unesp **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro - SP

ALLAN KARDEC DE ALMEIDA JUNIOR

CONTROLE DE DISSOCIAÇÃO MOLECULAR COM FERRAMENTAS DE DINÂMICA NÃO LINEAR

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho

Rio Claro - SP
2014

ALLAN KARDEC DE ALMEIDA JUNIOR

CONTROLE DE DISSOCIAÇÃO MOLECULAR COM FERRAMENTAS DE DINÂMICA NÃO LINEAR

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

MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA:

_____

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

_____

Membro Titular: Prof. Dr. Emanuel Fernandes de Lima - DEMAC/UNESP-RC

_____

Membro Titular: Prof. Dr. Leonardo Kleber Castelano – DF/UFSCAR-São Carlos

Rio Claro, SP____de _____de _____

Dedico este trabalho à minha esposa, aos meus filhos, aos meus pais, aos meus irmãos, aos meus primos e a todos os que contribuíram de alguma forma.

AGRADECIMENTOS

à minha esposa, que dia após dia me deu todo o suporte necessário para o desenvolvimento deste trabalho;

ao meu pai pela inspiração ao longo da minha vida;

à minha mãe pelo apoio desde que nasci;

ao professor Ricardo Egydio, que confiou na minha capacidade, ofereceu suporte, proveu ideias e ajudou no desenvolvimento deste trabalho;

ao professor Emanuel pelas discussões e explicações;

à CAPES pelo apoio financeiro ao longo de dois anos;

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

ao professor Lagos pelas sugestões durante a qualificação;

ao Bruno pelas discussões em Fortran;

e aos professores que tive.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a teoria de dinâmica não linear no controle da dissociação molecular através da introdução da dissipação em um modelo já bem conhecido na literatura, que consiste em um potencial de interação interatômico e uma perturbação na forma de interação dipolo – campo elétrico. Tal campo elétrico pode ser proveniente dos fótons, pois a incidência de fótons já mostrou ser uma ferramenta efetiva na dissociação molecular. Primeiramente, o estudo mostra a possibilidade de controle de dissociação sem dissipação para condições bastante específicas, em seguida tais condições são generalizadas com a introdução da dissipação, tais como condições iniciais, tempo de exposição à perturbação e possíveis valores dos parâmetros de controle (constantes nas equações de movimento), mostrando os benefícios que a dissipação pode trazer no controle e na descrição da dissociação molecular. O sistema é confinado em um atrator cuja energia seja suficiente para que haja dissociação caso o mesmo esteja submetido somente ao potencial de interação de Morse. É realizada também uma varredura nos parâmetros de controle, no intuito de mostrar que a dissociação também pode ser controlada em uma ampla gama de valores para estes parâmetros. Este trabalho ainda faz um estudo baseado na probabilidade de dissociação como função de cada parâmetro de controle, de maneira que os resultados deste são comparados com resultados de outros trabalhos já conhecidos na literatura.

Palavras-chave: dissociação molecular; dissipação; dinâmica não linear; fotodissociação.

ABSTRACT

The main objective of this work is to use the nonlinear dynamics theory in the control of the molecular dissociation through the introduction of dissipation in a literature well-known model that consists of an interatomic interaction potential and of a perturbation given by the interaction between the molecule dipole – electric field. This field may be from the photons, because the incidence of photons has already proved to be an effective tool in molecular dissociation. First of all, the study shows the possibility of the dissociation control without dissipation in very specific conditions. These conditions are generalized as the work makes the introduction of the dissipation, like the initial conditions, exposure time to the perturbation and possible values of the control parameters (constants in the motion equations), showing the benefits the dissipation can bring to the control and to the description of the molecular dissociation. The system is trapped in an attractor whose energy is enough to bring dissociation in case it is subjected to only the Morse potential interaction. This study also sweeps the parameters in order to show that the dissociation can also be controlled to a wide range of the values of the control parameters. This work makes a study based in the dissociation probability as a function of each control parameter so the results of this work can be compared with results of other works already known in the literature.

Keywords: molecular dissociation; dissipation; nonlinear dynamics; photodissociation.

LISTA DE PRINCIPAIS ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

sin - seno

cos - coseno

seção - subcapítulo de um subcapítulo

Substituição de ponto no lugar da vírgula para separar os inteiros dos decimais: 1.12 significa 1,12

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO 10
2 - DESCRIÇÃO DO PROBLEMA 15
2.1 - Modelo Para o Sistema 15
2.1.1 - *Movimento Unidimensional da Partícula de Menor Massa* 15
2.1.2 - *Potencial de Morse* 18
2.1.3 - *Perturbação* 19
2.1.4 - *Força de Dissipação* 23
2.1.5 - *Equação de Movimento para o Sistema* 23
2.2 - Simplificação Matemática do Problema 23
2.2.1 - *Definição dos Novos Parâmetros de Controle e Variáveis* 24
2.2.2 - *Adimensionalização da Equação de Movimento* 25
2.2.3 - *Demonstração da Adimensionalização e Identificação dos Novos Potenciais* 25
2.2.4 - *Introdução da função de dipolo* 28
2.2.5 - *Equações de Movimento Adimensionais* 31
2.2.6 - *Redução na Quantidade de Parâmetros* 31
2.3 - Valores dos Parâmetros de Controle 32
2.4 - Potenciais Adimensionalizados 33
2.4.1 - *Gráficos dos Potenciais e das Forças Adimensionalizados* 33
2.5 - Probabilidade de Dissociação e Tempo de Retorno 35
2.5.1 - *Definição da Probabilidade de Dissociação* 35
2.5.2 - *Justificativa da Probabilidade de Dissociação e Análise do Tempo de Retorno* 36
2.5.3 - *Partícula Livre* 38
2.6 - Energia 39
3 - O POTENCIAL DE MORSE FORÇADO 40
3.1 - Energia do Sistema 41
3.2 - Evolução Temporal 41
3.3 - Relação Entre Dissociação e Condições Iniciais 47
4 - INTRODUÇÃO DA DISSIPAÇÃO NO POTENCIAL DE MORSE FORÇADO 50
4.1 - Introdução de Dissipação no Mesmo Sistema do Capítulo 3 50
4.2 - Confinamento Altamente Energético 59
4.3 - Variação dos Parâmetros 65

4.3.1 - *Variação do Parâmetro de Controle* γ 66
4.3.2 - *Variação do Parâmetro de Controle* ε_0 77
4.3.3 - *Variação do Parâmetro de Controle* ω 81
4.3.4 - *Variação do Parâmetro de Controle* η 87
4.3.5 - *Variação do Parâmetro de Controle* ξ 93
4.3.6 - *Variação do Parâmetro de Controle* x_e 101
5 - PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO 107
5.1 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro γ 109
5.2 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro ε_0 110
5.3 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro ω 111
5.4 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro η 112
5.5 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro ξ 116
5.6 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro x_e 117
6 - CONCLUSÃO 118
REFERÊNCIAS 121

1 - INTRODUÇÃO

Na década de 1970, descobriu-se experimentalmente que laser de comprimento de onda na região do infravermelho poderia ser utilizado como um método viável de aceleração de processos de reações químicas. No começo da década, Lyman e Jensen verificaram [1] que quando aplicado em um determinado comprimento de onda sobre um sistema, o laser diminui o tempo de reação, de maneira que esta ocorre mais rapidamente do que se a mesma quantidade de energia, produzida pelo laser, fosse aplicada termicamente sobre o sistema (este aumento na taxa de reação de dissociação indica que o laser é capaz de interagir com a molécula de uma maneira específica: através de excitação vibracional das moléculas).

Em 1975, J.L. Lyman, et al. [2] e R.V. Ambartsumyan, et al. [3] verificaram que a absorção de fótons provenientes do laser pode interferir nas concentrações dos produtos envolvidos na reação de maneira que o processo é isótopo-seletivo. A experiência foi realizada com moléculas de SF_6 e a separação produziu isótopos S^{32} e S^{34} em concentrações que dependiam da absorção do laser. O estudo também mostrou que a taxa de eficiência do laser na separação do isótopo era maior quanto menor a pressão, ou seja, quando a colisão intermolecular deixou de ser fator preponderante na reação.

A dissociação molecular sob intenso campo infravermelho como resultado da absorção de múltiplos fótons foi comprovada como um método efetivo na separação de isótopos. Tal meio de dissociação mostrou-se eficaz, por exemplo, na separação de B^{10} e B^{11} na molécula de BCl_3 [4], que foi o primeiro registro de experimento isótopo-seletivo deste tipo, Os^{187} e Os^{192} na molécula de OsO_4 [5], C^{12} e C^{13} na molécula de CCl_4 [6], N^{14} e N^{15} na molécula de NO [7] e entre outros, mais trabalhos foram direcionados no estudo da dissociação isótopo-seletiva de S^{32} e S^{34} na molécula de SF_6 [2,3,8-10], devido ao efeito bem pronunciado neste gás e à similaridade com a molécula de UF_6, cuja separação do isótopo U^{235} é uma das etapas em um dos métodos de enriquecimento de urânio.

Desde então, pesquisadores voltaram sua atenção ao problema no intuito de desenvolver ferramentas teóricas para descrever o fenômeno. Contudo, é bastante complicado, senão impossível, partir com as interações fundamentais entre os elétrons, o núcleo e os fótons e desenvolver uma descrição completa do processo via mecânica quântica, pois os sistemas moleculares envolvidos são bastante complexos [11]. Assim sendo, ferramentas teóricas foram desenvolvidas utilizando teorias já conhecidas aplicadas à mecânica quântica, como métodos perturbativos [12,13] e método da Hamiltoniana efetiva [14-21], métodos estatísticos [22-31] e também via métodos que utilizam as leis da mecânica clássica [11, 32-39]. Há também estudos realizados conjuntamente com ambas as teorias, fazendo análises tanto via mecânica clássica como quântica e cujos resultados são auto-comparativos [11,36,40-51].

Desde que foi proposto em 1927, o potencial de Morse [52] tem sido utilizado em muitos estudos que tratam sobre a interação intermolecular, como modelo de *fitting* no espectro de moléculas diatômicas e modelo de potencial interatômico [53]. Através de um ajuste experimental para a determinação de seus parâmetros, o potencial de Morse modela de maneira bastante satisfatória a interação entre os núcleos de uma molécula diatômica, como fizeram Noid e Stine [37].

O presente estudo fará uso do método de aproximação ao problema puramente via mecânica clássica. Nesta ramificação, será utilizado o potencial de Morse como modelo de interação intermolecular e serão utilizadas ferramentas de dinâmica não linear na apresentação, nos cálculos, nos objetivos e na análise dos resultados.

Dinâmica não linear é uma teoria matemática que estuda sistemas de equações não lineares que dependem da variável tempo como variável independente. Ainda que se consiga a solução individual de cada sistema isoladamente, por exemplo, numericamente, o objetivo na teoria é fazer um estudo qualitativo sobre a evolução temporal, de maneira a analisar comportamentos gerais dos sistemas. [54-57]

Um sistema determinístico é um sistema no qual, se o sistema for completamente definido em um instante, a solução completa para qualquer tempo pode ser conhecida e é unívoca.

Em alguns sistemas determinísticos, especialmente alguns nos quais as equações que os regem não são lineares e o sistema é não integrável, ou seja, a solução das equações de movimento não pode ser explícita, pode-se presumir que o sistema esteja completamente definido para duas condições iniciais diferentes e muito próximas uma da outra. Assim sendo, é possível evoluir, ainda que numericamente, ambas as condições iniciais no tempo. Porém, durante a evolução, ambas as condições afastam-se muito rapidamente uma da outra de maneira que, saber as condições futuras de uma delas (por exemplo, saber qual a posição e a velocidade em um determinado tempo), por si só não gera mais nenhuma informação sobre a outra. Essa imprevisibilidade em um sistema cuja evolução seja aperiódica, caracteriza um comportamento caótico.

No século XVII, Newton escreveu a lei da gravitação universal e resolveu o problema de dois corpos isolados com atração gravitacional mútua. Durante os séculos seguintes, os estudiosos tentaram resolver o problema de três corpos, fato que inclusive estimulou o formalismo hamiltoniano, muito utilizado nos problemas de mecânica. Em 1887, o rei da Suécia, Oscar II, ofereceu um prêmio para quem resolvesse o problema de três corpos. Henri Poincaré não resolveu exatamente o problema, porém foi a primeira pessoa que fez uma análise qualitativa no intuito de entender a estabilidade de sistemas dinâmicos [58], vislumbrando a possibilidade da existência de caos em tais sistemas. Ele ganhou o prêmio e ficou famoso com a publicação do seu trabalho em 1890.

Uma das maneiras utilizadas para simplificar a visualização do problema foi a introdução da seção de Poincaré ou seção estroboscópica, que consiste em diminuir em uma dimensão o espaço de fases. Quando um sistema na formulação hamiltoniana com um grau de liberdade não é autônomo, uma transformação da variável tempo em uma nova coordenada leva a um novo sistema autônomo de 2 graus de liberdade, que possuirá um espaço de fases estendido com 4 variáveis. Após a transformação, o sistema deixa de ser bidimensional para ficar com 4 dimensões, pois terá 4 variáveis independentes. Como o novo sistema será autônomo, então a nova Hamiltoniana deverá ser uma constante de movimento, de modo que com essa equação, o sistema poderá ser descrito, agora, em 3 dimensões. É possível criar uma seção bidimensional - um plano - e analisar as intersecções da trajetória tridimensional com esta seção. Desta maneira, o sistema contínuo e tridimensional, pode

ser descrito de maneira discreta e em apenas duas dimensões, que caracterizam o espaço de fases da seção de Poincaré.

Será estudado o caso da perturbação periódica em uma das variáveis, de maneira que a posição deste plano será convenientemente escolhida aproveitando-se a indistinção da Hamiltoniana entre uma variável e esta variável mais um período.

A seção de Poincaré expõe com clareza as trajetórias regulares, que representam invariantes do movimento – curvas fechadas periódicas no espaço tridimensional, representadas na seção de Poincaré, por exemplo, pelos pontos fixos periódicos; ou trajetórias que são condicionalmente periódicas e preenchem uma superfície no espaço tridimensional, como por exemplo, as ilhas de ressonância, cujas trajetórias preenchem uma superfície em torno das trajetórias que representam os pontos fixos periódicos – e as regiões de trajetórias caóticas, que podem ser circundadas por curvas invariantes, especialmente no caso de pequena perturbação com relação ao sistema linear não perturbado.

A teoria de dinâmica não linear tem se tornado uma crescente em uma ampla gama de pesquisas nas últimas décadas com a facilidade computacional e a consequente alta disponibilidade de dados. As pesquisas em sistemas não lineares que delinearam as origens deste trabalho são: pesquisa no potencial coulombiano clássico para a ionização do átomo de H [59], na dissociação da molécula de HF [39,43,64], em estudo sobre o oscilador de Morse forçado com impulso periódico que leva à discretização das equações de movimento [60-62], no potencial do oscilador harmônico forçado sem dissipação via mecânica clássica [63], no potencial de Morse forçado sem dissipação via mecânica clássica [36,39,43,64,66], no potencial de Morse duplamente forçado sem dissipação via mecânica clássica [64,65], no potencial de Morse clássico forçado com dissipação [67-70], em estruturas de bifurcações [64,68-70], em modelos para a função do potencial de dipolo [37,39,49,50,63,66,71-76] e em comparações utilizando ambas as teorias quântica e clássica [36,43,45,46,49,77], além de análises gerais sobre controle de caos [78,79], potencial de Morse forçado com dissipação [80], sistemas dinâmicos quase-integráveis [81] e caos em sistemas dissipativos não lineares [82].

O presente trabalho dá sucessão à pesquisa no caso específico do sistema clássico do potencial de Morse forçado e com dissipação.

Quando a dissipação é introduzida no sistema, são utilizados outros fundamentos da teoria de dinâmica não linear, ainda com análise na seção de Poincaré. Neste caso, os pontos de equilíbrio no centro comum das ilhas de ressonância, passam a ser atratores. Tais atratores representam trajetórias periódicas, sendo que aquelas de período 1 levam a um atrator isolado (atrator pontual), as de período 2 alternam a visita entre 2 pontos, as de período 3 visitam 3 pontos e assim por diante. Se a dissipação for suficientemente pequena, cada ponto fixo estável atrai para si as trajetórias na sua vizinhança. Conforme é aumentada a dissipação, alguns atratores desaparecem, pois as trajetórias são direcionadas a outro atrator mais “forte”. Primeiramente tendem a desaparecer aqueles cujo raio de atuação nas trajetórias em sua vizinhança era menor. As trajetórias seguem, então, para um outro atrator mais forte que “sobrevive” ao aumento da dissipação. E assim sucessivamente, até que restem apenas alguns atratores que absorvem todas as trajetórias, cada qual com a sua respectiva bacia de

atração, que é o conjunto de condições iniciais representadas no espaço de fase que destina a trajetória ao seu respectivo atrator. Ainda existe o caso de o atrator ser caótico, isto é, a região na qual o sistema se encontra é limitada, porém, dentro deste limite não há repetição de movimento, ou seja, o sistema pode ser encontrado aleatoriamente em qualquer ponto dentro deste limite. Em uma região deste tipo, o sistema sempre retorna à vizinhança de qualquer ponto dentro dos limites do atrator.

A introdução da dissipação no sistema do potencial de Morse forçado periodicamente faz com que tal sistema possa ser considerado como um modelo básico no estudo de excitação por fótons na dissociação de moléculas diatômicas em um meio denso ou em uma célula gasosa sob alta pressão [68,82].

Parâmetros de controle são um conjunto de constantes características do sistema. É possível alterar gradativamente um parâmetro de controle para verificar a mudança de comportamento do sistema. Quando um sistema possui um atrator periódico de período x e aumentando-se um parâmetro de controle, o sistema passa para um atrator periódico de período 2x, diz-se que houve uma duplicação de período. Em geral, aumentar um pouco mais tal parâmetro de controle, implica em uma nova duplicação de período e aumentando-se um pouco além, haverá uma nova duplicação e assim por diante, sendo que a variação no parâmetro de controle necessária para cada nova duplicação tende a ser cada vez menor. Esta duplicação de períodos em cada vez menor variação do parâmetro serve de rota para o caos, ou seja, leva o sistema de atratores periódicos para atratores caóticos, quando na alteração do parâmetro de controle.

O objetivo neste trabalho é controlar a possibilidade de dissociação de um sistema molecular através da perturbação e da dissipação e induzí-lo a uma condição específica e simultânea de não dissociação e de alta energia.

A trajetória do sistema, após sua evolução temporal, deverá ser limitada em um conjunto de pontos ou em uma área definida no espaço de fases tal que a energia seja suficiente para que haja dissociação caso o sistema esteja naturalmente sob somente o potencial de Morse. A dissociação, neste caso, ocorreria de maneira natural, pois sem a perturbação e a dissipação, o potencial de Morse divide os tipos de movimento qualitativamente em dois: o de oscilação para até um dado limite de energia ou de dissociação para acima deste limite. Isto significa que o campo e a dissipação deverão impedir a dissociação, obrigando um sistema, como uma molécula diatômica, excitado (com alta energia) a permanecer confinado.

O trabalho deverá mostrar também que cada um dos parâmetros de controle do sistema pode ser utilizado para manipular a distância internuclear, o *momentum* da molécula e os tipos de movimento possíveis para o sistema, definidos nos atratores periódicos ou limitado em uma região caótica. Manipular a distância e o *momentum* implica necessariamente em manipular a energia do sistema, ou seja, da mesma maneira que este trabalho será feito para um conjunto específico de parâmetros de controle, pode-se arbitrariamente escolher outros parâmetros que conduzem o sistema a outros valores para a energia.

Serão definidas as probabilidades de dissociação e haverá uma análise no comportamento da probabilidade de dissociação com relação à introdução e à magnitude da dissipação. Da mesma

maneira, a probabilidade de dissociação também será analisada quando em função de cada um de todos os outros parâmetros de controle.

O capítulo 2 será dedicado à descrição e ao desenvolvimento teórico e matemático do problema. O objetivo do capítulo será estruturar o problema para então transformá-lo na sua forma mais simples possível para ser tratado nos capítulos subsequentes. Neste capítulo, serão definidos os valores iniciais dos parâmetros a serem utilizados neste trabalho e a condição de dissociação, além de serem feitas outras definições necessárias ao desenvolvimento do estudo.

No capítulo 3, o problema será apresentado na sua versão sem dissipação, versão na qual o sistema poderia ser descrito por uma Hamiltoniana. Os resultados podem ser utilizados na medida qualitativa da perturbação, cuja teoria é voltada para sistemas hamiltonianos. Será possível observar as ilhas de ressonância que envolvem os pontos de equilíbrio, bem como as regiões de caos que permeiam essas ilhas, sem que haja cruzamento das trajetórias. Dentro da análise de dissociação, será mostrado o conjunto de condições iniciais que leva a uma estrutura de trajetórias limitadas (não dissociação), sendo caótica ou regular e periódica ou condicionalmente periódica e o outro conjunto que leva a dissociação (trajetória ilimitada na variável espacial).

O capítulo 4 introduzirá dissipação no mesmo sistema utilizado no capítulo 3 e descrito e desenvolvido no capítulo 2, assim a dinâmica será analisada principalmente através dos atratores. Haverá um aumento gradativo na dissipação de modo a atingir o objetivo do estudo de maneira progressiva, clara e concisa. Ainda no capítulo 4, será mostrada a variação de todos os parâmetros de controle que envolvem o sistema, de maneira que cada possibilidade leva a um novo cenário que determina a posição do atrator periódico e o seu respectivo período ou então leva o sistema a um atrator caótico limitado. Os parâmetros podem ser utilizados tanto no controle do tipo de atrator (periódico ou caótico), na posição do atrator periódico (localização no espaço de fases), na sua periodicidade e também na delimitação do atrator caótico. Estruturas de bifurcação e rotas para o caos via duplicação do período serão comuns nos diagramas do último subcapítulo deste capítulo.

No capítulo 5, haverá uma análise sobre a probabilidade de dissociação do sistema. Haverá uma comparação da probabilidade de dissociação do sistema sem e com dissipação e será analisado como que essa probabilidade varia em função da magnitude da dissipação. Desta maneira, deverá ser possível avaliar como que a introdução da dissipação altera a relação entre dissociação e não dissociação. A análise da probabilidade de dissociação também será feita para todos os outros parâmetros de controle. Algumas relações serão feitas entre os resultados deste estudo com resultados experimentais e teóricos de outros estudos.

No capítulo 6, serão realizadas as conclusões através da interpretação dos resultados.

2 - DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

O objetivo deste capítulo é propor um modelo para o sistema molecular diatômico, fazer as definições necessárias e simplificar matematicamente as equações de movimento, preparando a base teórica que servirá de apoio para o estudo dos capítulos subsequentes.

2.1 - Modelo Para o Sistema

O sistema utilizado neste estudo é baseado na equação da 2ª lei de Newton para o movimento dos corpos. O modelo visa descrever o movimento de uma molécula diatômica.

O sistema é composto por 3 forças:

1. Força proveniente do potencial de Morse, que modela a interação entre o par de átomos.
2. Força proveniente da perturbação, que é o termo não linear que age sobre o sistema.
3. Força de dissipação, que é uma força que dissipa energia.

Nas seções deste subcapítulo serão feitas as descrições de tais forças no sistema.

2.1.1 - *Movimento Unidimensional da Partícula de Menor Massa*

Suponha um sistema com duas partículas, de massas m_1 e m_2 e um referencial fixo. Cada uma das partículas é localizada neste referencial pelo seu respectivo vetor posição $\overrightarrow{R_1'}$ ou $\overrightarrow{R_2'}$. O vetor $\vec{R}$ é definido como $\vec{R} = \overrightarrow{R_2'} - \overrightarrow{R_1'}$, como mostra a figura:

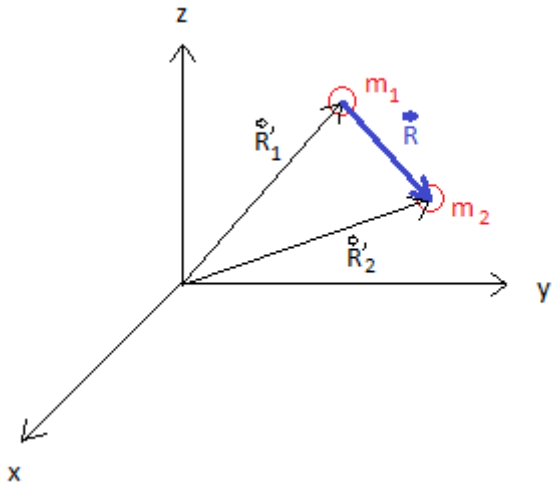


Figura 2.1.1.1 - *Esquema de duas partículas de massa m_1 e m_2 com seus respectivos vetores de posição e o vetor $\vec{R}$ que localiza uma a partir da outra.*

Na abordagem que este estudo faz ao problema, é considerado que não existe rotação em nenhum dos eixos da molécula e, portanto, todo o movimento será dado em apenas uma dimensão,

na direção de $\vec{R}$, pois o vetor $\vec{R}$, que dá a posição de uma partícula a partir da outra, não muda de direção. O módulo de $\vec{R}$ (aqui chamado de R) é igual à distância internuclear.

