8, 36$.

Figura 3.6: Elemento de matriz discreto-contínuo $\langle 0 | \mu_o \beta^{-1} \sin(\eta x) / \eta | \kappa \rangle$ como função da energia do contínuo para $N = 3, 36$ e: $\eta = 5$ (---), $\eta = 10$ (—).

Figura 3.7: Parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo na aproximação linear $F^x(\kappa, \kappa')$ $N = 3, 36$. Os gráficos menores mostram cortes perpendiculares ao eixo κ' em (a) $\kappa' = 0, 52$ (b) $\kappa' = 4, 19$ (c) $\kappa' = 10, 47$

Figura 3.8: Parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo $\Re(F(\kappa, \kappa', \eta)/\eta)$ para $\eta = 1$ e $N = 3, 36$. Os gráficos menores mostram cortes perpendiculares ao eixo κ' em (a) $\kappa' = 0, 52$ (b) $\kappa' = 4, 19$ (c) $\kappa' = 10, 47$

Figura 3.9: Parte analítica do elemento de matriz contínuo-contínuo $\Im(F(\kappa, \kappa', \eta)/\eta)$ para $\eta = 3$ e $N = 3, 36$. Os gráficos menores mostram cortes perpendiculares ao eixo κ' em (a) $\kappa' = 0, 52$ (b) $\kappa' = 4, 19$ (c) $\kappa' = 5, 76$

Capítulo 4

Resultados Numéricos

Neste capítulo, apresentamos soluções numéricas para o oscilador de Morse forçado. Para testar nosso algoritmo, reproduzimos uma série de resultados obtidos por outra técnica que tratam de processos na escala de picosegundos. As simulações mostram que é possível ter certo controle das excitações vibracionais, da dissociação induzida e da associação seletiva.

Na seção seguinte, propomos o uso de pulsos simultâneos de lasers no controle dos processos de associação e preparação seletivas. Essa combinação de pulsos é particularmente importante quando se trata de processos da ordem femtosegundos. Nessa escala de tempo, a amplitude do campo deve ser alta para conseguir induzir as transições necessárias. Porém, a otimização individual não é suficiente para se obter o controle completo da dinâmica, pois o campo externo acaba também induzindo transições não desejadas. A idéia consiste em manipular as interferências de múltiplos pulsos, otimizando seus parâmetros simultaneamente de modo a aumentar a probabilidade de encontrar o sistema no estado alvo. Demonstramos que em alguns casos a adição de três laser pode dar significativa melhora da formação do estado alvo.

4.1 Controle molecular por laser

Nesta seção, reproduzimos uma série de resultados da literatura [5, 19, 46], onde a equação de Schrödinger dependente do tempo foi resolvida pelo método de separação do operador de evolução temporal (Split Time Propagation). As simulações numéricas tratam o oscilador de Morse forçado com os parâmetros da ligação OH da molécula de água: $D = 43.763\text{cm}^{-1}$, $\beta = 1,189\text{a}_0^{-1}$ e $r_o = 1,821\text{a}_0$. A função momento de dipolo tem a forma de decaimento exponencial considerada no capítulo anterior com parâmetros $x_o = 2,165$, $x_1 = 1,34$ e $\mu_o = 1,634|e|$. O campo elétrico é dado por pulsos de envoltória do tipo seno ao quadrado:

$$\mathcal{E}(t) = \sum_k \mathcal{E}_k \sin^2 [\pi(t - t_{0k})/t_{pk}] \cos(\omega_k(t - t_{0k}) + \phi_k) \quad (4.1)$$

onde $\mathcal{E}_k$, ω_k e ϕ_k são respectivamente a amplitude a frequência e a fase do k -ésimo pulso que tem duração t_{pk} e início em $t = t_{0k}$, ou seja, o intervalo de tempo de cada pulso é:

$$t_{0k} \leq t \leq t_{0k} + t_{pk} \quad (4.2)$$

A função envelope tipo seno ao quadrado foi escolhida por conveniência, pois tem início e fim bem definidos. Essa envoltória é algumas vezes denominada de pseudo-gaussiana por ser muito similar a uma distribuição gaussiana com largura a meia altura $t_{pk}/2$. A partir deste modelo, é possível demonstrar o controle de diversos processos dinâmicos com pulsos de lasers infravermelhos na escala de picosegundos: excitação seletiva de estados vibracionais, dissociação induzida e associação seletiva.

Nas simulações apresentadas a seguir, o sistema de equações (2.36) foi resolvido numericamente através do algoritmo Runge-Kutta de quarta ordem com $\lambda = 80,58$. Para os parâmetros considerados a seguir, as simulações com-

putacionais mostraram convergência dos resultados, sendo estes praticamente indistinguíveis para diversos valores do número máximo de polinômios $N_{ef} = 500; 800; 1000$ e da energia máxima $E(\kappa_{cf}) = 10.865\text{cm}^{-1}; 20.200\text{cm}^{-1}$. A diferença entre os resultados aqui obtidos e aqueles das referências giram em torno de 1%, e portanto está dentro do erro estipulado na referência [19].

