

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Análise de um Sistema Molecular com Dois Graus e Meio de
Liberdade Dado Pelo Potencial de Morse Perturbado com Rotação

Murilo Deliberali Forlevesi

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO - SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

MURILO DELIBERALI FORLEVESI

**ANÁLISE DE UM SISTEMA MOLECULAR COM DOIS
GRAUS E MEIO DE LIBERDADE DADO PELO POTENCIAL
DE MORSE PERTURBADO COM ROTAÇÃO**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Egydio de
Carvalho

Rio Claro – SP
2023

F722a

Forlevesi, Murilo Deliberali

Análise de um sistema molecular com dois graus e meio de liberdade dado pelo potencial de Morse perturbado com rotação / Murilo Deliberali Forlevesi. -- Rio Claro, 2023
99 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Ricardo Egydio de Carvalho

1. Física. 2. Sistemas hamiltonianos. 3. Comportamento
caótico nos sistemas. 4. Grau de liberdade. 5. Rotação
molecular. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

MURILO DELIBERALI FORLEVESI

ANÁLISE DE UM SISTEMA MOLECULAR COM DOIS
GRAUS E MEIO DE LIBERDADE DADO PELO POTENCIAL
DE MORSE PERTURBADO COM ROTAÇÃO

Tese de Doutorado 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
Doutor em Física

Comissão Examinadora

Prof. Assoc. RICARDO EGYDIO DE CARVALHO
IGCE / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Dr. EMANUEL FERNANDES DE LIMA
DF / UFSCAR / São Carlos (SP)

Profa. Dra. MARIA HELENA MOREIRA MORAIS
IGCE / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Assoc. NELSON CALLEGARI JUNIOR
IGCE / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Tit. IBERÊ LUIZ CALDAS
IF / USP / São Paulo (SP)

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 29 de Maio de 2023.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

RESUMO

Consideramos a dinâmica não linear de uma molécula polar diatômica sob um campo de laser linearmente polarizado. Assumimos um modelo no qual o dipolo da molécula é acoplado a um campo elétrico dependente do tempo. Este sistema apresenta uma região de energia ligada, onde os átomos estão associados e uma região de energia livre onde os átomos estão dissociados. Devido ao não alinhamento entre o eixo do dipolo e a direção do laser e a dependência temporal do campo externo, este sistema apresenta dois graus e meio de liberdade, o grau vibracional, o grau de rotação e o tempo. Para investigar a dinâmica do sistema, em vez de usar a técnica da superfície de seção de Poincaré, propomos o uso do Descritor Lagrangiano associado aos tempos de escape. Os descritores lagrangianos são uma quantidade que permite revelar estruturas complexas no espaço de fase, enquanto os tempos de escape são os intervalos de tempo que uma trajetória permanece na região ligada, antes de escapar para a região não ligada. A combinação dessas duas grandezas nos permite distinguir regiões de estabilidade reais de outras estruturas complexas, incluindo regiões de stickiness e uma formação diferente, que chamamos de ilhas de escape. Com a ajuda dessas ferramentas, descobrimos que para altas amplitudes de campo a inclusão de rotação leva a um aumento das regiões de estabilidade, o que implica em uma diminuição da dissociação em comparação com o caso 1D. Esse resultado é corroborado quando realizamos a comparação entre a evolução da probabilidade de fotodissociação para o sistema sem e com rotação.

Palavras-chave: Descritor lagrangiano, tempo de escape, secção de poincaré, stickiness

ABSTRACT

We consider the nonlinear dynamics of a diatomic polar molecule under a linearly-polarized laser field. We assume a model in which the molecule dipole is coupled with a time-dependent electric field. This system presents a bound energy region, where the atoms are bound and a free energy region where the atoms are dissociated. Due to the non-alignment between the dipole axis and the laser direction and the time dependency of the external field, this system presents two and a half degrees of freedom, the vibrational degree, the rotation degree and the time. In order to investigate the system dynamics, instead of using the Poincaré surface-of-section technique, we propose the use of the Lagrangian descriptor associated with the escape times. The Lagrangian descriptors is a quantity which allows to reveal complex structures in the phase space, while escape times are the time intervals that a trajectory initially stays in the bound region, before escaping to the bound region, before the escaping to the unbound region. The combination of these two quantities allows us to distinguish between real stability regions from other complex structures, including stickiness regions and a different formation, which we call escape islands. With the help of these tools, we find that for high field amplitudes the inclusion of rotation leads to an increasing of the stability regions, which implies in a decreasing of the dissociation in comparison with the 1D case. This result is corroborated when we compare the evolution of the photodissociation probability for the non-rotational and rotational system.

Keywords: Lagrangian descriptor, escape time, poincaré section, stickiness

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. POTENCIAL DE MORSE COM ROTAÇÃO.....	11
2.1. Simplificação do problema.....	11
2.2. Potencial de Morse.....	12
2.2.1 Curvas de nível para o potencial de Morse.....	14
2.3. Potencial de Morse efetivo.....	16
2.3.1. Curvas de nível para o potencial de Morse efetivo.....	20
3. POTENCIAL DE MORSE PERTURBADO COM ROTAÇÃO.....	22
3.1. Perturbação.....	22
3.2. Hamiltoniana.....	24
3.3. Equação de movimento.....	25
3.4. Adimensionalização.....	26
4. ANÁLISE DA DINÂMICA DO POTENCIAL DE MORSE PERTURBADO COM ROTAÇÃO.....	31
4.1. Descritor Lagrangiano e Tempo de Escape.....	31
4.2 Aplicação das técnicas de dinâmica não linear.....	32
5. PROBABILIDADE DE FOTODISSOCIAÇÃO.....	46
6. CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS.....	75
APÊNDICE A.....	81

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de um campo elétrico com comprimento de onda na região do infravermelho fornece energia a uma molécula através da interação com o dipolo produzido pelos átomos presentes [1]. 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 quando a mesma quantidade de energia é transferida de outras formas [1].

Em meados de 1975 pesquisadores 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_6 e produziu os isótopos S^{32} e S^{34} em concentrações que estão relacionadas diretamente com o laser aplicado. Novos estudos nesta área se desenvolveram de forma intensa após os lasers gasosos tornarem-se acessíveis e comprovou-se a eficiência deste método para outras moléculas como BCl_3 , CCl_4 , 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 precisão sistemas microscópicos, porém, encontraram grandes dificuldades matemáticas sendo assim obrigados a aplicar abordagens clássicas de dinâmica não-linear já conhecidas para que o estudo nessa área fosse aprimorado [10-15].

Um sistema é dito não-linear quando o conjunto de equações que o compõe são não-lineares as quais podem ser algébricas, diferenciais, discretas, integrais, dentre outras. Quando as equações não-lineares representam a evolução temporal do sistema ou em alguma variável que se assemelhe ao tempo o sistema é conhecido como sistema dinâmico [16].

O interesse em estudar sistemas dinâmicos é antigo, surgiu quando Issac Newton modelou matematicamente fenômenos naturais através do desenvolvimento de equações diferenciais com o objetivo de fazer previsões acerca do seu movimento [16].

Embora muitos sistemas naturais sejam determinísticos, ou seja, são governados por equações ou leis definidas, por volta do século XIX o matemático Henri Poincaré notou

um comportamento não característico ao aplicar as leis da gravitação universal de Newton ao problema de três corpos [16]. Na década de 1960, este mesmo comportamento foi novamente observado por Edward Lorenz ao estudar fenômenos associados ao clima, e como muitos da época, Lorenz acreditava que a eficiência de um modelo estava associada com a abrangência do método, ou seja, quanto mais próximo aquele modelo se aproximasse do real melhor seria. Pensando nisso, Lorenz produziu um método constituído de doze equações lineares que modelavam todas 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, o que ele chamou na época de efeito borboleta [16]. Com o avanço dos estudos nessa área ao longo do tempo este fenômeno mostrou-se evidente em diversos sistemas ficando conhecido posteriormente como comportamento caótico.

O estudo da dinâmica dos sistemas propostos neste estudo 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 [17].

Os sistemas autônomos mais simples que podem apresentar caos são aqueles com um grau e meio de liberdade cujo espaço de fase tem duas dimensões, sendo a técnica da Seção de Poincaré (PS) uma ferramenta frequente para analisar a dinâmica. Para um sistema com mais graus de liberdade esta técnica não é útil para entender a dinâmica. Com o objetivo de contornar esse problema, diversos métodos foram sendo desenvolvidos para estudar a dinâmica de sistemas de muitos graus de liberdade. Dentre eles, uma ferramenta conhecida como Descritor Lagrangiano (LD), que tem foco nas estruturas do espaço de fases que estão imersas na região caótica. Ele foi introduzido primeiro por Madrid e Mancho [18] para estudar fluxos não periódicos, em seguida foi aplicado em diversos sistemas como mapas [19], sistemas estocásticos [20] na identificação de ilhas reativas responsáveis por comportamentos não estatísticos em reações químicas [21], dentre outros [22-25].

O potencial de Morse foi proposto em 1927 e têm sido exaustivamente aplicado como modelo de potenciais interatômicos. Noid e Stine [26] mostraram que através de um ajuste experimental o potencial de Morse modela de forma satisfatória a interação entre os átomos de uma molécula diatômica.

Neste trabalho usaremos o potencial de Morse forçado com rotação [27], como modelo de uma molécula rotacional, estudaremos a dinâmica de interação entre o campo externo de um laser com uma molécula diatômica, levando em conta o momento angular do sistema e o ângulo de polarização entre a perturbação e o momento de dipolo permanente. O estudo de moléculas rotacionais é importante em uma vasta gama de aplicações na química e na física [28], como processos moleculares [29], controle de reações químicas [30] e na exploração de gases dipolares [31], entre outros.

Apresentaremos no capítulo 2 um estudo do potencial de Morse simples e do potencial de Morse efetivo, o qual tem por objetivo simplificar o problema e mostrar como se comporta a dinâmica quando consideramos o movimento bidimensional do sistema.

Já no capítulo 3, realizaremos um estudo do potencial de Morse perturbado com rotação e também apresentaremos as características do campo elétrico e do dipolo molecular, assim como as equações de Hamilton que resolvermos numericamente neste estudo.

Para estudar e entender um sistema com dois graus e meio de liberdade introduziremos no capítulo 4 as técnicas do LD e do Tempo de Escape (ET), que representa o tempo que uma condição inicial confinada no poço leva para escapar da influência do potencial. O PS também será útil para calibrar o ET em sistemas sem rotação. A seguir, o LD será utilizado para visualizar a dinâmica, em substituição ao PS, para o potencial de Morse forçado com rotação, o qual possui mais um grau de liberdade. A combinação de ambas as técnicas nos permitirá identificar dinâmicas caóticas, ilhas de estabilidade e regiões de stickiness. Essas regiões são formadas por arquipélagos de pequenas ilhas de estabilidade devido à destruição de toros invariantes e que proporcionam um confinamento temporário das órbitas nessas regiões. O stickiness ocorre em geral nas proximidades de ilhas de maior estabilidade, mas também pode ocorrer em pequenas regiões imersas no mar do caos.

Se uma partícula está em uma região do sistema em que possui energia negativa e após sua evolução temporal passa a estar em uma região do espaço de fase, tal que esteja a uma certa distância do poço de potencial e possua energia positiva diz-se que a partícula não sente mais a influência do potencial e portanto ocorreu a fotodissociação molecular.

No capítulo 5, realizaremos uma comparação entre o comportamento da fotodissociação molecular para o sistema sem e com rotação com o objetivo de entender as alterações que ocorrem na probabilidade e utilizaremos o LD e o ET para parâmetros específicos do campo elétrico para visualizar as mudanças ocorridas na dinâmica ao introduzirmos o grau de liberdade rotacional ao sistema.

O capítulo 6 será destinado a conclusão de todo o estudo realizado neste trabalho, assim como, as considerações finais necessárias.

Por fim, o apêndice A será dedicado a mostrar um resultado obtido durante o desenvolvimento deste trabalho, nele apresentamos um estudo da fotoassociação molecular através de órbitas exóticas, as quais são órbitas que possuem características caóticas e regulares na mesma trajetória, mostramos que órbitas deste tipo são responsáveis por uma fotoassociação intermitente, onde a molécula encontra-se em um estado metaestável, possuindo energia constante durante um certo período do tempo. Mostramos ainda que a existência destas órbitas está associada com a razão entre o alcance do potencial e do dipolo molecular, obtivemos as órbitas exóticas para o caso geral do potencial de Morse unidimensional e também para as moléculas de SrLi e MgLi.

2. POTENCIAL DE MORSE COM ROTAÇÃO

2.1. Simplificação do problema

O potencial apresentado por Morse tem por finalidade modelar vibrações em moléculas diatômicas, o qual caracteriza-se 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 vamos simplificar o problema. Consideramos um sistema isolado de dois átomos que interagem entre si e um referencial fixo. Sobre a massa m_1 atua a força $\vec{F}_{12}$ e sobre a partícula de massa m_2 atua a força $\vec{F}_{21}$. Ambas as forças são iguais em módulo e de sentido contrário

$$\vec{F}_{12} = m_1 \vec{a}_1,$$

$$\vec{F}_{21} = m_2 \vec{a}_2,$$

temos que $m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 = 0$ 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 $\vec{a}_r = \vec{a}_1 - \vec{a}_2$

$$\vec{a}_r = \vec{a}_1 - \vec{a}_2 = \vec{F}_{12} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right).$$

Denomina-se massa reduzida M_r de um sistema de duas partículas a expressão

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

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

Considerando um sistema de N partículas de massas m_i , que interagem mutuamente e sob a ação de forças externas, tem-se

$$m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = \vec{F}_1 + 0 + \vec{f}_{1,2} + \vec{f}_{1,3} + \dots + \vec{f}_{1,N},$$

$$m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = \vec{F}_2 + \vec{f}_{2,1} + 0 + \vec{f}_{2,3} + \dots + \vec{f}_{2N},$$

$$m_N \frac{d^2 \vec{r}_N}{dt^2} = \vec{F}_N + \vec{f}_{N,1} + \vec{f}_{N,2} + \vec{f}_{N,3} + \dots + \vec{f}_{(N-1)N},$$

sendo $\vec{F}_N$ as forças externas e $\vec{f}_{(N-1),N}$ as forças internas. Tomando $N=2$ tem-se

$$m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = \vec{F}_1 + \vec{f}_{1,2},$$

$$m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = \vec{F}_2 + \vec{f}_{2,1},$$

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

$$m_2 m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = m_2 (\vec{F}_1 + \vec{f}_{1,2}),$$

$$m_1 m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = m_1 (\vec{F}_2 + \vec{f}_{2,1}),$$

$$m_2 m_1 \left(\frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} - \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} \right) = -m_2 (\vec{F}_1 + \vec{f}_{1,2}) + m_1 (\vec{F}_2 + \vec{f}_{2,1}),$$

admitindo que as forças que agem no sistema de partículas possuem módulos iguais e sentidos contrários, ou seja $\vec{F}_2 = -\vec{F}_1$, $\vec{f}_{21} = -\vec{f}_{12}$ temos

$$m_2 m_1 \left(\frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} - \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} \right) = (m_1 + m_2) (\vec{F}_2 + \vec{f}_{2,1}).$$

Considerando que as interações internas sejam nulas e que $\vec{F}_2$ contemple todas as forças atuantes agindo no sistema, a equação de Newton do sistema é dada por.

$$M_r \left(\frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} \right) = \vec{F}_2 = \sum_i^n \vec{F}_i, \quad (1)$$

onde M_r é a massa reduzida e $\vec{F}_i$ 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 distância relativa internuclear

R_e é o ponto de mínimo do potencial

D_e é o valor da profundidade do poço

α é o alcance do poço (abertura do poço)

O efeito dos parâmetros R_e , D_e e α no potencial de Morse são mostrados abaixo.

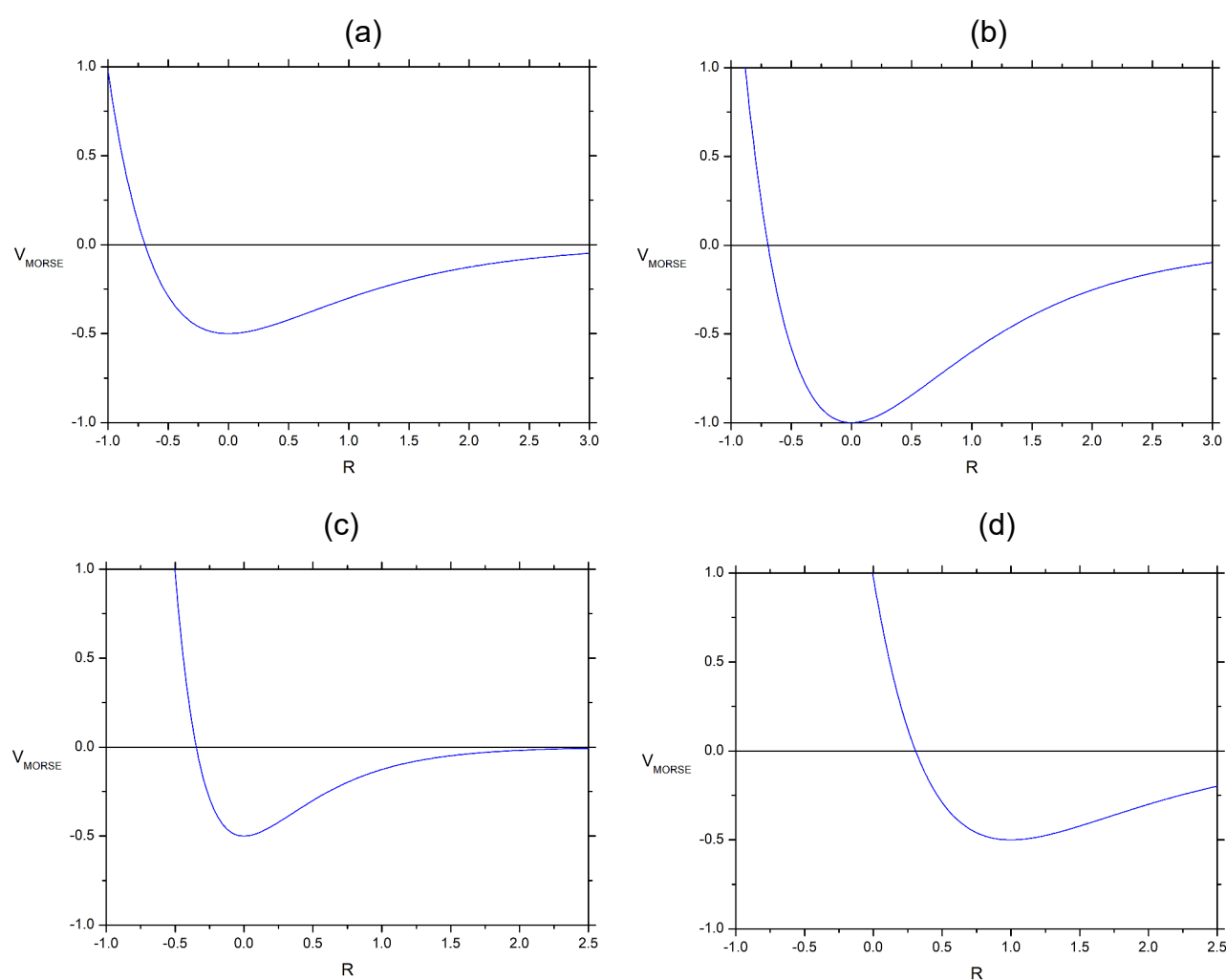


Figura 2.2.1 – Potencial de Morse versus a distância intermolecular. Temos em (a) $D_e=0.5$, $R_e=0.0$, $\alpha=1.0$, em (b) $D_e=1.0$, $R_e=0.0$, $\alpha=1.0$, em (c) $D_e=0.5$, $R_e=0.0$, $\alpha=2.0$, em (d) $D_e=0.5$, $R_e=1.0$, $\alpha=1.0$.

Na Figura 2.2.1a é possível ver a forma do potencial de Morse para os seguintes valores de parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=0.0$ e $\alpha=1.0$, na Figura 2.2.1b o parâmetro D_e que representa a profundidade do poço é aumentado, já na Figura 2.2.1c o parâmetro

responsável pelo alcance do poço é aumentado, neste caso, a abertura do poço tornou-se estreita, ou seja, aumentar o valor de α provoca uma diminuição na abertura do poço de potencial, e na Figura 2.2.1d alteramos a posição do mínimo de potencial.

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

$$\vec{F}_{MORSE} = \frac{-dV_{MORSE}}{dR} = -2 D_e \alpha (e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}), \quad (3)$$

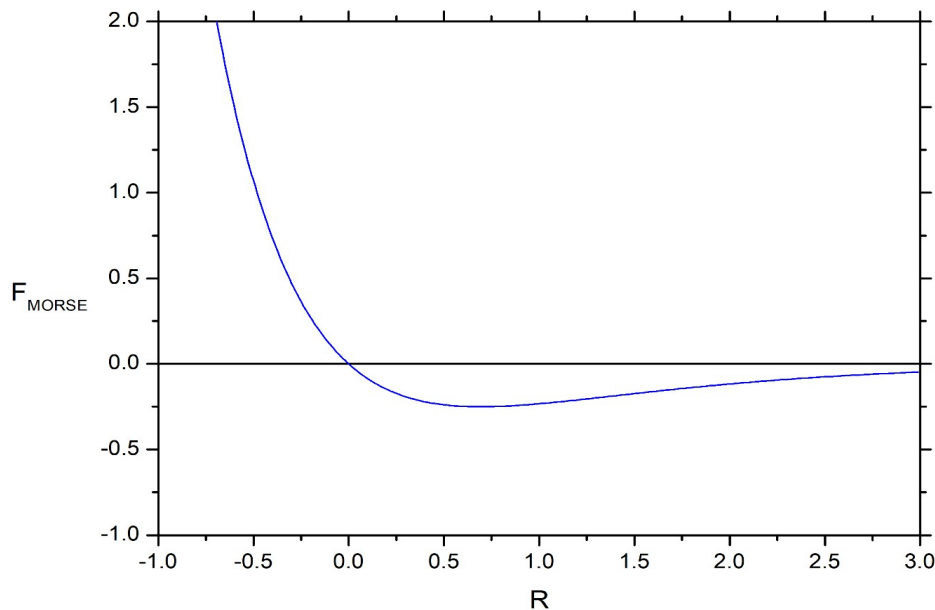


Figura 2.2.2 – Força de Morse versus a distância intermolecular. Para os parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=0.0$, $\alpha=1.0$

Na Figura 2.2.2 é possível verificar a ação da força na molécula, nota-se que para átomos próximos o módulo 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 a energia potencial.

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

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 desta trabalho foi o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo fixo.

A evolução temporal da Equação (5) fornece o que é conhecido como curvas de nível, as quais são compostas por um conjunto de linhas que possuem a mesma energia. A seguir demos nove condições iniciais e construímos as curvas de nível para o seguinte conjunto de parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=0.0$, $\alpha=1.0$ e $M_r=1.0$

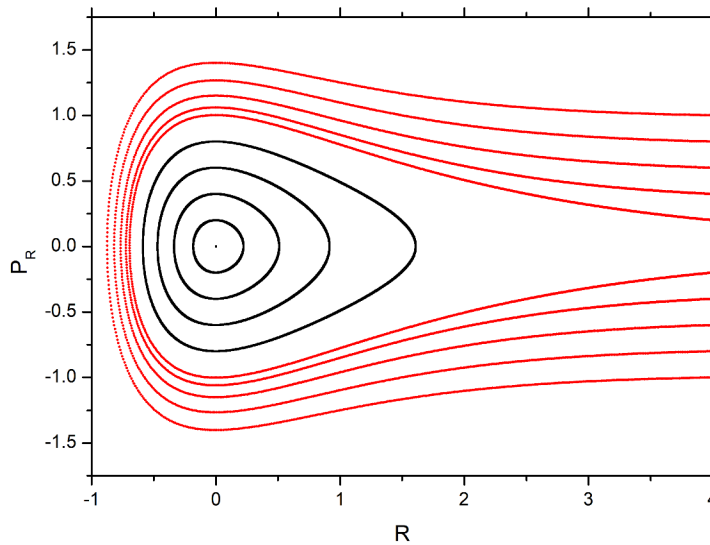


Figura 2.2.1.1 – Curvas de nível do potencial de Morse para os parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=0.0$, $\alpha=1.0$ e $M_r=1.0$

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 $R_e=0.0$.

Pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio estável encontram diversas aplicações na espectroscopia molecular, na acústica, no estudo de vibrações mecânicas, dentre 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 podemos 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,

$$\tilde{V}_{MORSE}(R) \approx V_{MORSE}(R_e) + \frac{dV_{MORSE}(R_e)}{dR} R + \frac{1}{2} \frac{d^2 V_{MORSE}(R_e)}{dR^2} R^2. \quad (6)$$

Resolvendo as derivadas temos.

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

$$V_{MORSE}(R) = D_e \alpha^2 R^2, \quad (7)$$

considerando o potencial de Morse como aproximadamente harmônico

$$V_{MORSE} = V_{HARM} = \frac{1}{2} M_r \Omega_0^2 R^2, \quad (8)$$

comparando as Equações (7) e (8),

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

assim a frequência para pequenas oscilações é dada por.

$$\Omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2 D_e}{M_r}} \quad (9)$$

2.3. Potencial de Morse efetivo

A Equação (1) mostra que estamos trabalhando com uma força central, ou seja, uma força $\vec{F}$ que depende somente da distância a um ponto fixo (centro de forças) e é dirigida

ao longo da linha que une a partícula ao referido ponto, que tomaremos como origem do nosso sistema. Tendo em vista a simetria do nosso problema é conveniente empregar coordenadas esféricas R, θ, φ definidas por $x = R \sin(\varphi) \cos(\theta)$, $y = R \sin(\varphi) \sin(\theta)$ e $z = R \cos(\varphi)$. Em termos das coordenadas esféricas as componentes cartesianas da velocidade são escritas como.

$$\begin{aligned}\dot{x} &= \dot{R} \sin(\varphi) \cos(\theta) + R \dot{\varphi} \cos(\varphi) \cos(\theta) - R \dot{\theta} \sin(\varphi) \sin(\theta), \\ \dot{y} &= \dot{R} \sin(\varphi) \sin(\theta) + R \dot{\varphi} \cos(\varphi) \sin(\theta) + R \dot{\theta} \sin(\varphi) \cos(\theta), \\ \dot{z} &= \dot{R} \cos(\varphi) - R \dot{\varphi} \sin(\varphi),\end{aligned}$$

e a Lagrangiana do sistema toma a forma

$$L = \frac{M_r}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - V(R) = \frac{M_r}{2} (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\varphi}^2 + R^2 \dot{\theta}^2 \sin^2(\varphi)) - V(R), \quad (10)$$

onde o potencial $V(R)$ é o potencial de força central $\vec{F}$.

A força tem a mesma direção do vetor posição $\vec{R}$, logo o torque em relação a origem é zero e o momento angular $\vec{P}_\theta = \vec{R} \times \vec{P}_R$ é um vetor constante. Como $\vec{P}_\theta$ é ortogonal ao plano definido por $\vec{R}$ e $\vec{P}$, o movimento ocorre no plano perpendicular ao vetor $\vec{P}_\theta$. Escolhendo o eixo z paralelo a $\vec{P}_\theta$, o movimento ocorre no plano $z=0$ ou $\varphi = \frac{\pi}{2}$ (movimento planar).

Assim, $\vec{R}$ e $\vec{\theta}$ tornam-se coordenadas polares no plano (x,y) , usando $\varphi = \frac{\pi}{2}$ e $\dot{\varphi} = 0$, a Lagrangiana toma a forma simplificada

$$L = \frac{M_r}{2} (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2) - V(R). \quad (11)$$

As equações de Lagrange são então.

$$M_r \ddot{R} - M_r R \dot{\theta}^2 + \frac{dV}{dR} = 0, \quad (12)$$

$$\frac{d}{dt}(mR^2 \dot{\theta}) = 0. \quad (13)$$

Da segunda equação temos que

$$mR^2 \dot{\theta} = P_\theta = cte. \quad (14)$$

Pela lei da conservação da energia vem

$$T + V = \frac{M_r}{2} (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2) + V(R) = E = cte. \quad (15)$$

Utilizando a Equação (14), podemos reescrever a equação acima na seguinte forma.

$$E = \frac{M_r}{2} \dot{R}^2 + \frac{P_\theta^2}{2M_r R^2} + V(R) \equiv \frac{M_r}{2} \dot{R}^2 + V_{ef}(R), \quad (16)$$

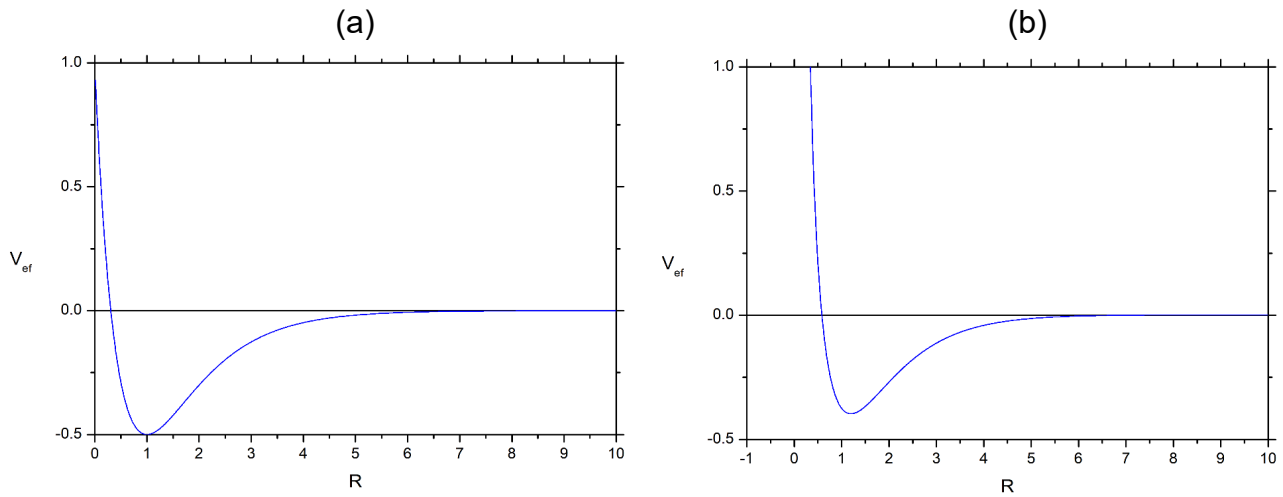
onde

$$V_{ef}(R, P_\theta) = \frac{P_\theta^2}{2M_r R^2} + V(R). \quad (17)$$

A Equação (17) mostra que o movimento radial é equivalente ao movimento unidimensional de uma partícula no potencial efetivo $V_{ef}(R)$. Desta forma temos que o potencial efetivo para o potencial de Morse é descrito por.

$$V_{ef}(R, P_\theta) = \frac{P_\theta^2}{2M_r R^2} + D_e (e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)}). \quad (18)$$

Vamos calcular o potencial efetivo do sistema para os parâmetros do potencial, $R_e = 1.0$, $D_e = 0.5$, $\alpha = 1.0$ e $M_r = 1.0$ e alguns valores de P_θ .



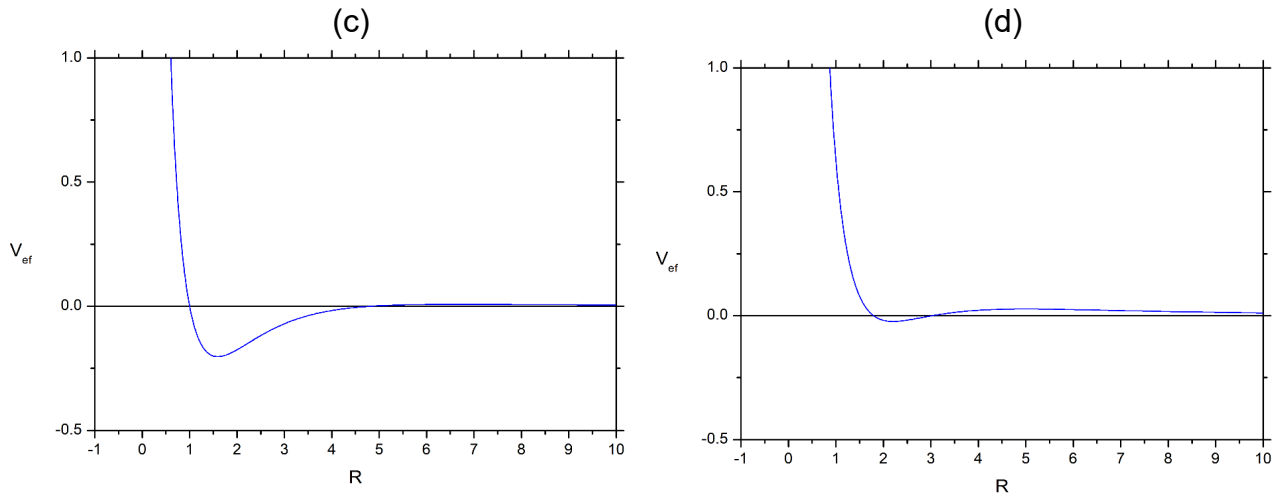
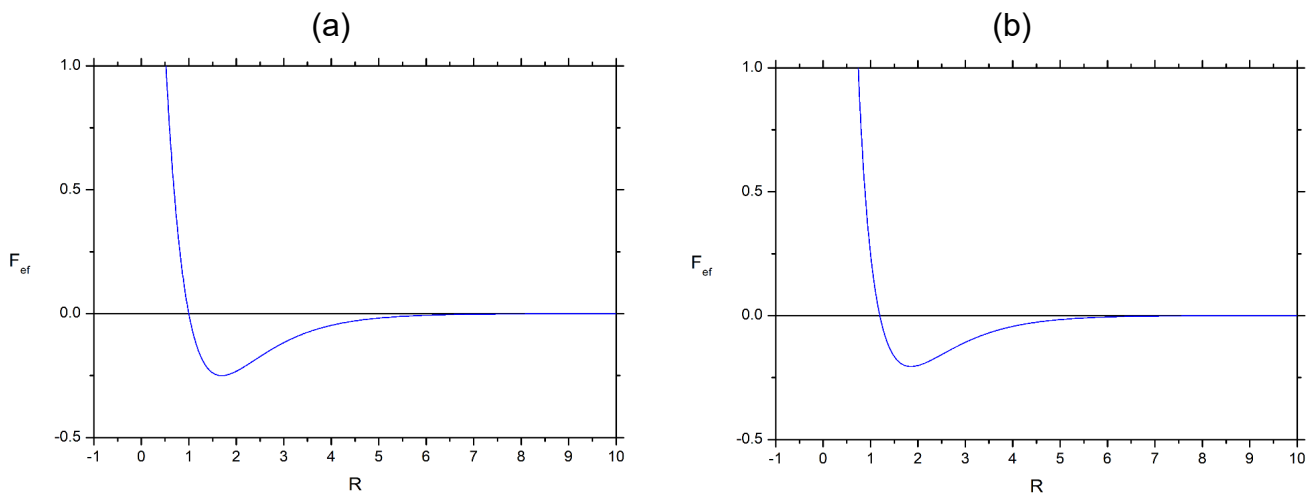


Figura 2.3.1 – Potencial de Morse efetivo versus a distância intermolecular para os parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=1.0$, $\alpha=1.0$. Em (a) $P_\theta=0.0$, (b) $P_\theta=0.5$, (c) $P_\theta=1.0$, (d) $P_\theta=1.5$

O painel (a) da Figura 2.3.1 mostra que quando P_θ é zero temos o potencial de Morse unidimensional, já os outros painéis revelam que ao aumentar o parâmetro que representa o momento angular do potencial de Morse efetivo o ponto de equilíbrio é deslocado, além disso, ocorre também a diminuição da profundidade do poço de potencial.

As forças efetivas atuantes no sistema ao longo de R para os casos da Figura 2.3.1 são.

$$F_{ef} = \frac{-dV_{ef}}{dR} = \frac{P_\theta^2}{M_r R^3} - 2D_e\alpha(e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}), \quad (19)$$



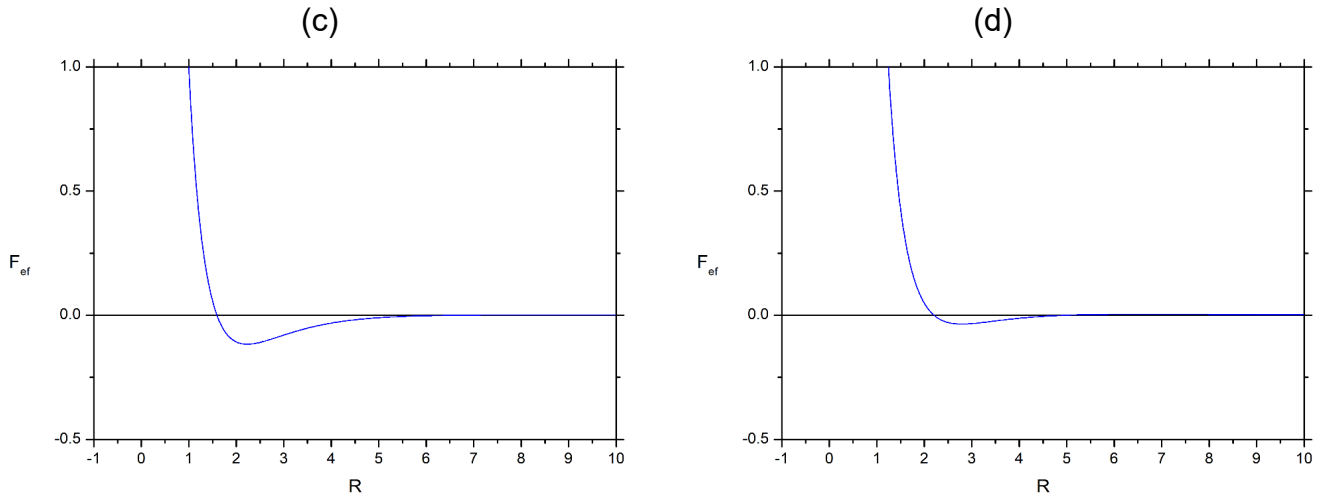


Figura 2.3.2 – Força efetiva versus a distância intermolecular para os parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=1.0$, $\alpha=1.0$.