Considera-se também que um dos átomos possui um valor para sua massa muito maior do que o do outro. Com essa suposição, podemos considerar que a parcela de contribuição para a distância internuclear no deslocamento do átomo de menor massa será muito maior do que a contribuição no deslocamento do de maior massa e o valor de R como função do tempo, "R(t)", será dado pelo movimento absoluto do átomo de menor massa, de acordo com a explicação a seguir:

A equação de movimento para a *i-ésima* partícula de um sistema de N partículas com massa constante, é dada pela 2ª lei de Newton:

$$\frac{d^2\overrightarrow{R_i}}{dt^2} = \frac{\overrightarrow{F_i}}{m_i} \qquad (2.1.1.1)$$

onde $\overrightarrow{R_i}$ é a posição da *i-ésima* partícula com relação a algum referencial inercial, $\overrightarrow{F_i}$ é a soma de todas as forças que atuam sobre a *i-ésima* partícula e m_i é a massa da *i-ésima* partícula.

Estuda-se neste trabalho um sistema composto por duas partículas (i=1,2).

Como o movimento é irrotacional, todas as forças devem ser dadas ao longo de $\vec{R}$ e a equação de movimento será montada unidimensionalmente.

A força devido ao potencial de Morse sobre a partícula 1 é dada ao longo de $\vec{R}$ (que une as duas partículas) e no caso aqui investigado, pode ser escrita unidimensionalmente como $F_{1_{Morse}}$. O componente da força de dipolo sobre a partícula 1 ao longo de $\vec{R}$ é escrito como $F_{1_{Dipolo}}$. A força de dissipação sobre a partícula 1 é dada ao longo de $\vec{R}$ como $F_{1_{Dissipação}}$.

Pela 3ª lei de Newton, a força interna sobre a partícula 2 é o negativo da força interna sobre a partícula 1, então a força devido ao potencial de Morse sobre a partícula 2 é dada ao longo de $\vec{R}$ como $-F_{1_{Morse}}$. Como a carga do dipolo é oposta para a partícula 2 com relação a partícula 1, então a componente da força ao longo de $\vec{R}$ também será oposta: $-F_{1_{Dipolo}}$. A força de dissipação sobre a partícula 2 é escrita ao longo de $\vec{R}$ como $F_{2_{Dissipação}}$.

Para o caso unidimensional, quando N=2, a equação (2.1.1.1) para ambas as partículas tornam-se as duas próximas equações:

$$m_1\frac{d^2R_1}{dt^2} = F_{1_{Morse}} + F_{1_{Dipolo}} + F_{1_{Dissipação}} \qquad (2.1.1.2)$$

$$m_2\frac{d^2R_2}{dt^2} = -F_{1_{Morse}} - F_{1_{Dipolo}} + F_{2_{Dissipação}} \qquad (2.1.1.3)$$

Fazendo a razão de (2.1.1.2) por (2.1.1.3) e rearranjando as massas, temos:

$$\frac{\left(\frac{d^2R_1}{dt^2}\right)}{\left(\frac{d^2R_2}{dt^2}\right)} = \frac{m_2}{m_1}\left(\frac{F_{1_{Morse}} + F_{1_{Dipolo}} + F_{1_{Dissipação}}}{-F_{1_{Morse}} - F_{1_{Dipolo}} + F_{2_{Dissipação}}}\right) \tag{2.1.1.4}$$

Definindo $F' = F_{1_{Morse}} + F_{1_{Dipolo}}$, temos:

$$\frac{\left(\frac{d^2R_1}{dt^2}\right)}{\left(\frac{d^2R_2}{dt^2}\right)} = \frac{m_2}{m_1}\left(\frac{F' + F_{1_{Dissipação}}}{-F' + F_{2_{Dissipação}}}\right) \tag{2.1.1.5}$$

No caso em que não há dissipação, isto é, $F_{1_{Dissipação}} = 0$ e $F_{2_{Dissipação}} = 0$, a equação (2.1.1.5) torna-se:

$$\frac{\left(\frac{d^2R_1}{dt^2}\right)}{\left(\frac{d^2R_2}{dt^2}\right)} = -\frac{m_2}{m_1} \tag{2.1.1.6}$$

Se fizermos $m_1 \gg m_2$ na equação (2.1.1.6), a mesma assuma a forma:

$$\frac{\left(\frac{d^2R_1}{dt^2}\right)}{\left(\frac{d^2R_2}{dt^2}\right)} \cong 0 \tag{2.1.1.7}$$

No caso sem dissipação, a equação (2.1.1.7) mostra que a aceleração da partícula 2 é muito maior do que a aceleração da partícula 1 quando $m_1 \gg m_2$. Se a partícula 1 iniciar seu movimento com velocidade nula, então o movimento relativo entre ambas é dado pelo movimento absoluto da partícula 2.

Já no caso com dissipação, supondo que $F_{1_{Dissipação}}$ não seja muito grande e que $-F' + F_{2_{Dissipação}} \neq 0$, se fizermos $m_1 \gg m_2$ na equação (2.1.1.5), temos também que:

$$\frac{\left(\frac{d^2R_1}{dt^2}\right)}{\left(\frac{d^2R_2}{dt^2}\right)} \cong 0 \tag{2.1.1.8}$$

$-F' + F_{2_{Dissipação}}$ é a força total que age sobre a partícula 2, que deve ser diferente de zero para que faça sentido o nosso estudo. A força de dissipação sobre a partícula 1 ($F_{1_{Dissipação}}$) é proporcional à própria velocidade. Assumindo que a velocidade inicial da partícula 1 seja nula, então a (2.1.1.8) será válida e a aceleração da partícula 2 será muito maior do que a aceleração da partícula 1, de maneira que mesmo no caso com dissipação, o movimento relativo entre ambas é dado pelo movimento absoluto da partícula de menor massa.

No caso da molécula de HF, a massa do flúor é 19 vezes maior do que a massa do hidrogênio e o modelo faz uma aproximação ao assumir que a massa do flúor não se move nem com o recuo/avanço devido a força interna proveniente do potencial de Morse e nem com a força do campo elétrico externa sobre a carga oposta à carga do hidrogênio devido ao dipolo.

2.1.2 - *Potencial de Morse*

Por potencial repulsivo, entende-se que a força derivada pelo mesmo seja de repulsão. Da mesma maneira, um potencial atrativo implica que a força seja de atração.

Um potencial que modela um par atômico deve ser infinitamente repulsivo a pequenas distâncias para que não haja colisão entre o par, deve ter pelo menos um ponto de equilíbrio estável para que haja oscilação no movimento e deve ser atrativo a partir deste ponto de equilíbrio.

O potencial que Morse apresentou [52] em 1927 tem essas características, exceto que a força repulsiva derivada do potencial de Morse para curta distância não é infinita, porém o mesmo é repulsivo o bastante para que não haja colisão sob os parâmetros utilizados em modelos reais.

O potencial de Morse é escrito como:

$$V_{Morse}(R) = D(e^{-2(R-\mathrm{Re})\alpha} - 2e^{-(R-\mathrm{Re})\alpha}) \qquad (2.1.2.1)$$

onde:
R é a distância internuclear
Re é um ponto de equilíbrio estável em R no qual o potencial seja mínimo
α determina o alcance do potencial (a abertura do poço)
D determina a profundidade do poço

O papel que estes parâmetros desempenham no potencial de Morse pode ser observado nas figuras a seguir:

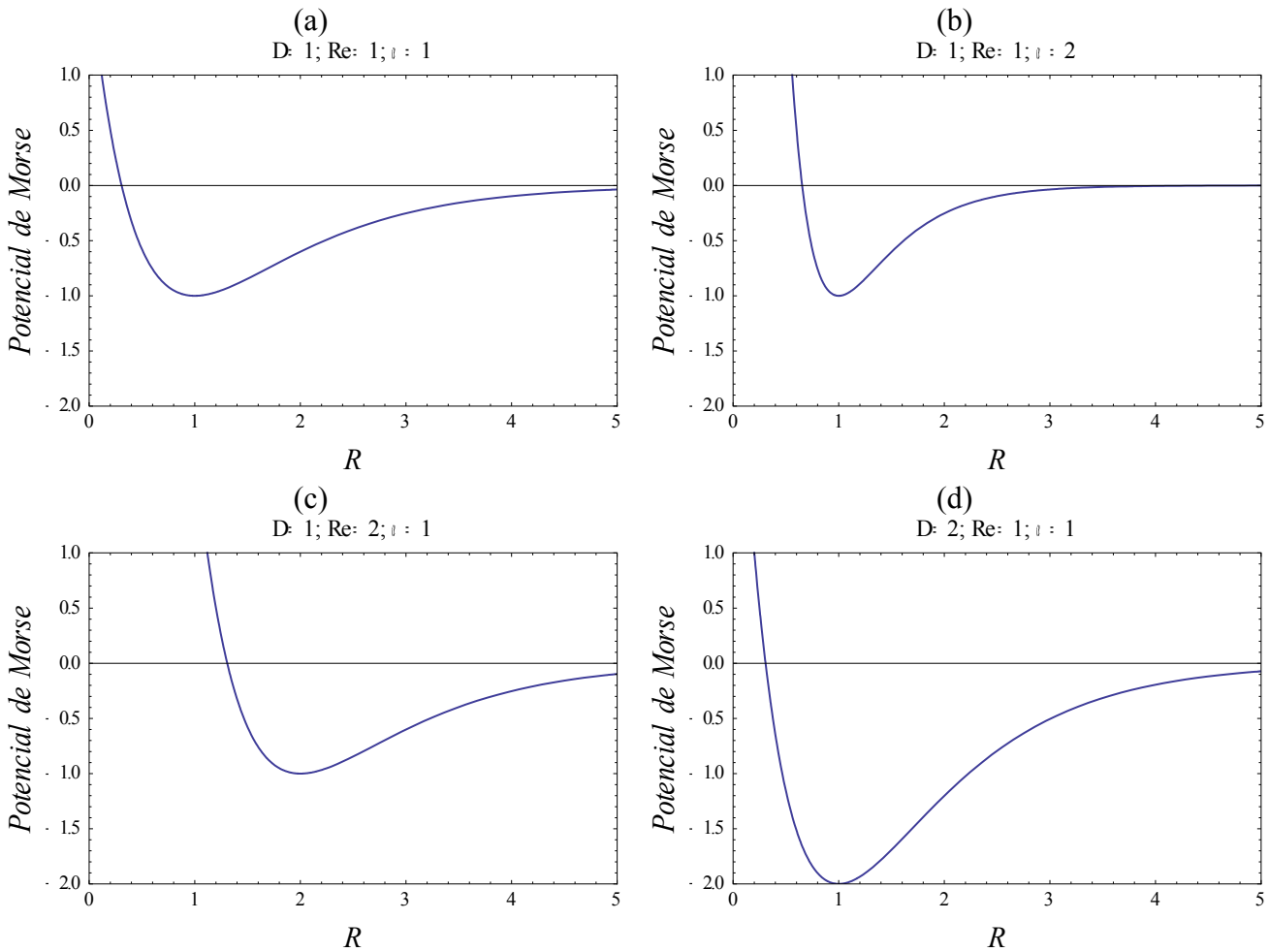


Figura 2.1.2.1 - *Gráficos do potencial de Morse em função da distância intermolecular R. Em (a) foi utilizado o valor unitário para α, Re e D. Em (b), (c) e (d), varia-se cada um deles por vez para a visualização do efeito que cada parâmetro tem no potencial de Morse. A escala entre os gráficos foi mantida.*

Desde que foi proposto, o potencial de Morse tem sido utilizado como modelo para interações internucleares. Noid e Stine [37] encontraram os seguintes valores dos parâmetros do potencial de Morse para a molécula de HF, em unidades atômicas:

$$D_{HF} = 0.2101 \; ; \alpha_{HF} = 1.22 \; ; R_e^{HF} = 1.75 \qquad (2.1.2.2)$$

O modelo para o sistema utilizado neste trabalho assume que a interação entre o par de átomos seja o potencial de Morse.

2.1.3 - *Perturbação*

A perturbação é fornecida pela componente em $\vec{R}$ da força exercida sobre o dipolo da molécula, que é proveniente do campo elétrico.

O campo elétrico é dependente do tempo, tem o objetivo de simular o campo elétrico dos fótons quando interagem com o dipolo e sua componente na direção de $\vec{R}$ é dada em função do tempo na forma:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 \sin(\Omega t) \qquad (2.1.3.1)$$

onde os parâmetros ε_1 e Ω são respectivamente a amplitude e a frequência do campo.

Dipolo é o nome dado a uma configuração assimétrica de cargas em dois pontos, que sofre um torque líquido quando submetido a um campo elétrico.

Algumas moléculas são polares, ou seja, elas naturalmente possuem uma configuração assimétrica de cargas devido ao fato de um dos átomos ser mais eletronegativo do que o outro. Outras moléculas são apolares e não possuem *momentum* de dipolo, mas mesmo neste caso, o campo elétrico pode induzir um *momentum* de dipolo na molécula, que por sua vez, interage com o campo elétrico.

Se a molécula for considerada irrotacional, o movimento será unidimensional, na direção radial. Neste caso, a configuração do dipolo para aquela molécula dependerá somente da distância internuclear.

A perturbação é o potencial de dipolo, proveniente do acoplamento do par campo elétrico - *momentum* de dipolo e é dada pelo produto de duas funções:

$$V_{Dipolo}(R,t) = -\, d(\mathrm{R})\,.\ \varepsilon(\mathrm{t}) \qquad (2.1.3.2)$$

onde $d(\mathrm{R})$ é o módulo do *momentum* de dipolo da molécula e $\varepsilon(\mathrm{t})$ é a componente do campo elétrico dependente do tempo ao longo de $\vec{R}$.

Stine e Noid [37] assumiram que a função para o *momentum* de dipolo realista para a molécula de HF possui a forma:

$$d_{HF}(\mathrm{R}) = ARe^{-BR^4} \qquad (2.1.3.3)$$

onde A é um parâmetro que controla o valor absoluto do dipolo e B é um parâmetro que controla o alcance efetivo.

O papel que estes parâmetros desempenham no *momentum* de dipolo da molécula, pode ser observado na figura a seguir:

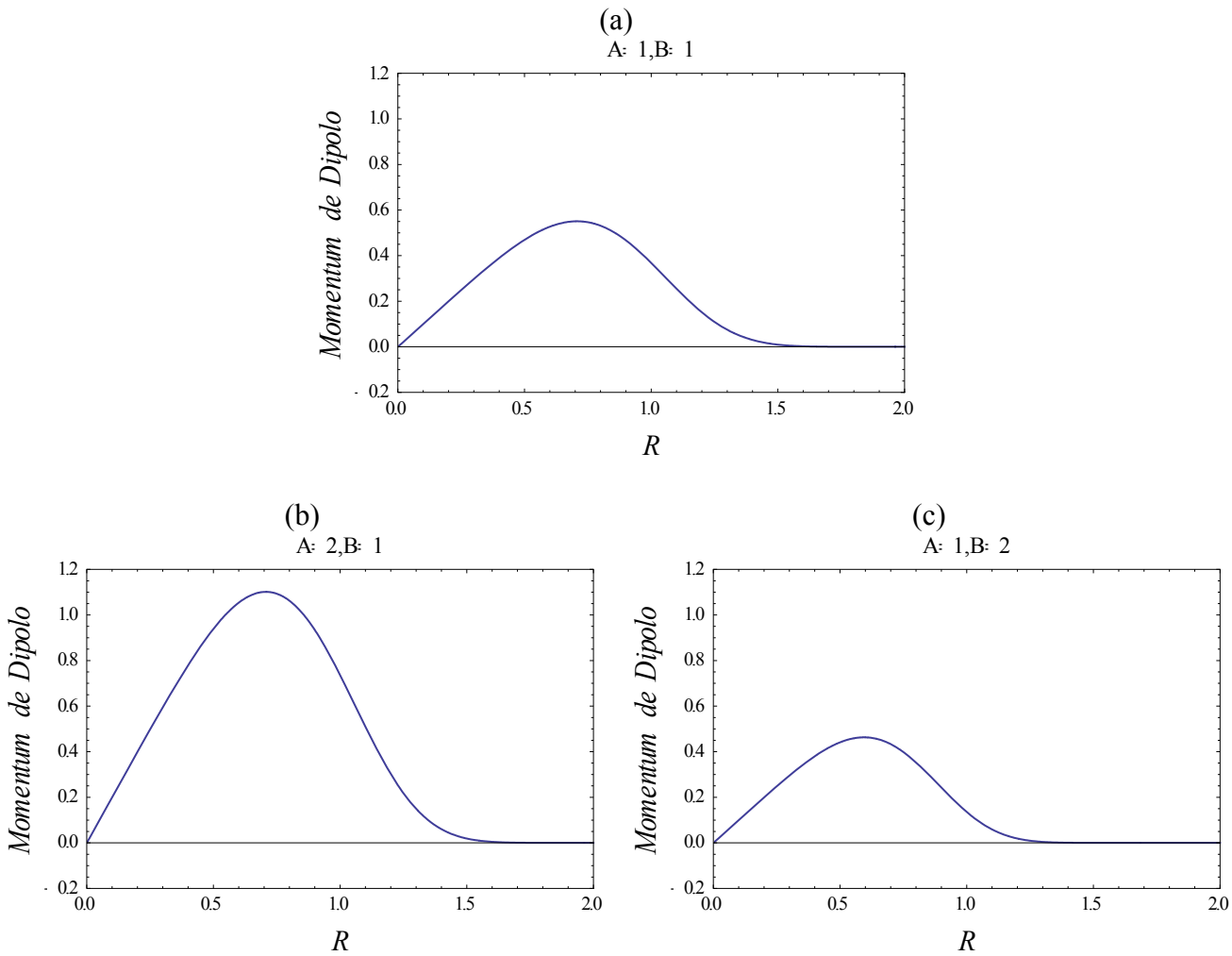


Figura 2.1.3.1 - *Gráficos do momentum de dipolo dado por (2.1.3.3) em função da distância intermolecular R. Em (a), foi utilizado o valor unitário para A e B. Em (b) e (c), varia-se cada um deles por vez, para a visualização do efeito que cada parâmetro tem no momentum de dipolo.*

Para o caso da molécula de HF, os valores dos parâmetros foram obtidos através de *fitting* com dados experimentais [37]:

$$A = 0.4541 \; ; B = 0.0064 \qquad (2.1.3.4)$$

A função que serve de modelo para o dipolo pode variar bastante dependendo da molécula. Em 2012, E.F. Lima e R.E. Carvalho propuseram [39] um novo parâmetro que controla o quanto esta função oscila na variável espacial R. Este novo parâmetro é η e a nova função de dipolo é escrita como:

$$d_{nova}(\mathrm{R},\eta) = \frac{A\ \sin(\eta\alpha R)\, e^{-BR^4}}{\eta\alpha} \qquad (2.1.3.5)$$

onde A é um parâmetro que controla o valor absoluto do dipolo, B é um parâmetro que controla o alcance efetivo, η é um novo parâmetro de oscilação e α é o parâmetro do potencial de Morse.

O papel de oscilação que o parâmetro η desempenha no *momentum* de dipolo da molécula, pode ser observado na figura a seguir:

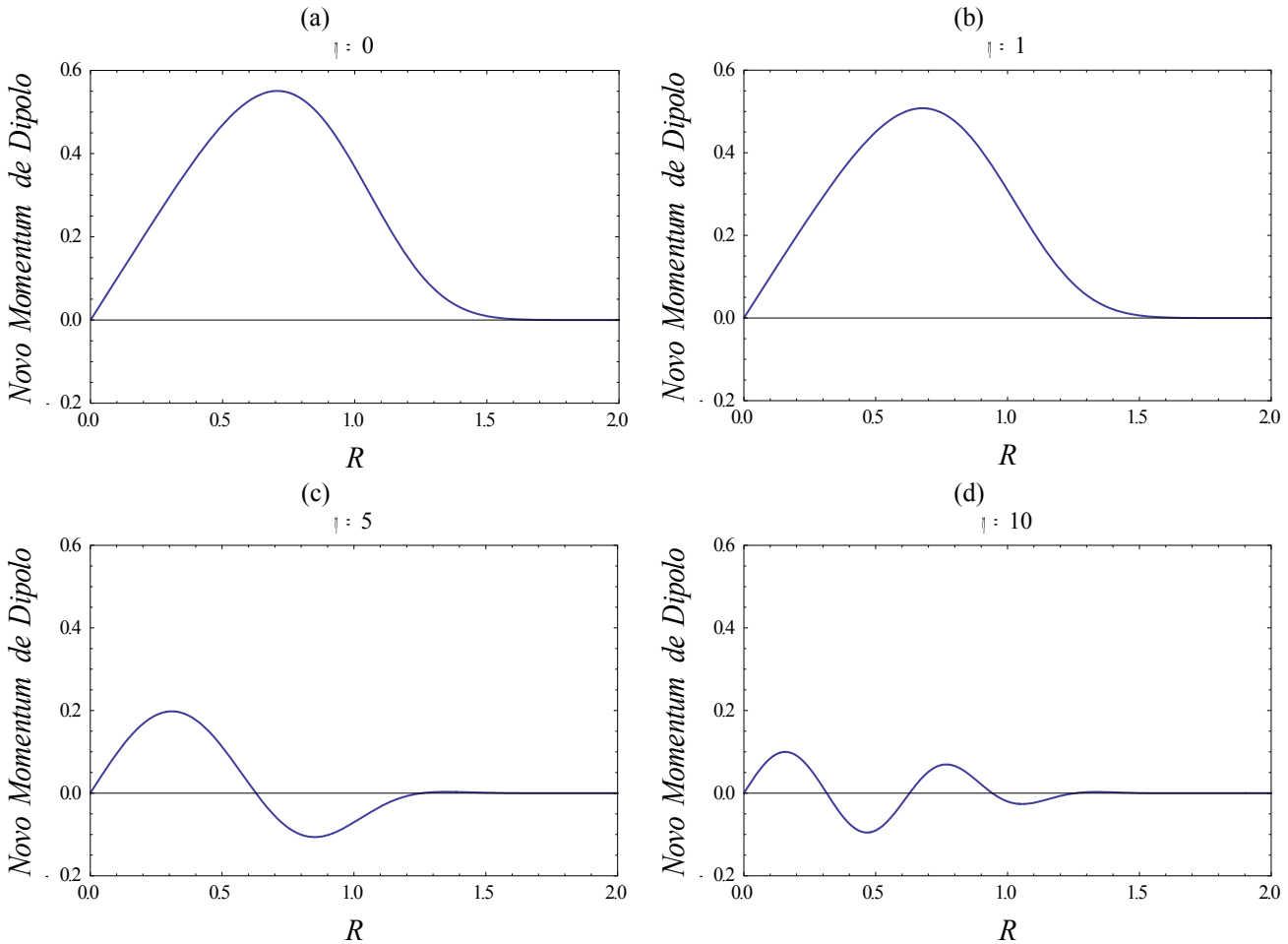


Figura 2.1.3.2 - *Gráficos do novo momentum de dipolo (equação 2.1.3.5) em função da distância intermolecular R. Em (a), foi utilizado o valor nulo para* $\boldsymbol{\eta}$*. Em (b), (c) e (d), varia-se cada um deles por vez, para a visualização do efeito que* $\boldsymbol{\eta}$ *tem na função para o potencial de dipolo. Os outros parâmetros foram fixados em: A=1, B=1 e α=1.*

Há de se observar que no limite de η tendendo a zero, então a função para o dipolo volta a ser a mesma do dipolo realista específico da molécula de HF, assumido por Stine e Noid e quanto maior é o η, maior é a oscilação do dipolo em R e menor é a respectiva amplitude de oscilação.

A função do parâmetro η na oscilação do dipolo tem bastante importância na dinâmica do sistema e no controle da dissociação. O aumento de η tende a diminuir a dissociação, porém, E.F. Lima e R.E. Carvalho mostraram [39] que esta diminuição não está relacionada somente com a diminuição da amplitude, mas principalmente com a parte oscilatória na função de η para o dipolo. Mesmo para campos externos de alta intensidade, η ainda teve um papel efetivo no controle da dissociação. Mais do que isso, alguns valores específicos para η ainda mostraram uma abrupta redução na probabilidade de dissociação e este padrão se manteve para vários valores tanto da intensidade do campo como da frequência do mesmo, que é a frequência do campo elétrico dos fótons e foi variada na região do infravermelho. Juntando a isso o fato de a função de dipolo proposta por Stine e Noid (equação 2.1.3.3) ser um caso particular da função de dipolo utilizada por E.F. Lima e R.E. Carvalho, quando $\eta \to 0$, este trabalho será realizado com a função de dipolo dada por (2.1.3.5).

2.1.4 - *Força de Dissipação*

A força de dissipação utilizada é definida aqui na forma da primeira aproximação polinomial para a velocidade:

$$\overrightarrow{F_a} = -\gamma_1 \frac{d\vec{R}}{dt} \qquad (2.1.4.1)$$

onde γ_1é o parâmetro positivo que controla a dissipação e $\frac{d\vec{R}}{dt}$ é a velocidade da partícula.

Como a força é sempre contrária ao sentido da velocidade, então ela é uma força cujo trabalho retira energia do sistema, por isso dita dissipativa.

A introdução da dissipação muda a dinâmica do sistema, pois o mesmo será direcionado para os atratores conforme sua evolução temporal. Como o objetivo do trabalho é aprisionar a partícula em uma zona no espaço de fases de alta energia, então a introdução da dissipação pode ser uma boa maneira de manipular a evolução do sistema.