4.1.1 Preparação Seletiva de Estados Vibracionais

O primeiro caso a ser considerado é o da preparação seletiva de estados vibracionais excitados. A construção do pulso de laser se baseia nas transições individuais entre os estados ligados. O alvo escolhido é o nível $|\nu = 20\rangle$ que deve ser populado a partir do estado fundamental. O processo é feito através de diversos estados intermediários com pulsos de 1ps. São induzidas inicialmente duas transições de 5 fótons e, em seguida, duas transições de um fóton. O processo pode ser esquematizado da seguinte maneira:

$$|\nu = 0\rangle \xrightarrow{5\text{fotons}} |\nu = 5\rangle \xrightarrow{5\text{fotons}} |\nu = 10\rangle \xrightarrow{1\text{foton}} |\nu = 15\rangle \xrightarrow{1\text{foton}} |\nu = 20\rangle \quad (4.3)$$

Na figura-4.1(a), é apresentada a dinâmica de população dos estados relevantes sob ação de uma sequência de pulsos otimizados. Percebe-se que o controle das excitações vibracionais é eficiente. O estado alvo é populado com cerca de 90% ao final do pulso. Porém, a partir do estado $|\nu = 10\rangle$ a probabilidade de dissociação começa a aumentar, apresentado-se como um canal de relaxação. Essa figura corresponde à figura 1(a) da referência [5]. A figura-4.1(b) mostra o campo elétrico durante o processo, composto por quatro pulsos não superpostos.

É interessante observar com mais detalhes a preparação de estados altamente excitados. Assumindo que o sistema molecular esteja previamente preparado no estado $|\nu = 15\rangle$, promove-se a excitação para o último estado excitado $|\nu = 20\rangle$ por um

pulso de laser:

$$|\nu = 15\rangle \xrightarrow{1\text{foton}} |\nu = 19\rangle \quad (4.4)$$

A figura-4.2(a), apresenta a dinâmica de populações do processo de um fóton. A população do estado alvo atinge 90% enquanto que o restante é dissociado. Esse gráfico corresponde a figura-7(d) da referência [19]. A figura-4.2(b) contém o módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo ao final do pulso, $|a(\kappa, t = 0, 5\text{ps})|^2$, em função da energia de dissociação. Pode-se observar um pico dominante que caracteriza a dissociação de dois fótons do estado $|\nu = 15\rangle$ e um pico secundário quase imperceptível separado do primeiro pela energia de um fóton do campo elétrico, indicado pela seta.

4.1.2 Dissociação

Nesta seção, consideramos a dissociação controlada por laser do OH, assumindo que a ligação já está em um estado vibracional excitado. Dois resultados são apresentados: a dissociação direta por um fóton a partir do estado $|\nu = 19\rangle$ e a excitação por múltiplos fótons iniciando do estado $|\nu = 15\rangle$.

A figura-4.3(a) apresenta a dinâmica dos estados relevantes durante a dissociação por um fóton do estado $|\nu = 19\rangle$:

$$|\nu = 19\rangle \xrightarrow{1\text{foton}} |E(\kappa) \approx 1000\text{cm}^{-1}\rangle \rightarrow \dots \quad (4.5)$$

Como pode ser visto, a dissociação é muito eficiente neste caso, pois o acoplamento discreto-contínuo é relativamente forte. O pulso poderia ter sido escolhido com a metade da duração resultando em praticamente a mesma probabilidade de dissociação. Essa figura corresponde a figura-8(d) da referência [19]. A figura-4.3(b) contém o módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo ao final do pulso de laser, $|a(\kappa, t = 0.5\text{ps})|^2$, como função da energia. É possível notar além do

pico dominante um pouco acima de $E(\kappa) = 1000\text{cm}^{-1}$, dois picos secundários resultantes de transições no subespaço contínuo provocadas pelo campo externo de frequência ω_1 e indicadas por setas na figura.

Na dissociação por múltiplos fótons, inicialmente o sistema está no estado $|\nu = 15\rangle$ e definiu-se $|\nu = 19\rangle$ como estado intermediário, que será excitado por meio de quatro fótons. Com a absorção de mais um fóton, o sistema poderá passar do nível $|\nu = 19\rangle$ para o contínuo. Esquematicamente, o caminho de excitação pode escrito como:

$$|\nu = 15\rangle \xrightarrow{4\text{fotons}} |\nu = 19\rangle \xrightarrow{1\text{foton}} |E(\kappa)\rangle \rightarrow \dots \quad (4.6)$$

A dinâmica de populações dos níveis relevantes é apresentada na figura-4.4(a). Percebe-se eficiente dissociação e que uma pequena fração permanece retida no estado mais excitado da molécula, $|\nu = 21\rangle$. Essa figura corresponde a figura-4(d) da referência [19]. O espectro de dissociação correspondente a esse processo está na figura-4.4(b). Este espectro é característico da dissociação por múltiplos fótons pelo aparecimento de vários picos separados aproximadamente pela energia de um fóton. Ao mesmo tempo, essa seqüência de picos não está separada do estado intermediário $|\nu = 19\rangle$ por um número inteiro de fótons, mas está levemente deslocada para energias mais baixas. Isso indica que outros estados $\nu < 19$ também participam do processo de dissociação.

