

**Control de la orientación y el alineamiento de rotores diatómicos
empleando pulsos láser con modulación lineal de frecuencia (chirp)**

Laura Isabel Gil Pineda

Universidad Icesi

Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Ciencias Químicas
Programa de Química con énfasis en Bioquímica y Química Farmacéutica

2018

1

**Control de la orientación y el alineamiento de rotores diatómicos
empleando pulsos láser con modulación lineal de frecuencia (chirp)**

Laura Isabel Gil Pineda

Proyecto de Grado para optar al título de Químico y Químico Farmacéutico

Director: Carlos Arango Mambuscay, Ph.D.

Universidad Icesi

Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Ciencias Químicas
Programa de Química con énfasis en Bioquímica y Química Farmacéutica

2018



Aprobado por:

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'C. Arango', written over a horizontal line.

Carlos A. Arango Mambuscay, Ph. D

Tutor del Proyecto

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Fairbanks', written over a horizontal line.

James Weston Fairbanks, Ph. D

Evaluador

Agradecimientos

Quiero agradecerle al Ser Superior que me mostró el camino hacia mi verdadera pasión: el mundo de la ciencia y la investigación. Él, que me apoyo y me dio fortaleza en los momentos en que los que dudé de mis capacidades. Él, que me iluminó en los momentos de confusión.

Quiero agradecerle a mi tutor Carlos Arango, por enseñarme todas las fisicoquímicas, demostrarme que la investigación en computación científica era mi sueño, recibirme en su semillero durante dos años, apoyarme en mis metas, asegurarse que aprovechara cada una de las oportunidades brindadas y, claramente, dirigir mi proyecto de grado.

Quiero agradecerle a mis padres, por su amor infinito e incondicional y por sus palabras de apoyo en las noches eternas. A mi hermano por nunca dejar que me rindiera y a mi hermana por garantizar que durmiera así fuera un par de horas. A Kala y Kaizer, por trasnocharse conmigo cada noche.

Quiero agradecerle a Stephania Álvarez, por ser la mejor amiga del mundo, escuchar mis dilemas y apoyarme en mis crisis existenciales. A Isabella Burgos por darme todos sus conocimientos y hacerme barra noche y día. A Isabel Gálvez por llegar en la recta final y estar ahí, día a día, luchando conmigo por sacar nuestros proyectos adelante, incluso cuando se veía imposible.

Finalmente, a Daniela Tamayo, Juan Camilo Zapata y Johanna Gómez por darme sus consejos y sabiduría cuando ni yo entendía lo que estaba haciendo. A Laura Rivas y Felipe Gómez, por su apoyo y presión a diario de hacer y escribir este proyecto. A Fabio González, por ser mi compañero en simultaneidad y en los congresos, por ser mi competencia para motivarme a siempre dar lo mejor de mi y por nunca dejar que me quedara atrás.

Tabla de Contenido

1. Resumen del Proyecto	8
2. Descripción del Proyecto.....	10
2.1 Planteamiento de la pregunta o problema de investigación y su justificación en términos de necesidades y pertinencia	10
2.2 Marco teórico y estado del arte	11
2.2.1 Rotor diatómico rígido polar	11
2.2.2 Pulsos láser gaussianos linealmente <i>chirpeados</i> (LCP)	13
2.2.3 Solución numérica de ecuaciones diferenciales	14
2.2.4 Dinámica regular y caótica	15
2.2.5 Histogramas y funciones de distribución acumuladas	16
3. Objetivos	18
3.1 General.....	18
3.2 Específicos.....	18
4. Metodología	19
5. Resultados y discusión.....	22
5.1 Programa en Lenguaje Wolfram para estudiar la relación entre los parámetros del LCP y el grado de regularidad de la dinámica de la excitación rotacional.	22
5.2 Identificación de dominios del espacio de parámetros del LCP que generan dinámica regular luego de la excitación rotacional.	24
6. Conclusiones	31
7. Recomendaciones	33
8. Referencias.....	34
Anexos	36

Lista de Figuras

Figura 1. Momento angular final en función del ángulo de rotación inicial para una excitación con (a) alto grado de regularidad y (b) muy bajo grado de regularidad.....	23
Figura 2. (a) Histograma de distribución y (b) Función de distribución acumulada de las distancias, para un caso de bajo grado de regularidad.	24
Figura 3. Grado de regularidad en función del ancho del pulso para los cálculos explorativos.	25
Figura 4. Grado de regularidad en función de la frecuencia del pulso para los cálculos explorativos.	25
Figura 5. Grado de regularidad en función del chirp del pulso para los cálculos explorativos.	26
Figura 6. Cambio de grado de regularidad para valores de Frecuencia y Chirp cuando el ancho del pulso es 3.5 a.u.	26
Figura 7. Cambio de grado de regularidad para valores de Frecuencia y Chirp cuando el ancho de pulso es 9.2 a.u.....	27
Figura 8. Cambio de grado de regularidad para valores de Frecuencia y Chirp cuando el ancho de pulso es de 14.1 a. u.....	27
Figura 9. Grado de regularidad de la excitación rotacional obtenida en función de la relación $\omega: \Gamma$	28
Figura 10. Grado de regularidad en función a la frecuencia del pulso para la interacción $\cos 2qj$	29
Figura 11. Grado de regularidad para ancho de pulso 10 a.u. en función del chirp y frecuencia del pulso para la interacción $\cos qj$ (a) y $\cos 2qj$ (b).	30
Figura 12. Grado de regularidad para ancho de pulso 20 a.u. en función del chirp y frecuencia del pulso para la interacción $\cos qj$ (a) y $\cos 2qj$ (b).	30

Lista de Tablas

Tabla 1. Rango de parámetros del láser utilizados.....	22
---	----

1. Resumen del Proyecto

El rendimiento de las reacciones químicas en fase gaseosa, depende de tres factores: (i) la probabilidad de encuentro entre los reactivos, rodeados mayoritariamente por moléculas del solvente, (ii) de su adecuada orientación en el momento de la colisión y (iii) la energía en el momento de colisión (energía de activación). El primer factor se puede controlar empleando diferentes estrategias, entre las cuales se encuentra variar la proporción reactivos:solvente en el volumen total de la reacción. El segundo factor es más difícil de controlar, pues la orientación apropiada de las moléculas reaccionantes no es algo fácil de alcanzar. Para lograr esto se estudia la posibilidad de emplear láseres para el control de las reacciones químicas. Con el objeto de aportar a dicho estudio, en este proyecto, se buscó determinar la relación que existe entre los parámetros de un pulso láser *chirpeado* (LCPs) y la obtención de un comportamiento regular o caótico de la excitación rotacional de un rotor diatómico.

Para esto, en primer lugar, se escribió un programa en Lenguaje Wolfram (Mathematica®) que permite estudiar la relación entre los parámetros del LCP y el grado de regularidad (o caos) de la excitación rotacional de un rotor diatómico. Se empleó como modelo un rotor diatómico rígido polar que no presenta vibración, por lo que su estado queda determinado por su posición y momento angular. En específico, se estudió el caso en que el componente en z del momento angular es cero. Por otro lado, se empleó un pulso láser gaussiano linealmente *chirpeado* con parámetros de estudio: ancho, frecuencia y chirp.

En el programa se estableció un sistema cuya condición inicial es una variedad Lagrangiana: un conjunto de rotores diatómicos con momento angular constante y orientados en todo posible ángulo. Se empleó dicho programa para

realizar cálculos extensivos en el espacio de parámetros. En cada caso, la variedad Lagrangiana interactúa con un LCP con parámetros determinados y, posterior a la influencia del láser, se mide la excitación rotacional en cada una de las condiciones iniciales. Además, se estudió la interacción del LCP con la variedad Lagrangiana bajo dos diferentes tipos de interacción: $\cos \theta$ y $\cos^2 \theta$, para el estudio de orientación y alineamiento molecular, respectivamente.