2.1.5 - *Equação de Movimento para o Sistema*

De posse dos potenciais e de todas as forças envolvidas no sistema, é possível escrever a equação de movimento para o sistema, que de acordo com a 2ª lei de Newton, fica:

$$M\,\frac{d^2\vec{R}}{dt^2} = -\vec{\nabla}V_{Morse} - \vec{\nabla}V_{Dipolo} + \overrightarrow{F_a} \qquad (2.1.5.1)$$

onde M é a massa do átomo de menor massa e $\vec{\nabla}$ é o operador *nabla*.

2.2 - Simplificação Matemática do Problema

Uma maneira eficiente de simplificar a visualização dos resultados sem perda qualitativa na análise do movimento é a adimensionalização das equações de movimento.

Novas variáveis e novas constantes (parâmetros de controle) serão definidas em função das antigas de tal maneira que todas as variáveis tornem-se adimensionais. Com isso, as análises qualitativas e os resultados serão interpretados mais facilmente e a manipulação das equações durante os cálculos também ficará mais simplificada.

Não haverá perda de precisão ou mudança de resultados através da adimensionalização, pois a transformação utilizada é inversível, embora não seja unicamente inversível devido à redução na quantidade de constantes, que passa de 10 constantes para 6 constantes, conforme explicado na seção 2.2.6 deste subcapítulo.

Também não há mudança na análise qualitativa do sistema adimensionalizado com relação ao original, uma vez que as variáveis antigas e as novas estão conectadas por uma constante multiplicativa e outra aditiva. Isto significa que a menos de uma constante, a nova variável de posição adimensionalizada x, a nova velocidade $\dot{x}$ e também o novo tempo τ serão os antigos linearmente expandidos ou contraídos. Os novos potenciais na equação adimensionalizada serão reescalados linearmente com relação aos antigos.

2.2.1 - *Definição dos Novos Parâmetros de Controle e Variáveis*

Para adimensionalizar as equações de movimento, definimos as novas variáveis e as novas constantes como sendo:

$$\tau = \Omega_0 \mathrm{t} \tag{2.2.1.1}$$

$$x = \alpha\,(R - R_e) \tag{2.2.1.2}$$

$$x_e = \alpha\, R_e \tag{2.2.1.3}$$

$$\omega = \frac{\Omega}{\Omega_0} \tag{2.2.1.4}$$

$$\xi = \frac{B}{\alpha^4} \tag{2.2.1.5}$$

$$\gamma = \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0} \tag{2.2.1.6}$$

Definimos o novo parâmetro que muda a escala da nova variável de t para τ, na equação (2.2.1.1), como:

$$\Omega_0 = \alpha\sqrt{\frac{2\,\mathrm{D}}{\mathrm{M}}} \tag{2.2.1.7}$$

que é a frequência para pequenas oscilações em torno de R_e de uma partícula submetida somente ao potencial de Morse.

Definimos também a nova constante de proporcionalidade ε_0, que controla a intensidade do campo elétrico para o potencial de dipolo V_d, como sendo:

$$\left[\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 A\alpha}{M{\Omega_0}^2}\right] \xrightarrow{por\ (2.2.2.7)} \left[\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1\, A}{2\,\alpha\, D}\right] \rightarrow \left[\varepsilon_1 = \frac{2\,\varepsilon_0\,\alpha\, D}{A}\right] \tag{2.2.1.8}$$

2.2.2 - *Adimensionalização da Equação de Movimento*

A equação de movimento que descreve o sistema é a equação (2.1.5.1), que no caso unidimensional e com a força relativa à dissipação aberta, é reescrita:

$$M\,\frac{d^2R}{dt^2} = -\frac{dV_{Morse}(R)}{dR} - \frac{\partial V_{Dipolo}(R,t)}{\partial R} - \gamma_1\frac{dR}{dt} \qquad (2.2.2.1)$$

Através da transformação de variáveis e das novas constantes, a equação de movimento para o sistema descrito em (2.2.2.1), deverá ser adimensionalizada para tomar a seguinte forma:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = -\frac{dV_M(x)}{dx} - \frac{\partial V_D(x,\tau)}{\partial x} - \gamma\frac{dx}{d\tau} \qquad (2.2.2.2)$$

onde x e τ são respectivamente as novas variáveis espacial e temporal adimensionalizadas definidas na seção (2.2.1) e V_Me V_D são os novos potenciais em função dessas variáveis adimensionais.

2.2.3 - *Demonstração da Adimensionalização e Identificação dos Novos Potenciais*

O objetivo desta seção é partir da equação (2.1.5.1), utilizar as transformações definidas na seção (2.2.1), chegar à equação adimensional (2.2.2.2) e saber como serão escritos os novos potenciais adimensionais $V_M(x)$ e $V_D(x,\tau)$ em função das novas variáveis.

Para a perturbação $V_{Dipolo}(R,t)$, na equação (2.2.2.1), será utilizada primeiramente a função de dipolo proposta por Stine e Noid [37], a equação (2.1.3.3), mas na próxima seção será introduzida a nova função de dipolo, equação (2.1.3.5), como proposto por E.F. Lima e R.E. Carvalho [39].

Ao escrever x como função de R [x=x(R)] na equação (2.2.2.1), tem-se pela regra da cadeia:

$$\frac{dV_{Morse}(x(R))}{dR} = \frac{\partial V_{Morse}(x)}{\partial x}\,\frac{dx}{dR} \qquad (2.2.3.1)$$

e

$$\frac{\partial V_{Dipolo}(x(R))}{\partial R} = \frac{\partial V_{Dipolo}(x)}{\partial x}\,\frac{\partial x}{\partial R} \qquad (2.2.3.2)$$

Para simplificar, chamamos aqui $V_{Dipolo}(x)$ como $V_{Di}(x)$ e $V_{Morse}(x)$ como $V_{Mo}(x)$.

Combinando (2.2.1.2) e (2.2.1.3), temos:

$$R = \frac{1}{\alpha}\,(x + x_e) \qquad (2.2.3.3)$$

Passando as dependências em R para x:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\partial R}{\partial x}\frac{dx}{dt} \xrightarrow{usando\ (2.2.3.3)} \left[\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\alpha}\frac{dx}{dt}\right] \xrightarrow{derivando\ em\ t} \left[\frac{d^2R}{dt^2} = \frac{1}{\alpha}\frac{d^2x}{dt^2}\right] \qquad (2.2.3.4)$$

Agora, a equação de movimento (2.2.2.1) com dependência em R, pode ser colocada na dependência da variável adimensional x, como segue substituindo (2.2.3.1), (2.2.3.2) e (2.2.3.4) em (2.2.2.1):

$$\frac{M}{\alpha}\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial V_{Mo}(x)}{\partial x}\frac{dx}{dR} - \frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x}\frac{dx}{dR} - \frac{\gamma_1}{\alpha}\frac{dx}{dt} \qquad (2.2.3.5)$$

De (2.2.1.2), temos que:

$$\frac{dx}{dR} = \alpha \qquad (2.2.3.6)$$

Usando (2.2.3.6) e multiplicando ambos os lados por $\alpha/_M$, a equação (2.2.3.5) é reescrita:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\alpha^2}{M}\frac{\partial V_{Mo}(x)}{\partial x} - \frac{\alpha^2}{M}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} - \frac{\gamma_1}{M}\frac{dx}{dt} \qquad (2.2.3.7)$$

Para transformar a variável t para τ, usa-se $\tau = \tau(t)$ e as derivadas ficam assim escritas:

$$\tau = \Omega_0 \mathrm{t} \rightarrow \frac{d\tau}{dt} = \Omega_0 \qquad (2.2.3.8)$$

$$\left[\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dt}\right] \rightarrow \frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{dx}{dt}\right)\frac{d\tau}{dt} = \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dt}\right)\frac{d\tau}{dt} \xrightarrow{por\ (2.2.3.8)} \left[\frac{d^2x}{dt^2} = (\Omega_0)^2\frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2}\right] \qquad (2.2.3.9)$$

Agora, a equação (2.2.3.7) pode ser reescrita na variável τ, como segue:

$$(\Omega_0)^2\frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} = -\frac{\alpha^2}{M}\frac{\partial V_{Mo}(x)}{\partial x} - \frac{\alpha^2}{M}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} - \frac{\Omega_0\,\gamma_1}{M}\frac{\partial x}{\partial \tau} \qquad (2.2.3.10)$$

Dividindo ambos os lados por $(\Omega_0)^2$:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} = -\frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Mo}(x)}{\partial x} - \frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} - \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0}\frac{\partial x}{\partial \tau} \qquad (2.2.3.11)$$

A partir daqui, resolvemos x como $x(\tau)$, de maneira que as derivadas parciais com relação a τ e as derivadas parciais com relação a x tornam-se desnecessárias, exceto a derivada do potencial de dipolo, que será deixada como parcial simplesmente para lembrar que é feita à variável τ constante:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = -\frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{dV_{Mo}(x)}{dx} - \frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} - \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0}\frac{dx}{d\tau} \qquad (2.2.3.12)$$

Ou de maneira mais sucinta, utilizando a definição de notação $\left[\dot{x} = \frac{dx}{d\tau}\right]$ e $\left[\ddot{x} = \frac{d^2x}{d\tau^2}\right]$, e desenvolvendo $V_{Mo}(x)$ fica:

$$\ddot{x} = -\frac{\alpha^2 D}{M(\Omega_0)^2}\frac{d}{dx}(e^{-2x} - 2e^{-x}) - \frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} - \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0}\dot{x} \qquad (2.2.3.13)$$

Utilizando a definição para Ω_0 em (2.2.1.7), fica:

$$\ddot{x} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x})\right) - \frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} - \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0}\dot{x} \qquad (2.2.3.14)$$

Percebemos no primeiro termo a direita da igualdade na equação (2.2.3.13), que na transformação para (2.2.3.14), nenhuma das constantes era livre na transformação, exceto Ω_0, ou seja, $[\alpha, D, M]$são constantes próprias da molécula e um não pode ser escrito em termos do outro de maneira genérica. O único parâmetro livre para transformação é Ω_0, que foi definido em (2.2.1.7) justamente de maneira que o potencial adimensionalizado tomasse a forma da parte entre parênteses do primeiro termo a direita da igualdade na equação (2.2.3.14).

Substituindo (2.1.3.3) e (2.1.3.1) em (2.1.3.2), temos para o potencial de dipolo:

$$V_{Dipolo}(R,t) = -\,\varepsilon_1 \sin(\Omega t)\, A R e^{-BR^4} \qquad (2.2.3.15)$$

Utilizando as mudanças de variáveis e os novos parâmetros em função dos antigos de acordo com as equações (2.2.1.1 a 2.2.1.6), o potencial fica:

$$V_{Di}(x,t) = -\,\varepsilon_1 \sin(\omega\tau)\frac{A}{\alpha}(x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4} \qquad (2.2.3.16)$$

De maneira que o segundo termo do lado direito de (2.2.3.14), isoladamente, fica:

$$\frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\alpha\, A}{M(\Omega_0)^2}\varepsilon_1 \sin(\omega\tau)\,(x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4}\right) \qquad (2.2.3.17)$$

Ao fazer a substituição de (2.2.1.7) e de (2.2.1.8) na equação (2.2.3.17), a mesma é reescrita:

$$\frac{\alpha^2}{M(\Omega_0)^2}\frac{\partial V_{Di}(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(-\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\,(x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4}\right) \qquad (2.2.3.18)$$

Usando (2.2.3.18), a equação (2.2.3.14) toma a forma:

$$\ddot{x} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x})\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\,(x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4}\right) - \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0}\dot{x} \qquad (2.2.3.19)$$

Utilizando a definição de γ, em (2.2.1.6), a equação (2.2.3.19) é reescrita finalmente na forma adimensional:

$$\ddot{x} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x})\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\,(x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4}\right) - \gamma\dot{x} \qquad (2.2.3.20)$$

Esta é a equação de movimento do sistema adimensionalizada.

Se os novos potenciais adimensionalizados em função das novas variáveis $[x]$ e $[\tau]$ e das novas constantes, que servirão de parâmetros ao estudo, forem definidos como:

$$V_D(x,\tau) = -\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\,(x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4} \qquad (2.2.3.21)$$

$$V_M(x) = \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) \qquad (2.2.3.22)$$

então a equação (2.2.3.20) será:

$$\ddot{x} = -\frac{dV_M(x)}{dx} - \frac{\partial V_D(x,\tau)}{\partial x} - \gamma\dot{x} \qquad (2.2.3.23)$$

que é exatamente a forma da equação (2.2.2.2), objetivo da demonstração.

Para efeito de comparação, os novos potenciais, definidos de acordo com (2.2.3.21) e (2.2.3.22), são os potenciais originais, divididos por 2D:

$$V_D(x,\tau) = \frac{V_{Dipolo}(x,\tau)}{2D} \qquad (2.2.3.24)$$

e

$$V_M(x,\tau) = \frac{V_{Morse}(x,\tau)}{2D} \qquad (2.2.3.25)$$

Este reescalonamento implica que a profundidade do poço do potencial de Morse adimensional seja 0.5.

Se a interação for somente o potencial de Morse, então a partícula dissociará quando a energia for maior do que zero e oscilará em uma região limitada quando a energia estiver entre {-0.5,0}. Isso vale tanto para o tratamento via mecânica clássica como via mecânica quântica, que corresponde aos estados ligados para energia negativa e a dissociação para energia positiva.

Uma análise com gráficos dos potenciais adimensionais, será realizada logo mais no subcapítulo 2.4.

2.2.4 - *Introdução da função de dipolo*

Em analogia com a equação (2.1.3.2), o potencial definido em (2.2.3.21) pode ser escrito como o produto de duas funções:

$$V_D(x,\tau) = -\,\varepsilon(\tau)\,\mu(x) \qquad (2.2.4.1)$$

onde $\varepsilon(\tau)$ é uma função relacionada ao campo elétrico externo dependente do tempo:

$$\varepsilon(\tau) = \varepsilon_0 \sin(\omega\tau) \qquad (2.2.4.2)$$

e $\mu(x)$ é a função de dipolo adimensionalizada:

$$\mu(x) = (x + x_e)e^{-\xi(x+x_e)^4} \qquad (2.2.4.3)$$

E.F. Lima e R.E. Carvalho [39] não propuseram diretamente a função de dipolo dada pela equação (2.1.3.5), mas sim a função de dipolo adimensionalizada:

$$\mu(x,\eta) = \frac{\sin[\eta(x + x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \qquad (2.2.4.4)$$

O potencial com esta nova função de dipolo, então, fica:

$$V_D(x,\tau) = -\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\, \frac{\sin[\eta(x + x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \qquad (2.2.4.5)$$

Nesta seção, será demonstrado que a função de dipolo dada pela equação (2.1.3.5) é a forma que a função de dipolo deve ter quando introduzida no potencial de dipolo da equação de movimento (2.2.2.1), para que após a adimensionalização, a função de dipolo tome a forma da equação (2.2.4.4).

Para demonstrar a equação (2.1.3.5) a partir da (2.2.4.4), escreve-se o potencial em função de x e τ e faz-se o caminho inverso até que o potencial seja escrito em função de R e t, para que seja feita a comparação com o potencial original, de acordo com os passos que foram feitos na seção anterior:

Passo 1: na passagem de (2.2.3.10) para (2.2.3.11), multiplicamos ambos os lados por $\left[\frac{1}{(\Omega_0)^2}\right]$.

Passo 2: na passagem de (2.2.3.5) para (2.2.3.7), multiplicamos ambos os lados da equação por $\left[\frac{\alpha}{M}\right]$.

Passo 3: na passagem de (2.2.2.1) para (2.2.3.5), na transformação de variáveis de R para x, em razão da derivada ser em relação a x e a original era com relação a R - equação (2.2.3.1) - multiplicamos o termo por $\left[\frac{dx}{dR}\right]$, o que equivaleu a multiplicar por $[\alpha]$ em acordo com (2.2.3.6).

As outras passagens foram todas feitas por substituição direta de variáveis e constantes.

Resumindo, o termo do potencial de dipolo foi multiplicado por:

$$\left[\frac{1}{(\Omega_0)^2}\right] . \left[\frac{\alpha}{M}\right] . [\alpha] \qquad (2.2.4.6)$$

ou

$$\left[\frac{\alpha^2}{(\Omega_0)^2 M}\right] \qquad (2.2.4.7)$$

Substituindo o valor de Ω_0 dado em (2.2.1.7) em (2.2.4.7), temos que no processo de transformação das velhas variáveis para as novas, o termo do potencial foi multiplicado por:

$$\left[\frac{1}{2D}\right] \qquad (2.2.4.8)$$

Para fazer o caminho contrário, ou seja, para encontrar o potencial em função de R e t, multiplicamos o potencial nas novas variáveis pelo inverso de (2.2.4.8). O potencial de (2.2.4.5), então, torna-se:

$$V_D(x(R),\tau(t)) = [2D].\left(-\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\frac{\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta}\right) \qquad (2.2.4.9)$$

com $x = x(R)$ e $\tau = \tau(t)$ na equação (2.2.4.9) acima.

Resta fazer as substituições de variáveis e parâmetros dos novos para os antigos:

$$V_D(R,t) = [2D]\left(-\,\frac{A\varepsilon_1}{2\alpha D}\,\sin(\Omega\mathrm{t})\frac{\sin(\eta\alpha R)\, e^{-BR^4}}{\eta}\right) \qquad (2.2.4.10)$$

De maneira mais sucinta:

$$V_D(R,t) = -\;\varepsilon_1 \sin(\Omega\mathrm{t})\,\left(\frac{A\;\sin(\eta\alpha R)\, e^{-BR^4}}{\eta\alpha}\right) \qquad (2.2.4.11)$$

A equação (2.1.3.2) com d(R) explícito, pode ser reescrita:

$$V_D(R,t) = -\,\varepsilon_1 \sin(\Omega\mathrm{t})\;\, d(\mathrm{R}) \qquad (2.2.4.12)$$

Comparando a equação (2.2.4.12) com a (2.2.4.11), observa-se que a nova função de dipolo não adimensionalizada é evidenciada da parte entre parênteses de (2.2.4.11) como sendo:

$$d_{nova}(\mathrm{R},\eta) = \frac{A\;\sin(\eta\alpha R)\, e^{-BR^4}}{\eta\alpha} \qquad (2.2.4.13)$$

E está demonstrado que realizar a troca da função de dipolo de $\mu(x)$ por $\mu(x,\eta)$ na equação adimensionalizada, implica na troca de $d_{HF}(R)$ por esta nova função de dipolo $d_{nova}(\mathrm{R},\eta)$ no potencial de dipolo do sistema.

Podemos fazer uma análise no limite quando $[\eta \to 0]$:

A equação (2.1.3.3) mostrava:

$$d_{HF}(\mathrm{R}) = ARe^{-BR^4} \qquad (2.2.4.14)$$

No limite quando $[\eta \to 0]$, a equação (2.2.4.13) torna-se a equação (2.2.4.14). Neste limite, temos que $[d_{nova} = d_{HF}]$, da mesma maneira que acontece com as funções de dipolo adimensionais dadas por (2.2.4.3) e (2.2.4.4):

$$\lim_{\eta \to 0} \mu(x,\eta) = \mu(x) \qquad (2.2.4.15)$$

2.2.5 - *Equações de Movimento Adimensionais*

Podemos escrever a equação de movimento adimensionalizada para a nova função de dipolo, trocando-se a função de dipolo $\mu(x)$ por $\mu(x,\eta)$ na equação de movimento para o sistema (2.2.3.20), que fica:

$$\ddot{x} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}\left(e^{-2x} - 2e^{-x}\right)\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta}\right) - \gamma\dot{x} \qquad (2.2.5.1)$$

Definimos uma nova variável *momentum* como sendo:

$$p = \dot{x} \qquad (2.2.5.2)$$

De acordo com essa definição, por substituição de (2.2.5.2) em (2.2.5.1), a equação (2.2.5.1) torna-se:

$$\dot{p} = e^{-2x} - e^{-x} + \varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\frac{d}{dx}\left(\frac{\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta}\right) - \gamma p \qquad (2.2.5.3)$$

Resolvendo a derivada em *x*, a equação (2.2.5.3) fica:

$$\begin{aligned}\dot{p} &= e^{-2x} - e^{-x} \\ &+ \frac{\varepsilon_0\, sin[\tau\omega] e^{-(x+xe)^4\xi}(\eta cos[(x+xe)\eta] - 4(x+xe)^3\xi sin[(x+xe)\eta])}{\eta} - \gamma p\end{aligned} \qquad (2.2.5.4)$$

As equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) formam um par de equações diferenciais, cuja solução numérica (integração no tempo) será obtida através da aplicação do método de Runge Kutta de 4ª ordem em Fortran, com passo da ordem de 10^{-4} em τ.

2.2.6 - *Redução na Quantidade de Parâmetros*

A equação original (2.1.5.1) quando escrita com os potenciais e a força de dissipação explicitamente possuía 10 parâmetros de controle. São eles: $\gamma_1, M, D, \alpha, Re, A, B, \eta, \varepsilon_1$ e Ω.

A equação de movimento adimensionalizada (2.2.5.1) possui apenas 6 parâmetros de controle: $\varepsilon_0, \omega, \eta, x_e, \xi$ e γ.

Esta redução implica que o sistema não é univocamente inversível. Quatro parâmetros podem ser escolhidos arbitrariamente de maneira que ainda assim, seja reproduzido o resultado deste trabalho realizado no sistema adimensionalizado.

Por exemplo, a equação (2.2.1.5) define a nova constante ξ, como:

$$\xi = \frac{B}{\alpha^4} \qquad (2.2.6.1)$$

Se alguém quiser reproduzir os resultados deste estudo no sistema original, que é o sistema no qual todos parâmetros possuem correspondentes diretos no mundo real, então haverá uma certa liberdade na escolha de B e de α, pois a única exigência é que a combinação de ambos satisfaça a equação (2.2.6.1). Conhecer ξ e definir B, implica em definir α e vice-versa, porém, apenas sabendo ξ, existe uma infinidade de combinação entre B e α que satisfaz a equação (2.2.6.1).

2.3 - Valores dos Parâmetros de Controle

Parâmetros de controle são as constantes nas equações de movimento (2.2.5.2) e (2.2.5.4). Cada uma dessas constantes controla a dinâmica do sistema de uma maneira particular e muitas vezes, pequenas mudanças nestes parâmetros podem levar a dinâmicas muito diferentes.

Para que o objetivo deste estudo seja atingido, os seguintes valores para os parâmetros serão assumidos a partir daqui:

ξ=1	**η=1**	**x_e=1**	**ε_0=2.5**	**$\omega=\sqrt{3}$**

Tabela 2.3.1 - *Valores dos parâmetros de controle utilizados para alcançar o objetivo do estudo.*

Vale lembrar que poderiam ser assumidos outros valores para essas constantes, embora nem todos consigam representação em experiências práticas. Por exemplo, os valores destes parâmetros utilizados por Stine e Noid para a molécula de HF sob a incidência de laser na frequência do infravermelho [37], foram:

ξ=0.0029	**η=0**	**x_e=2.135**	**ε_0=0.1**	**ω=0.003**

Tabela 2.3.2 - *Valores dos parâmetros de controle para a molécula de HF utilizados por Stine e Noid [37].*

Observa-se que há consideráveis diferenças, por exemplo, entre os valores teóricos aqui utilizados e os valores intrínsecos da molécula de HF. Porém, no final do capítulo 4, será mostrado que o presente estudo pode ser facilmente estendido para uma ampla gama de valores dos parâmetros de controle.

2.4 - Potenciais Adimensionalizados

Para que haja uma melhor visão sobre a quantificação das forças e dos potenciais na equação de movimento, os valores dos potenciais adimensionalizados serão mostrados graficamente, bem como as forças adimensionalizadas, sob os parâmetros definidos na tabela 2.3.1, como segue nas próximas seções.