Em (a) $P_\theta=0.0$, (b) $P_\theta=0.5$, (c) $P_\theta=1.0$ e (d) $P_\theta=1.5$

A força efetiva que age no sistema comporta-se da mesma forma que o potencial efetivo ao aumentar a influência do momento angular.

2.3.1. Curvas de nível para o potencial de Morse efetivo

A energia do sistema é dada pela soma da energia cinética com o potencial de Morse efetivo representado pela Equação (18).

$$E(R, P_r) = \frac{P_r^2}{2M_r} + \frac{P_\theta^2}{2M_r R^2} + D_e(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2 - D_e. \quad (20)$$

Da mesma forma da Subseção 2.2.1 é possível obter as equações de movimento utilizando agora a força do potencial de Morse efetivo dada pela Equação (19).

$$M_r \left(\frac{d^2 R}{dt^2} \right) = -\frac{dV_{ef}}{dR} = \frac{P_\theta^2}{M_r R^3} - 2D_e \alpha (e^{-\alpha(R-R_e)} - e^{-2\alpha(R-R_e)}). \quad (21)$$

A seguir é mostrado o gráfico representando as curvas de nível do sistema para os parâmetros $R_e=1.0$, $D_e=0.5$, $\alpha=1.0$ e $M_r=1.0$ e os mesmos valores de P_θ utilizados na seção anterior.

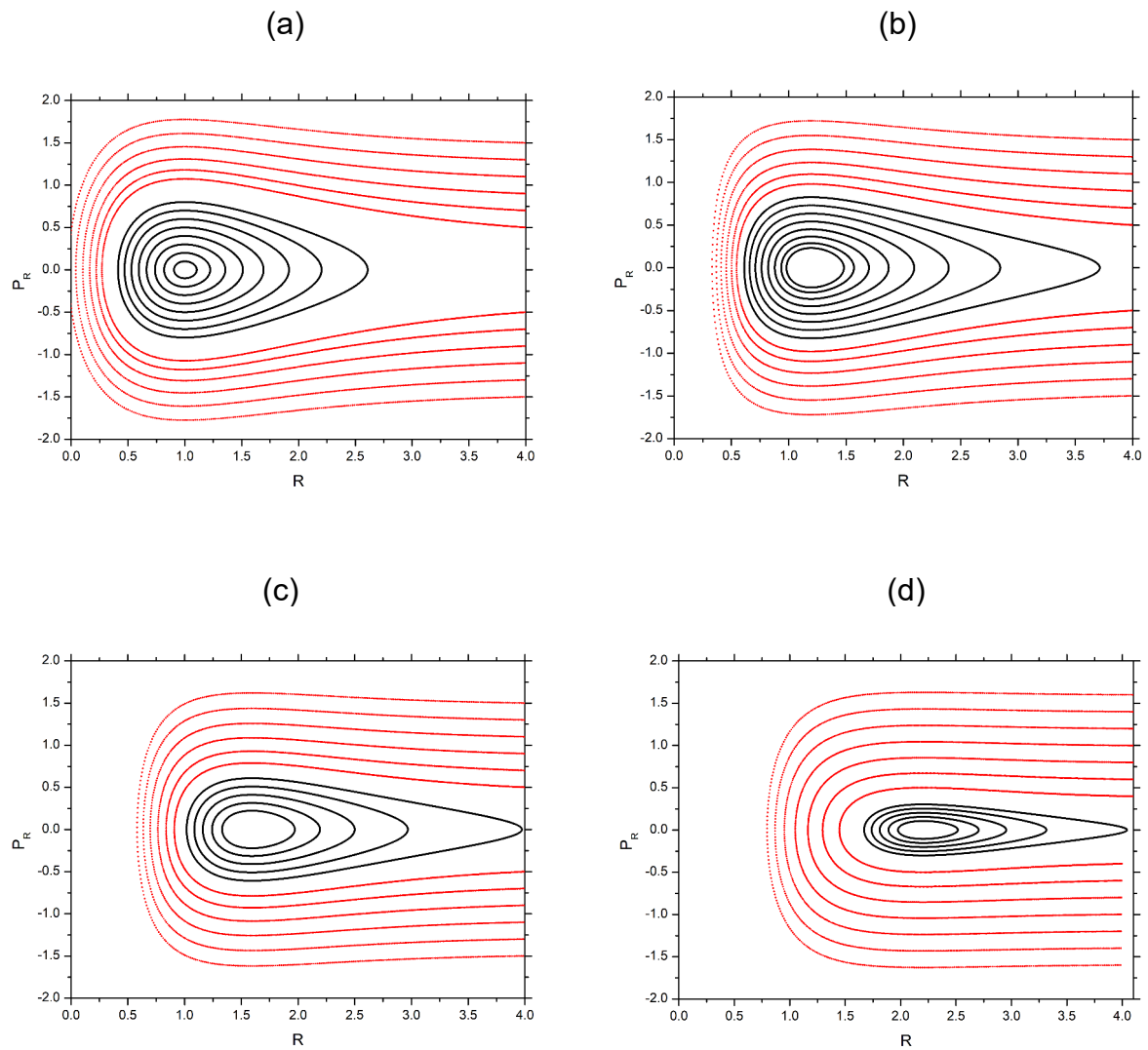


Figura 2.3.1.1 – Curvas de níveis do potencial efetivo para os parâmetros $D_e=0.5$, $R_e=1.0$, $\alpha=1.0$. Em (a) $P_\theta=0.0$, (b) $P_\theta=0.5$, (c) $P_\theta=1.0$ e (d) $P_\theta=1.5$

É possível observar que há o deslocamento do ponto de equilíbrio do sistema ao aumentar o momento angular inicial e também um achatamento das curvas de níveis tanto de libração quanto de rotação.

3. POTENCIAL DE MORSE PERTURBADO COM ROTAÇÃO

3.1. Perturbação

A introdução de um campo elétrico dependente do tempo ao sistema produz uma interação entre o momento de dipolo molecular e a perturbação, 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.

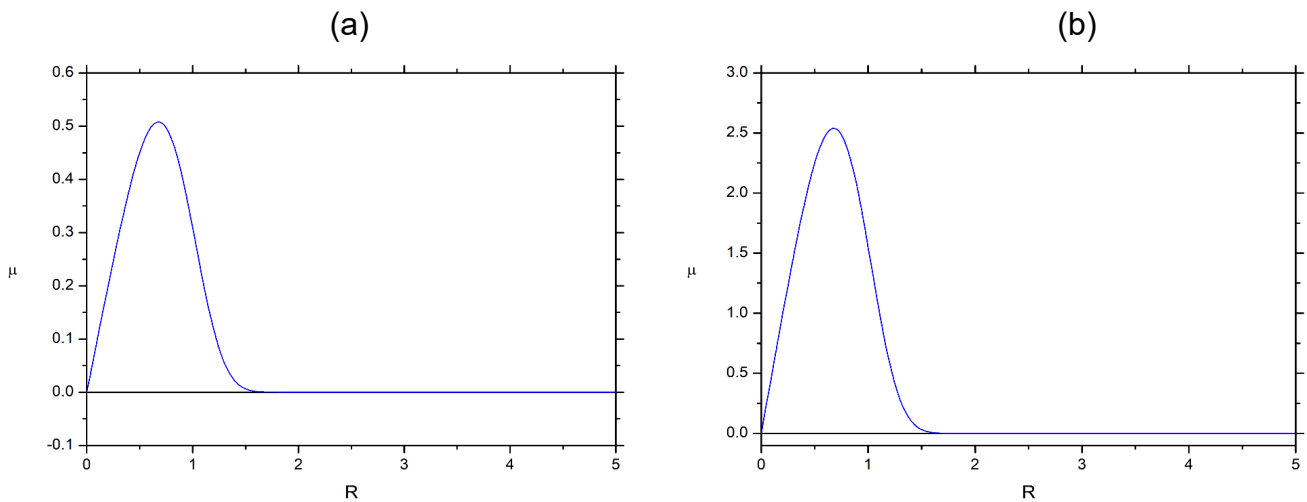
$$V_p(t, R, \eta, \theta) = -\vec{\mu}(R, \eta) \cdot \vec{\varepsilon}(t) = -\mu(R, \eta) \varepsilon(t) \cos(\theta), \quad (22)$$

onde o primeiro termo representa o dipolo permanente da molécula, o segundo o campo elétrico dependente do tempo e θ o ângulo de polarização.

Utilizaremos neste trabalho o momento de dipolo com dependência espacial proposto em 2012 por E.F de Lima e R.E. de Carvalho [32], pois é uma aproximação bastante realista para o modelo de uma molécula heteronuclear de HF.

$$\mu(R) = \frac{A \sin[\eta \alpha R] e^{-BR^4}}{\eta \alpha}, \quad (23)$$

onde os parâmetros A e B são parâmetros ajustáveis que estão associado com o valor absoluto e o alcance efetivo do dipolo respectivamente, η é um novo parâmetro de oscilação e α é o parâmetro do potencial de Morse. A seguir são mostrados os efeitos desses parâmetros na forma do momento de dipolo.



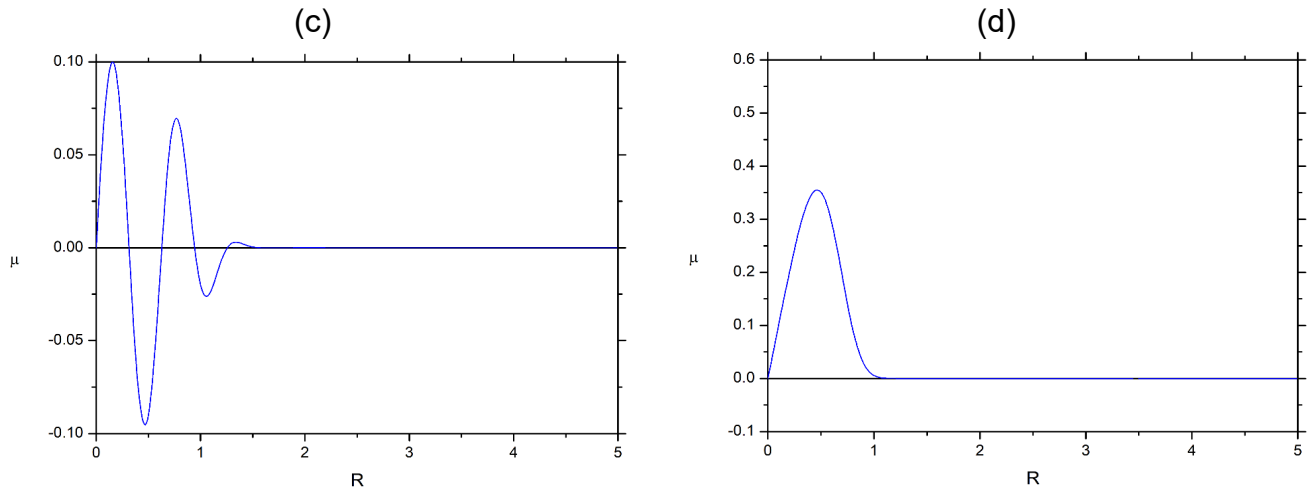


Figura 3.1.1– Momento de dipolo versus distância intermolecular, para os parâmetros (a) $\eta=1.0$, $A=1.0$, $B=1.0$, $\alpha=1.0$ (b) $\eta=1.0$, $A=5.0$, $B=1.0$, $\alpha=1.0$ (c) $\eta=10.0$, $A=1.0$, $B=1.0$, $\alpha=1.0$ (d) $\eta=1.0$, $A=1.0$, $B=5.0$, $\alpha=1.0$

A Figura 3.1.1a mostra que o momento de dipolo tende a zero ao passo que a distância intermolecular aumenta quando os valores dos parâmetros são $\eta=1.0$, $A=1.0$, $B=1.0$ e $\alpha=1.0$, a Figura 3.1.1b mostra que aumentar o parâmetro A ocorre um crescimento no valor absoluto do dipolo, já a Figura 3.1.1c revela que aumentar parâmetro η faz com que o dipolo oscile em torno do eixo $y=0$ antes de anular-se, e ainda, a Figura 3.1.1d mostra que o parâmetro B é responsável pela largura da ação do dipolo.

Utilizaremos neste estudo um campo externo na forma senoidal, assim.

$$\vec{\epsilon}(t) = \vec{\epsilon}_1 \sin(\Omega t), \quad (24)$$

onde $\vec{\epsilon}_1$ descreve a amplitude e Ω a frequência do campo elétrico. A seguir construímos o gráfico do campo elétrico para os valores de parâmetros $\epsilon_1=0.05$ e $\Omega=\sqrt{3}$.

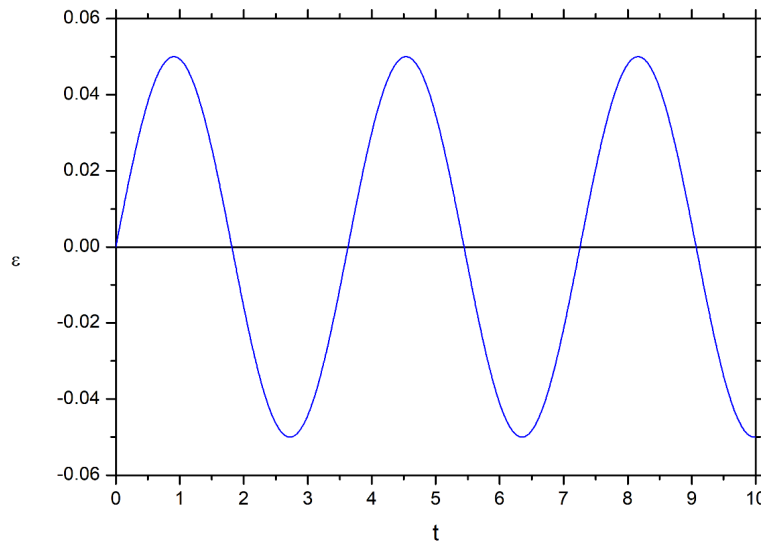


Figura 3.1.2 – Gráfico do campo elétrico versus tempo. Os parâmetros utilizados foram $\varepsilon_1=0.05$ e $\Omega=\sqrt{3}$.

A Figura 3.1.2 mostra o comportamento oscilatório do laser. Por fim, a equação para a perturbação considerando a polarização pode ser encontrada substituindo as Equações (23) e (24) na Equação (22) temos então.

$$V_p(t, R, \theta) = -\varepsilon_1 \sin(\Omega t) \frac{A \sin[\eta \alpha R] e^{-BR^4}}{\eta \alpha} \cos(\theta). \quad (25)$$

3.2. Hamiltoniana

O movimento de um sistema de dois graus e meio de liberdade submetido ao potencial de Morse efetivo com perturbação é descrito pela dinâmica Hamiltoniana, a qual fornece um método geral, poderoso e flexível para a investigação estruturais da mecânica, e, sobretudo, em servir de fundamento para a mecânica quântica e a mecânica estatística.

A Hamiltoniana do sistema é descrita pela soma do potencial de Morse efetivo e do termo perturbativo – respectivamente as Equações (20) e (25) - e pela energia cinética.

$$H(R, P_R, \theta, P_\theta, t) = \frac{P_R^2}{2M_r} + V_{ef}(R, P_\theta) + V_p(R, t, \theta). \quad (26)$$

Com a presença do tempo na equação da Hamiltoniana, a energia passa a não ser mais uma constante de movimento pois $\frac{\partial H}{\partial t} \neq 0$. Se a perturbação é considerada pequena, o sistema é dito quase-integrável e apresenta trajetórias regulares e regiões caóticas misturadas na dinâmica do sistema a qual passa a ser governada pelos teoremas KAM e Poincaré-Birkhoff. Se as frequências $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ da Hamiltoniana não

perturbada são racionalmente dependentes, temos que a condição de ressonância é dada por $\sum_{k=1}^n m_k \omega_k = 0$ e os toros são ditos ressonantes, desta forma, a trajetória retorna ao mesmo ponto após um determinado tempo.

Por outro lado, se após transcorrido um tempo suficientemente longo, a órbita retorna a uma vizinhança próxima ao ponto de partida mas não se fecha, o toro percorrido neste caso é dito não-ressonante.

O teorema KAM afirma que se as frequências de um sistema integrável $H_0(R, P_R, \theta, P_\theta)$ são racionalmente independentes e suficientemente irracionais, 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 ligeiramente deformados.

Na medida em que a perturbação do sistema é aumentada, as regiões caóticas ocupam áreas cada vez maiores no espaço de fases e os toros ressonantes são progressivamente destruídos e toros não-ressonantes que mais se aproximam dos racionais, em termos da razão $\frac{\omega_1}{\omega_2}$, serão destruídos antes do que aqueles “mais irracionais”. Quando o toro mais irracional é destruído, o sistema é completamente caótico, não possuindo mais toros invariantes.

3.3. Equações de movimento

A formulação Hamiltoniana introduz a possibilidade de resolver $2n$ equações ordinárias de primeira ordem equivalente a n equações de segunda ordem, dadas por.

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad , \quad i=1, \dots, n. \quad (27)$$

Como neste estudo estamos considerando o movimento bidimensional temos que o número de equações de segunda ordem é dado por $n=2$, no caso da Equação (26) é possível transformá-la em quatro equações de primeira ordem através das equações de movimento de Hamilton.

$$\frac{\partial H}{\partial P_R} = \frac{dR}{dt} = \frac{P_R}{M_r}, \quad (28)$$

$$\frac{\partial H}{\partial R} = \frac{dP_R}{dt} = \left(-\frac{dV_{ef}(R, P_\theta)}{dR} - \frac{\partial V_p(R, t, \theta)}{\partial R} \right), \quad (29)$$

$$\frac{\partial H}{\partial P_\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{P_\theta}{M_r R^2}, \quad (30)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = \frac{dP_\theta}{dt} = \left(-\frac{\partial V_p(R, t, \theta)}{\partial \theta} \right). \quad (31)$$

Desta forma, a solução das equações acima contemplam toda a dinâmica do sistema e serão resolvidas neste trabalho de forma numérica, a qual pode exigir um tempo computacional relativamente alto. Desta forma, é importante utilizarmos artifícios que simplifiquem o problema. Com esse objetivo, a seguir vamos apresentar a técnica de adimensionalização das equações de movimento.

3.4. Adimensionalização

Nesta seção vamos realizar a transformação das variáveis dinâmicas $(R, P_R, \theta, P_\theta, t)$ em variáveis adimensionais $(x, p_x, \sigma, p_\sigma, \tau)$ gerando novos potenciais e equações de movimento adimensionais, para isso vamos utilizar as seguintes fórmulas de transformações

$$x = \alpha(R - R_e) \quad (32), \quad x_e = \alpha R_e \quad (33), \quad \tau = \Omega_0 t \quad (34), \quad \omega = \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (35), \quad \xi = \frac{B}{\alpha^4} \quad (36), \quad p_x = \frac{P_R}{\sqrt{2D_e M_r}} \quad (37),$$

$$p_\sigma = \frac{\alpha P_\theta}{\sqrt{2D_e M_r}} \quad (38), \quad \sigma = \theta \quad (39)$$

Para adimensionalizar o potencial de Morse efetivo é necessário substituir as Equações (32), (33), (37) e (38) na Equação (18), cancelando-se os termos equivalentes, tem-se a nova forma do potencial

$$V_{ef}(x, p_\sigma) = \frac{D_e p_\sigma^2}{(x + x_e)^2} + D_e (e^{-2x} - 2e^{-x}). \quad (40)$$

Para a perturbação descrita pela Equação (25) é necessário definir uma constante de proporcionalidade para a amplitude do campo elétrico $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 A}{2\alpha D_e}$ assim

$$V_p(t, R, \theta) = -\frac{2\varepsilon_0 \alpha D_e}{A} \sin(\Omega t) \frac{A \sin[\eta \alpha R] e^{-BR^4}}{\eta \alpha} \cos(\theta). \quad (41)$$

Aplicando as Equações (32), (33), (36) reescrevemos

$$BR^4 = \xi \alpha^4 \left(\frac{x}{\alpha} + \frac{x_e}{\alpha} \right)^4 = \xi (x + x_e)^4, \quad (42)$$

$$\eta \alpha R = \eta \alpha \frac{(x + x_e)}{\alpha}, \quad (43)$$

e utilizando as Equações (34), (35) e (39) obtemos a equação da perturbação adimensional.

$$V_p(x, \sigma, \tau) = \frac{-2D_e \varepsilon_0 \sin(\omega \tau) \sin[\eta(x + x_e)] e^{-\xi(x + x_e)^4}}{\eta} \cos(\sigma). \quad (44)$$

onde η , x_e e ξ são parâmetros adimensionais ajustáveis.

Para efeitos de comparação, os novos potenciais, definidos de acordo com as Equações (40) e (44), são os potenciais originais divididos por $2D_e$

$$V_{ef}(x, p_\sigma) = \frac{V_{ef}(R, P_\theta)}{2D_e}, \quad (45)$$

$$V_p(x, \sigma, \tau) = \frac{V_p(R, \theta, t)}{2D_e}. \quad (46)$$

Este reescalonamento implica que a profundidade do poço de potencial de Morse adimensional é $D_e = 0.5$.

A partir dos novos potenciais é possível obter as equações de Hamilton na forma adimensional, assim para encontrarmos a primeira equação de movimento adimensional dada pela Equação (28) é preciso primeiramente transformar a derivada $\frac{dR}{dt}$ para $\frac{dx}{d\tau}$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dR}{dx} \frac{dx}{d\tau} \frac{d\tau}{dt}, \quad (47)$$

em seguida vamos derivar a Equação (32) em relação a x e a Equação (34) em relação a τ para obter as derivadas correspondentes.

$$\frac{dR}{dx} = \frac{1}{\alpha} \quad (48-a) \text{ e } \frac{d\tau}{dt} = \Omega_0 \quad (48-b),$$

Substituindo-se as Equações (37), (48) e a forma da frequência para pequenas oscilações (Equação (9)) na equação de movimento (28) temos,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dx}{d\tau} \frac{\alpha}{\sqrt{M_r} \alpha} = \frac{p_x \sqrt{M_r}}{M_r}, \quad (49)$$

cancelando os termos equivalentes.

$$\frac{dx}{d\tau} = p_x. \quad (50)$$

A Equação (50) representa a forma adimensional da Equação (28)

Para a segunda equação de movimento, o procedimento é análogo, é necessário transformar as derivadas $\frac{dP_R}{dt}$ para $\frac{dp_x}{d\tau}$, $\frac{\partial V_{ef}(R, P_\theta)}{\partial R}$ para $\frac{\partial V_{ef}(x, p_\sigma)}{\partial x}$ e $\frac{\partial V_p(R, \theta, t)}{\partial R}$ para $\frac{\partial V_p(x, \sigma, \tau)}{\partial x}$ assim,

$$(51) \quad \left(\frac{dp_x}{d\tau} \frac{dP_R}{dp_x} \frac{d\tau}{dt} \right) = - \frac{\partial V_{ef}(x, p_\sigma)}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial R} \right) - \frac{\partial V_p(x, \sigma, \tau)}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial R} \right).$$

Utilizando-se o inverso da Equação (48-a)

$$(52) \quad \frac{\partial x}{\partial R} = \alpha,$$

e isolando P_r na Equação (38) e derivando em relação a p_x temos

$$(53) \quad \frac{dP_R}{dp_x} = \sqrt{M_r},$$

substituindo as Equações (48-b), (52) e (53) na Equação (51)

$$(54) \quad \Omega_0 \sqrt{M_r} \left(\frac{dp_x}{d\tau} \right) = \frac{\partial V_{ef}(x, p_\sigma)}{\partial x} \alpha + \frac{\partial V_p(x, \sigma, \tau)}{\partial x} \alpha,$$

substituindo agora a Equação (9) e cancelando os termos equivalentes, temos a forma adimensional da equação de movimento (29).

$$(55) \quad \frac{dp_x}{d\tau} = \frac{-\partial V_{ef}(x, p_\sigma)}{\partial x} - \frac{\partial V_p(x, \sigma, \tau)}{\partial x}.$$

As derivadas do potencial e da perturbação são respectivamente.

$$(56) \quad \frac{\partial V_{ef}(x, p_\sigma)}{\partial x} = - \frac{p_\sigma^2}{(x+x_e)^3} - (e^{-2x} - e^{-x}),$$

$$(57) \quad \frac{\partial V_p(x, \sigma, \tau)}{\partial x} = \frac{-\varepsilon_0 \sin(\omega \tau) e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} [\eta \cos[\eta(x+x_e)] - 4\xi(x+x_e)^3 \sin[\eta(x+x_e)]] \cos(\sigma),$$

Desta forma, a segunda equação de movimento é dada por.

$$(58) \quad \frac{dp_x}{d\tau} = \frac{p_\sigma^2}{(x+x_e)^3} + (e^{-2x} - e^{-x}) + \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega \tau) e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} [\eta \cos[\eta(x+x_e)] - 4\xi(x+x_e)^3 \sin[\eta(x+x_e)]] \cos(\sigma).$$

A terceira equação de movimento é dada por.

$$\frac{\partial H}{\partial P_\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{P_\theta}{M_r R^2}. \quad (59)$$

Reescrevendo as Equações (32), (33) e (38) temos

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d\sigma}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} \frac{d\theta}{d\sigma} = \frac{\alpha \sqrt{M_r} p_\sigma}{M_r (x+x_e)^2}. \quad (60)$$

Considerando as Equações (48-b), (9) e sabendo que $\frac{d\theta}{d\sigma} = 1$, podemos escrever a terceira equação de movimento como sendo

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{p_\sigma}{(x+x_e)^2}. \quad (61)$$

Por fim, a última equação de movimento

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = \frac{dP_\theta}{dt} = \left(-\frac{\partial V_p(R, t, \theta)}{\partial \theta} \right), \quad (62)$$

pode ser reescrita como

$$\frac{dP_\theta}{dt} = \frac{dp_\sigma}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} \frac{dP_\theta}{dp_\sigma} = - \left(\frac{\partial V_p(x, \tau, \sigma)}{\partial \sigma} \right) \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}. \quad (63)$$

Derivando a Equação (38) temos $\frac{dp_\sigma}{dP_\theta} = \frac{\alpha}{\sqrt{M_r}}$ e utilizando a Equação (48-b) podemos reescrever a equação de movimento como,

$$\frac{\alpha}{\sqrt{M_r}} \frac{\sqrt{M_r}}{\alpha} \frac{dp_\sigma}{d\tau} = - \left(\frac{\partial V_p(x, \tau, \sigma)}{\partial \sigma} \right), \quad (64)$$

cancelando os termos equivalentes, temos

$$\frac{dp_\sigma}{d\tau} = - \left(\frac{\partial V_p(x, \tau, \sigma)}{\partial \sigma} \right). \quad (65)$$

Derivando a perturbação adimensional em relação ao ângulo temos.

$$\frac{\partial V_p(x, \sigma, \tau)}{\partial \sigma} = \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega \tau) \sin[\eta(x+x_e)] e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \sin(\sigma), \quad (66)$$

assim podemos escrever a equação de movimento como sendo

$$\frac{dp_\sigma}{d\tau} = - \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega \tau) \sin[\eta(x+x_e)] e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \sin(\sigma). \quad (67)$$

Portanto, as quatro equações de movimento adimensionais que representam toda a dinâmica do sistema são descritas por.

$$\frac{dx}{d\tau} = p_x,$$

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

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{p_\sigma}{(x+x_e)^2},$$

$$\frac{dp_\sigma}{d\tau} = -\frac{\varepsilon_0 \sin(\omega\tau) \sin[\eta(x+x_e)] e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \sin(\sigma).$$

Observe que se $p_\sigma=0$ o ângulo de polarização σ é constante e o sistema dispõe de apenas duas equações de movimento dependentes do tempo possuindo assim um grau e meio de liberdade sendo possível utilizar a técnica estroboscópica da Secção de Poincaré para visualizar as estruturas presentes no espaço de fases (x, p_x) . Por outro lado, se $p_\sigma \neq 0$ o ângulo σ não é mais constante e o sistema passa a possuir dois graus e meio de liberdade, sendo necessário aplicar outras ferramentas para estudar a sua dinâmica, as quais descreveremos em seguida.

4. ANÁLISE DA DINÂMICA DO POTENCIAL DE MORSE PERTURBADO COM ROTAÇÃO

Esta seção tem por finalidade aplicar a técnica do Descritor Lagrangiano e do Tempo de Escape ao sistema com dois graus e meio de liberdade e estudar a sua dinâmica, a seguir passaremos a explicar essas técnicas.

4.1. Descritor Lagrangiano e Tempo de Escape

Para entender a dinâmica do caso rotacional partiremos do caso não rotacional e utilizaremos a PS para as configurações de interesse com o objetivo de calibrar os resultados do LD, o qual possui a capacidade de revelar as estruturas que estão escondidas nas regiões caóticas do sistema. Em seguida, o ET será utilizado para distinguir as estruturas regulares das regiões caóticas e identificar as regiões de stickiness. A PS para um grau e meio de liberdade é construído da seguinte forma; uma grade de condições iniciais é dada e evoluída no tempo. Sempre que o termo oscilatório do campo elétrico for nulo, ou seja, quando $t=2\pi n/\Omega$, $n=0,1,2,\dots$, coletamos x e p_x gerando a PS para o conjunto de parâmetros estabelecido.

O LD é baseado no cálculo do comprimento de arco de uma trajetória e é estendido ao longo das trajetórias considerando a integração do campo de velocidade para um intervalo de tempo. Nós utilizamos a definição proposta em [32-36], a qual permite identificar as estruturas do espaço de fases com um esforço computacional menor em relação a outras definições. O LD é definido como sendo,

$$M_p(z_0, \tau) = \int_{-\tau}^{\tau} (|\dot{x}|^p + |\dot{p}_x|^p + |\dot{\sigma}|^p + |\dot{p}_\sigma|^p) dt. \quad (68)$$

Para construir o LD, consideramos uma grade de condições iniciais com energia negativa e para cada trajetória integramos as equações de movimento através do Runge-Kutta de quarta ordem com passo fixo, $h=10^{-6}$, este valor foi definido após diversos testes de convergências. Para cada passo da integração calculamos $(x, p_x, \sigma, p_\sigma)$, substituímos os valores nas equações de movimento adimensionais e obtemos o campo de velocidade $(\dot{x}, \dot{p}_x, \dot{\sigma}, \dot{p}_\sigma)$. Em seguida, calculamos o valor do LD através da integral na Equação (68). Esse processo é repetido para um conjunto de condições iniciais, após isso construímos o mapa de cor através da projeção do LD no plano (x, p_x) . Note que o mais importante

não é analisar o valor absoluto do LD mas sim a mudança em seus valores (suas cores) portanto construiremos uma escala e uma paleta de cor específica para cada gráfico do LD de modo que permita uma melhor visualização das estruturas presentes na dinâmica.

É importante ressaltar que o tempo de integração τ e o parâmetro p desempenham papéis importantes no cálculo do LD. Foi demonstrado, em um estudo recente [29], que esses parâmetros estão associados à quantidade de estruturas reveladas na dinâmica. O valor ideal de τ e a norma p são definidos através de tentativa e erro.

Por fim, calculamos o ET da cada condição inicial. Consideramos a mesma grade utilizada para construir o LD e evoluímos cada trajetória em relação ao tempo e quando ela alcança energia positiva e uma posição tal que $x > 5$ e $p_x > 0$ dizemos que ela escapou da influência do poço de potencial. Quando isso ocorre, nós definimos esse tempo como Tempo de Escape T_E .

4.2. Aplicação das técnicas de dinâmica não-linear

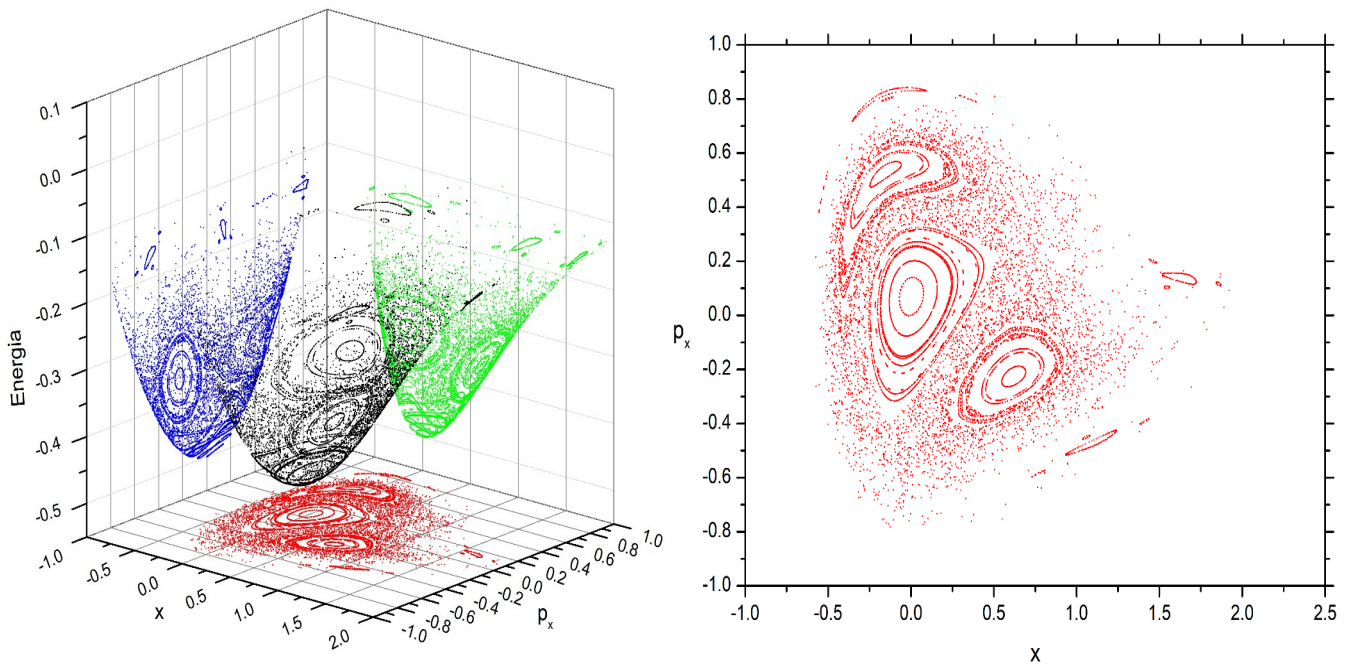
Nesta seção aplicaremos as técnicas propostas na seção anterior ao sistema de dois graus e meio de liberdade com o objetivo de mostrar que elas são efetivas para estudar as mudanças que ocorrem na dinâmica ao introduzirmos a rotação. Para isso, iremos primeiro apresentar a PS, o LD e o ET para o sistema com um grau e meio de liberdade.

Nesta seção consideraremos os seguintes valores para os parâmetros do dipolo molecular: $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$ enquanto que para o campo externo vamos considerar dois valores para amplitude: $\varepsilon_0 = 0.0805$ e $\varepsilon_0 = 0.5$ e a frequência fixa $\omega = \sqrt{3}$, e por fim, os parâmetros do LD são $p = 0.4$ e $\tau = 10^5$, esses parâmetros permitem uma melhor visualização da dinâmica do sistema.

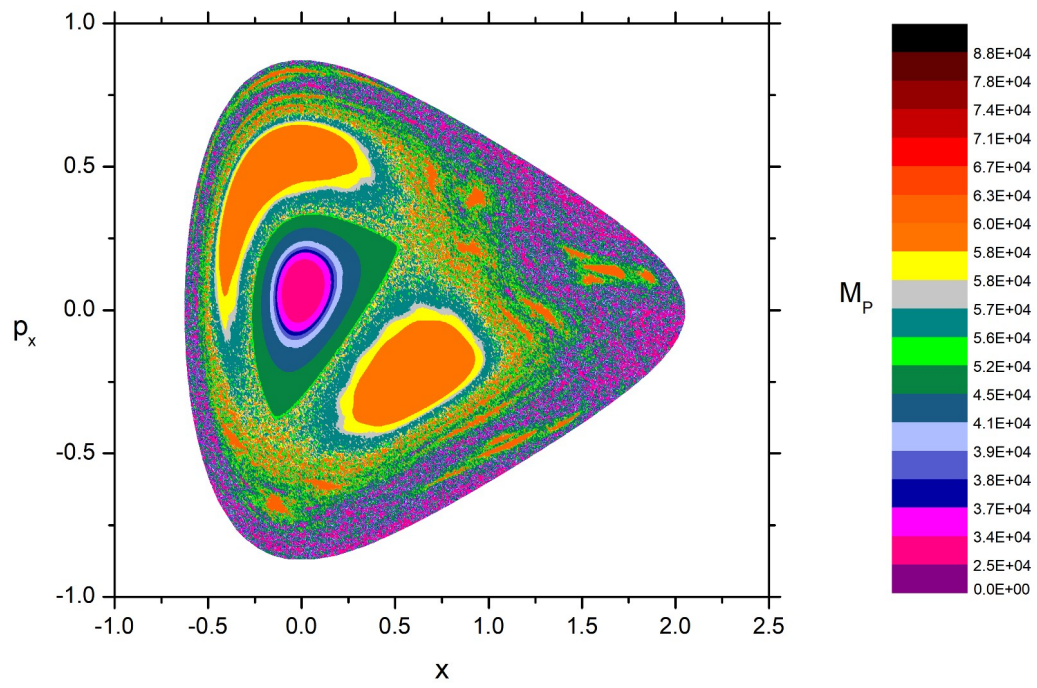
Para gerar a Seção de Poincaré, vamos considerar uma grade de condições iniciais, $x_0 = [-1.0:2.5]$ e $p_{x0} = [-1.0:1.0]$ com passo de 0.1 para as duas variáveis. Com o objetivo de investigar o sistema de forma mais ampla construiremos além da SP o cubo de energia do sistema, o qual foi introduzido em [42] e consiste em armazenar o par de coordenadas (x, p_x) e a sua respectiva energia, ou seja, para cada período que o termo $\sin(\Omega t)$ é zero ($t = n \frac{2\pi}{\Omega}$), na equação hamiltoniana, armazenamos os pontos (x, p_x, E_0) onde E_0 é a energia não perturbada do sistema, pois $H(t = n \frac{2\pi}{\Omega}) = H_0$. Com esses dados traçamos um

gráfico tridimensional conhecido como cubo de energia. Nesses cubos de energia, os pontos pretos representam o movimento 3-d das condições iniciais, as trajetórias verdadeiras; os pontos azuis são as projeções do movimento no plano (Energia, p_x); os pontos verdes representam as projeções no plano (Energia, x); e por fim, os pontos vermelhos são as projeções no plano (x, p_x), ou seja, o espaço de fase. A partir desses gráficos, podemos identificar facilmente quando a energia é constante e quando não é, observando as projeções correspondentes aos pontos azul e verde. Apresentaremos o cubo de energia e o respectivo espaço de fases para todos os resultados de um grau e meio de liberdade.