Posteriormente, la distribución de la excitación rotacional en función de los ángulos iniciales se estudió por medio de histogramas y funciones de distribución acumulada, para cuantificar el grado de regularidad. De esta forma, se identificaron dominios en el espacio de los parámetros del láser caracterizados por generar comportamientos regulares o caóticos. Igualmente, se pudo detectar una tendencia en el comportamiento de los parámetros con respecto a cada uno de los tipos de interacción estudiados. Con esto se plantearon las bases para futuras investigaciones, con el fin de continuar el estudio de la orientación y el alineamiento molecular por medio de láseres.

Palabras claves: orientación, alineamiento, regularidad, LCPs, rotor diatómico polar

2. Descripción del Proyecto

2.1 Planteamiento de la pregunta o problema de investigación y su justificación en términos de necesidades y pertinencia

El estudio del alineamiento y orientación molecular tiene importancia a nivel teórico y experimental. Las reacciones químicas en general dependen fuertemente del alineamiento o la orientación de los reactivos en el momento en que estos colisionan (Maan, Ahlawat, & Prasad, 2016). Poder excitar una molécula con un pulso láser y tener la seguridad de que se obtendrá dicha molécula en el alineamiento y la orientación necesaria para favorecer una reacción química es una idea muy atractiva. Sin embargo, es una tarea difícil teniendo en cuenta que la excitación rotacional de una molécula puede resultar en una dinámica regular, resultado controlable y conocido previamente, o una dinámica caótica. Entiéndase dinámica caótica como aquella en la cual un cambio en las condiciones iniciales, incluso pequeño, puede generar resultados caóticos, es decir, no controlables ni predecibles (Lopaev, Malykhin, & Namiot, 2005). Por las razones anteriores, el estudio de la relación entre los parámetros de un pulso láser y la obtención de una dinámica regular o caótica, luego de una excitación, resulta invaluable para el estudio del control de reacciones químicas por medio de láseres.

En este proyecto se plantea como pregunta de investigación: ¿qué relación existe entre los parámetros ancho, frecuencia y chirp de un pulso láser *chirpeado* y la obtención de un comportamiento regular o caótico de la excitación rotacional de un rotor diatómico polar? Las moléculas diatómicas polares idealizadas como rotores rígidos 2-dimensionales pueden emplearse en simulaciones donde se mida el efecto de la orientación y el alineamiento en la reactividad o en la excitación rotacional. Clásicamente, se puede tomar como

condición inicial un conjunto de rotores diatómicos con momento angular constante y orientados en todo posible ángulo, una variedad Lagrangiana. La interacción con un pulso láser *chirpeado* causa la excitación de cada uno de los rotores iniciales. Después de la acción del pulso, el sistema conserva el momento angular adquirido y empleando herramientas estadísticas se puede cuantificar el grado de excitación y la regularidad o caoticidad de la dinámica observada en el conjunto de rotores. De esta manera, es posible identificar dominios en el espacio de parámetros del láser que generen un comportamiento regular en una molécula luego de su excitación rotacional. En otras palabras, se habrían identificado conjuntos de combinaciones de parámetros que permitan excitar una molécula y obtener un resultado predecible. Esto implicaría un aporte significativo al estudio del favorecimiento de reacciones químicas por control de láser lo cual, a largo plazo, podría implicar un incremento en el rendimiento, productividad y eficiencia de reacciones a escala industrial.

2.2 Marco teórico y estado del arte

2.2.1 Rotor diatómico rígido polar

El sistema de estudio de este proyecto se aborda desde la mecánica clásica. El modelo a estudiar es el rotor diatómico rígido polar. Esto se refiere a un sistema conformado por una molécula diatómica que posee un momento dipolar y no tiene vibraciones, por lo que su estado está determinado únicamente por su posición y su rotación o momento angular. Dado esto, la energía se debe expresar en función de las coordenadas polares y el momento angular; esta expresión corresponde al Hamiltoniano del sistema, H (Levine, 2009). Adicionalmente, el Hamiltoniano contiene términos que representan la energía cinética y las interacciones del sistema (Cook, 2005). El Hamiltoniano clásico

de un rotor 3D en término de las variables acción-ángulo de un rotor libre es (Child, 1991):

$$H = \frac{j^2}{2I} - g(t)\Delta\omega \left[1 - \frac{m^2}{j^2} \right] \cos^2 q_j. \quad (1)$$

El primer término de (1) corresponde a la energía cinética de un sistema en rotación (McQuarrie, 2008) y el segundo término contiene la interacción con el pulso. En la ecuación, j y m , las variables de acción, son la magnitud y componente en z del momento angular, respectivamente; I es el momento de inercia. Además, se tiene que $g(t)$ es la función de amplitud del pulso láser a emplear y $\Delta\omega$ una constante relacionada con la intensidad del pulso y la diferencia de polarizabilidad molecular. Finalmente, q_j corresponde a la variable de ángulo. En este caso se plantea con $\cos^2 q_j$, que es la interacción con un láser y se emplea para el estudio de alineamiento. Para estudiar la orientación basta con cambiar este componente por $\cos q_j$, la interacción dipolar con un campo eléctrico (que puede ser un láser).

Un caso especial para un rotor, es aquel en que la componente z del momento angular es igual a cero, $m = 0$. En este sistema, la molécula se encuentra rotando en un plano, es decir, se obtiene un modelo 2-dimensional. Teniendo esto en cuenta y que la constante de rotación(B) es igual a $\frac{1}{2I}$, la ecuación (1) se puede simplificar a (Arango, Kennerly, & Ezra, 2006):

$$H = B j^2 - g(t)\Delta\omega \cos^2 q_j. \quad (2)$$

Las moléculas diatómicas polares pueden ser idealizadas como rotores rígidos 2-dimensionales. Además, clásicamente podemos tomar como condiciones iniciales un conjunto de rotores con momento angular constante y orientados en todo posible ángulo, es decir, una variedad Lagrangiana.

2.2.2 Pulsos láser gaussianos linealmente *chirpeados* (LCP)

La palabra láser es un acrónimo en inglés que significa amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. De manera general, un láser absorbe energía logrando una inversión de población y emite esta energía a una longitud de onda específica, a través de un proceso de emisión estimulada (Atkins, 1974).

En circunstancias normales, la mayoría de moléculas están en los estados fundamentales puesto que es el estado de mayor estabilidad. Sin embargo, es posible encontrar estados denominados metaestables, en los cuales un átomo puede permanecer durante un tiempo significativo si no es perturbado. Cuando la mayor parte de átomos o moléculas se encuentran en este estado, se tiene que se da la inversión de población (Mauldin, 1992). Si un electrón, que se encuentra en un estado metaestable, desciende espontáneamente a un estado fundamental, emitirá una longitud de onda que tiene una enorme influencia sobre moléculas vecinas. Esta onda estimula a las demás moléculas a emitir la misma luz y pasar a sus estados fundamentales. Esta radiación estimulada tiene como característica que la luz emitida por cada molécula será coherente (misma fase), polarizada y monocromática (misma longitud de onda). El láser es una amplificación de esta radiación estimulada.

Por otro lado, el láser puede ser de onda continua, en la cual la luz emerge continuamente; o pulsada, en la cual la luz del láser emerge en breves ráfagas, permitiendo excitar con alta energía, así sea por un corto tiempo (Atkins, 1974). El láser a emplear en este proyecto es un pulso láser *chirpeado* gaussiano. El chirp de un pulso se entiende generalmente como la dependencia de la frecuencia con el tiempo. En este caso, se trata de pulsos láser cuya frecuencia instantánea cambia linealmente con el tiempo (Paschotta, 2008). La función de amplitud del pulso láser a emplear está dado por:

$$g(t) = \exp \left[-\frac{(t-t_o)^2}{2\sigma^2} \right] \cos \left[\omega_l(t-t_o) + \frac{1}{2}c_l(t-t_o)^2 \right] \quad (3)$$

El factor exponencial de (3) corresponde a la definición de un pulso gaussiano en el cual se tiene que σ corresponde al ancho del pulso. El segundo factor oscilatorio es el que permitirá la modulación de la frecuencia linealmente en el tiempo; en esta se tiene que ω_l corresponde a la frecuencia del pulso y c_l el chirp del pulso. Son estos los tres parámetros de estudio.