4.1.3 Associação Seletiva

Nas reações de fotoassociação, dois átomos ou radicais em colisão são ligados pela interação com o campo eletromagnético de um laser, que induz a transição do contínuo para um estado ligado. O objetivo da associação seletiva é ligar dois reagentes para formar uma molécula estável em um certo estado vibracional, $OH(\nu)$. Embora o processo de fotoassociação no infravermelho exiba muitas semelhanças com a dissociação de uma molécula no estado fundamental eletrônico, na associação a transição contínuo-discreto tem que competir com a transição contínuo-contínuo, ambas acessíveis por transições de um fóton. A escala temporal típica de colisões atômicas e moleculares implicam no uso de pulsos ultracurtos no infravermelho para o controle eficiente da transição do contínuo de energias para um estado ligado.

Considera-se como estado inicial do sistema um estado livre do sistema $O(^3P) + H(1s)$. Como é comum em teoria de espalhamento dependente do tempo, no fenômeno de associação a função de onda incidente é dada por um pacote gaussiano:

$$\Psi(r, t = 0) = \left(\frac{2}{\pi r_l^2} \right)^{1/4} \exp \left[ik_0 r - \left(\frac{r - r_o}{r_l} \right)^2 \right] \quad (4.7)$$

representando os dois átomos com distância média relativa r_o e momentum relativo $\hbar k_0$. A largura do pacote é definida por r_l . Foram escolhidos parâmetros típicos de experimentos com feixes atômicos : $r_l = 9,85a_0$, $r_o = 31a_0$ e $\kappa_o = -3,5a_0^{-1}$. Esse número de onda κ_o equivale a uma velocidade relativa de $4,43\text{kms}^{-1}$ ou a uma energia de colisão de $0,1\text{eV}$.

Definiu-se como alvo o estado ligado $|17\rangle$, simulando a reação:

A figura-4.5(a) apresenta a dinâmica das populações durante a associação molecular para o pulso ótimo de laser. Com a otimização dos parâmetros do laser é possível atingir algo em torno de 83% de probabilidade de associação seletiva. Esse gráfico corresponde a figura-16(a) da referência [5]. Na figura-4.5(b), o espectro do contínuo após o pulso mostra algumas transições também são induzidas no contínuo. Essas transições correspondem a absorção de um ou mais fótons pela parte da função de onda refletida pelo potencial, caracterizando a aceleração dos pares não associados.

4.2 Otimização de Múltiplos Pulsos

Como vimos anteriormente, pulsos de lasers infravermelhos são úteis no controle de diversos processos moleculares. No entanto, durante a associação seletiva não é possível ter total controle da dinâmica com a otimização de frequência e amplitude de um único laser. Nesse caso, a transição discreto-contínuo concorre com a transição contínuo-contínuo, ou seja, ao tentar formar a molécula, os átomos em colisão podem acabar sendo acelerados. Isso é evidenciado na figura-4.5(b) pelos dois picos com energia maior que 1.000cm^{-1} .

Também na seção anterior, verificamos que a excitação seletiva de estados próximos ao contínuo vibracional, $\nu > 15$, não é perfeita devido ao acoplamento com o contínuo de energias. Em outras palavras, quando se tenta preparar um estado altamente excitado há também a possibilidade de ruptura da molécula. Este problema tende a se agravar se a preparação do estado tiver que ser feita em uma escala de tempo ainda menor, pois nesse caso é necessário o emprego de pulsos mais intensos. Por exemplo, considere novamente a excitação do estado $|\nu = 19\rangle$ a partir do estado $|\nu = 15\rangle$ agora em 0,1ps. Os valores para a frequência e a amplitude do campo foram escolhidos a partir do algoritmo Gradiente de Diferença Finita para encontrar o mínimo da função:

$$f(\mathcal{E}_1, \omega_1) = 1 - |c_{19}(t = 0, 1\text{ps})|^2 \quad (4.9)$$

Os valores obtidos por esse método foram: $\mathcal{E}_1 = 323\text{MVcm}^{-1}$ e $\omega_1 = 3.379\text{cm}^{-1}$. A figura-4.6(a) mostra que a população final do estado $|\nu = 19\rangle$ atinge aproximadamente 51%, enquanto 15% permanece no estado inicial. A probabilidade de dissociação chega também a 15% e a população restante se distribui entre vários estados vibracionais: $|\nu = 20\rangle$ com 7%, $|\nu = 13\rangle$ com 4%, $|\nu = 11\rangle$ com 5%, etc. Se a intensidade do campo for ainda maior, a população do estado alvo diminuirá em favor da dissociação e das outras transições para o discreto. A figura-4.6(b) apresenta o módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo, que indica o alargamento de banda do pulso e uma transição de segunda ordem.