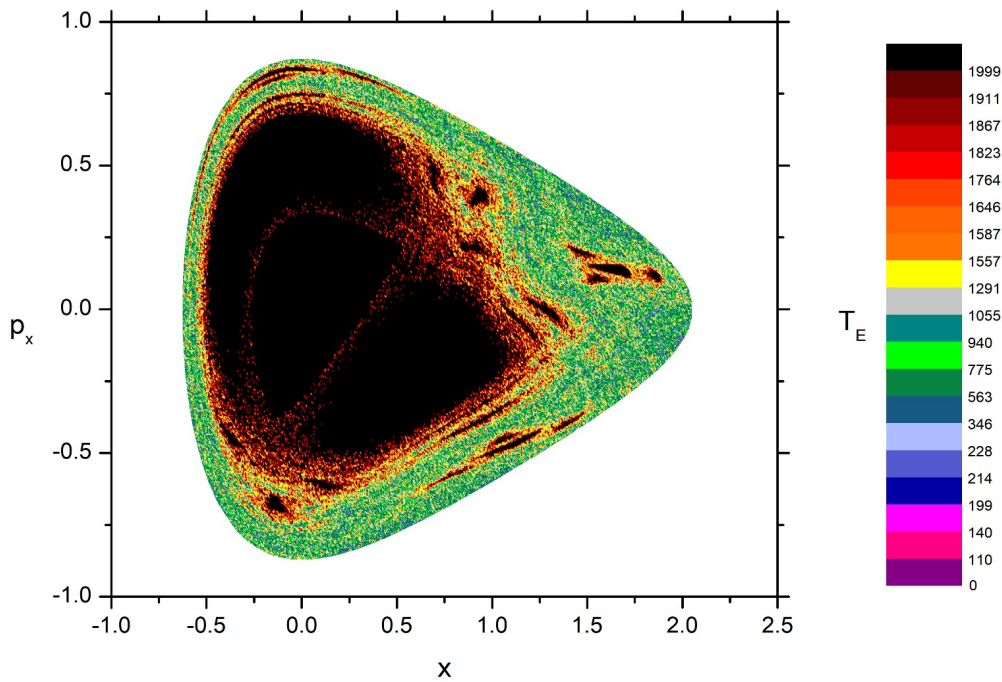
Para construir o LD e o ET vamos considerar a seguinte grade de condições iniciais $x_0 = [-1.0:2.5]$, $\Delta x_0 = 0.005$ e $p_{x0} = [-1.0:1.0]$, $\Delta p_{x0} = 0.005$. A seguir vamos apresentar os gráficos do cubo da energia, do LD e ET para amplitude do campo elétrico $\varepsilon_0 = 0.0805$.



a)



b)



c)

Figura 4.2.1 – Para o sistema sem rotação. Temos em (a) o Cubo de Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.0805$, $\omega = \sqrt{3}$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

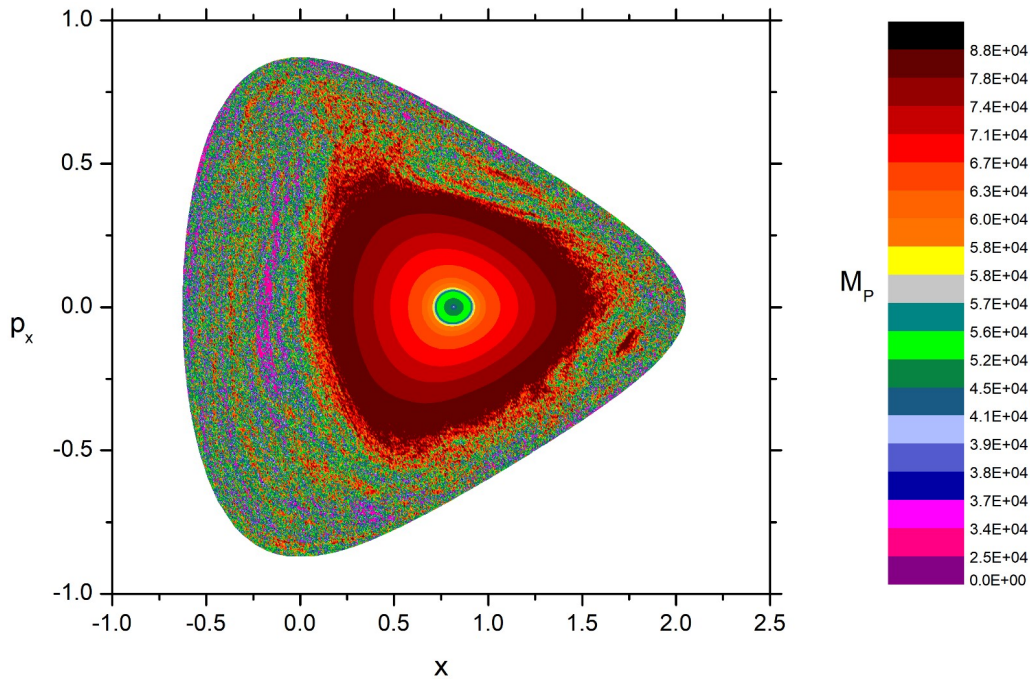
A Figura 4.2.1a mostra o cubo de energia, onde podemos ver a ilha de ressonância localizada no ponto de equilíbrio $(x, p_x) = (0, 0)$ e duas outras ilhas envoltas no mar de caos. A Figura 4.2.1b apresenta o Descritor Lagrangiano do sistema, onde podemos ver as mesmas estruturas mostradas na Figura 4.2.1a e também novas estruturas que não estavam presentes na PS, como por exemplo as estruturas localizadas entre $x \sim [-0.5:0]$ e $p_x \sim [-0.75:-0.4]$ e entre $x \sim [0.9:1.5]$ e $p_x \sim [-0.1:0.5]$. A Figura 4.2.1c mostra o ET para cada condição inicial, as cores pretas correspondem a longos ET, e portanto consideramos que as condições iniciais nessas regiões não escapam da influência do poço de potencial. Analisando as Figuras 4.2.1b e 4.2.1c podemos notar que as estruturas adicionais reveladas pelo LD representam ilhas de ressonância. Além disso, a Figura 4.2.1c mostra que ao redor de todas as ilhas de ressonância as órbitas são aprisionadas por um longo tempo antes de escaparem devido à presença do stickiness, considere, por exemplo, a ilha localizada em $x \sim [1.4:1.8]$ e $p_x \sim [0.0:0.25]$ as órbitas em sua vizinhança possuem um alto ET, entre $T_E \sim [1823:1999]$, indicando a ação do stickiness. Desta forma, podemos

afirmar que o LD descreve com ótima precisão a dinâmica representada pela PS e o ET permite identificar regiões de estabilidade.

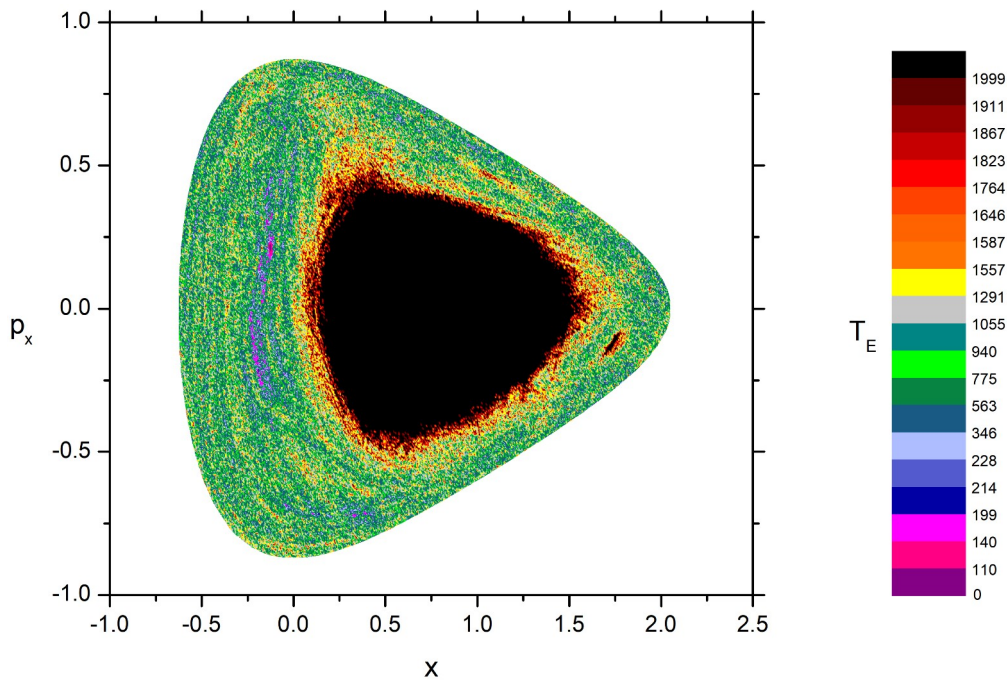
Agora, vamos introduzir a rotação ao sistema, o qual passa a ter dois graus e meio de liberdade, representados pela posição relativa dos átomos e seu momento linear conjugado, o ângulo entre o campo elétrico e o dipolo molecular e seu momento angular conjugado e o tempo. Neste cenário, a técnica da PS não é mais adequada pois a dinâmica ocorre em quatro dimensões e as projeções no plano de fases apresentam cruzamentos de trajetórias. Desta forma, iremos estudar a influência da rotação através do LD e ET. Iremos utilizar as duas técnicas pois o LD sozinho não é suficiente para distinguir ilhas de estabilidade reais e estruturas complexas semelhantes a ilhas. Para construir o LD e o ET para o sistema com rotação, vamos considerar as mesmas condições iniciais $x_0 = [-1.0:2.5]$, $\Delta x_0 = 0.005$ e $p_{x0} = [-1.0:1.0]$, $\Delta p_{x0} = 0.005$, assumindo que todas as órbitas possuem energia inicial $E_0 = -0.12$, o valor do ângulo inicial é $\sigma_0 = \frac{\pi}{2}$ e o momento angular conjugado é encontrado de

$$p_{\sigma 0} = (x_0 + x_e) \sqrt{2E_0 - p_{x0}^2 - (e^{-2x_0} - e^{-x_0})}. \quad (69)$$

Temos assim os seguintes resultados.



a)

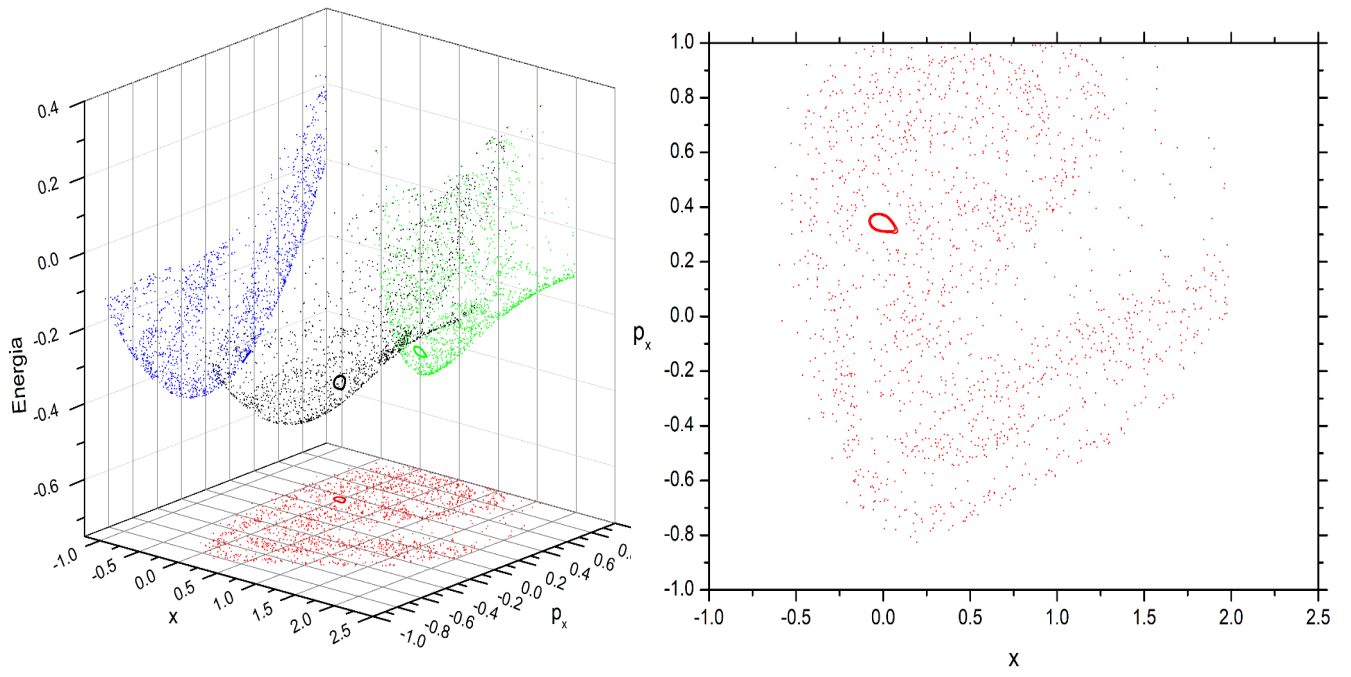


b)

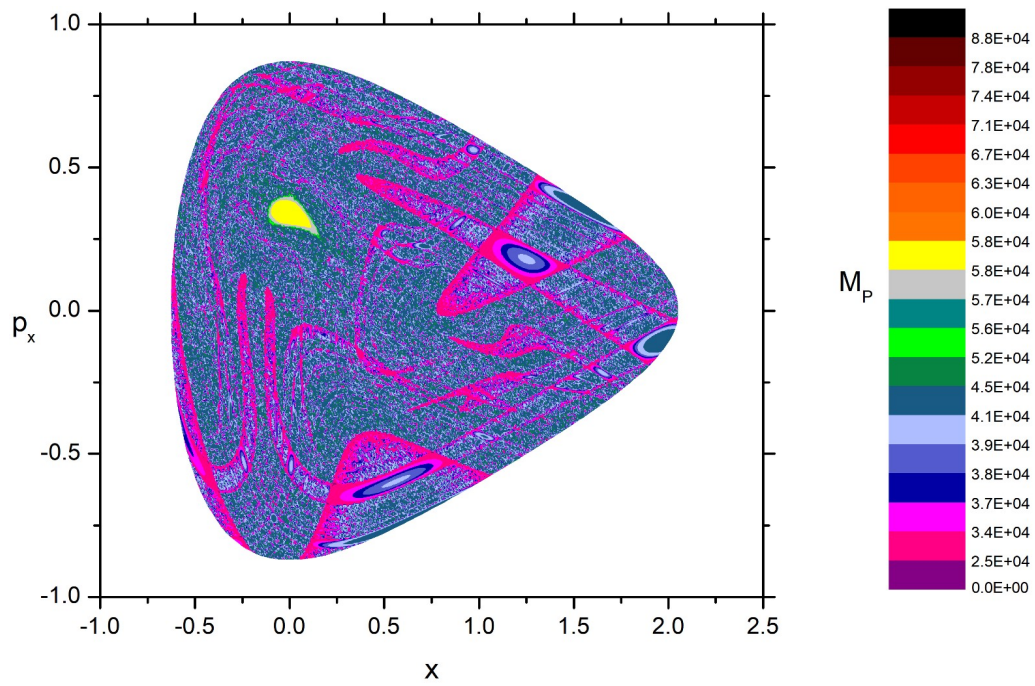
Figura 4.2.2– Para o sistema com rotação. Temos em (a) o Descritor Lagrangiano e em (b) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.0805$, $\omega = \sqrt{3}$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

As Figuras 4.2.2a e 4.2.2b mostram que a adição da rotação altera o número e a posição dos pontos de equilíbrio do sistema. Em contraste as três ilhas de ressonância observadas para o caso não rotacional, agora apenas uma região de estabilidade é preservada. Note que essa região possui ET extremamente alto (indicado pela cor preta). Por outro lado é possível ver que as condições iniciais em torno dessa região e da outra ilha de ressonância demoram muito para escapar, $T_E \sim [1764:1999]$, caracterizando novamente a presença de stickiness no sistema. Portanto, nós podemos concluir que as técnicas permitem estudar a dinâmica do sistema e identificar a possibilidade de fotoassociação e fotodissociação até para o caso de dois graus e meio de liberdade. Estruturas estáveis e instáveis, assim como o stickiness foram reveladas no sistema.

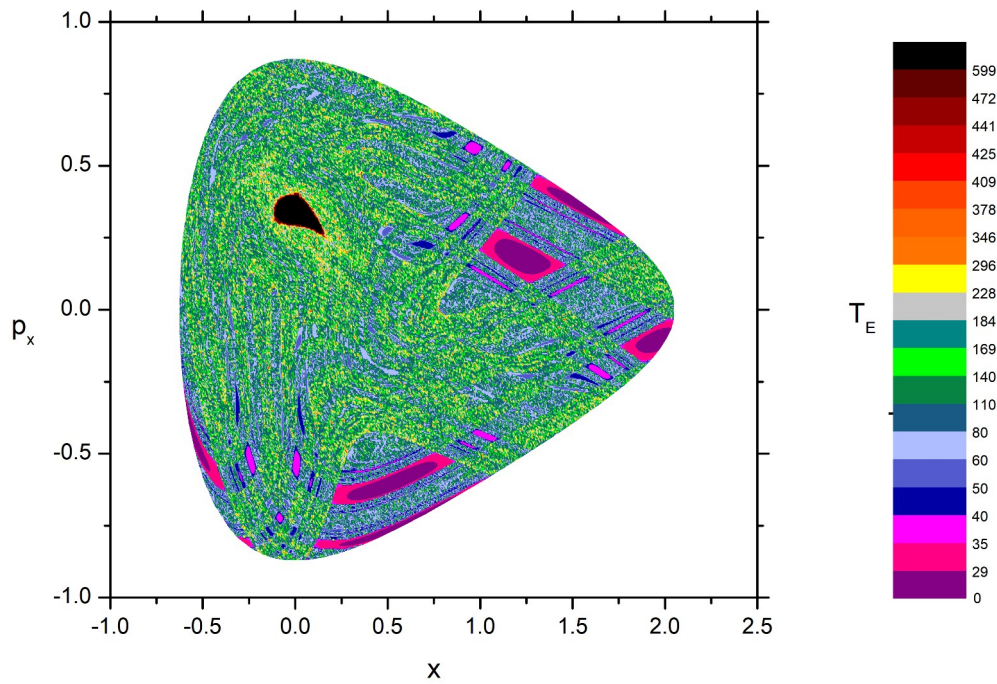
Vamos agora repetir o estudo para os mesmos parâmetros mas para uma amplitude do campo elétrico maior, $\varepsilon_0 = 0.5$.



a)



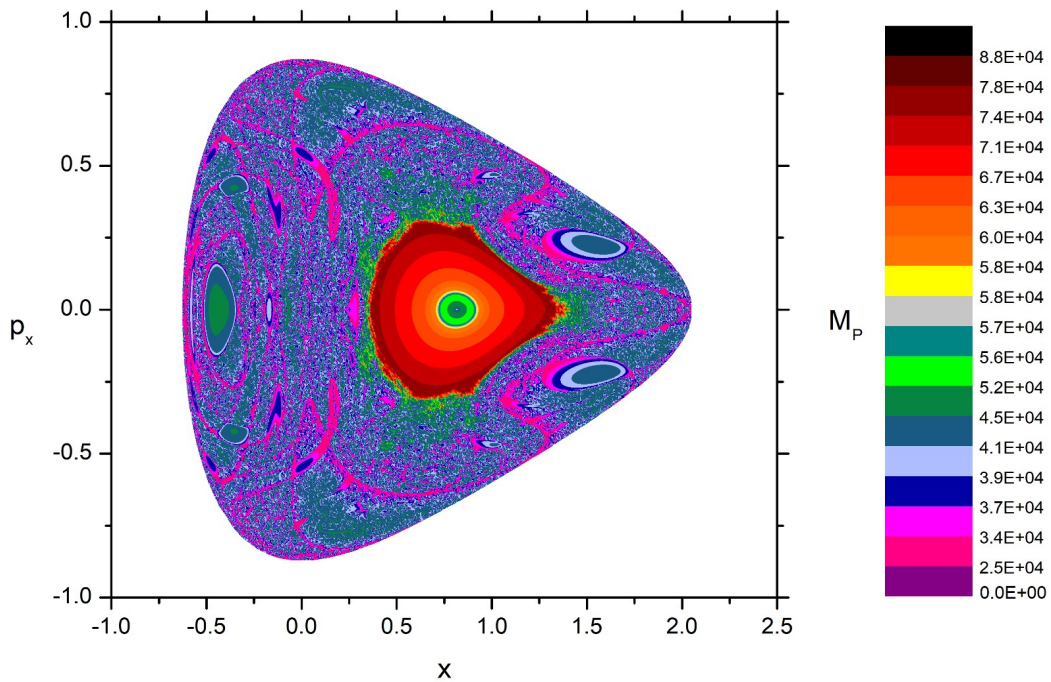
b)



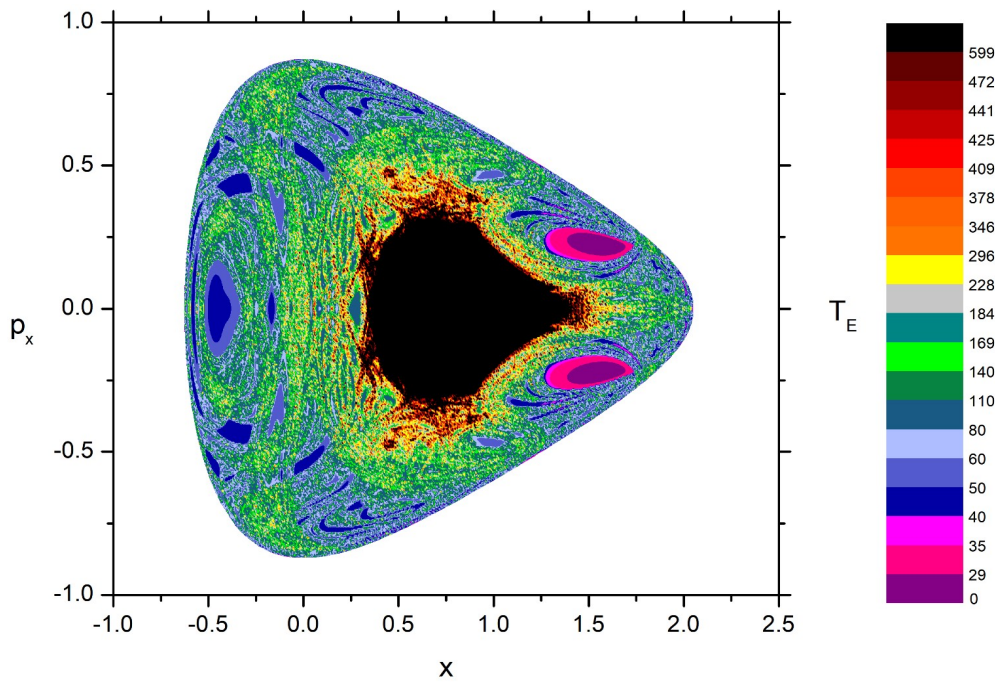
c)

Figura 4.2.3 – Para o sistema sem rotação. Temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0=0.12$, $\varepsilon_0=0.5$, $\omega=\sqrt{3}$, $\eta=1.0$, $\xi=1.0$ e $x_c=1.0$

A Figura 4.2.3a mostra o cubo de energia e a PS do sistema, podemos ver que existe apenas uma pequena ilha de ressonância em torno do ponto de equilíbrio, o resto da dinâmica é representada por caos. Por outro lado, o LD, Figura 4.2.3b, mostra que existem algumas ilhas com predominância da cor roxa, como a ilha localizada em $x=[0.25:0.75]$ e $p_x=[-0.7:-0.5]$, e $x=[1.1:1.5]$ e $p_x=[0.1:0.3]$, mas a Figura 4.2.3c mostra que as condições iniciais que estão nessas estruturas possuem ETs de $T_E < 29$. Note que essas regiões possuem ET menores do que as trajetórias que estão em suas vizinhanças caóticas. Nós chamamos essas estruturas de “ilhas de escape” pois condições iniciais que estão nessas regiões escapam rapidamente do sistema em comparação com as trajetórias em suas vizinhanças. Além disso, as únicas trajetórias que não escapam do poço de potencial são as que estão em preto próximas ao ponto de equilíbrio, podemos notar também a presença de stickiness em sua vizinhança. Nas próximas figuras iremos apresentar o LD e o ET para o sistema com rotação.



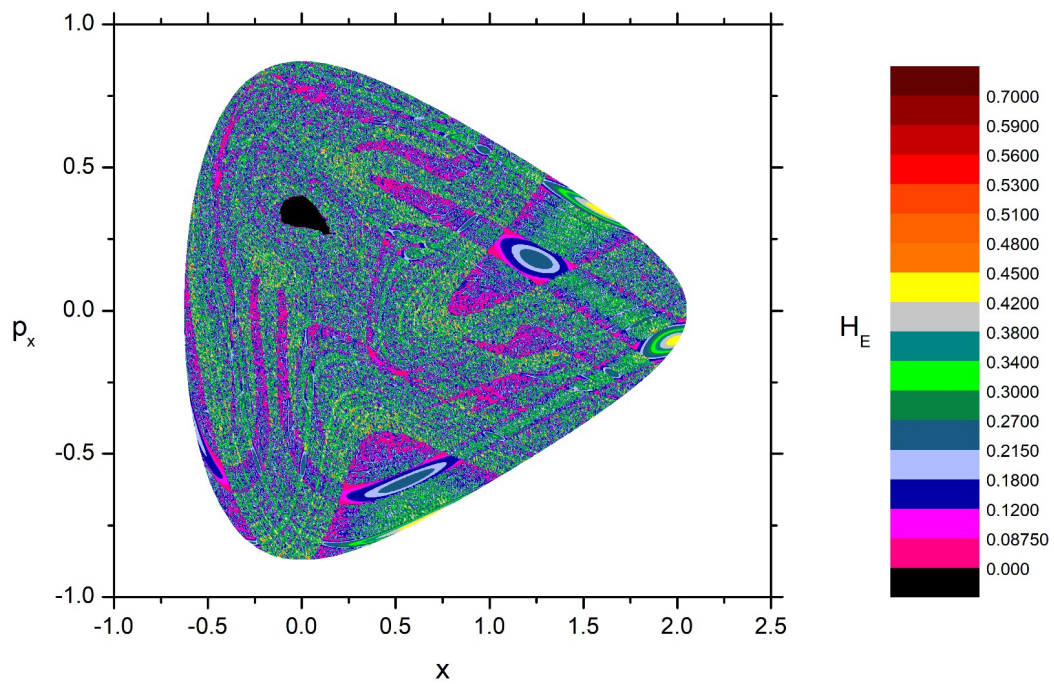
a)



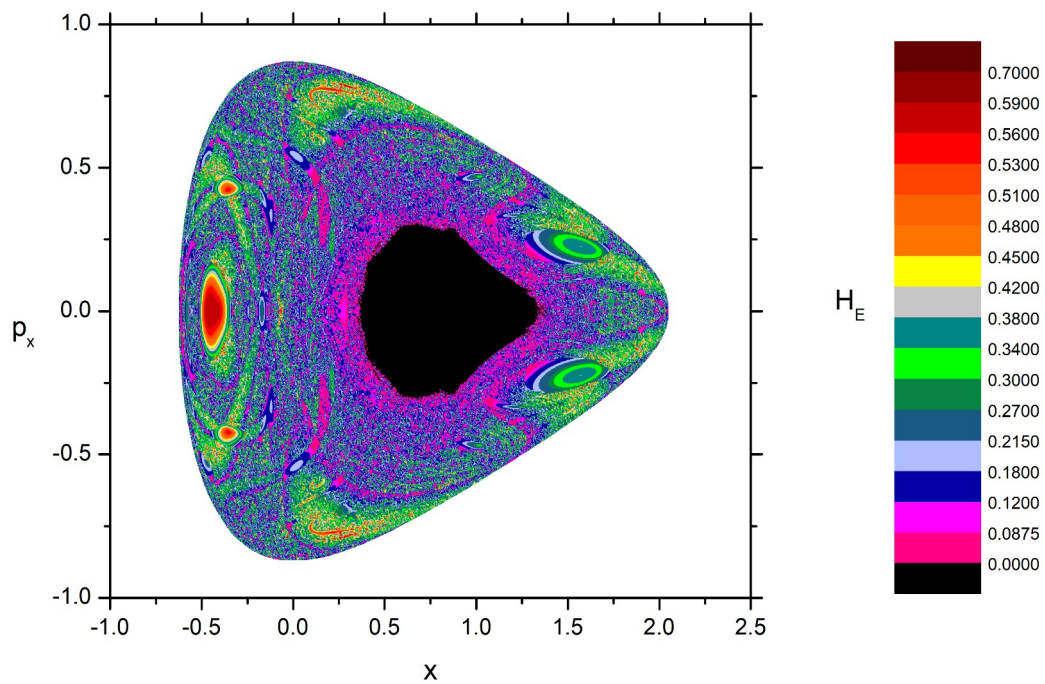
b)

Figura 4.2.4 – Para o sistema com rotação. Temos em (a) o Descritor Lagrangiano e em (b) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0=0.12$, $\varepsilon_0=0.5$, $\omega=\sqrt{3}$, $\eta=1.0$, $\xi=1.0$ e $x_c=1.0$

A Figura 4.2.4a mostra que quando a rotação é introduzida no sistema com alta amplitude, a região estável (região preta) aumenta de forma considerável, ou seja, para esse caso a rotação evita que uma parte relevante das condições iniciais alcancem $x>5$ e $p_x>0$. Além disso, vemos que as condições iniciais em torno do ponto de equilíbrio possuem ET entre $T_E \sim [425:599]$, mostrando a presença de stickiness. Na Figuras 4.2.4b vemos que as ilhas de escape estão presentes na dinâmica do sistema. Note que essas estruturas só são identificados no regime de alta amplitude do campo elétrico, para tentar entender melhor essas estruturas calcularemos apenas para o caso $\varepsilon_0=0.5$ as respectivas energias de escape, H_E , ou seja, a energia que cada condição inicial escapa do sistema. Temos assim,



a)



b)

Figura 4.2.5 – Temos em (a) a Energia de Escape para o sistema sem rotação e em (b) a Energia de Escape para o sistema com rotação. Os parâmetros são $E_0=0.12$, $\varepsilon_0=0.5$, $\omega=\sqrt{3}$, $\eta=1.0$, $\xi=1.0$, $x_e=1.0$

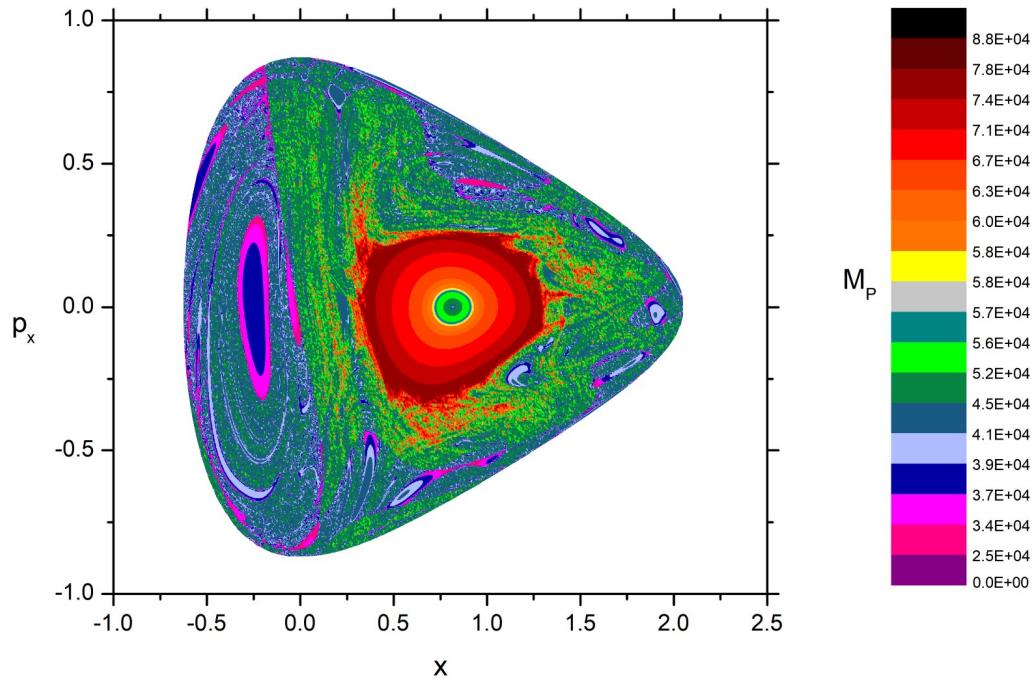
Comparando as Figuras 4.2.5a e 4.2.3c vemos que as condições iniciais que não escapam do poço de potencial possuem energia de escape negativa (região preta), já as

trajetórias que estão na região caótica possuem energias de escapes que variam entre $H_E \sim [0:0.215]$, além disso, é possível notar que as condições iniciais que estão localizadas nas ilhas de escape possuem faixa de energia de escape semelhantes, por exemplo, considere a ilha de escape localizada em $x \sim 1.25$ e $p_x \sim 0.2$, nela podemos ver que todas as trajetórias escapam para apenas três faixas de energia: as trajetórias mais internas possuem energia de escape na faixa de $H_E \sim [0.215:0.270]$, as condições iniciais intermediárias possuem $H_E \sim [0.180:0.215]$ e as mais externas $H_E \sim [0.120:0.180]$, esse comportamento é observado para outras ilhas de escape, considere a ilha de escape localizada em $x \sim 2.0$ e $p_x \sim -0.1$, as trajetórias mais internas possuem energia de escape de $H_E \sim [0.420:0.480]$, já para as trajetórias mais externas, algumas escapam para a faixa de energia $H_E \sim [0.380:0.420]$, outras para $H_E \sim [0.300:0.340]$ e, por fim, para $H_E \sim [0.270:0.300]$. Esse mesmo comportamento é observado para o caso rotacional do sistema, considere a ilha de escape localizada em $x \sim -0.5$ e $p_x \sim -0.0$ mostrada na Figura 4.2.4b, a Figura 4.2.5b mostra que as trajetórias mais internas localizadas nessa ilha de escape possuem uma faixa de energia de escape de $H_E \sim [0.59:0.70]$, e as outras condições iniciais possuem energia de escape que variam entre $H_E \sim [0.300:0.590]$ há ainda diversas outras ilhas de escape espalhadas pela dinâmica do sistema que possuem um comportamento semelhante.

