

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

MURILO DELIBERALI FORLEVESI

**DISSOCIAÇÃO DE PARTÍCULAS NUM POTENCIAL  
RUGOSO SOB A AÇÃO DE PERTURBAÇÃO DEPENDENTE  
DO TEMPO**

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho

Rio Claro - SP

2017

539.12 Forlevesi, Murilo Deliberali  
F722d Dissociação de partículas num potencial rugoso sob a ação  
de perturbação dependente do tempo / Murilo Deliberali  
Forlevesi. - Rio Claro, 2017  
72 f. : il., figs., gráfs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Ricardo Egydio de Carvalho

1. Estrutura molecular. 2. Controle de fotodissociação  
molecular. 3. Dissociação molecular. 4. Fotoassociação. 5.  
Dissipação. I. Título.

MURILO DELIBERALI FORLEVESI

DISSOCIAÇÃO DE PARTÍCULAS NUM POTENCIAL RUGOSO  
SOB A AÇÃO DE PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO

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

MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA

---

Presidente e Orientador: Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho – DEMAC/UNESP – RC

---

Membro Titular: Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima – IFSC/UFSCAR – SC

---

Membro Titular: Prof. Dr. Luiz Antônio Barreiro – DF/UNESP – RC

Rio Claro, SP 18 de Julho de 2017.

## AGRADECIMENTOS

agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

em especial, ao meu pai, minha mãe e minha irmã Giovana pelo apoio constante;

a minha namorada Natália por estar sempre ao meu lado;

ao professor Ricardo Egdio que confiou em minha capacidade e sempre esteve disponível para oferecer ajuda e suporte para o desenvolvimento deste trabalho;

ao professor Emanuel que sempre me ajudou desde o começo da graduação;

ao meu amigo Leonardo pelas discussões e aprendizados de diversos temas;

aos colegas das aulas de Mestrado;

à CAPES pelo apoio financeiro durante dois anos;

e ao Programa de Pós-Graduação em Física da UNESP-RC pela oportunidade.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a dinâmica e o controle da fotodissociação de uma molécula diatômica submetida a um potencial rugoso, o qual é aplicado em diversas áreas da ciência para modelar processos naturais, através da introdução de uma perturbação dependente do tempo e de um termo dissipativo. O estudo faz uma análise inicial das alterações que ocorrem na dinâmica de uma molécula submetida ao potencial de Morse rugoso, em seguida o sistema é perturbado através da introdução de um campo elétrico, é mostrado um estudo no potencial sem a rugosidade que consiste na criação de um mecanismo para gerar trajetórias estáveis em regiões de transição de energia, faz-se uma aplicação deste resultado visando o controle do processo de fotoassociação. Para o potencial de Morse rugoso forçado estuda-se a dinâmica do sistema, a qual revela o aparecimento de novas regiões de estabilidade na vizinhança do mínimo de potencial, a probabilidade de fotodissociação molecular para este sistema é analisada com ênfase no controle dos parâmetros (constantes do termo rugoso) . Por fim introduz-se a dissipação e é feito um estudo da convergência das diversas condições iniciais para regiões específicas do espaço de fase o que mostra que a rugosidade pode ser utilizada como um mecanismo de atração de trajetórias.

**Palavras-chave:** Potencial rugoso. Dissociação molecular. Fotoassociação. Dissipação.

## ABSTRACT

The objective of this work is to study the dynamics and the control of the photodissociation of a molecule submitted to a rough potential, which has been shown to be applied in diverse areas of science to model natural processes, through the introduction of a time and time dependent perturbation Dissipative. The study makes an initial analysis of the changes that occur in the dynamics of a molecule subjected to the rough Morse potential, then the system is disturbed by the introduction of an electric field, a study is shown in the potential without the roughness consisting in the creation of A mechanism to generate stable trajectories in regions of energy transition is made an application of this result aiming the control of the photoassociation process. For the forced roughness morse potential, we study the dynamics of the system, which reveals the appearance of new stability regions in the vicinity of the minimum potential, the probability of molecular photodissociation for this system is analyzed with emphasis on the control of the parameters Of the rough term). Finally the dissipation is introduced and an analysis is made of the convergence of the various initial conditions for specific regions of the phase space which shows that the roughness can be used with a trajectory attraction mechanism.

**Keywords:** Rough potential. Molecular dissociation. Photoassociation. Dissipation.

## **LISTA DE PRINCIPAIS ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.**

sin - seno

cos - coseno

Substituição de ponto no lugar da vírgula: 0.05 significa 0,05

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	8
2 POTENCIAL DE MORSE RUGOSO.....	13
2.1 <i>Simplificação do problema</i> .....	13
2.2 <i>Potencial de Morse</i> .....	15
2.2.1 <i>Curvas de nível para o potencial de Morse</i> .....	17
2.3 <i>Potencial de Morse rugoso</i> .....	20
2.3.1 <i>Curvas de nível para o potencial de Morse rugoso</i> .....	22
3 POTENCIAL DE MORSE RUGOSO FORÇADO .....	24
3.1 <i>Hamiltoniana</i> .....	27
3.2 <i>Equação de movimento</i> .....	28
3.3 <i>Adimensionalização</i> .....	29
3.4 <i>Análise do potencial de Morse forçado</i> .....	32
3.4.1 <i>Dipolo linear</i> .....	32
3.4.2 <i>Dipolo não linear</i> .....	39
3.4.3 <i>Pulso de aprisionamento</i> .....	44
3.5 <i>Análise do potencial de Morse rugoso forçado</i> .....	46
3.6 <i>Sistema em ressonância</i> .....	49
3.7 <i>Probabilidade de fotodissociação</i> .....	51
3.7.1 <i>Diagrama de probabilidade</i> .....	55
4 POTENCIAL DE MORSE RUGOSO DISSIPATIVO .....	57
4.1 <i>Variação do parâmetro <math>\gamma</math></i> .....	60
4.2 <i>Bacia de atração e periodicidade de atratores</i> .....	63
5 CONCLUSÃO .....	67
REFERÊNCIAS .....	69



## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação de um campo elétrico variável com frequência de onda na região do infravermelho fornece energia a uma molécula através da interação com o dipolo produzido pelos átomos presentes, por volta de 1970 este mecanismo começou a ser aplicado em reações químicas e foi constatado que o tempo necessário para realizar determinado processo químico é inferior em relação a quando a mesma quantidade de energia é transferida de outras formas [1].

Em meados de 1975, R.V. Ambarstsumyan, et al. comprovaram de forma experimental que a dissociação molecular através da aplicação de forte campo de laser a partir da absorção de múltiplos fótons é eficaz na separação de isótopos. A experiência foi realizada inicialmente com moléculas de SF<sub>6</sub> e produziu os isótopos S<sup>32</sup> e S<sup>34</sup> em concentrações que estão relacionadas diretamente com o laser aplicado. Novos estudos nesta área se desenvolveram de forma intensa após os lasers gasosos tornaram-se acessíveis e comprovou-se a eficiência deste método para outras moléculas como BCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, NO, entre outros [2-9]

Os pesquisadores direcionaram os esforços para modelar este fenômeno através de ferramentas teóricas com o objetivo de aprofundar os estudos, desta forma, aplicaram os conceitos da mecânica quântica, visto que essa teoria descreve com mais rigor sistemas microscópicos, porém, encontraram grandes dificuldades matemáticas sendo assim obrigados a aplicar abordagens clássicas já conhecidas para que o estudo nessa área fosse aprimorado [10 -16].

O potencial de Morse proposto em 1927 tem sido bastante aplicado como modelo de potenciais interatômicos. Noid e Stine mostraram que através de um ajuste experimental o potencial de Morse modela de forma satisfatória a interação entre átomos em uma molécula diatômica [14].

Modelar a formação de diversas estruturas através de potenciais têm se mostrado uma técnica bastante eficaz no estudo de fenômenos naturais e que pode ser aplicadas não só na física mas em várias áreas.

Na década de 1960, os pesquisadores Tikahv Alper e John Stanley Griffith propuseram que as doenças encefalopáticas espongiformes transmissíveis (TSEs) são causados por agentes infecciosos compostos unicamente por proteínas. Em 1982,

Stanley B. Prusiner anunciou a descoberta do agente infeccioso e ainda que o mesmo é composto por apenas um único tipo de proteína denominando-a *Príon Protein* (PrP) que pode ser infeccioso (má formação) ou não, o que lhe rendeu o prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina em 1997 [17-18].

Transições estruturais de proteínas estão associadas ao coeficiente de difusão, na má formação do Príon este parâmetro é muito mais lento em comparação com a formação natural, Hao Yu, et al. comprovaram de forma quantitativa a hipótese de que o cenário energético na má formação do Príon é composto por mínimos e barreiras de potencial o que o torna mais áspero em relação ao processo de formação natural [19].

Este trabalho fará uso do potencial de Morse forçado clássico [20], como modelo padrão para o estudo da interação entre o campo externo de um laser com uma molécula diatômica.

Visando o estudo de potenciais rugosos será introduzido um termo oscilatório com dependência espacial, o que será denominado aqui como *rugosidade*. Além disso, será abordado tópicos de dinâmica não linear para que seja possível estudar o comportamento do sistema.

A noção de cenário energético rugoso é um conceito importante para o estudo da dinâmica de diversos processos em sistemas não lineares como, por exemplo, a formação de proteínas, a reação de grupos terminais em polímeros, e ainda, pode ser utilizado para explicar a disposição atômica de metais com estrutura cúbica de face centrada depositada em uma superfície cúbica de corpo centrado [21-22].

Um sistema é dito não linear quando o conjunto de equações que o compõe são não lineares as quais podem ser algébricas, diferenciais, integrais, entre outras. Quando as equações não lineares representam a evolução temporal do sistema ou de alguma variável que se assemelhe ao tempo o sistema é conhecido como sistema dinâmico, mesmo que não apresente qualquer aplicação em mecânica [23].

Sistemas lineares e não lineares são usados para modelar uma grande variedade de fenômenos tanto sociais quanto científicos, como por exemplo, problemas na economia, crescimento populacional, fisiologia dos nervos, regulamento de batimentos cardíacos, entre outros [24-29].

O interesse em estudar sistemas dinâmicos é bem antigo, surgiu quando Isaac Newton resolveu modelar determinados fenômenos naturais através do desenvolvimento de equações diferenciais com o objetivo de fazer previsões a cerca do seu movimento.

Embora muitos sistemas naturais sejam determinísticos, ou seja, possuem soluções completamente definidas para qualquer instante de tempo, por volta do século XIX o matemático Henri Poincaré notou um comportamento distinto ao aplicar as leis da gravitação universal de Newton ao estudar o problema de três corpos.

Na década de 1960, este mesmo comportamento foi novamente observado por Edward Lorenz ao estudar fenômenos associados ao clima. Como muitos da época, Lorenz acreditava que a eficiência de um modelo estava associada com a abrangência do método, ou seja, quanto mais próximo àquele modelo se aproxima do real.

Pensando nisso, Lorenz produziu um método constituído de doze equações lineares que modelavam de forma satisfatória as influências do clima e como resultado descobriu que uma ligeira alteração em um par de variáveis levava o sistema a apresentar resultados totalmente divergentes.

Com o avanço dos estudos nessa área ao longo do tempo este fenômeno mostrou-se evidente em diversos sistemas do universo ficando conhecido mais tarde como comportamento caótico.

O estudo da dinâmica do sistema proposto neste trabalho será realizado através da formulação introduzida por Hamilton, a qual garante que todas as equações de movimento do sistema são equações diferenciais ordinárias de primeira ordem no tempo para variáveis independentes. O espaço cartesiano de dimensões, cujos pontos são representados pelas variáveis independentes, é chamado de espaço de fases [30].

Um ponto no espaço de fase define o estado do sistema (posição e velocidade da partícula) num dado momento, um teorema de existência e unicidade garante que para um instante definido existe uma única solução para as equações de Hamilton e mais, duas trajetórias dinâmicas nunca se cruzam.

Os sistemas mais simples que podem apresentar comportamento caótico são aqueles com um grau e meio de liberdade cujo espaço de fase possui três dimensões, sendo uma delas o tempo. Para sistemas Hamiltonianos a energia total é conservada ao longo do movimento, daí têm-se de fato apenas três variáveis independentes, o que limita o movimento a uma superfície tridimensional denominada superfície de energia.

Se for fixado um plano transversal a esta superfície e marcado, a posição de uma dada órbita toda vez que ela passar por esse plano, é possível estudar as características do movimento olhando diretamente os pontos nessa secção transversal, que recebe o nome de secção de Poincaré, a qual expõe trajetórias regulares – pontos fixos e curvas

invariantes (toros) – e regiões de trajetórias caóticas e que podem ou não ser circundadas por curvas invariantes..

Se uma partícula está sobre uma região caótica do sistema e após sua evolução temporal passa a estar confinada em uma região do espaço de fase da secção de Poincaré, tal que possua energia positiva, diz-se que a partícula não sente mais a influência do potencial e, portanto ocorreu a fotodissociação.

O objetivo deste trabalho é estudar o potencial de Morse forçado e os efeitos que uma rugosidade na vizinhança do mínimo de potencial produz na dinâmica do sistema. Também deseja-se controlar a fotodissociação caótica através dos parâmetros de controle, os quais caracterizam-se por serem um conjunto de constantes específicas do sistema, e por fim estudar o comportamento das trajetórias do sistema quando existe dissipação.

Com a introdução da dissipação torna-se necessário utilizar outros métodos de dinâmica não linear, neste caso a secção de Poincaré é alterada de forma relevante, regiões de estabilidade passam a atrair as trajetórias tornando-se atratores regulares ou caóticos, e regiões de instabilidade tornam-se repulsores, ao passo que a dissipação é aumentada os atratores mais “fracos” vão sendo destruídos e as trajetórias são direcionadas para outros atratores, até restar uma quantidade mínima de atratores que são responsáveis por absorver todas as trajetórias do espaço de fase.

O estudo do potencial de Morse simples será mostrada no capítulo 2, o qual tem por objetivo simplificar o problema e mostrar como se comporta a dinâmica do sistema para um potencial rugoso não perturbado.

No capítulo 3 é abordado de forma ampla o potencial de Morse forçado inicialmente sem a rugosidade, será mostrado um estudo que surgiu ao longo deste trabalho que consiste em gerar trajetórias estáveis na secção de Poincaré que transitam entre regiões de energias negativas e positivas e será mostrada uma aplicação para este modelo no âmbito da fotoassociação molecular.

Assim como a fotodissociação, o processo de fotoassociação, no qual dois átomos em colisão absorvem fótons para criar uma molécula, é um tema de grande interesse científico [32–35]. Uma das razões para o interesse na fotoassociação é que esse processo constitui uma das rotas possíveis para a formação de amostras de moléculas ultrafrias e de condensados de Bose-Einstein moleculares.

Ainda no capítulo 3, será estudado o potencial de Morse rugoso forçado e toda a dinâmica do sistema através da secção de Poincaré. Além disso, será analisada a probabilidade de fotodissociação molecular para diversos parâmetros da rugosidade e condições específicas do sistema.

No capítulo 4 é introduzido o termo dissipativo diretamente nas equações de movimento e estudada a dinâmica do sistema, dando ênfase às alterações produzidas pela rugosidade, para diversos valores do parâmetro de controle, assim como algumas características dos atratores presentes no sistema.

Por fim, o capítulo 5 será destinado a conclusão de todo o estudo realizado neste trabalho, assim como, as considerações finais necessárias.

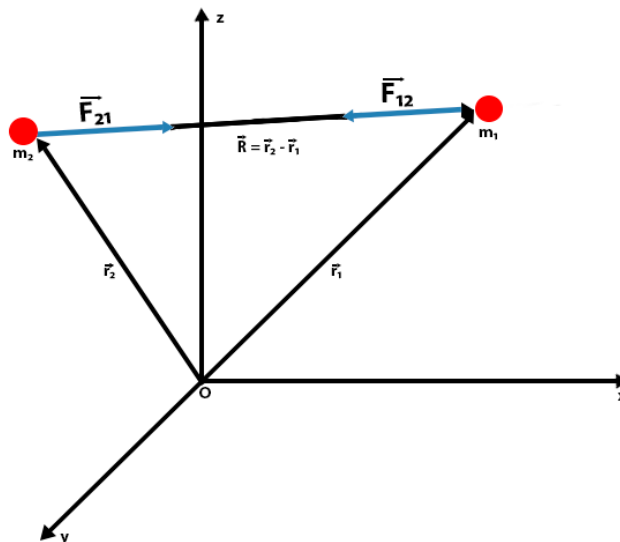
## 2 POTENCIAL DE MORSE RUGOSO

### 2.1 Simplificação do problema

O potencial apresentado por Morse tem por finalidade modelar vibrações em moléculas diatômicas, o qual se caracteriza por ser repulsivo e atrativo, o primeiro faz com que haja a dissociação molecular e o segundo produz a oscilação da partícula em torno de um ponto de equilíbrio estável.

Uma molécula heteronuclear é constituída de dois átomos independentes, para facilitar a aplicação da teoria é necessário simplificar o problema.

Vamos considerar um sistema isolado de dois átomos que interagem entre si e um referencial fixo.



**Figura 1** – Representação de um sistema de duas partículas com referencial fixo.

Sobre a massa  $m_1$  atua a força  $F_{12}$  e sobre a partícula de massa  $m_2$  atua a força  $F_{21}$ . Ambas as forças são iguais e de sentido contrário

$$F_{12} = m_1 \cdot \vec{a}_1$$

$$F_{21} = m_2 \cdot \vec{a}_2$$

temos que  $m_1 a_1 + m_2 a_2 = 0$  e a aceleração do centro de massa é zero.

O problema de dois corpos pode ser reduzido a um problema de um só corpo através do cálculo da aceleração relativa dada por  $a_r = a_1 - a_2$

$$a_{12} = a_1 - a_2 = F_{12} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$

Denomina-se massa reduzida de um sistema de duas partículas

$$\frac{1}{M_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow M_r^{-1} = \frac{m_2 + m_1}{m_1 \cdot m_2} \Rightarrow M_r = \frac{m_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2}$$

O movimento relativo de duas partículas submetidas unicamente à sua interação mútua é equivalente ao movimento relativo a um observador inercial, de uma partícula de massa igual à reduzida e sob uma força igual à de interação. Neste caso, define-se  $\vec{R} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$  que é a distância relativa entre as partículas.

Neste trabalho é considerado o movimento irrotacional, ou seja, o sistema restringe-se ao movimento unidimensional, desta forma, todas as forças possuem direção ao longo de  $\vec{R}$ , assim pode-se omitir o vetor nos termos.

Considerando um modelo geral onde o sistema possui  $N$  partículas de massas  $m_i$ , que interagem mutuamente e sob a ação de forças externas, tem-se.

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} &= F_1 + 0 + f_{1,2} + f_{1,3} + \dots + f_{1N} \\ m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} &= F_2 + f_{2,1} + 0 + f_{2,3} + \dots + f_{2N} \\ m_N \frac{d^2 r_N}{dt^2} &= F_N + f_{N,1} + f_{N,2} + f_{N,3} + \dots + f_{(N-1)N} \end{aligned}$$

sendo  $F_N$  as forças externas e  $f_{(N-1),N}$  as forças internas, como neste estudo trabalha-se com apenas duas partículas é necessário tomar  $N = 2$ , assim.

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} &= F_1 + f_{1,2} \\ m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} &= F_2 + f_{2,1} \end{aligned}$$

multiplicando a primeira equação por  $m_2$  e a segunda por  $m_1$  e subtraindo-as

$$m_2 m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = m_2 (F_1 + f_{1,2})$$

$$m_1 m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = m_1 (F_2 + f_{2,1})$$

$$m_2 m_1 \left( \frac{d^2 r_2}{dt^2} - \frac{d^2 r_1}{dt^2} \right) = -m_2 (F_1 + f_{1,2}) + m_1 (F_2 + f_{2,1})$$

admitindo que as forças que agem no sistema de partículas possuem módulos iguais e sentidos contrários, ou seja,  $F_2 = -F_1$ ,  $f_{2,1} = -f_{1,2}$  tem-se que

$$m_2 m_1 \left( \frac{d^2 r_2}{dt^2} - \frac{d^2 r_1}{dt^2} \right) = (m_1 + m_2) (F_2 + f_{2,1})$$

Admitindo agora que as interações internas sejam nulas e que  $F_1$  contemple todas as forças atuantes agindo no sistema, a equação de Newton do sistema é dada por.

$$M_r \frac{d^2 R}{dt^2} = F_1 = \sum_i^n F_i \quad (1)$$

onde  $M_r$  é a massa reduzida e  $F_i$  a soma de todas as forças externas que agem no sistema.