2.4.1 - *Gráficos dos Potenciais e das Forças Adimensionalizados*

De acordo com as equações (2.2.3.22) e (2.2.4.4), o novo potencial de Morse e a nova função de dipolo adimensionalizados são:

$$V_{Morse} = \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) \qquad (2.4.1.1)$$

$$\mu(x,\eta) = \frac{\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \qquad (2.4.1.2)$$

Pode-se colocar na figura para comparação, o potencial de Morse e o *momentum* de dipolo adimensionalizados, equações (2.4.1.1) e (2.4.1.2), em função de x:

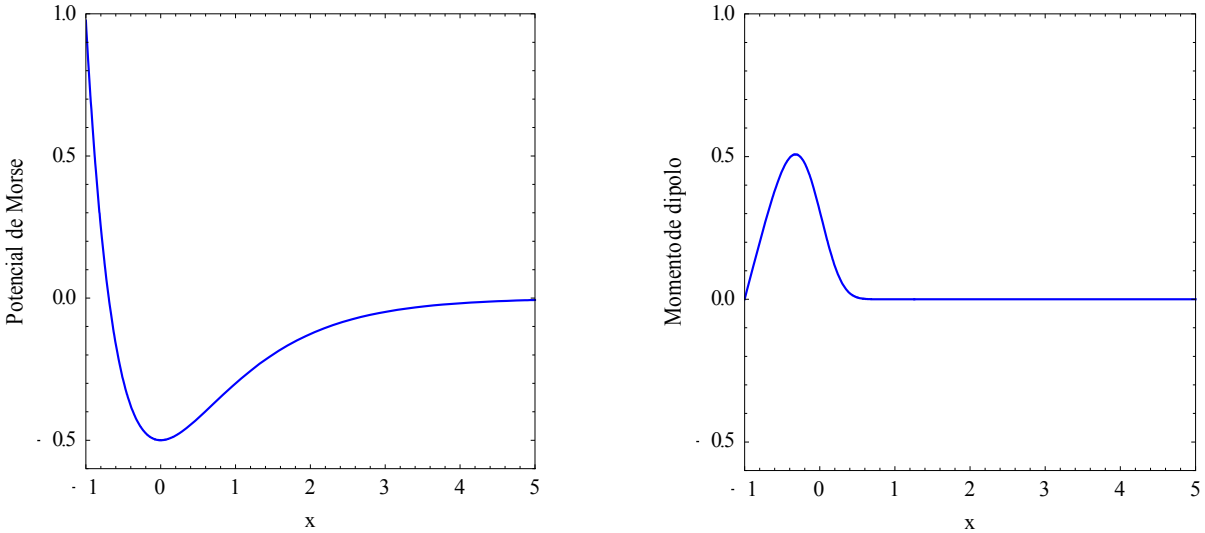


Figura 2.4.1.1 - *gráficos do potencial de Morse e do momentum de dipolo em função da distância internuclear x.*

O potencial de dipolo é escrito de acordo com a equação (2.2.4.5):

$$V_D(x,\tau) = -\,\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\, \frac{\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \qquad (2.4.1.3)$$

Este potencial depende do campo elétrico, que por sua vez depende do tempo. A contribuição do campo elétrico para o potencial está na parte do produto $[\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)]$, na equação acima (2.4.1.3).

A figura a seguir faz a comparação entre os potenciais de Morse (equação 2.4.1.1) e o de dipolo (equação 2.4.1.3), quando o campo elétrico $\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)$ for máximo e quando for mínimo:

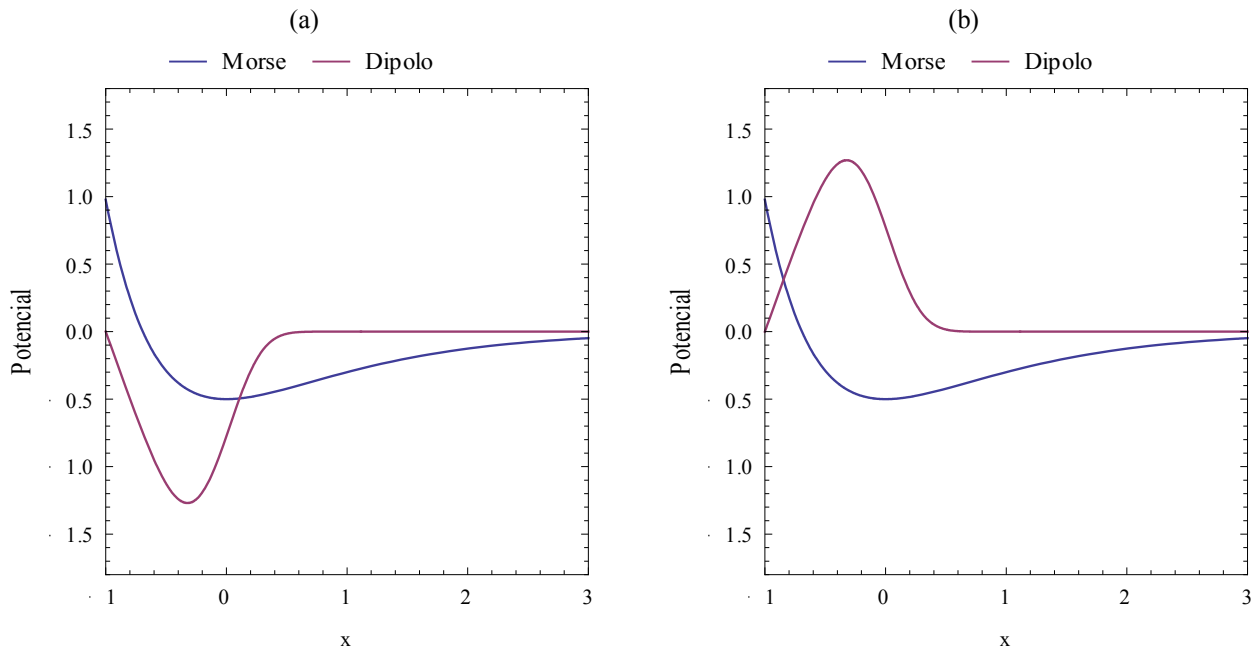


Figura 2.4.1.2 - *gráfico dos potenciais de Morse (azul) e de dipolo (lilás) para (a) o máximo valor do campo elétrico e para (b) o mínimo valor do campo elétrico.*

Uma vez definidos os potenciais adimensionais, as forças adimensionais são obtidas através do negativo dos gradientes dos potenciais, que no caso unidimensional são as derivadas com relação à variável espacial x dos potenciais.

A força derivada do potencial de Morse é escrita como:

$$F_m(x) = \frac{1}{2}(2e^{-2x} - 2e^{-x}) \tag{2.4.1.4}$$

A força derivada do potencial de dipolo assume a forma:

$$F_d(x) = e^{-(x+x_e)^4\xi}\cos[(x+x_e)\eta]\sin[\tau\omega]\epsilon_0 - \frac{4e^{-(x+x_e)^4\xi}(x+x_e)^3\xi\sin[(x+x_e)\eta]\sin[\tau\omega]\epsilon_0}{\eta} \tag{2.4.1.5}$$

Além de analisar as figuras através dos potenciais, é possível colocar no gráfico as forças adimensionais atuantes sobre o sistema, equações (2.4.1.4) e (2.4.1.5), derivadas dos seus respectivos potenciais, ainda em função da distância internuclear x, como segue nos gráficos da figura a seguir:

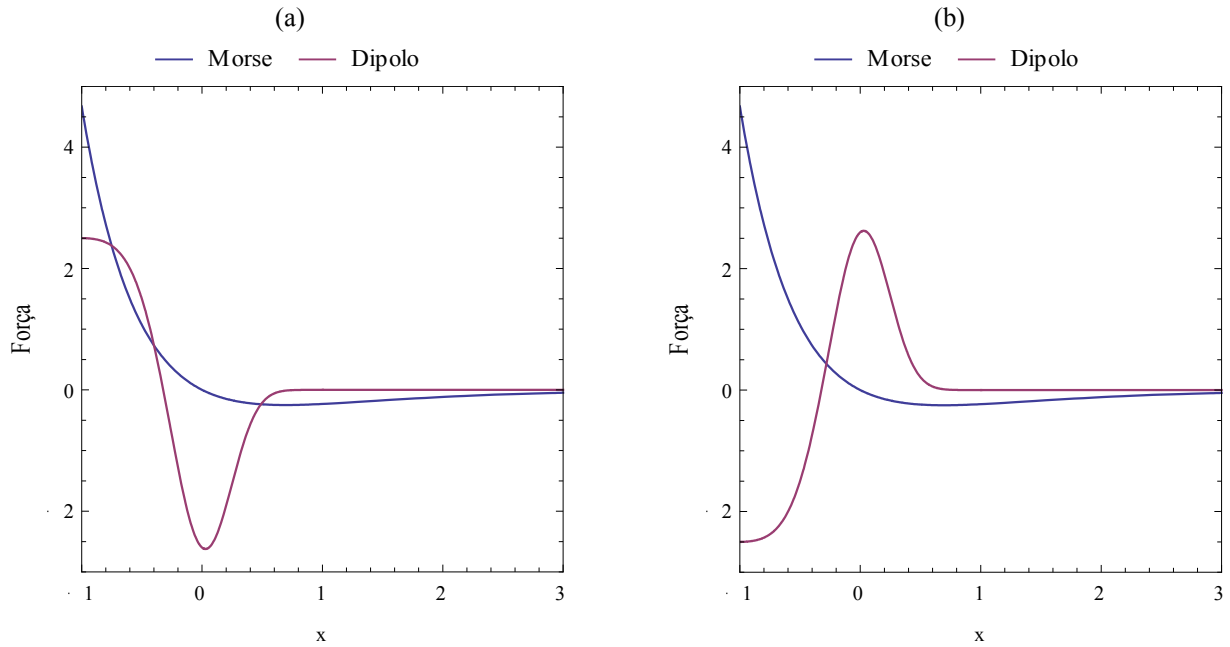


Figura 2.4.1.3 - *Gráfico da força derivada do potencial de Morse (azul) e da força derivada do potencial de dipolo (lilás) para o máximo valor do campo elétrico em função da distância internuclear (a) e para o mínimo valor do campo elétrico (b).*

2.5 - Probabilidade de Dissociação e Tempo de Retorno

Esta seção define a probabilidade de dissociação, justifica a definição e faz uma análise qualitativa do tempo de retorno do sistema, que é o tempo que o mesmo leva para voltar à região de interesse, no alcance efetivo das forças associadas aos potenciais.

2.5.1 - *Definição da Probabilidade de Dissociação*

Define-se que houve dissociação quando a partícula do sistema tenha coordenada x maior do que 8 e cujo *momentum* seja maior do que 0.0258.

Define-se que houve dissociação virtual quando a partícula, após sua evolução no tempo, possua energia (cinética e potencial de Morse) maior do que zero. A palavra virtual deve-se ao fato de que a partícula pode ainda encontrar-se confinada, isto é, com trajetória limitada, porém se for instantaneamente desligada a perturbação e a dissipação, a mesma encontraria-se submetida somente ao potencial de Morse e com energia maior do que zero, caso que a levaria a dissociar-se.

De acordo com as definições acima, a probabilidade de dissociação e a probabilidade de dissociação virtual são dadas pela quantidade de partículas dissociadas, segundo as respectivas definições, sobre a quantidade de condições iniciais.

2.5.2 - *Justificativa da Probabilidade de Dissociação e Análise do Tempo de Retorno*

A equação de movimento para o sistema é a equação (2.2.5.1):

$$\ddot{x} = -\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x})\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta}\right) - \gamma\dot{x} \qquad (2.5.2.1)$$

As forças adimensionais envolvidas nessa equação são a força derivada do potencial de Morse, a força derivada do potencial de dipolo e a força de dissipação.

A força adimensional derivada do potencial de Morse é escrita na forma:

$$F_m(x) = \frac{1}{2}(2e^{-2x} - 2e^{-x}) \qquad (2.5.2.2)$$

A força adimensional derivada do potencial de dipolo é escrita na forma:

$$F_d(x) = e^{-(x+x_e)^4\xi}\cos[(x+x_e)\eta]\sin[\tau\omega]\epsilon_0 - \frac{4e^{-(x+x_e)^4\xi}(x+x_e)^3\xi\sin[(x+x_e)\eta]\sin[\tau\omega]\epsilon_0}{\eta} \qquad (2.5.2.3)$$

A força de dissipação adimensional é escrita como:

$$F_a(\dot{x}) = -\gamma\dot{x} \qquad (2.5.2.4)$$

Sob os parâmetros definidos na tabela 2.3.1, a força associada ao potencial de Morse adimensionalizado (2.5.2.2) em x=8 tem o seguinte valor:

$$F_m(8) \cong -3.10^{-4} \qquad (2.5.2.5)$$

Sob os mesmos parâmetros, o módulo da força associada ao potencial de dipolo adimensionalizado (2.5.2.3) em x=8 tem o seguinte valor máximo:

$$|F_d(8)| < 10^{-2845} \qquad (2.5.2.6)$$

Na ausência de dissipação ($\gamma = 0$), para x>8, a força devido ao dipolo torna-se desprezível e o sistema pode ser muito bem aproximado para um sistema sob somente o potencial de Morse. Neste caso, sabendo que o valor zero para a energia separa os dois tipos de movimento, podemos calcular a velocidade de escape da partícula:

$$Energia = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) = 0 \xrightarrow{implica} p_{escape}(x) = \sqrt{(e^{-2x} - 2e^{-x})} \qquad (2.5.2.7)$$

Um sistema do tipo estudado aqui, apresenta uma velocidade de escape em x=8 de: $[p_{escape}(8) = 0.0259001]$. Quando a velocidade p da partícula for maior do que a velocidade de escape, o potencial de Morse não será suficiente para trazer a partícula de volta. Quando a velocidade da partícula estiver entre 0.0258 (que é o limite para a dissociação definido na seção anterior) e a velocidade de escape, haverá retorno, porém o tempo de retorno é muito grande. Devido a este tempo

de retorno ser grande, fazemos uma aproximação e assumimos que a partícula escapa (é dissociada) para $[p > 0.0258]$ quando $[x \geq 8]$.

Quando houver dissipação, o tempo de retorno para $[x > 8]$ e $[p > 0.0258]$ ficará extremamente grande e inviável do ponto de vista prático e computacional, como pode ser comprovado a seguir:

Para x=8, o primeiro termo do lado direito da equação (2.5.2.1) que pode ser interpretado como a força adimensionalizada devido ao potencial de Morse foi calculado (2.5.2.5), é da ordem de 10^{-4} e diminui exponencialmente conforme x aumenta, sendo que esta varia tipicamente entre -0.25 (para x=0.693) a 3.6 (para x=-0.9) - vide figura 2.4.1.3. Ainda para x=8, o segundo termo que pode ser interpretado como a força adimensionalizada devido ao dipolo permanente foi calculado (2.5.2.6) e é da ordem de 10^{-2846}.

Assim sendo, para x grande a equação (2.5.2.1) torna-se com boa aproximação:

$$\ddot{x} = -\gamma \dot{x} \qquad (2.5.2.8)$$

Usando a definição (2.2.5.2), a equação acima (2.5.2.8) é reescrita:

$$\dot{p} = -\gamma p \qquad (2.5.2.9)$$

Ou de maneira equivalente:

$$\frac{dp}{d\tau} = -\gamma p \qquad (2.5.2.10)$$

Dividindo por p e integrando em $d\tau$:

$$\int \frac{1}{p}\frac{dp}{d\tau} d\tau = \int -\gamma \, d\tau \qquad (2.5.2.11)$$

Ou equivalentemente:

$$\int \frac{dp}{p} = \int -\gamma \, d\tau \qquad (2.5.2.12)$$

Resolvendo as integrais e tomando A' como uma constante de integração:

$$ln(p) - A' = -\gamma \, \tau \qquad (2.5.2.13)$$

Reescrevendo para p e substituindo a constante por outra constante $[A = e^{A'}]$:

$$p = Ae^{-\gamma\tau} \qquad (2.5.2.14)$$

Voltando para x:

$$\frac{dx}{d\tau} = Ae^{-\gamma\tau} \qquad (2.5.2.15)$$

Integrando novamente em $d\tau$:

$$\int \frac{dx}{d\tau} d\tau = \int Ae^{-\gamma\tau}\, d\tau \qquad (2.5.2.16)$$

Resolvendo a integral e tomando B como a constante de integração:

$$x = B - \frac{Ae^{-\gamma\tau}}{\gamma} \qquad (2.5.2.17)$$

Verifica-se um comportamento assintótico para x positivo, isto é, o valor de x tende à constante B quando τ torna-se grande e um decaimento exponencial para p conforme o tempo τ aumenta. A dependência explícita de p com x pode ser calculada substituindo (2.5.2.17) em (2.5.2.14), conforme segue:

$$p = C - \gamma x \qquad (2.5.2.18)$$

onde C é uma constante definida como $C = \gamma B$.

De acordo com (2.5.2.18), p possui um comportamento de decaimento linear com x, conforme será verificado nas figuras do sistema com dissipação na seção 4.3, para pequenos valores de gama. Há de se observar, que de acordo com a equação (2.5.2.15), o tempo necessário para que a partícula alcance o máximo x e pare $\left(\frac{dx}{d\tau} = 0\right)$, para então retornar, é infinito nesta aproximação. No sistema completo (sem aproximação), há uma força restauradora muito pequena devida ao potencial de Morse, mas a integração da equação de movimento não pode ser calculada numericamente porque o tempo de retorno é muito grande.

Como o tempo de retorno é muito grande, então será exigido um mínimo valor da dissipação γ viável do ponto de vista computacional (e experimental em uma aplicação deste trabalho) tal que o sistema permaneça onde o potencial de Morse possua um alcance mínimo razoável, ou seja, que x não seja muito grande durante a integração do sistema.

2.5.3 - *Partícula Livre*

Quando x torna-se muito grande, o sistema abandona o alcance efetivo dos potenciais e a equação de movimento pode ser aproximada pela equação (2.5.2.8).

No caso de não haver dissipação, ou seja, se for considerado $[\gamma = 0]$ na equação (2.5.2.8), a mesma torna-se, simplesmente:

$$\ddot{x} = 0 \qquad (2.5.3.1)$$

que é a equação de movimento para uma partícula livre, cuja solução é:

$$p = p_0 \qquad (2.5.3.2)$$

$$x = x_0 + p_0\tau' \qquad (2.5.3.3)$$

onde x_0 é a coordenada x a partir da qual, as forças são tão fracas que podem ser desprezadas na evolução do sistema, p_0 é o *momentum* em x_0 e τ' é o tempo de viagem da partícula após a mesma ter passado por $x = x_0$.

2.6 - Energia

Sempre que este trabalho se referir à energia do sistema, a menos que diferentemente especificado, esta energia será a soma da energia cinética do sistema com a energia devida ao potencial de Morse no qual o mesmo está submetido, como segue:

$$E = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) \qquad (2.6.1)$$

Se o sistema estiver submetido somente ao potencial de Morse (desligando o campo elétrico e a dissipação), quando esta energia for maior do que zero, o sistema deverá ser evoluído para x grande e quando isso acontecer, o mesmo comportar-se-á como uma partícula livre e do contrário, quando a energia for menor do que zero, então o sistema oscilará em torno do ponto fixo estável que se encontra no mínimo valor do potencial.

3 - O POTENCIAL DE MORSE FORÇADO

O sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 descreve uma molécula diatômica submetida ao potencial de Morse forçado pela força de dipolo e com dissipação.

Para γ=0, o sistema continua submetido ao potencial de Morse forçado, porém sem dissipação. Neste caso, a integração poderia ser realizada através das equações de Hamilton, sendo que a Hamiltoniana seria dada pela soma dos potenciais de Morse e de dipolo – respectivamente as equações 2.2.3.22 e 2.2.3.21 – e pela energia cinética. A função Hamiltoniana seria escrita:

$$H = \frac{p^2}{2} + V_M(x) + V_D(x,\tau) \tag{3.1}$$

ou

$$H(p,x) = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) - \frac{\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \tag{3.2}$$

Resolver esta Hamiltoniana através das equações de Hamilton é o mesmo que resolver as equações de movimento 2.2.5.2 e 2.2.5.4 para o parâmetro de controle γ=0.

Um sistema do tipo da equação 3.2 é um sistema não autônomo com um grau de liberdade, que pode ser transformado em um sistema autônomo com 2 graus de liberdade através da transformação da variável τ como uma nova coordenada e cujo *momentum* a ela associado é o negativo da Hamiltoniana. Assim, a nova Hamiltoniana será independente do tempo e a teoria para este tipo de movimento que prevê, por exemplo, que a nova Hamiltoniana - independente explicitamente do tempo - seja uma constante do movimento ou que as trajetórias não se cruzam no espaço de fases, pode ser aplicada, bem como as equações de Hamilton para encontrar a solução do problema a partir da nova Hamiltoniana.

Se não houvesse o último termo na equação 3.2, ou seja, se o sistema estivesse somente sob o potencial de Morse, então seria um sistema integrável. A adição do último termo pode ser interpretada como a perturbação do sistema integrável e se esta perturbação for suficientemente pequena, o sistema passa a ser chamado de quase-integrável. A característica de sistemas quase-integráveis é que eles apresentam a presença simultânea de trajetórias regulares e regiões de caos intimamente misturados, com trajetórias regulares separando as regiões de caos. As regiões de caos são geradas pelo movimento proveniente das equações de Hamilton a partir da Hamiltoniana dada acima e são equações totalmente determinísticas.

Neste capítulo, será estudado o sistema submetido às de equações de movimento 2.2.5.2 e 2.2.5.4 , com todos os parâmetros dados na tabela 2.3.1, com γ=0.

3.1 - Energia do Sistema

Para o sistema não perturbado submetido ao potencial de Morse, a energia é escrita de acordo com a equação 2.6.1. As curvas que correspondem a valores constantes da energia podem sem observadas no espaço de fases a seguir:

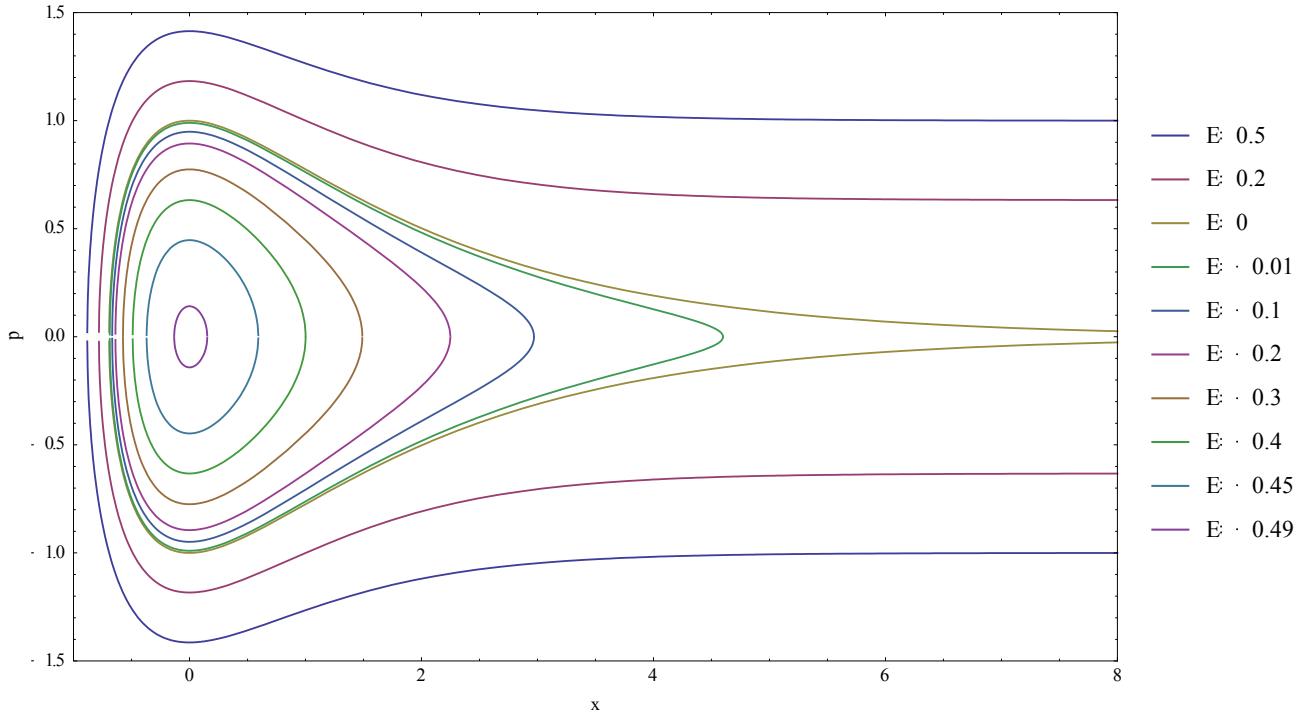


Figura 3.1.1 – *Curvas de energia constante no espaço de fases. Cada curva, com sua respectiva cor, representa um valor da energia* "E", *de acordo com a legenda ao lado na figura.*

Após a evolução temporal, o movimento de uma partícula submetida ao potencial de Morse pode ser dividido qualitativamente em dois: o movimento de uma partícula livre, quando a energia é maior do que zero, que representa a dissociação e o movimento limitado de oscilação para quando a energia é menor do que zero, que representa o estado ligado.