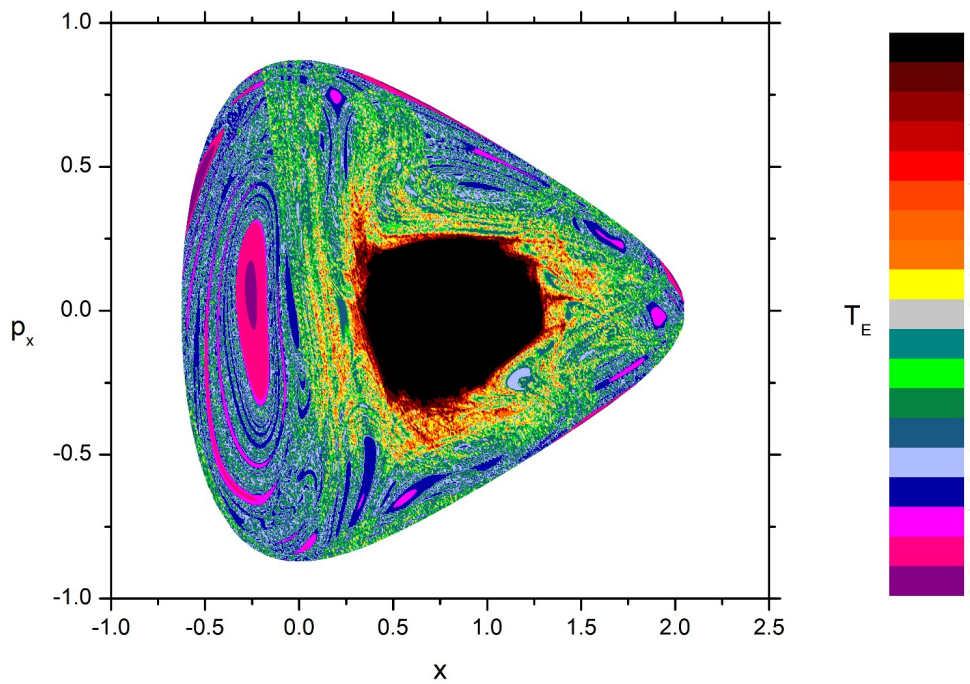
Realizando uma análise qualitativa dos resultados obtidos para o LD e para o ET foi possível verificar que nessas ilhas de escape existe a princípio um comportamento inversamente proporcional entre eles, ou seja, quando o valor absoluto de um deles aumenta o do outro cai. Por exemplo, considere a ilha de escape localizada em $x \sim [-0.5:0]$ e $p_x \sim [-0.4:0.4]$, a Figura 4.2.4a mostra que os valores do LD da ilha de dentro (azul) são maiores do que da ilha de fora (rosa claro), por outro lado, a Figura 4.2.4b mostra que a ilha de dentro (roxo) possui um menor ET em comparação com a ilha de fora (rosa). Essa relação entre o LD e o ET pode ser observada em todas as ilhas de escape. Por outro lado, essa observação não é válida para as outras regiões. De fato, podemos observar 44 que a região estável centrada em $x \sim 0.75$ e $p_x \sim 0$ na Figura 4.2.4b, a qual possui um grande valor de ET corresponde a um alto valor do LD na Figura 4.2.4a. Essa correlação complexa será investigada em futuros trabalhos.

É importante ressaltar que o valor ângulo inicial produz diferentes dinâmicas para o sistema rotacional, para ilustrar essa afirmação vamos apresentar o LD e o ET para os

mesmos parâmetros utilizados para construir a Figura 4.2.4 porém considerando o ângulo inicial como $\sigma_0 = \pi$,



a)



b)

Figura 4.2.6 – Para o sistema com rotação. Temos em (a) o Descritor Lagrangiano e em (b) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0=0.12$, $\varepsilon_0=0.5$, $\omega=\sqrt{3}$, $\eta=1.0$, $\xi=1.0$ e $x_e=1.0$ e ângulo inicial $\sigma_0=\pi$

A Figura 4.2.6 mostra a dinâmica do sistema para o regime de alta amplitude quando o ângulo inicial é $\sigma_0 = \pi$, note que região de estabilidade em torno do ponto do equilíbrio é menor e possui stickness e surgem outras ilhas de escape em posições diferentes em comparação com a Figura 4.2.4, como por exemplo, na Figura 4.2.4b podemos ver a existência uma ilha de escape em torno de $x \sim 1.5$ e $p \sim -0.2$ e outra em $x \sim 1.5$ e $p \sim 0.2$, as quais não aparecem na Figura 4.2.6b.

5. PROBABILIDADE DE FOTODISSOCIAÇÃO

Nesta seção analisaremos as alterações que a introdução da rotação na molécula produz na probabilidade de fotodissociação do sistema, a probabilidade é definida da seguinte forma, é dado um conjunto de condições iniciais localizada na região de energia negativa, ou seja, dentro do poço de potencial, a perturbação externa é ligada e cada trajetória é evoluída até um certo tempo τ_f calcula-se então a energia final da partícula. Desta forma a probabilidade é dada pela quantidade de trajetórias que possuem energia positiva e posição $x > 5$ após a evolução temporal, dividido pela quantidade total de condições iniciais.

$$P_D = \frac{n}{N}, \quad (70)$$

onde n é o número de trajetórias que foram dissociadas e N o número total de trajetórias.

Para calcular a probabilidade de fotodissociação utilizaremos aproximadamente duas mil condições iniciais distribuídas da seguinte forma, $E_0 = -0.12$, $\sigma_0 = \frac{\pi}{2}$, $x_0 = [-1.0:2.5]$, $\Delta x_0 = 0.06$, $p_{x0} = [-1.0:1.0]$, $\Delta p_{x0} = 0.06$ o momento angular inicial é encontrado isolando-o da equação da energia, o tempo de interação entre o campo elétrico e a molécula é de $\tau_f = 2000$. Calcularemos a probabilidade para o sistema sem e com rotação. A seguir é mostrado a comparação entre os dois casos da probabilidade de fotodissociação molecular quando variamos a amplitude do campo elétrico e mantemos a frequência fixa em $\omega = \sqrt{3}$.

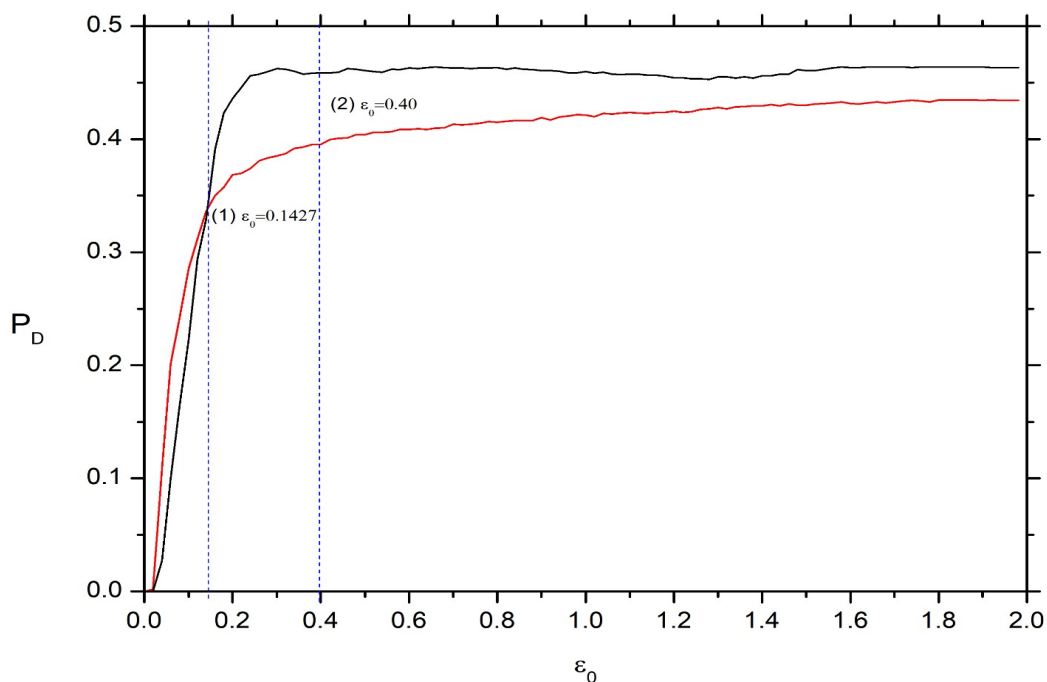
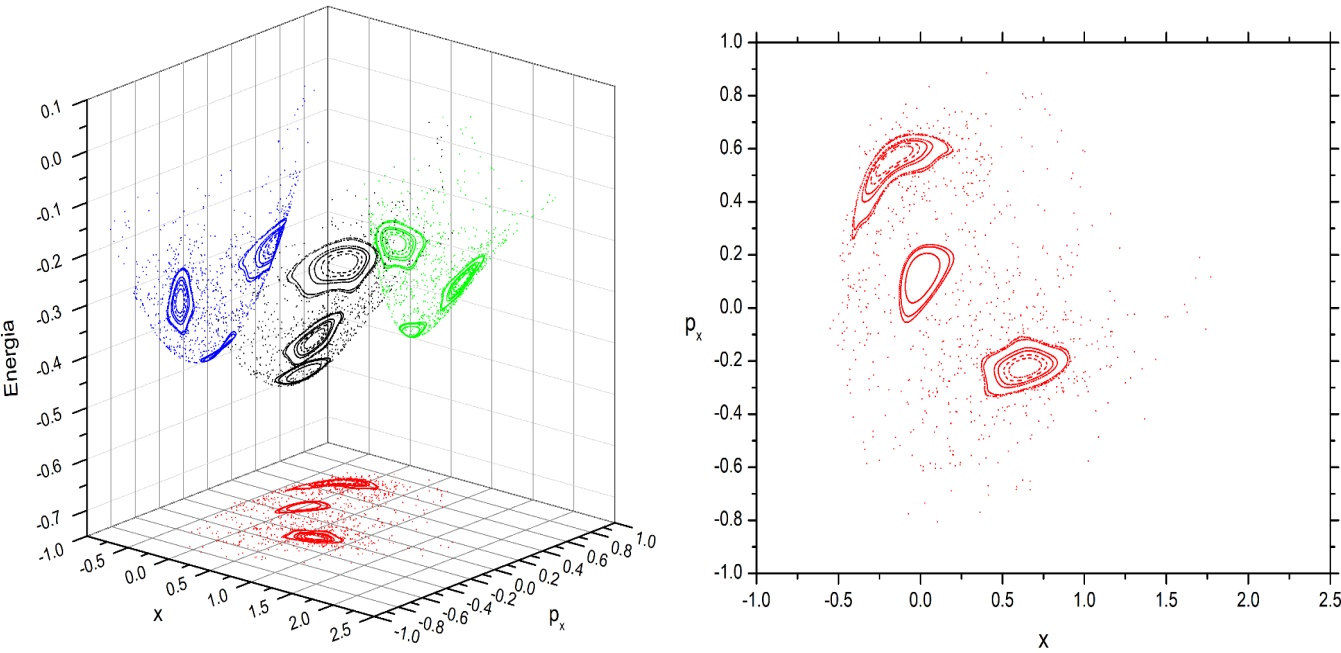
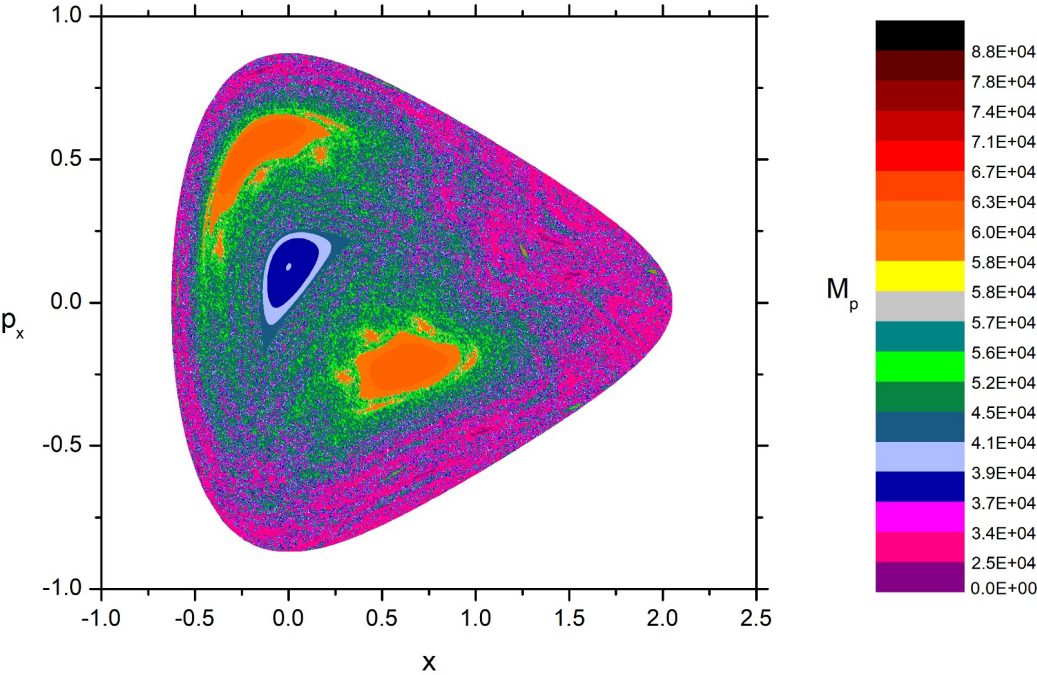


Figura 5.1 – Probabilidade de fotodissociação versus a amplitude do campo elétrico para o sistema sem rotação (linha preta) e para o sistema com rotação (linha vermelha). Para os parâmetros $E_0 = -0.12$, $\omega = \sqrt{3}$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

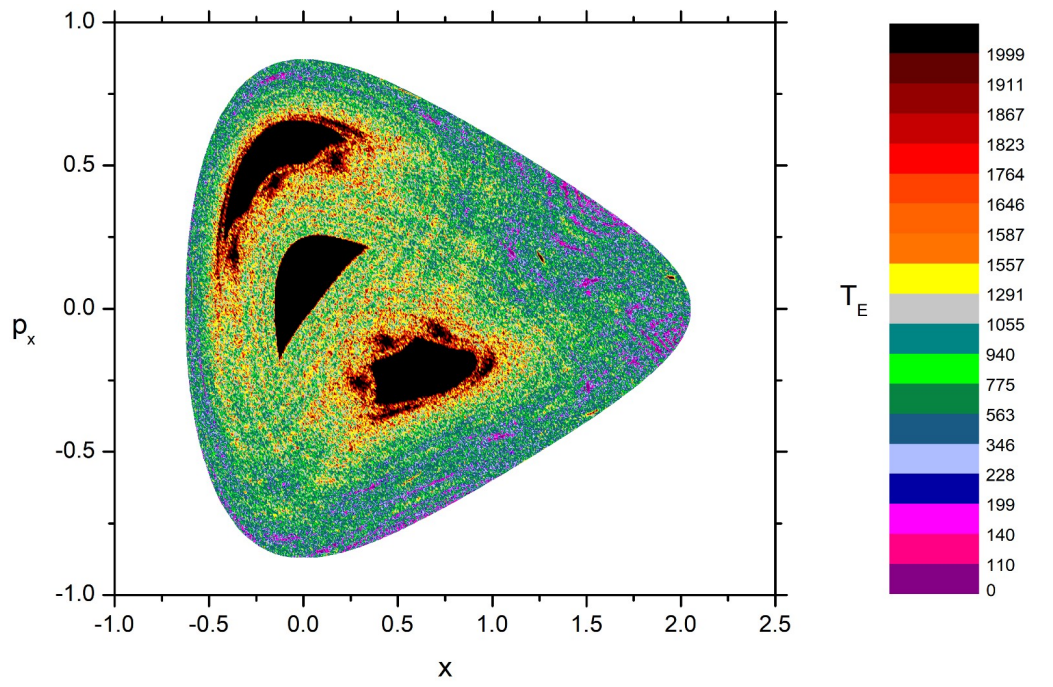
A Figura 5.1 mostra que para um regime de baixa amplitude ($\epsilon_0 < 0.1427$) a probabilidade de fotodissociação molecular é ligeiramente menor para o sistema sem rotação em comparação com o sistema rotacional, porém, esse comportamento se inverte conforme o valor de ϵ_0 aumenta. É possível notar que há um ponto em $\epsilon_0 = 0.1427$ onde o valor das probabilidades para os dois casos são iguais. Para compreender melhor a dinâmica existente neste cenário e também em uma região onde a probabilidade do sistema rotacional é menor em relação ao sistema sem rotação, construiremos o cubo de energia (para o sistema irrotacional), o LD e o ET para os seguintes valores da amplitude, $\epsilon_0 = 0.1427$ e $\epsilon_0 = 0.40$, os quais estão destacados no gráfico da Figura 5.1 pelas linhas tracejadas azuis. Utilizaremos os mesmos valores dos parâmetros do dipolo molecular da seção anterior.



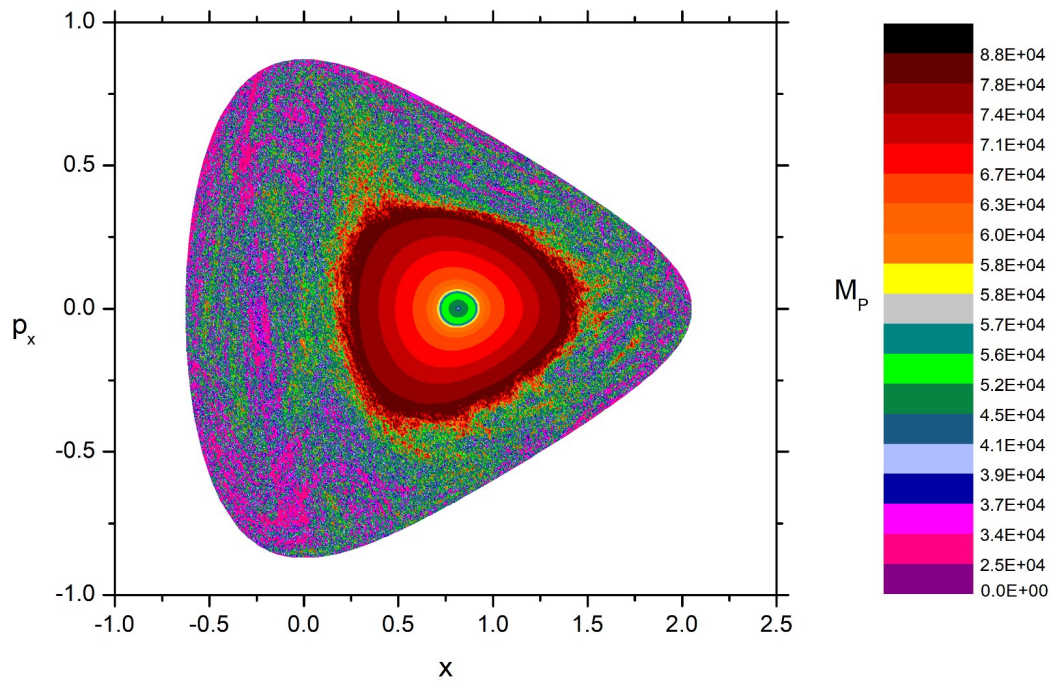
a)



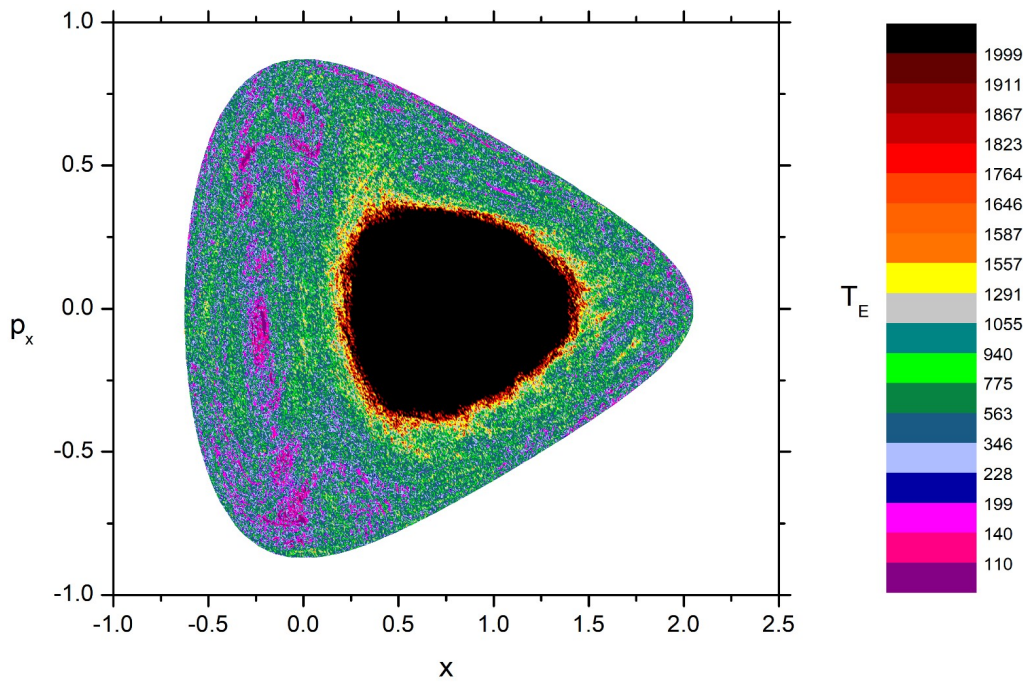
b)



c)



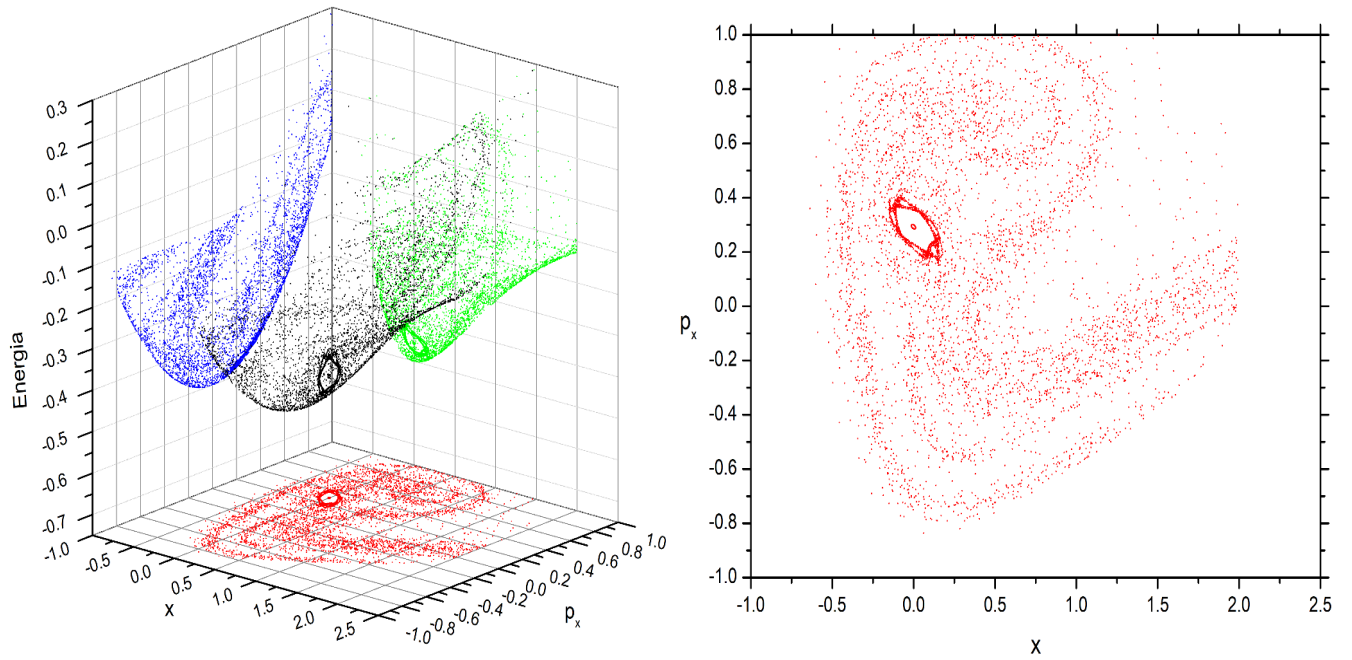
d)



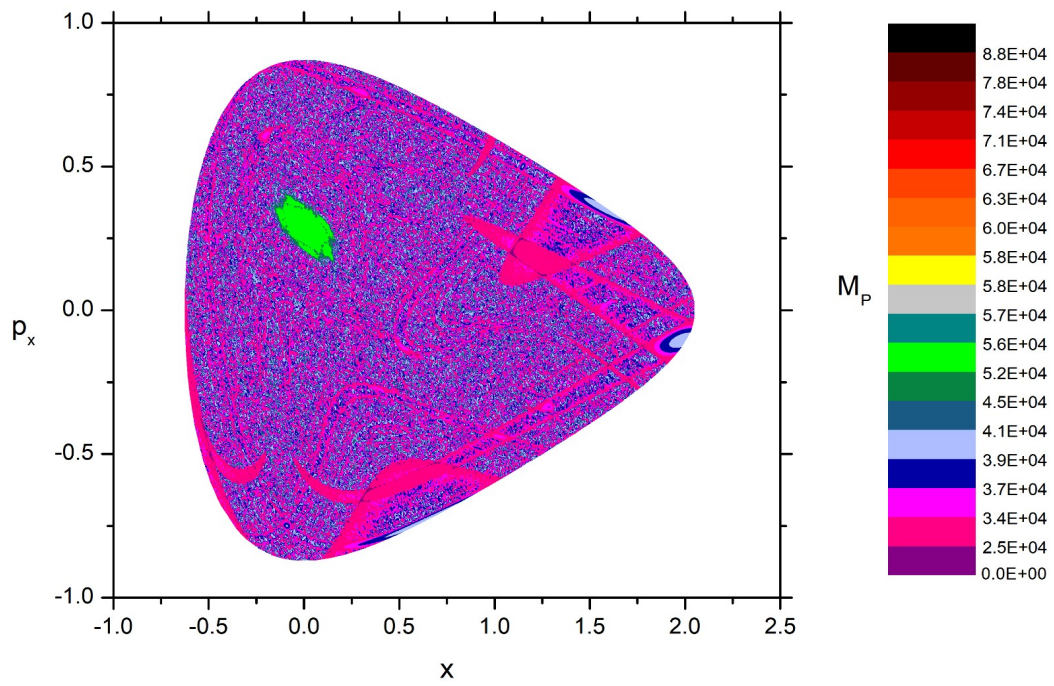
e)

Figura 5.2 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.1427$, $\omega = \sqrt{3}$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

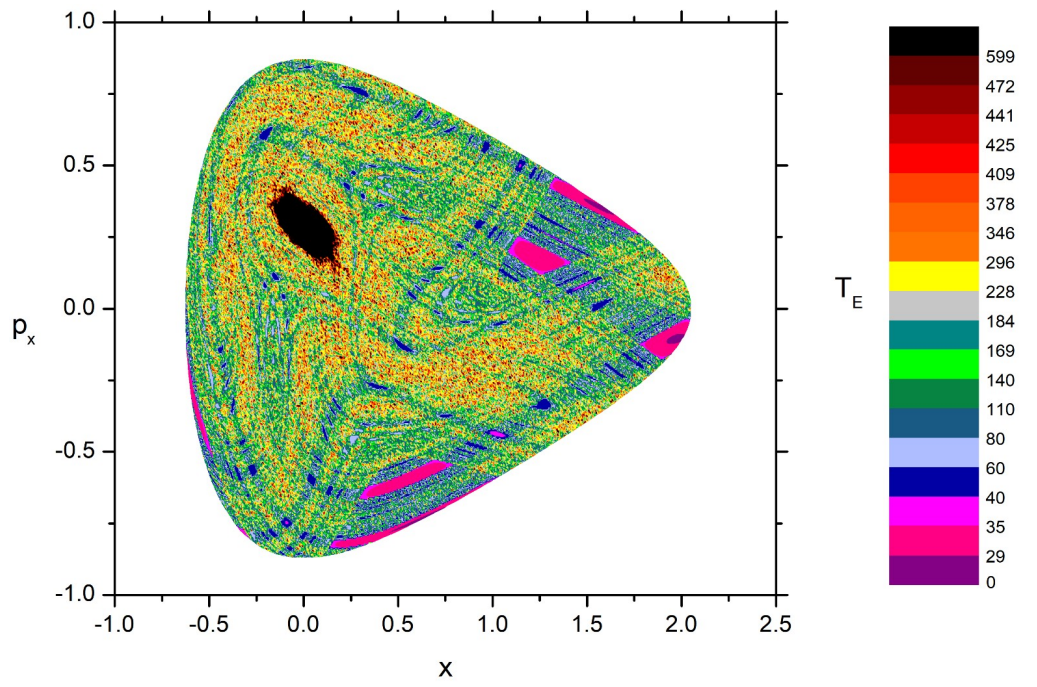
As Figuras 5.2b e 5.2c mostram a dinâmica do sistema sem rotação, nelas podemos ver que existe três ilhas de estabilidade, onde duas delas possuem um arquipélago de ilhas em sua volta, notamos também que em torno dessas ilhas há a presença de stickiness. Já nas Figuras 5.2d e 5.2e, que mostram o sistema rotacional, vemos que após a introdução da rotação, apenas uma ilha de estabilidade sobrevive possuindo stickiness ao seu redor. A Figura 5.1 mostrou que para este ponto a probabilidade de fotodissociação para os dois casos são iguais, ou seja, a região de estabilidade para o sistema sem e com rotação (regiões pretas nas Figuras 5.2c e 5.2e) são as mesmas, porém os sistemas possuem dinâmicas totalmente distintas. A seguir vamos repetir essa análise para o valor da amplitude do campo elétrico $\varepsilon_0 = 0.4$ e analisar a dinâmica



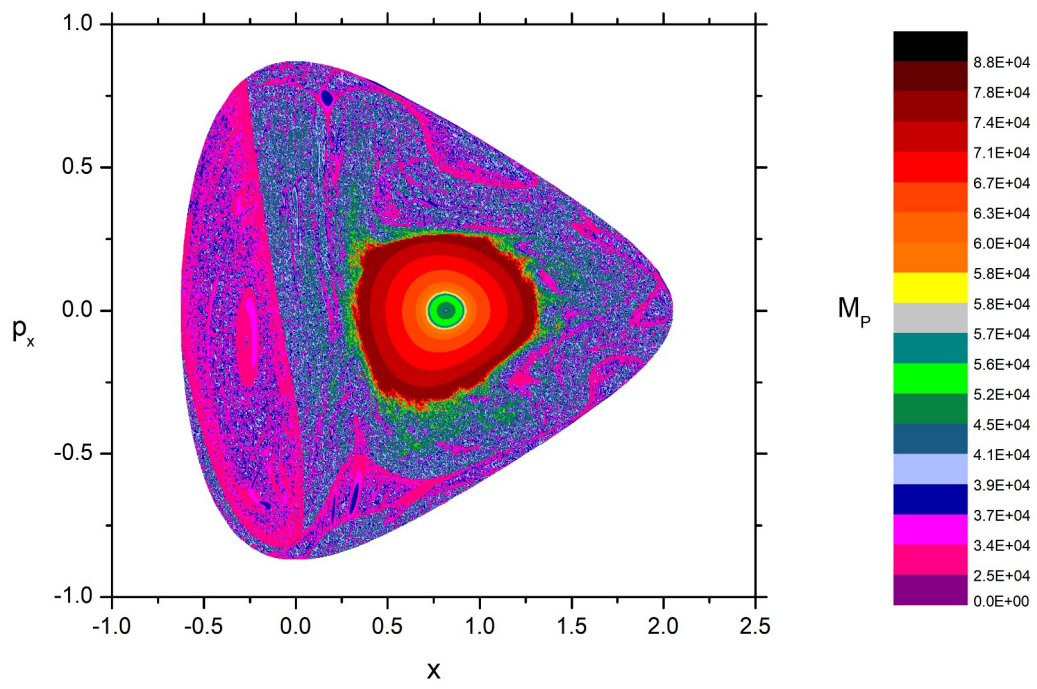
a)



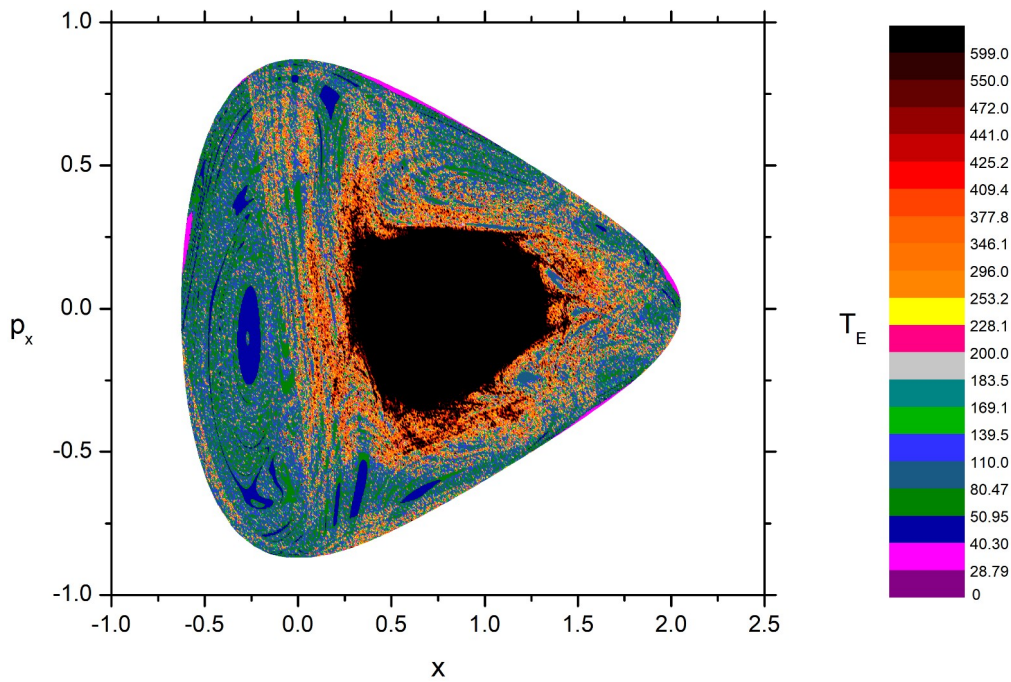
b)



c)



d)



e)

Figura 5.3 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.40$, $\omega = \sqrt{3}$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

Vemos nas Figuras 5.3b e 5.3c, que mostram a dinâmica do sistema irrotacional, a existência de apenas uma pequena ilha de estabilidade imersa em um mar de caos, é possível notar também que há algumas ilhas de escape localizadas em $x \sim [1.75:2.0]$ e $p_x \sim [-0.25:0]$, $x \sim [1.1:1.5]$ e $p_x \sim [0.1:0.25]$, $x \sim [1.25:1.75]$ e $p_x \sim [0.25:0.45]$ e em $x \sim [0.25:0.75]$ e $p_x \sim [-0.70:-0.35]$. As Figuras 5.3d e 5.3e mostram que com a introdução da rotação a posição e a área da ilha de estabilidade, há também a presença de algumas ilhas de escape.

A Figura 5.1 mostra que para $\varepsilon_0 = 0.4$ a introdução da rotação tende a regularizar o sistema, ou seja, diminuir a probabilidade de fotodissociação, esse fato é explicado através dos painéis (c) e (e) da Figura 5.3 que mostram que a região caótica do sistema irrotacional é maior em comparação ao sistema rotacional, o que facilita a fotodissociação. Além disso, a introdução da rotação aumenta a região de stickiness do sistema, a qual pode influenciar na dinâmica de fotodissociação.

A seguir analisaremos o comportamento da probabilidade de fotodissociação molecular mantendo fixo o valor do parâmetro da amplitude do campo elétrico em $\varepsilon_0=0.2$ e variando a frequência do sistema.