En este proyecto se hizo interactuar el pulso laser *chirpeado* con una variedad Lagrangiana de moléculas con igual momento angular. Después del efecto del láser, se analizó cómo se distorsiona esta variedad Lagrangiana inicial y se midió la proporción entre dinámica regular o caótica final.

2.2.3 Solución numérica de ecuaciones diferenciales

El sistema tiempo-dependiente (2) puede ser estudiado en un espacio de fases extendido (j, q_j, t, p_t) con un Hamiltoniano extendido:

$$K = B j^2 - g(t) \Delta\omega \cos^2 q_j + p_t. \quad (4)$$

El término p_t de este Hamiltoniano extendido corresponde a la variable canónicamente conjugada al tiempo, i.e. la energía. Cabe anotar, que este Hamiltoniano es autónomo, es decir, no depende del tiempo. Dado que el tiempo ahora es una variable canónica, el nuevo parámetro de la propagación es s . De esta manera se pueden obtener las ecuaciones canónicas o de movimiento de Hamilton:

$$\frac{dt}{ds} = \frac{\partial K}{\partial p_t}, \quad (5)$$

$$\frac{dp_t}{ds} = -\frac{\partial K}{\partial t}, \quad (6)$$

$$\frac{dq_j}{ds} = \frac{\partial K}{\partial j}, \quad (7)$$

$$\frac{dj}{ds} = -\frac{\partial K}{\partial q_j}. \quad (8)$$

Adicionalmente, como K es explícitamente independiente de s , su valor es constante durante el movimiento. Para $K = 0$, a partir de la ecuación (4) se tiene:

$$p_t = B j^2 - g(t) \Delta\omega \cos^2 q_j, \quad (9)$$

nótese que p_t corresponde a la energía del sistema en cualquier momento y además, provee la condición inicial para p_t (Arango, 2005). Las ecuaciones canónicas (5)-(8) no se pueden resolver analíticamente, es decir, no se pueden representar fácilmente en términos de funciones conocidas por lo que se debe recurrir a aproximaciones numéricas. La propagación numérica, o resolución de ecuaciones diferenciales parciales por métodos numéricos, tiene como resultado numérico unas *aproximaciones* para los *valores reales* (Edwards, E., & Calvis, 2009). La aproximación se asemejará más a la solución analítica a medida que la discretización (tamaño del paso) del espacio de parámetros sea mayor (menor). Algunos métodos para la solución numérica de ecuaciones diferenciales son el método de Euler y método de Runge-Kutta.

2.2.4 Dinámica regular y caótica

Contrario a la creencia, la dinámica regular de los sistemas es una ocurrencia más excepcional que la norma. El caos es un fenómeno común en la naturaleza, en las ciencias y en la ingeniería (Andrić et al., 2017). La dinámica caótica se puede dar incluso en sistemas clásicos simples. Ocurre cuando las ecuaciones que describen el sistema parecen inestables: un cambio en las condiciones

iniciales, incluso pequeño, puede generar resultados caóticos, es decir, impredecibles (Lopaev, Malykhin, & Namiot, 2005).

Anteriormente se pensaba que determinismo y predictibilidad poseían el mismo significado. Sin embargo, la predictibilidad de las soluciones de las ecuaciones de movimiento depende de dos términos: determinismo y estabilidad. El determinismo lo aporta la mecánica clásica e implica que una vez dada la condición inicial la trayectoria queda determinada de manera única a través del tiempo. Sin embargo, la estabilidad está relacionada con el hecho de que pequeñas variaciones en las condiciones iniciales tengan consecuencias limitadas en futuras trayectorias, las cuales deben permanecer cercanas o separadas de una manera no irregular (Pettini, 2010). En otras palabras, significa que dos trayectorias inicialmente cercanas se mantendrán cercanas en el futuro. Si esto último no se observa, se vuelve imposible predecir la evolución de un sistema incluso en intervalos de tiempo cortos. Esta inestabilidad se da aún más en sistemas con dinámica no lineal.

2.2.5 Histogramas y funciones de distribución acumuladas

La representación más común de una distribución es el histograma, el cual es un gráfico que muestra la frecuencia o número de veces que aparece cada valor del conjunto de datos. El histograma estándar se realiza de forma que, con la información que brinda el gráfico, se podría llegar a los datos originales, es decir, mostrando la frecuencia de cada valor, sin agrupación. Sin embargo, se suele realizar la agrupación de datos o 'data binning'. En este, se divide el rango de los valores de los datos en intervalos no superpuestos (bins) y se cuantifica el número de datos que se encuentran en cada uno de esos intervalos (Wasserman, 2004). El ancho de los intervalos se conoce como binwidth y es este el que establece el número de bins que tendrá el gráfico resultante y el nivel de discretización de los datos obtenidos.

Otra herramienta estadística para el estudio de distribuciones es la función de distribución acumulada (CDF por sus siglas en inglés). Esta es una función de x , donde x es cualquier valor que pueda aparecer en los datos a estudiar. Al ejecutar $CDF(x)$ para un valor de x determinado, se calcularía la fracción de valores en la distribución que sean menores o iguales a x (Downey, 2015). Suponga que se tienen como datos todos los números del 1 al 100. Al calcular $CDF(50)$ se obtendría como resultado 0.5 puesto que se tienen la mitad de los valores totales de la distribución entre los valores 1 y 50. El valor máximo de $CDF(x)$ es 1 y si el x proporcionado es menor al valor más pequeño de la distribución se tendría $CDF(x)=0$.

Lo que se desea obtener como resultado de este proyecto es la identificación de valores de los parámetros del LCP que generen una dinámica regular, es decir, un comportamiento predecible. La interacción de un LCP con una variedad Lagrangiana causa la excitación de cada uno de los rotores iniciales. Después de la acción del pulso, el sistema conserva el momento angular adquirido. Por esto, es posible graficar los momentos angulares finales en función de los ángulos iniciales de los rotores. Una discontinuidad en la curva obtenida sería un indicio de que se ha dado una dinámica caótica puesto que representaría una inestabilidad en la solución de las ecuaciones canónicas o de movimiento planteadas anteriormente. Empleando herramientas estadísticas (como las descritas anteriormente) se puede cuantificar el grado regularidad o caoticidad de la dinámica observada en el conjunto de rotores por medio del estudio de la distribución de la distancia entre los puntos consecutivos de la curva momento angular final vs ángulo inicial de los rotores.

3. Objetivos

3.1 General

Determinar la relación entre los parámetros del pulso láser *chirpeado* y el comportamiento regular o caótico de la excitación rotacional del rotor diatómico empleando Lenguaje Wolfram (*Mathematica*), para el 2018.

3.2 Específicos

- Escribir un programa en Lenguaje Wolfram (*Mathematica*) que permita estudiar la relación entre los parámetros del pulsos láser *chirpeado* (LCP) y la dinámica regular o caótica de la excitación rotacional.
- Desarrollar un programa en Lenguaje Wolfram (*Mathematica*) que emplee herramientas estadísticas (Histogramas) para determinar el grado de regularidad en función de los parámetros del LCP.
- Identificar dominios del espacio de parámetros del LCP que generen comportamientos regulares en la excitación rotacional del rotor diatómico.