## 2.2 Potencial de Morse

O sistema considerado é o de uma partícula representando uma molécula heteronuclear cujo potencial de ligação é descrito pelo potencial de Morse.

$$V_{MORSE} = D_e (1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2 - D_e \quad (2)$$

onde:

$R$  é a distancia relativa internuclear

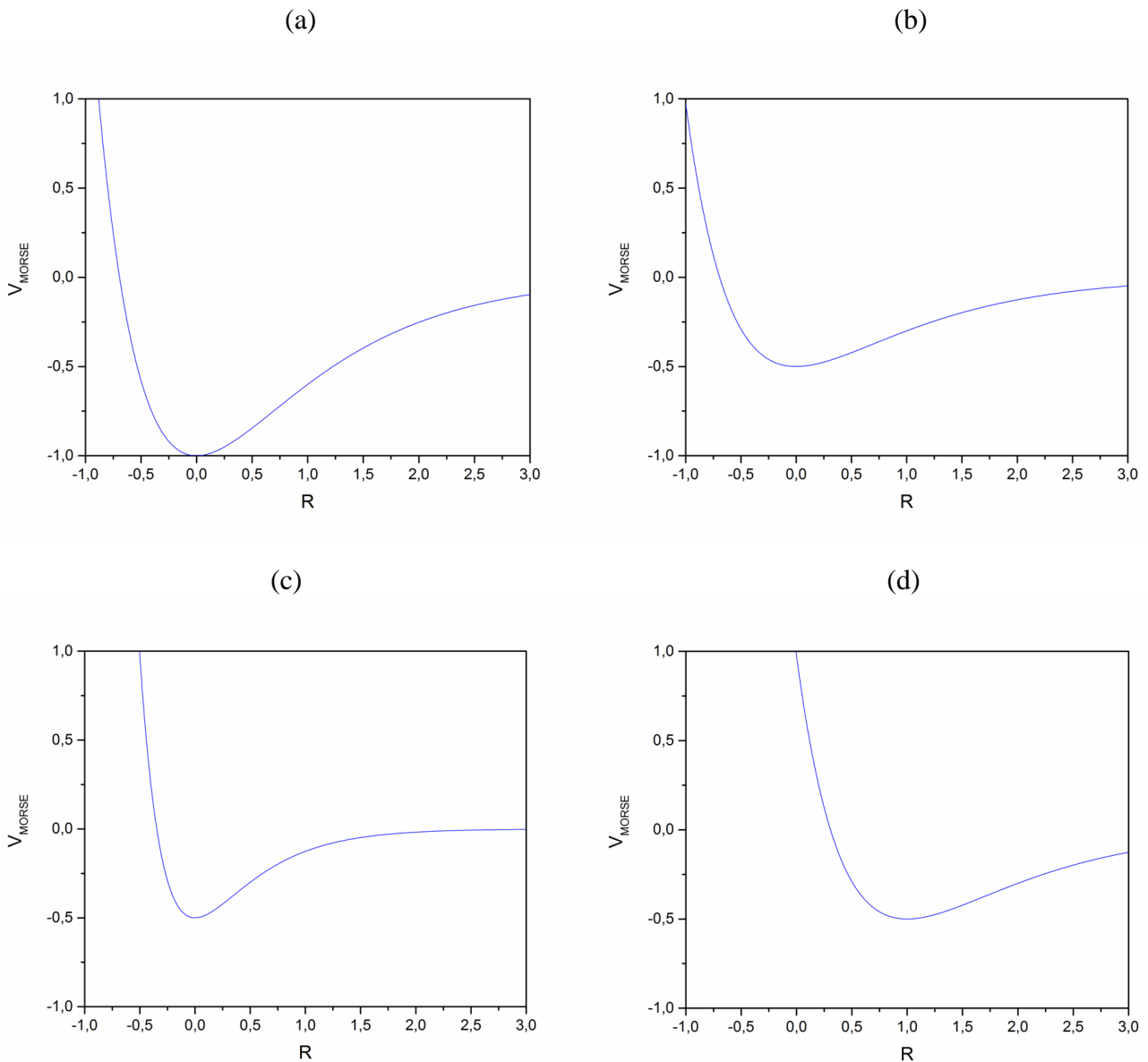
$R_e$  é o ponto de mínimo do potencial

$D_e$  é o valor da profundidade do poço

$\alpha$  é o alcance do poço (abertura do poço)



O efeito dos parâmetros  $R_e$ ,  $D_e$  e  $\alpha$  no potencial de Morse é mostrado abaixo.

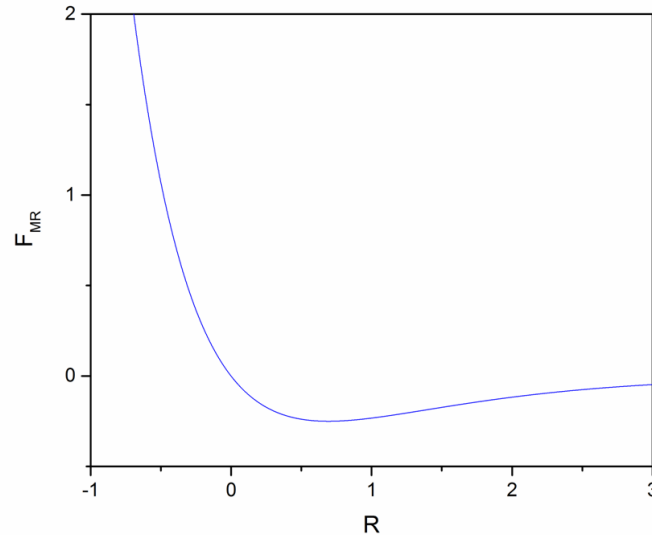


**Figura 2** – Gráficos do potencial de Morse versus a distância intermolecular. Temos em (a)  $D_e = 0.5$ ,  $R_e = 0$ ,  $\alpha = 1$  em (b)  $D_e = 1$ ,  $R_e = 0$ ,  $\alpha = 1$  em (c)  $D_e = 0.5$ ,  $R_e = 0$ ,  $\alpha = 2$ , em (d)  $D_e = 0.5$ ,  $R_e = 1$ ,  $\alpha = 1$ .

Na Figura 2 - (a) é possível ver a forma do potencial de Morse para um conjunto de parâmetros, em (b) aumenta-se a profundidade do poço, já em (c) o parâmetro responsável pelo alcance do poço é aumentado, neste caso, a abertura do poço tornou-se estreita evidenciando um comportamento inversamente proporcional, e em (d) a posição do mínimo de potencial é alterada.

A partir do potencial de Morse, pode-se obter a forma da força atuante no sistema, derivando-se o potencial em relação à posição, ou seja,

$$F_{MR} = \frac{-dV_{MORSE}}{dR} = -2D_e\alpha(e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}) \quad (3)$$



**Figura 3** – Gráfico da força de Morse versus a distância intermolecular. Para os parâmetros  $D_e = 0.5$ ,  $R_e = 0$ ,  $\alpha = 1$ .

Na Figura 3 é possível ver a ação da força na molécula, nota-se que para átomos próximos o modulo da força é grande e tende a zero conforme a distância intermolecular aumenta, além disso, é importante destacar que para a região de força negativa o potencial é atrativo e para a região de força positiva o potencial é repulsivo.

### 2.2.1 Curvas de nível para o potencial de Morse

A energia do sistema é dada pela soma da energia cinética com o potencial.

$$E(R, p_r) = \frac{p_r^2}{2M_r} + D_e(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2 - D_e \quad (4)$$

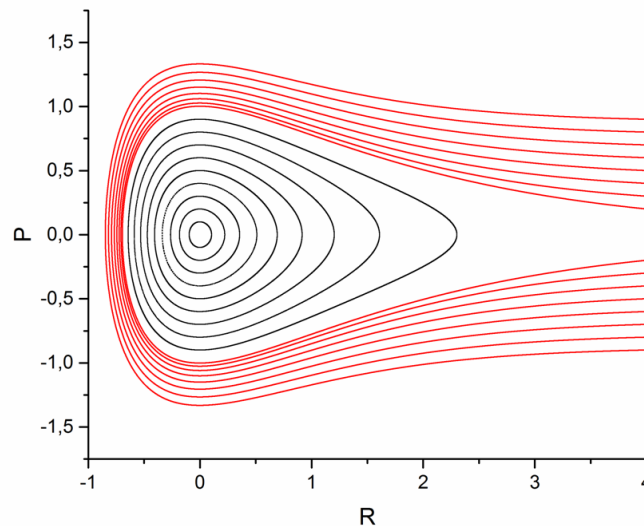
Como a equação de energia não depende explicitamente do tempo, o sistema é dito autônomo com um grau de liberdade, por isso, é globalmente integrável e determinístico.

A equação (3) representa toda a força atuante no sistema, desta forma é possível através da substituição da equação (3) na equação (1) obter a equação de movimento que representa a dinâmica do sistema, neste caso.

$$M_r \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) = -2D_e \alpha (e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}) \quad (5)$$

A equação acima é resolvida de forma numérica, o método numérico utilizado para resolver todas as equações de movimento foi o método de Runge-Kutta de quarta ordem.

A evolução temporal da equação (5) fornece o que é conhecido como curvas de nível, as quais são compostas por um conjunto de linhas imaginárias que possuem a mesma energia, são dadas dezessete condições iniciais e constrói-se as curvas de nível para o seguinte conjunto de parâmetros,  $\alpha = 1$ ,  $R_e = 0$ ,  $D_e = 0.5$ , e  $M_r = 1$ .



**Figura 4** – Gráfico das curvas de nível do potencial de Morse.

As curvas em vermelho representam toros de rotação (energia positiva), condições iniciais sobre essas trajetórias possuem características repulsivas, as curvas em preto representam toros de libração (energia negativa), condições iniciais sobre essas trajetórias possuem características atrativas mantendo um movimento de oscilação em torno do ponto de equilíbrio estável localizado em  $R_e = 0$ .

Pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio estável encontram diversas aplicações na espectroscopia molecular, na acústica, no estudo de vibrações mecânicas, entre outras. Quando os desvios da posição de equilíbrio são suficientemente pequenos, o movimento pode ser descrito como aproximadamente harmônico.

Para oscilações próximas do mínimo de potencial pode-se obter a frequência correspondente ao movimento através da expansão em série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio  $R_e$  e considerando os termos até a segunda ordem.

$$\tilde{V}_{MORSE}(R) \approx V_{MORSE}(R_e) + \frac{dV_{MORSE}(R_e)}{dR} \cdot R + \frac{1}{2} \frac{d^2V_{MORSE}(R_e)}{dR^2} \cdot R^2$$

Resolvendo as derivadas temos.

$$\begin{aligned} V_{MORSE}(R_e) &= D_e(1 - e^{-\alpha(R_e - R_e)}) = 0 \\ \frac{dV_{MORSE}(R_e)}{dR} &= -F(R_e) = -2D_e\alpha(e^{-\alpha(R_e - R_e)} - e^{-2\alpha(R_e - R_e)}) = 0 \\ \frac{1}{2} \frac{d^2V_{MORSE}(R_e)}{d^2R} &= -2D_e\alpha^2(-e^{-\alpha(R_e - R_e)} + 2e^{-2\alpha(R_e - R_e)}) = \frac{2D_e\alpha^2}{2} = D_e\alpha^2 \end{aligned}$$

$$V_{MORSE}(R) = D_e\alpha^2 R^2 \quad (6)$$

considerando o potencial de Morse como aproximadamente harmônico

$$V_{MORSE} = V_{HARM} = \frac{1}{2} M_R \Omega_0 R^2 \quad (7)$$

e comparando as equações (6) e (7) para pequenas oscilações, tem-se

$$\frac{1}{2} M_R \Omega_0 R^2 = \alpha^2 D_e R^2 \Rightarrow \Omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{M_R}}$$

assim a frequência para pequenas oscilações é dada por.

$$\Omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{M_R}} \quad (8)$$

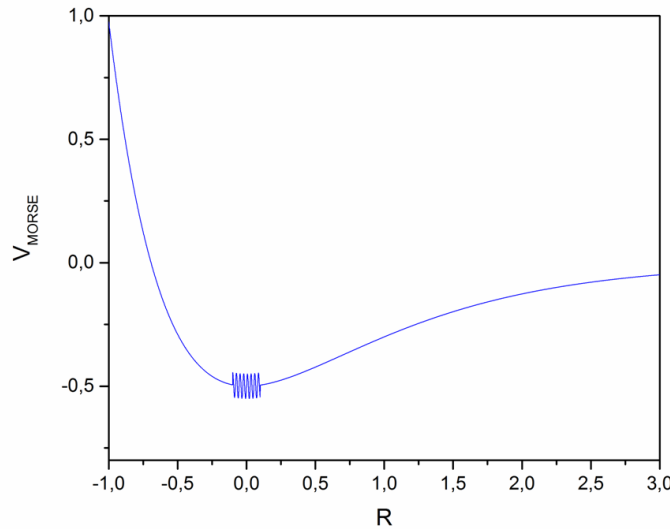
## 2.3 Potencial de Morse Rugoso

Esta subseção tem por finalidade adicionar ao potencial de Morse um termo periódico com dependência espacial que será denominado neste trabalho como *rugosidade* agindo apenas na vizinhança do mínimo de potencial.

$$V_{RUG}(R) = C_0 \theta(R - R_i) \theta(R_f - R) \cos\left(\frac{R - R_i}{R_f - R_i} \frac{\pi \omega_k}{2}\right) \quad (6)$$

Onde  $C_0$  é a amplitude da rugosidade,  $\omega_k$  representa a frequência de oscilação da rugosidade,  $R_i$  e  $R_f$  são a posição inicial e final da rugosidade respectivamente e  $\theta$  são as funções de Heaviside, a qual é definida como sendo uma função singular e descontínua com valor zero quando o argumento é negativo e valor unitário quando o argumento é positivo. Somando as equações do potencial de Morse e da rugosidade – representadas por (2) e (9) respectivamente – tem-se a forma do potencial de Morse rugoso.

$$V_{MORSE}(R) = D_e (1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2 - D_e + C_0 \theta(R - R_i) \theta(R_f - R) \cos\left(\frac{R - R_i}{R_f - R_i} \frac{\pi \omega_k}{2}\right) \quad (7)$$

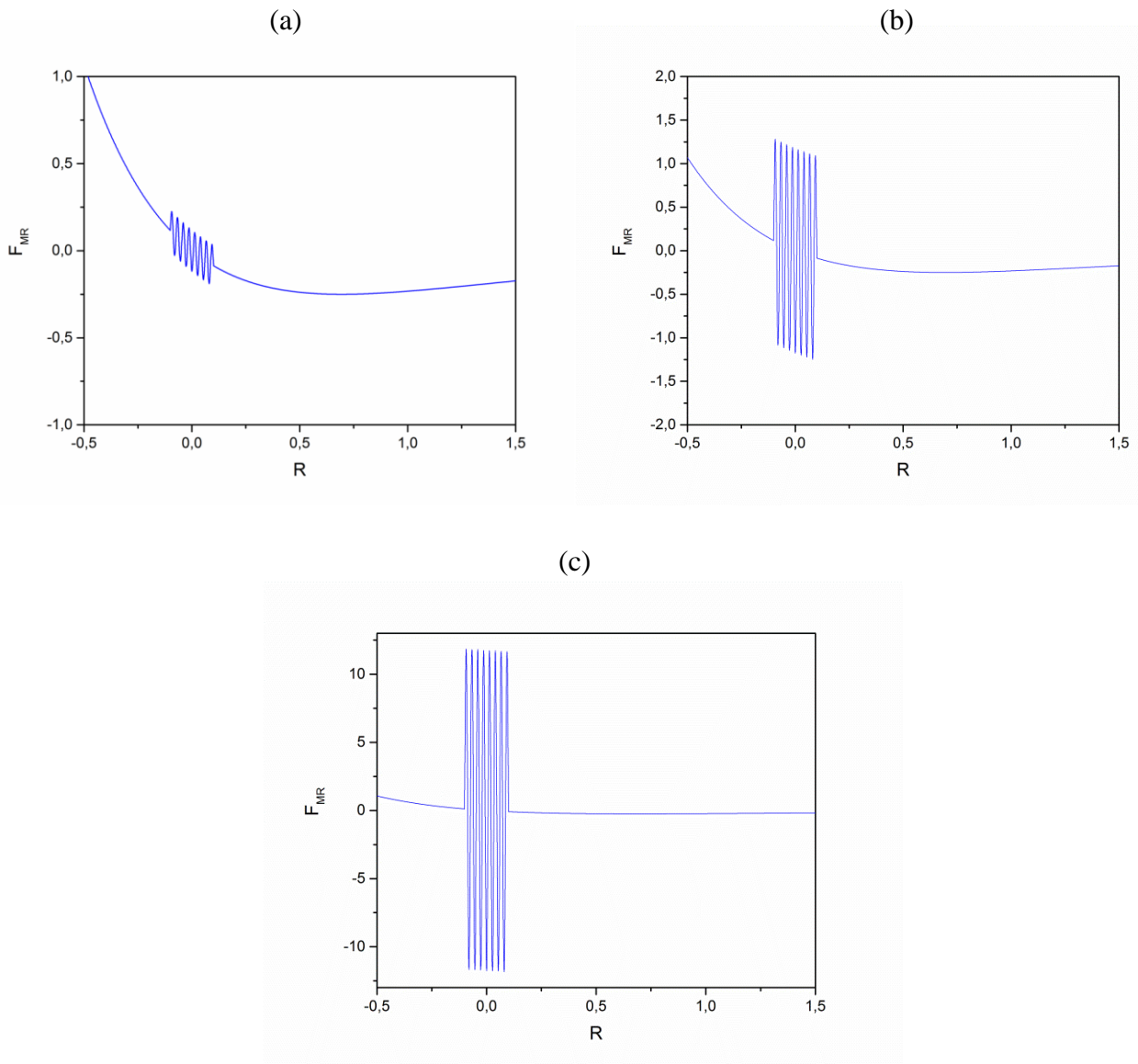


**Figura 5** – Gráfico do potencial de Morse versus a distância intermolecular. Os parâmetros utilizados foram  $D_e = 0.5$ ,  $R_e = 0$ ,  $C_0 = 0.05$ ,  $\omega_k = 30$ ,  $\alpha = 1$ ,  $R_i = -0.1$ ,  $R_f = 0.1$ .

É possível observar no gráfico acima as alterações que ocorrem quando o termo rugoso é inserido na equação do potencial de Morse, é possível observar a presença de diversos máximos e mínimos em torno da vizinhança do mínimo de potencial. A força atuante no sistema ao longo de  $R$ , passa a ser.

$$F_{MR} = \frac{-dV_{MR}}{dR} = -2D_e\alpha(e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}) - C_0 \cdot \theta(R - R_i) \cdot \delta(R_f - R) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(R - R_i)}{(R_f - R_i)}\right) + \frac{\pi C_0 \cdot \omega_k \cdot \theta(R - R_i) \cdot \theta(R_f - R) \cdot \sin\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(R - R_i)}{(R_f - R_i)}\right)}{2 \cdot (R_f - R_i)} - C_0 \cdot \delta(R - R_i) \cdot \theta(R_f - R) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(R - R_i)}{(R_f - R_i)}\right) \quad (11)$$

Com o objetivo de estudar o comportamento da força que age no sistema quando o termo rugoso esta presente, é mostrado a seguir a força para diferentes valores da amplitude da rugosidade.



**Figura 6** – Gráficos da força de Morse versus a distância intermolecular. Temos em (a)  $C_0 = 0.0005$ , em (b)  $C_0 = 0.005$  e em (c)  $C_0 = 0.05$ , os parâmetros utilizados foram  $D_e = 0.5$ ,  $R_e = 0$ ,  $\omega_k = 30$ ,  $\alpha = 1$ ,  $R_i = -0.1$ ,  $R_f = 0.1$ .

Nota-se que quando a amplitude da rugosidade é aumentada a força cresce de maneira expressiva na região do mínimo de potencial, ou seja, uma pequena amplitude gera uma grande força na molécula na região correspondente a rugosidade.

O termo  $\left(\frac{R-R_i}{R_f-R_i}\right)$  varia entre os valores  $[0:1]$ , desta forma, o número de raízes  $n_0$  do cosseno está associado com o parâmetro  $\omega_k$  da seguinte forma,  $\omega_k \frac{\pi}{2} = n_0 \rightarrow \omega_k = 2n_0$ , para este caso, como  $\omega_k = 30$  então  $n_0 = 15$ , ou seja, a partícula oscila entre o valor máximo e mínimo da rugosidade quinze vezes.

### 2.3.1 Curvas de nível para o potencial de Morse rugoso

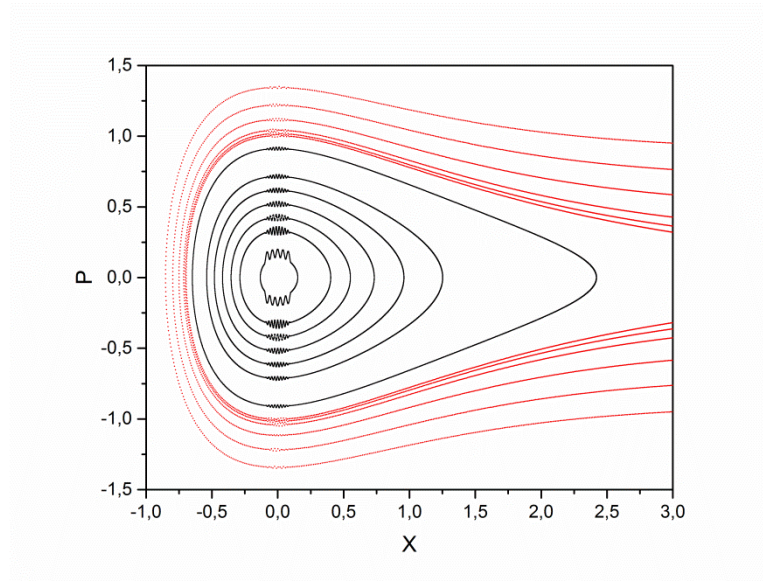
A energia do sistema com rugosidade é dada pela soma da energia cinética com o potencial rugoso representado pela equação (10).

$$E(R, p_r) = \frac{p_r^2}{2M_r} + D_e(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2 - D_e + C_0\theta(R - R_i)\theta(R_f - R)\cos\left(\frac{R - R_i}{R_f - R_i} \frac{\pi\omega_k}{2}\right)$$

Da mesma forma da subseção 2.2.1 é possível obter a equação de movimento utilizando agora a força do potencial de Morse rugoso dada pela equação (11).

$$M_r \left(\frac{d^2R}{dt^2}\right) = \frac{dV_{MR}}{dR} = -2D_e\alpha(e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}) - C_0 \cdot \theta(R - R_i) \cdot \delta(R_f - R) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(R - R_i)}{(R_f - R_i)}\right) \\ + \frac{\pi C_0 \cdot \omega_k \cdot \theta(R - R_i) \cdot \theta(R_f - R) \cdot \sin\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(R - R_i)}{(R_f - R_i)}\right)}{2 \cdot (R_f - R_i)} - C_0 \cdot \delta(R - R_i) \cdot \theta(R_f - R) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(R - R_i)}{(R_f - R_i)}\right)$$

A seguir é mostrado o gráfico representando as curvas de nível do sistema com rugosidade para os parâmetros,  $\alpha = 1$ ,  $R_e = 0$ ,  $D_e = 0.5$ ,  $M_r = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $C_0 = 0.005$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .



**Figura 7** – Gráfico das curvas de nível do potencial de Morse rugoso

É possível ver a ação da rugosidade em torno do mínimo de potencial, nota-se que ela age de forma mais expressiva para energias próximas do mínimo  $E = -0.5$  e que se dispersa para valores maiores. Além disso, praticamente não age para as trajetórias que se localizam na região de  $E > 0$ .



### 3 POTENCIAL DE MORSE RUGOSO FORÇADO

A introdução de um campo elétrico dependente do tempo ao sistema produz uma interação entre o momento de dipolo molecular e a perturbação ao longo da direção  $\vec{R}$ , o momento de dipolo decorre da diferença de eletronegatividade produzida pela assimetria da molécula.