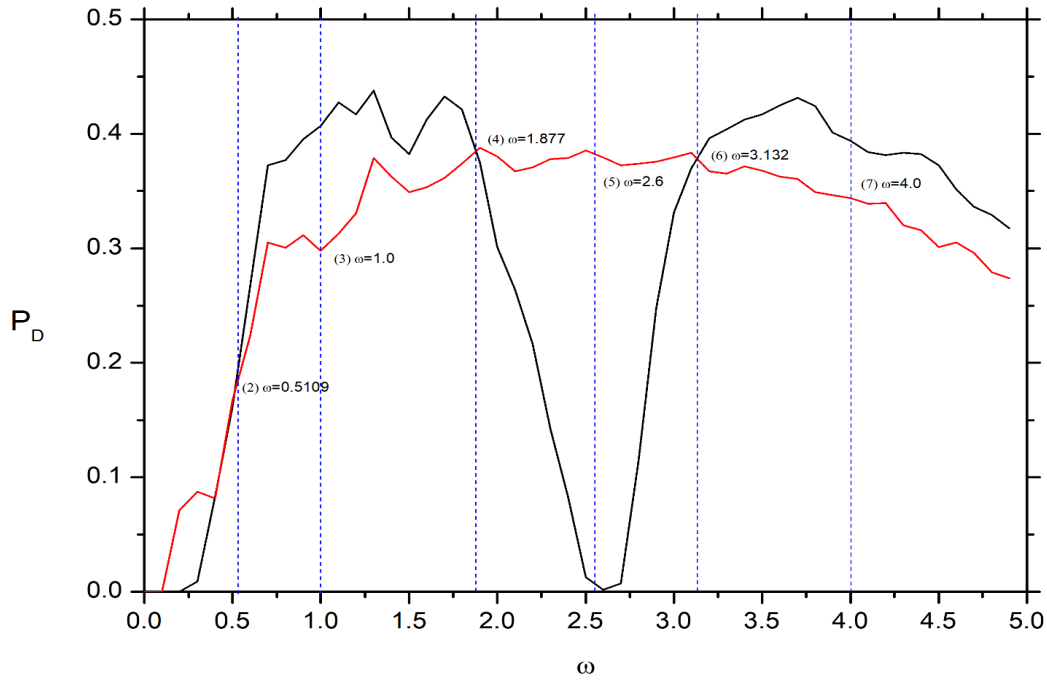
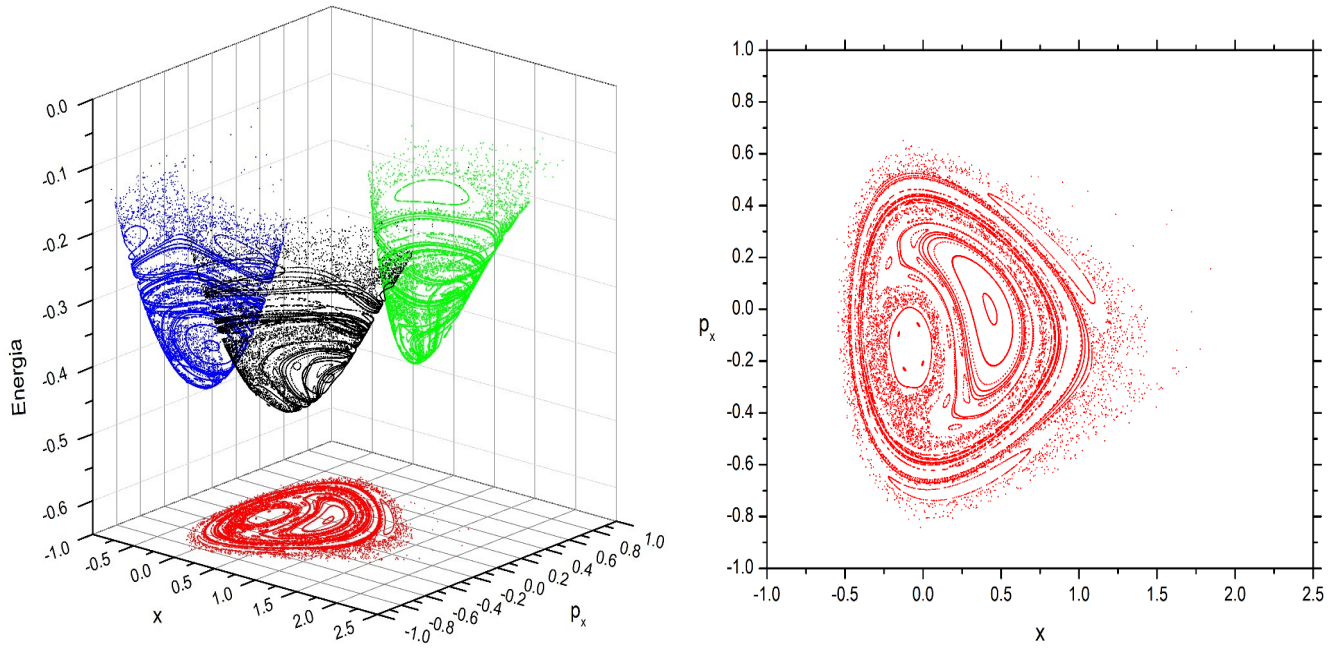


Figura 5.4 – Probabilidade de fotodissociação versus a frequência do campo elétrico para o sistema sem rotação (linha preta) e para o sistema com rotação (linha vermelha). Para os parâmetros $E_0=-0.12$, $\varepsilon_0=0.2$, $\eta=1.0$, $\xi=1.0$ e $x_e=1.0$

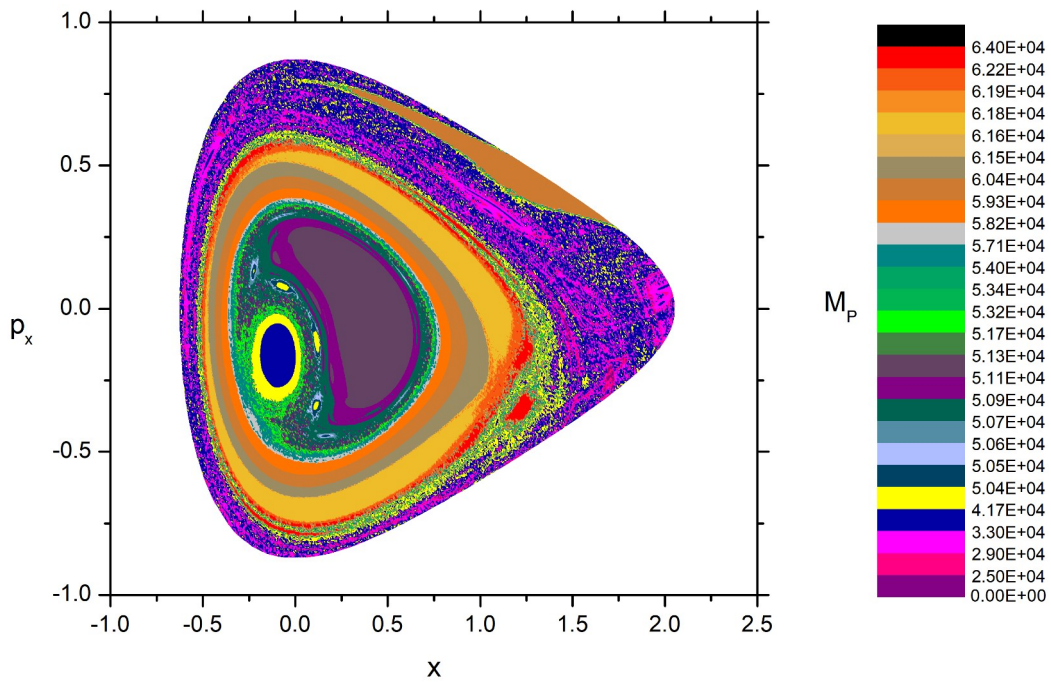
A Figura 5.4 mostra a comparação entre o comportamento da probabilidade para o sistema sem e com rotação quando variamos a frequência do campo elétrico, notamos que para uma região onde $\omega < 0.4$ a probabilidade é maior para o sistema com rotação, aumentando o valor da frequência existe uma intersecção entre as duas curvas quando $\omega=0.5109$, entre o intervalo $\omega=[0.5110:1.877]$ a probabilidade para o sistema sem rotação é maior em relação ao sistema rotacional, porém esse cenário se inverte para o intervalo $\omega=[1.878:3.132]$ e se inverte novamente para $\omega > 3.132$.

Note que para o intervalo $\omega=[1.877:3.132]$ a probabilidade de fotodissociação para o sistema rotacional sofre pouca variação, por outro lado há uma queda acentuada para o sistema irrotacional, foi demonstrado em alguns estudos [37-39] que este comportamento da probabilidade de fotodissociação para o sistema unidimensional ocorre devido ao alcance finito do momento de dipolo permanente. A Figura 5.4 mostra que a introdução da

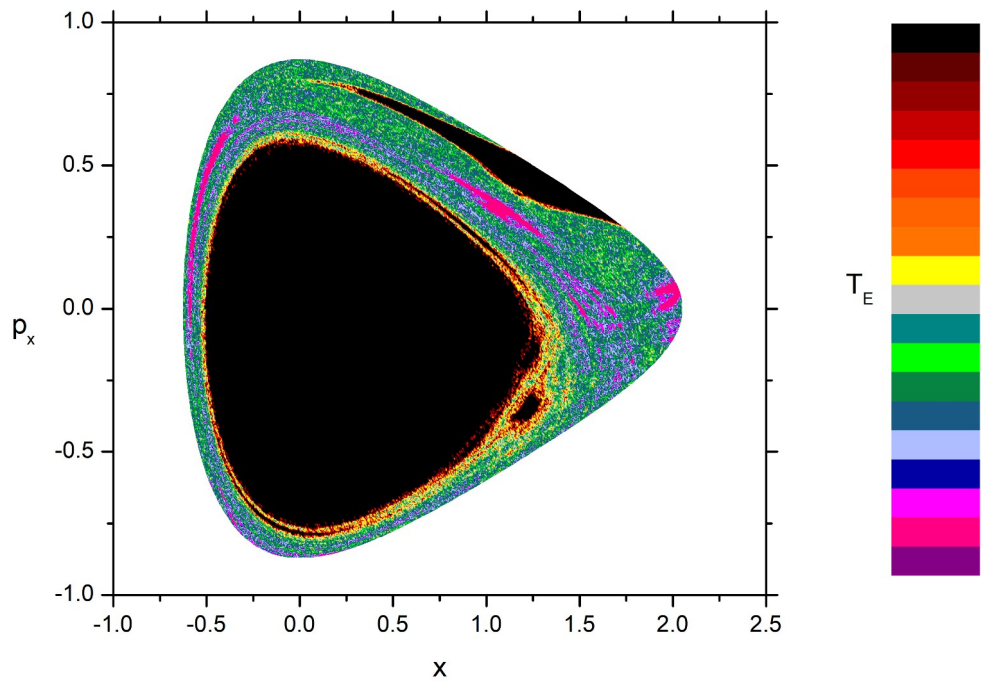
rotação no sistema remove esse efeito de supressão da probabilidade de fotodissociação. Construiremos o cubo de energia (quando o sistema não possuir rotação), o LD e o ET para os valores da frequência destacados na Figura 5.4 para compreender a dinâmica do sistema nessas regiões. A seguir apresentaremos o LD e o ET para $\omega=0.5109$.



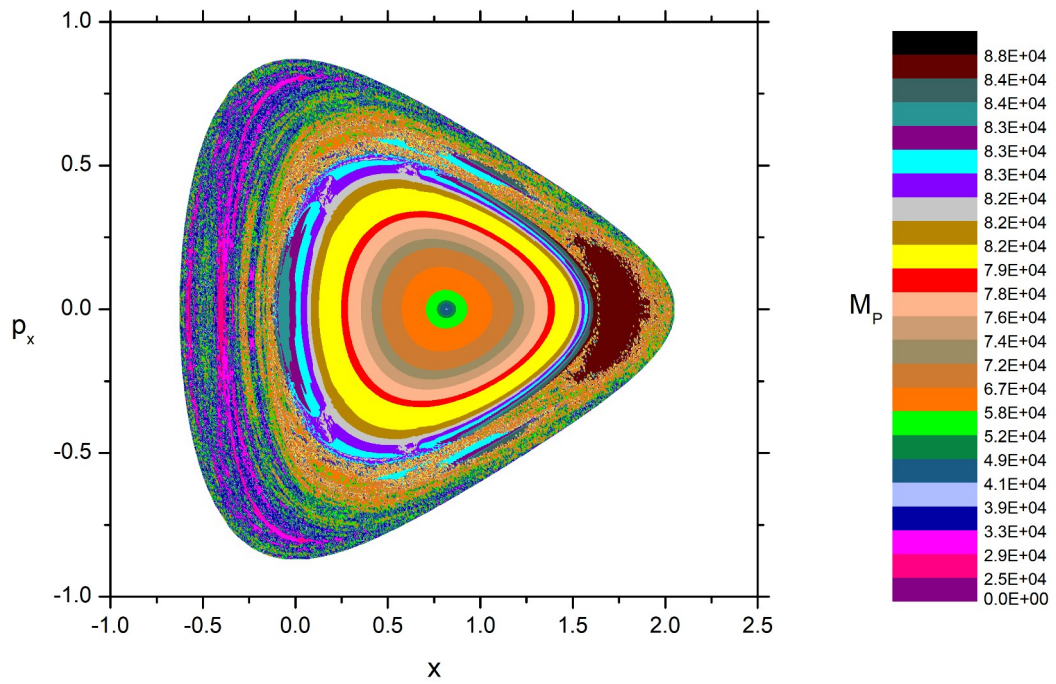
a)



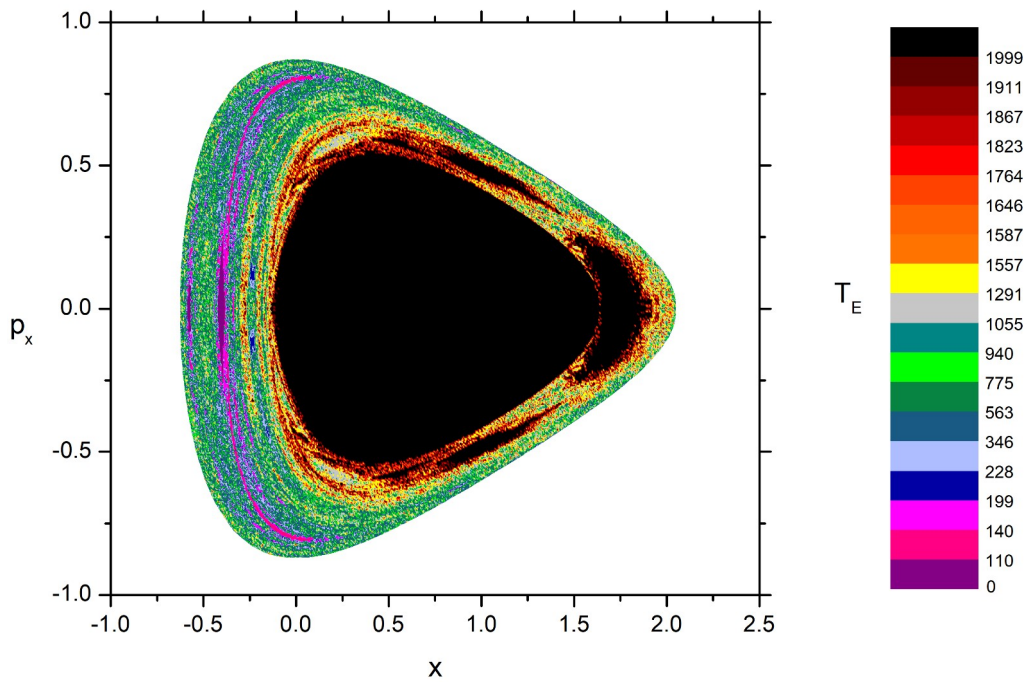
b)



c)



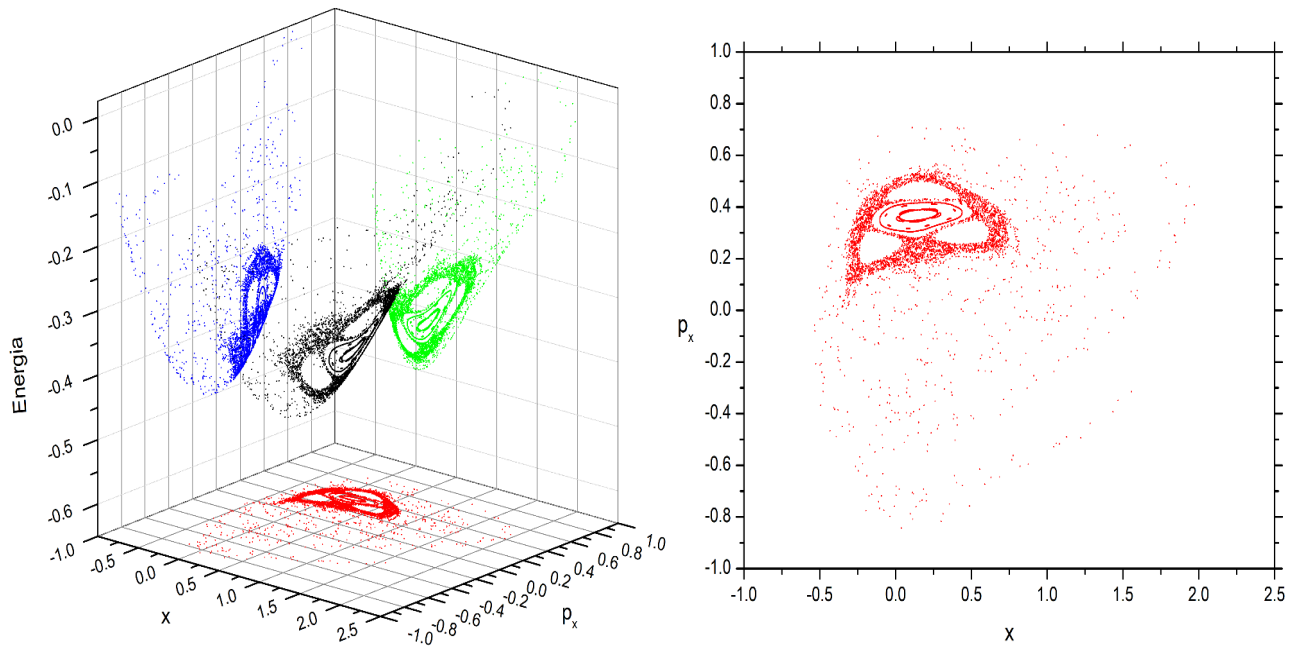
d)



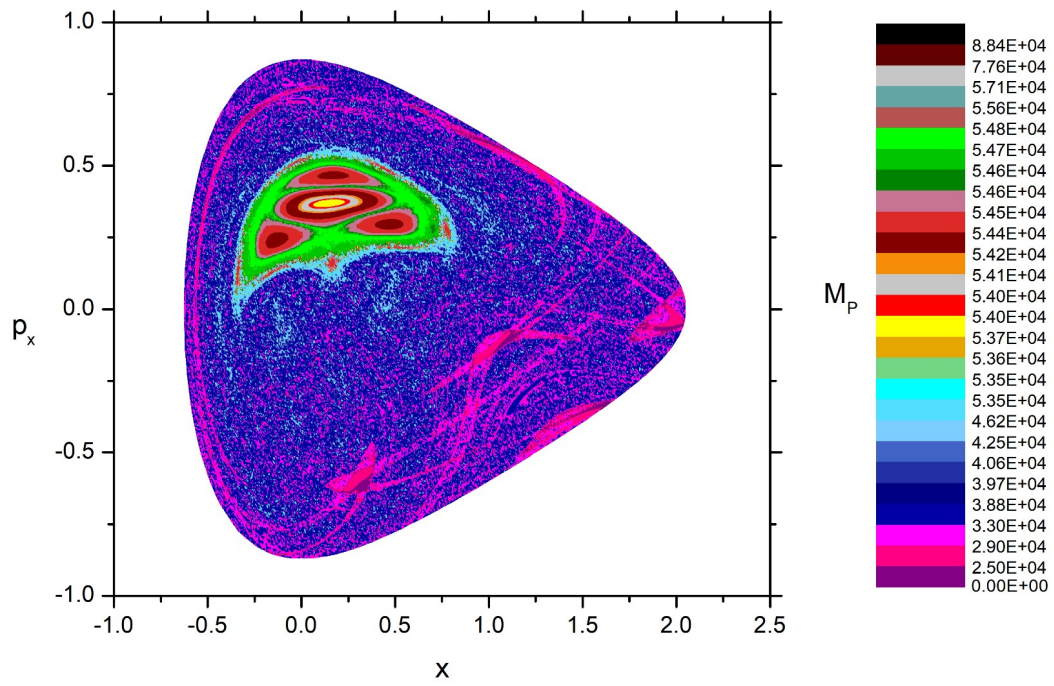
e)

Figura 5.5 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.20$, $\omega = 0.5109$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

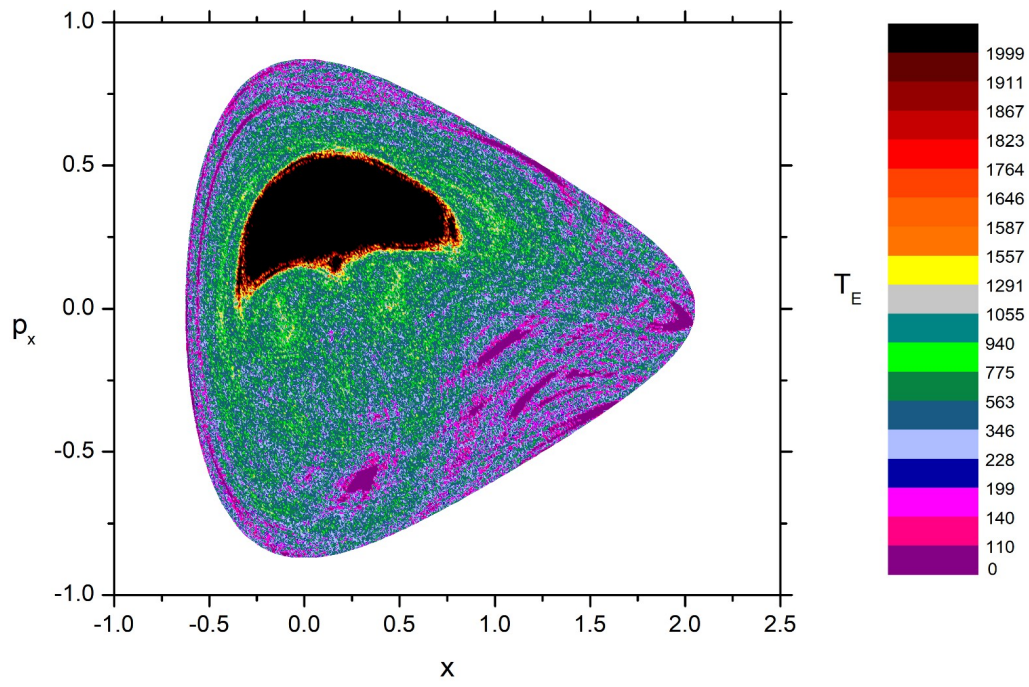
A análise das Figuras 5.5a e 5.5b permite concluir que existe três ilhas de estabilidades com stickiness em suas vizinhanças e estão cercadas por regiões caóticas, já as Figuras 5.5c e 5.5d mostram que com a introdução da rotação é possível notar que há uma ilha de estabilidade maior em torno do ponto de equilíbrio e ilhas menores em sua vizinhança, as quais apresentam stickiness ao seu redor. Além disso, a Figura 5.4 mostrou que para este caso, as probabilidades de fotodissociação são iguais, portanto as regiões de estabilidade para o sistema sem e com rotação são semelhantes (regiões pretas nas Figuras 5.5b e 5.5d). A seguir apresentaremos o LD e o ET para $\omega = 1.0$.



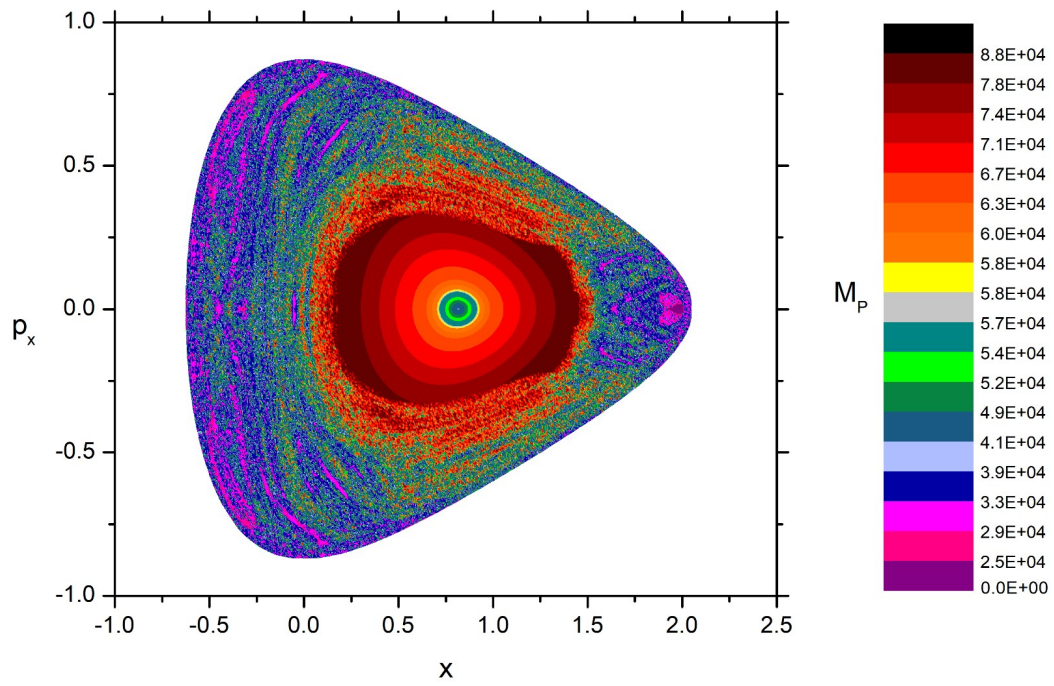
a)



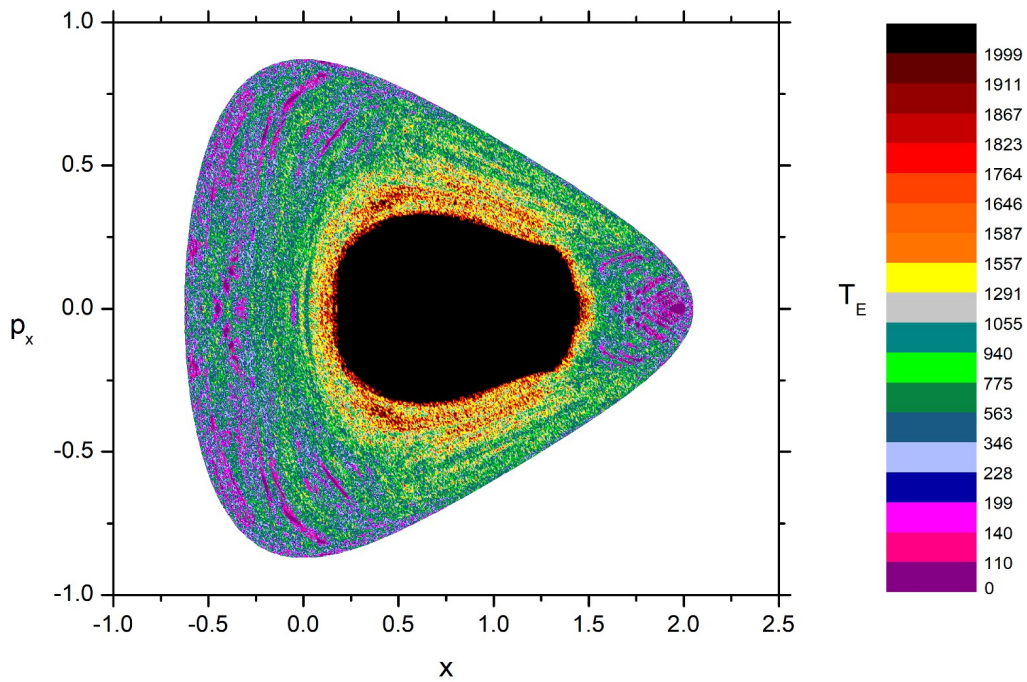
b)



c)



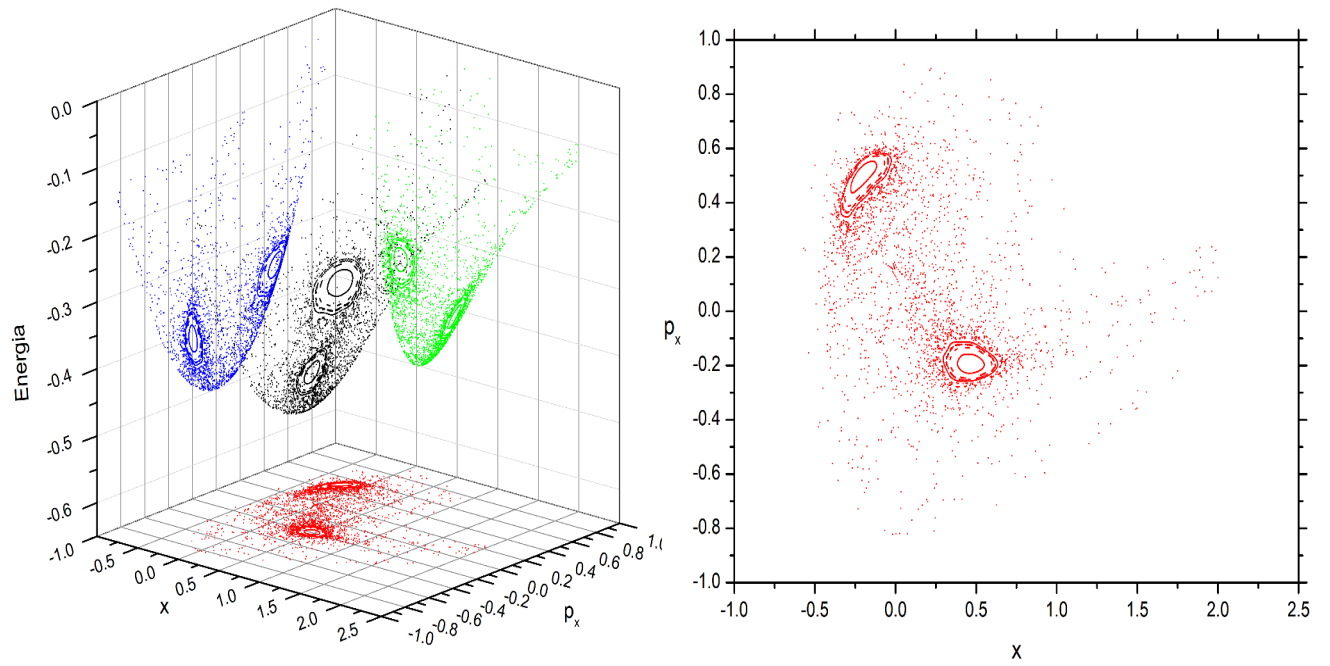
d)



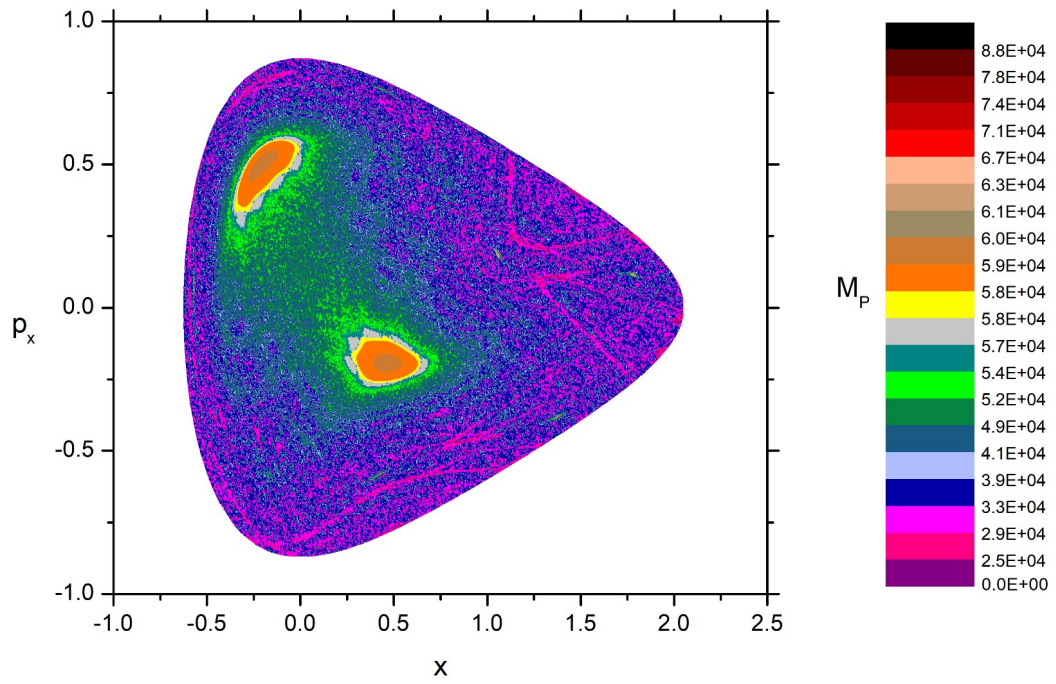
e)

Figura 5.6 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.20$, $\omega = 1.0$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

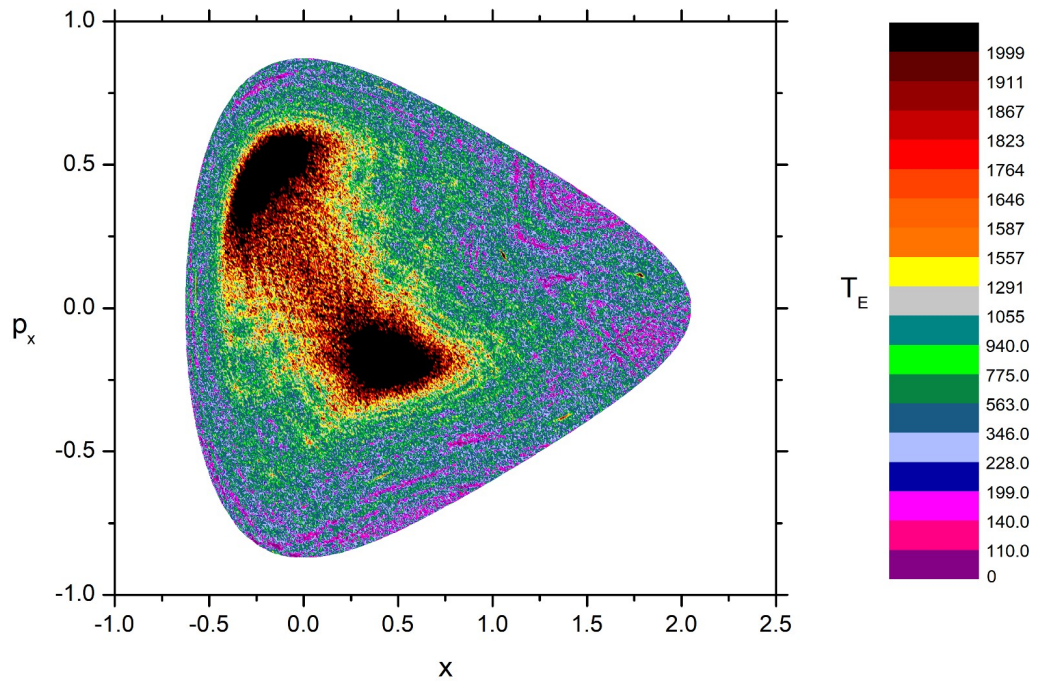
As Figuras 5.6a e 5.6b mostram que existe uma ilha de estabilidade em torno do ponto de equilíbrio do sistema e outras ilhas menores, há a presença de stickiness na vizinhança dessas ilhas, podemos notar também que imersa no mar de caos existem algumas ilhas de escape, localizadas em $x \sim 0.25$ e $p_x \sim -0.4$, $x \sim 1.0$ e $p_x \sim -0.22$, $x \sim 1.25$ e $p_x \sim -0.28$, entre outras, onde o ET é extremamente baixo, entre $T_E \sim [0-100]$. Já para o sistema rotacional, as Figuras 5.6c e 5.6d mostram que existe apenas uma ilha maior de estabilidade localizada em $x \sim 0.75$ e $p_x \sim 0.0$ apresentando stickiness em sua vizinhança e que esta imersa em um mar de caos. A seguir apresentaremos o LD e o ET para $\omega = 1.0$.