4. Metodología

Equipo computacional y software

Para desarrollar este proyecto se emplearon computadores de escritorio con procesador Intel i5-6500 de cuatro núcleos a 3.2 GHz, 8 GB de memoria RAM y 30 GB de memoria swap. Estos computadores se encuentran ubicados en el Laboratorio de Computación Científica de la Universidad Icesi. Los computadores, además, cuentan con licencia del programa *Mathematica* 10 y la capacidad computacional conveniente para realizar las operaciones complejas que se necesitan. En este programa se escribió el código en Lenguaje Wolfram y a partir de este se obtuvieron los gráficos presentados.

Planteamiento del sistema de estudio y adaptación de un programa en Lenguaje Wolfram

El sistema planteado en el programa consistió en un rotor rígido diatómico polar que tuvo como condición inicial una variedad Lagrangiana, la cual fue excitada por un pulso láser (ver anexos). Se inició definiendo el tipo de pulso láser empleado: un pulso láser gaussiano linealmente *chirpeado*. Como se ha expresado anteriormente, las variables a considerar en el pulso fueron la frecuencia, el ancho del pulso y el chirp. Posteriormente, se estableció el Hamiltoniano del sistema, el cual contiene las variables acción-ángulo de los rotores, siendo estas: la energía cinética en términos del momento angular, la función correspondiente al pulso láser, el término de interacción y el componente que asegura que se conserve la energía en el sistema. Seguidamente, para establecer como condición inicial una variedad Lagrangiana, se planteó como ángulo de rotación inicial

$$q_j = \frac{2\pi (ii-1)}{Nq_j}, \quad (10)$$

donde Nq_j es el número de rotores totales a emplear e ii es un índice que identifica cada ángulo o condición inicial del rotor. Adicionalmente, se plantearon las ecuaciones canónicas o ecuaciones de movimiento de Hamilton, que se resolvieron de manera numérica con la función `NDSolve` del Lenguaje Wolfram.

Una vez se verificó que el programa corriera con las ecuaciones planteadas se procedió a determinar las variables de estudio y los parámetros constantes. Se estableció entonces una constante de rotación $B = 1$ a.u., intensidad de pulso $\Delta\omega = 1$ a.u., momento angular inicial $j = 1$ a.u., número de rotores $Nq_j = 1000$ y $t_0 = 150$ a.u, la mitad del tiempo máximo. En cuanto a las variables de estudio, se realizaron cálculos explorativos iniciales (1936) con la interacción $\cos q_j$, variando los parámetros del pulso de forma que el ancho estaba entre 3.5 y 14.1 a.u., la frecuencia entre 0.5 y 3.5 a.u., y el chirp entre -0.1 y 0.1 a.u. Posteriormente, se realizaron cálculos para comparar los dos tipos de interacción (726), evaluando la misma frecuencia y chirp pero con anchos de pulso únicamente entre 10 y 20 a.u., dado que en este rango se esperaba encontrar mayor variación de grado de regularidad, de acuerdo a los cálculos explorativos realizados.

Determinación estadística del grado de regularidad en función de parámetros del LCP

Posterior a cada cálculo realizado se graficó el momento angular final en función del ángulo inicial y se calculó la distancia entre puntos inicialmente consecutivos. La distribución de las distancias encontradas fue estudiada por medio de histogramas y funciones de distribución acumulada. Se estableció una

distancia máxima bajo la cual la excitación se consideró de carácter regular, es decir, distancia hasta la cual se considera que hay continuidad en curva obtenida. Teniendo este parámetro, se registró el número de datos que se encontraban dentro de esta distancia, obteniendo así una medida del grado de regularidad.

Identificación de los dominios del espacio de parámetros del LCP que generen comportamientos regulares en la excitación rotacional del rotor diatómico

A continuación, se estudiaron los datos estadísticos obtenidos, evaluando la relación entre los parámetros del LCP con el grado de regularidad de la excitación del rotor. Para esto, se generaron numerosos gráficos de densidad empleando la función `ListDensityPlot`, manteniendo constante alguno de los parámetros con el fin de observar alguna tendencia en el comportamiento regular o caótico obtenido. Así mismo se hizo una comparación entre los datos obtenidos para cada uno de los tipos de interacción. De esta forma, se identificaron combinaciones de parámetros del rango estudiado (frecuencia, ancho de pulso y chirp) del LCP que generaban un alto grado de dinámica regular o caótica en el sistema de estudio bajo cada una de las interacciones. Finalmente, se realizó un análisis de la combinación de parámetros que se podrían emplear en los estudios experimentales.

5. Resultados y discusión

5.1 Programa en Lenguaje Wolfram para estudiar la relación entre los parámetros del LCP y el grado de regularidad de la dinámica de la excitación rotacional

Se escribió un programa en el Lenguaje Wolfram que consta de dos partes (Anexo 1), las cuales se describen a continuación.

- **Planteamiento del modelo a estudiar y propagación numérica**

Aquí se definen las ecuaciones correspondientes al pulso láser gaussiano linealmente *chirpeado* (3) y el Hamiltoniano del sistema de estudio (2). Así mismo se establecen las constantes y los parámetros de trabajo. Finalmente, se plantean las ecuaciones de movimiento de Hamilton (5)-(8), que serán las ecuaciones diferenciales a resolver, y la propagación numérica por medio de la función `NDSolve`. Los rangos de los parámetros del pulso estudiados son los descritos en la metodología:

Tabla 1. Rango de parámetros del láser utilizados.

Parámetro del láser	Cálculos explorativos			Cálculo de comparación		
	Valor inicial	Valor final	Paso	Valor Inicial	Valor final	Paso
σ	3.5	14.1	$1/\sqrt{2}$	10	20	5
c_l	-0.1	0.1	0.02	-0.1	0.1	0.02
ω_l	0.5	3.5	0.3	0.5	3.5	0.3
t_0	150		-	150		-

- **Determinación estadística del grado de regularidad de la excitación rotacional**

En la segunda sección del programa se realiza el análisis de la excitación rotacional obtenida posterior a cada cálculo, correspondiente a una

combinación de parámetros de láser determinada. Para esto se generan gráficos de momento angular final en función del ángulo inicial. Con este gráfico es posible predecir el grado de regularidad a obtener debido a que cuando se presenta un grado de regularidad baja se observa discontinuidad en la curva. En la Figura 1 se muestra un caso de grado de regularidad alto y bajo respectivamente.

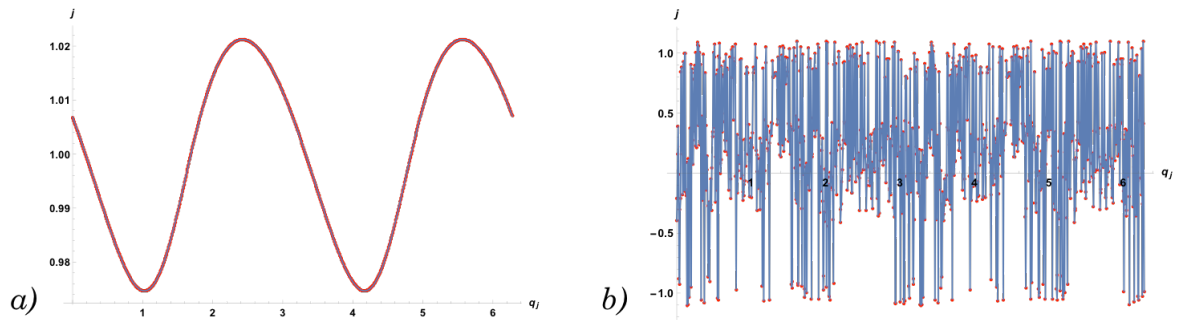


Figura 1. Momento angular final en función del ángulo de rotación inicial para una excitación con (a) alto grado de regularidad y (b) muy bajo grado de regularidad.