A perturbação devida ao acoplamento do campo elétrico com o dipolo é

$$V_p(t, R, \eta) = -\mu(R, \eta) \cdot \varepsilon(t) \quad (12)$$

onde o primeiro termo representa o dipolo da molécula e o segundo o campo elétrico dependente do tempo.

Foi utilizado neste trabalho duas formas para o dipolo, uma delas é a forma linear.

$$\mu(R) = q \cdot R \quad (13)$$

Onde  $q$  representa a carga efetiva do átomo devido a polarização.

Através de diversos estudos, Stine e Noid [16] mostraram que um possível momentum de dipolo que retrata de forma fiel o comportamento para uma molécula diatômica pode ser escrito como

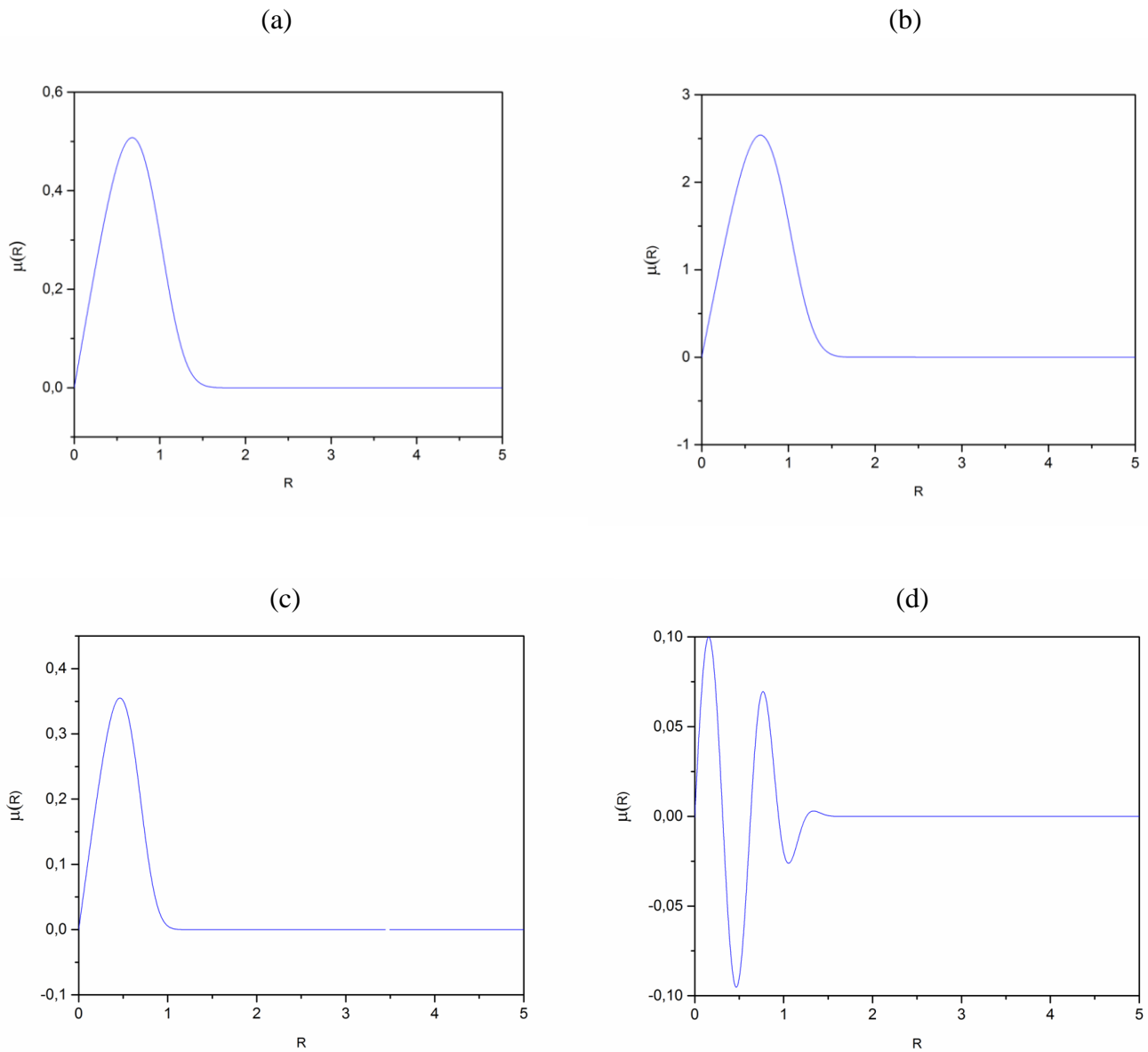
$$\mu(R) = ARe^{-BR^4}$$

A partir desta equação, foi introduzido em 2012 por E.F Lima e R.E. Carvalho [23] um novo parâmetro de oscilação  $\eta$  a qual gerou uma nova forma para o dipolo não linear, descrito por

$$\mu(R, \eta) = \frac{A \sin[\eta \alpha R] \cdot e^{-BR^4}}{\eta \alpha} \quad (14)$$

onde os parâmetros  $A$  e  $B$  são parâmetros ajustáveis que estão associado com o valor absoluto e o alcance efetivo do dipolo respectivamente,  $\eta$  é um novo parâmetro de oscilação e  $\alpha$  é o parâmetro do potencial de Morse. Foi mostrado ainda que esta forma se reduz ao dipolo proposto por Stine e Noid quando  $\eta \rightarrow 0$

A seguir é mostrado o efeito dos parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $\eta$  e  $\alpha$  na forma do momento de dipolo.



**Figura 8** – Gráficos do momentum de dipolo versus distância intermolecular, os parâmetros utilizados foram. Em (a)  $\eta = 1$ ,  $A = 1$ ,  $B = 1$ ,  $\alpha = 1$ , em (b)  $\eta = 1$ ,  $A = 5$ ,  $B = 1$ ,  $\alpha = 1$ , em (c)  $\eta = 10$ ,  $A = 1$ ,  $B = 1$ ,  $\alpha = 1$  e em (d)  $\eta = 1$ ,  $A = 1$ ,  $B = 5$ ,  $\alpha = 1$

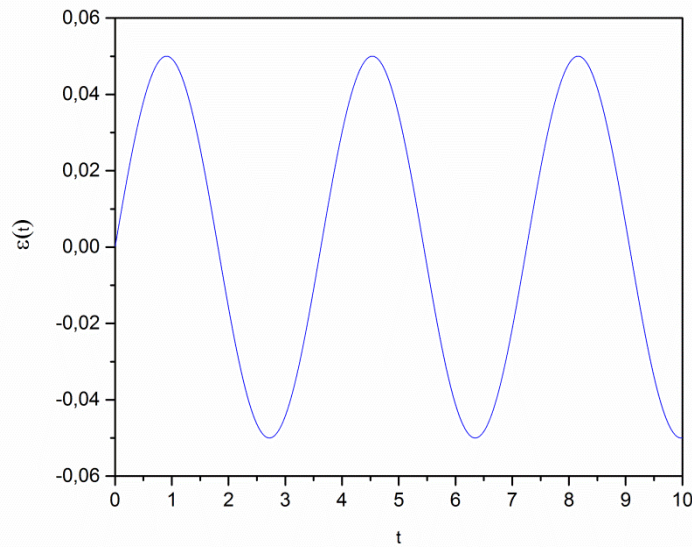
A Figura (a) mostra que o momento de dipolo tende a zero ao passo que a distancia intermolecular aumenta, já a Figura (b) mostra que elevar a amplitude  $A$  provoca um aumento no valor de  $\mu$ , a Figura (c) revela que um aumento no parâmetro  $\eta$  provoca um número de oscilação maior antes que o dipolo chegue à zero, e ainda, observando a

Figura (d) é possível concluir que o parâmetro  $B$  é responsável pela largura da ação do dipolo.

A forma do pulso de laser utilizada neste trabalho é dada por

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 \sin(\Omega t) \quad (15)$$

em que  $\varepsilon_1$  descreve a amplitude e  $\Omega$  a frequência do campo elétrico.



**Figura 9** – Gráfico do campo elétrico versus tempo. Os parâmetros utilizados foram  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\Omega = \sqrt{3}$

As perturbações para o dipolo linear e o dipolo não linear são obtidas através da equação (12) e são dadas respectivamente por

$$V_p(R) = -qR\varepsilon_1 \sin(\Omega t) \quad (16)$$

$$V_p(t, R, \eta) = -\varepsilon_1 \sin(\Omega t) \cdot \frac{A \sin[\eta \alpha R] \cdot e^{-BR^4}}{\eta \alpha} \quad (17)$$

### 3.2 Hamiltoniana

O movimento de um sistema submetido ao potencial de Morse rugoso com perturbação é descrito pela dinâmica Hamiltoniana, a qual fornece um método geral, poderoso e flexível para a investigação estrutural do sistema.

A Hamiltoniana do sistema é descrita pela soma do potencial de Morse rugoso e do termo perturbativo e pela energia cinética.

$$H(R, p_r, t) = \frac{p_r^2}{2M_r} + V_{MR}(R) + V_p(R, t, \eta)$$

Com a presença do tempo na equação da Hamiltoniana, a energia passa a não ser mais uma constante de movimento, pois  $\frac{\partial H}{\partial t} \neq 0$  e o sistema é dito quasi-integrável, este tipo de sistema tem por característica apresentar trajetórias regulares e regiões caóticas misturadas na dinâmica do sistema, a qual passa a ser governada pelo teorema KAM\*.

Supondo que as frequências  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$  da Hamiltoniana não perturbada são racionalmente independentes, isto é, dado  $n$  números inteiros  $m_1, m_2, \dots, m_n$  tem-se

$$\sum_{k=1}^n m_k \omega_k = 0 \Leftrightarrow m_1 = \dots = m_n = 0$$

Se após transcorrido um tempo suficientemente longo de evolução do sistema, a órbita retorna a uma vizinhança próxima ao ponto de partida mas não se fecha, o toro percorrido é dito não ressonante. Por outro lado, quando as frequências são racionalmente dependentes os toros são ditos ressonantes.

O teorema KAM afirma que se as frequências de oscilação de um sistema integrável  $H_0(R, p_r)$  são racionalmente independentes, então para uma perturbação pequena, as soluções do sistema perturbado são preponderantemente quase periódicas e só diferem ligeiramente das do sistema não perturbado, e em sua maioria, os toros não ressonantes são levemente deformados.

Na medida em que  $\varepsilon$  é aumentado, as regiões caóticas ocupam áreas cada vez maiores no espaço de fases e os toros ressonantes de  $H_0$  são progressivamente destruídos. Os toros não ressonantes que mais aproximam dos racionais, em termos da razão  $\frac{\omega_1}{\omega_2}$ , serão destruídos antes do que aqueles “mais irracionais”, quando o toro mais

\* Kolmogorov-Arnold-Moser – Referência [53]

irracional é destruído, o sistema é completamente caótico, não possuindo mais orbitas periódicas.

### 3.3 Equação de movimento

A equação de movimento do sistema é composta pela soma de todas as forças envolvidas no processo de fotodissociação, utilizando a equação (2) e o fato da força para o caso unidimensional ser descrita como o negativo da derivada do potencial, é possível obter a equação de Newton.

$$M_r \frac{d^2 R}{dt^2} = - \frac{dV_{MR}(R)}{dR} - \frac{\partial V_p(R, t, \eta)}{\partial R} \quad (18)$$

A formulação Hamiltoniana introduz a possibilidade de resolver  $2n$  equações ordinárias de primeira ordem equivalente a  $n$  equações de segunda ordem, como neste estudo é considerado o movimento unidimensional tem-se  $n = 1$ . No caso da equação de movimento (18) é possível transformá-la em duas equações de primeira ordem através da introdução das equações de movimento de Hamilton.

$$\frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{dR}{dt} = \frac{p_r}{M_r} \quad (19)$$

$$\frac{\partial H}{\partial R} = \frac{dp_r}{dt} = \left( - \frac{dV_{MR}}{dR} - \frac{\partial V_p}{\partial R} \right) \quad (20)$$

Desta forma, as soluções das duas equações acima contemplam toda a dinâmica do sistema.

### 3.4 Adimensionalização

Como foi explicado na secção 2, todas as equações de movimento deste trabalho são resolvidas de forma numérica, desta forma, visando a otimização deste processo é possível reduzir a quantidade de parâmetros do problema transformando as variáveis dinâmicas  $(R, p_r, t)$  em variáveis adimensionais  $(x, p, \tau)$  gerando novos potenciais e equações de movimento adimensionais, para isso utiliza-se as seguintes fórmulas de transformações

$$x = \alpha(R - R_e) \quad (21)$$

$$x_e = \alpha R_e \quad (22)$$

$$\tau = \Omega_0 t \quad (23)$$

$$\omega = \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (24)$$

$$\xi = \frac{B}{\alpha^4} \quad (25)$$

$$A_k = \frac{C_0}{2D_e} \quad (26)$$

$$p = \frac{p_r}{\sqrt{2D_e M_r}} \quad (27)$$

Para adimensionalizar inicialmente o potencial de Morse é necessário substituir as equações (21) e (22) na forma do potencial de Morse rugoso (10), a função de Heaviside já é adimensional, assim basta substituir diretamente  $\theta(R - R_i)$  por  $\theta(x - x_i)$  e  $\theta(R_f - R)$  por  $\theta(x_f - x)$  tem-se então a nova forma do potencial

$$V_{MR}(x) = D_e(1 - e^{-x})^2 - D_e + 2D_e A_k \theta(x - x_i) \theta(x_f - x) \cos\left(\frac{x - x_i}{x_f - x_i} \frac{\pi \omega_k}{2}\right) \quad (28)$$

Para a perturbação descrita pelo dipolo linear é preciso definir uma constante de proporcionalidade para o campo elétrico, dada por  $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 q}{2\alpha D_e}$ , substituindo a nova amplitude do campo elétrico e a equações (21), (22), (23) e (24) na equação (16) tem-se

$$V_p(x, \tau) = -q \left(\frac{x - x_e}{\alpha}\right) \varepsilon_0 \frac{2\alpha D_e}{q} \sin(\omega \tau) \quad (29)$$

cancelando os termos equivalentes, tem-se a forma da perturbação adimensional para o dipolo linear

$$V_p(x, \tau) = -2D_e(x - x_e)\varepsilon_0\sin(\omega\tau) \quad (30)$$

E para a perturbação descrita pelo dipolo não linear é necessário definir outra constante de proporcionalidade para a amplitude do campo elétrico  $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 A}{2\alpha D_e}$ , substituindo-a na equação (17), têm-se

$$V_p(t, R, \eta) = -\frac{2\varepsilon_0\alpha D_e}{A}\sin(\Omega t) \cdot \frac{A\sin[\eta\alpha R] \cdot e^{-BR^4}}{\eta\alpha}$$

cancelando os termos equivalentes e aplicando as equações de transformação (21), (22) e (23) os termos passam a ser escrito

$$BR^4 = \xi\alpha^4 \left(\frac{x}{\alpha} + \frac{x_e}{\alpha}\right)^4 = \xi(x + x_e)^4$$

$$\eta\alpha R = \eta\alpha \frac{(x + x_e)}{\alpha}$$

e a perturbação passa a ser escrita como sendo

$$V_p(\tau, x, \eta) = \frac{-2D_e\varepsilon_0\sin(\omega\tau) \cdot \sin[\eta(x + x_e)] \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \quad (31)$$

A partir dos novos potenciais é possível obter as equações de Hamilton na forma adimensional. Para obter a primeira equação de movimento adimensional dada pela fórmula (21) é preciso primeiramente transformar a derivada  $\frac{dR}{dt}$  para  $\frac{dx}{d\tau}$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dR}{dx} \frac{dx}{d\tau} \frac{d\tau}{dt}$$

em seguida é necessário derivar a equação (21) em relação a  $x$  e a equação (23) em relação a  $\tau$  para obter as derivadas correspondentes.

$$\frac{dR}{dx} = \frac{1}{\alpha} \quad (32)$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \Omega_0 \quad (33)$$

Substituindo agora as equações (27), (32) e (33) e a forma da frequência para pequenas oscilações na equação de movimento (19)

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dx \sqrt{2D_e \alpha}}{d\tau \sqrt{M_r \alpha}} = \frac{p \cdot \sqrt{2D_e M_r}}{M_r}$$

se os termos equivalentes forem cancelados tem-se

$$\frac{dx}{d\tau} = p \quad (34)$$

a equação (34) representa a forma adimensionalizada da equação (19)

Para a segunda equação, fórmula (20), o procedimento é análogo, é necessário transformar as derivadas  $\frac{dp_r}{dt}$  para  $\frac{dp}{d\tau}$ ,  $\frac{dV_{MR}(R)}{dR}$  para  $\frac{dV_{MR}(x)}{dx}$  e  $\frac{\partial V_P(\eta, R, t)}{dR}$  para  $\frac{\partial V_P(\eta, x, \tau)}{dx}$ .

$$\left( \frac{dp}{d\tau} \cdot \frac{dp_r}{dp} \cdot \frac{d\tau}{dt} \right) = \frac{dV_{MR}(R)}{dx} \left( \frac{dx}{dR} \right) + \frac{\partial V_P(\eta, R, t)}{\partial x} \left( \frac{\partial x}{\partial R} \right) \quad (35)$$

e derivando a equação (21) em relação a  $R$

$$\frac{dx}{dR} = \alpha \text{ e } \frac{\partial x}{\partial R} = \alpha \quad (36)$$

Isolando  $p_r$  na equação (27) e derivando-a em relação a  $p$  têm-se

$$\frac{dp_r}{dp} = \sqrt{2D_e M_R} \quad (37)$$

substituindo as equações (33), (36) e (37) na equação (35)



$$\Omega_0 \sqrt{2D_e M_r} \left( \frac{dp}{d\tau} \right) = \frac{dV_{MR}(R)}{dx}(\alpha) + \frac{\partial V_p(\eta, R, t)}{\partial x}(\alpha)$$

substituindo agora a forma para a frequência não perturbada (equação (8)) e cancelando os termos equivalentes, a forma adimensional da equação de movimento (20) torna-se

$$\frac{dp}{d\tau} = -\frac{1}{2D_e} \frac{dV_{MR}(R)}{dx} - \frac{1}{2D_e} \frac{\partial V_p(\eta, R, t)}{\partial x} \quad (38)$$

Comparando as equações (20) e (38) é possível notar que existe uma diferença entre os potenciais de Morse e da perturbação antes da adimensionalização e após a transformação da seguinte forma.

$$V_{MR}(R) = \frac{V_{MR}(x)}{2D_e}$$

$$V_p(\eta, R, t) = \frac{V_p(\eta, x, \tau)}{2D_e}$$

Para que a dinâmica do sistema seja preservada após aplicar a transformação de variável de  $(R, t) \rightarrow (x, \tau)$  é necessário que a profundidade do poço de potencial seja  $D_e = 0.5$ , assim, a partícula estará dissociada a partir de  $E > 0$  e terá um movimento de oscilação entre  $E = [-0.5: 0]$ .

### 3.4 Análise do potencial de Morse forçado

O objetivo desta subseção é resolver a equação de movimento na forma adimensional para o potencial de Morse forçado sem a rugosidade, estudar a dinâmica do sistema e ainda apresentar um resultado interessante que surgiu ao longo do desenvolvimento deste trabalho, o estudo se dará para as duas formas de dipolo, o linear e o espacial.

#### 3.4.2 Dipolo linear

A Hamiltoniana do sistema é descrita pela soma do potencial de Morse forçado sem a rugosidade e do termo perturbativo - respectivamente as equações (28) para  $(A_k = 0)$  e (30) - e pela energia cinética.

$$H(p, x, \tau) = D_e p^2 + D_e(e^{-2x} - 2e^{-x}) - 2D_e(x - x_e)\varepsilon_0 \sin(\omega\tau) \quad (39)$$

As equações de movimento são dadas pelas fórmulas (34) e (38), em que as derivadas do potencial e da perturbação são.

$$\frac{dV_{MORSE}(x)}{dx} = -2D_e(e^{-2x} - e^{-x})$$

$$\frac{\partial V_p(x, \tau)}{\partial x} = -2D_e\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)$$

e as equações de Hamilton são escritas

$$\frac{dx}{d\tau} = p$$

$$\frac{dp}{d\tau} = (e^{-2x} - e^{-x}) + \varepsilon_0 \sin(\omega\tau)$$

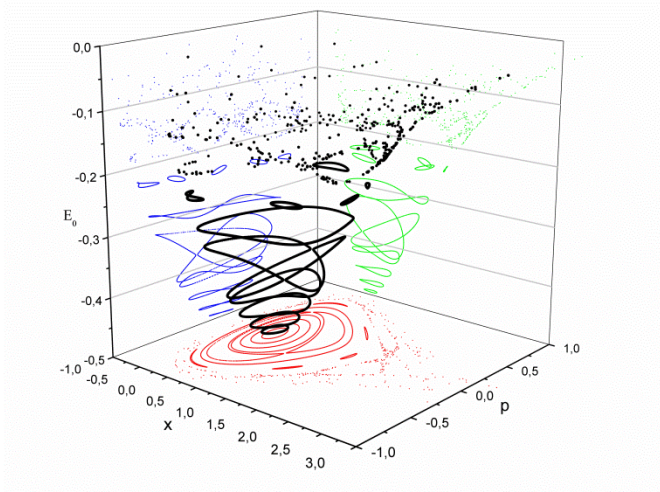
Essas equações são resolvidas numericamente e a solução demonstra toda a dinâmica do sistema, para resolvê-las são utilizados nove pares de condições iniciais distribuídas em  $x = 0$  e  $p = [0:0.9]$  com  $\Delta p = 0.1$ , o tempo de iteração entre o campo do laser e da molécula é de  $\tau = 62000$  com passo de  $\Delta\tau = 0.01$ .

A equação (39) possui a variável adimensional  $\tau$  fazendo o papel do tempo, desta forma o par de coordenadas  $(x, p)$  corresponde a um grau de liberdade e o termo  $\tau$  corresponde a meio grau de liberdade, assim, diz-se que este sistema possui um grau e meio de liberdade, portanto para visualizar a dinâmica é necessário fixar uma das coordenadas e construir a seção de Poincaré, neste estudo fixou-se a coordenada  $\tau$ .