3.2 - Evolução Temporal

Para uma análise do movimento do sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4, com γ=0, são dadas 112 condições iniciais distribuídas ao longo da curva de energia constante $[E = -0.01]$ (curva verde na figura 3.1.1) e observa-se a evolução temporal do sistema através de 4 "fotografias", tiradas em 4 valores diferentes para o tempo, como segue na figura a seguir:

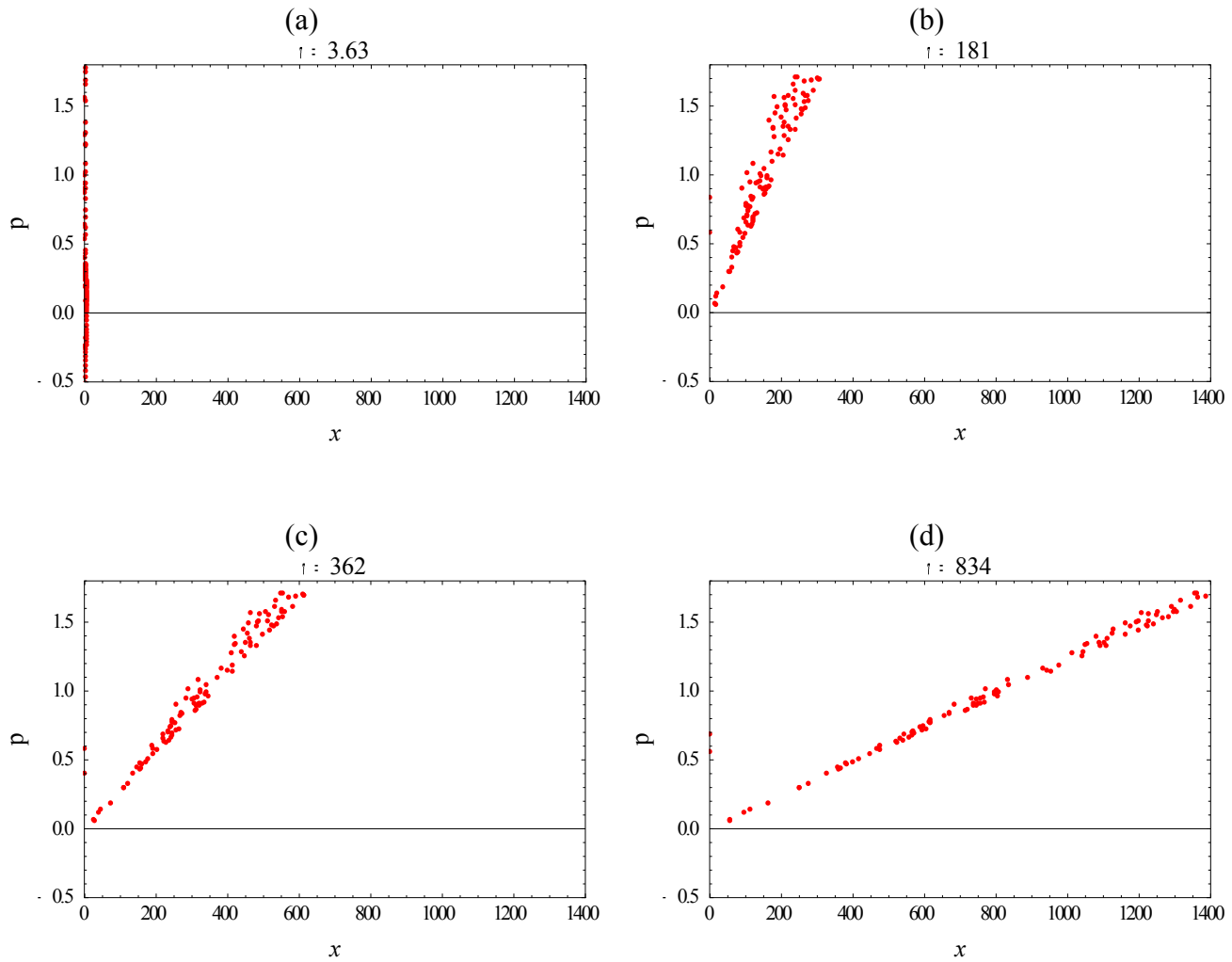


Figura 3.2.1 – *Os pontos vermelhos representam as variáveis posição e o momento em um dado instante τ para cada uma das 112 condições iniciais, após serem evoluídas sob o sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 até o tempo τ. A sequência mostra 4 "fotografias" no espaço de fases, em 4 instantes τ diferentes: (a) τ=3.63, (b) τ=181, (c) τ=362 e (d) τ=834.*

Na figura 3.2.1, os pontos em vermelho representam a posição e o momento da partícula em um dado instante τ. Quando x torna-se grande, o sistema evolui como uma partícula livre, isto é, os valores de p e de x em função do tempo nos gráficos (b), (c) ou (d) da figura 3.2.1, respeitam as equações 2.5.3.2 e 2.5.3.3.

Esta figura revela ainda que de maneira pouco perceptível um outro tipo de movimento muito importante para este estudo, que não o da partícula livre: das 112 condições iniciais evoluídas no tempo, duas delas ficaram presas e oscilam no alcance dos potenciais (em valores pequenos de x). Na figura 3.2.1, há dois pontos vermelhos na região de $[-1 < x < 0]$ e $[0.4 < p < 0.9]$, que representam duas condições iniciais que, quando evoluídas no tempo pelo sistema, nunca abandonam tal região. Para evidenciá-los, a figura a seguir fará uma aproximação da figura 3.2.1 (d), na região de interesse:

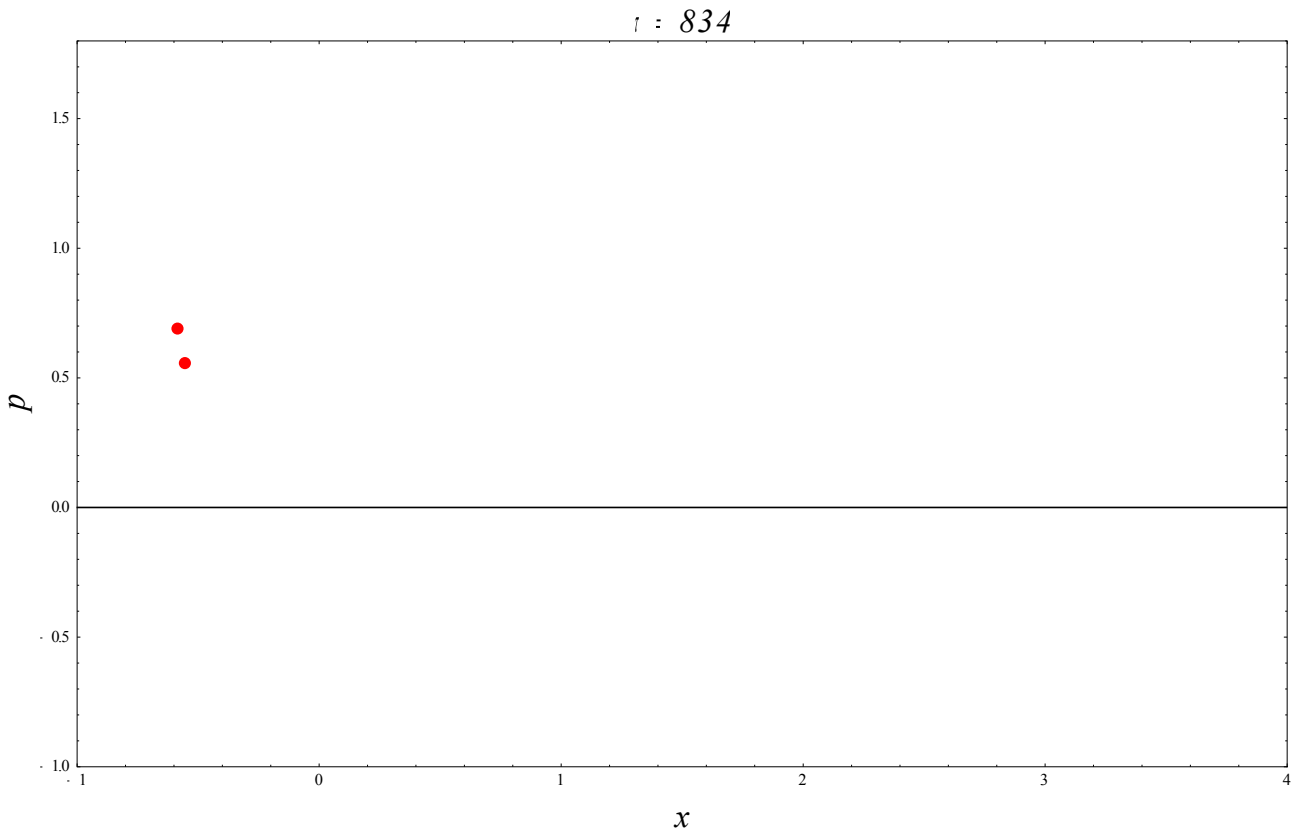


Figura 3.2.2 – *Figura 3.2.1 (d), que mostra as coordenadas x e p de 112 condições iniciais que foram evoluídas no sistema, em um instante de tempo τ=834, com aproximação na região de interesse, evidenciando que a evolução do sistema a partir de duas condições iniciais mantém-se em uma região limitada.*

As partículas quando evoluídas a partir de algumas condições iniciais mantém-se eternamente confinadas e este outro tipo de movimento é muito importante neste estudo, pois neste caso o sistema é obrigado a permanecer em um estado no qual não há dissociação.

A evolução do sistema leva necessariamente à dois tipos de situações: à dissociação ou ao confinamento. A dissociação foi definida no subcapítulo 2.5 e o confinamento é quando não há dissociação, ou seja, quando o sistema possui um movimento limitado no espaço de fases, seja ele regular ou caótico.

Para o cálculo da probabilidade de dissociação, foram dadas 2000 condições iniciais ao longo da mesma curva de energia constante $[E = -0.01]$ (curva verde na figura 3.1.1) e destas, após a evolução do sistema, 41 ficaram confinadas e as restantes foram dissociadas. De acordo com a definição dada na seção 2.5.1, a probabilidade de dissociação, neste caso, fica:

$$P_{dissociação} = \frac{(2000 - 41)}{2000} \xrightarrow{implica} [P_{dissociação} = 97.95\%] \qquad (3.2.1)$$

Esta parte intrínseca do sistema que evita a dissociação e leva 2,05% das condições iniciais ao confinamento será melhor investigada na figura a seguir, que mostra a seção de Poincaré das trajetórias no espaço de fases:

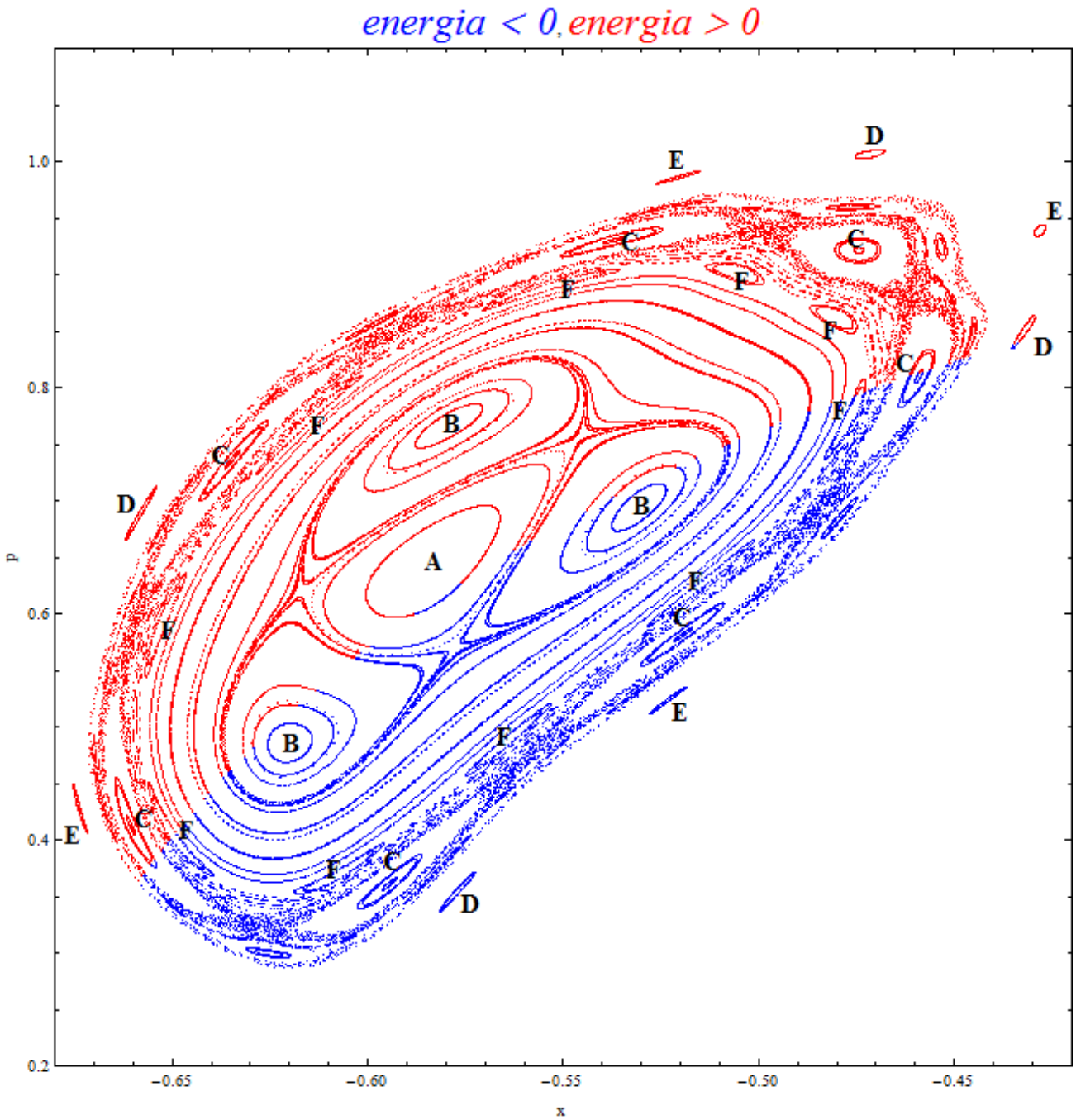


Figura 3.2.3 – *Seção de Poincaré no espaço de fases que mostra a parte do sistema confinado. Em vermelho, as trajetórias com energia positiva e em azul, as trajetórias com energia negativa.*

A figura (3.2.3) revela a trajetória limitada do sistema na seção de Poincaré. Há regiões de caos, ilhas de ressonância e pontos fixos regulares multiperiódicos em cada um dos centros dessas ilhas, cujas periodicidades foram investigadas e são:

A=1	**B=3**	**C=7**
D=4	**E=4**	**F=10**

Tabela 3.2.1 - *tabela com as periodicidades das ilhas de ressonância e dos respectivos pontos fixos identificados na figura 3.2.3.*

Uma região de caos pode ser identificada em preto, na figura a seguir:

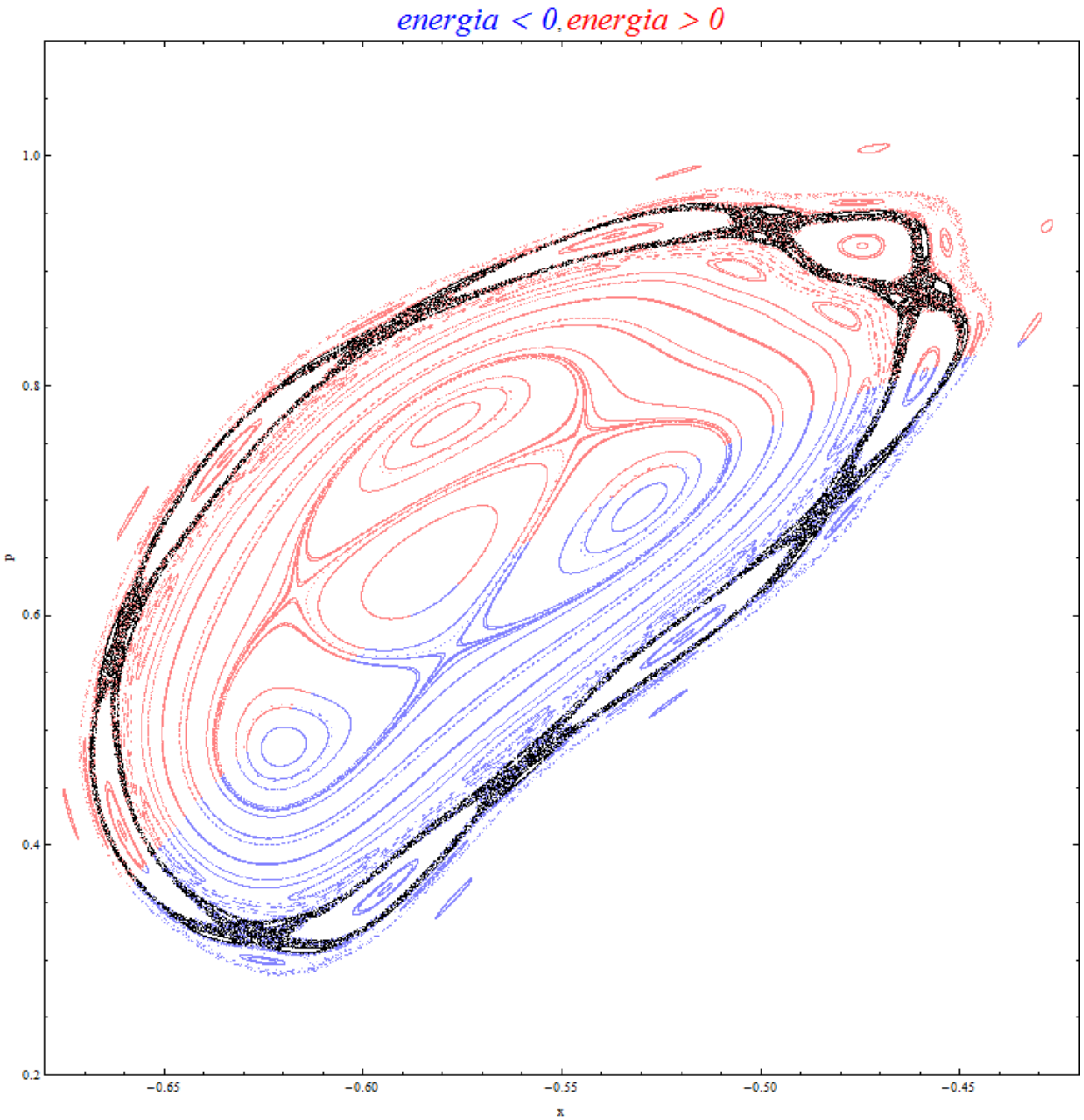


Figura 3.2.4 - *Seção de Poincaré no espaço de fases que mostra a parte do sistema confinado com realce em preto de uma região de caos.*

Observa-se, por exemplo, dos pontos fixos B na figura 3.2.3 que o sistema oscila com energia não constante. Para explicitar essa variação, é possível partir de um ponto sobre uma curva invariante do mapa da figura 3.2.3 (o ponto {x,p}= {-0.5708, 0.5579}) e evoluir tal condição inicial no tempo. O gráfico da variação da energia em função do tempo é exposto na figura seguinte:

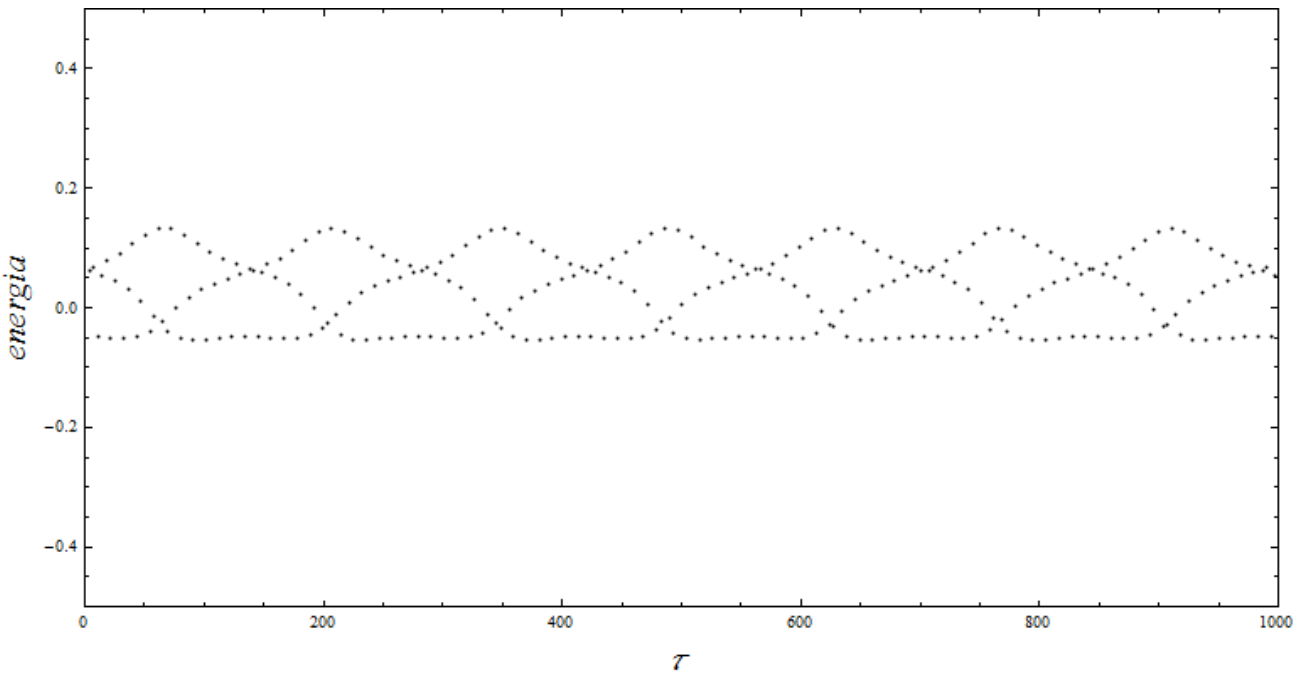


Figura 3.2.5 – *Variação da energia em função do tempo para a condição inicial {x,p}= {-0.5708, 0.5579}.*

Uma partícula confinada sobre sobre tal curva invariante é bastante energética, pois sua energia oscila longe da energia mínima do sistema ($E_{mínima} = -0.5$) e é observado que o sistema oscila entre energia negativa e positiva $[-0.055 < energia < 0.136]$.

A região de confinamento com relação à respectiva energia pode ser referenciada na figura a seguir, que mostra a seção de Poincaré das trajetórias (figura 3.2.3) junto com as curvas de energia constante (figura 3.1.1), que inclui o ponto fixo estável do sistema não perturbado $\{x, p\} = \{0,0\}$:

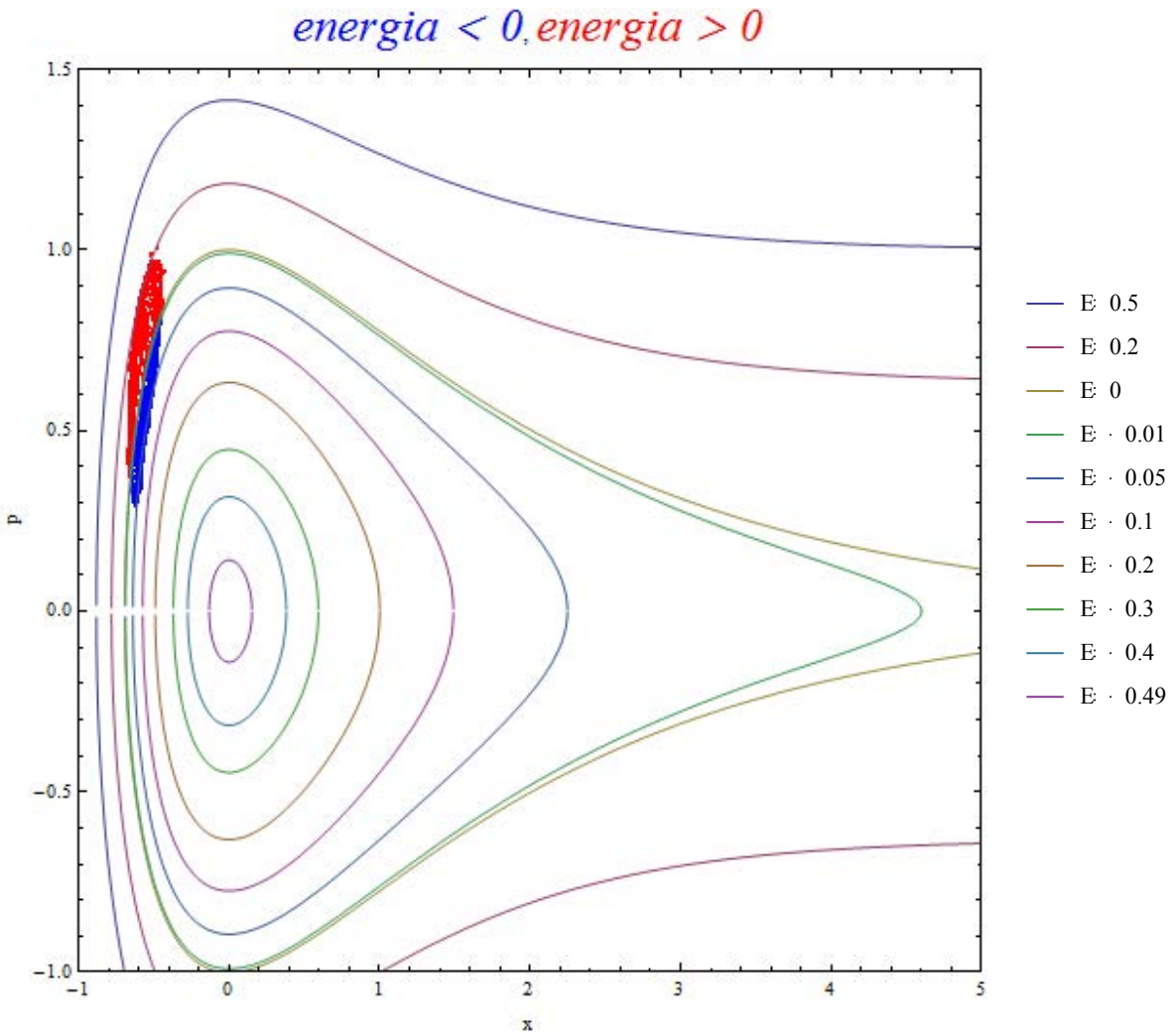


Figura 3.2.6 - *Localização da região de trajetória limitada com relação às curvas de energia constante E.*

3.3 - Relação Entre Dissociação e Condições Iniciais

Como visto no subcapítulo anterior, a evolução do sistema conduz necessariamente a dois tipos diferentes de situação: à dissociação ou ao confinamento em uma região limitada de trajetórias regulares e caóticas. Ambas as situações para o sistema aqui estudado, são absolutamente dependentes das condições iniciais.