Posteriormente, se calcula la distancia entre los puntos consecutivos, Δj . Se tiene que para estudios clásicos por encima de una distancia de 0.1 se considera un comportamiento caótico, por lo que hasta una distancia de 0.1 se puede considerar un comportamiento regular. Teniendo esto en cuenta, se analizó la distribución de las distancias por medio de la función `Histogram` teniendo como `binwidth = 0.1` y la función `CDF` empleando un `x = 0.1`. De estos gráficos se recolecta únicamente el número de datos presentes en el intervalo de distancias menores a 0.1, es decir el primer componente, para cada uno de los cálculos realizados. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de un histograma y una función de distribución acumulada. En estos casos se obtuvieron bajos grados de regularidad, que se reflejan en el hecho de que menos de la mitad de las distancias (el total siendo 999) correspondían a un valor menor a 0.1.

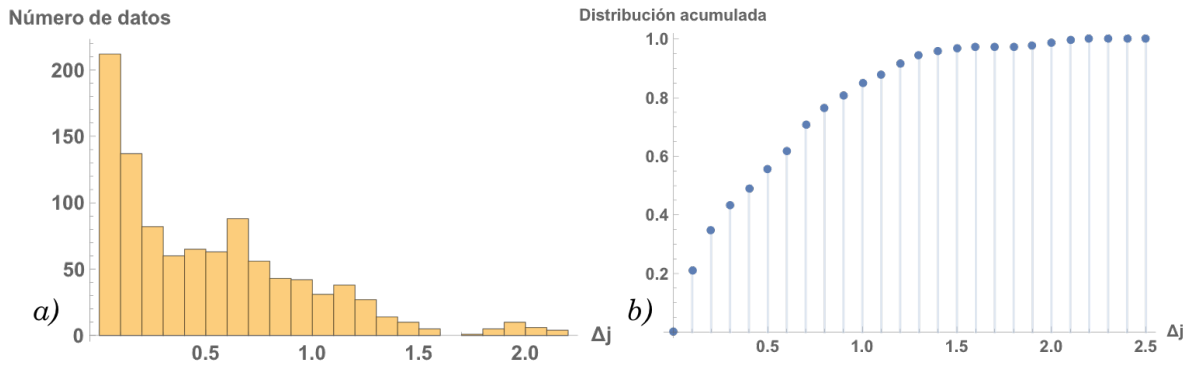


Figura 2. (a) Histograma de distribución y (b) Función de distribución acumulada de las distancias, para un caso de bajo grado de regularidad.

Como se mencionó anteriormente, este programa (con ambas secciones) se debía ejecutar para cada una de las combinaciones de parámetros de láser, que resultaron en más de 2,600 cálculos. Cada uno de ellos demora alrededor de 30-45s. Esto daría, entonces, un total de alrededor de 30 horas de cómputo.

5.2 Identificación de dominios del espacio de parámetros del LCP que generan dinámica regular

Se prosigue a una identificación de las regiones de regularidad o no regularidad en el espacio de parámetros del láser. Como se mencionó anteriormente, primero se realizaron cálculos explorativos con la interacción $\cos q_j$, con el fin de identificar rangos que tuvieran mayor variación en el grado de regularidad para los cálculos de comparación. Para analizar esto, se realizaron gráficos simples del grado de regularidad en función de cada parámetro del láser, empleando la función `ListPlot` (Figuras 3, 4 y 5).

En la Figura 3, se puede observar que a mayor ancho de pulso hay una mayor dispersión del grado de regularidad (comportamiento lineal), i.e. se observan cada vez más grados de regularidad por debajo de 0.5. Sin embargo, siempre se acompaña de una respuesta regular (grado de regularidad por encima de 0.5). En las Figura 4 y 5, se puede observar que la dispersión no aumenta

linealmente con la frecuencia y el chirp del pulso. Sin embargo, podría decirse que se obtienen comportamientos principalmente regulares para frecuencias menores que ~ 0.5 a.u. y mayores que ~ 2 a.u. Igualmente, parece que con valores de chirp por fuera del rango -0.05 a 0.05 a.u. se podría obtener dinámica predominantemente regular.

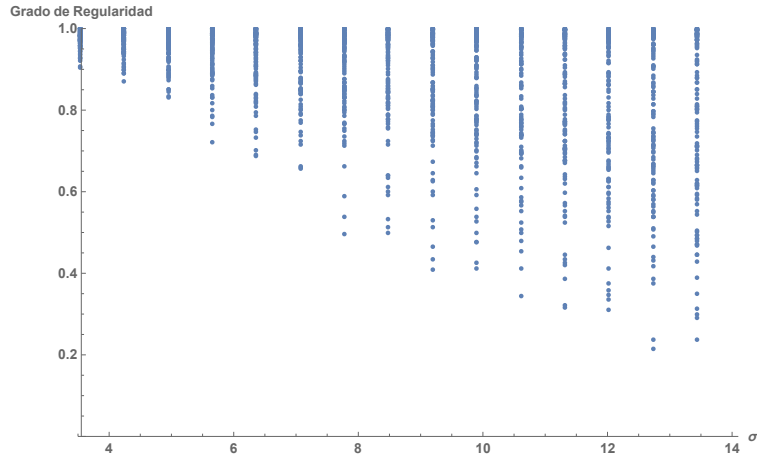


Figura 3. Grado de regularidad en función del ancho del pulso para los cálculos explorativos.

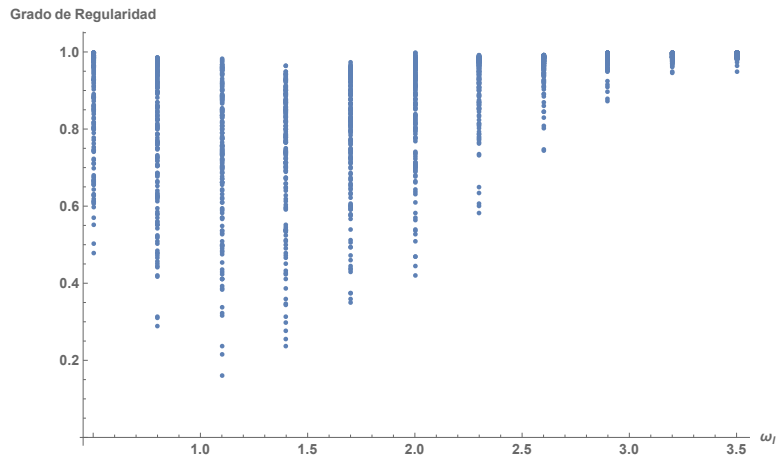


Figura 4. Grado de regularidad en función de la frecuencia del pulso para los cálculos explorativos.

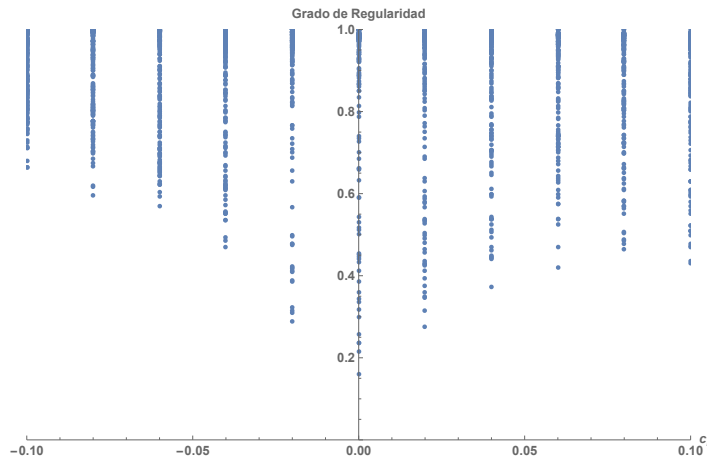


Figura 5. Grado de regularidad en función del chirp del pulso para los cálculos explorativos.

Dado que la relación entre el grado de regularidad y el ancho del pulso es lineal, se facilita un análisis basado en valores fijos del ancho del pulso. Para un determinado ancho de pulso, se puede visualizar el grado de regularidad como función de la frecuencia y el chirp. Se analizaron casos extremos: ancho de 3.5 a.u. (Figura 6), 9.2 a.u. (Figura 7) y 14.1 a.u. (Figura 8), por medio de la función `ListDensityPlot`.