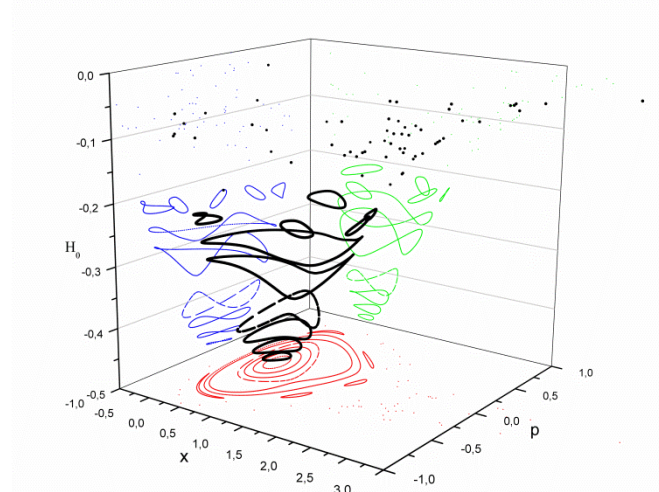
A seção de Poincaré em todo o trabalho foi gerada da seguinte forma, toda vez que o termo  $\sin(\omega\tau)$  completa um período ao longo da evolução temporal os valores da posição e do momento são armazenados, desta forma é possível estudar a dinâmica do sistema visualizando o comportamento da molécula sempre que ela passa por uma mesma seção transversal, desta forma, quando as variáveis são coletadas a energia do sistema neste ponto será equivalente a energia do sistema não perturbado ( $E_0$ ), pois a perturbação será nula.

Variando levemente a perturbação no sistema é possível visualizar a dinâmica do sistema de um modo mais amplo através da construção da secção de Poincaré em função da energia não perturbada, este tipo de gráfico será denominado *cube de energia* e foi construído utilizando o programa computacional Origins.

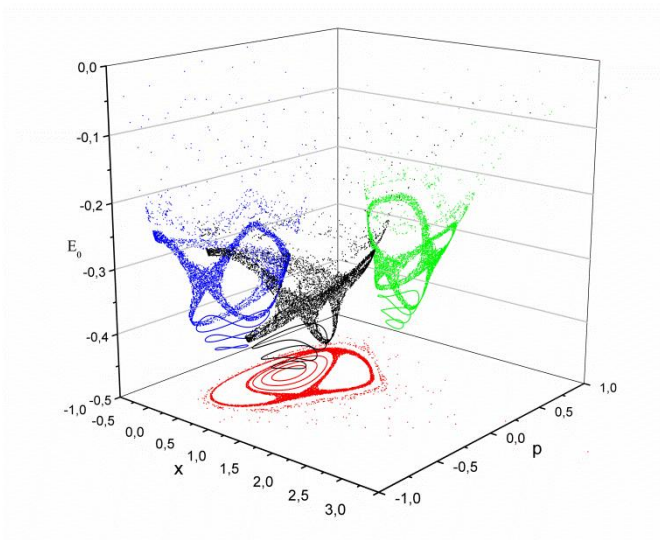
(a)



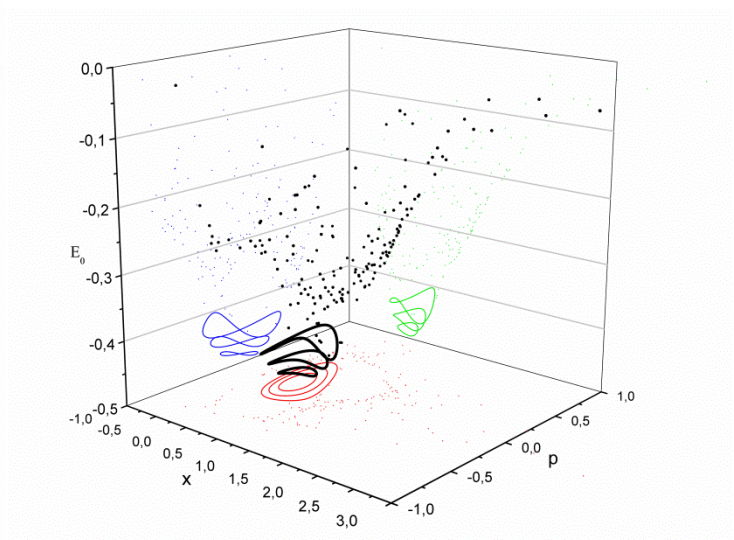
(b)

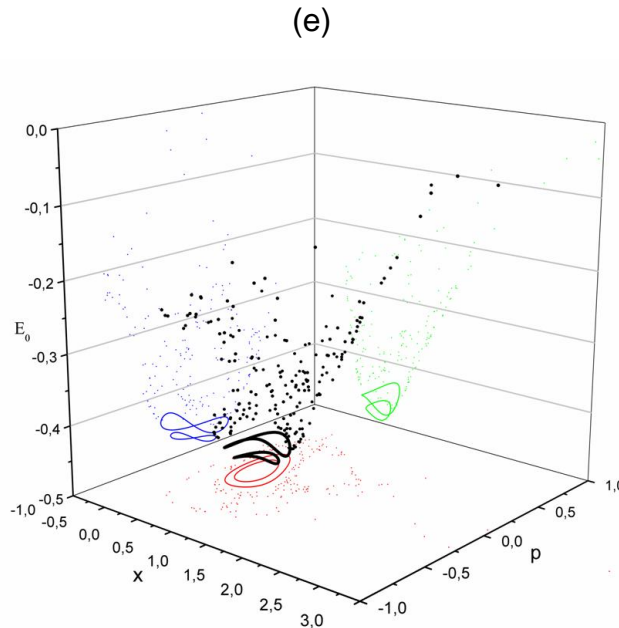


(c)



(d)





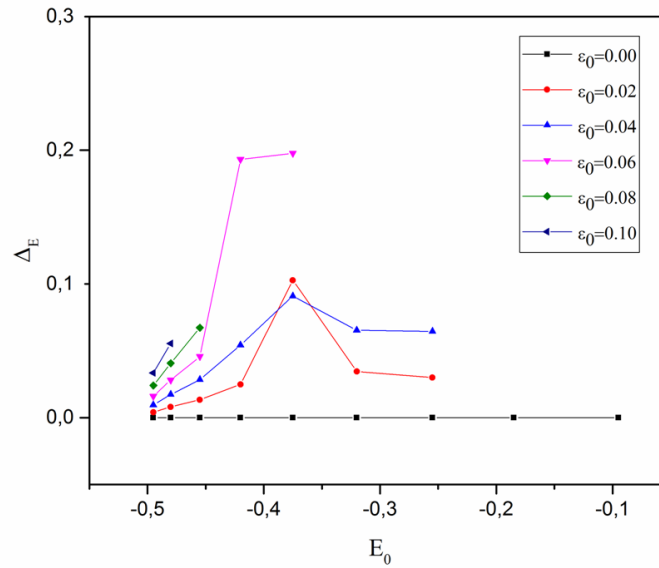
**Figura 10** – Gráficos dos cubos de energia para os parâmetros para  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $x_e = 0$ ,  $M_r = 1$ . Para (a)  $\varepsilon_0 = 0.02$ , (b)  $\varepsilon_0 = 0.04$ , (c)  $\varepsilon_0 = 0.06$ , (d)  $\varepsilon_0 = 0.08$  e (e)  $\varepsilon_0 = 0.10$ .

É possível ver que os toros são inclinados ao aplicar a perturbação do campo elétrico, tomando a Figura 10 - (b), a trajetória localizada em  $E_0 = -0.29$  experimenta ao longo do movimento energia mínima em torno de  $E = -0.32$  e máxima em  $E = -0.27$  (para facilitar o entendimento basta observar a projeção da Figura em azul dada pelo plano  $(p, E_0)$ ), este tipo de comportamento é visto em todos os toros presentes no espaço de fases, inclusive nas lhas de ressonância, além disso, aumentar a amplitude do campo elétrico no regime de baixa frequência resulta em uma quebra dos toros mais externos.

Uma questão que emerge naturalmente desta análise é: Qual(is) parâmetro(s) do campo elétrico é(são) responsável(is) por esta inclinação.

Para tentar responder esta pergunta é necessário entender o que a variação de cada parâmetro provoca na dinâmica do sistema.

Antes da aplicação da perturbação os toros do espaço de fases não estavam inclinados, pois a energia era uma constante de movimento, a ideia é perturbar o sistema com diferentes amplitudes do campo elétrico e tomar a energia máxima e mínima que a partícula experimenta ao longo de cada trajetória e obter com a subtração das mesmas a inclinação  $\Delta_e$  do toro em função da energia do toro não perturbado  $E_0$ , tem-se assim o seguinte gráfico para a inclinação do espaço de fases.

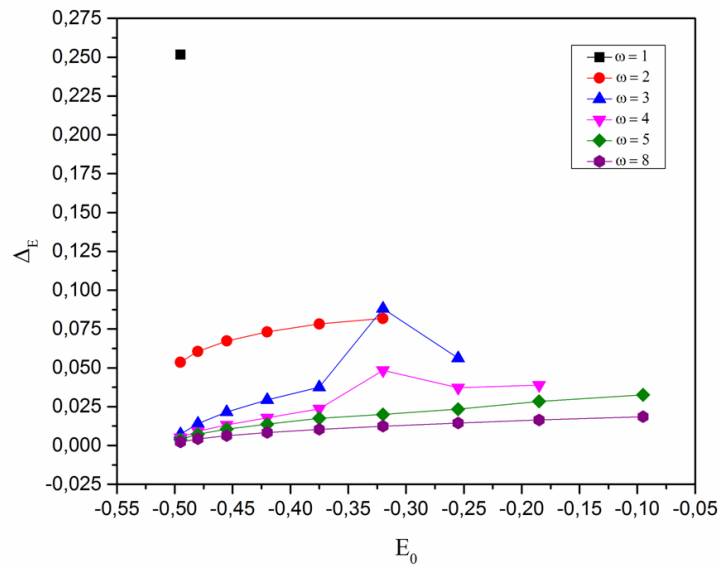


**Figura 11** – Gráfico da inclinação versus a energia não perturbada para os parâmetros  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $q = 1$ .

Cada ponto do gráfico acima representa um toro do espaço de fase, por exemplo, para  $\epsilon_0 = 0$  há nove pontos no gráfico (linha preta), assim todas as condições iniciais estão presentes e não possuem inclinação, pois  $\Delta_e = 0$ , já para  $\epsilon_0 = 0.08$  existem apenas três toros (linha verde) com inclinações diferentes de zero.

A análise da Figura 11 revela que o aumento da amplitude do campo elétrico provoca uma inclinação maior das trajetórias, isso pode ser visto assim, se tomarmos um toro específico, em torno de  $E_0 = -0.42$ , para  $\epsilon_0 = 0.04$  a inclinação é de  $\Delta_e = 0.05$ , mas para  $\epsilon_0 = 0.06$  a inclinação é de  $\Delta_e = 0.2$ . Além disso, os toros mais externos, os que estão mais próximos de energias positivas vão se quebrando, para a  $E_0 = -0.32$  há três toros e para  $E_0 = -0.19$  há um toro.

A mesma análise é feita agora, porém, mantendo-se a amplitude do campo elétrico constante e variando a frequência lentamente com o objetivo de calcular a inclinação de todos os toros do sistema.

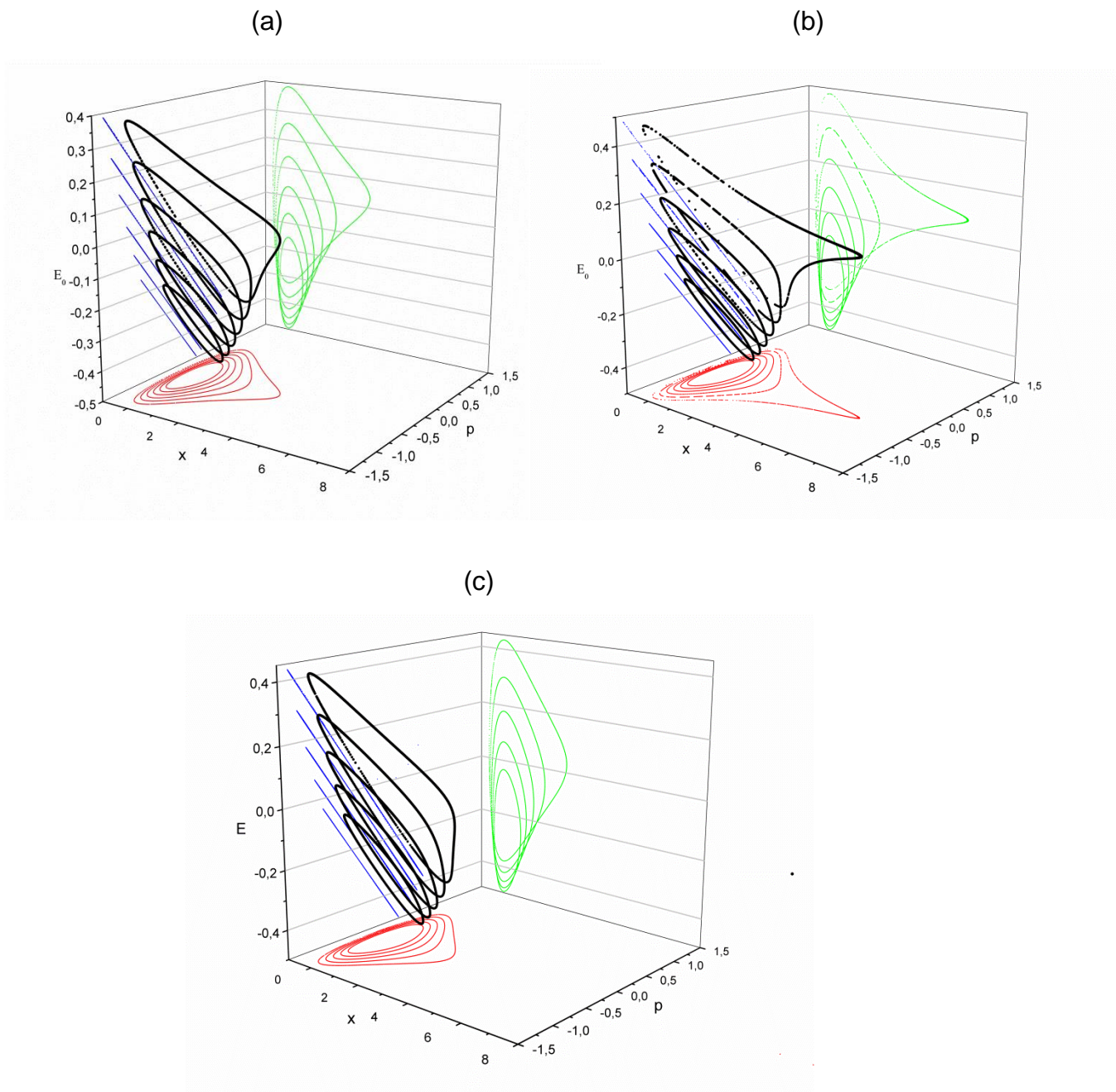


**Figura 12** – Gráfico da inclinação versus a energia não perturbada para os parâmetros  $D_e = 0.5$ ,  $\varepsilon_0 = 0.08$ ,  $q = 1$ .

O aumento da frequência do campo elétrico provoca um crescimento do número de *toros* no espaço de fase, por exemplo, para  $\omega = 1$  há um *toro*, para  $\omega = 8$  há nove *toros*, ou seja, todas as nove condições iniciais estão presentes. Nota-se também que a inclinação dos *toros* tende a cair com o aumento da frequência, porém não chega à zero.

Com base nos resultados obtidos é plausível argumentar sobre a possibilidade de preparar o sistema de modo a obter trajetórias em um regime de alta frequência e alta amplitude que se possua uma inclinação capaz de ultrapassar a energia da separatriz (órbita do cubo de energia que delimita os movimentos de libração e rotação do sistema, ou seja, região de transição entre energias negativas e positivas) do sistema e manter-se estável. Para sustentar este fato é necessário analisar a dinâmica do sistema para grandes valores dos parâmetros do campo elétrico.





**Figura 13** – Gráficos dos cubos de energia para os parâmetros para  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = 15$ ,  $x_e = 0$ ,  $M_r = 1$ . Para (a)  $\varepsilon_0 = 6.0$ , (b)  $\varepsilon_0 = 6.5$ , (c)  $\varepsilon_0 = 7.0$ .

Para a Figura 13 - (a) há apenas seis *toros* pois os mais externos se quebraram, porém a inclinação dos *toros* foi suficiente para que fosse ultrapassada a região de transição de energia e manteve-se estável devido ao fato da frequência ser alta, neste caso, é possível notar olhando o plano  $(p, E_0)$  (curvas em azul) que os quatro toros externos possuem regiões de energia negativa e positiva, desta forma, uma condição

inicial que esteja sob uma destas trajetórias irá transitar entre as regiões porém sem dissociar.

Este resultado mostra, portanto que partículas que possuem energia maior que zero não estão necessariamente dissociadas, mas podem experimentar regiões de energia positiva e retornar em seguida para energia negativa, a mesma análise é feita agora para a outra forma de dipolo.

### 3.4.3 Dipolo não linear

Para o dipolo espacial a Hamiltoniana do sistema é descrita novamente pela soma do potencial de Morse forçado sem a rugosidade e do termo perturbativo - respectivamente as equações (28) para ( $A_k = 0$ ) e (31) - e pela energia cinética.

$$H(\eta, x, \tau) = D_e p^2 + D_e (e^{-2x} - 2e^{-x}) - \frac{2D_e \varepsilon_0 \sin(\omega \tau) \cdot \sin[\eta(x + x_e)] \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta}$$

E as equações de movimento são novamente dadas pelas fórmulas (34) e (38), em que as derivadas do potencial e da perturbação são.

$$\frac{dV_{MORSE}(x)}{dx} = -2D_e (e^{-2x} - e^{-x}) \quad (40)$$

$$\frac{\partial V_p(\eta, x, \tau)}{\partial x} = -2D_e \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega \cdot \tau) \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \cdot [\eta \cdot \cos[\eta(x + x_e)] - 4 \cdot \xi(x + x_e)^3 \sin[\eta(x + x_e)]] \quad (41)$$

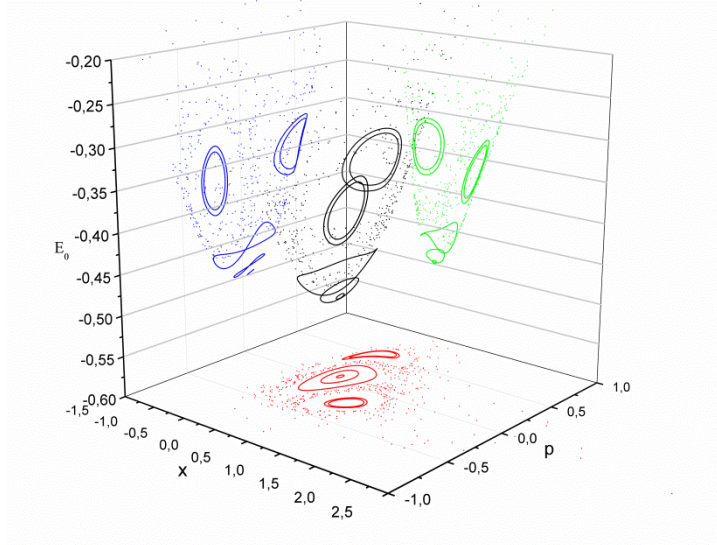
e as equações de Hamilton

$$\frac{dx}{d\tau} = p$$

$$\frac{dp}{d\tau} = (e^{-2x} - e^{-x}) + \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega \cdot \tau) \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \cdot [\eta \cdot \cos[\eta(x + x_e)] - 4 \cdot \xi(x + x_e)^3 \sin[\eta(x + x_e)]]$$

Mantendo as mesmas condições iniciais e os parâmetros da subseção anterior é possível estudar a dinâmica para uma pequena perturbação é possível analisar a dinâmica do sistema para o dipolo espacial.

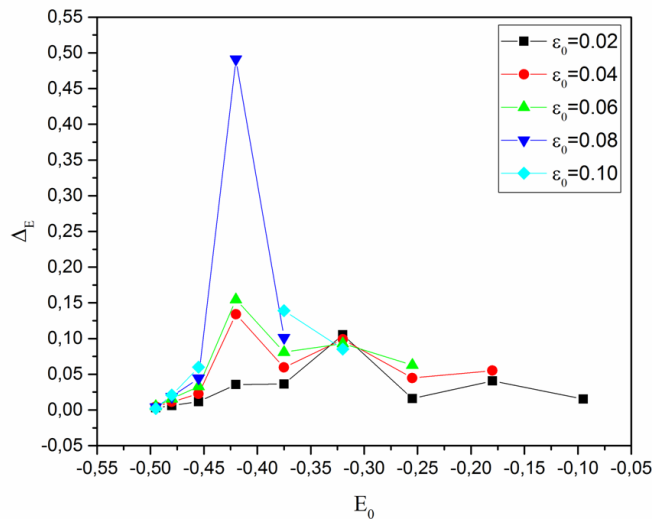




**Figura 14** – Gráfico do cubo de energia para os parâmetros para  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $x_e = 0$ ,  $M_r = 1$ ,  $\epsilon_0 = 0.08$ .

O mesmo comportamento de inclinação das trajetórias também é observado, desta forma, é possível fazer a mesma análise sobre a inclinação de cada toro em relação ao sistema não perturbado.