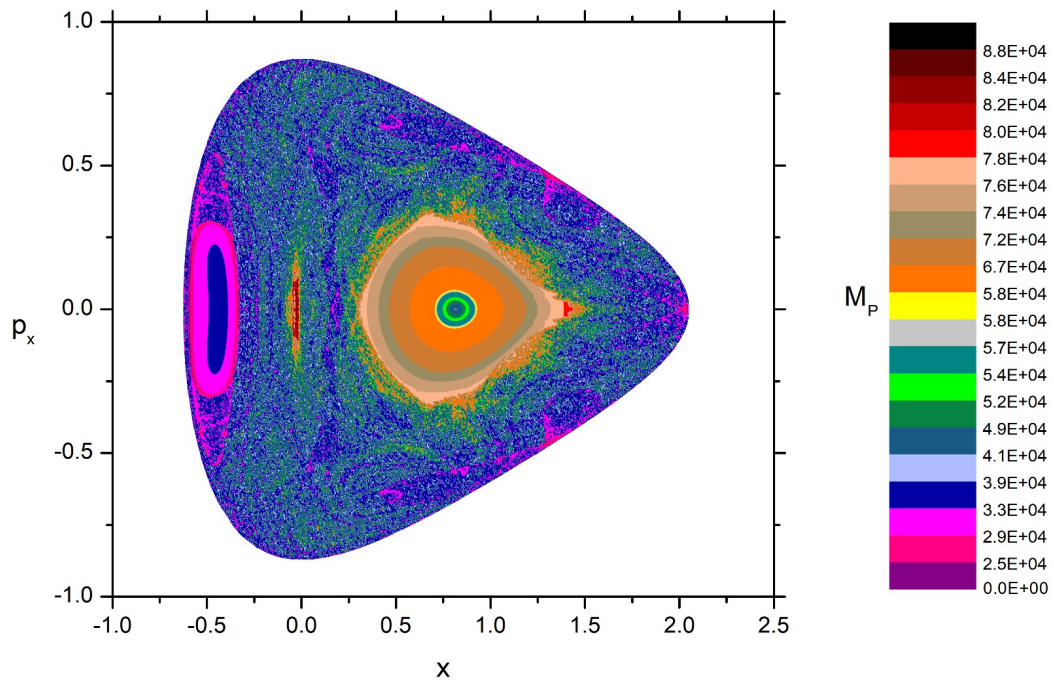
a)



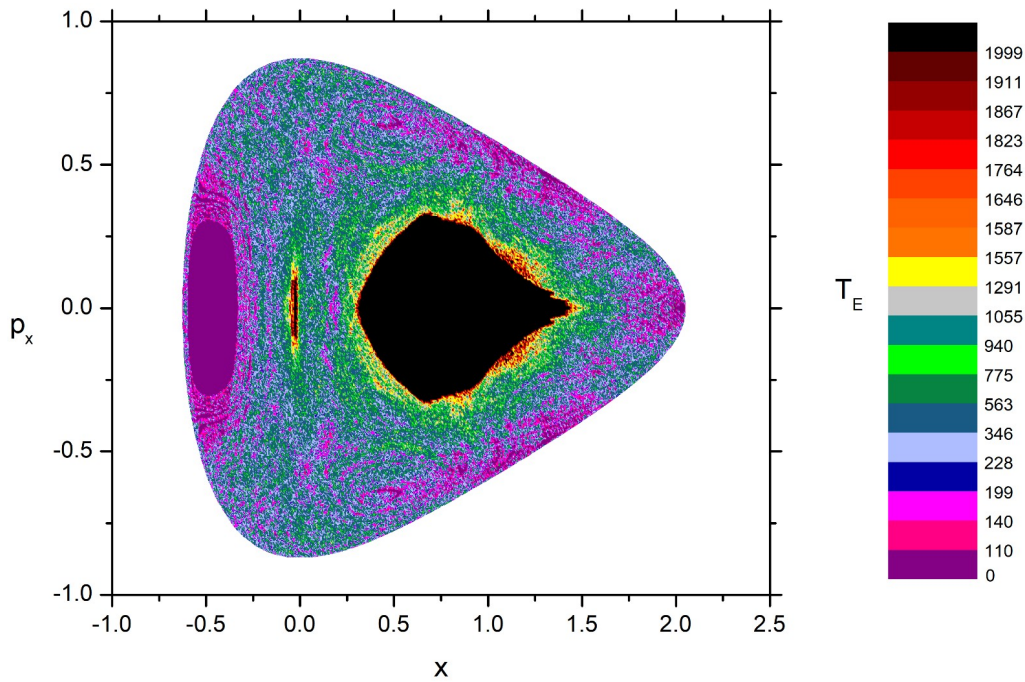
b)



c)



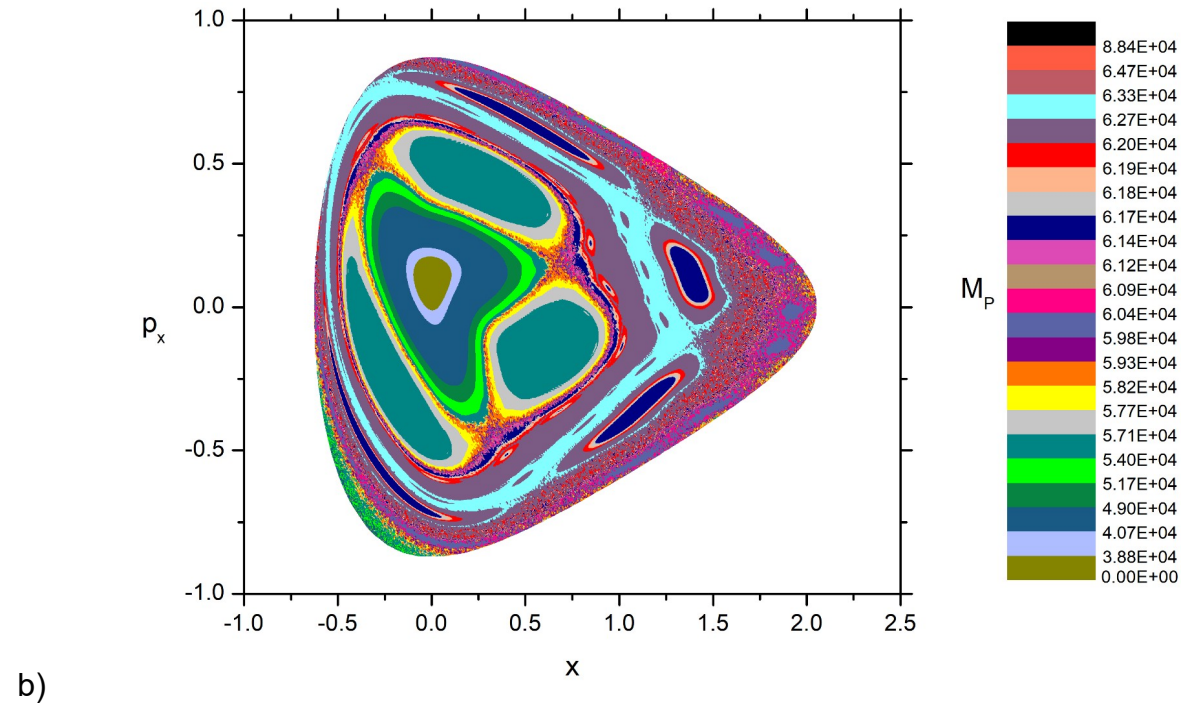
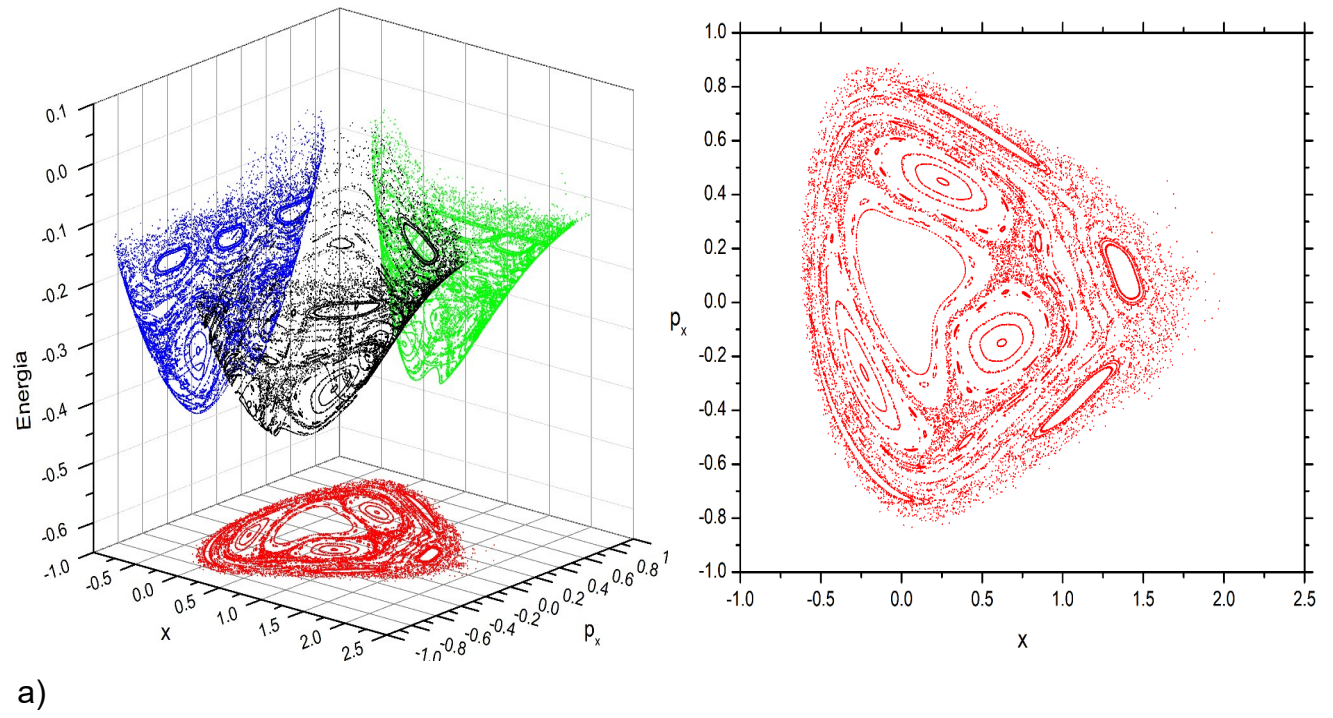
d)

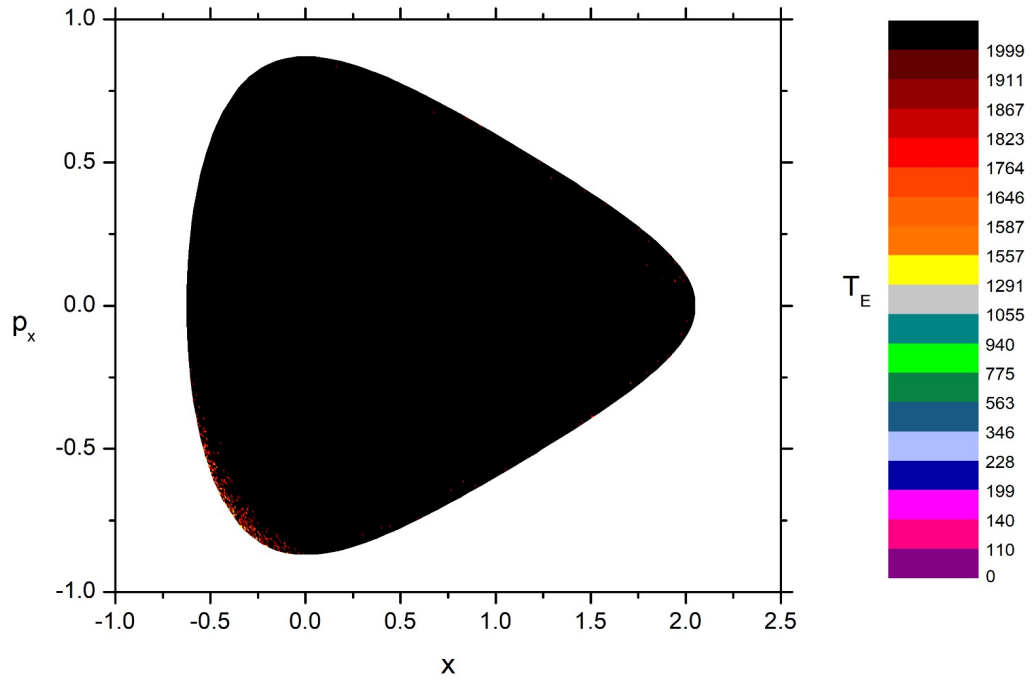


e)

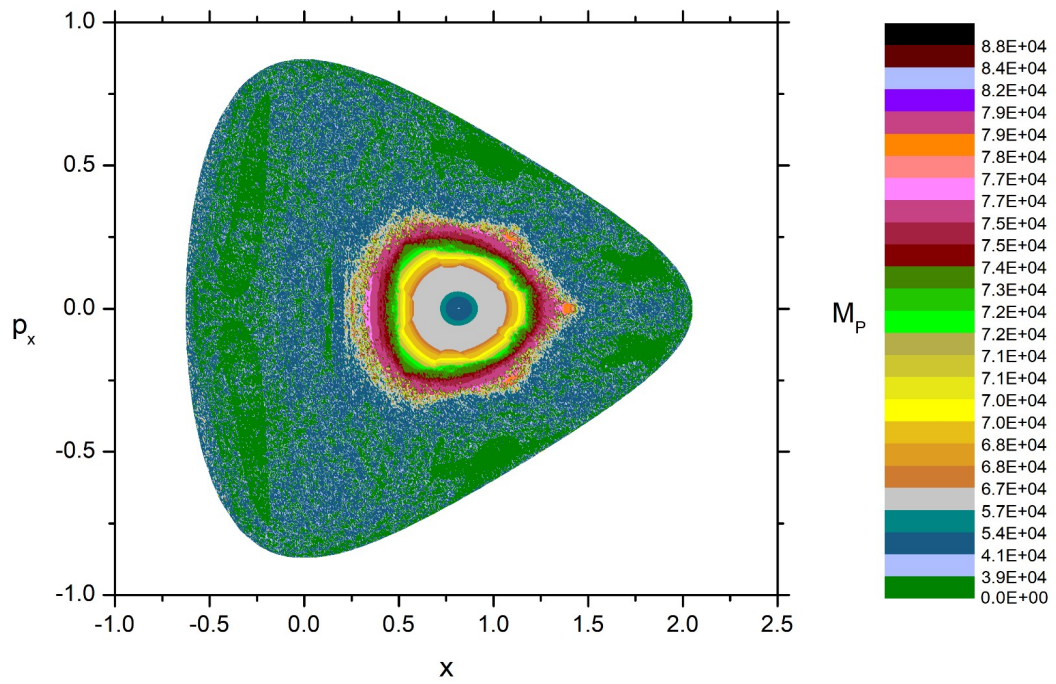
Figura 5.7 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.20$, $\omega = 1.877$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

A análise das Figuras 5.7a e 5.7b permite concluir que há duas ilhas de estabilidades localizadas em $x \sim -0.23$ e $p_x \sim 0.45$ e $x \sim 0.48$ e $p_x \sim -0.25$, existe entre elas uma grande região do stickiness na qual as condições iniciais possuem um tempo de escape alto, $T_E > 1764$. Já as Figuras 5.7c e 5.7d mostram que com a introdução da rotação duas ilhas de estabilidade permanecem porém em posições diferentes, existem uma ilha de escape localizada em $x \sim -0.4$ e $p_x \sim 0.0$. E novamente a Figura 5.4 mostrou que para este caso, as probabilidades de fotodissociação são iguais, portanto as regiões de estabilidade para o sistema sem rotação e com rotação são semelhantes. A seguir apresentaremos o LD e o ET para $\omega = 2.6$.

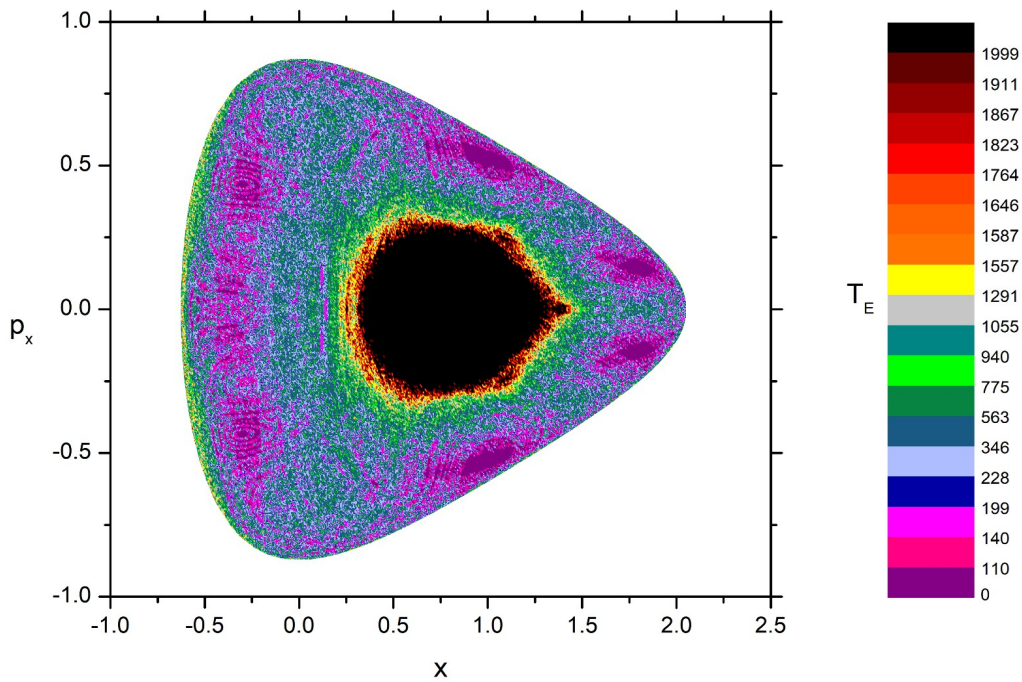




c)



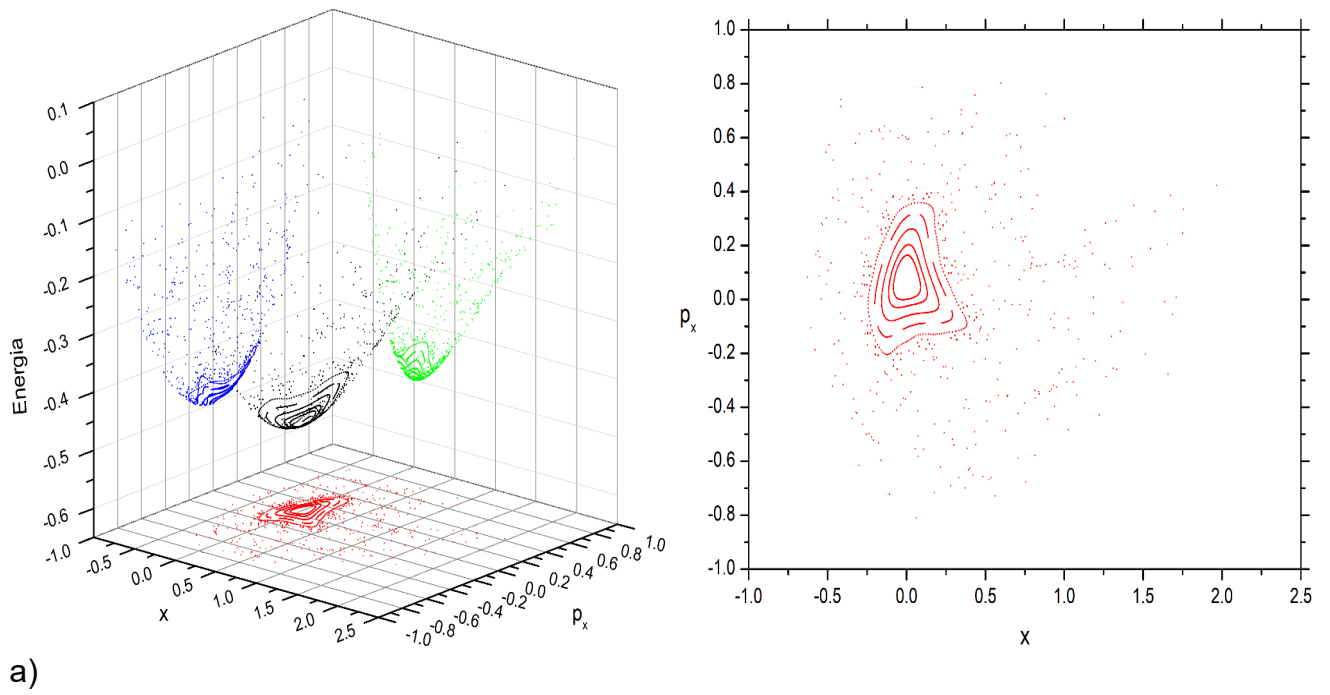
d)



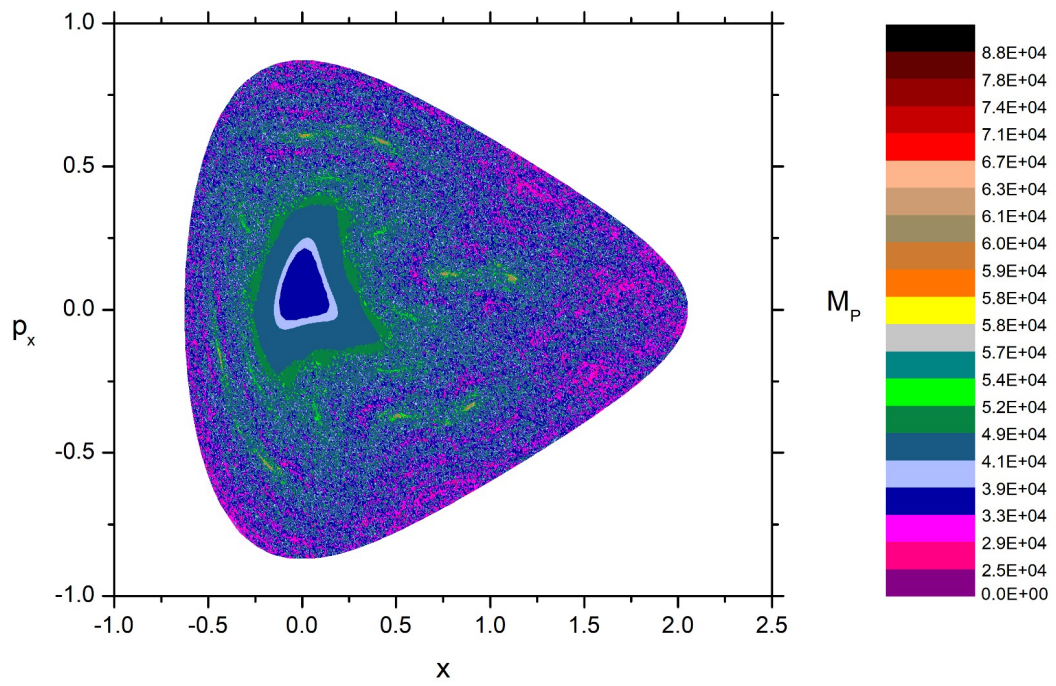
e)

Figura 5.8 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.20$, $\omega = 2.6$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

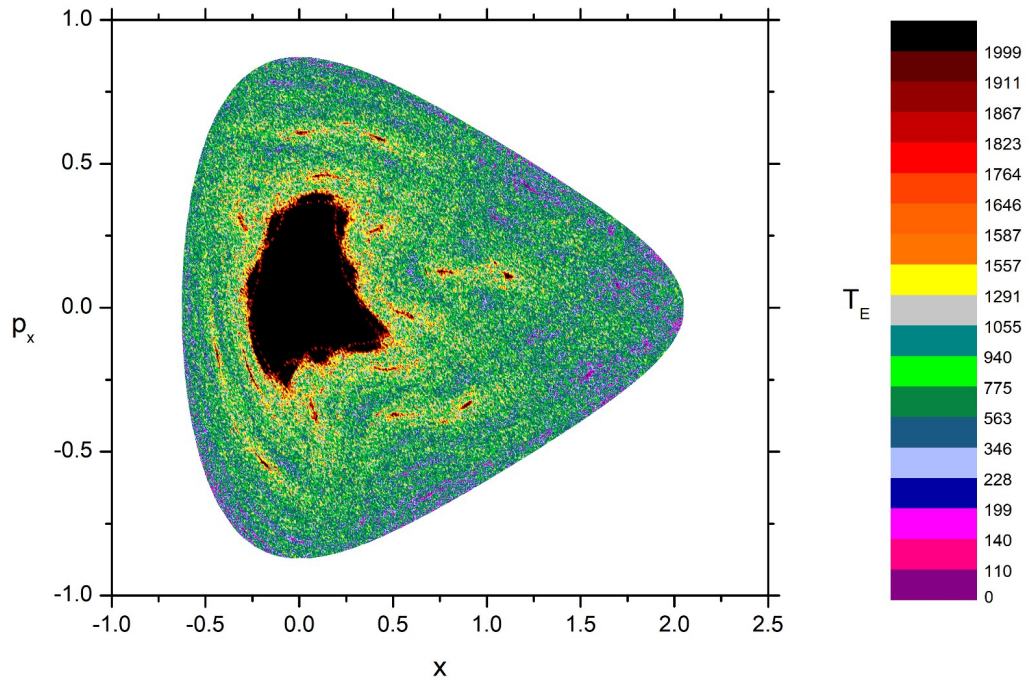
A análise das Figura 5.8a e 5.8b mostram que a dinâmica para o sistema sem rotação é composta por ilhas de estabilidades, uma localizada em $x \sim 0.0$ e $p_x \sim 0.0$ com três outras ilhas mais afastadas e uma região caótica entre elas, existe ainda alguns arquipélagos de ilhas mais afastados imersos em um mar e caos, porém as condições iniciais que estão sobre essas regiões não conseguem escapar da influência do potencial devido à presença de um forte stickness, existindo apenas uma região pequena localizada em $x \sim -0.25$ e $p_x \sim -0.25$ onde existe fotodissociação. Esse resultado mostra que a fotodissociação é próxima de zero devido à existência de diversas estruturas de estabilidade e regiões de stickness que dificultam o escape das condições iniciais, como mostrado pela Figura 5.4. Por outro lado, as Figuras 5.9c e 5.9d mostram que quando introduzimos a rotação ao sistema, há apenas uma ilha de estabilidade localizada em $x \sim 0.75$ e $p_x \sim 0.0$ e uma grande região caótica, o que facilita a fotodissociação molecular. A seguir apresentaremos o LD e o ET para $\omega = 4.0$.



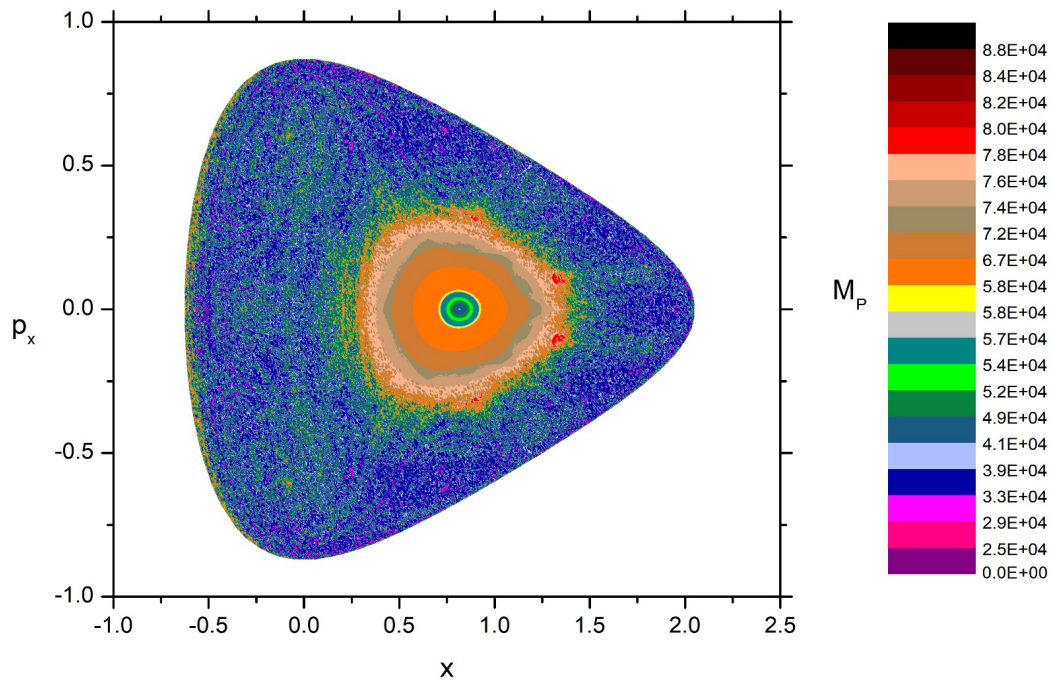
a)



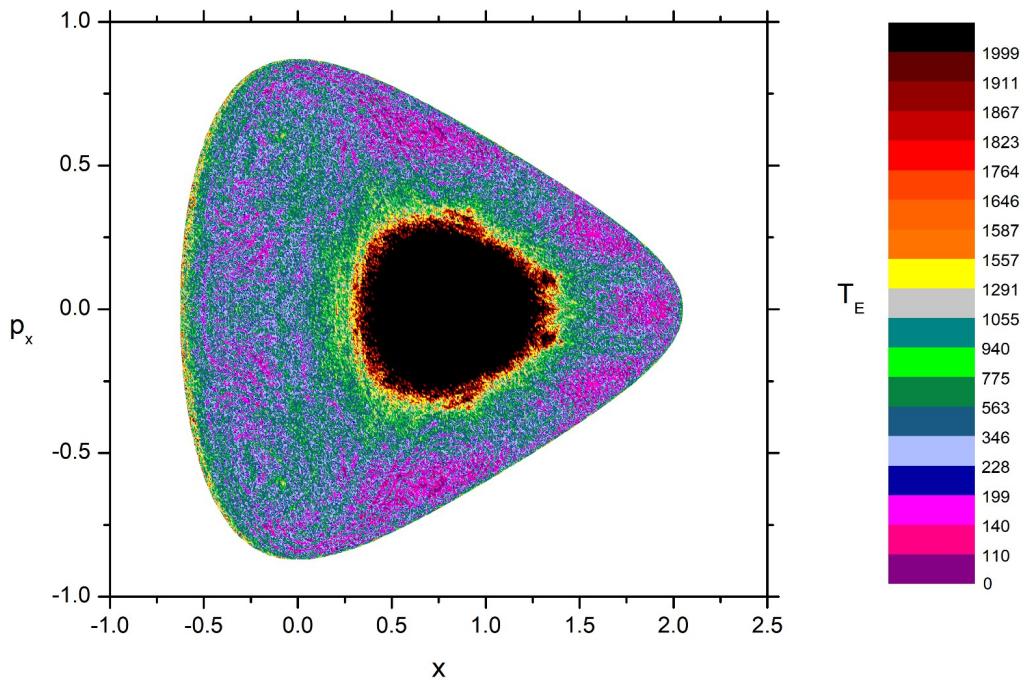
b)



c)



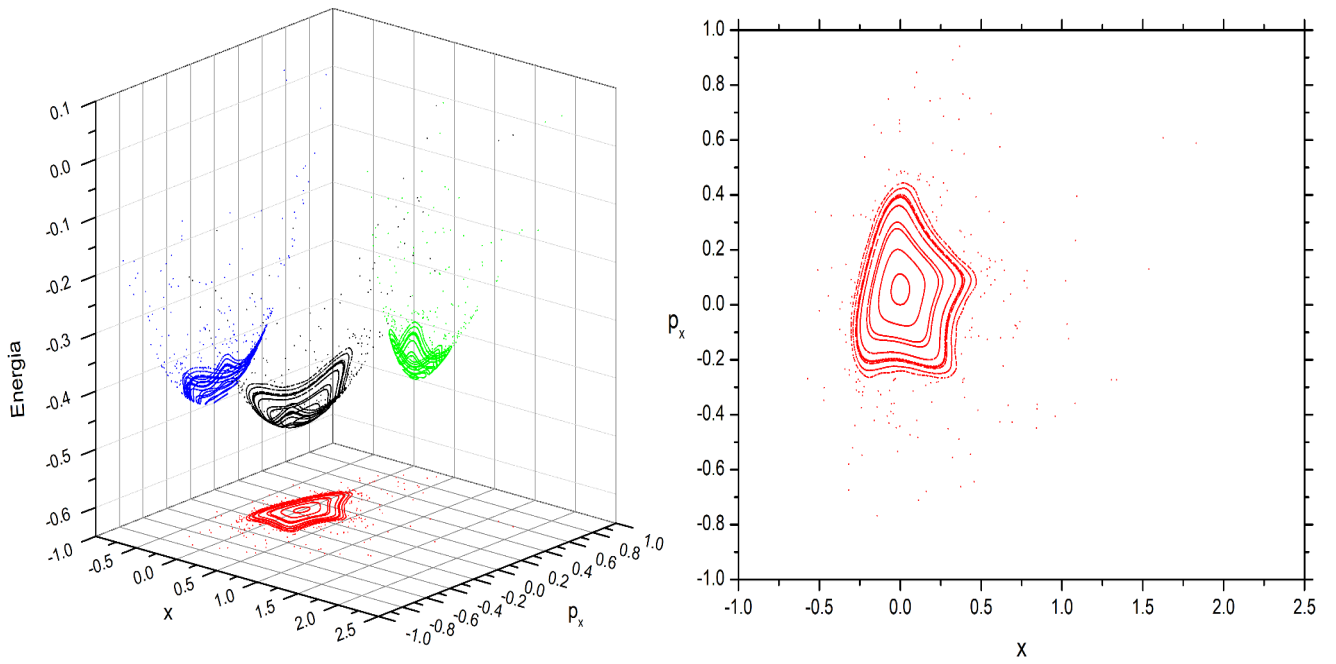
d)



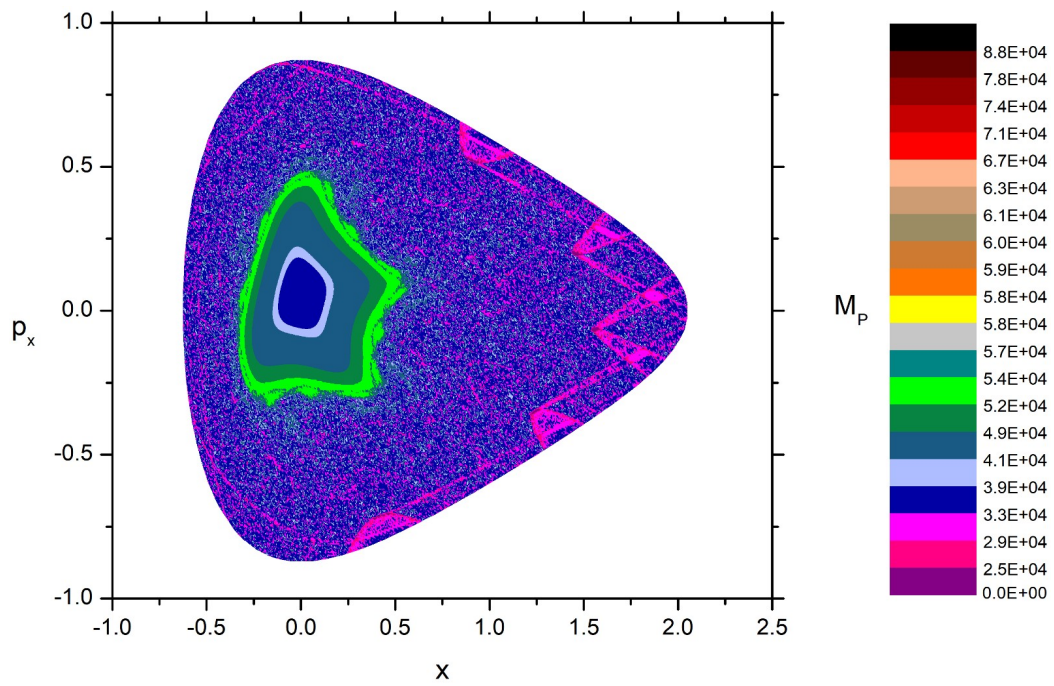
e)

Figura 5.9 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.20$, $\omega = 3.132$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_e = 1.0$

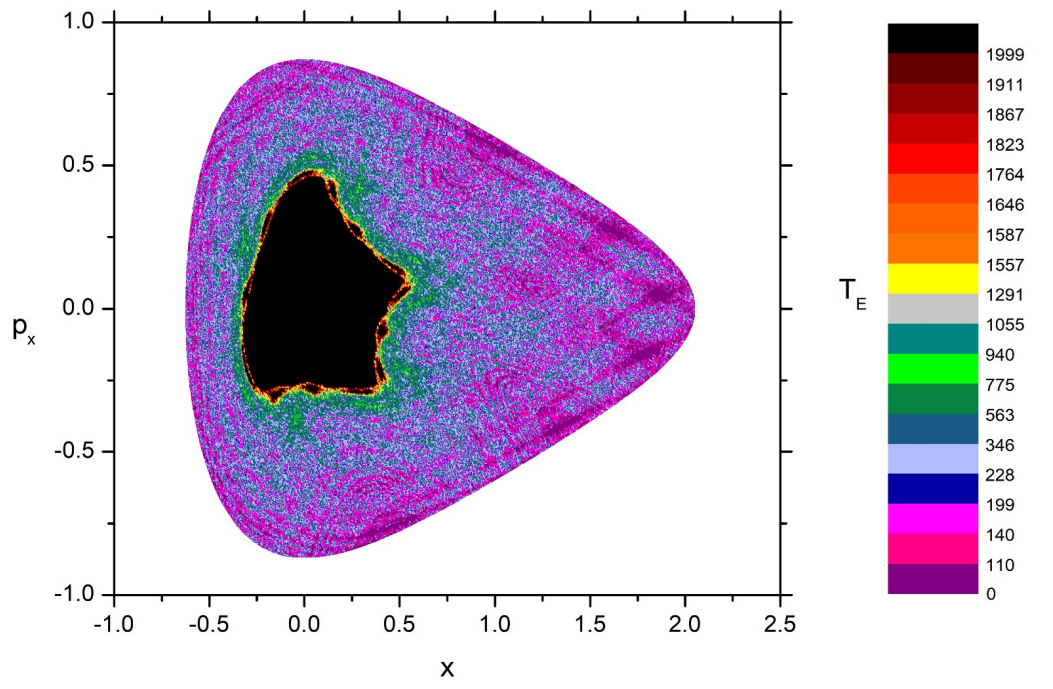
As Figuras 5.9a e 5.9b mostram existem uma grande ilha de ressonância localizada em $x \sim 0.0$ e $p_x \sim 0.0$, a qual possui um arquipélago de ilhas em sua vizinhança e uma região de stickiness ao seu redor, e há ainda quinze pequenas ilhas de estabilidade. Já as Figuras 5.9c e 5.9d mostram que para o sistema rotacional, a grande ilha de ressonância e o arquipélago agora se localizam em $x \sim 0.75$ e $p_x \sim 0.0$ e as pequenas ilhas não existem mais. E novamente, a Figura 5.4 mostra que a probabilidade de fotodissociação para os dois casos são iguais. A seguir apresentaremos o LD e o ET para $\omega = 4.0$.