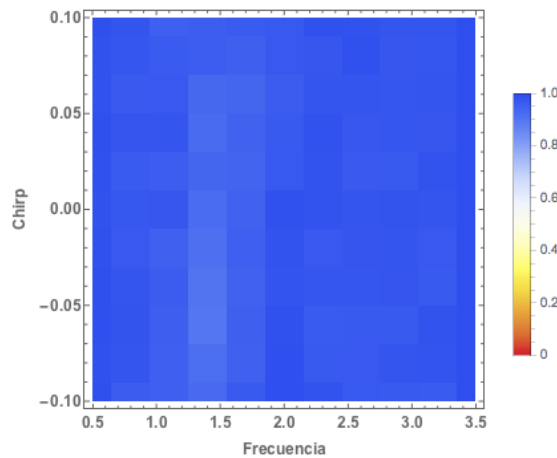


Figura 6. Cambio de grado de regularidad para valores de Frecuencia y Chirp cuando el ancho del pulso es 3.5 a.u.

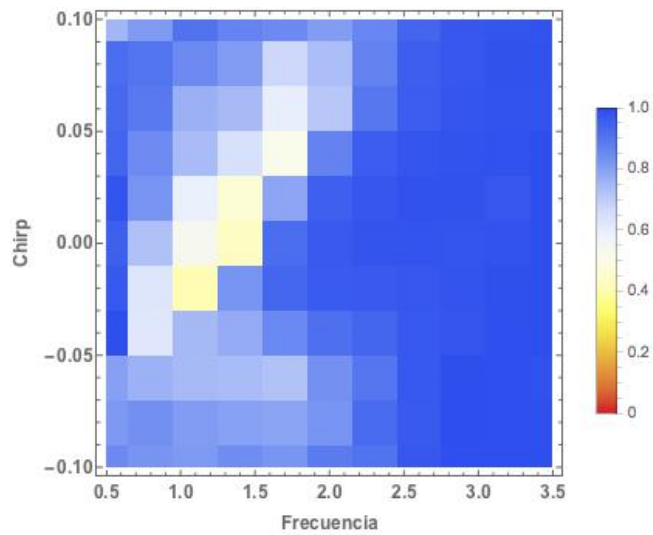


Figura 7. Cambio de grado de regularidad para valores de Frecuencia y Chirp cuando el ancho de pulso es 9.2 a.u.

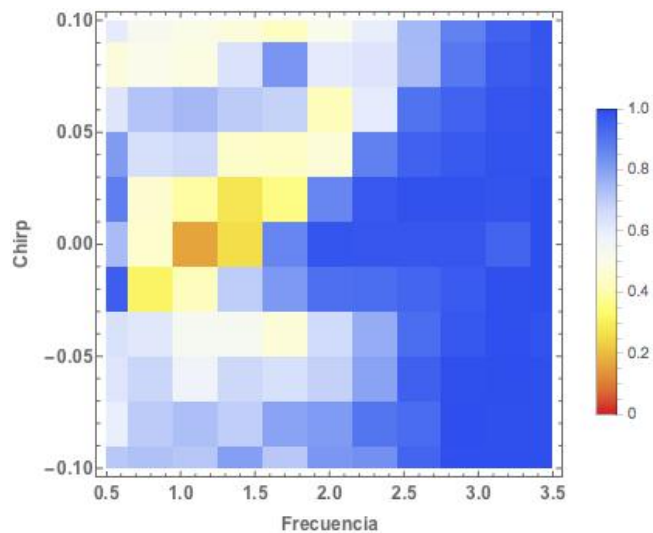


Figura 8. Cambio de grado de regularidad para valores de Frecuencia y Chirp cuando el ancho de pulso es de 14.1 a. u.

Como se puede observar en la Figura 6, cuando se trabaja con anchos de pulsos bajos parece obtenerse únicamente un comportamiento regular, puesto que en el figura no se observan valores de grado de regularidad por debajo de 0.8. Sin embargo, a medida que se aumenta el ancho del pulso (Figura 7 y 8), es posible identificar regiones o dominios que se caracterizan por tener un grado de regularidad baja (<0.5). Por esta medida, se determinó que para los cálculos de

comparación de los dos tipos de interacciones se trabajara con anchos de pulso entre 10 y 20 a.u. Por otro lado, siguiendo lo planteado por Cao (1998), se determinó el ancho del pulso en el dominio frecuencia:

$$\Gamma(c_l, \sigma) = \sqrt{\frac{1+c_l^2\sigma^4}{\sigma^2}}, \quad (11)$$

el cual depende del ancho y del chirp del pulso. Además, se determinó que para la aplicación experimental de este pulso láser se debía cumplir con el criterio de que la frecuencia ω_l debe ser al menos tres veces mayor a Γ (Cao, Bardeen, & Wilson, 1998). Teniendo esto en cuenta, se graficaron los datos recolectados hasta el momento para verificar cuales cumplían con esta condición. En la Figura 9, se encuentran graficados todos los datos que presentaron una relación $\frac{\omega_l}{\Gamma} > 3$. Como se puede observar, en este rango de parámetros se pueden obtener tanto grados de regularidad alta como baja. Resulta interesante que para una misma relación $\frac{\omega_l}{\Gamma}$, e.g. $\frac{\omega_l}{\Gamma} \sim 15$, se presentan grados de regularidad altos y bajos.

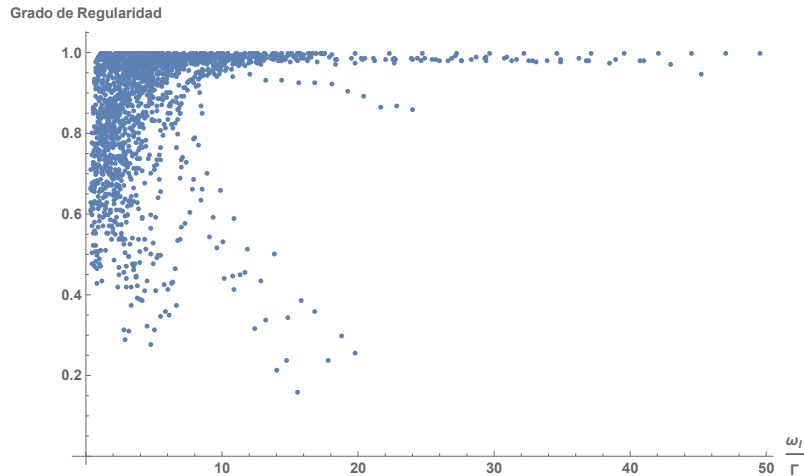


Figura 9. Grado de regularidad de la excitación rotacional obtenida en función de la relación $\omega:\Gamma$.

Una pregunta relevante es si el grado de regularidad se comporta de igual manera para las interacciones $\cos q_j$ y $\cos^2 q_j$, como función de los parámetros del láser. Para los parámetros ancho y chirp del pulso se observaron comportamientos similares entre $\cos q_j$ y $\cos^2 q_j$, (Figuras 3 y 5). Sin embargo, para la frecuencia (Figura 10), se presenta un comportamiento diferente. En lugar de presentar grados de regularidad baja en frecuencias de ~ 0.5 a.u. y ~ 2 a.u., se da en frecuencias de mayores de ~ 2 a.u.