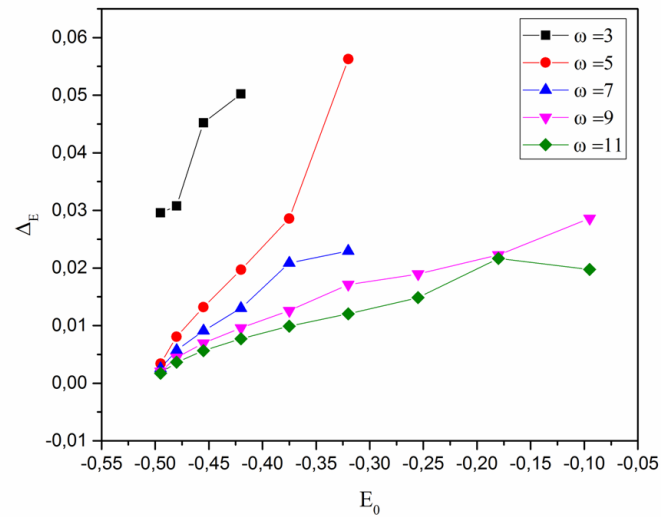
Analisando primeiramente a inclinação tem-se



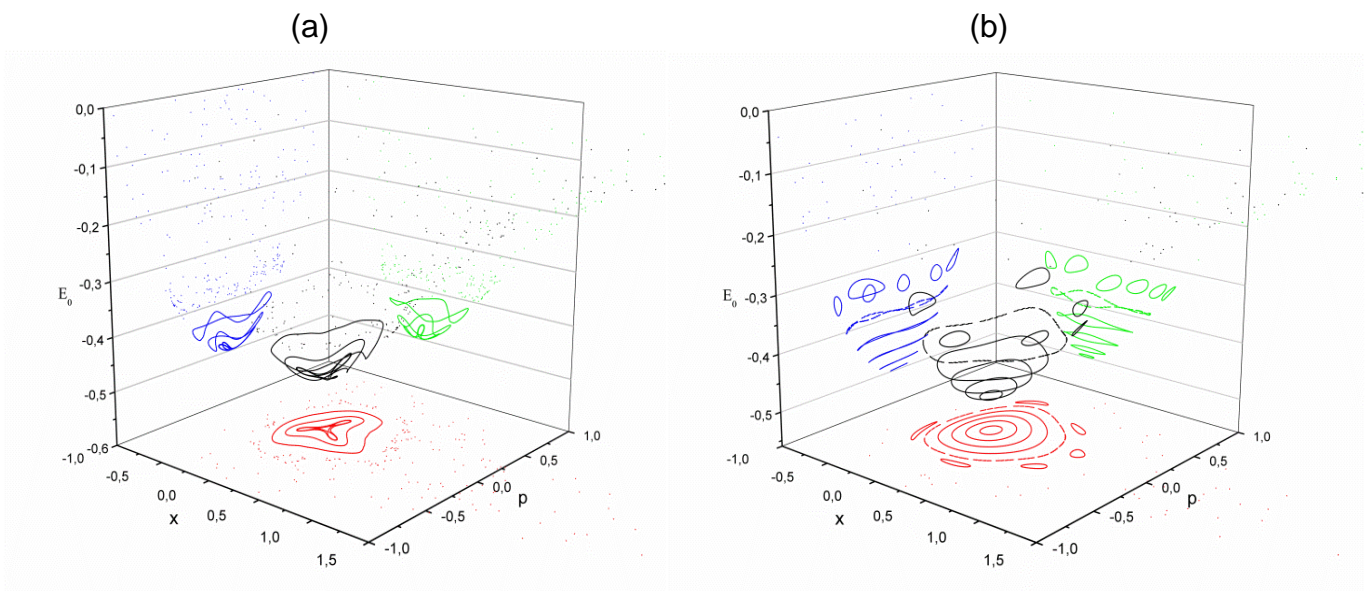
**Figura 15** – Gráfico da inclinação fase versus a energia não perturbada para os parâmetros  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $M_r = 1$ ,  $x_e = 0$ .

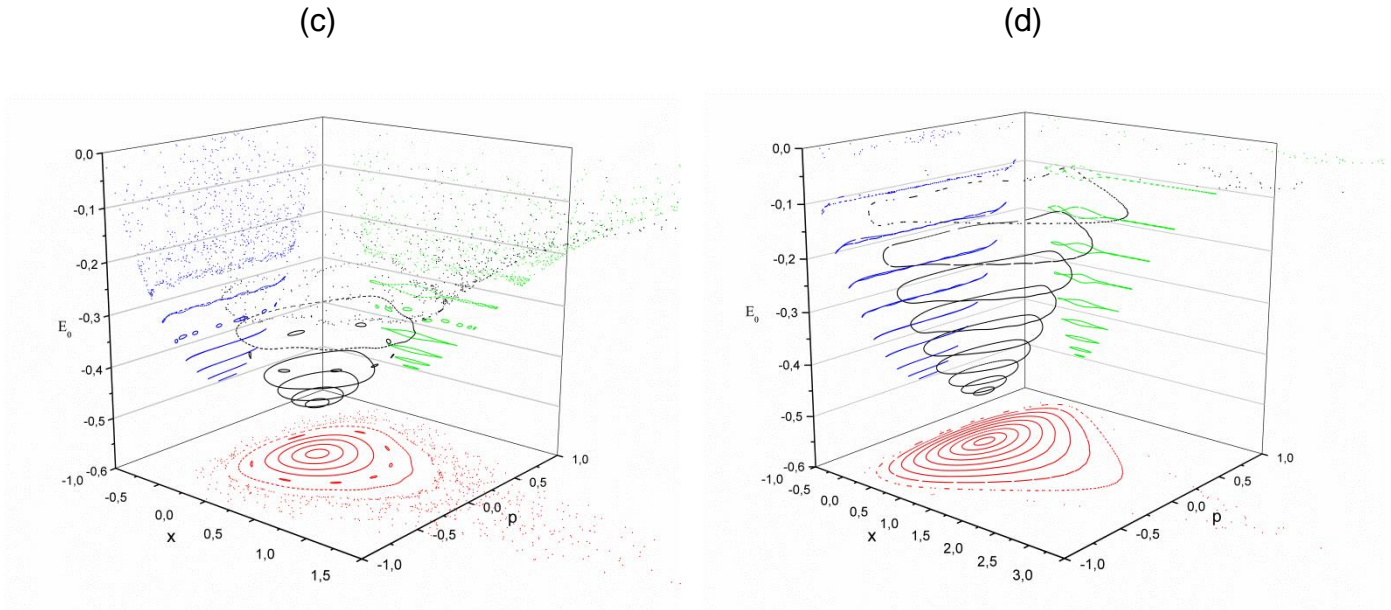
Assim como aconteceu para o dipolo anterior, neste caso também se constata que o aumento da amplitude do campo elétrico leva ao aumento da inclinação do espaço de fases.

Agora a frequência do campo elétrico é variada e a amplitude permanece constante em  $\varepsilon_0 = 0.1$ , e os cubos de energia para cada valor de frequência são mostrados em seguida.



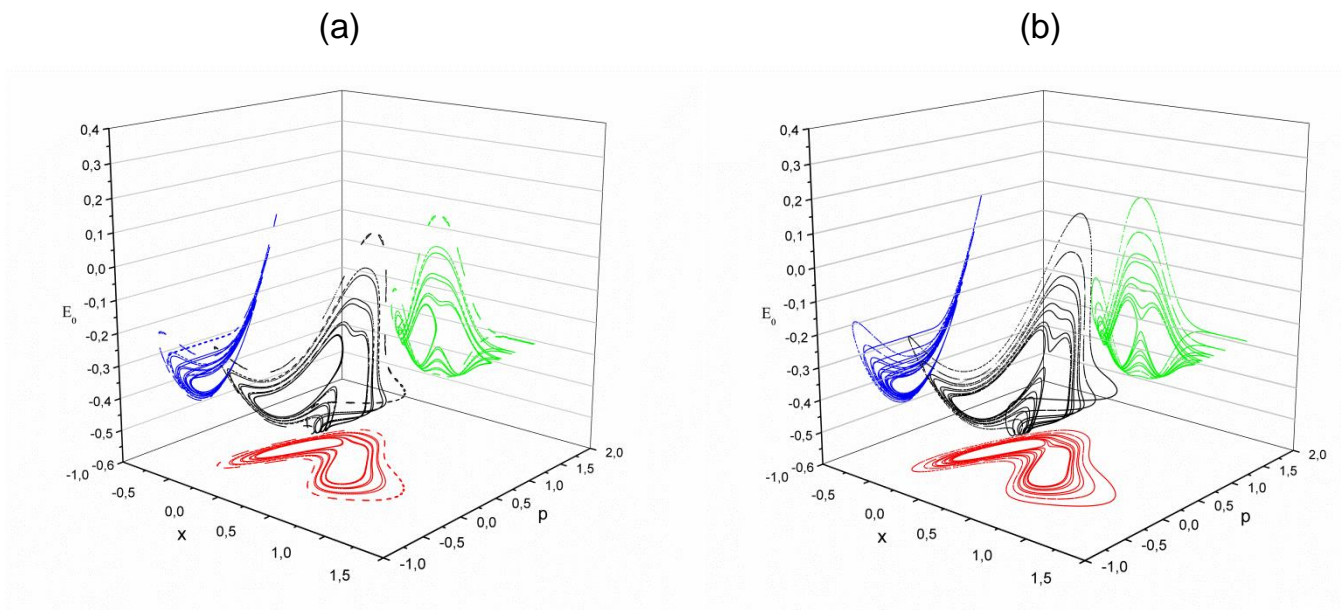
**Figura 16** – Gráfico da inclinação versus a energia não perturbada para os parâmetros  $D_e = 0.5$ ,  $\varepsilon_0 = 0.1$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $M_r = 1$ ,  $x_e = 0$





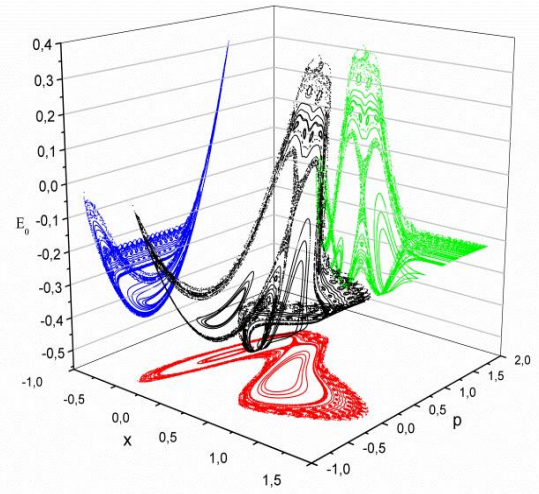
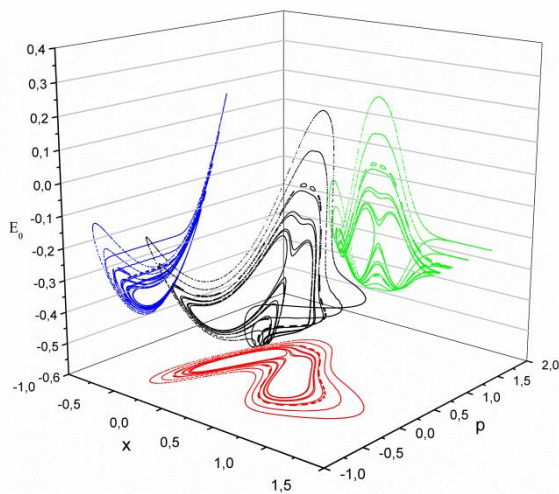
**Figura 17** – Gráficos dos cubos de energia para os parâmetros para  $D_e = 0.5$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ,  $x_e = 0$ ,  $M_r = 1$ . Para (a)  $\omega = 3$ , (b)  $\omega = 5$ , (c)  $\omega = 7$  e (d)  $\omega = 9$ .

A análise da Figura 17 mostra que com o aumento da frequência as nove condições iniciais são recuperadas, desta forma, como acontecia para o dipolo espacial à frequência possui o papel de controlar a estabilidade das trajetórias, assim é viável novamente estudar o sistema em um regime de alta frequência e alta amplitude.



(c)

(d)



**Figura 18** – Gráficos dos cubos de energia para os parâmetros para  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = 20$ ,  $x_e = 0$ ,  $M_r = 1$ . Para (a)  $\varepsilon_0 = 11.0$ , (b)  $\varepsilon_0 = 12.0$ , (c)  $\varepsilon_0 = 12.5$  e (d)  $\varepsilon_0 = 16.0$ .

Observando os resultados obtidos é possível concluir que para este momento de dipolo também é possível obter *toros* que transitam entre regiões positivas e negativas do espaço de fases.

Além disso, o momento de dipolo utilizado possui papel relevante na dinâmica do sistema, apesar de não influenciar na criação de toros em regiões de transição este termo produz diferentes dinâmicas em torno da separatriz, por exemplo, para o dipolo linear não foi possível gerar ilhas de ressonância, apenas toros, por outro lado, para o termo com dependência espacial o aparecimento de ilhas é evidente.

Em suma, este estudo mostrou uma rota possível para que uma partícula experimente energia positiva mais sem dissociar, para que esse efeito seja produzido basta controlar os dois parâmetros do campo elétrico de forma que as trajetórias do sistema possuam inclinação necessária para ultrapassar a energia zero e continuem estáveis ao longo do processo.

Este resultado pode ser aplicado de forma interessante visando o controle do processo de fotoassociação molecular no seguinte sentido, dois átomos com energia positiva que colidem com o potencial sem perturbação possuem o movimento natural de continuar dissociada após a interação, porém se um dos lasers do tipo mostrado na Figura 13 gera trajetórias estáveis com energia positiva e negativa deve ser possível criar um pulso de forma a perturbar o sistema rapidamente e manter a molécula associada.



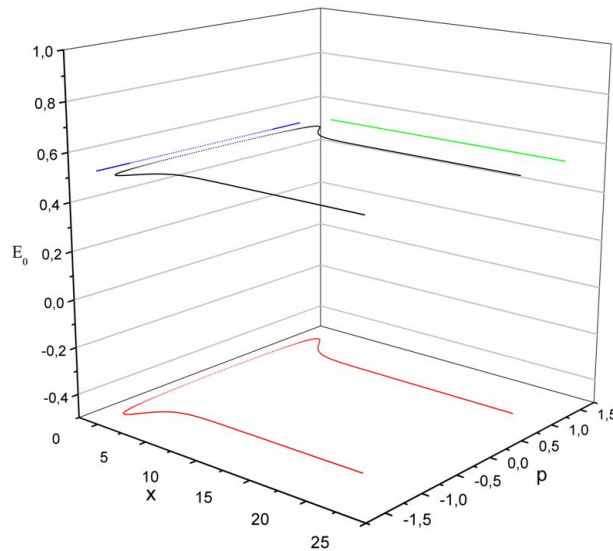
### 3.4.3 Pulso de aprisionamento

Para abordar este assunto toma-se o a perturbação da seguinte forma.

$$V_{pp} = -p(\tau) \cdot \mu(x) \cdot \varepsilon(\tau)$$

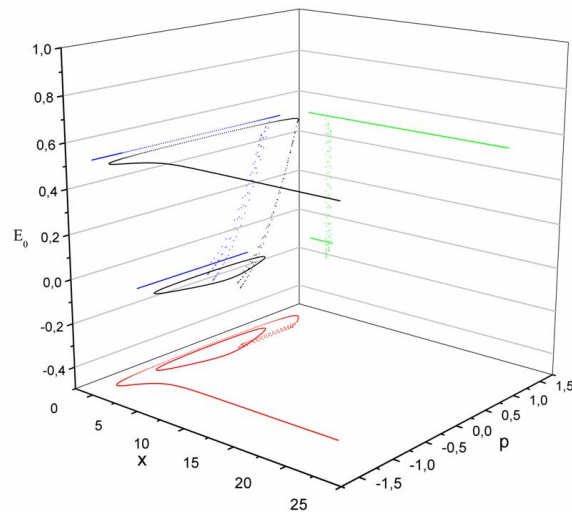
em que  $\mu(x)$  é o dipolo linear,  $\varepsilon(\tau)$  é a forma do campo elétrico dado pela equação 16 e  $p(\tau)$  é conhecida como função pulso, e tem o objetivo de ligar e desligar o laser no tempo determinado, ou seja,  $p(t) = 0$  se  $\tau < \tau_i$ ,  $p(\tau) = 1$  se  $\tau_i < \tau < \tau_f$  e  $p(\tau) = 0$  se  $\tau > \tau_f$ .

Uma primeira análise é feita com apenas uma trajetória com condição inicial dada por  $x = 20$  e  $p = -1$  e o tempo total de iteração é dado por  $\tau = 83$ , o campo elétrico e o potencial tem os seguintes parâmetros  $D_e = 0.5$ ,  $\omega = 15$ ,  $\varepsilon_0 = 7.0$ ,  $q = 1$ ,  $M_r = 1$  o espaço de fase para o campo totalmente desligado é dado por:



**Figura 19** – Gráfico do cubo de energia para uma partícula.

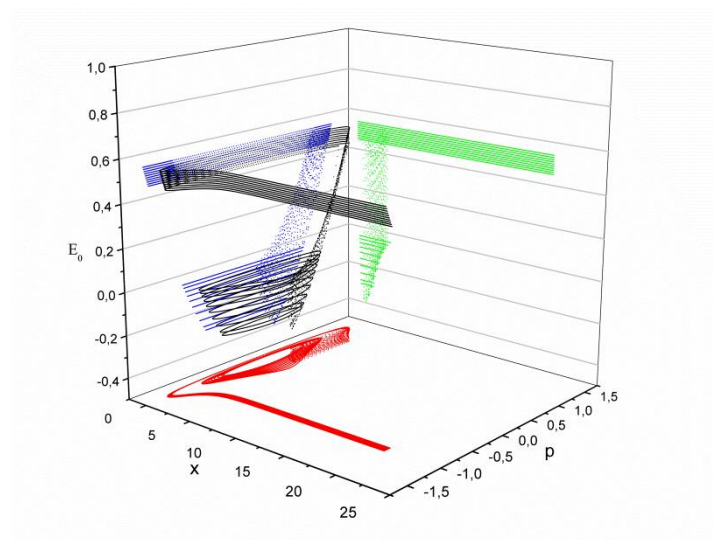
O conjunto de átomos possui momento negativo em  $x = 20$ , colide com o poço de potencial, retorna com momento positivo e continua a evoluir até  $x = \infty$ . Agora, o laser é ligado em  $\tau = 22$  e desligado em  $\tau = 23$ , o espaço de fase é dado então por:



**Figura 20** – Gráfico do cubo de energia.

Neste caso, a partícula que sem a ação do campo elétrico colide com o poço de potencial e continua seu movimento como mostrou a Figura 19, agora com a ação do laser passa a ficar confinada em um toro estável com energia em torno de  $E_0 = -0.18$ .

Agora, é interessante verificar se as trajetórias na vizinhança desta condição inicial também acabam sendo confinadas, para isso, toma-se as seguintes condições iniciais,  $x = 20$  e  $p = [-1.05: -0.95]$  com  $\Delta p = 0.01$ , a seguir mostra-se o espaço de fases para o conjunto.



**Figura 21** – Gráfico do cubo de energia.

As dez condições iniciais são aprisionadas em trajetórias que possuem energias negativas e localizam-se entre  $E_0 = [-0.3: -0.02]$ .

Em suma, a análise dos resultados obtidos até o momento permite afirmar que é possível gerar um pulso específico de laser capaz de fotoassociar um conjunto de trajetórias que colidem com o potencial de Morse quando o campo elétrico é ligado e desligado de forma conveniente.

### 3.5 Análise do potencial de Morse rugoso forçado

O objetivo deste tópico é estudar o sistema com a rugosidade e analisar as alterações que ocorrem na dinâmica com a mudança na forma do potencial, o dipolo utilizado aqui é o espacial, pois como foi mostrado é uma boa aproximação para a molécula heteronuclear.

Para um sistema submetido ao potencial de Morse rugoso forçado sem a presença da dissipação, ou seja,  $\gamma = 0$  a Hamiltoniana do sistema é descrita pela soma do potencial de Morse rugoso e do termo perturbativo - respectivamente as equações (28) e (31) - e pela energia cinética

$$H(\eta, x, \tau) = D_e p^2 + D_e(e^{-2x} - 2e^{-x}) + 2D_e A_k \theta(x - x_i) \theta(x_f - x) \cos\left(\frac{x - x_i}{x_f - x_i} \frac{\omega_k \pi}{2}\right) - \frac{2D_e \sin[\eta(x + x_e)] \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \varepsilon_0 \sin(\omega\tau)$$

As equações de movimento de Hamilton adimensionalizada considerando a rugosidade ( $A_k \neq 0$ ) são descritas novamente por (34) e (38).

$$\frac{dx}{d\tau} = p$$

$$\frac{dp}{d\tau} = -\frac{1}{2D_e} \frac{dV_{MR}(x)}{dx} - \frac{1}{2D_e} \frac{\partial V_p(\eta, x, t)}{\partial x}$$

onde a derivada do potencial perturbativo é descrita pela equação 43 e do potencial de Morse rugoso é:

$$\frac{dV_{MR}(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \left( D_e(1 - e^{-x})^2 - D_e + 2D_e A_k \theta(x - x_i) \theta(x_f - x) \cos\left(\frac{x - x_i}{x_f - x_i} \frac{\pi \omega_k}{2}\right) \right) \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{dV_{MR}(x)}{dx} = & -2D_e(e^{-2x} - e^{-x}) - \frac{2D_e\pi A_k \cdot \omega_k \cdot \theta(x - x_i) \cdot \theta(x_f - x) \cdot \sin\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x - x_i)}{(x_f - x_i)}\right)}{2 \cdot (x_f - x_i)} \\ & + 2D_e A_k \cdot \delta(x - x_i) \cdot \theta(x_f - x) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x - x_i)}{(x_f - x_i)}\right) + 2D_e A_k \cdot \theta(x - x_i) \cdot x_f - x \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x - x_i)}{(x_f - x_i)}\right) \end{aligned} \quad (43)$$

Substituindo as equações (41) e (43) nas equações de movimento de Hamilton e cancelando os termos equivalentes, tem-se:

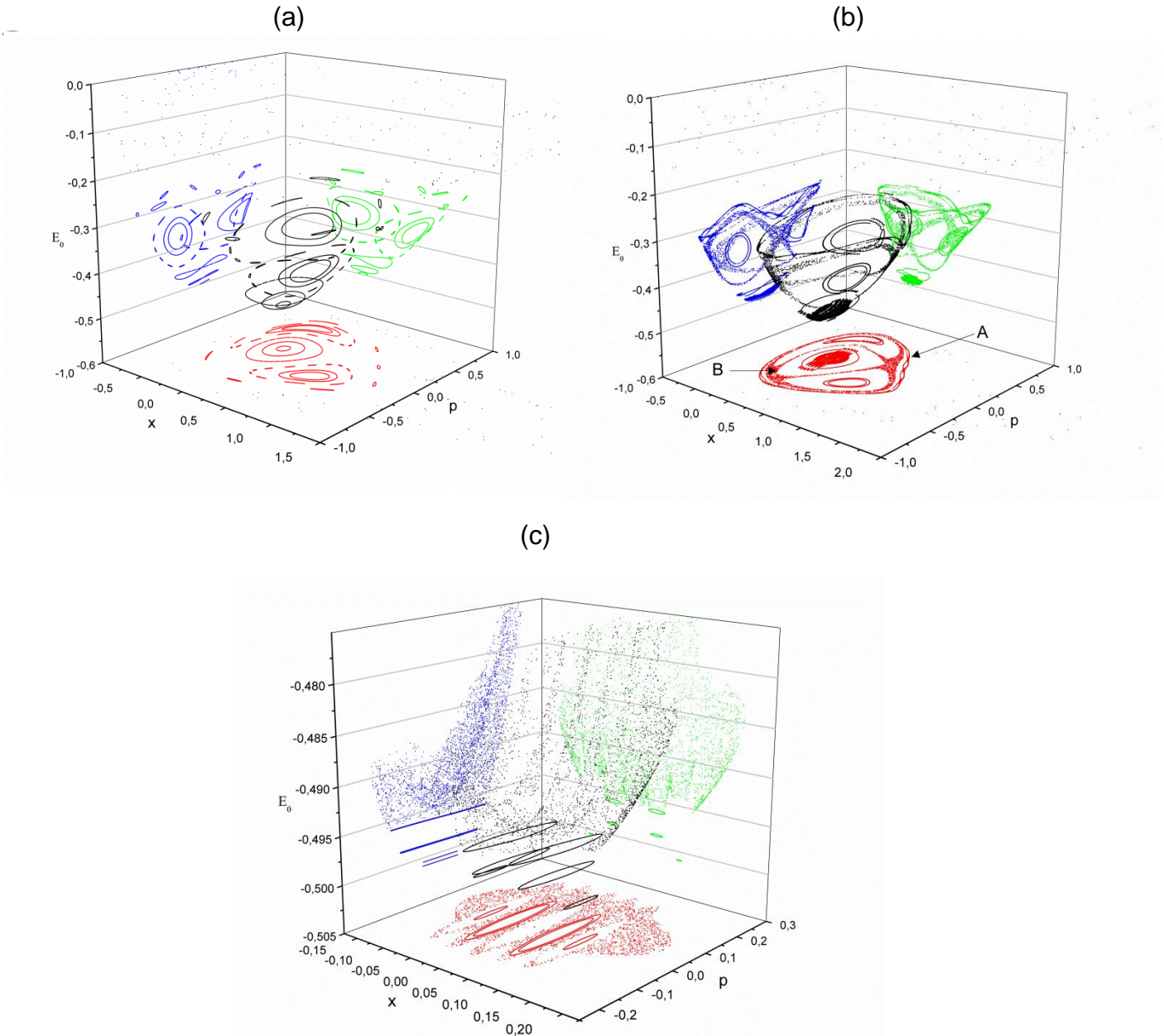
$$\frac{dx}{d\tau} = p$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{d\tau} = & (e^{-2x} - e^{-x}) + \frac{\varepsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \cdot [\eta \cdot \cos[\eta(x + x_e)] - 4 \cdot \xi(x + x_e)^3 \sin[\eta(x + x_e)]] \\ & + \frac{\pi A_k \cdot \omega_k \cdot \theta(x - x_i) \cdot \theta(x_f - x) \cdot \sin\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x - x_i)}{(x_f - x_i)}\right)}{2 \cdot (x_f - x_i)} - A_k \cdot \delta(x - x_i) \cdot \theta(x_f - x) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x - x_i)}{(x_f - x_i)}\right) \\ & - A_k \cdot \theta(x - x_i) \cdot \delta(x_f - x) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x - x_i)}{(x_f - x_i)}\right) \end{aligned}$$

A solução desta equação descreve a dinâmica do sistema através da secção de Poincaré, as condições iniciais utilizadas neste estudo são as mesmas aplicadas na análise do potencial de Morse sem a rugosidade.

É mostrado nas Figuras a seguir o espaço de fase sem ( $A_k = 0$ ) e com a ação ( $A_k \neq 0$ ) da rugosidade respectivamente, e ainda um gráfico em menor escala próximo da vizinhança do mínimo de potencial para que seja possível entender com mais clareza o que ocorre naquela região.



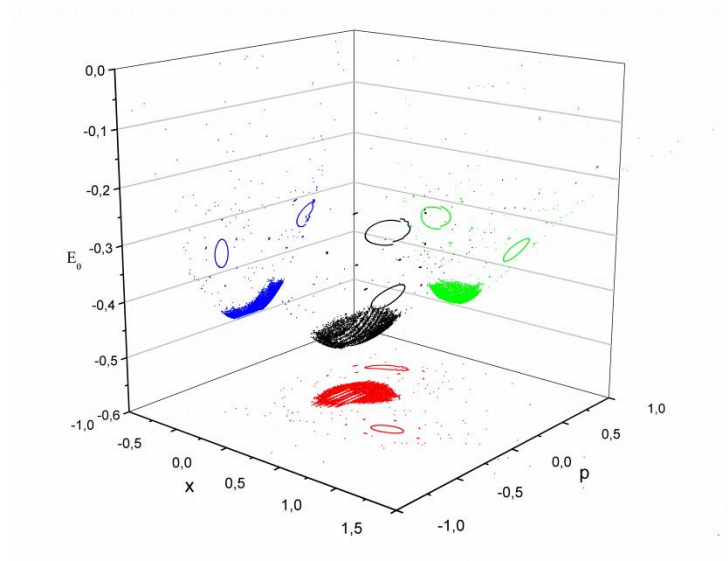


**Figura 22** – Gráficos dos cubos de energia. (a) Espaço de fase sem a rugosidade para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ . (b) Espaço de fase com a rugosidade para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $A_k = 0.005$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ . (c) Redução de escala na vizinhança do mínimo do poço de potencial.

A ação da rugosidade produz alterações no espaço de fase como o surgimento de regiões de estabilidade em torno do ponto de equilíbrio que pode ser visto no gráfico 22 – (c), além disso, em torno dos pontos de equilíbrio é notado o aparecimento de caos, ou seja, a vizinhança do mínimo de potencial que havia apenas de toros estáveis e um ponto de equilíbrio tornou-se uma região caótica possuindo  $n_1$  pontos de equilíbrio que estão relacionados com a frequência  $\omega_k$  da seguinte forma  $n_1 = \frac{\omega_k}{4}$ .

No mais, é possível notar que na presença da rugosidade a partícula pode visitar novas regiões do espaço de fase como é possível verificar no surgimento de um novo colar de ilhas e de uma nova região caótica, representado na Figura 22 – (b) pela letra A e B respectivamente.

Como objetivo de análise do espaço de fase é interessante aumentar levemente a amplitude do campo elétrico, na Figura a seguir mostra-se como fica a dinâmica.



**Figura 23** – Cubo de energia para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.1$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $A_k = 0.005$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

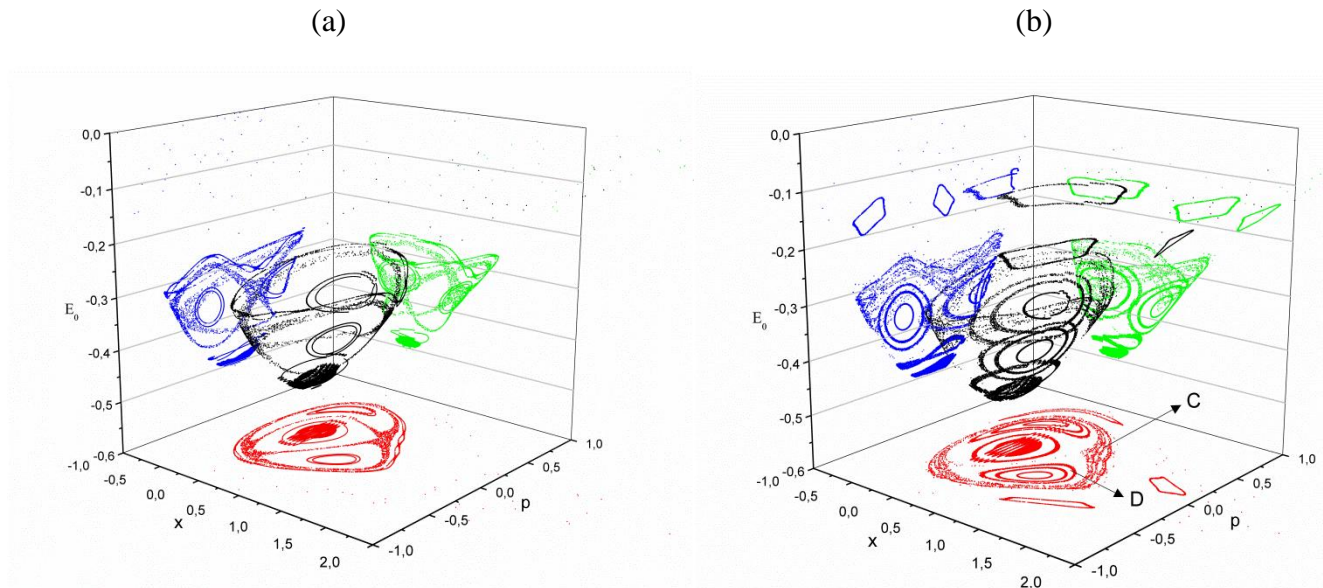
Muitas estruturas foram destruídas com o aumento da perturbação restando apenas um conjunto de ilhas e a vizinhança do mínimo de potencial contendo as regiões de estabilidade criada pela presença da rugosidade

### 3.6 Sistema em ressonância

Todo sistema físico que tem movimento vibratório possui frequências naturais de oscilação que são características intrínsecas e estão associadas a como o sistema é construído, o fenômeno de ressonância ocorre quando um sistema físico é perturbado e recebe energia por meio de excitação de frequência igual a uma de suas frequências naturais de vibração, no caso estudado, o termo perturbativo é não linear, portanto a ressonância que ocorre é dita ressonância não linear.

Neste caso, toda vez que a frequência do campo elétrico for um múltiplo da frequência da rugosidade ocorre à ressonância e desta forma passa a vibrar com amplitudes cada vez maiores.

É interessante comparar o comportamento da dinâmica para a o sistema na ressonância e fora dela, a seguir, mostra-se o cubo de energia para um conjunto específico de parâmetros.



**Figura 24** – Gráficos dos cubos de energia para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $A_k = 0.005$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ . (b) Espaço de fase rugoso na ressonância para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 10\sqrt{3}$ ,  $A_k = 0.005$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

A ressonância produz a quebra de alguns toros gerando uma região de caos local mostrado pela letra D, porém alguns toros ainda permanecem e, além disso, novas regiões do espaço de fase passam a ser visitadas na ressonância.

No caso específico da Figura 24 - (b) mostra-se um local de ilhas de estabilidade indicado pela letra C, a presença dessas ilhas gera um fenômeno conhecido como *stickiness*, no qual trajetórias caóticas são aprisionadas ao redor das ilhas passando a admitir um comportamento aparentemente regular.

### 3.7 Probabilidade de fotodissociação

Mostrou-se com a adição da rugosidade no potencial que a dinâmica do sistema se altera essencialmente na vizinhança do mínimo de potencial, o objetivo agora é analisar o comportamento da probabilidade de fotodissociação do sistema ao variar os parâmetros da rugosidade e também com o sistema em ressonância.

A probabilidade de fotodissociação molecular neste trabalho é definida da seguinte forma, é dado um conjunto de condições iniciais localizada na região de energia negativa do poço de potencial, para cada trajetória a perturbação externa é ligada e evoluída no tempo, ao fim do processo o campo elétrico é desligado e a energia final é armazenada, este procedimento se repete para cada condição inicial.

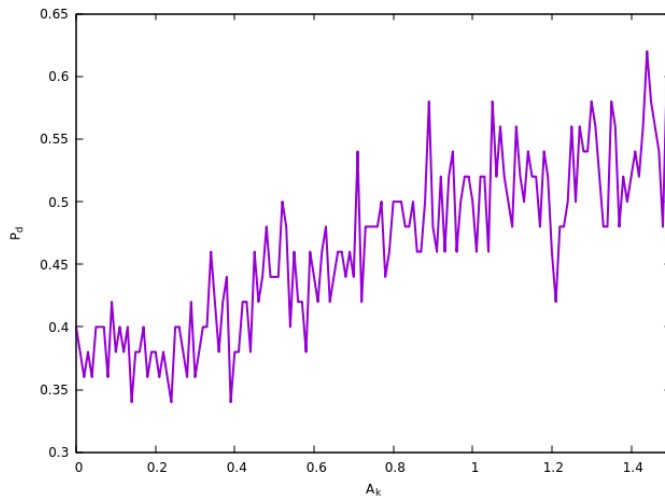
Desta forma a probabilidade é dada pela quantidade de trajetórias que escapam da influência do poço de potencial, ou seja, possuem energia positiva após a ação do campo externo dividido pela quantidade total de condições iniciais

$$P_d = \frac{n}{N} \quad (44)$$

onde  $n$  é o número de trajetórias que escapam do poço após a perturbação e  $N$  o número total de trajetórias.

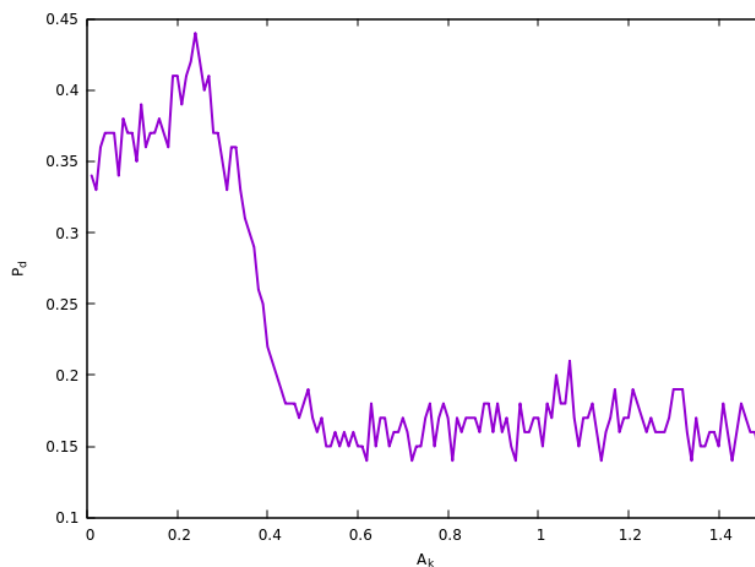
Para calcular a probabilidade de fotodissociação foi utilizado cem condições iniciais distribuídas de forma equidistante dentro do retângulo delimitado por  $x = [0:1]$  e  $p = [-1:1]$ .

Para cada valor da amplitude da rugosidade  $A_k$  é calculada a probabilidade de fotodissociação  $P_d$  mantendo-se todos os outros parâmetros constantes, assim.



**Figura 25** – Gráfico da probabilidade de dissociação versus a amplitude da rugosidade para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

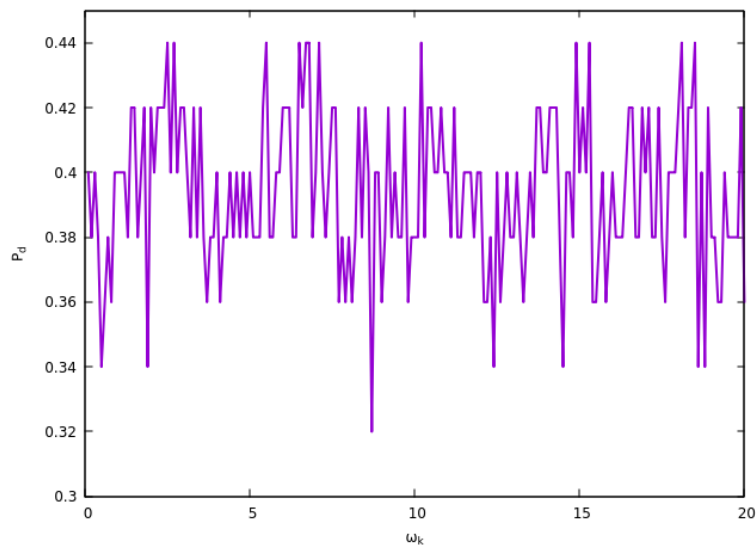
O aumento da amplitude da rugosidade produz um crescimento da probabilidade de fotodissociação. Portanto, ao aumentar a influencia da rugosidade no sistema proposto, para este caso, mais trajetórias passarão a ter energia positiva após a perturbação no sistema. É feita agora uma abordagem para outro valor da frequência da rugosidade com o objetivo de verificar se esse comportamento também ocorre, toma-se então  $\omega_k = 15$ .



**Figura 26** – Gráfico da probabilidade de dissociação versus a amplitude da rugosidade para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 15$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

É possível concluir que ao aumentar a amplitude da rugosidade a probabilidade de fotodissociação diminui, um comportamento oposto ao que foi observado na Figura 25, desta forma é possível afirmar que o aumento da dissociação está vinculado com um ajuste dos dois parâmetros da rugosidade.

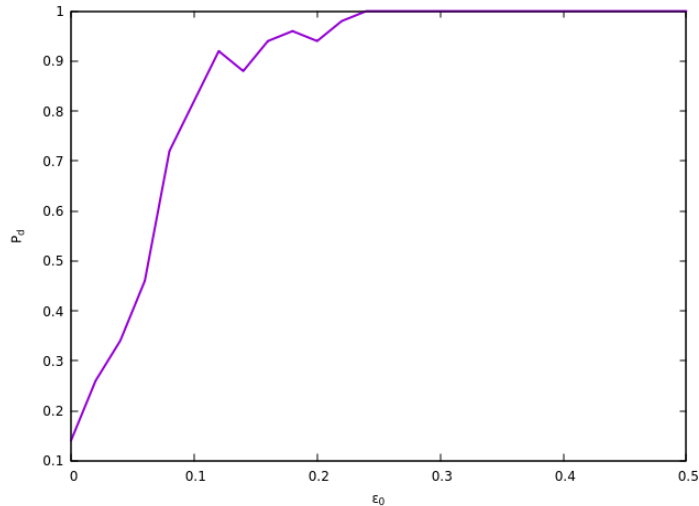
Mostrou-se o aumento da probabilidade de fotodissociação molecular está vinculado a uma combinação dos valores dos parâmetros da rugosidade, assim é interessante agora estudar  $P_d$  para diversos valores de  $\omega_k$ .



**Figura 27** – Gráfico da probabilidade de dissociação versus frequência da rugosidade para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $A_k = 0.005$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

É possível concluir que para os parâmetros utilizados na Figura 27 o aumento da frequência da rugosidade produz um comportamento oscilatório da probabilidade de fotodissociação molecular.

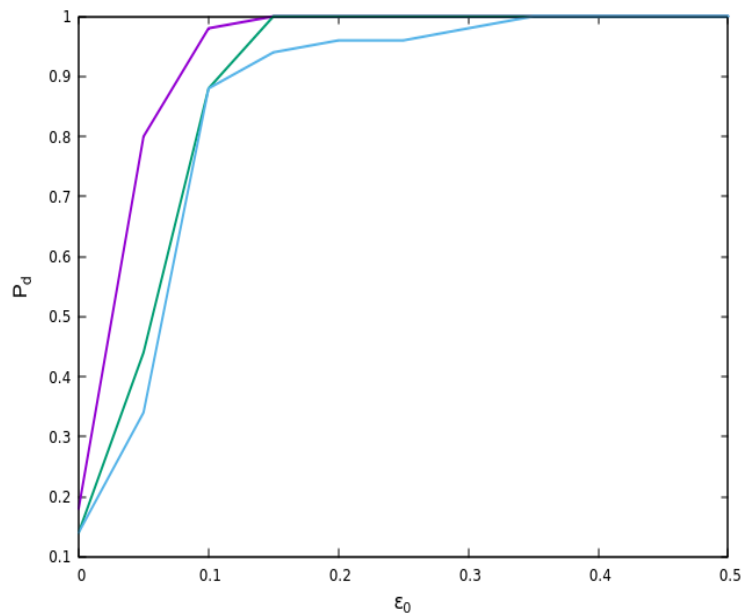
Uma última análise é feita em relação a amplitude do campo elétrico, mantendo agora os parâmetros da rugosidade constante, é mostrado na Figura 28 a variação da probabilidade de fotodissociação ao aumentar  $\varepsilon_0$ .



**Figura 28** – Gráfico da probabilidade de dissociação versus a amplitude do campo elétrico para os parâmetros  $A_k = 0.005$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

Utilizar altas amplitudes do laser produz uma quebra generalizada dos toros restando apenas caos levando o sistema rapidamente ao máximo da fotodissociação.

Observando o resultado sobre a ressonância obtido na subseção 3.6 pode-se avaliar que um sistema nas mesmas condições, mas em ressonância pode produzir uma probabilidade de dissociação diferente, pois há uma grande quebra dos toros devido a energia fornecida ao sistema. Vê-se abaixo uma comparação da probabilidade do sistema na ressonância e fora dela.



**Figura 29** – Gráfico da probabilidade de dissociação versus a amplitude do campo elétrico para os parâmetros  $A_k = 0.005$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20/10\sqrt{3}$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

Na Figura 29 o sistema sem rugosidade é descrito pela linha azul ( $\omega_k = 20$ ) para  $\tau = 100$  e o sistema em ressonância pela linha verde ( $\omega_k = 10\sqrt{3}$ ) para  $\tau = 100$  e violeta para  $\tau = 200$ , utilizar um tempo maior representa manter o laser ligado interagindo por mais tempo.

Quando o sistema está na ressonância ele atinge a máxima dissociação antes do sistema fora da ressonância para um mesmo tempo de interação, tomando  $\varepsilon_0 = 0.2$  a linha verde possui 100% de dissociação molecular e a linha azul ainda não atingiu a dissociação máxima.