A figura-4.7 mostra o efeito de um segundo pulso, simultâneo ao primeiro, na população final do estado $|19\rangle$ durante a preparação em 0,1ps. Os parâmetros do primeiro pulso são os mesmos da figura-4.6 e o segundo tem uma pequena amplitude, fixa em $\mathcal{E}_2 = 7,62\text{MVcm}^{-1}$ com fase nula $\phi_2 = 0$. Podemos perceber um padrão de interferência entre os campos: com o segundo pulso sintonizado na frequência do primeiro, há diminuição da população do estado alvo, enquanto que com o segundo pulso com uma frequência levemente deslocada, mais alta ou mais baixa, percebemos um favorecimento da população do estado alvo.

Optimizando os parâmetros dos dois lasers simultaneamente através do método Gradiente de Diferença Finita para minimização da função:

$$f(\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \omega_1, \omega_2, \phi_2) = 1 - |c_{19}(t = 0, 1\text{ps})|^2 \quad (4.10)$$

Obtivemos os valores: $\mathcal{E}_1 = 416\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_2 = 180\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.437\text{cm}^{-1}$ e $\omega_2 = 3.804\text{cm}^{-1}$. Note que as duas frequências estão acima da ressonância entre os estados $\omega_{15,19} \approx 3.289\text{cm}^{-1}$. A dinâmica de excitação com os dois lasers simultâneos pode ser visto na figura-4.8(a). O estado alvo atinge uma população de

60% ao final do pulso enquanto que a dissociação chega a 15,6% e o estado inicial $|\nu = 15\rangle$ permanece com cerca de 10%. O restante da população está distribuída entre os outros estados ligados. Houve portanto uma melhora na preparação do estado alvo de cerca de 9% em comparação com um único laser. A figura-4.8(b) mostra alterações no espectro de dissociação em relação a figura-4.6(b), em particular que houve um estreitamento na largura dos picos no contínuo, indicando o correspondente estreitamento no espectro do campo externo.

Podemos continuar o processo de otimização adicionando outros pulsos de lasers. A figura-4.9 contém a dinâmica da preparação seletiva do estado $|\nu = 19\rangle$ para a superposição de três pulsos de lasers. Novamente nota-se um acréscimo na população do estado alvo, que agora atinge 65% ao final da excitação ou seja, um aumento de 5% em relação ao processo com dois pulsos.

Na figura-4.10, está a dinâmica para quatro pulsos de lasers otimizados. Ao contrário dos outros casos, a frequência do quarto pulso foi otimizada em um intervalo próximo ao segundo harmônico da ressonância $\omega_{15,19}$. Com isso, houve um aumento de pouco mais de 3% na população do estado $|\nu = 19\rangle$, que atinge nesse caso 68,3%.

As características gerais da superposição de lasers também são válidas para outros processos e com pulsos com outras envoltórias. Para ilustrar esse fato, consideremos agora a preparação do estado ligado mais alto, $|\nu = 21\rangle$, a partir do estado $|\nu = 15\rangle$ em 0,25ps com pulsos de envoltória gaussiana:

$$\mathcal{E}(t) = f(t) \sum_j \mathcal{E}_k \cos(\omega_k t + \varphi_k) \quad (4.11)$$

com a função envelope dada por:

$$f(t) = \exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{t - t_c}{t_w} \right)^2 \right] \quad (4.12)$$

onde t_c é o centro temporal do pulso e t_w é a largura a meia altura.

A figura-4.11 mostra a dinâmica do sistema sob a ação de um pulso de laser otimizado para o processo:

$$|\nu = 15\rangle \xrightarrow{1\text{foton}} |\nu = 21\rangle \quad (4.13)$$

Podemos perceber, que pela sua proximidade com o contínuo, o estado $|\nu = 21\rangle$ é muito difícil de preparar. No caso considerado a população do estado alvo atinge somente 40% enquanto que a dissociação chega a 43,2%. Superposições de lasers como as anteriores podem ser construídas para melhorar esses resultados. A figura-4.12 evidencia padrões de interferência similares aos encontrados na preparação do estado $|\nu = 19\rangle$ considerado anteriormente.

A otimização dos parâmetros de três pulsos simultâneos de lasers de fato leva a uma melhora no controle da excitação do estado $|\nu = 21\rangle$. A figura-4.13(a) mostra que ao final dos pulsos o estado alvo está populado com pouco mais de 64% enquanto que a probabilidade de dissociação cai para 26%.