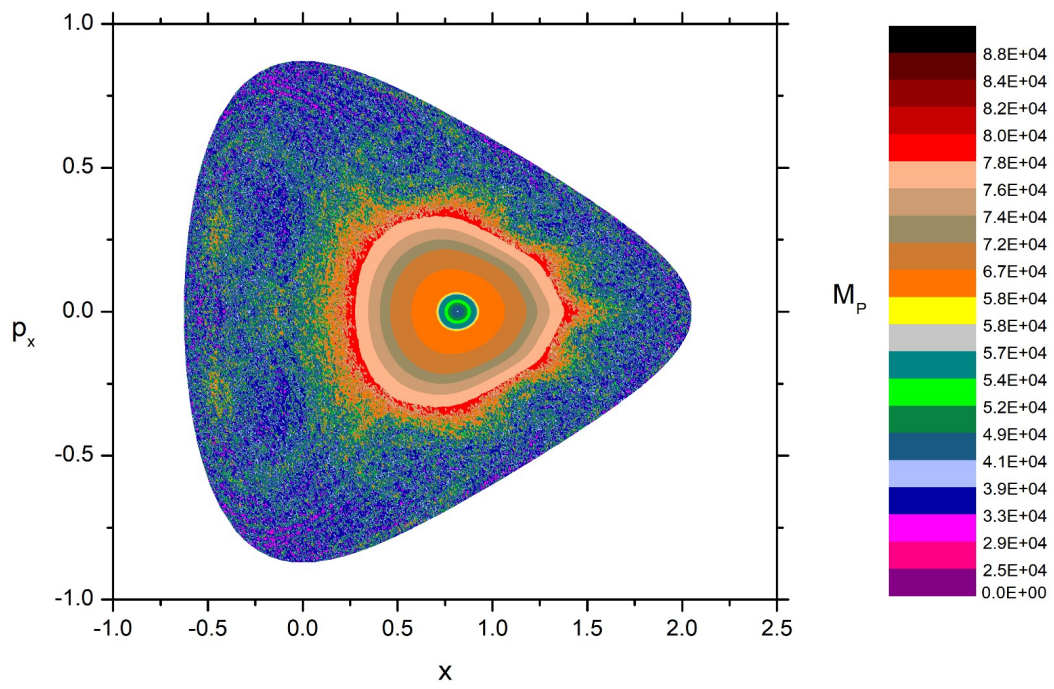
a)



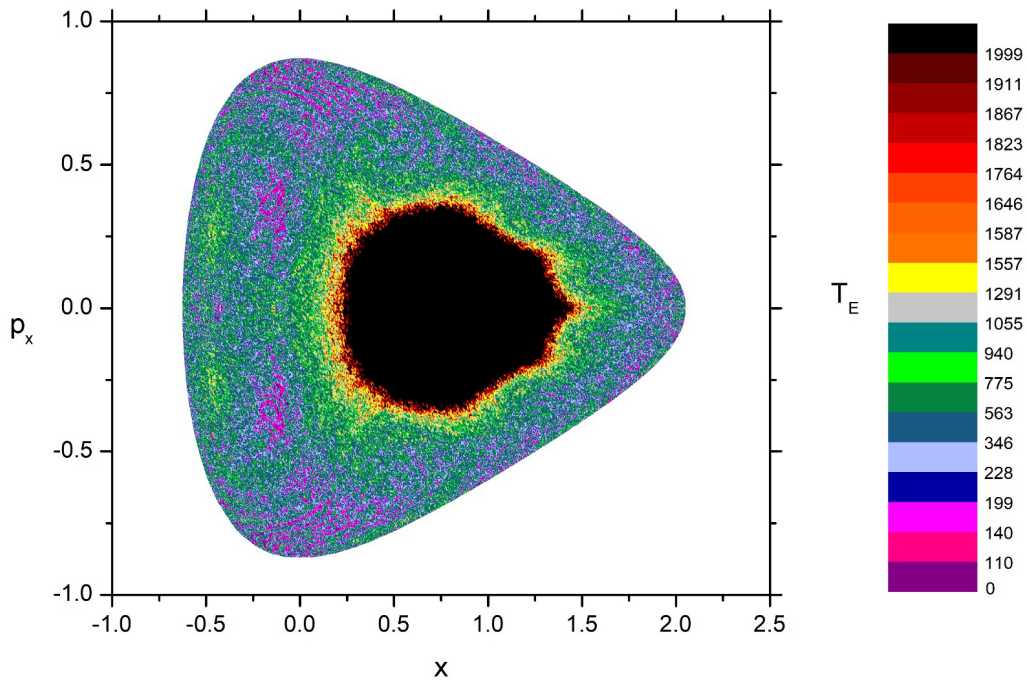
b)



c)



d)



e)

Figura 5.10 – Para o sistema sem rotação temos em (a) o Cubo da Energia e a Secção de Poincaré, em (b) o Descritor Lagrangiano e em (c) o Tempo de Escape. Para o sistema com rotação temos em (d) o Descritor Lagrangiano e em (e) o Tempo de Escape. Os parâmetros são $E_0 = -0.12$, $\varepsilon_0 = 0.20$, $\omega = 4.0$, $\eta = 1.0$, $\xi = 1.0$ e $x_c = 1.0$

As Figuras 5.10a e 5.10b mostram existem uma grande ilha de ressonância localizada em $x \sim 0.0$ e $p_x \sim 0.0$, a qual possui um arquipélago de ilhas em sua vizinhança e uma região de stickiness ao seu redor, é possível ver ainda algumas ilhas de escape mais afastadas. Já as Figuras 5.10c e 5.10d mostram que com a introdução da rotação, permanece apenas a grande ilha de ressonância que agora localiza-se em $x \sim 0.75$ e $p_x \sim 0.0$.

Nesta seção analisamos o comportamento da probabilidade de fotodissociação para o sistema irrotacional e rotacional quando variamos a amplitude e a frequência do campo elétrico. Mostramos a dinâmica do sistema para diversos cenários de valores de parâmetros do campo externo, e ainda que em determinados casos, o valor da probabilidade de fotodissociação para os sistemas sem e com rotação são iguais porém possuem dinâmicas totalmente distintas.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho introduzimos a rotação ao potencial de Morse, o qual é bem conhecido na literatura como um excelente modelo para o estudo do comportamento molecular, o grau rotacional está associado a polarização entre o campo elétrico externo e o momento de dipolo molecular.

Realizamos um estudo do potencial de Morse efetivo não perturbado e mostramos que com o aumento do momento angular inicial ocorre o deslocamento do ponto de equilíbrio do sistema e o achatamento da profundidade do poço, implicando em uma diminuição dos níveis de energia dos estados ligados.

Em seguida, introduzimos a perturbação ao potencial de Morse efetivo, utilizamos um dipolo molecular não linear com dependência espacial, mostramos que com a variação dos parâmetros do dipolo podemos controlar o seu comportamento e o seu alcance de ação. Determinamos as equações de Hamilton e em seguida com o objetivo de facilitar sua resolução numérica aplicamos a técnica de adimensionalização, a qual gerou novas equações de movimento.

Com a introdução da rotação e da perturbação o sistema passou a possuir dois graus e meio de liberdade, desta forma, visualizar a dinâmica através da técnica da Secção de Poincaré tornou-se inviável. Apresentamos então duas técnicas que combinadas são capazes de revelar as estruturas presentes no espaço de fases, são elas: o Descritor Lagrangiano e o Tempo de Escape.

Utilizamos essas técnicas para investigar a dinâmica do sistema rotacional, para alguns cenários específicos observamos a existência de ilhas de estabilidade, regiões caóticas e ainda estruturas que parecem ser ilhas mas as condições iniciais sobre essas estruturas possuem tempos de escape extremamente baixo em relação à sua vizinhança, desta forma chamamos essas regiões de ilhas de escape. Foi possível também visualizar o stickiness em torno de ilhas estáveis. Além disso, notamos que a introdução da rotação modifica a estrutura do espaço de fase, alterando a posição e o número de pontos de equilíbrio.

Em seguida, variamos os parâmetros do campo elétrico e calculamos a probabilidade de fotodissociação para um conjunto de condições iniciais que possuem energia inicial

negativa. Mostramos que ao variarmos a amplitude do campo elétrico há um ponto onde as dinâmicas para os dois casos são totalmente distintas porém a probabilidade de fotodissociação são iguais. Além disso, verificamos que para altas amplitudes do campo, a rotação produz um aumento da região de estabilidade, que por sua vez leva a uma diminuição da probabilidade de fotodissociação. Este comportamento está de acordo com resultados obtidos em investigações quânticas e semiclássicas da dissociação de moléculas diatômicas polares sob pulsos controlados [40,41]. Fisicamente, a diminuição da probabilidade de dissociação com a inclusão da rotação pode ser atribuída à adição do novo grau de liberdade: a energia fornecida pelo laser agora é distribuída para os modos rotacionais, em vez de ficar restrita exclusivamente ao movimento vibracional.

Quando variamos a frequência do campo elétrico notamos que para o sistema irrotacional existe uma região onde a probabilidade de fotodissociação é anulada, essa queda está associada ao alcance finito do dipolo molecular, porém quando introduzimos a rotação esse fenômeno desaparece. Por fim, observamos com a ajuda do LD e do ET que a comparação da probabilidade de fotodissociação molecular para os casos sem e com rotação apresentou diversos pontos onde o sistema possui dinâmicas distintas mas a mesma probabilidade de fotodissociação.

Em suma, neste trabalho apresentamos duas técnicas de dinâmica não-linear, o Descritor Lagrangiano e o Tempo de Escape, mostramos que é possível utilizá-las em conjunto para estudar de forma satisfatória a dinâmica de um sistema com dois graus e meio de liberdade, neste caso o sistema proposto foi o potencial de Morse forçado com rotação, mostramos as mudanças que ocorrem na dinâmica quando introduzimos o grau rotacional e que essas mudanças refletem no comportamento da probabilidade de fotodissociação molecular.

REFERÊNCIAS

- [1] LYMAN, J. L.; JENSEN, R. J. Laser driven chemical reactions of dinitrogen tetrafluoride with hydrogen and sulfur hexafluoride with hydrogen. **J. Chem. Phys**, 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 OSO_4 molecule by a high-power laser pulse, and separation of osmium isotopes, **J. Exp. Theor. Phys**, v. 22, n. 2, p. 96, 1975.
- [3] AMBARTSUMYAN, R.V.; FURZIKOV, N.P.; LETOKHOV, V.S. Isotopically selective dissociation of CCl_4 molecules by NH_3 laser radiation, **Appl. Phys. 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, **J. Exp. Theor. Phys**, 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 OSO_4 molecule by a high-power laser pulse, and separation of osmium isotopes, **J. Exp. Theor. Phys**, 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, **J. Exp. Theor. Phys**, v. 20, n. 9, p. 607, 1974.
- [7] AMBARTSUMYAN, R.V.; GOROKHOV, YU.A.; LETOKHOV, V.S.; MAKAROV, G.N. Interaction of SF_6 molecules with a powerful infrared laser pulse and the separation of sulfur isotopes, **J. Exp. Theor. Phys**, v. 69, p. 1956, 1975.
- [8] GOWER, M.G.; GUSTAFSON, T.K. Collisionless dissociation of SF_6 using two resonant frequency CO_2 laser fields, **Opt. Commun**, 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 SF_6 molecules in a two frequency infrared laser field, **Opt. Commun**, 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. **J. Chem. Phys.**, v. 67, p. 2017, 1977.
- [11] BLOEMBERGEN, N. Comments on the dissociation of polyatomic molecules by intense 10.6 μ m radiation. **Opt. Commun.**, v.15, p. 416, 1975.
- [12] CHRLSTOFFEL, K. M.; BOWMAN, J. M. Classical trajectory studies of multiphoton and overtone absorption of HF, **J. Phys. Chem.**, v. 85, p. 2159, 1981.
- [13] LU, Z.; VALLIÈRES, M.; YUAN, J.; HEAGY, J. F. Controlling chaotic scattering: Impulsively driven Morse potential, **Phys. Rev. A**, v. 45, p. 5512, 1992.
- [14] NOID, D. W.; STINE, J. R. Infrared multiphoton dissociation with one and two lasers, **Chem. Phys. Lett.**, v. 65, p. 153, 1979.
- [15] GOGGIN, M. E.; MILONNI, P. W. Driven Morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation, **Phys. Rev. A**, v. 37, p. 796, 1988.
- [16] DRAZIN, P. G. **Nonlinear system**. Cambridge University: Press, 1997, 333p.
- [17] LEMOS, A. N. **Mecânica analítica**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2013. 386 p.
- [18] JIMÉNEZ-MADRID, J. A.; MANCHO, A. M. Distinguished trajectories in time dependent vector fields. **Chaos**, v. 19, p. 013111, 2009.
- [19] BALIBREA-INIESTA, F.; LOPESINO, C.; WIGGINS, S.; MANCHO, A. M. Chaotic Dynamics in Nonautonomous Maps: Application to the Nonautonomous Hénon Map. **Int. J. Bifurcat. Chaos**, v. 25, p. 1550172, 2015.
- [20] LOPESINO, C.; BALIBREA-INIESTA, F.; WIGGINS, S.; MANCHO, A. M. Lagrangian descriptors for two dimensional, area preserving, autonomous and nonautonomous maps. **Commun. Nonlinear Sci. Num. Simul.**, v. 27, p. 40, 2015.
- [21] LOPESINO, C.; BALIBREA-INIESTA, F.; WIGGINS, S.; MANCHO, A. M. The Chaotic Saddle in the Lozi Map, Autonomous and Nonautonomous Versions. **Int. J. Bifurcat. Chaos**, v. 25, p. 1550184, 2015.
- [22] BALIBREA-INIESTA, F.; LOPESINO, C.; WIGGINS, S.; MANCHO, A. M. Lagrangian Descriptors for Stochastic Differential Equations: A Tool for Revealing the Phase Portrait of Stochastic Dynamical Systems. **Int. J. Bifurcat. Chaos**, v. 26, p. 1630036, 2016.

- [23] FELDMAIER, M.; JUNGINGER, A.; MAIN, J.; WUNNER, G.; HERNANDEZ, R. Obtaining time-dependent multi-dimensional dividing surfaces using Lagrangian descriptors. **Chem. Phys. Lett**, v. 687, p. 194, 2017.
- [24] UZER, T.; JAFFÉ, C.; PALACIÁN, J.; YANGUAS, P.; WIGGINS, S. The geometry of reaction dynamics. **Nonlinearity**, v. 15, p. 957, 2002.
- [25] KOMATSUZAKI, T.; BERRY, R. S. Dynamical hierarchy in transition states: Why and how does a system climb over the mountain?. **Proc. Natl. Acad. Sci**, v. 98, p. 7666, 2001.
- [26] NOID, D. W.; STINE, J. R. Classical treatment of the dissociation of hydrogen fluoride with one and two infrared lasers, **Opt. Comm**, v. 31, p. 161, 1979.
- [27] CHANDRE, C.; MAHECHA, J.; SALAS, P. J. Driving the formation of the RbCs dimer by a laser pulse: A nonlinear-dynamics approach, **Phys. Rev. A**, v. 95, p. 033424, 2017.
- [28] BIRÓ, L.; CSECHI, A. Coherent control of the vibrational dynamics of aligned heteronuclear diatomic molecules. **Phys. Rev. A**, v. 106, p. 043113, 2022.
- [29] LOPEZ-PINA, A.; LOSADA, J. C.; BENITO, R. M.; BORONDO, F. Frequency analysis of the laser driven nonlinear dynamics of HCN, **J. Chem. Phys**, v.145, p. 0-12, 2016.
- [30] MURGIDA, G. E.; ARRANZ, F. J.; BORONDO, F. Quantum control of isomerization by robust navigation in the energy spectrum, **J. Chem. Phys**, v. 143, p. 214305, 2015.
- [31] DEIGLMAYR, J.; REPP, M.; GROCHOLA, A.; MÖRTLBAUER, K.; GLÜCK, C.; DULIEU, O.; LANGE, J.; WESTER, R.; WEIDEMÜLLER. Formation of ultracold dipolar molecules in the lowest vibrational levels by photoassociation, **Faraday Discuss.**, v. 142, p. 335, 2009
- [32] DE LIMA, E. F.; RAMOS, T. N.; DE CARVALHO, R. E. Role of the range of the dipole function in the classical dynamics of molecular dissociation, **Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys**, v. 87, p. 014901, 2013.
- [33] MANCHO, A. M.; WIGGINS, S.; CURBELO, J.; MENDOZA, C. Lagrangian descriptors: A method for revealing phase space structures of general time dependent dynamical systems. **Commun Nonlinear Sci. Num. Simul**, v. 18, p. 3530, 2013.
- [34] HALLER, G. Lagrangian Coherent Structures. **Ann. Rev. Fluid Mech.** v. 47, p. 137, 2015.

- [35] LOPESINO, C.; BALIBREA-INIESTA, F.; GARCÍA-GARRIDO, V. J.; WIGGINS, S.; MANCHO, A. M. A theoretical framework for Lagrangian descriptors. **Int. J. Bifurcat. Chaos**, v. 27, p. 1730001, 2017.
- [36] REVULETA, F.; BENITO, R. M.; BORONDO, F. Unveiling the chaotic structure in phase space of molecular systems using Lagrangian descriptors. **Phys. Rev. E**, v. 99, p. 032221, 2019.
- [37] 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. **Physc. D**, v. 241, p. 1753, 2012.
- [38] DE LIMA, E. F.; ROSADO, E. C.; CASTELANO, L. K.; DE CARVALHO, R. E. Quantum–classical correspondence and the role of the dipole function in molecular dissociation. **Phys. Lett. A**, v. 378, p. 2657, 2014.
- [39] DE LIMA, E. F.; RAMOS, T. N.; DE CARVALHO, R.E. Role of the range of the dipole function in the classical dynamics of molecular dissociation. **Phys. Rev. E**, v. 87, p. 014901, 2013.
- [40] CHELKOWSKI, S.; BANDRAUK, A. D. Control of molecular vibrational excitation and dissociation by chirped intense infrared laser pulses. Rotational effects, **J. Chem. Phys**, v. 99, p. 4279, 1993.
- [41] KIM, J-H.; LIU, W-K.; MECOURT, F. R. W.; YUAN, J-M. Dissociation of diatomic molecules by elliptically polarized chirped pulses. **J. Chem. Phys**, v. 112, p. 1757, 2000.
- [42] FORLEVESI, M. D.; DE CARVALHO, R. E.; DE LIMA, E. F. A tunable mechanism to control photo-dissociation with invariant tori with variable energies. **Phys. A** , v. 490, p. 681, 2018.
- [43] DE LIMA, E. F.; DE CARVALHO, R. E.; FORLEVESI, M. D. Nonchaotic laser pulse dissociation through deformed tori. **Phys. Rev. E**, v. 101, p. 022207, 2020.
- [44] ZEMKE, W. T.; STWALLEY, W. C.; LANGHOFF, S. R.; VALDERRAMA, G. L.; BERRY, M. J. Radiative transition probabilities for all vibrational levels in the $X^1\Sigma^+$ state of HF. **J. Chem. Phys**, v. 95, p. 7846, 1991.
- [45] GULDBERG, A.; BILLING, G. D. Laser-induced dissociation of an anharmonic oscillator coupled to a set of harmonic oscillators. **Chem. Phys. Lett**, v. 186, p. 229, 1991.

- [46] CAPPELLINI, G.; LIVI, L. F.; FRANCHI, L.; TUSI, D.; ORENES, D. B.; INGUSCIO, M.; CATANI, J.; FALLANI, L. Coherent manipulation of orbital feshbach molecules of two-electron atoms. **Phys. Rev. X**, v. 9, p. 011028, 2019.
- [47] LICHTEN, W. Metastable hydrogen molecules. **Phys. Rev.**, v. 120, p. 848, 1960.
- [48] BABIKOV, D.; KENDRICK, B. K.; WALKER, R. B.; PACK, R. T. Metastable states of ozone calculated on an accurate potential energy surface. **J. Chem. Phys.**, v. 118, p. 6298, 2003.
- [49] PHELPS, A. V. Absorption studies of Helium metastable atoms and molecules. **Phys. Rev.**, v. 99, p. 1307, 1955.
- [50] ANDERSON, M. H.; ENSHER, J. R.; MATTHEWS, M. R.; WIEMAN, C. E.; CORNELL, E. A. Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. **Sci**, v. 269, p. 198, 1995.
- [51] DAVIS, K. B.; MEWES, M.-O.; ANDREWS, M. R.; VAN DRUTEN, N. J.; DURFEE, D. S.; KURN, D. M.; KETTERLE, W. Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms. **Phys. Rev. Lett**, v. 75, p. 3969, 1995.
- [52] BRADLEY, C. C.; SACKETT, C. A.; HULET, R. G. Bose-Einstein Condensation of Lithium: Observation of Limited Condensate Number. **Phys. Rev. Lett**, v. 78, p. 985, 1997.
- [53] KILLIAN, T. C.; FRIED, D. G.; WILLMANN, L.; LANDHUIS, D.; MOSS, S. C.; GREYTAK, T. J.; KLEPPNER, D. *Cold Collision Frequency Shift of the 1S-2S Transition in Hydrogen*. **Phys. Rev. Lett**, v. 81, p. 3807, 1998.
- [54] MIESNER, H.-J.; STAMPER-KURN, D. M.; STENGER, J.; INOUE, S.; CHIKKATUR, A. P.; KETTERLE, W. Observation of Metastable States in Spinor Bose-Einstein Condensates. **Phys. Rev. Lett**, v. 82, p. 2228, 1999.
- [55] CONTOPOULOS, G.; HARSOULA, M. Stickiness in chaos. **Int. J. Bif. Chaos**, v. 18, p. 2929, 2008.
- [56] MIRET-ARTÉS, S.; ROIG, M.; GUANTES, R.; BORONDO, F.; JAFFÉ, C. Classical singularities in chaotic atom-surface scattering. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 10397, 1996.
- [57] GOPAKUMAR, G.; ABE, M.; KAJITA, M.; HADA, M. Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkaline-earth-metal-Li molecules. **Phys. Rev. A**, v. 84, p. 062514, 2011.

- [58] GUÉROUT, R.; AYMAR, M.; DULIEU, O. Ground state of the polar alkali-metal-atom–strontium molecules: Potential energy curve and permanent dipole moment. **Phys. Rev. A**, v. 82, p. 042508, 2010.
- [59] 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. **J. Phys. B- At. Mol. Opt**, v. 42, p.105102, 2009.
- [60] BULDAKOV, M. A.; CHEREPANOV, V. N. The semiempirical dipole moment functions of the molecules HX (X = F, Cl, Br, I, O), CO and NO. **J. Phys. B- At. Mol. Opt**, v. 37, p. 3973, 2004.
- [61] SCHWARTZ, S. D. Vibrational energy transfer from resumed evolution operators. **J. Chem. Phys**, v. 101, p. 10436, 1994.
- [62] GU, Y.; YUAN, J.-M. Classical dynamics and resonance structures in laser-induced dissociation of a Morse oscillator. **Phys. Rev. A**, v. 36, p. 3788, 1987.
- [63] YUAN, J.-M.; LIU, W.-K. Classical and quantum dynamics of chirped pulse dissociation of diatomic molecules. **Phys. Rev. A**, v. 57, p.1992, 1998.
- [64] GOGGIN, M. E.; MILONNI, P. W. Driven Morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation. **Phys. Rev. A**, v. 37, p. 796, 1988.
- [65] DE LIMA, E. F. “Control of chaotic photoassociation in the driven Morse oscillator” In: 5th International Physics and Control Conference – **Physcon2011**, Leon, Spain, 2011.
- [66] REVUELTA, F.; CHACÓN, R.; BORONDO, F. Dynamical localization in nonideal kicked rotors. **Phys. Rev. E**, v. 98, p. 062202, 2018.
- [67] DE CARVALHO, R. E.; DE ALMEIDA, A. M. O. Integrable approximation to the overlap of resonances. **Phys. Lett. A**, v. 162, p. 457, 1992.
- [68] HAJIGEORGIOU, P. G. An extended Lennard-Jones potential energy function for diatomic molecules: Application to ground electronic states. **J. Mol. Spectrosc**, v. 263, p. 101, 2010.
- [69] DUNHAM, J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. **Phys. Rev**, v. 41, p. 721, 1932.

APÊNDICE A – FOTOASSOCIAÇÃO NÃO LINEAR ATRAVÉS DE ÓRBITAS EXÓTICAS

Recentemente, propusemos controlar a fotodissociação com base em toros invariantes curvos, que atravessam a separatriz sem serem quebrados [42]. Foi demonstrado que é possível deformar um toro invariante para atingir essas duas regiões de energia usando alta frequência e alta amplitude do campo externo. Este fato abriu a possibilidade de induzir a fotodissociação através de rotas não caóticas por meio de pulsos adequadamente projetados [43]. Esse mecanismo de tori deformado também pode ser adaptado para controlar a fotoassociação, mas esse caminho não será seguido aqui.

No presente estudo, investigamos a fotoassociação do pulso de laser usando uma abordagem de dinâmica não linear. Consideramos pulsos linearmente polarizados, com a fotoassociação ocorrendo no estado eletrônico fundamental molecular e a interação laser-molécula dada na aproximação de dipolo. Avaliamos essa configuração considerando conjuntos de trajetórias colidindo com o potencial de Morse na presença de pulsos externos dependentes do tempo. O acoplamento dipolo, que representa a interação molécula-campo, é dado por uma função parametrizada dependente da posição multiplicada pelo pulso harmônico dependente do tempo que representa o campo elétrico do laser. Os parâmetros da função dipolo permitem controlar a forma e o alcance da interação [37,44,45]. Observamos que a transição átomos-molécula pode ser realizada através de rotas caóticas de forma semelhante ao conhecido mecanismo de dissociação caótica. Curiosamente, descobrimos que para interações de curto alcance existem órbitas que consistem em uma parte regular não ligada e uma parte regular ligada acoplada por um mar caótico. Chamamos essas órbitas, que apresentam movimento de libração junto com movimento irregular, de órbitas exóticas. Viajando neste tipo de órbita, um par atômico em colisão aproxima-se da região de interação, vindo de um movimento regular não ligado localmente, e entra na região caótica; então ele pode alcançar uma trajetória limitada localmente com energia constante. Eventualmente, a molécula se aproxima da região caótica novamente, a partir da qual pode acessar uma trajetória de ligação regular distinta ou dissociar-se. Chamamos esse processo de fotoassociação intermitente cuja molécula está em um estado metaestável. Estados metaestáveis têm sido objeto de estudos de diversas áreas da ciência, formação de moléculas produzidas por átomos

alcalinos, que podem levar ao desenvolvimento de relógios atômicos [46] e na investigação das propriedades de moléculas como ozônio, hidrogênio, hélio e outros [47-49]. Também foi observado que algumas propriedades dos condensados de Bose-Einstein [50-53] em gases diluídos são devidas à existência de metaestabilidade molecular [54]. Tendo isso em mente, propomos o uso de pulsos com duração adequada para controlar o processo de fotoassociação. As órbitas exóticas surgem neste contexto e suportam o mecanismo de fotoassociação parcial. Essas órbitas são diferentes das caóticas que, ao entrarem em regiões com stickiness, passam muito tempo realizando movimentos quase regulares e quando conseguem escapar, permanecem caóticas. Além disso, o stickiness, em geral, ocorre em torno de ilhas de ressonância onde existem outras pequenas ilhas que aprisionam o movimento. A principal diferença aqui é que as órbitas exóticas ocorrem independentemente de ressonâncias e viscosidade [55]. O aprisionamento de trajetórias quando o ângulo excede um limite no espalhamento caótico da superfície do átomo relatado em [56] tem alguma semelhança com o mecanismo descrito para as órbitas exóticas.

- **Modelo de fotoassociação para o potencial de Morse**

Vamos considerar o movimento relativo de dois átomos em colisão na presença de um campo elétrico linearmente polarizado, neste estudo vamos considerar o sistema com um grau e meio de liberdade, ou seja, sem rotação, assim para todos os cálculos consideraremos $p_\sigma=0$ e $\sigma=0$. Para simplificar, assumimos uma colisão frontal unidimensional na direção da polarização do laser. Assim, a Hamiltoniana não perturbada adimensional do sistema que descreve o movimento relativo do núcleo da molécula diatômica é dada por.

$$H_0(x, p) = \frac{p^2}{2} + V(x), \quad (\text{A-1})$$

onde $V(x)$ é o potencial de Morse adimensional dado pela Equação (40) com o termo do momento angular nulo pois não estamos considerando a rotação neste estudo, e lembrando que com a transformação para variáveis adimensionais temos que $D_e=0.5$ portanto, $V(x) = \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x})$ onde x é a distância entre os núcleos e p é o momento linear conjugado do movimento relativo dos núcleos. A energia do ponto de equilíbrio é -0.5 e a separatriz está localizada na energia $V(x)=0$. Para energia negativa, as trajetórias

são ligadas, representando uma molécula em vibração, e para energias positivas, as trajetórias são ilimitadas, representando um par atômico livre ou em colisão.

A interação laser-molécula é descrita na aproximação do dipolo pelo termo, $H_{laser}(x, t) = -\mu(x)\varepsilon(t)$ onde $\varepsilon(t)$ é o campo elétrico do laser dependente do tempo e $\mu(x)$ é o momento de dipolo molecular da molécula em formação, dada pela forma adimensional da Equação (23), a qual está definida na equação da perturbação adimensional.

$$\mu(x) = \frac{e^{-\xi(x+x_e)^4} \sin(\eta(x+x_e))}{\eta}. \quad (A-2)$$

A função dipolo dada na equação (A-2) permite reproduzir funções de dipolo realistas [57-60]. O parâmetro η controla o comportamento oscilatório, como mostrado na seção 3.1, o parâmetro ξ define o alcance, enquanto x_e fornece o deslocamento geral do dipolo. Além disso, foi demonstrado que o comportamento oscilatório da função dipolo pode impedir que as trajetórias escapem do poço de potencial, influenciando a dinâmica do sistema [61].

O campo elétrico é dado pela forma adimensional da Equação (24), que está definida na equação da perturbação adimensional, multiplicado por uma função pulso, ou seja,

$$\varepsilon(t) = s(t)\varepsilon_0 \sin(\omega t), \quad (A-3)$$

onde ε_0 e ω são a amplitude e a frequência do laser e $S(t)$ é dado por.

$$S(t) = \begin{cases} 1, & \text{se } 0 < t \leq t_f \\ 0, & \text{se } t > t_f \end{cases}. \quad (A-4)$$

A Hamiltoniana total é dada então por.

$$H(x, p, t) = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) - S(t) \frac{e^{-\xi(x+x_e)^4} \sin(\eta(x+x_e))}{\eta} \varepsilon_0 \sin(\omega t). \quad (A-5)$$

Portanto, o conjunto de trajetórias colidindo com o potencial de Morse sob a ação de um campo externo, regido pelo hamiltoniano (A-5), representa a dinâmica clássica de fotoassociação induzida por pulsos de laser.

• Resultados para o potencial de Morse

A probabilidade de fotoassociação é fortemente dependente da escolha dos parâmetros do campo externo, portanto, após testar diferentes combinações, definimos nossa abordagem com $\varepsilon_0=11$ e $\omega=15$, o que levou a uma fotoassociação expressiva. Consideramos três funções de dipolos diferentes uma de longo alcance definida por $\xi=0.005$, outra de alcance intermediário $\xi=0.05$ e a última de curto alcance dada por $\xi=1$. Para todos os cenários usamos $\eta=1.0$ e $x_e=1.0$. A Figura A-1 mostra a comparação entre o alcance do potencial (linha sólida preta) e as três funções do dipolo: i) o dipolo de longo alcance (linha vermelha tracejada) que tem um alcance até $x\sim 5,0$ ii) o dipolo de médio alcance (linha azul tracejada) que tem um alcance de até $x\sim 2,0$ e iii) o dipolo de curto alcance (linha rosa tracejada) que tem um alcance de até $x\sim 0,3$.

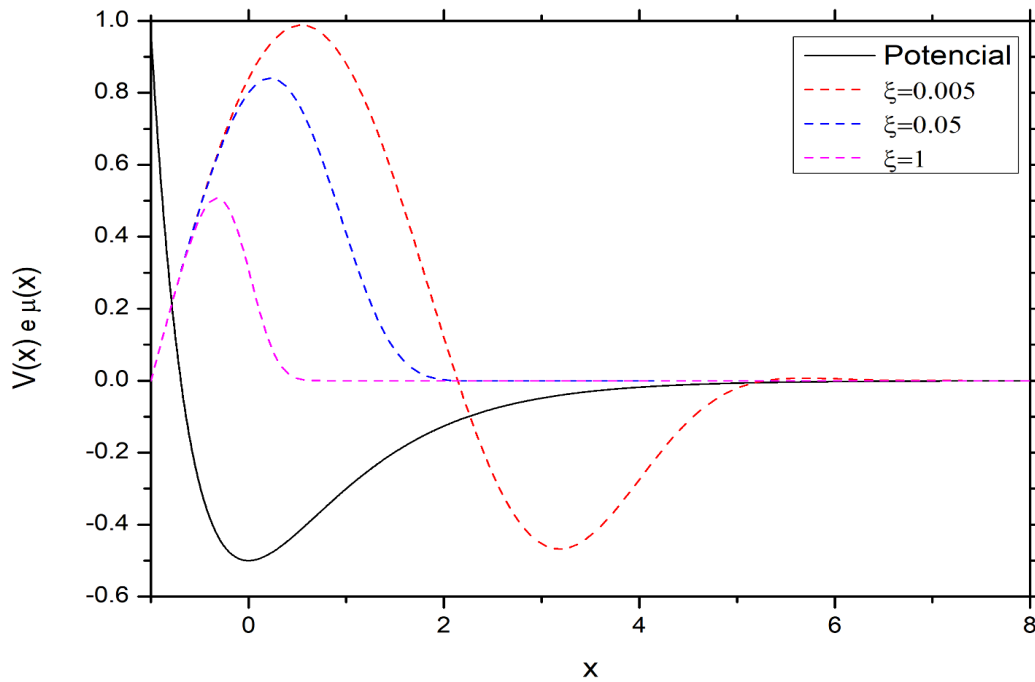


Figura A-1 – Potencial e função de dipolo para $\eta=1.0$ e $x_e=1.0$. A linha preta sólida corresponde ao potencial de Morse, a linha vermelha tracejada corresponde ao dipolo de longo alcance, $\xi=0.005$, a linha azul tracejada para o dipolo de médio alcance, $\xi=0.05$, e a linha rosa tracejada para o dipolo de curto alcance, $\xi=1.0$. Utilizamos unidades adimensionais

Definimos a probabilidade de fotoassociação, P_A , como a razão entre o número de trajetórias n que permanecem aprisionadas no potencial de Morse após a ação de um pulso de laser dividido pelo número total de trajetórias N_{Traj} ,

$$P_A = \frac{n}{N_{Traj}}, \quad (A-6)$$

chamamos essas trajetórias aprisionadas de trajetórias fotoassociadas.

O ensemble de condições iniciais são escolhidos para seguir uma distribuição Gaussiana, em analogia com um pacote de ondas em colisão na versão quântica do modelo [62,63,64]. Na prática, empregamos uma técnica de Monte Carlo usando uma distribuição normalizada dada por [65],

$$\rho(x, p) = \left(\frac{1}{4\pi\delta} \right) e^{\frac{-\beta}{2}(x-x_0)^2 - \frac{(p-p_0)^2}{8\beta\delta^2}}, \quad (A-7)$$

onde x_0 e p_0 são a posição e o momento médios do pacote de onda respectivamente, δ e β são parâmetros ajustáveis que definem a largura da distribuição gaussiana no espaço de fase. Observe que para grandes β e pequenos δ a distribuição estará concentrada em torno de x_0 e p_0 ; definimos $\beta=0.12$ e $\delta=0.2$ em todos os cálculos. O procedimento para distribuir os pontos do espaço de fase é o seguinte: considere $y = \sqrt{\beta/2}(x-x_0)$ e $z = (p-p_0)\sqrt{8\beta\delta^2}$, onde $y = r\cos(\theta)$ e $z = r\sin(\theta)$, com $\theta = 2\pi\Gamma$ e $r = \sqrt{-\ln(1-\zeta)}$. Os pontos do espaço de fase são encontrados fornecendo valores para o par (ζ, Γ) , uniformemente distribuído entre $[0,1]$. As condições iniciais x_0 e p_0 correspondentes a cada par (ζ, Γ) são distribuídas conforme a equação (A-7). A Figura A-2 mostra a probabilidade de fotoassociação em função da duração do pulso do laser t_f , para o dipolo de curto e longo alcance, e considerando $N_{Traj}=600$, $x_0=7.0$, $p_0=-0.5$, a probabilidade de fotoassociação, P_A , é essencialmente a mesma até $t_f \approx 15.0$. No entanto, a partir desse momento, a P_A para o dipolo de longo alcance (curva preta) diminui muito rapidamente, enquanto a P_A para o dipolo de curto alcance (curva vermelha) aumenta em $t_f=20$ e depois diminui relativamente lentamente, atingindo 0,15 em $t_f \approx 60$. O tempo de duração do pulso do laser tem um papel importante no comportamento da probabilidade de fotoassociação pois a energia final da trajetória, após a ação da perturbação, é extremamente sensível à escolha do tempo final. Observamos também que para o dipolo de longo alcance a fotoassociação existe apenas para um intervalo de $t_f \approx [1.0:26]$ e tem o valor máximo de $P_A \approx 0.32$ para $t_f \approx 12.5$. Por outro lado, para o dipolo de curto alcance a fotoassociação

ocorre para $t_f > 5.0$, com máximo de $P_A \approx 0.40$ para $t_f \approx 20.0$. Observe que para o dipolo de curto alcance, a probabilidade de fotoassociação é maior em comparação com o dipolo de longo alcance e proporciona uma maior liberdade no gerenciamento do tempo de duração do pulso.

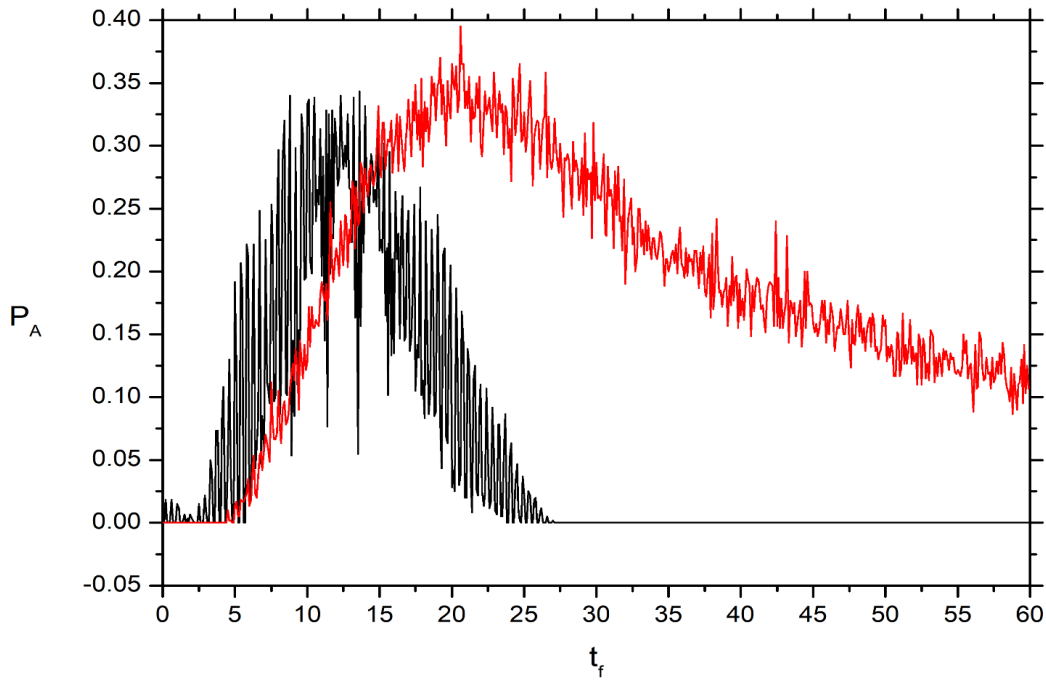


Figura A-2 – Probabilidade de fotoassociação em função da duração do pulso do laser. Os parâmetros do campo externo são $\varepsilon_0 = 11.0$, $\omega = 15.0$ e os parâmetros do dipolo são $\eta = 1.0$ e $x_e = 1.0$. A curva preta corresponde a $\xi = 0.005$ e a curva vermelha a $\xi = 1.0$. Para ambas as curvas $N_{Traj} = 600$. Utilizamos unidades adimensionais

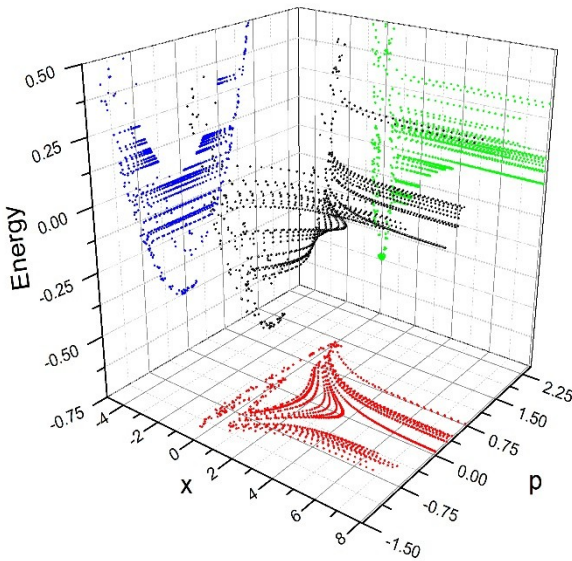
É importante ressaltar que após a realização de vários testes foi possível verificar a existência de fotoassociação intermitente também para o dipolo de médio alcance, o que mostra que a ocorrência das órbitas exóticas está associada ao alcance do dipolo. Portanto, mencionaremos o cenário de dipolo de médio alcance apenas quando for conveniente. Vale comentar que estudos de átomos ultrafrios aprisionados em redes ópticas agitadas periodicamente [66] mostram alguma correspondência com nossa abordagem, devido às possibilidades que temos de mudar a forma do laser e os efeitos do tempo de duração do pulso de laser.