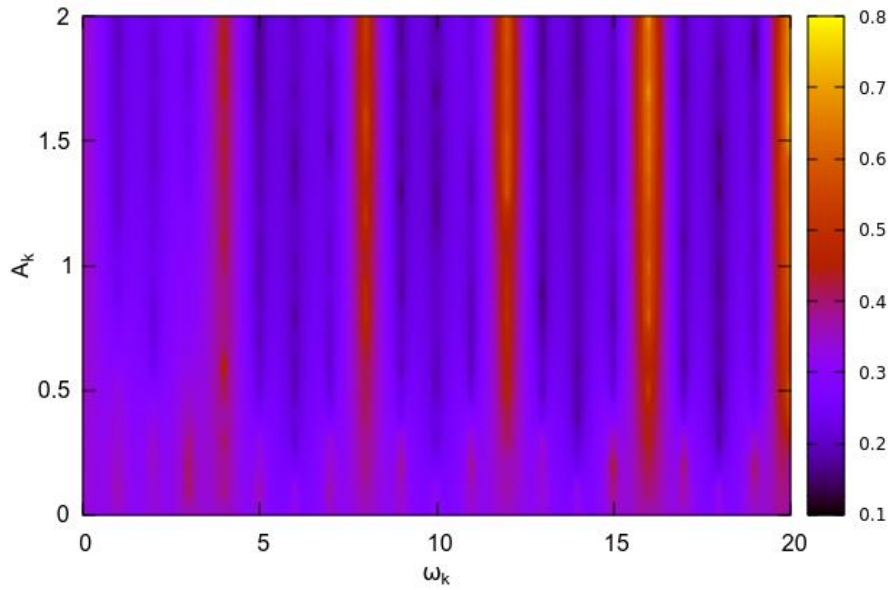
Além disso, um tempo maior de interação entre o sistema e o laser produz um aumento na probabilidade de fotodissociação, tomando  $\varepsilon_0 = 0.1$ , a diferença entre as probabilidades de dissociação das linhas verde e violeta é em torno de 10%, por outro lado, elas atingem o máximo de dissociação molecular para um mesmo valor da amplitude do campo elétrico.

### 3.7.1 Diagrama de probabilidade

Os resultados obtidos mostram que para obter uma alta probabilidade de fotodissociação é necessário fornecer valores específicos para os parâmetros, visando esta otimização é construído um diagrama de probabilidade da seguinte forma, mantendo os parâmetros do campo elétrico constantes é gerada uma grade de valores da amplitude e da frequência da rugosidade, para cada conjunto de parâmetros é calculado a probabilidade de fotodissociação e em seguida projeta-se esse valor no plano dos parâmetros através de uma paleta de cores, onde cores frias representam probabilidades baixas e cores quentes probabilidades altas.

Mantendo-se fixo o valor da frequência do laser igual a  $\omega = \sqrt{3}$  e a amplitude do campo elétrico em  $\varepsilon_0 = 0.05$  tem-se o diagrama de fotodissociação molecular para os parâmetros da rugosidade.





**Figura 30** – Gráfico do diagrama de probabilidade  $\varepsilon_o = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ .

O aumento da amplitude da rugosidade não eleva necessariamente a probabilidade, por exemplo, se for fixado  $\omega_k = 5.0$  e variada a amplitude, entre  $A_k = [0:0.2]$  a probabilidade possui um valor inicial em torno de 0.40 e decai para próximo de 0.10 quando  $A_k = [0.5:2]$ , por outro lado, fixando agora  $\omega_k = 4.0$  a probabilidade mantém-se praticamente constante em 0.50.

Nota-se que valores específicos da frequência da rugosidade levam a uma alta probabilidade de fotodissociação, isso se dá pela presença do cosseno no termo rugoso do potencial  $\cos\left(\frac{x-x_i}{x_f-x_i} \frac{\pi\omega_k}{2}\right)$  pois possui valores máximos sempre que  $\omega_k$  for um múltiplo de quatro, ou seja, sempre que o número de pontos de equilíbrio  $n_1$  for um inteiro.

Portanto, é possível controlar apenas os parâmetros da rugosidade para obter melhores probabilidades de fotodissociação molecular.

#### 4 POTENCIAL DE MORSE RUGOSO DISSIPATIVO

O objetivo desta seção é analisar a dinâmica do sistema próxima do ponto de equilíbrio quando a dissipação está presente, onde a rugosidade está presente, teoricamente, espera-se que os pontos de equilíbrio produzidos pela presença da rugosidade tornem-se atratores.

A força dissipativa é definida como

$$F_d = -\lambda \frac{dR}{dt} \quad (45)$$

onde  $\lambda$  é o parâmetro de controle e  $\frac{dR}{dt}$  é a velocidade da partícula, como o próprio nome diz, a força dissipativa retira energia do sistema produzindo atratores.

Ao introduzir a dissipação em qualquer sistema físico a solução não pode ser encontrada a partir da teoria de Hamilton, ou seja, já não existe mais uma função Hamiltoniana para o sistema, porém, como a equação de movimento é conhecida, basta apenas introduzir a dissipação diretamente na equação de Newton, assim:

$$M_r \frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{dV_{MR}(R)}{dR} + \frac{\partial V_p(\eta, R, t)}{\partial R} - \lambda \frac{dR}{dt}$$

Para resolver a equação de movimento é necessário transformá-la em variáveis adimensionais, para isso altera-se primeiramente a equação de movimento da variável  $R$  para  $x$  assim.

$$M_r \frac{d}{dt} \left( \frac{dR}{dt} \right) = \frac{dV_{MR}(R)}{dx} \left( \frac{dx}{dR} \right) + \frac{\partial V_p(\eta, R, t)}{\partial x} \left( \frac{\partial x}{\partial R} \right) - \lambda \frac{dR}{dx} \left( \frac{dx}{dt} \right)$$

derivando a variável  $R$  em relação ao tempo e passando para  $x$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dR}{dx} \frac{dx}{dt}$$

utilizando a equação (32) e (36) tem-se a equação de movimento na variável  $x$

$$\frac{M_r}{\alpha} \frac{d^2 x}{dt^2} = \alpha \frac{dV_{MR}(x)}{dx} + \alpha \frac{\partial V_p(\eta, x, \tau)}{\partial x} - \frac{\lambda}{\alpha} \frac{dx}{dt}$$

agora é necessário aplicar uma transformação de variável de  $t$  para  $\tau$ , desta forma a equação anterior fica

$$\frac{M_r}{\alpha} \frac{d^2 x}{d\tau^2} \left( \frac{d^2 \tau}{dt^2} \right) = \alpha \frac{dV_{MR}(x)}{dx} + \alpha \frac{\partial V_p(\eta, x, \tau)}{\partial x} - \frac{\lambda}{\alpha} \frac{dx}{dt}$$

utilizando a equação (35) tem-se:

$$\frac{d^2 \tau}{dt^2} = \frac{d\tau}{dt} \frac{d\tau}{dt} = \Omega_0^2 \rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} = \Omega_0^2 \frac{d^2 x}{d\tau^2}$$

e após a substituição, a equação de movimento adimensionalizada é dada por:

$$\frac{M_r}{\alpha} \Omega_0^2 \frac{d^2 x}{d\tau^2} = \alpha \frac{dV_{MORSE}}{dx} + \alpha \frac{\partial V_p}{\partial x} - \frac{\lambda \Omega_0}{\alpha} \frac{dx}{d\tau}$$

Multiplicando ambos os lados por  $\frac{\alpha}{M_r \Omega_0}$

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} = \frac{\alpha^2}{M_r \Omega_0^2} \frac{dV_{MR}(x)}{dx} + \frac{\alpha^2}{M_r \Omega_0^2} \frac{\partial V_p(\eta, x, \tau)}{\partial x} - \frac{\lambda}{M_r \Omega_0} \frac{dx}{d\tau}$$

é necessário introduzir um nova variável adimensional para o parâmetro de controle de dissipação dada por:

$$\gamma = \frac{\lambda}{M_r \Omega_0} \quad (46)$$

substituindo agora a forma de  $\Omega_0$  dada por (8) e a equação (48), a equação de movimento pode finalmente ser escrita em variáveis adimensionais por:

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} = \frac{-d}{dx} \left( \frac{V_{MR}(x)}{2D_e} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{V_p(x, \tau)}{2D_e} \right) - \gamma \frac{dx}{d\tau} \quad (47)$$

Uma forma de resolver uma equação de segunda ordem é transformá-la em duas equações de primeira ordem através de uma mudança de variável

$$\dot{R} = \frac{dx}{d\tau} = p$$

considerando a mudança de variável, a equação (47) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{-d}{dx} \left( \frac{V_{MR}(x)}{2D_e} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{V_p(x, \tau)}{2D_e} \right) - \gamma \frac{dx}{d\tau}$$

o que resulta nas seguintes equações diferenciais de primeira ordem para o movimento

$$\frac{dx}{d\tau} = p \quad (48)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{-d}{dx} \left( \frac{V_{MR}(x)}{2D_e} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{V_p(x, \tau)}{2D_e} \right) - \gamma \frac{dx}{d\tau} \quad (49)$$

Tomando a derivada do potencial de Morse rugoso (equação 43) e a derivada do termo perturbativo (equação 41) e substituindo-as nas equações de movimento acima têm-se:

$$\frac{dx}{d\tau} = p$$

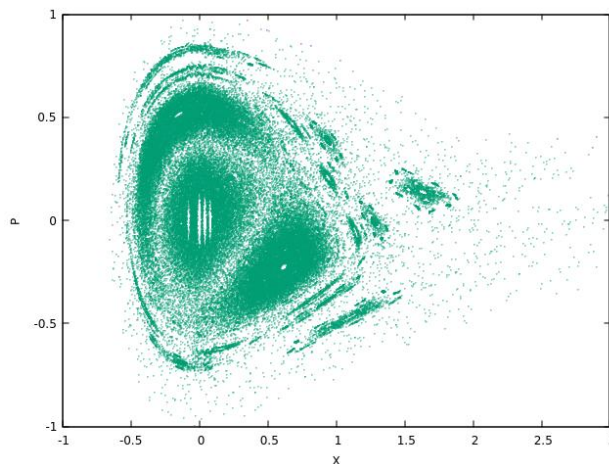
$$\begin{aligned} \frac{dp}{d\tau} = & (e^{-2x} - e^{-x}) + \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega \cdot \tau) \cdot e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \cdot [\eta \cdot \cos[\eta(x+x_e)] - 4 \cdot \xi(x+x_e)^3 \sin[\eta(x+x_e)]] \\ & + \frac{\pi A \cdot \omega_k \cdot \theta(x-x_i) \cdot \theta(x_f-x) \cdot \sin\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x-x_i)}{(x_f-x_i)}\right)}{2 \cdot (x_f-x_i)} - A \cdot \delta(x-x_i) \cdot \theta(x_f-x) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x-x_i)}{(x_f-x_i)}\right) \\ & - A \cdot \theta(x-x_i) \cdot \delta(x_f-x) \cos\left(\omega_k \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{(x-x_i)}{(x_f-x_i)}\right) - \gamma \frac{dx}{d\tau} \end{aligned}$$

### 3.7 Variação do Parâmetro $\gamma$

O objetivo desta subseção é variar suavemente o parâmetro de controle da dissipação e analisar a dinâmica do sistema, ver como as regiões estáveis e instáveis se comportam, e o aparecimento de possíveis atratores periódicos e caóticos, além, de investigar o que ocorre especificamente com a vizinhança do mínimo de potencial.

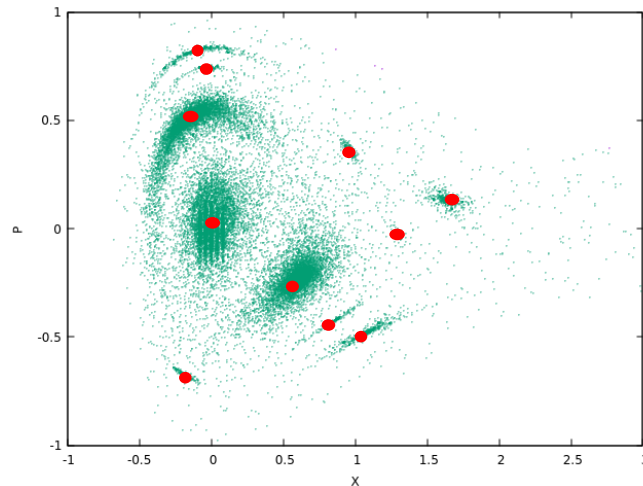
A secção de Poincaré continua sendo construída sempre que o termo  $\sin(\omega\tau)$  da perturbação completa um período, neste estudo será apresentado a dinâmica do sistema apenas através da secção de Poincaré e não mais pelo cubo de energia pois com a introdução da dissipação não existe mais trajetórias regulares, desta forma a análise tridimensional não se mostra uma ferramenta útil.

Assim, é introduzida ao sistema perturbado uma pequena dissipação e a secção de Poincaré é:



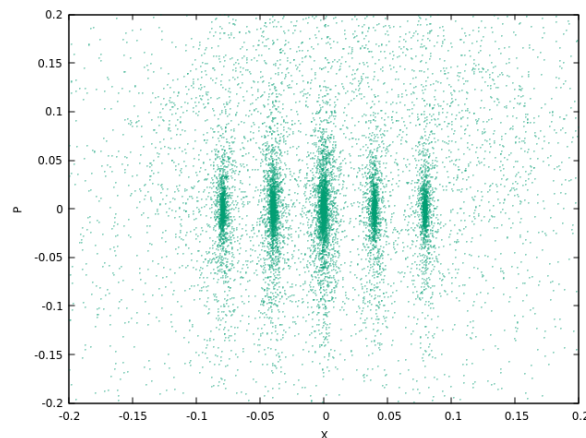
**Figura 31** – Gráfico do espaço de fases para os parâmetros  $\varepsilon_0 = 0.05$ ,  $\omega = 1.4$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ ,  $A_k = 0.005$ ,  $\gamma = 0.0001$ .

Neste caso, para  $\gamma = 10^{-4}$  existe um mar de caos no espaço de fases, já se percebe o aparecimento de regiões que tendem a atrair as trajetórias do sistema, representados na Figura 31 pelos locais mais escuros, regiões mais visitadas, no espaço de fase, aumentando o parâmetro de controle de forma mais intensa, tem-se:



**Figura 32** – Gráfico do espaço de fase para os parâmetros  $\varepsilon_o = 0.05$ ,  $\omega = \sqrt{3}$ ,  $\xi = 1, \eta = 1, x_e = 1, \omega_k = 20, x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1, A_k = 0.005, \gamma = 0.001$ .

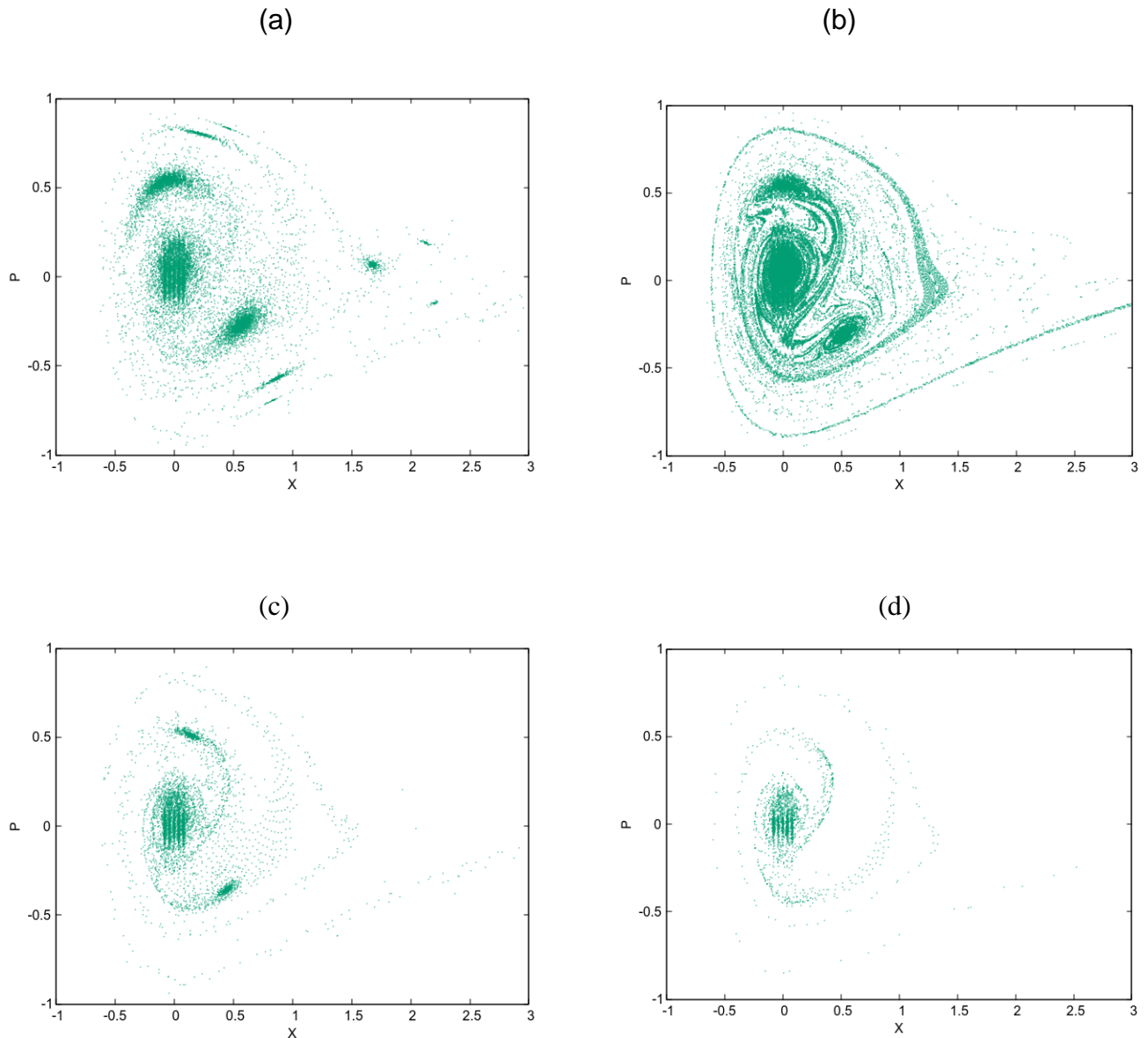
Aumentando agora o parâmetro de controle, aparentemente nota-se que os pontos estáveis tornaram-se onze atratores representados na Figura 32 pelos pontos em vermelho, é interessante agora analisar a vizinhança do mínimo de potencial, para isso é necessário restringir a visualização do espaço de fases em torno do ponto fixo, tem-se então:



**Figura 33** – Gráfico do espaço de fase para os parâmetros  $\varepsilon_o = 0.05$ ,  $\omega = 1.4$ ,  $\xi = 1, \eta = 1, x_e = 1, \omega_k = 20, x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1, A_k = 0.005, \gamma = 0.001$ .

Analisando mais de perto a vizinhança do mínimo do potencial é possível notar que com a presença da rugosidade cria-se neste caso, cinco atratores no sistema. Portanto, o espaço de fase para esses parâmetros possuem quinze atratores.

O objetivo agora é aumentar lentamente a dissipação e estudar como os atratores do sistema reagem a valores maiores do parâmetro de controle.



**Figura 34** – Gráficos do espaço de fases para os parâmetros  $\varepsilon_o = 0.05$ ,  $\omega = 1.4$ ,  $\xi = 1$ ,  $\eta = 1$ ,  $x_e = 1$ ,  $\omega_k = 20$ ,  $x_i = -0.1$ ,  $x_f = 0.1$ ,  $A_k = 0.005$ . Em (a) têm-se  $\gamma = 0.002$ , em (b)  $\gamma = 0.018$  em (c)  $\gamma = 0.027$  e em (d)  $\gamma = 0.036$ .

O aumento do parâmetro de controle gera uma destruição dos atratores, para o caso específico, quando  $\gamma = 0.027$  é possível notar que as trajetórias do sistema ficam confinadas nos atratores mais externos e nos atratores que estão localizados na vizinhança do mínimo de potencial, onde a rugosidade está presente, se o parâmetro de controle for aumentado um pouco mais (Figura 34 - (d)), os únicos atratores que restarão

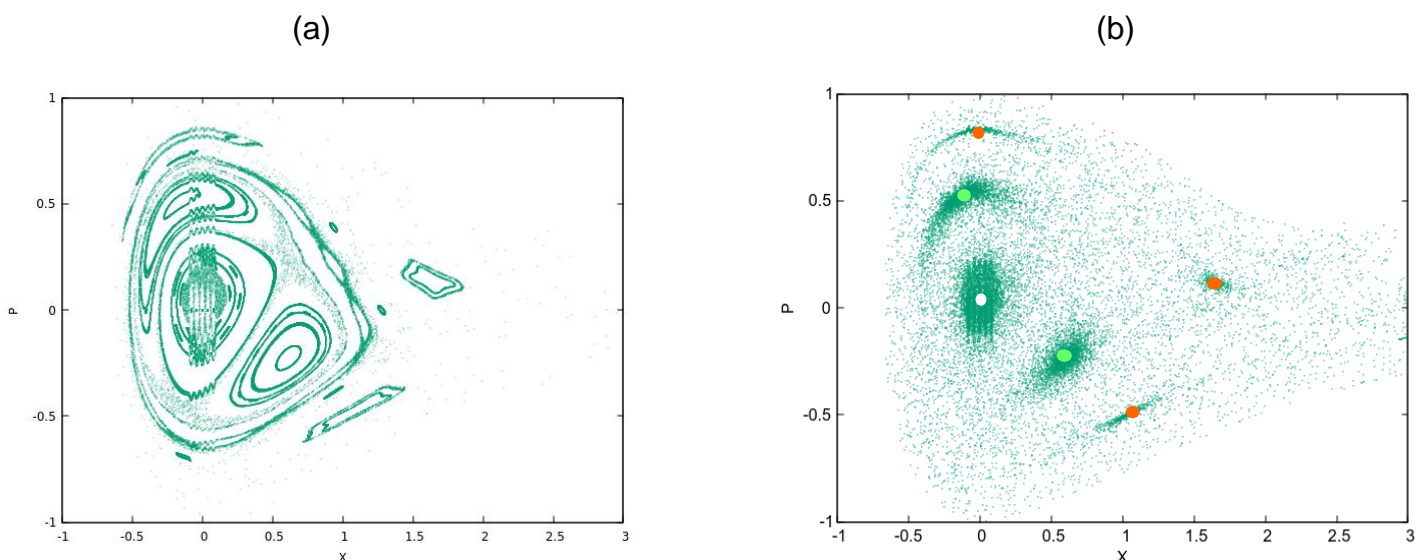
serão os do fundo do poço, evidenciando assim a forte resistência que os atratores possuem em relação aos outros atratores do espaço de fase.

#### 4.7 Bacia de atração e periodicidade de atratores

Dada um conjunto de condição inicial  $(x, p)$  no espaço de fase, cada condição inicial convergirá necessariamente para um dos atratores, ou seja, as coordenadas da posição e da velocidade após a integração numérica será necessariamente as coordenadas de um dos atratores, o conjunto de condições iniciais do espaço de fase que convergem para cada atrator dá-se o nome de bacia de atração.