Figura 4.1: Preparação seletiva da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 0\rangle$, estado alvo: $|\nu = 20\rangle$. (a) Populações dos níveis de energia $|c_\nu|^2$ durante os pulsos de lasers; (b) Campo Elétrico: quatro pulsos de laser de 1ps com envoltória seno ao quadrado e parâmetros dados por: $\mathcal{E}_1 = 328,0 \text{ MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.424 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}_2 = 176,4 \text{ MVcm}^{-1}$, $\omega_2 = 2.525 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}_3 = 426,4 \text{ MVcm}^{-1}$, $\omega_3 = 8.148 \text{ cm}^{-1}$ e $\mathcal{E}_4 = 68,2 \text{ MVcm}^{-1}$, $\omega_4 = 3.663 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 4.2: Preparação seletiva da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros do pulso de laser são: $\mathcal{E}_1 = 87,7\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.294\text{cm}^{-1}$, com envoltória do tipo seno ao quadrado e duração de 0,5ps. (a) Dinâmica populacional: estado inicial $|\nu = 15\rangle$ (—), estado excitado $|\nu = 19\rangle$ (- - -), Probabilidade de dissociação ($\cdots$); (b) Espectro de dissociação, $|a(\kappa, t = 0,5ps)|^2$. A energia indicada na figura $E(\kappa) = 2.695\text{cm}^{-1}$ corresponde ao pico máximo do coeficiente $a(\kappa)$. A seta marca a energia correspondente a um fóton do campo externo, $\hbar\omega_1$, que induz uma pequena transição no contínuo em torno de 6.000cm^{-1} .

Figura 4.3: Dissociação por um fóton da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 19\rangle$; alvo: contínuo de energias. Os parâmetros do pulso de laser são: $\mathcal{E}_1 = 199,5 \text{ MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 1.692 \text{ cm}^{-1}$, com envoltória do tipo seno ao quadrado e duração de 0,5 ps. (a) Dinâmica populacional: $|\nu = 19\rangle$ (—), Probabilidade de dissociação (---); (b) Espectro de dissociação, $|a(\kappa, t = 0,5 \text{ ps})|^2$. As setas indicam a energia correspondente a um fóton do campo externo, $\hbar\omega_1$, o qual induz duas transições no contínuo.

Figura 4.4: Dissociação por múltiplos fótons da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, alvo: contínuo de energias. Os parâmetros do pulso de laser são: $\mathcal{E}_1 = 177,3\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 822,45\text{cm}^{-1}$ com envoltória do tipo seno ao quadrado e duração de 0,5ps. (a) Dinâmica populacional: $|\nu = 15\rangle$ (—), Probabilidade de dissociação (- - -); (b) Espectro de dissociação, $|a(\kappa, t = 0,5\text{ps})|^2$.

Figura 4.5: Formação induzida da ligação $\text{OH}(\nu = 17)$. Os parâmetros do laser são: $\mathcal{E}_1 = 177,4 \text{ MV cm}^{-1}$ e $\omega_1 = 2.658,9 \text{ cm}^{-1}$ com envoltória do tipo seno ao quadrado e duração de 0,5ps. (a) Dinâmica de populações: $|\nu = 17$ (—), Estados dissociados (---); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo ao final do pulso de laser $|a(\kappa, t = 0,5\text{ps})|^2$.

Figura 4.6: Preparação seletiva da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros do pulso são: $\mathcal{E}_1 = 323\text{MVcm}^{-1}$ e $\omega_1 = 3.379\text{cm}^{-1}$, com envoltória seno ao quadrado e duração de 0.1ps. (a) Dinâmica dos níveis de energia: $|\nu = 15\rangle$ (—), $|\nu = 19\rangle$ (- - -); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo: $|a(\kappa, t = 0, 1\text{ps})|^2$.

Figura 4.7: Efeito de um segundo laser na preparação seletiva da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros dos pulsos simultâneos são: $\mathcal{E}_1 = 323 \text{ MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.379 \text{ cm}^{-1}$ e $\mathcal{E}_2 = 38,1 \text{ MVcm}^{-1}$, com envoltórias seno ao quadrado e duração de 0,1ps. (a) Probabilidade de dissociação em $t = 0.1 \text{ ps}$ como função da frequência do segundo pulso; (b) População do estado alvo, $|c_{19}(t = 0, 1 \text{ ps})|^2$; (c) População do estado inicial, $|c_{15}(t = 0, 1 \text{ ps})|^2$.

Figura 4.8: Preparação seletiva da ligação OH com dois pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros dos pulsos são: $\mathcal{E}_1 = 416\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_2 = 180\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.437\text{cm}^{-1}$, $\omega_2 = 3.804\text{cm}^{-1}$ e duração de 0,1ps. (a) Dinâmica dos níveis de energia: $|\nu = 15\rangle$ (—), $|\nu = 19\rangle$ (- - -); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo: $|a(\kappa, t = 0,1\text{ps})|^2$.

Figura 4.9: Preparação seletiva da ligação OH em 0.1ps com três pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros dos pulsos são: $\mathcal{E}_1 = 770\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_2 = 81,3\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_3 = 465\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.444\text{cm}^{-1}$, $\omega_2 = 3.069\text{cm}^{-1}$ e $\omega_3 = 3.595\text{cm}^{-1}$. (a) Dinâmica dos níveis de energia: $|\nu = 15\rangle$ (—), $|\nu = 19\rangle$ (- - -); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo: $|a(\kappa, t = 0, 1ps)|^2$.