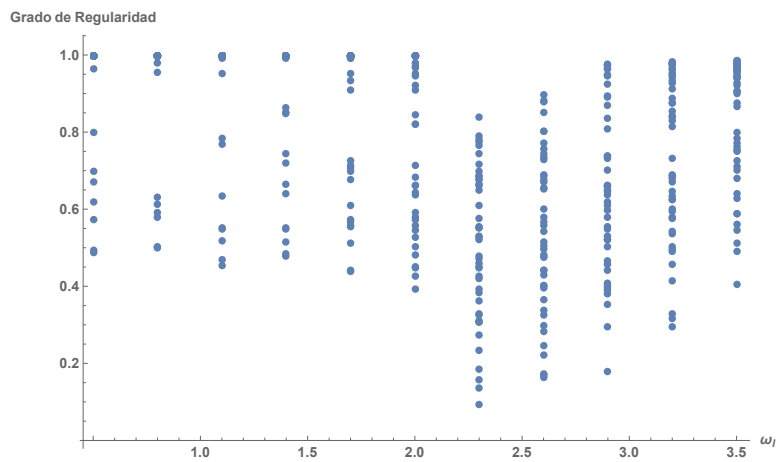


Figura 10. Grado de regularidad en función a la frecuencia del pulso para la interacción $\cos^2 q_j$.

Esto nos permite predecir que los mapas de densidad para cada interacción, bajo un mismo ancho de pulso, serán diferentes. Esto es efectivamente lo que se observó para cada ancho de pulso (Figura 11 y 12). Es claro que sigue la tendencia de pérdida del dominio del comportamiento regular a medida que se emplea un ancho de pulso mayor para ambos tipos de interacción. Así mismo, parece ser que en cuanto al chirp del pulso, este “comportamiento caótico” se da entorno a los mismos rangos (-0.05 a 0.05 a.u.). Sin embargo, las regiones en las que se presenta este “comportamiento caótico” (recuadro negro) en cuanto a la frecuencia son en extremos opuestos para cada tipo de interacción (Figura 12).

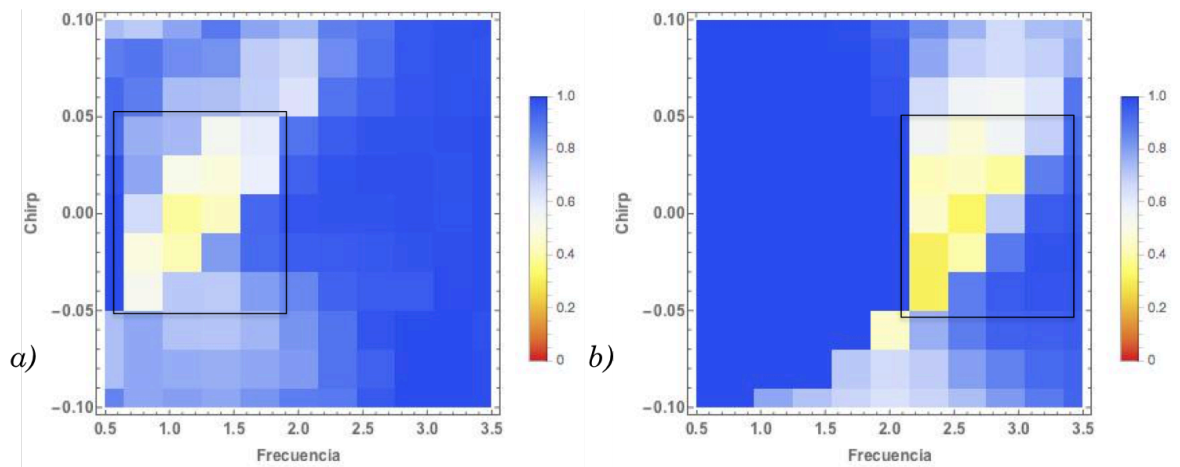


Figura 11. Grado de regularidad para ancho de pulso 10 a.u. en función del chirp y frecuencia del pulso para la interacción $\cos q_j$ (a) y $\cos^2 q_j$ (b).

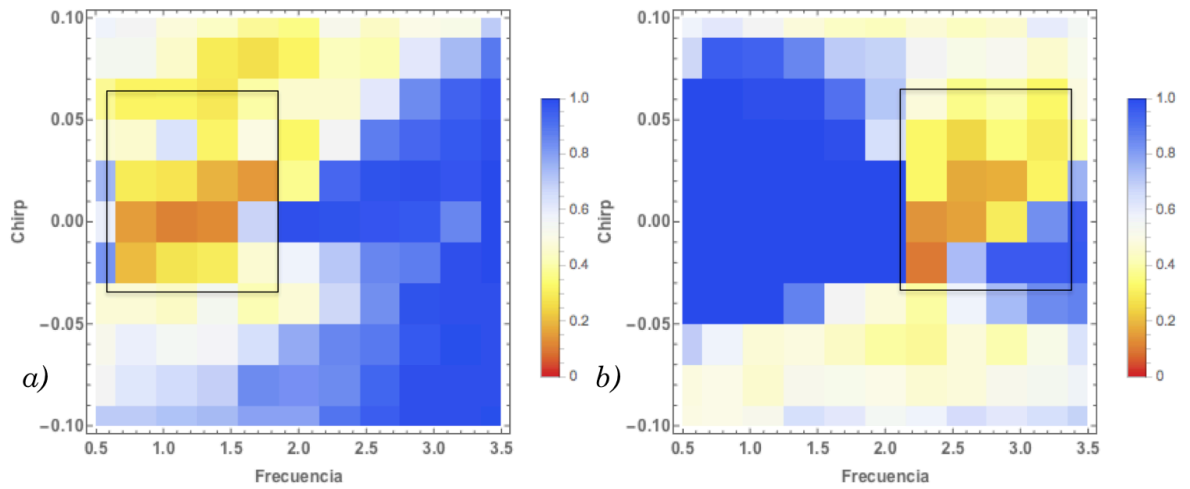


Figura 12. Grado de regularidad para ancho de pulso 20 a.u. en función del chirp y frecuencia del pulso para la interacción $\cos q_j$ (a) y $\cos^2 q_j$ (b).

6. Conclusiones

El programa desarrollado en Lenguaje Wolfram (Mathematica ®) permitió estudiar la relación entre los parámetros de un pulso gaussiano linealmente *chirpeado* y la obtención de una dinámica caótica o regular de la excitación rotacional de un rotor diatómico rígido polar. Este programa es fácilmente extendible a diferentes tipos de interacción, o tipos de láser. De particular interés en esta investigación sería la restricción a pulsos láser con contenido espectral idéntico pero que dependan de los parámetros chirp y ancho de pulso.

El uso de las funciones estadísticas del Lenguaje Wolfram permitió cuantificar el grado de regularidad y explorar de manera sistemática el espacio de parámetros del láser. De igual manera, el análisis estadístico de los datos permitió demostrar la veracidad de conjeturas teóricas basadas en el análisis de Fourier del pulso (ancho de frecuencia Γ).

Se logró realizar un muestreo exhaustivo sobre una gran región del espacio de parámetros del láser, identificando cuáles son las regiones más importantes de muestrear de acuerdo al objetivo de futuros estudios.

Se identificó una clara diferencia en la influencia del parámetro ‘frecuencia’ del pulso láser sobre la dinámica obtenida posterior a la excitación rotacional con cada tipo de interacción, siendo ambas necesarias para lograr un control del alineamiento y la orientación de las moléculas.

Se observó que el grado de regularidad depende linealmente del ancho del pulso (Figura 3). También se observó que para valores absolutos grandes del chirp se presenta mayor grado de regularidad. Para los valores de los parámetros empleados en este estudio, la Ecuación 11 puede aproximarse como $\Gamma \approx c_l \sigma$. Esto lleva a concluir, que para valores absolutos pequeños del chirp y

grandes de σ se daría un comportamiento predominantemente caótico. Lo anterior es evidente en la Figura 12. En términos matemáticos, mayores valores de σ implican mayores valores de Γ . Un pulso con mayor contenido espectral (mayor valor de Γ) implicará un mayor número de estados energéticos en torno a la frecuencia central del pulso ω_l . Cuando más estados contribuyen a la dinámica se tenderá a un comportamiento predominantemente caótico y menor grado de regularidad.