O conjunto de condições iniciais que conduzem ao confinamento é o conjunto de pontos no espaço de fases tal que se quaisquer pontos deste conjunto que são caracterizados por duas variáveis (x,p) forem utilizados como condições iniciais na integração do sistema, então a evolução do mesmo necessariamente conduzirá o sistema ao confinamento.

O conjunto de condições iniciais que conduzem à dissociação é definido de maneira análoga, porém a integração do sistema a partir de um ponto qualquer dentro deste conjunto necessariamente conduzirá o sistema à dissociação.

O conjunto de condições iniciais que conduzem ao confinamento e à dissociação foram investigados e são expostos na figura a seguir. Em azul está o conjunto de condições iniciais que conduz o sistema ao confinamento, enquanto que qualquer ponto fora da área em azul, como condição inicial, conduz o sistema à dissociação.

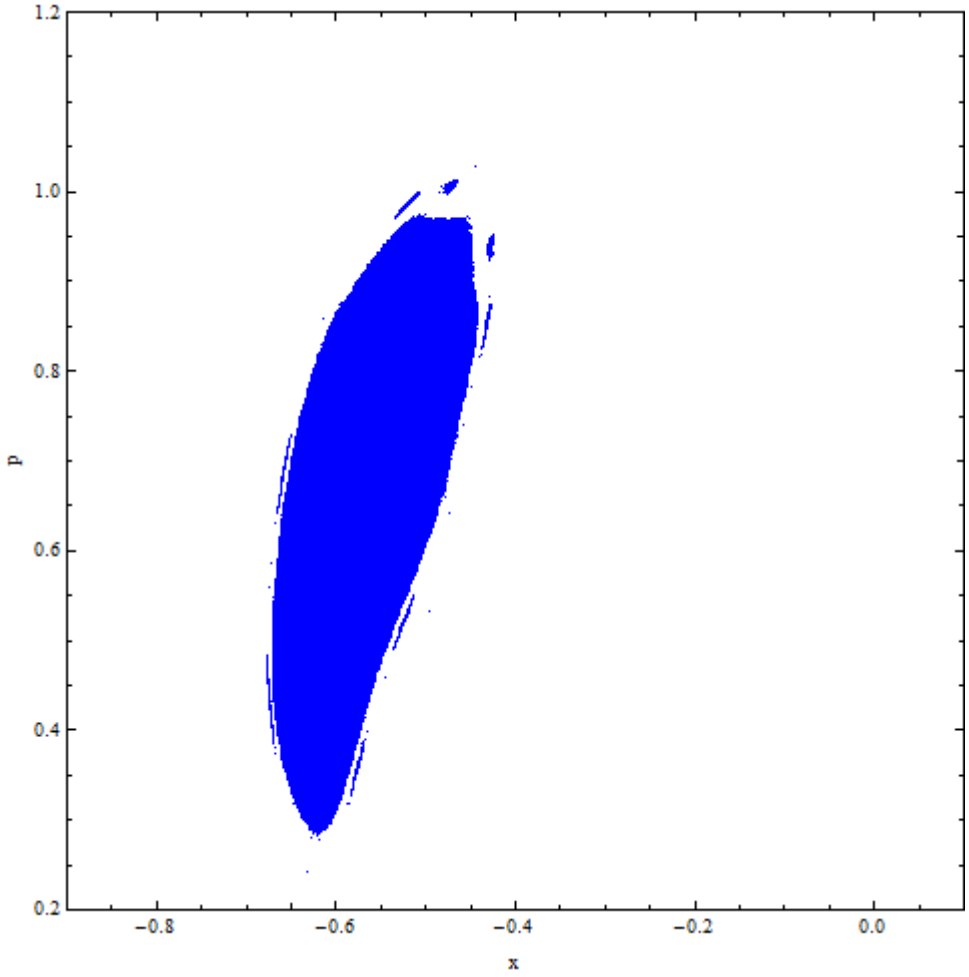


Figura 3.3.1 - *Em azul, o conjunto de condições iniciais que conduzem o sistema ao confinamento. Qualquer condição inicial fora da área azul, conduz à dissociação. Os parâmetros utilizados são dados na tabela 2.3.1.*

Para um sistema do tipo estudado aqui (equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 com γ=0), uma vez que foi descoberto o conjunto de condições iniciais que conduz o sistema ao confinamento e o conjunto que conduz à dissociação, como exposto na figura 3.3.1, então a probabilidade de dissociação pode ser facilmente explicada da seguinte maneira:

A probabilidade de dissociação é dada pela quantidade de condições iniciais que não coincidem com a área em azul da figura 3.3.1, sobre o conjunto total de condições iniciais.

Por exemplo, se as condições iniciais forem distribuídas uniformemente ao longo de uma das curvas de energia constante da figura 3.1.1, como foi feito no subcapítulo 3.1, então a probabilidade de dissociação será dada pela proporção do comprimento de arco dessa curva que não cruza a área em azul no espaço de fases da figura 3.3.1 com relação ao comprimento total da curva (perímetro da curva fechada).

A figura a seguir mostra a relação do conjunto de condições iniciais que conduz o sistema ao confinamento e à dissociação, respectivamente área em azul e área em branco do gráfico da figura 3.3.1, junto com as curvas de energia constante da figura 3.1.1, que podem ser utilizadas como o conjunto total de condições iniciais para a integração do sistema:

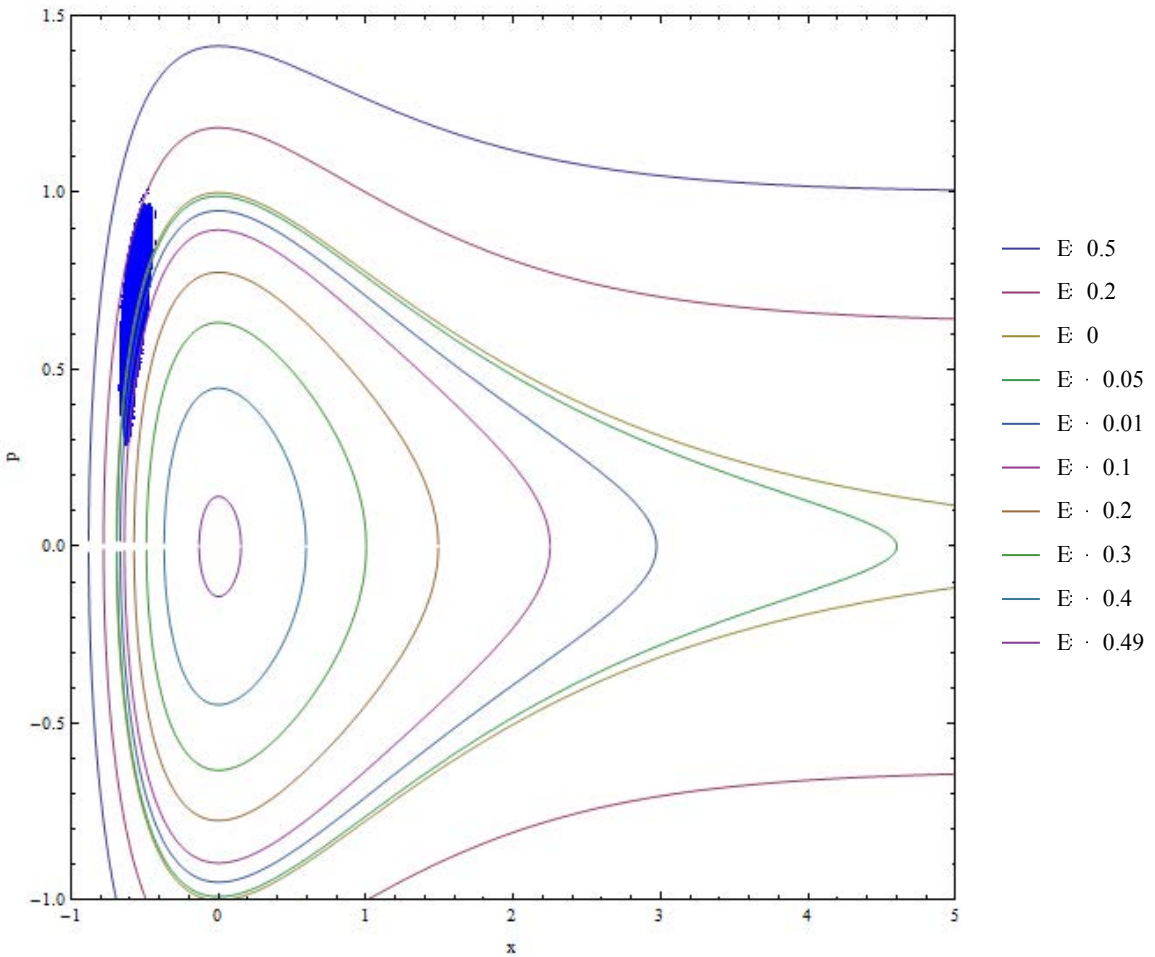


Figura 3.3.2 - *Conjunto de condições iniciais que evoluem o sistema para o confinamento (área em azul) e à dissociação (fora da área em azul) com relação às curvas de energia constante.*

Se uma condição inicial for dada nas proximidades do ponto fixo A do mapa da figura 3.2.3, então esta partícula estará eternamente aprisionada pelo sistema. Este aprisionamento será altamente energético e o fato de a região estar na cor vermelha na figura, com energia maior do que zero, implica que se em um dado instante, o campo elétrico for desligado, a mesma sofrerá dissociação.

O campo elétrico é o responsável pelo aprisionamento e tal aprisionamento é dado em condições altamente energéticas.

O problema é que este aprisionamento via somente o campo elétrico (sem dissipação) acontece sob condições extremamente específicas, para um conjunto bastante restrito dos parâmetros de controle e também para um conjunto restrito de condições iniciais.

Este estudo vai resolver tal problema através da introdução da dissipação.

4 - DISSIPAÇÃO NO POTENCIAL DE MORSE FORÇADO

A diferença deste capítulo para o anterior é que agora o valor do parâmetro de controle da dissipação será diferente de zero $(\gamma \neq 0)$. Com isso, ao contrário do capítulo 3, o sistema não poderia ser formulado e resolvido diretamente através da teoria e das equações de Hamilton-Jacobi, pois os potenciais dependeriam da velocidade. No entanto, no capítulo 2 o problema foi formulado através da equação referente à segunda lei de Newton, deixando o sistema preparado para a integração direta das equações de movimento 2.2.5.2 e 2.2.5.4, que são válidas para qualquer valor do parâmetro de dissipação.

Então, a partir daqui o sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 será resolvido por completo, ou seja, todas as forças envolvidas no problema e descritas no capítulo 2 estarão presentes na integração.

Com a introdução da dissipação, a interpretação do movimento do sistema será realizada através dos atratores, regulares ou caóticos e o sistema deverá ser controlado através da manipulação do parâmetro γ, de maneira que o mesmo seja aprisionado em algum atrator sob a condição de energia maior do que zero. Isso será evidenciado no subcapítulo 4.2.

No subcapítulo 4.3, todos os parâmetros serão variados e haverá uma análise detalhada no comportamento do sistema para cada uma dessas variações.

4.1 - Introdução de Dissipação no Mesmo Sistema do Capítulo 3

Será investigado o sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4, que foi o mesmo sistema estudado no capítulo 3, porém agora o parâmetro γ - que controla a dissipação - pode assumir qualquer valor diferente de zero ($\gamma \neq 0$).

A introdução da dissipação será gradual, isto é, primeiramente será aplicada uma dissipação de módulo pequeno e este será aumentado aos poucos, para uma melhor análise no comportamento do sistema com essa dinâmica da dissipação.

A evolução das trajetórias deste sistema no espaço de fases da seção de Poincaré é exposta nas figuras a seguir, para diferentes valores de γ, começando com o valor pequeno de $\gamma = 10^{-3}$:

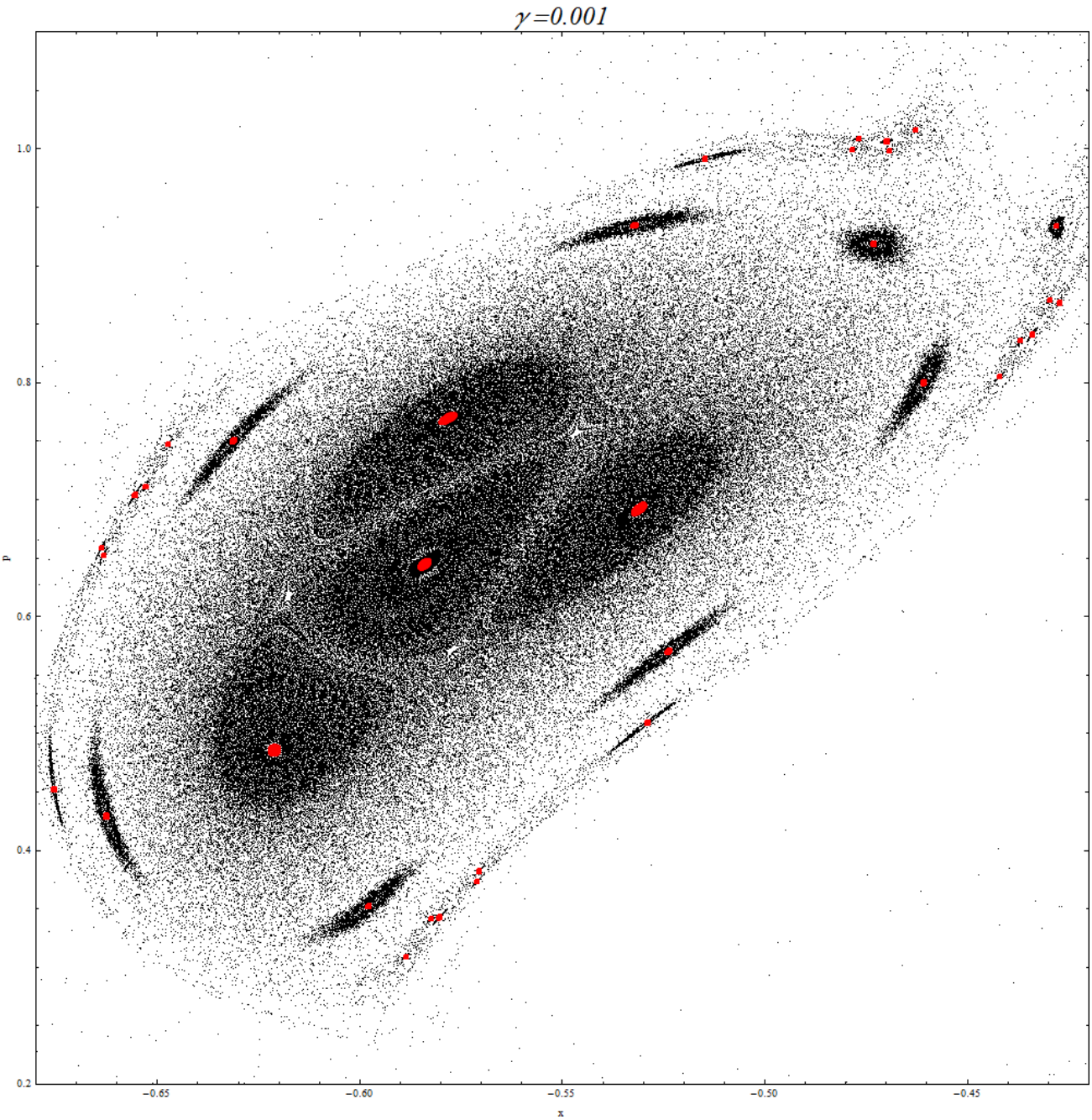


Figura 4.1.1 - *Em preto a evolução do sistema de equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) no espaço de fases da seção de Poincaré com* $[\gamma = 0.001]$. *Em vermelho estão identificados os atratores para o respectivo valor do parâmetro de dissipação.*

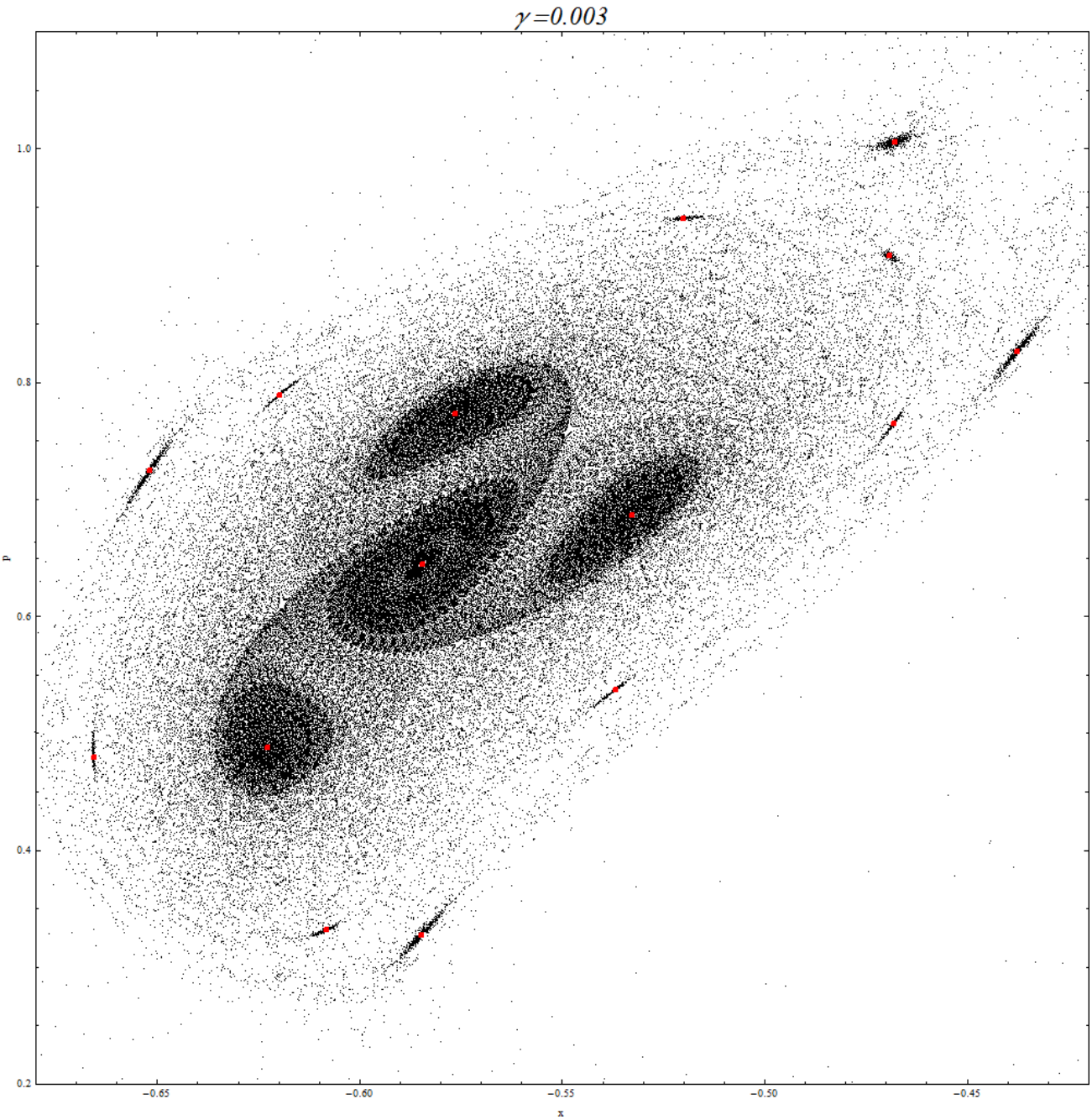


Figura 4.1.2 - *Em preto a evolução do sistema de equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) no espaço de fases da seção de Poincaré com* $[\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{0.003}]$. *Em vermelho estão identificados os atratores para o respectivo valor do parâmetro de dissipação.*

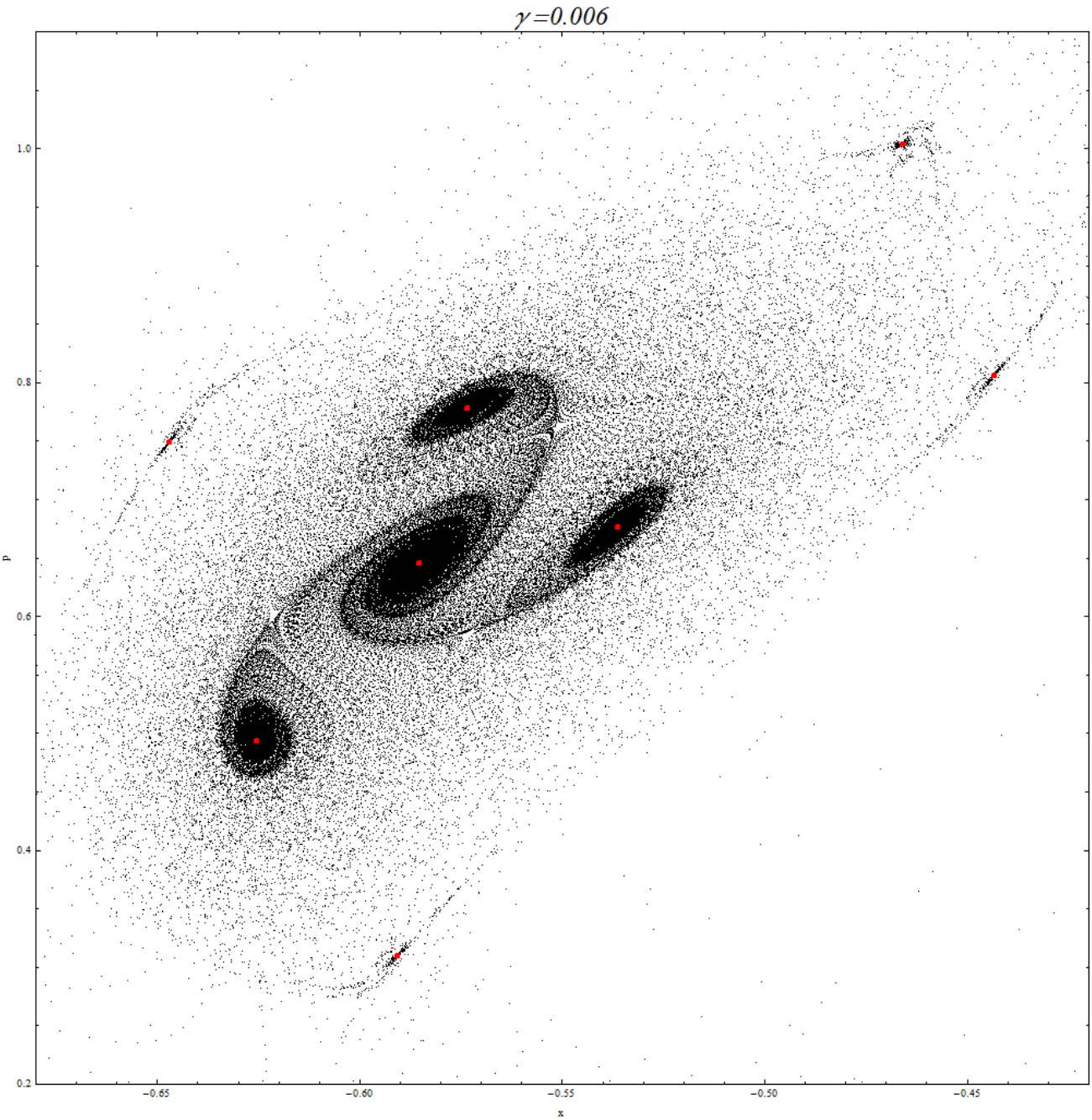


Figura 4.1.3 - *Em preto a evolução do sistema de equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) no espaço de fases da seção de Poincaré com* $[\boldsymbol{\gamma = 0.006}]$. *Em vermelho estão identificados os atratores para o respectivo valor do parâmetro de dissipação.*