Para entender o que causa essa mudança na característica da probabilidade de fotoassociação, é interessante analisar a evolução temporal das trajetórias no espaço de fase. Para garantir que a trajetória seja bem representada no espaço de fase, precisamos

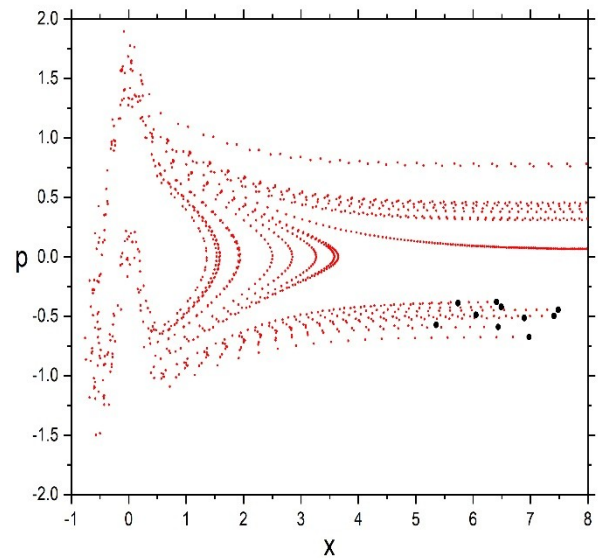
usar um pulso de laser de longa duração. Observamos que o tempo $t_f=140$ é suficiente para esse objetivo. Para evitar que o espaço de fase tenha um número denso de pontos, o que seria difícil de visualizar, usamos um número menor de trajetórias $N_{Traj}=10$ e mantemos a posição e o momento médios $x_o=7.0$, $p_o=-0.5$. Resolvemos as equações de Hamilton com o método Runge-Kutta de quarta ordem de passo fixo $h=10^{-4}$. Para cada período que o termo $\sin(\Omega t)$ é zero, na equação hamiltoniana (A-5), armazenamos os pontos (x, p, E_0) onde E_0 é a energia não perturbada do sistema. Com esses dados traçamos o cubo de energia.

As figuras A-3a e A-3c são os cubos de energia para o hamiltoniano total dado na equação A-5. A partir desses gráficos, podemos identificar facilmente quando a energia é constante e quando não é, observando as projeções correspondentes aos pontos azul e verde. A projeção vermelha, ou figuras A-3b e A-3d, mostra os correspondentes espaços de fase com/sem órbitas exóticas. Assim, as Figuras A-3 são particularmente importantes para entender a dinâmica e escolher os parâmetros.

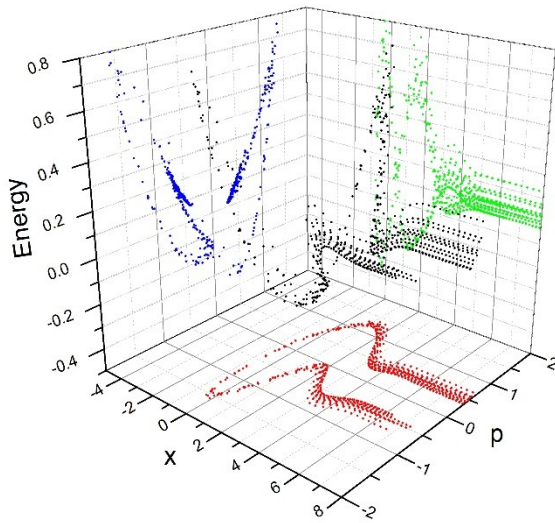
Os respectivos cubos de energia para o dipolo de longo alcance, $\eta=1.0$, $x_e=1.0$, $\xi=0.005$ e de curto alcance, $\eta=1.0$, $x_e=1.0$, $\xi=1.0$ são apresentados na figura A-3, bem como as trajetórias do espaço de fase associado,



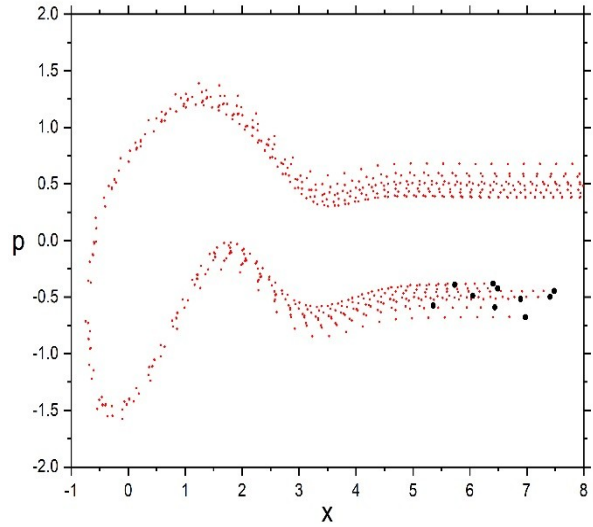
a)



b)



c)



d)

Figura A-3 – Cubo de energia do sistema para $\varepsilon_0=11.0$, $\omega=15.0$, $\eta=1.0$ e $x_e=1.0$. Em a) $\xi=1.0$ e em c) $\xi=0.005$. Em b) e d) mostramos o espaço de fases correspondente (x,p) os quadrados grandes (pretos) são as condições iniciais. Utilizamos unidades adimensionais

A projeção vermelha da figura A-3a mostra que, para o dipolo de curto alcance, o movimento está preso em regiões estáveis de energia constante apesar da variação de posição e momento por algum intervalo de tempo. Esse regime de energia constante é característico da órbita exótica. Esses estados também podem ser observados no plano azul (p, Energia) entre as energias $[-0,2:0]$. Na figura A-3b vemos que as órbitas exóticas (estados metaestáveis) estão no espaço de fase entre $x \sim [0,5:4,0]$ e $p \sim [-1,0:1,0]$. Por outro lado, esse fenômeno não é observado para o dipolo de longo alcance nas figuras A-3c e A-3d. Vale a pena notar que uma dinâmica semelhante a esta, que chamamos de órbitas exóticas, foi relatada em [67], mas em um contexto diferente. Para detectar as órbitas exóticas, vários testes foram realizados alterando os parâmetros do laser e as condições iniciais, que mostraram que geralmente ocorrem para condições iniciais que possuem valores de energia inicial próximo à energia da separatriz e para campos intensos e de alta frequência. Por exemplo, das 600 condições iniciais usadas para construir a figura A-2, selecionamos apenas dez e construímos os respectivos cubos de energia (figuras A-3a e A-3c) e o espaço de fase (figuras A-3b e A-3d).

Para ver os detalhes do aprisionamento temporário observado, consideramos na Figura A-4 uma única trajetória a partir de $(x_0, p_0) = (7.0, -0.5)$ e analisamos sua energia ao

longo do intervalo de tempo $t=[0, 140]$. A curva azul com pontos estelares (dipolo de longo alcance) mostra que a trajetória começa com energia positiva, colide com o potencial em torno de $t\sim 11$, passa um curto tempo com energia oscilando entre valores positivos e negativos e então escapa da influência do potencial, em torno de $t\sim 15$, com a mesma energia inicial positiva. Por outro lado, a curva pontilhada vermelha (dipolo de curto alcance) mostra que a partícula permanece presa no poço, em torno de $t\sim 15$ até $t\sim 40$, identificada pelo primeiro platô; de $t\sim 40$ oscila novamente com energias positivas e negativas até $t\sim 45$, a partir daí fica preso em um segundo grande platô de energia negativa até $t\sim 85$, e experimenta uma terceira oscilação até $t\sim 88$; no intervalo $t:[\sim 88:\sim 97]$ ocorre o terceiro platô negativo; em seguida a partícula oscila novamente no intervalo $t:[\sim 97:\sim 100]$; no intervalo $t:[\sim 101:\sim 110]$ ocorre o quarto platô negativo; em seguida a partícula oscila novamente no intervalo $t:[\sim 110:\sim 117]$; no intervalo $t:[\sim 117:\sim 125]$ ocorre o quinto platô negativo; em seguida a partícula oscila novamente no intervalo $t:[\sim 125:\sim 128]$ e a partir daí ela se dissocia.

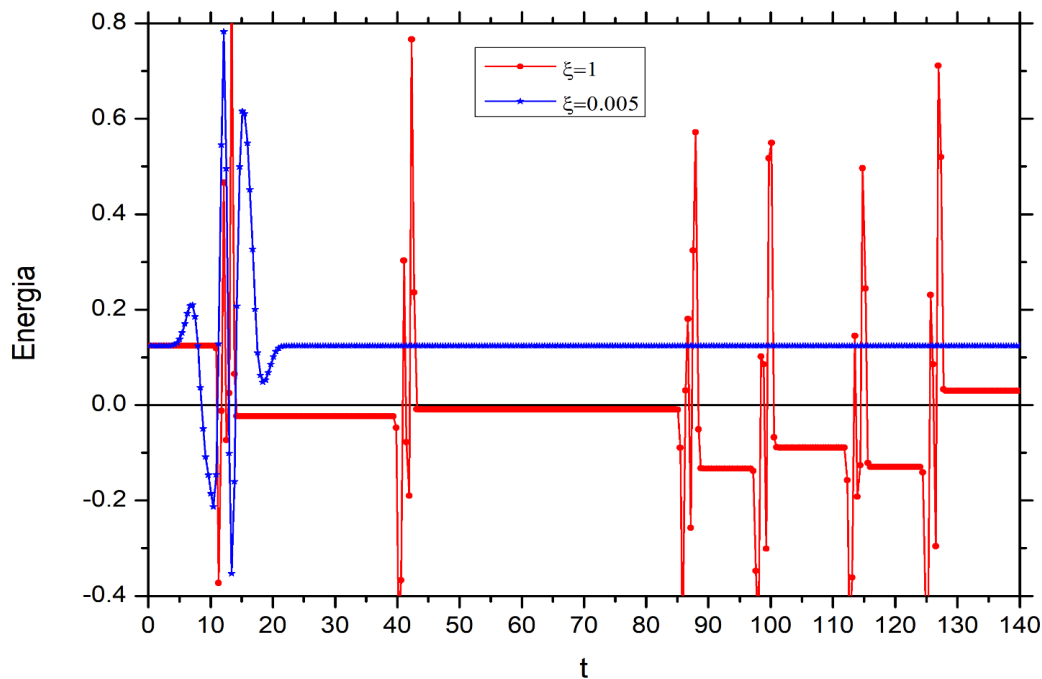


Figura A-4 – Energia total da condição inicial como função do tempo para $\varepsilon_0=11.0$, $\omega=15.0$, $\eta=1.0$ e $x_e=1.0$. A curva vermelha com círculos corresponde a $\xi=1.0$ e a curva azul com pontos de estrelas a $\xi=0.005$. A linha preta em $E=0$ é para guiar os olhos. Utilizamos unidades adimensionais

Portanto, para o dipolo não linear de curto alcance, existem cinco platôs de energia constante, ou estados metaestáveis, que são regiões onde o sistema pode ser

aproximado por um hamiltoniano não perturbado com energia negativa constante correspondente a trajetórias aprisionadas. Esse fenômeno corrobora com o comportamento da probabilidade de fotoassociação em função do tempo de duração do pulso do laser visto na figura A-2. Para o dipolo de longo alcance, há uma janela de tempo curta para induzir a fotoassociação, enquanto para o dipolo de curto alcance, a janela de tempo é relativamente longa, abrangendo períodos de energia constante. Com base nesse comportamento, no caso do dipolo de curto alcance, o uso de pulsos de laser com duração definida no primeiro platô de energia constante maximizará a probabilidade de fotoassociação. Assim, a razão δ entre o alcance do dipolo molecular e o alcance do potencial será um parâmetro de referência para nossas análises.

Definimos o alcance do potencial como sendo $\Delta\alpha_v = \alpha_v - R_e$ e do dipolo molecular $\Delta\alpha_\mu = \alpha_\mu - R_e$, onde R_e representa o ponto de equilíbrio do potencial (neste caso genérico, $R_e = 0$). Definimos α_μ quando o dipolo atinge 0,1% de sua extensão máxima, isto é $\alpha_\mu = 0.001 \times \mu_{MAX}$. De forma similar, $\alpha_v = 0.001 \times V_{MAX}$. Desta forma, construímos a tabela a seguir para as três faixas de dipolo,

	$\Delta\alpha_v = \alpha_v - R_e$	$\Delta\alpha_\mu = \alpha_\mu - R_e$	$\delta = \frac{\Delta\alpha_\mu}{\Delta\alpha_v}$
$\xi = 1.0$	6.38	0.56	0.09
$\xi = 0.05$	6.38	2.35	0.37
$\xi = 0.005$	6.38	7.75	1.21

Tabela A-I. Alcance do potencial e da função de dipolo. Utilizamos unidades adimensionais

Os resultados da Tabela A-I mostram que o fenômeno da fotoassociação parcial é mais evidente quando a razão entre o alcance do dipolo e o alcance do potencial é menor que um, ou seja, $\delta < 1$. Levaremos em consideração esse resultado teórico e verificaremos se esse critério ocorre para modelos moleculares mais realistas.

Para ilustrar a relevância do tempo para o processo de interação, apresentaremos um cálculo simples. Consideramos a órbita exótica com menor energia da Figura A-3b. Primeiro, calculamos numericamente sua energia, que é $E = -0.02561$. Em seguida, usamos essa energia para calcular a ação associada para o sistema não-perturbado,

através de, $J=1-\sqrt{-2H_0}=0.7737$, de forma que a frequência de oscilação não-perturbada é $\omega=(1-J)=0.2263$, e então o período de oscilação correspondente é $T=28.56$. O período da perturbação é então $T=2\pi/\Omega=2\pi/15=0.41$. Para a Figura A-2 a duração da perturbação é $t=60$ e para a Figura A-4 é $t=140$, isso é, o sistema evolui muitos períodos da perturbação porém o tempo de interação é muito curto em comparação com $T=28,56$.

• Resultados para parâmetros moleculares realistas

Investigaremos a existência de órbitas exóticas e fotoassociação intermitente para as seguintes moléculas: Cloreto de hidrogênio, Fluoreto de hidrogênio, Lítio-Magnésio, Cálcio-Lítio e Estrôncio-Lítio. Construímos os potenciais moleculares e as funções dipolo com base em dados obtidos na literatura. Utilizaremos todos os parâmetros em unidades atômicas.

Para descrever os potenciais moleculares de moléculas diatômicas, seguimos a referência [68], na qual o autor propôs um potencial estendido de Lennard-Jones, que provou ser um modelo com poucos parâmetros e de alta precisão. A função potencial assume a forma,

$$V(R)=D_e-D_e\left(\frac{R_e}{R}\right)^{n(R)}, \quad (\text{A-8})$$

que pode ser descrito em uma expansão polinomial [69], com R e R_e sendo as posições internucleares relativas e o ponto de equilíbrio em coordenadas dimensionais. De acordo com [68] a melhor escolha para $n(R)$ e os valores dos parâmetros e constantes é,

$$n(R)=\beta_0+\beta_1\zeta+\beta_2\zeta^2+\beta_3\zeta^3, \quad (\text{A-9})$$

na qual,

$$\zeta=\frac{R-R_e}{z^q R+R_e}, \quad z=\frac{R-R_e}{R+R_e} \quad \text{e} \quad q=\begin{cases} 4, & \text{se } R>R_e \\ 6, & \text{se } R<R_e \end{cases}. \quad (\text{A-10})$$

Para descrever o dipolo molecular permanente das moléculas reais, foi utilizado um método semiempírico na forma de uma função contínua por partes, que exhibe comportamentos corretos para pequenas e grandes separações internucleares Para as

moléculas de HCl e HF, usamos a função do momento de dipolo e o valor dos parâmetros propostos em [60]. As funções de momento de dipolo para as moléculas SrLi, MgLi, CaLi, são obtidas na Ref. [57] usando uma teoria de perturbação de campo finito. Ajustamos esses dipolos usando a função por partes descrita por,

$$\mu(R) = \begin{cases} \sum_{n=1}^7 \alpha_n R^{n-1}, & \text{se } R < R_0 \\ C e^{a+bR}, & \text{se } R > R_0 \end{cases}, \quad (\text{A-11})$$

em que α_n, a, b e C são parâmetros ajustáveis numericamente, enquanto R_0 é o ponto de cruzamento numérico entre as formas polinomial e exponencial. A Tabela A-II mostra todos os parâmetros envolvidos,

	R_e	α_V	α_μ	$\Delta \alpha_V = \alpha_V - R_e$	$\Delta \alpha_\mu = \alpha_\mu - R_e$	$\delta = \frac{\Delta \alpha_\mu}{\Delta \alpha_V}$
MgLi	5.72586	20.00	13.66	14.27414	7.92914	0.55549
SrLi	6.708852726	24.96	18.20	18.25147274	11.49147274	0.63
CaLi	6.42506831	25.01	30.00	18.58493164	23.574931464	1.2685
HF	2.35055	6.71	7.367	4.97740142	6.370	1.279
HCL	2.4085748	7.31	9.233	4.901403	6.814403	1.40

Tabela A-II. Parâmetros do ponto de equilíbrio, alcance do potencial, alcance do dipolo e a razão entre os alcances. $R_e, \alpha_V, \alpha_\mu$ estão em unidades atômicas.

Na tabela A-II, mostramos os intervalos calculados e o parâmetro para várias moléculas. Observamos que as moléculas de MgLi e SrLi apresentam-se menores que um, enquanto as moléculas de CaLi, HCL e HF apresentam-se maiores que um. Então, com base nos resultados da seção anterior, para o potencial de Morse, a existência de estados metaestáveis seria possível apenas para as moléculas MgLi e SrLi. Para avaliar essa condição, estudamos a dinâmica no espaço de fase para essas duas moléculas com os respectivos potenciais, bem como a evolução temporal da energia. As constantes

envolvidas nos potenciais ajustados e momentos de dipolo são mostrados nas tabelas A-III e A-IV,

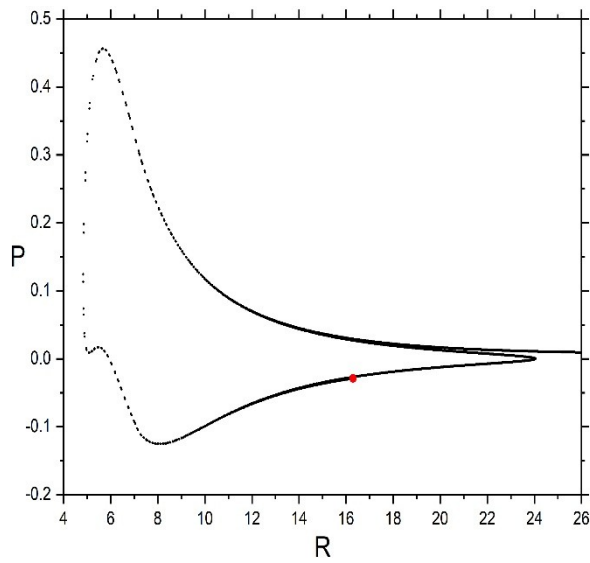
	R_e	D_e	β_0	β_1	β_2	β_3
SrLi	6.70852726	0.0101871	4.0069261	2.1016080	-1.23119	0.3212922
MgLi	5.725869745	0.007097047	4.069261	0.64016080	-0.0519	0.0112922

Tabela A-III. Parâmetros das equações A-8, A-9 e A-10 para os potenciais. R_e e D_e estão em unidades atômicas.

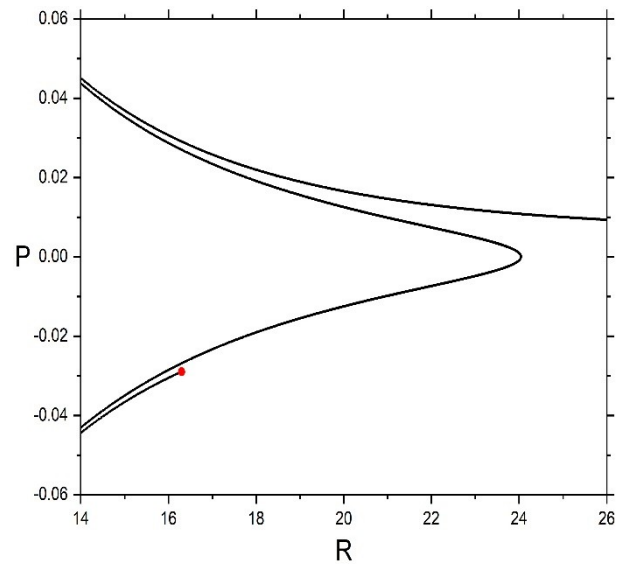
	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	a	b	R_0	C
SrLi	56.38 24199 7	- 56.382 41997	21.322 67487	- 4.1561 03305	0.4426 20113	- 0.0245 3028	0.0005 54724	- 0.330 05	- 0.383 22	9..71 3191 581	2.24
MgLi	- 46.94 73067 5	36.347 39713	- 10.852 16367	1.5938 25985	- 0.1163 04813	0.0033 92331	0.0	2.280 38	0.843 7099	7.2	5.88

Tabela A-IV. Parâmetros da equação A-11 para os dipolos moleculares em unidades atômicas

Depois de verificar diferentes parâmetros para o campo externo e para as condições iniciais, encontramos as órbitas exóticas que levaram à fotoassociação intermitente para as duas moléculas MgLi e SrLi. Nas figuras A-5 e A-6 mostramos o espaço de fase para ambas as moléculas respectivamente e o intervalo de tempo do campo externo descrito pela equação A-3 com $t_f = 4 \times 10^4$. Apenas uma condição inicial é mostrada, ela tem energia inicial positiva.

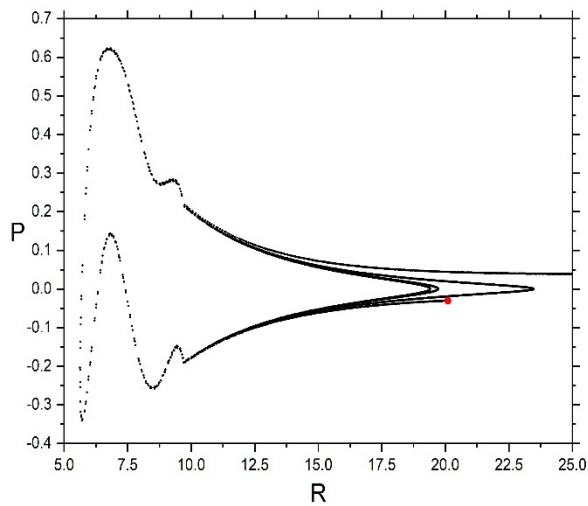


a)

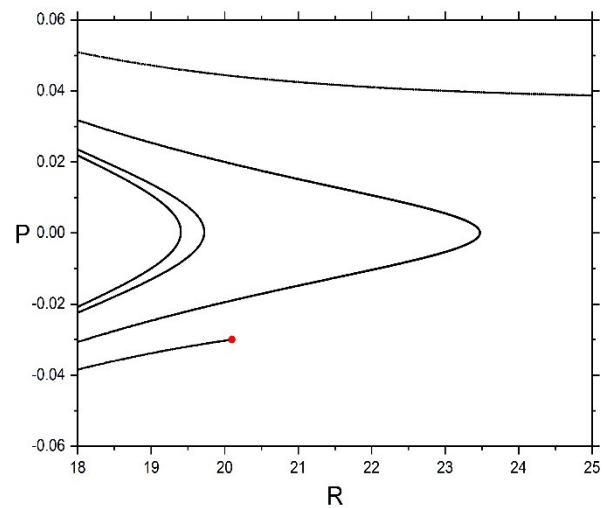


b)

Figura A-5. Em a) mostramos o espaço de fases (R,P) para a molécula MgLi com $\omega=5.0$, $\varepsilon_0=4.38$ e $R_e=5.72586$. Em b) mostramos a amplificação do espaço de fases. O círculo vermelho representa a condição inicial



a)

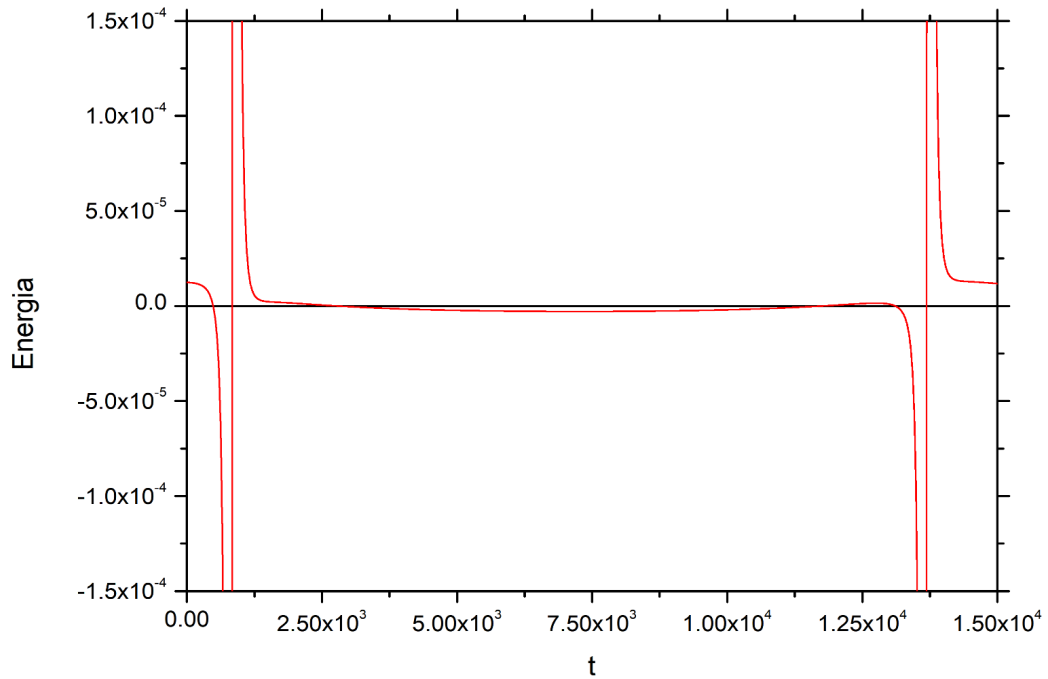


b)

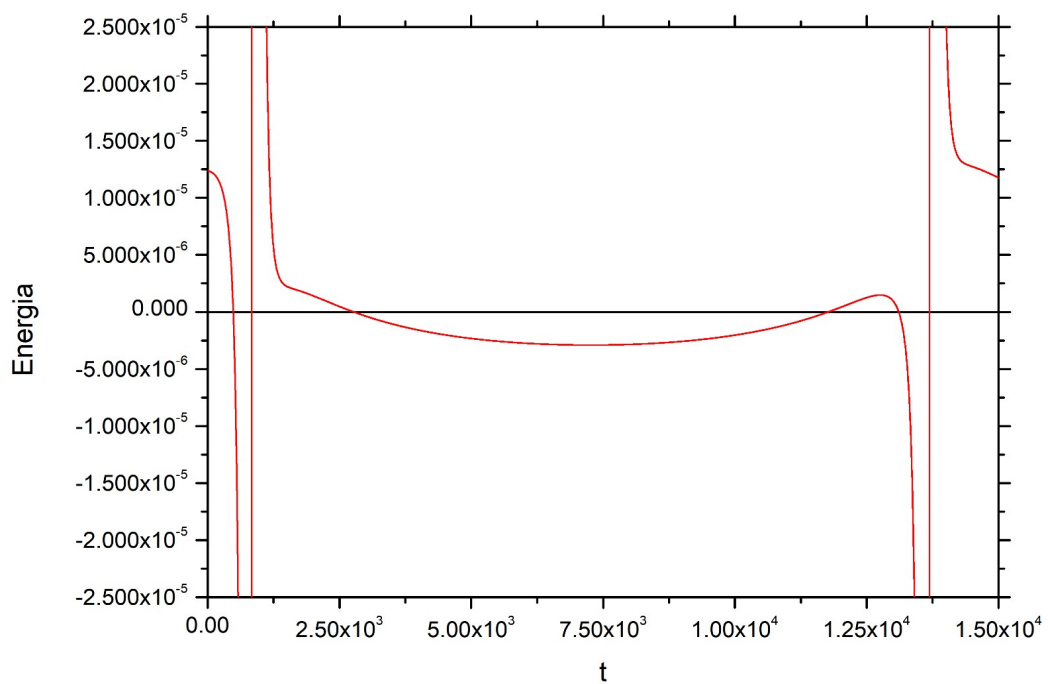
Figura A-6. Em a) mostramos o espaço de fases (R,P) para a molécula SrLi com $\Omega=5.0$, $\varepsilon_0=22.0$ e $R_e=8852726$. Em b) mostramos a amplificação do espaço de fases. O círculo vermelho representa a condição inicial.

Na figura A-5 vemos regiões de movimento regular para a molécula de MgLi e na figura A-6 notamos três regiões de movimento regular para a molécula de SrLi, o que nos

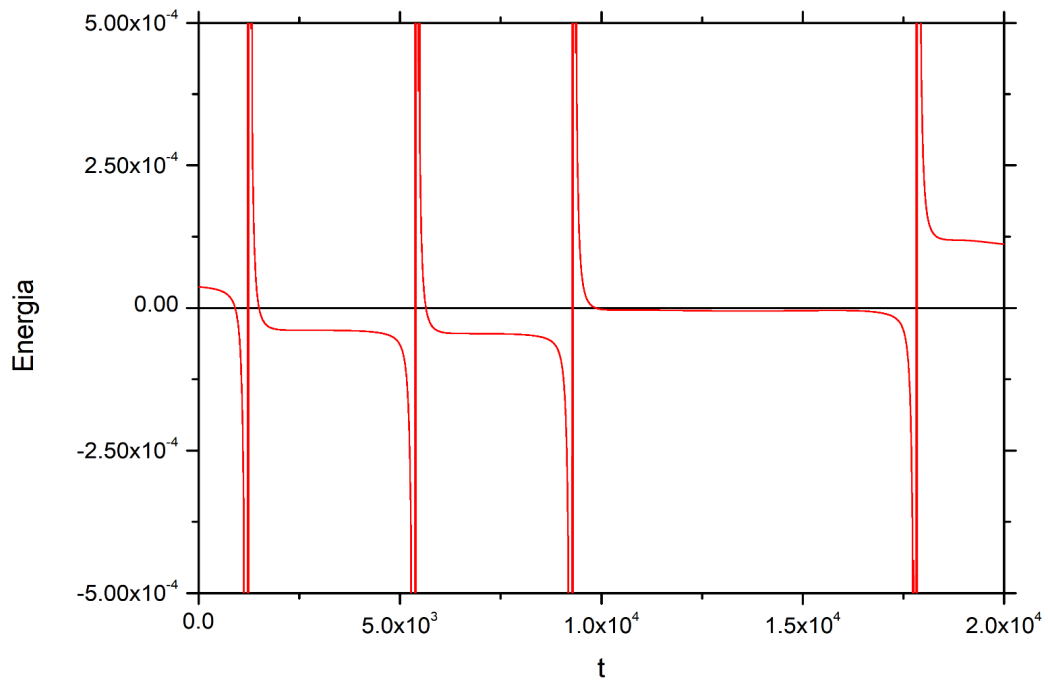
leva a esperar ver um platô e três platôs na evolução temporal da energia da condição inicial. Para verificar esta situação, calculamos a evolução da energia no tempo. Os resultados são apresentados na figura A-7,



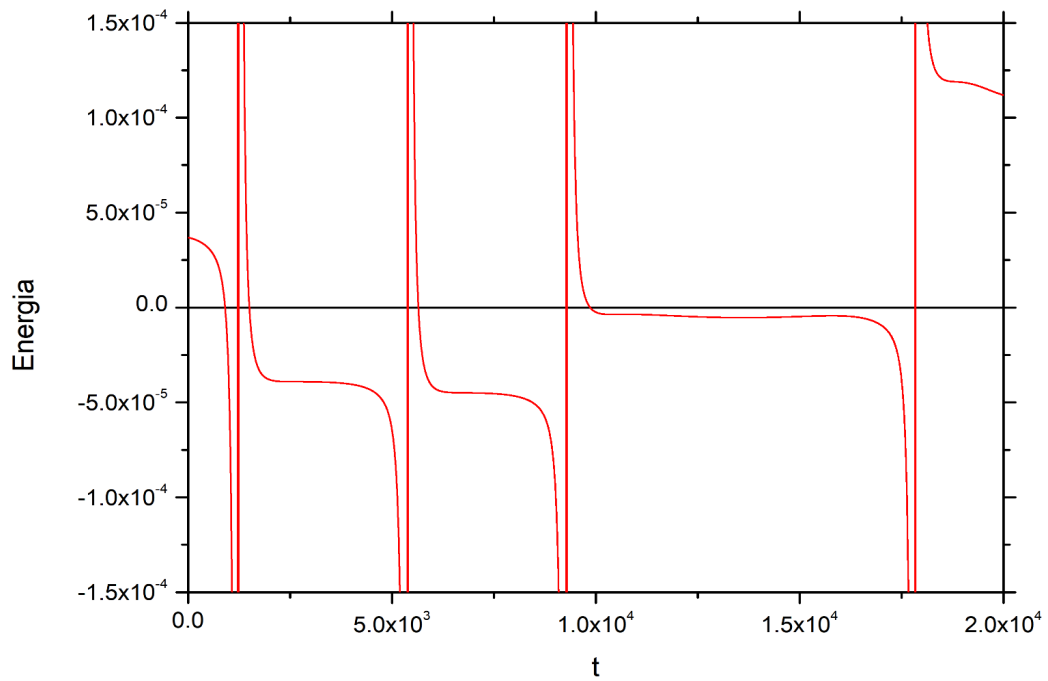
a)



b)



c)



d)

Figura A-7. A energia total de uma condição inicial em função do tempo. Em a) mostramos a energia para a molécula MgLi a partir da condição inicial $x_0=16.30$ e $p_0=-0.027$. Em b) mostramos o mesmo de a) em

escala ampliada. Em c) mostramos a energia para a molécula SrLi a partir da condição inicial $x_0 = 20.10$ e $p_0 = -0.07$. Em d) mostramos o mesmo de c) em escala ampliada. As linhas retas pretas em $E=0$ são para guiar os olhos. Foram usadas unidades atômicas.

As Figuras 7a e 7b mostram que para a molécula de MgLi a condição inicial é aprisionada em apenas um platô que está localizado entre $t: [\sim 2500: \sim 12500]$. As Figuras 7c e 7d mostram que para a molécula de SrLi a condição inicial está presa em três platôs de energia negativa, o primeiro entre $t: [\sim 2000: \sim 4000]$, o segundo entre $t: [\sim 6000: \sim 8000]$ e o terceiro entre $t: [\sim 10000: \sim 17000]$.

Investigamos a fotoassociação clássica de moléculas diatômicas. Inicialmente, consideramos o oscilador de Morse acionado como responsável pelo processo. Para diferentes conjuntos de parâmetros, observamos fotoassociação molecular. Em particular, para funções dipolo de curto alcance, descobrimos que o mecanismo de fotoassociação não é o caótico usual, mas ocorreu com algumas energias ligadas constantes separadas por rajadas caóticas. O mecanismo para tal fotoassociação intermitente foi sustentado pelo que chamamos de órbitas exóticas. Partes regulares do tipo libração e uma parte regular de movimento ilimitado, que são conectadas por uma seção caótica, compreendem essas órbitas. Observamos que essa fotoassociação intermitente é um novo mecanismo que leva a moléculas metaestáveis. Ressaltamos que se o campo do laser for desligado enquanto a molécula estiver com energia negativa, ela se torna uma molécula estável e permanente. Verificamos que essas órbitas exóticas, e consequentemente a fotoassociação intermitente, existem em modelos moleculares mais realistas, desde que o alcance da interação dipolo seja suficientemente curto em relação ao potencial correspondente.