7. Recomendaciones

Se recomienda limitar el espacio de parámetros del láser a aquel en el cual se garantice que la combinación de parámetros empleada aporte siempre el mismo contenido espectral en el dominio de frecuencia, Γ . Esto con el fin de asegurar que los cambios en grado de regularidad se deban a la combinación de parámetros empleados y no a un aumento en la energía de excitación.

Se recomienda realizar cálculos empleando ambas interacciones simultáneamente (interacción combinada: $\cos q_j$ y $\cos^2 q_j$) con el fin de determinar cuál sería el efecto sobre la dinámica obtenida. Si es posible, ejemplificar la paradoja de Parrondo, en la cual dos efectos caóticos podrían suprimirse uno al otro y llevar a un comportamiento predominantemente regular (Mendoza, Matt, Guimarães-Blandón, & Peacock-López, 2017).

Se recomienda realizar más cálculos en el espacio de parámetros $\frac{\omega_l}{\Gamma} > 3$, con el fin de estudiar con mayor detalle el comportamiento de las regiones que presentaban tanto grados de regularidad altos como bajos y explorar si para otros valores de $\frac{\omega_l}{\Gamma}$ se presenta este mismo efecto.

8. Referencias

- Andrić, I., Pina, A., Ferrão, P., Fournier, J., Lacarrière, B., Le Corre, O., ...
Halder, S. (2017). ScienceDirect Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor temperature function for a long-term district heat demand forecast Stabilization and Control of Chaos Based on Nonlinear Dynamic Inversion. *Energy Procedia*, 117, 731–738.
<http://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.05.188>
- Arango, C. A. (2005). *Classical and semiclassical mechanics of molecular rotors in tilted fields*. Cornell University.
- Arango, C. A., Kennerly, W. W., & Ezra, G. S. (2006). Semiclassical IVR approach to rotational excitation of non-polar diatomic molecules by non-resonant laser pulses. *Chemical Physics Letters*, 420(4–6), 296–303.
<http://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.12.087>
- Atkins, P. W. (1974). *Quanta: a handbook of concepts*. (P. W. Atkins, J. S. Holker, & A. K. Holliday, Eds.). London: Oxford University Press.
- Cao, J., Bardeen, C. J., & Wilson, K. R. (1998). Molecular “p Pulse” for Total Inversion of Electronic State Population, 1–4.
- Child, M. S. (1991). *Semiclassical mechanics with molecular applications*. Oxford: Oxford University Press.
- Cook, D. (2005). *Handbook of Computational Quantum Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Downey, A. B. (2015). *Think Stats: Exploratory Data Analysis*. (M. Loukides & M. Blanchette, Eds.) (Second Edi). Sebastopol: O'Reilly Media, Inc.
- Edwards, C. H., E., P. D., & Calvis, D. (2009). *Ecuaciones diferenciales* (Cuarta). México: Pearson Educación.
- Levine, I. N. (2009). *Physical Chemistry* (Sixth edit). New York: Mc Graw Hill.
- Lopaev, D. V, Malykhin, E. M., & Namiot, V. A. (2005). Dynamic chaos:

- Examination of classic and quantum systems from the general standpoint
Phenomenon of " selective predictability "; *Physics Letters A*,
341, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.04.067>
- Maan, A., Ahlawat, D. S., & Prasad, V. (2016). Chemical Physics Letters Pulse
shape effect on rotational excitation and 2-D alignment alternation by
elliptic laser pulses. *Chemical Physics Letters*, *650*, 29–34.
<http://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.02.057>
- Mauldin, J. H. (1992). *Luz, láser y óptica*. Madrid: Mc Graw Hill.
- McQuarrie, D. (2008). *Quantum Chemistry* (Second). Sausalito: University
Science Books.
- Mendoza, S. A., Matt, E. W., Guimarães-Blandón, D. R., & Peacock-López, E.
(2017). Parrondo's paradox or chaos control in discrete two-dimensional
dynamic systems. *Chaos, Solitons and Fractals*, *106*, 86–93.
<http://doi.org/10.1016/j.chaos.2017.11.011>
- Pettini, M. (2010). *Geometry and Topology in Hamiltonian Dynamics and
Statistical Mechanics*. (S. S. Antman, J. E. Marsden, & L. Sirovich, Eds.)
(Vol. 33). New York: Springer.
- Wasserman, L. A. (2004). *All of Statistics: A concise Course in Statistical
Inference*. New York: Springer Science+Business Media, Inc.

Anexos

Anexo 1: Programa en Lenguaje Wolfram para estudiar la relación entre los parámetros del LCP y el grado de regularidad de la dinámica de la excitación rotacional

Planteamiento del modelo a estudiar y propagación numérica

- Clearing variables

```
Clear[g,wp,cl,pw,wp,t0,B,w,ji]
```

- A gaussian linear chirp laser pulse

```
g = Exp[-(1/(2pw^2))(t - t0)^2]Cos[0.5 cl(t - t0)^2 + wp(t - t0)];
```

- The Hamiltonian of the system

```
h0 = B j^2;
```

```
h = h0 - w g(1 - (m/j)^2)((Cos[qj])^2) + pt;
```

- Hamilton's equations of motion

```
replace={j->j[s],qj->qj[s],m->qm[s],qm->qm[s],t->t[s],pt->pt[s]};
```

```
fj = -D[h, qj] /. replace;
```

```
fqj = D[h, j] /. replace;
```

```
fm = -D[h, qm] /. replace;
```

```
fqm = D[h, m] /. replace;
```

```
fpt = -D[h, t] /. replace;
```

```
ft = D[h, pt] /. replace;
```

```
odej = D[j[s], s] == fj;
```

```
odeqj = D[qj[s], s] == fqj;
```

```
odem = D[m[s], s] == fm;
```

```
odeqm = D[qm[s], s] == fqm;
```

```
odept = D[pt[s], s] == fpt;
```

```
odet = D[t[s], s] == ft;
```

- Physical parameters of the system and initial conditions

```
t0 = 150;
```

```
B = 1;
```

```
w = 1;
```

```

pw = 17;
wp = 2.9;
cl = 0;

ji = 1.0;
qji = (2*Pi)*(ii - 1)/Nqj;
mi = 0; qmi = 0;
pti = -(h0 - g w(1 - (m/j)^2)((Cos[qj])^2)) /. j -> ji /. m -> mi
/. qj -> qji /. qm -> qmi /. t -> 0;
ti = 0;

icj = j[0] == ji;
icqj = qj[0] == qji;
icm = m[0] == mi;
icqm = qm[0] == qmi;
icpt = pt[0] == pti;
ict = t[0] == 0;

```

- Numerical propagation

```

tmax = 300;
Nqj = 1000;

tevol = Table[NDSolve[{odej, odeqj, odem, odeqm, odept, odet, icj,
icqj, icm, icqm, icpt, ict}, {j[s], qj[s], m[s], qm[s], pt[s],
t[s]}, {s, 0, tmax}], {ii, 1, Nqj}];

```

Determinación estadística del grado de regularidad de la excitación rotacional

- Gráfica momento angular final en función de ángulo rotacional inicial

```

Show[ListPlot[qjijf, Joined -> False, PlotStyle -> Red,
PlotRange -> All], ListPlot[qjijf, Joined -> True]]

```

- Calculate the separation between nearest neighbors and statistical analysis

```
\[CapitalDelta]jf=Table[EuclideanDistance[qjijf[[i+1,2]], qjijf[[i,2]]], {i, 1, Length[qjijf] - 1}];
```

```
Histogram[\[CapitalDelta]jf, {0.1}]
```

```
\[ScriptCapitalD] = HistogramDistribution[\[CapitalDelta]jf, {0.1}]
```

```
DiscretePlot[CDF[\[ScriptCapitalD], x], {x, 0, 3.0, .1}]
```