Se uma condição inicial é evoluída ao longo de tempo e após ser confinada em um atrator específico visita  $n$  atratores da secção de Poincaré é dito que o atrator possui periodicidade  $n$ , este comportamento ocorre, pois um atrator periódico é originado de um mesmo toro, por exemplo, se um toro transformou-se em um conjunto de cinco atratores no espaço de fase uma condição inicial que esteja confinada em um desses atratores irá transitar entre os atratores oriundos daquele único toro.

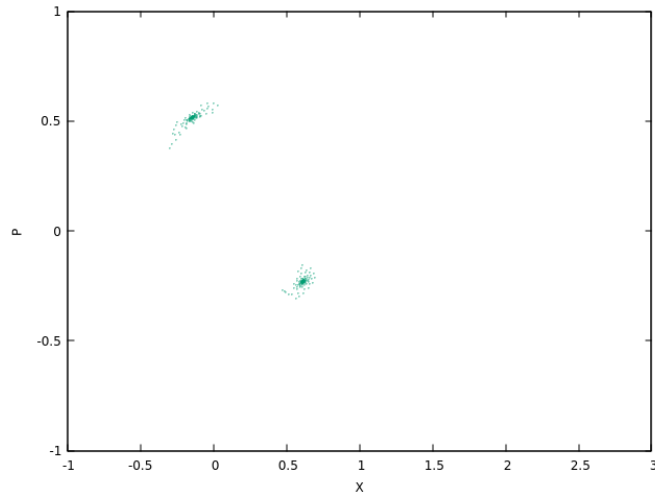
Com o objetivo de estudar mais detalhadamente a ação da dissipação, é fixado um valor específico do parâmetro de controle neste caso  $\gamma = 0.003$ , e nas Figuras a seguir é feito uma comparação entre o sistema sem e com dissipação respectivamente:



**Figura 35** – Gráficos do espaço de fases. Em (a) com  $\gamma = 0$ , e em (b) com  $\gamma = 0.003$ .

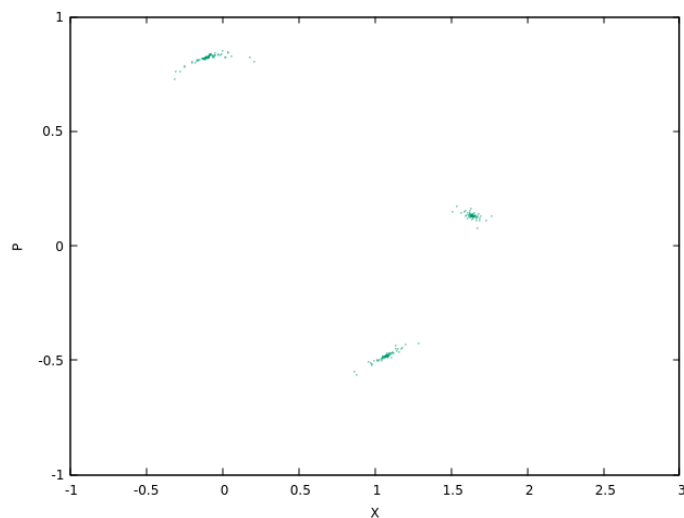


Neste caso, há vários atratores no sistema, assim, é necessário estudar a periodicidade de cada um dos atratores para que seja possível construir a bacia de atração. Para os atratores em verde, toma-se uma condição inicial em  $(x, p) = (-0.25; 0.5)$  que está exatamente dentro do atrator e o sistema é evoluído no tempo, assim:



**Figura 36**– Gráfico do espaço de fase.

Desta forma, conclui-se que o atrator possui periodicidade dois, pois uma única condição sobre este atrator visitou duas regiões e assim pertence a uma mesma bacia de atração. Agora, é analisado a periodicidade dos atratores em laranja, para isso, toma-se a seguinte condição inicial  $(x, p) = (1.6; 0.1)$  e o espaço de fase é mostrado a seguir:



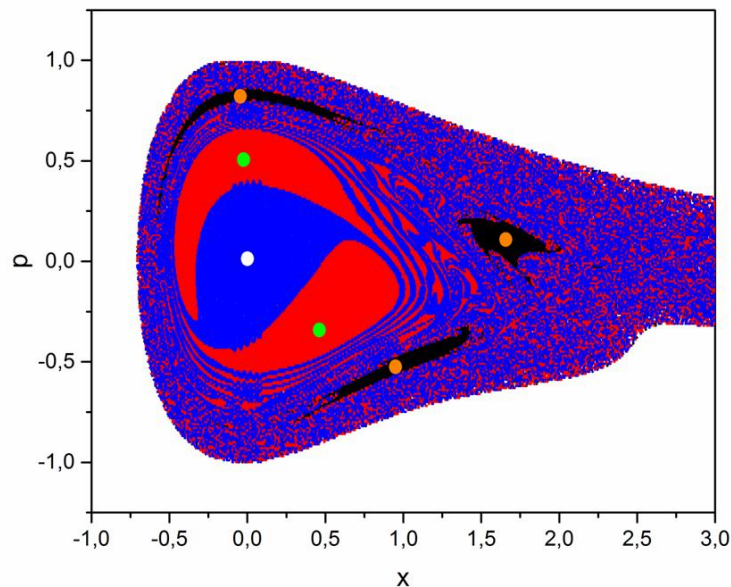
**Figura 37** – Gráfico do espaço de fase.

Para este caso, o atrator possui periodicidade três desta forma as condições que estiverem sobre qualquer uma dessas regiões estão relacionadas com uma única bacia de atração.

Os atratores em preto que estão localizados próximo do mínimo de potencial possuem periodicidade um, porém serão considerados como sendo todos de uma única bacia de atração para que seja possível realizar um estudo do mínimo de potencial em geral assim.

A bacia de atração foi construída de forma numérica, para isso foram dadas as seguintes condições iniciais no espaço de fase  $x = [-1.0:3.0]$  com  $\Delta x = 5.10^{-3}$  e  $p = [-1.0:1.0]$  com  $\Delta p = 5.10^{-3}$  e cada condição inicial é evoluída até  $\tau = 3500$ , após isso é observado para qual bacia de atração a trajetória foi direcionada. E assim trajetórias que convergem para uma mesma bacia de atração possuem a mesma e trajetórias que convergem para bacias de atração distintas possuem cores diferentes.

Desta forma, constrói-se a seguinte bacia de atração para o sistema:



**Figura 38** – Bacia de atração para o sistema com  $\gamma = 0.003$ . Em preto o conjunto de trajetórias que convergem para os atratores em laranja, em vermelho as condições iniciais que convergem para os atratores em verde e em azul o conjunto de condições iniciais que convergem para os atratores em branco.

O resultado acima mostra que a maioria das trajetórias do espaço de fases converge para os cinco atratores que estão localizados próximo do mínimo de potencial, ou seja, os atratores gerados pela presença da rugosidade são mais robustos e as maiorias das condições iniciais convergem para eles.

Desta forma, a bacia de atração para o potencial de Morse rugoso dissipativo mostra que a maioria das trajetórias do espaço de fase são atraídas para a região do mínimo de potencial, onde a rugosidade age de forma mais intensa.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que a introdução de um termo oscilatório agindo na vizinhança do mínimo de potencial, denominado rugosidade, ao potencial de Morse rugoso forçado produz o aparecimento de diversos pontos de estabilidade, o que pode afetar a probabilidade de fotodissociação molecular do sistema.

No capítulo 2 foi explorado o potencial de Morse simples, mostraram-se as equações dos potenciais utilizadas para o sistema sem a rugosidade e posteriormente com a introdução da mesma, onde se evidenciou as alterações na dinâmica do sistema para energias mais próximas do mínimo de potencial.

No capítulo 3, estudou-se a dinâmica do sistema para o potencial de Morse forçado sem a rugosidade, para isso foi definida a forma da perturbação externa. Visando simplificar os cálculos numéricos gerou-se novos potenciais que caracterizam-se por ser adimensionais, o que reduz de forma considerável a quantidade de parâmetros do sistema.

Com o objetivo de analisar o comportamento do sistema, introduziu-se o conceito de cubo de energia, pois fornece uma visão mais ampla da dinâmica. A partir disso, é feita uma análise da secção de Poincaré para diversos valores de parâmetros do campo elétrico, o que levou a conclusão de que é possível para um regime de alta frequência e amplitude gerar trajetórias estáveis em regiões de transição de energias, este resultado é obtido para duas formas de dipolo, linear e não linear.

Com base neste resultado é proposto um mecanismo que visa fotoassociar átomos em colisão com o potencial de Morse utilizando formas específicas do campo elétrico, mostrou-se que o objetivo é alcançado para um conjunto de trajetórias próximas, um trabalho posterior pode ser desenvolvido para aplicar este mecanismo utilizando outras formas de dipolo e ainda, estudar excitação molecular, possibilitando um estudo mais geral.

Em seguida, no mesmo capítulo, é introduzida a rugosidade ao potencial de Morse forçado, o estudo anterior mostrou que sem a rugosidade existe apenas um ponto de equilíbrio e todas as trajetórias que estão ao seu redor são estáveis, sem qualquer indício de caos. Com a presença do termo rugoso observam-se novos pontos de estabilidade e ainda o aparecimento de uma região caótica na vizinhança do mínimo de potencial, e mais, foi mostrado o comportamento do sistema quando a frequência da rugosidade e do

campo elétrico encontram-se em ressonância o que gerou o aparecimento de novas ilhas de estabilidade e conseqüentemente regiões *stickiness* e o aparecimento de mais caos.

Por fim, foi estudado o comportamento da probabilidade de fotodissociação do sistema em relação aos parâmetros do campo elétrico e da rugosidade, o aumento da ação da rugosidade não produz necessariamente uma maior probabilidade de fotodissociação molecular, mas é necessário um controle entre os alguns parâmetros para que o sistema atinja uma boa dissociação.

Diversos trabalhos podem ser realizados com o objetivo de dar continuidade a esta pesquisa, um deles possui objetivo de ampliar os estudos no potencial de Morse rugoso através da mudança da região em que a rugosidade está agindo, podendo ser verificado se o mesmo comportamento é observado em pontos de equilíbrio estáveis do sistema que se encontram fora do mínimo de potencial, o que possibilitaria um controle maior da dinâmica do sistema.

No capítulo 4 foi introduzido ao sistema o termo dissipativo, o qual provocou a transformação das regiões de estabilidade em atratores e de regiões de instabilidade em repulsores.

Foi mostrado através do o espaço de fase o comportamento do sistema para diversos valores do parâmetro de controle com ênfase novamente na região do mínimo de potencial, foi visto que todos os pontos elípticos gerados pela presença da rugosidade tornaram-se atratores, além disso, foi fixado um valor para o parâmetro que controla a dissipação e estudou-se a periodicidade dos atratores e foi analisado a bacia de atração para o sistema onde foi mostrado que os atratores gerados pela presença da rugosidade atraem a maior parte das condições iniciais do sistema, ou seja, incluir o termo rugoso transforma a região do mínimo de potencial em um local extremamente atrativo.

Em um trabalho futuro a rugosidade pode ser aplicada para outras formas de potenciais dissipativos com o objetivo de mostrar que o termo rugoso serve como um mecanismo que possibilita atrair a maior parte das trajetórias do espaço de fase para qualquer região do espaço de fase onde e a ação da rugosidade se faz presente.

## REFERÊNCIAS

- [1] LYMAN, J.L.; JENSEN, R.J - Laser driven chemical reactions of dinitrogen tetrafluoride with hydrogen and sulfur hexafluoride with hydrogen, *The Journal of Physical Chemistry*, v.77, n.7, p.883, 1973
- [2] AMBARTSUMYAN, R.V.; GOROKHOV, YU.A.; LETOKHOV, V.S.; MAKAROV, G.N. - Direct observation of the nonequilibrium excitation of high vibrational levels of the  $\text{OSO}_4$  molecule by a high-power laser pulse, and separation of osmium isotopes, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v.22, n.2, p.96, 1975
- [3] AMBARTSUMYAN, R.V.; FURZIKOV, N.P.; LETOKHOV, V.S. - Isotopically selective dissociation of  $\text{CCl}_4$  molecules by  $\text{NH}_3$  laser radiation, *Applied Physics A*, v.15, n.1, p.27, 1978
- [4] BASOV, N.G.; BELENOV, É.M.; GAVRILINA, L.K.; ISAKOV, V.A.; MARKIN, E.P.; ORAEVSKII, A.N.; ROMANENKO, V.I.; FERAPONTOV, N.B. - Isotope separation in laser-stimulated chemical reactions, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v.20, n.9, p.607, 1974
- [5] AMBARTSUMYAN, R.V.; GOROKHOV, YU.A.; LETOKHOV, V.S.; MAKAROV, G.N. - Direct observation of the nonequilibrium excitation of high vibrational levels of the  $\text{OSO}_4$  molecule by a high-power laser pulse, and separation of osmium isotopes, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v.22, n.2, p.96, 1975
- [6] BASOV, N.G.; BELENOV, É.M.; GAVRILINA, L.K.; ISAKOV, V.A.; MARKIN, E.P.; ORAEVSKII, A.N.; ROMANENKO, V.I.; FERAPONTOV, N.B. - Isotope separation in laser-stimulated chemical reactions, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v.20, n.9, p.607, 1974
- [7] AMBARTSUMYAN, R.V.; GOROKHOV, YU.A.; LETOKHOV, V.S.; MAKAROV, G.N. Interaction of  $\text{SF}_6$  molecules with a powerful infrared laser pulse and the separation of sulfur isotopes, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v.69, p.1956, 1975
- [8] GOWER, M.G.; GUSTAFSON, T.K. - Collisionless dissociation of  $\text{SF}_6$  using two resonant frequency  $\text{CO}_2$  laser fields, *Optics Communications*, v.23, n.1, p.69, 1977
- [9] AMBARTSUMYAN, R.V.; FURZIKOV, N.P.; GOROKHOV, YU.A.; LETOKHOV, V.S.; MAKAROV, G.N.; PURETZKY, A.A. - Selective dissociation of  $\text{SF}_6$  molecules in a two frequency infrared laser field, *Optics Communications*, v.18, n.4, p.517, 1976
- [10] WALKER, R.B.; PRESTON, R.K. - Quantum versus classical dynamics in the treatment of multiple photon excitation of the anharmonic oscillator, *The Journal of Chemical Physics*, v.67, p.2017, 1977.
- [11] BLOEMBERGEN, N. - Comments on the dissociation of polyatomic molecules by intense  $10.6\mu\text{m}$  radiation, *Optics Communications*, v.15, p.416, 1975.
- [12] CHRLSTOFFEL, K.M.; BOWMAN, J.M. - Classical trajectory studies of multiphoton and overtone absorption of HF, *The Journal of Physical Chemistry*, v.85, p.2159, 1981.

- [13] LU, Z.; VALLIÈRES, M.; YUAN, J.; HEAGY, J.F. - Controlling chaotic scattering: Impulsively driven Morse potential, *Physical Review A*, v.45, p.5512, 1992
- [14] W.NOID, D.; STINE, J.R. - Infrared multiphoton dissociation with one and two lasers, *Chemical Physics Letters*, v.65, p.153, 1979
- [15] GOGGIN, M.E.; MILONNI, P.W. - Driven Morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation, *Physical Review A*, v.37, p.796, 1988.
- [16] NOID, D.W.; STINE, J.R. - Classical treatment of the dissociation of hydrogen fluoride with one and two infrared lasers, *Optics Communications*, v.31, p.161, 1979124.
- [17] ALPER, T.; CRAMP, W.A.; HAIG, D.A.; CLARKE, M.C. Does the agent of scrapie replicate without nucleic acid. *Nature*, 214 (5090): 764–6, 1967.
- [18] GRIFFITH, J.S. Self-replication and scrapie. *Nature*. 215, 5105, 1043–4, 1967.
- [19] YU, H. : DEE, D.R.: LIU, X.; BRIGLEY, A.M.; SOSOVA, I.; WOODSIDE, M.T. -, Protein misfolding occurs by slow diffusion across multiple barriers in a rough energy landscape. *Pnas*, v. 112, n.. 27, 2015
- [20] MORSE, P.M. - Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels, *Physical Review*, v 34, 1, p 57, 1929
- [21] GOTOH, Y.; ENTANI, S.; KAWANOWA, H. - Interfacial energy calculation of bcc/fcc interface, *Surface Science*, v. 507, p. 401–405, 2002
- [22] MEUWLY, M. - Hierarchical numerical solution of smoluchowski equations with rough potentials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1.2, p 208-214, 2005.
- [23] DRAZIN, P. G. *Nonlinear system*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991, 333p.
- [24] DARLING, G.R.; HOLLOWAY, S. - The dissociation of diatomic molecules at surfaces, *Reports on Progress in Physics*, v.58, p.1595, 1995
- [25] DE LIMA, E.F.; DE CARVALHO, R.E. - Effects of oscillatory behavior of the dipole function on the dissociation dynamics of the classical driven Morse oscillator, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v.241, p.1753, 2012.
- [26] DE LIMA, E.F.; DE AGUIAR, M.A.M - *Phys. Rev.* v 77, n. 033406, 2008.
- [27] GONG, J.; BRUMER, P. - *Annual Review of Physical Chemistry* v 56, n 1, 2005.
- [28] MARQUETAND, P.; ENGEL, V. - *The Journal of Chemical Physics* v 127, n. 084115, 2007.
- [29] GOLDBERG, D.E. - Genetic Algorithm in Search, *Optimization and Machine Learning* (Addison-Wesley, 1989.
- [30] LEMOS, A. N. *Mecânica Analítica*. 2ª Edição. São Paulo: Livraria da Física, 2013. 386 p.
- [31] JUDSON, R.S.; RABITZ, H. - *Phys. Rev. Lett.* v. 68, n. 1500, mar 1992.
- [32] JONES, K.M.; TIESINGA, E. - P. D. Lett, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* V. 78, n. 483, 2006.
- [33] KOCH, C.P.; SHAPIRO, M. - *Chemical Reviews*, v 112, n 4928, 2012.

- [34] DE LIMA, E.F.; HO, T-S.; RABITZ, H. - **Chemical Physics Letters**, v. 501, n .267, 2011.
- [35] ULMANIS, J.; DEIGLMAYR, J.; REPP, M.; WESTER, R.; WEIDEMULLER, M. - **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4890, 2012.
- [36] CONSTANTOUDIS, V.; NICOLAIDES, C.A. - Stabilization and relative phase effects in a dichromatically driven diatomic Morse molecule: Interpretation based on a nonlinear classical dynamics, **The Journal of Chemical Physics**, v.122, n. 084118, 2005.
- [37] DE LIMA, E.F.; RAMOS, T.N.; DE CARVALHO, E.R. - Role of the range of the dipole function in the classical dynamics of molecular dissociation, **Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 87. N. 014901, 2013
- [38] BEHNIA, S.; AKHSHANIB, A.; PANAHIB, M.; ASADID, R. - Controlling Chaos in Damped and Driven Morse Oscillator via Slave-Master Feedback, **Acta Physica Polonica A**, v. 123, n. 1 , 2013
- [39] GEORGE, C.L.; YUAN, J. - Bistable and chaotic behavior in a damped driven Morse oscillator: A classical approach, **Department of Physics and Atmospheric Science**, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania, n. 19104, 1986
- [40] KNOP, W.; e LAUTERBORN, W. - Bifurcation structure of the classical Morse oscillator, **Journal of Chemical Physics**, v.93, p. 3935, 1990
- [41] JING, Z.; DENG, J; YANG, J. - Bifurcations of periodic orbits and chaos in damped and driven Morse oscillator, **Chaos, Solitons and Fractals**, v.35, p.486, 2008
- [42] BULDAKOV, M.A.; CHEREPANOV, V.A. - The semiempirical dipole moment functions of the molecules HX (X=F, Cl, Br, I, O), CO and NO, **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.37, p.3973, 2004
- [43] BULDAKOV, M.A.; CHEREPANOV, V.N.; KORYUKINA, E.V.; KALUGINA, Y.N. - On some aspects of changing the sign of the dipole moment functions of diatomic molecules, **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.42, n. 105102, 2009
- [44] OGILVIE, J.F.; RODWELL, W.R.; TIPPING, R.H. - Dipole moment functions of the hydrogen halides, **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, p.5221, 1980
- [45] TRAN, L.B.; HUFFAKER, J.N. - Semiempirical dipolemoment functions with correct asymptotic behavior: Application to CO, **The Journal of Chemical Physics**, v.77, p.5624, 1982
- [46] GOODISMAN, J. - DipoleMoment Function for Diatomic Molecules, **The Journal of Chemical Physics**, v.38, p.2597, 1963.
- [47] TRISCHKA, J.; SALWEN, H. - Dipole Moment Function of Diatomic Molecules, **The Journal of Chemical Physics**, v.31, p.218, 1959127.
- [48] SETHI, A.; VAMURTHY, A.K. - Local phase space control and interplay of classical and quantum effects in dissociation of a driven Morse oscillator, **Physical Review A**, v. 79, n. 033416, 2009.



- [49] BOCCALETTI, S.; GREBOGI, C.; LAI, Y.C.; MANCINI, H.; MAZA, D. - The control of chaos: theory and applications, **Physics Reports**, v.329, p.103, 2000.
- [50] BEHNIA, S.; AKHSHANI, A. -Dynamical control of chaos by slave-master feedback, **Chaos, Solitons and Fractals**, v.42, p.2105, 2009.
- [51] PARTHASARATHY, S.; LAKSHMANAN, M. - Analytic structure of the damped driven Morse oscillator, **Physics Letters A**, v.157, p.365, 1991.
- [52] BOUNTIS, T.; PAPAGEORGIOU, V.;BIER, M. - On the singularity analysis of intersecting separatrices in near-integrable dynamical systems, **North-Holland Physica**, v. 24, p.292, 1987.
- [53] KAPRAL, R.; SCHELL, M.; FRAZER, S. - Chaos and Fluctuations in Nonlinear Dissipative Systems, **The Journal of Physical Chemistry**, v.86, p. 2205, 1982.
- [54] EFRIMA, S.; FREED, K.F.; JEDRZEJEK, C.; METIU, H. -A one-dimensional microscopic model for thermal desorption of an atom. Applications to the case of weakbinding, **Chemical Physics Letters**, v.74, p.43, 1980.
- [55] SYMON, K.R. - **Mecânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, 1986.