Figura 4.10: Preparação seletiva da ligação OH em 0.1ps com quatro pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros dos pulsos são: $\mathcal{E}_1 = 555\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_2 = 100\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_3 = 219\text{MVcm}^{-1}$, $\mathcal{E}_4 = 467\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.379\text{cm}^{-1}$, $\omega_2 = 3.010\text{cm}^{-1}$, $\omega_3 = 3.611\text{cm}^{-1}$ e $\omega_4 = 6.919\text{cm}^{-1}$. (a) Dinâmica dos níveis de energia: $|\nu = 15\rangle$ (—), $|\nu = 19\rangle$ (- - -); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo: $|a(\kappa, t = 0, 1\text{ps})|^2$.

Figura 4.11: Preparação seletiva da ligação OH em 0,25ps com um pulso de lasers. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 21\rangle$. (a) Dinâmica dos níveis de energia: $|\nu = 15\rangle$ (—), $|\nu = 21\rangle$ (- - -); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo: $|a(\kappa, t = 0,25\text{ps})|^2$.

Figura 4.12: Efeito de um segundo laser na preparação seletiva da ligação OH. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 19\rangle$. Os parâmetros dos pulsos simultâneos são: $\mathcal{E}_1 = 400\text{MVcm}^{-1}$, $\omega_1 = 3.804\text{cm}^{-1}$ e $\mathcal{E}_2 = 190\text{MVcm}^{-1}$, com envoltórias gaussianas e largura a meia altura de 0,1ps. (a) Probabilidade de dissociação em $t = 0,25\text{ps}$ como função da frequência do segundo pulso; (b) População do estado alvo, $|c_{19}(t = 0,25\text{ps})|^2$; (c) População do estado inicial, $|c_{15}(t = 0,25\text{ps})|^2$.

Figura 4.13: Preparação seletiva da ligação OH em 0,25ps com três pulsos de lasers simultâneos. Estado inicial: $|\nu = 15\rangle$, estado alvo: $|\nu = 21\rangle$. (a) Dinâmica dos níveis de energia: $|\nu = 15\rangle$ (—), $|\nu = 21\rangle$ (- - -); (b) Módulo ao quadrado do coeficiente do contínuo: $|a(\kappa, t = 0, 25\text{ps})|^2$.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese, desenvolvemos com sucesso um método para resolver as equações quânticas de movimento do oscilador de Morse forçado. O primeiro passo consiste na expansão da função de onda na base de auto-estados do oscilador livre. A evolução dos coeficientes é então descrita em termos de um sistema de equações integro-diferenciais que estão acopladas pelos elementos de matriz. Em seguida, expandimos o contínuo de energia em uma base definida por polinômios de Laguerre generalizados. A dinâmica do sistema passa a ser regida por um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, cuja solução numérica pode ser facilmente implementada através de algoritmos padrões.

O cálculo analítico dos elementos de matriz para várias formas da função momento de dipolo representa um dos resultados centrais desta tese. Em particular, demonstramos que o acoplamento contínuo-contínuo na aproximação linear contém uma distribuição relacionada a derivada da distribuição de Schwartz. Também calculamos os elementos de matriz considerando o momento de dipolo com decaimento exponencial, que é uma forma mais realista para a interação molécula-campo. Nesse caso, demonstramos que os acoplamentos estão relacionados a derivadas dos argumentos de funções hipergeométricas.

Como uma aplicação do método desenvolvido, estudamos os fenômenos da excitação vibracional, da dissociação por múltiplos fótons e da associação seletiva com pulsos intensos na escala de femto/picosegundos, reproduzimos diversos

resultados obtidos por Korolkov et al [19, 46, 47]. Dando continuidade a esses trabalhos, investigamos a formação de campos de controle pela superposição de pulsos de laser. As superposições foram construídas pela otimização simultânea dos parâmetros de cada pulso: frequência, amplitude e fase. Essa otimização foi feita pela aplicação do algoritmo Gradiente de Diferença Finita para maximizar a probabilidade de encontrar o sistema no estado alvo após a interação externa. Nos casos analisados, o uso de até três lasers superpostos produziu melhoras na preparação do estado alvo entre 15% e 25%, em comparação com o uso de apenas um pulso.

Discussão

A obtenção de soluções para o oscilador de Morse quântico sob a ação de campos dependentes do tempo e fora do regime perturbativo representou um grande desafio a ser superado. A primeira dificuldade encontrada foi na determinação dos elementos de matriz. A obtenção desses coeficientes implica em cálculos complexos que envolvem distribuições de Schwartz bem como o tratamento de séries hipergeométricas. As fórmulas para os acoplamentos foram os primeiros resultados inéditos da nossa pesquisa [22]. A questão da convergência do método numérico foi também um passo decisivo para conclusão da tese. Verificamos que uma base de funções construída a partir dos polinômios de Laguerre é conveniente para implementar a expansão do contínuo de energias. Com a técnica desenvolvida fomos então capazes de estudar os principais fenômenos descritos pelo oscilador de Morse: excitação vibracional, dissociação por múltiplos fótons e associação. Investigamos ainda a otimização simultânea de pulsos de externos com objetivo de controlar a preparação de estados vibracionais específicos. Os resultados numéricos indicam que, embora a superposição de lasers possa ser uma ferramenta útil para o controle de processos moleculares, o campo ótimo é composto por muitos pulsos individuais.

Perspectivas

O oscilador de Morse forçado é um paradigma na pesquisa sobre caos. Portanto, uma das aplicações mais imediatas é o estudo comparativo entre previsões clássicas e quânticas, buscando observar marcas do comportamento caótico na dinâmica quântica.

O potencial de Morse sob a ação de campos externos também tem sido utilizado extensivamente para testar esquemas de controle. Assim, nosso algoritmo pode facilitar a implementação desses esquemas na procura do campo ótimo, especialmente se tratando da associação molecular mediada por laser. Esse assunto está atraindo o interesse da comunidade científica e tem sido pouco estudado no modelo de Morse.

Bibliografia

- [1] Philip M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57, 1929.
- [2] R. E. Murphy. Infrared emission of oh in the fundamental and first overtones bands. *J. Chem. Phys.*, 54(11):4852–59, 1971.
- [3] R. T. Lawton and M. S. Child. Excited stretching vibrations of water: the quantum mechanical picture. *Mol. Phys.*, 40(4):773–92, 1979.
- [4] M. Peyrard and A. R. Bishop. Statistical mechanics of a nonlinear model for dna denaturation. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2755, 1989.
- [5] M. V. Korolkov, J. Manz, and G. K. Paramonov. Theory of ultrafast laser control for state-selective dynamics of diatomic molecules in the ground electronic state: vibrational excitation, dissociation, spatial squeezing and association. *Chem. Phys.*, 217:341–74, 1997.
- [6] Y. Alhassidy, I. Iachello, and F. Gursey. Group theory of the morse oscillator. *Chem. Phys. Lett.*, 99(1):27–30, 1983.
- [7] J. R. Stine and D. W. Noid. Classical treatment of the dissociation of hydrogen fluoride with one and two infrared lasers. *Opt. Comm.*, 31(2):161, 1979.
- [8] Kurt M. Christoffel and Joel M. Bowman. Classical trajectory studies of multiphoton and overtone absorption of hf. *J. Phys. Chem.*, 85:2159, 1981.
- [9] Randall B. Shirts and Thomas F. Davis. Classical resonance analysis in conservative models of infrared absorption. *J. Phys. Chem.*, 88:4665, 1984.
- [10] Annette Guldberg and Gert D. Billing. Laser-induced dissociation of hydrogen fluoride. *Chem. Phys. Lett.*, 186(2,3):229–37, 1991.
- [11] Yan Gu and Jian-Min Yuan. Classical dynamics and resonance structures in laser-induced dissociation of a morse oscillator. *Phys. Rev. A*, 36(8):3788, 1987.
- [12] J. Heagy and J. M. Yuan. Dynamics of an impulsively driven morse oscillator. *Phys. Rev. A*, 41(2):571, 1990.

- [13] Wing-Ki Liu, Binruo Wu, and Jian-Min Yuan. Nonlinear dynamics of chirped pulse excitation and dissociation of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 75 (7):1292, 1995.
- [14] R. M. O. Galvão, L. C. M. Miranda, and J. T. Mendonça. Stochastic dissociation of a laser-driven morse oscillator. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 17: L577–82, 1984.
- [15] Dirk Poppe and Jürgen Korsch. Stochastic and deterministic dissociation dynamics of a morse oscillator driven by impulsive interaction. *Physica D*, 24:367, 1987.
- [16] Robert B. Walker and Richard K. Preston. Quantum versus classical dynamics in the treatment of multiple photon excitation of the anharmonic oscillator. *J. Chem. Phys.*, 67(5):2017, 1977.
- [17] Robert Graham and Michael Höhnerbach. Multiphoton dissociation of a diatomic molecule including the effects of the continuum. *Phys. Rev. A*, 45 (7):5079, 1992.
- [18] M. E. Goggin and P. W. Milonni. Driven morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation. *Phys. Rev. A*, 37(3):796, 1988.
- [19] M. V. Korolkov, G. K. Paramonov, and B. Schmidt. State-selective control for vibrational excitation and dissociation of diatomic molecules with shaped ultrashort infrared laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 105(5):1862–79, 1996.
- [20] R. Fujiwara. Análise clássico-quântica do oscilador de morse na presença de um campo dependente do tempo. Master’s thesis, Instituto de Física e Química de São Carlos - DFCM, 1993.
- [21] G. A. Costa. Fotodissociação no oscilador de morse forçado. Master’s thesis, Instituto de Física de São Carlos - DFCM, 1997.
- [22] Emanuel F. Lima and José E. M. Hornos. Matrix elements for the morse potential under an external field. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(7): 815–25, 2005.
- [23] Jason A. C. Gallas. Some matrix elements for the morse oscillators. *Phys. Rev. A*, 21(6):1829–34, 1980.
- [24] Kenichi Iwamoto and Akira Matsumoto. Dipole matrix elements for vibrational rotation transitions between discrete and continuum states of morse molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30(1):L335–38, 1997.
- [25] Kenichi Iwamoto and Akira Matsumoto. Dipole matrix elements for vibrational rotation transitions of morse molecules. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 55(4):457–62, 1996.

- [26] H. Rabitz, R. Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa. Whither the future of controlling quantum phenomena. *Science*, 288:824, 2000.
- [27] Ian Walmsley and Herschel Rabitz. Quantum physics under control. *Phys. Today*, 8:43, 2003.
- [28] R. N. Zare. Laser control of chemical reactions. *Science*, 279:1875, 1998.
- [29] Doron Meshulach and Yaron Silberberg. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, 396:239, 1998.
- [30] Hideki Ohmura, Taisuke Nakanaga, and M. Tachiya. Coherent control of photofragment separation in the dissociative ionization of I_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 92(11):113002, 2004.
- [31] Hiromichi Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Stopping a vibrational wave packet with laser-induced dipole forces. *Phys. Rev. Lett.*, 92(13):133002, 2004.
- [32] Una Marvet and Marcos Dantus. Femtosecond photoassociation spectroscopy: coherent bond formation. *Chem. Phys. Lett.*, 245:393, 1995.
- [33] M. V. Korolkov and B. Schmidt. Spin-orbit induced association under ultrafast laser pulse control. *Chem. Phys. Lett.*, 361:432, 2002.
- [34] E. Luc-Koenig, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, and M. Vatasescu. Photoassociation of cold atoms with chirped laser pulses: Time-dependent calculations and analysis of the adiabatic transfer within a two-state model. *Phys. Rev. A*, 70:033414, 2004.
- [35] Jeremy M. Sage, Sunil Sainis, Thomas Bergeman, and David DeMille. Optical production of ultracold polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 94:203001, 2005.
- [36] J. Vala, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, and R. Kosloff. Coherent control of cold-molecule formation through photoassociation using a chirped-pulse-laser field. *Phys. Rev. A*, 63:013412, 2000.
- [37] B. Just, J. Manz, and I. Trisca. Chirping ultrashort infrared laser pulses with analytical shapes for selective vibrational excitations. model simulations for $\text{oh}(\nu = 0) \rightarrow \text{oh}(\nu = 10)$. *Chem. Phys. Lett.*, 193(5):423, 1992.
- [38] B. Just, J. Manz, and G. K. Paramonov. Series of ultrashort infrared laser pulses with analytical shapes for selective vibrational excitations. model simulations for $\text{oh}(\nu = 0) \rightarrow \text{oh}(\nu = 10)$. *Chem. Phys. Lett.*, 193(5):429, 1992.
- [39] J. S. Melinger, D. McMorro, C. Hillegas, and S. W. Warren. Selective excitation of vibrational overtones in an anharmonic ladder with frequency and amplitude-modulated laser pulses. *Phys. Rev. A*, 51(4):3366, 1995.

- [40] I. V. Andrianov and G. K. Paramonov. Selective excitation of the vibrational-rotational states and dissociation of diatomic molecules by picosecond infrared laser pulses: Modeling for hf in the ground electronic state. *Phys. Rev. A*, 59(3):2134, 1999.
- [41] Shenghua Shi, A. Woody, and Herschel Rabitz. Optimal control of selective vibrational excitation of harmonic linear chain molecule. *J. Chem. Phys.*, 88(11):6870, 1988.
- [42] Shenghua Shi and Herschel Rabitz. Quantum mechanical optimal control of physical observables in microsystems. *J. Chem. Phys.*, 92(1):364–76, 1990.
- [43] Shenghua Shi and Herschel Rabitz. Optimal control of selective vibrational excitation of harmonic molecules: Analytic solution and restricted forms for optimal fields. *J. Chem. Phys.*, 92(5):2927, 1990.
- [44] M. Sugawara and Y. Fujimura. Control of quantum dynamics by a locally optimized laser field. multi-photon dissociation of hydrogen fluoride. *Chem. Phys.*, 196:113, 1995.
- [45] M. Sugawara, S. Yoshizawa, and S. Yabushita. Coherent control of wavepacket dynamics by locally designed external field. *Chem. Phys. Lett.*, 350:253, 2001.
- [46] M. V. Korolkov, J. Manz, G. K. Paramonov, and B. Schmidt. Vibrationally state-selective photoassociation by infrared sub-picosecond laser pulses: model simulations for $\text{o+h-}\dot{\text{o}}\text{h(n)}$. *Chem. Phys. Lett.*, 260:604, 1996.
- [47] M. V. Korolkov and B. Schmidt. Infrared picosecond laser control of acceleration of neutral atoms model simulations for the collision pair $\text{o} + \text{h}$. *Chem. Phys. Lett.*, 217:341, 1997.
- [48] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, editors. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, 1964. tenth print.
- [49] Armen H. Zemanian. *Distribution Theory and Transform Analysis an introduction to generalized functions, with applications*. Dover, 1987. International series in pure and applied mathematics.
- [50] M. Nardin, W. F. Perger, and A. Bhalla. A numerical evaluator for the generalized hypergeometric-series. *Comp. Phys. Comm.*, 77(2):249, 1993.