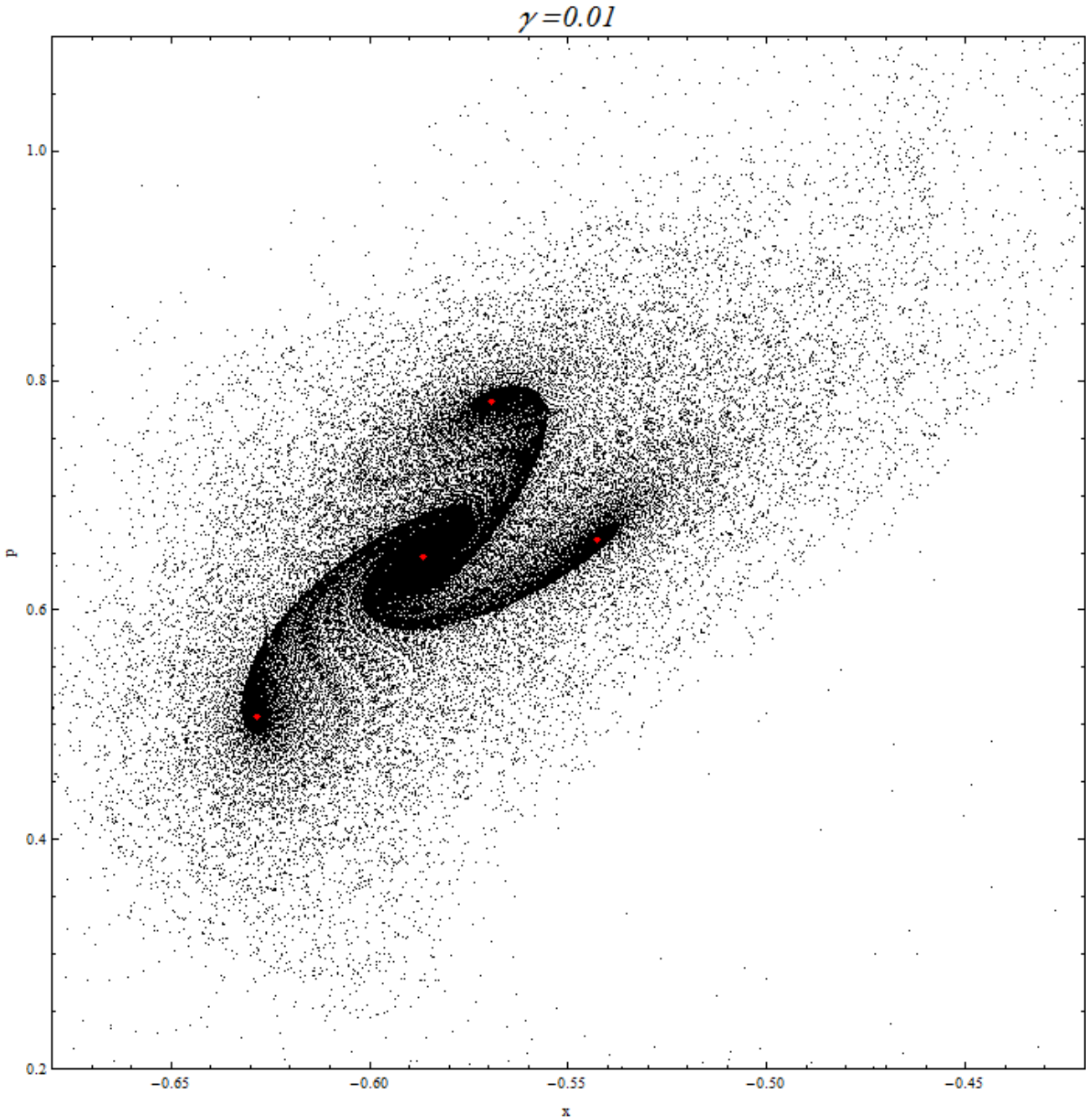


Figura 4.1.4 - *Em preto a evolução do sistema de equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) no espaço de fases da seção de Poincaré com* $[\gamma = 0.01]$. *Em vermelho estão identificados os atratores para o respectivo valor do parâmetro de dissipação.*

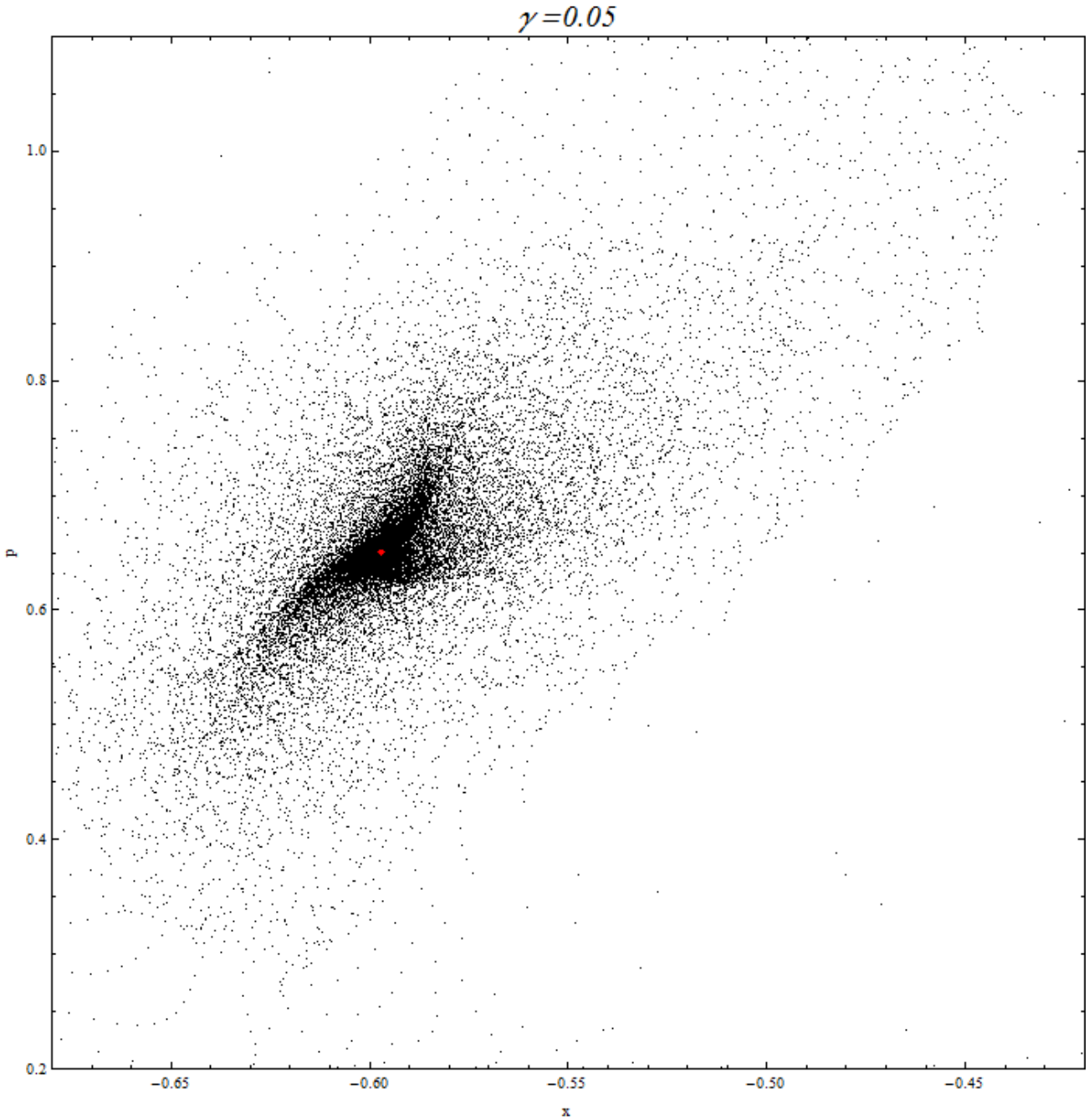


Figura 4.1.5 - *Em preto a evolução do sistema de equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) no espaço de fases da seção de Poincaré com* [$\gamma = 0.05$]. *Em vermelho está identificado o atrator para o respectivo valor do parâmetro de dissipação.*

Nota-se da sequência das figuras 4.1.1 a 4.1.5, que a cada passo que é dado no sentido de aumento da dissipação, um número menor de atratores consegue sobreviver.

Será realizada agora uma abordagem mais minuciosa no sistema para $\gamma = 0.006$, na intenção de deixar mais claro as características do mesmo.

Para comparar a evolução do sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 com e sem dissipação, compara-se a figura 3.2.3, que mostrou o espaço de fases na seção de Poincaré das trajetórias limitadas deste sistema com $\gamma = 0$, sendo as trajetórias regulares ou caóticas, com a figura 4.1.3, que mostrou o espaço de fases da seção de Poincaré das trajetórias para mesmo sistema com $\gamma = 0.006$.

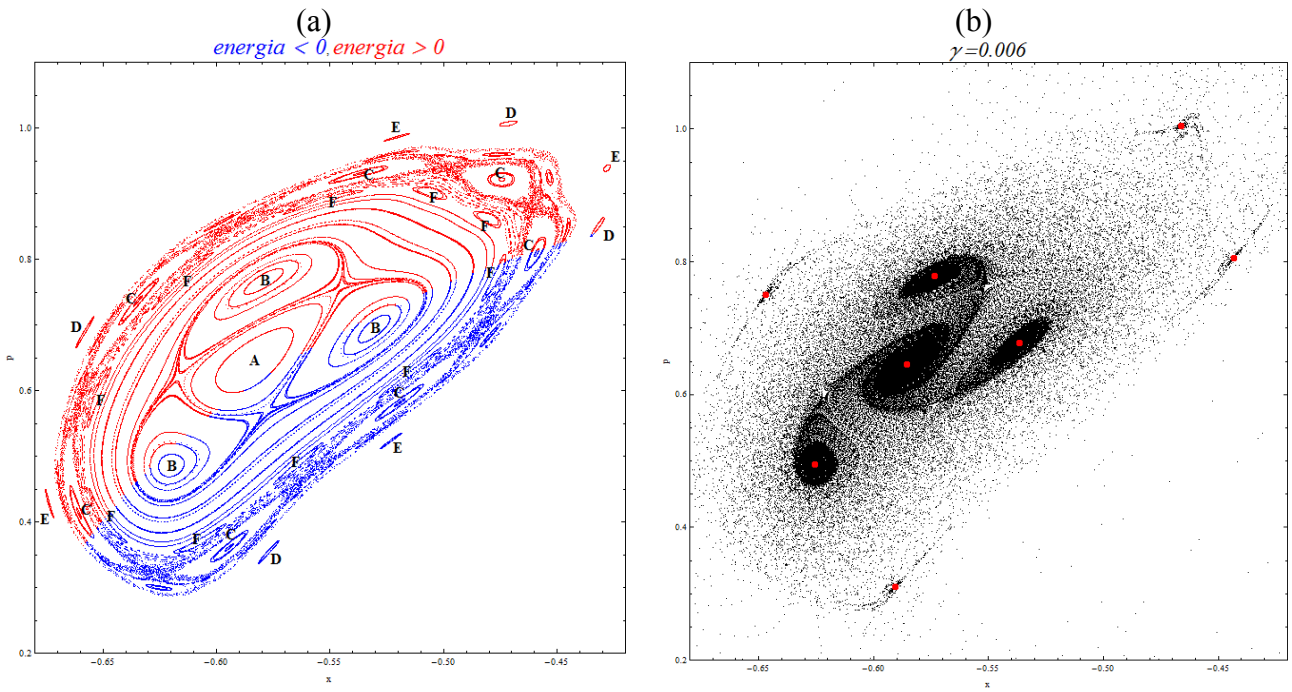


Figura 4.1.6 - *Comparativo da seção de Poincaré do sistema de equações (2.2.5.2) e (2.2.5.4) com (a)* $[\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{0}]$ *(figura 3.2.3) e (b) com* $[\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{0.006}]$ *(figura 4.1.3).*

Observa-se na análise da figura 4.1.6(b), que para o valor do parâmetro de dissipação $\gamma = 0.006$, o sistema converge para os atratores sobreviventes, que neste caso foram os atratores provenientes dos pontos fixos regulares no centro das ilhas de ressonância em A, B e D da figura 4.1.6(a). Em uma análise qualitativa, com o aumento da dissipação, tende a sobreviver os atratores cujo raio de atuação seja maior (os atratores no centro das ilhas A e B neste caso) ou então aqueles mais fracos e com menor raio de atuação, desde que estejam longe dos mais fortes (o atrator no centro das ilhas D). Na análise da convergência do sistema para os atratores, ao invés de raio de atuação, é possível definir algo mais tangível, que é a bacia de atração dos atratores, como segue:

O conjunto de condições iniciais que converge para um atrator específico é o conjunto de pontos no espaço de fases tal que se quaisquer pontos deste conjunto, que são caracterizados por duas variáveis (x,p), forem utilizados como condições iniciais na integração do sistema, então a evolução do mesmo necessariamente convergirá o sistema à tal atrator, isto é, as coordenadas (x,p) do sistema serão as coordenadas do atrator, após algum tempo. Quando existem vários atratores e estes conjuntos são identificados para cada um deles, então ao conjunto de conjunto de condições iniciais que convergem aos seus respectivos atratores, dá-se o nome de bacia de atração.

Neste estudo foi identificada a bacia de atração dos atratores do sistema que gerou a figura 4.1.3 e a mesma será exposta no espaço de fases na figura a seguir:

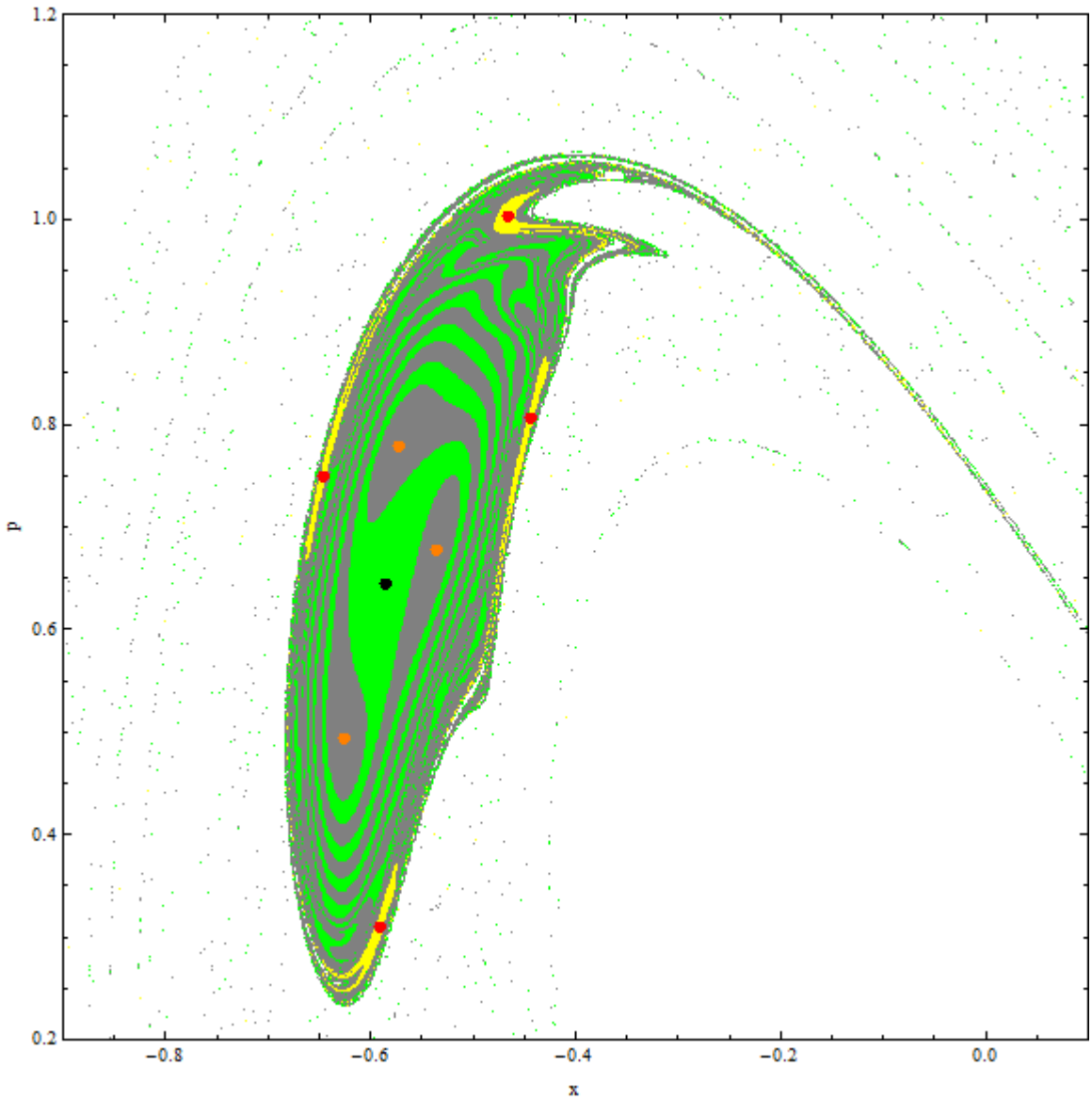


Figura 4.1.7 - *Bacia de atração do sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 com* $\gamma = 0.006$. *Em amarelo, o conjunto de condições iniciais que convergem para os atratores periódicos em vermelho. Em cinza, o conjunto de condições iniciais que convergem aos atratores periódicos em laranja. Em verde, o conjunto de condições iniciais que convergem ao atrator em preto.*

Estes são os únicos atratores do sistema para qualquer condição inicial dentro de alguma das regiões coloridas da figura 4.1.7. Para as condições iniciais fora da região colorida da figura 4.1.7, que é toda a área em branco desta figura, não foi possível determinar para qual atrator aquelas condições iniciam deveriam convergir, pois tais condições iniciais, durante a integração do sistema, conduzem o mesmo para um valor de x grande e de acordo com a seção 2.5.2 deste estudo, o tempo de retorno fica enorme a tal ponto que se torna inviável a integração numérica do problema.

Para x grande, a integração através da solução analítica do problema talvez pudesse ser realizada na aproximação da perturbação do potencial de dipolo nulo, porém a partícula estaria ligada por uma força tão fraca (devida ao potencial de Morse), que em um caso real qualquer tipo de perturbação aleatória externa poderia exercer sobre a mesma uma força maior do que a do potencial de Morse para x grande e além disso, a probabilidade de que haja uma perturbação externa aleatória aumenta com o tempo de exposição, que neste caso é muito grande. Em resumo, como o sistema

passa bastante tempo em uma zona de fraca interação, as condições iniciais que levam a essa situação serão desprezadas por enquanto. Este problema será contornado a partir do subcapítulo seguinte.

Na figura 3.3.1 do subcapítulo 3.3, foi exposto o conjunto de condições iniciais que conduziram o sistema ao confinamento quando o valor de γ era nulo. É possível compará-la com a figura 4.1.7, que expõe a bacia de atração do sistema com $\gamma = 0.006$, através da sobreposição de ambas, como segue:

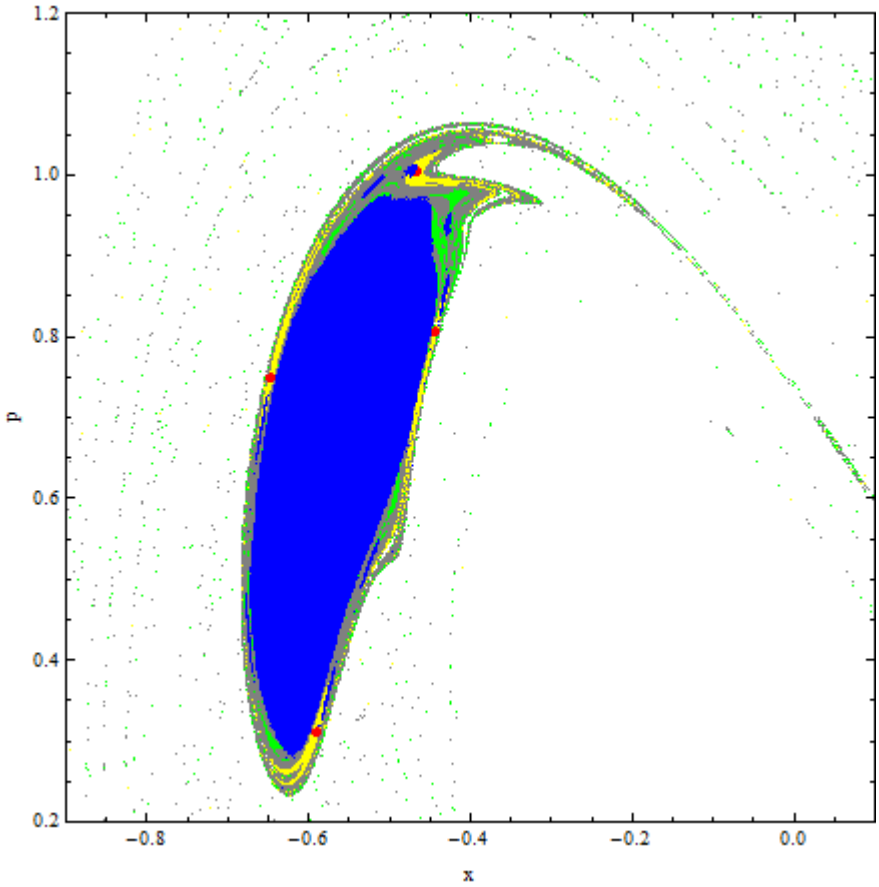


Figura 4.1.8 - *Sobreposição da figura 3.3.1 com a figura 4.1.7: a região condições iniciais que conduzem ao confinamento é aumentada da região azul para qualquer região colorida através da introdução da dissipação.*

Através da introdução da dissipação, a área do conjunto de condições iniciais que conduzem ao confinamento tornou-se maior (vide figura 4.1.8) e isso implica que menos condições iniciais conduzem o sistema para um alto valor de x durante a integração do mesmo.

Como já dito aqui e no subcapítulo 2.5, há problemas quando x torna-se grande, tanto do ponto de vista da limitação computacional, como da probabilidade de haver interferência externa em uma situação real. A solução para evitar este problema pode ser simples: aumenta-se a dissipação gradualmente até um valor tal que o sistema evite um valor de x grande durante a sua evolução.

Assim sendo, será exigido um mínimo valor da dissipação γ viável do ponto de vista computacional (e provavelmente experimental em uma aplicação deste), tal que o sistema permaneça

onde pelo menos o potencial de Morse possua um alcance mínimo razoável, ou seja, que x não seja muito grande durante a integração do sistema.

4.2 - Confinamento Altamente Energético

A figura a seguir mostra o mapa do espaço de fases da seção de Poincaré do sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 para 4 valores do parâmetro de dissipação: $[\gamma = 0.006; \gamma = 0.01; \gamma = 0.1; \gamma = 0.3]$, cada um deles com 441 condições iniciais entre $[-0.9 < x < 1]$ e $[0.2 < p < 1.2]$. Na coluna da esquerda, o espaço de fases mostra completamente a região de todas as trajetórias, enquanto que na coluna da direita, é dada uma ampliação do mapa na região do espaço de fases que mostra somente as trajetórias próximas do atrator, com x restrito ao intervalo $[-1 < x < 0]$:

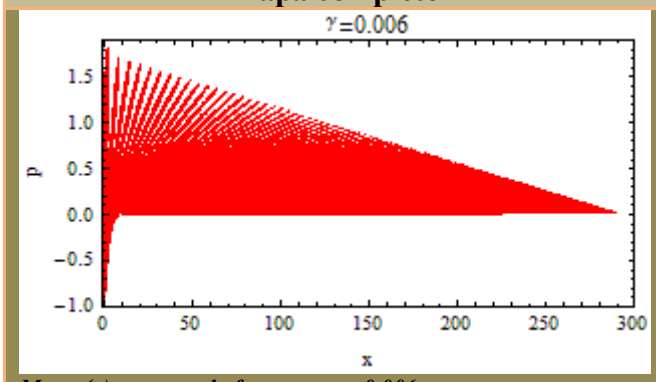
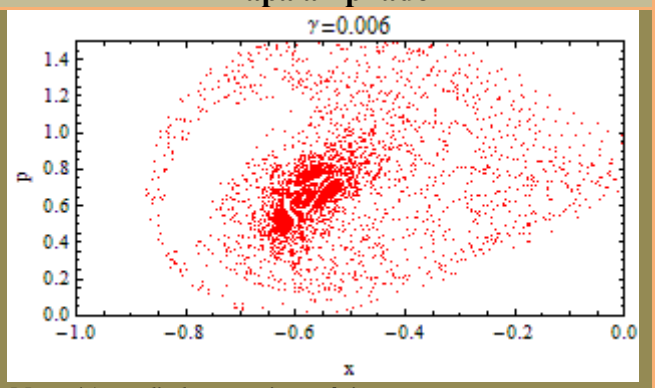
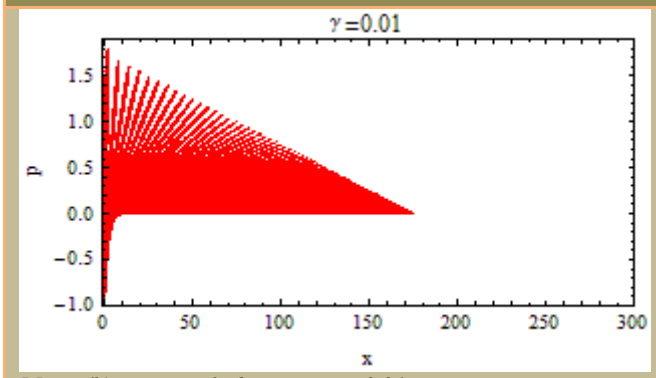
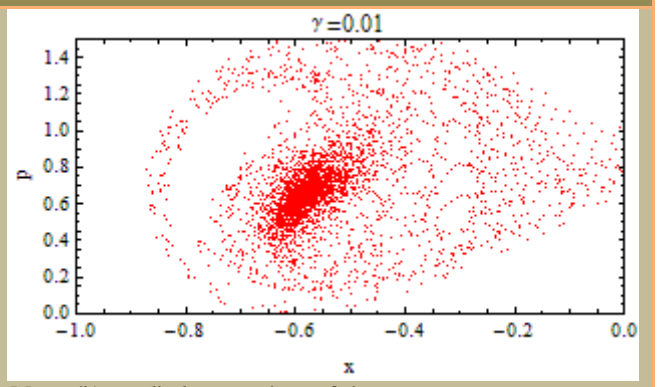
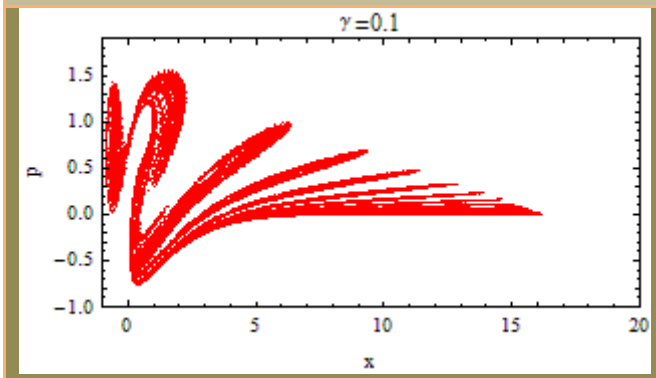
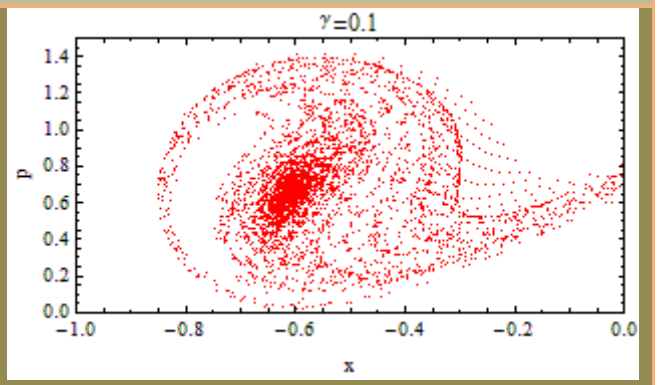
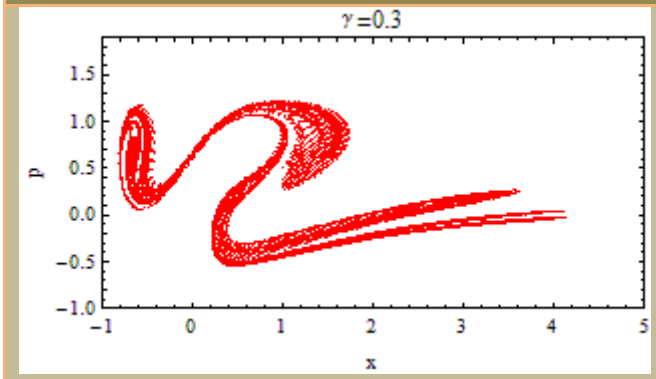
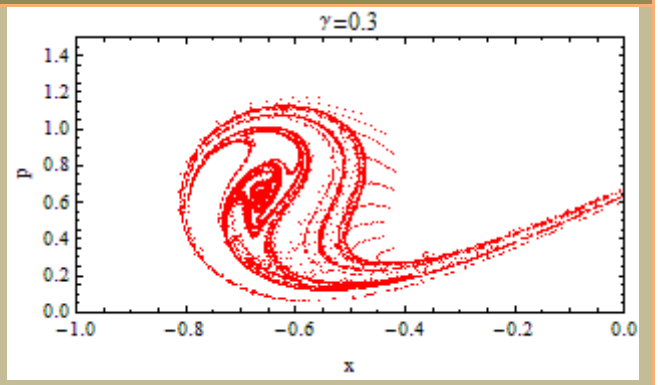
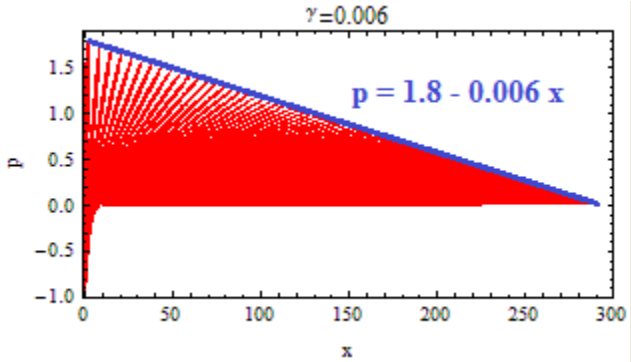
Mapa completo	Mapa ampliado
	
Mapa (a) - espaço de fases para γ=0.006	*Mapa (a) ampliado na região próxima aos atratores*
	
Mapa (b) - espaço de fases para γ=0.01	*Mapa (b) ampliado na região próxima aos atratores*
	
Mapa (c) - espaço de fases para γ=0.1	*Mapa (c) ampliado na região próxima aos atratores*
	
Mapa (d) - espaço de fases para γ=0.3	*Mapa (d) ampliado na região próxima aos atratores*

Figura 4.2.1 - *Mapas do espaço de fases da seção de Poincaré com variados valores para a dissipação: γ=0.006, γ=0.01, γ=0.1 e γ=0.3.*

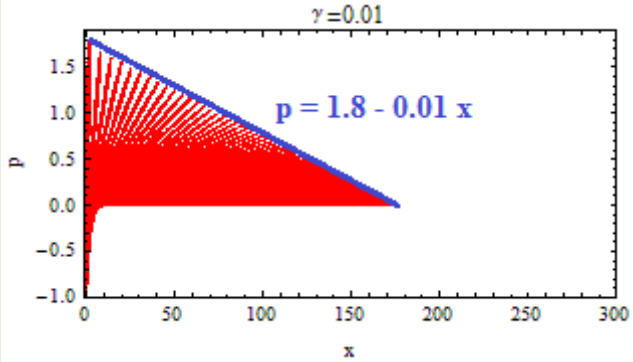
Para os mapas (a), (b) e (c) da figura 4.2.1, as trajetórias no espaço de fases, quando x torna-se grande, obedecem as equações 2.5.2.14, 2.5.2.17 e 2.5.2.18, sendo esta última uma combinação das duas anteriores e que pode escrita novamente:

$$p(x) = C - \gamma x \tag{4.2.1}$$

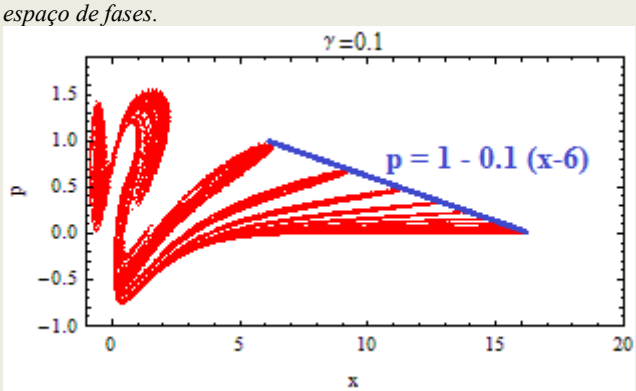
Por exemplo, na figura a seguir, é destacada a trajetória de maior *momentum* dos mapas (a), (b) e (c) da figura 4.2.1 para x grande. Tais trajetórias identificam as constantes C e γ da equação 4.2.1. Na figura a seguir, tais trajetórias e a equação 4.2.1 para as mesmas são inseridas em azul:



(a) - Mapa (a) da figura 4.2.1 com destaque em azul para uma trajetória para x grande e a respectiva equação da trajetória no espaço de fases.



(b) - Mapa (b) da figura 4.2.1 com destaque em azul para uma trajetória para x grande e a respectiva equação da trajetória no espaço de fases.



(c) - Mapa (c) da figura 4.2.1 com destaque em azul para uma trajetória para x grande e a respectiva equação da trajetória no espaço de fases.

Figura 4.2.2 - *Mapas das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré com variados valores para a dissipação: γ=0.006, γ=0.01 e γ=0.1, com destaque em azul para uma trajetória e sua respectiva equação no espaço de fases. As trajetórias em azul não são dadas na seção de Poincaré (são contínuas no espaço de fases).*

Note que as trajetórias em vermelho dos mapas da figura 4.2.1 são dadas na seção de Poincaré, porém as trajetórias em azul não.

Percebe-se através dos mapas da figura 4.2.1, que com o aumento do parâmetro de dissipação γ, é possível trazer a evolução do sistema para valores mais baixos de x e com isso, fica mais rápida e progressivamente viável a convergência para o atrator. Através do mapa (d) desta figura, percebe-se que o máximo valor de x na seção de Poincaré, durante a evolução do sistema é menor do que 5, ou seja, para γ=0.3, a evolução do sistema já pode ser facilmente determinada.

No restante do subcapítulo, será adotado o valor γ=0.3 para o parâmetro que controla a dissipação. Na figura a seguir, serão esboçadas as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré:

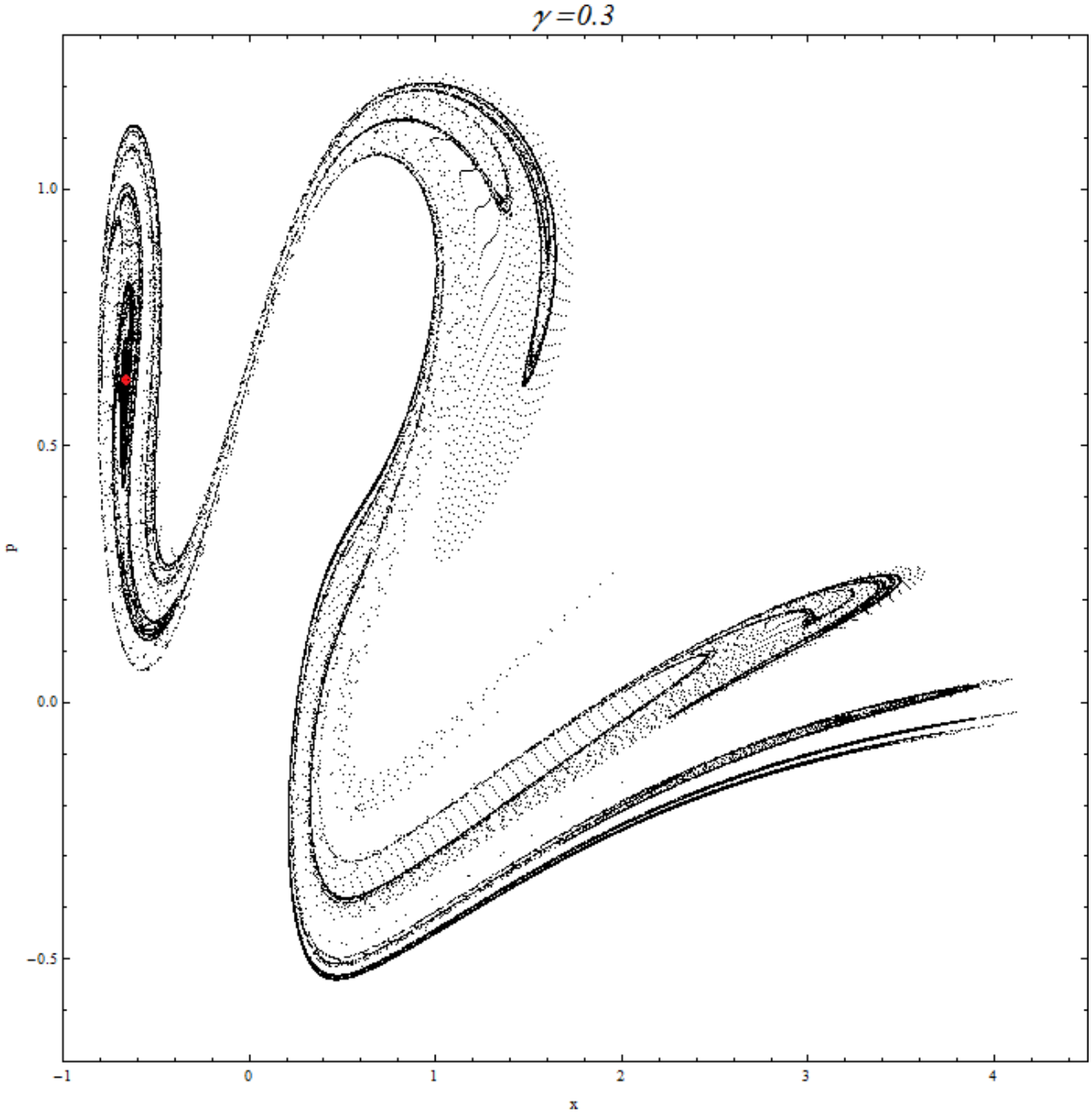


Figura 4.2.3 - *Evolução do sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 no espaço de fases da seção de Poincaré com* $\gamma = 0.3$. *Em vermelho está identificado o atrator para o respectivo valor do parâmetro de dissipação.*

Para um melhor acompanhamento da evolução do sistema no tempo, a figura seguinte mostrará tal evolução através de 6 "fotografias", tiradas em 6 valores diferentes para o tempo τ, evidenciando a convergência para o atrator. Nesta mesma figura, as curvas azuis representarão a curva separatriz da energia constante igual a zero, como referência:

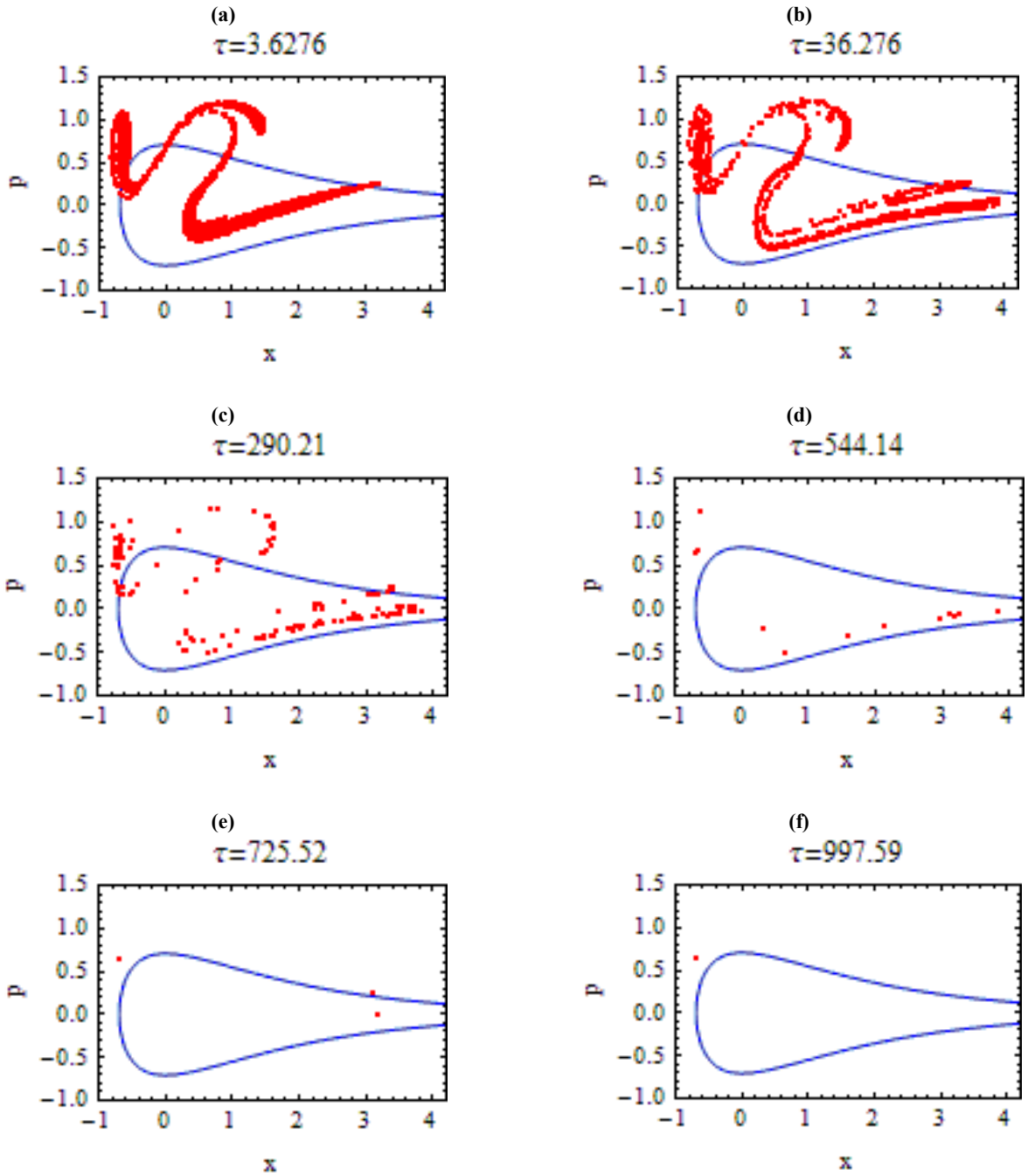


Figura 4.2.4 - *Estes mapas mostram uma sequência da evolução do sistema, fornecendo uma fotografia no espaço de fases para 6 instantes τ diferentes. Em azul está a separatriz, curva de energia constante E=0.*

Os mapas da figura 4.2.4 foram feitos com 2500 condições iniciais igualmente distribuídas para x entre {-1,1} e p entre {-1,1}, com γ=0.3. Em azul, está a curva de energia constante E=0 para uma melhor referência de onde está localizado o atrator. Temos que para γ=0.3, todo o sistema converge para o atrator em vermelho da figura 4.2.4 (f), cujas coordenadas são {x,p}={-0.662759 , 0.631581}. A energia calculada no atrator é 0.141377.

A força de dissipação adimensional na equação de movimento adimensional 2.2.5.1 tem a forma $F = -\gamma\dot{x}$. Para γ=0.3, na região onde a partícula fica confinada, o valor máximo de p (ou de $\dot{x}$) observado nas trajetórias no espaço de fases é aproximadamente 1.2, de maneira que o módulo da

força de dissipação torna-se no máximo $F = 0.36$. De acordo com a figura 2.4.1.3, este é um valor que ainda é relativamente baixo ao ser comparado com o valor das outras forças envolvidas (derivadas dos potenciais de dipolo e de Morse) na região onde a partícula encontra-se confinada (x entre -1 e 0). No atrator, o módulo da força de dissipação é: $F = 0.19$, enquanto que a força devido ao dipolo varia (no tempo) entre $-2.2 < F_{dipolo} < 2.2$, embora seja sempre zero na seção de Poincaré, e a força devido ao potencial de Morse no atrator fica: $F_{Morse} = 1.8$.

Aqui foi atingido o objetivo principal do estudo: o sistema foi confinado no espaço de fases em um atrator pontual com energia maior do que zero.

O atrator pontual - para o parâmetro de dissipação γ=0.3 e os outros parâmetros dados na tabela 2.3.1 - localizado em {x,p}={-0.662759 , 0.631581}, mostrou-se ser o único atrator do sistema, de maneira que este estudo conjectura que o confinamento do sistema no mesmo deve ser independente das condições iniciais.

A figura a seguir mostra na densidade de cores o tempo mínimo τ que o sistema demora para evoluir até o único atrator do sistema, localizado em {x,p}={-0.662759 , 0.631581}, a partir das respectivas condições iniciais do espaço de fases:

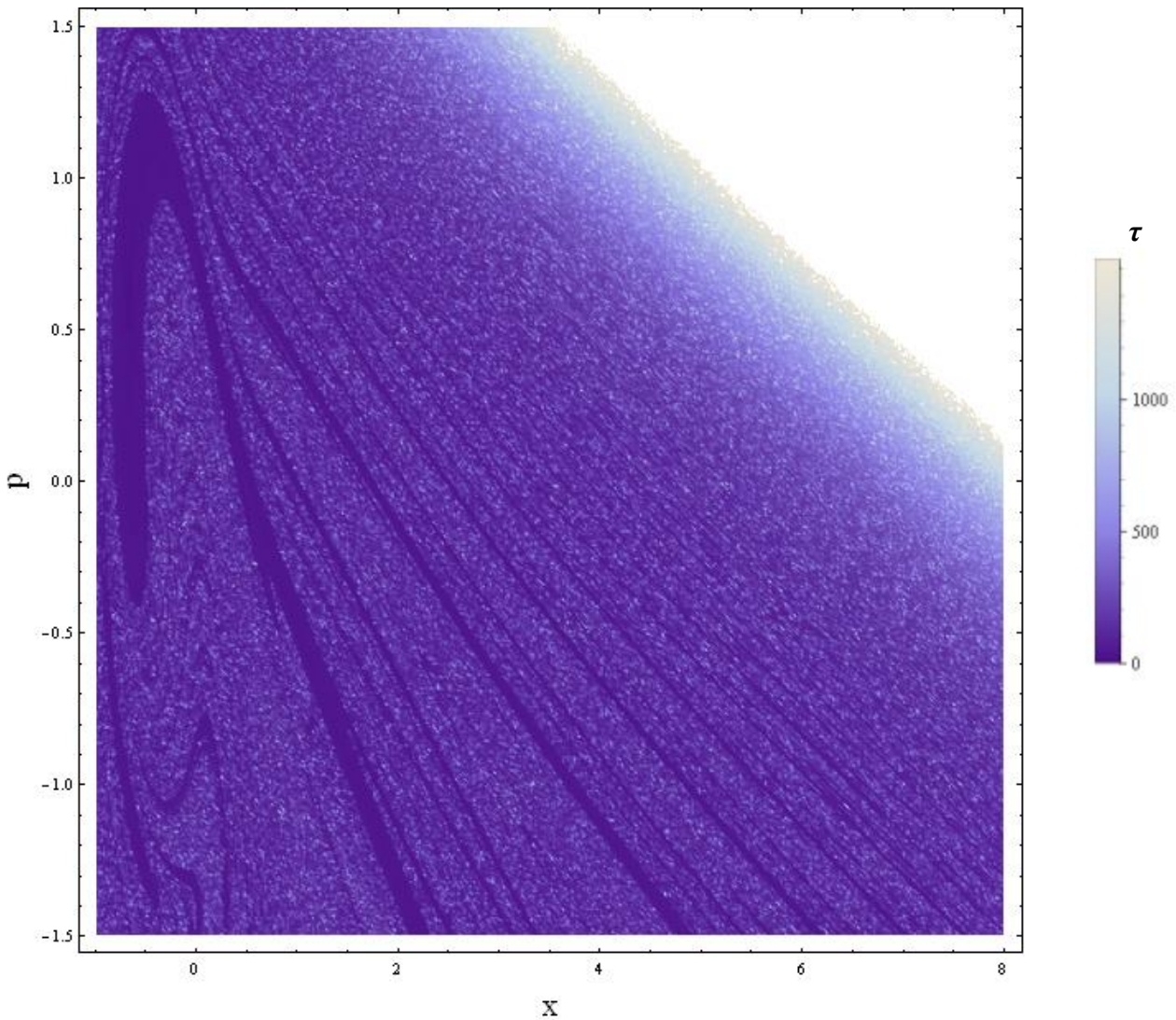


Figura 4.2.5 – *O gradiente de cores mostra o tempo mínimo de evolução do sistema até o único atrator do mesmo, para γ=0.3, em função das condições iniciais no espaço de fases.*

4.3 - Variação dos Parâmetros

O objetivo principal do estudo foi atingido sob os valores dos parâmetros assumidos na tabela 2.3.1 e o valor do parâmetro de dissipação assumido no subcapítulo 4.2. São eles:

ξ=1	η=1	x_e=1	ε_0=2.5	$\omega=\sqrt{3}$	γ=0.3

Tabela 4.3.1 - *Valores dos parâmetros de controle utilizados para alcançar o objetivo principal.*

Uma pergunta pertinente que poderia surgir naturalmente é: seria possível atingir os objetivos do estudo utilizando valores para os parâmetros de controle diferentes destes acima?

A resposta é sim. Para elucidar esta resposta, será feita uma varredura nos parâmetros e o comportamento do sistema será investigado. Infelizmente, não é fácil a visualização dos resultados de todos os parâmetros sendo alterados simultaneamente, por isso os mesmos serão variados um por vez, começando com a variação do parâmetro de dissipação.

Mantendo fixos todos os parâmetros nos valores da tabela 4.3.1, exceto um, e fazendo este variar, será observado que a evolução do sistema segue determinados padrões no diagrama da posição, do *momentum* ou da energia em função do parâmetro que está sendo variado.

Será possível identificar um conjunto amplo na escolha da localização do atrator (e do sistema) no espaço de fases através de uma escolha conveniente do parâmetro em questão.

Serão expostos os diagramas da energia em função do parâmetro, no intuito de mostrar os diferentes caminhos possíveis que também levariam ao objetivo principal deste estudo.

Iniciemos com o parâmetro de controle γ, que controla a dissipação do sistema:

4.3.1 - *Variação do Parâmetro de Controle γ*

γ é um parâmetro de controle relacionado à dissipação nas equações de movimento adimensionais. Este parâmetro de controle é diretamente proporcional ao parâmetro que controla a dissipação nas equações de movimento originais, γ_1, de acordo com a transformação definida na equação 2.2.1.6:

$$\gamma = \frac{\gamma_1}{M\,\Omega_0} \qquad (4.3.1.1)$$

Exceto quando especificado o contrário, os diagramas da variação do parâmetro de controle γ desta seção serão feitos com 1001 passos no parâmetro, com 28 condições iniciais para cada um desses valores do parâmetro de dissipação entre $-0.9 < \mathrm{x} < 1.1$ e $-0.5 < p < 1.2$, integrando até $\tau = 9976$ e coletando-se apenas os últimos 2 cruzamentos das trajetórias com a seção de Poincaré. Desta maneira, serão montados os diagramas que mostram as variáveis x, p e também a energia em função do parâmetro de controle.

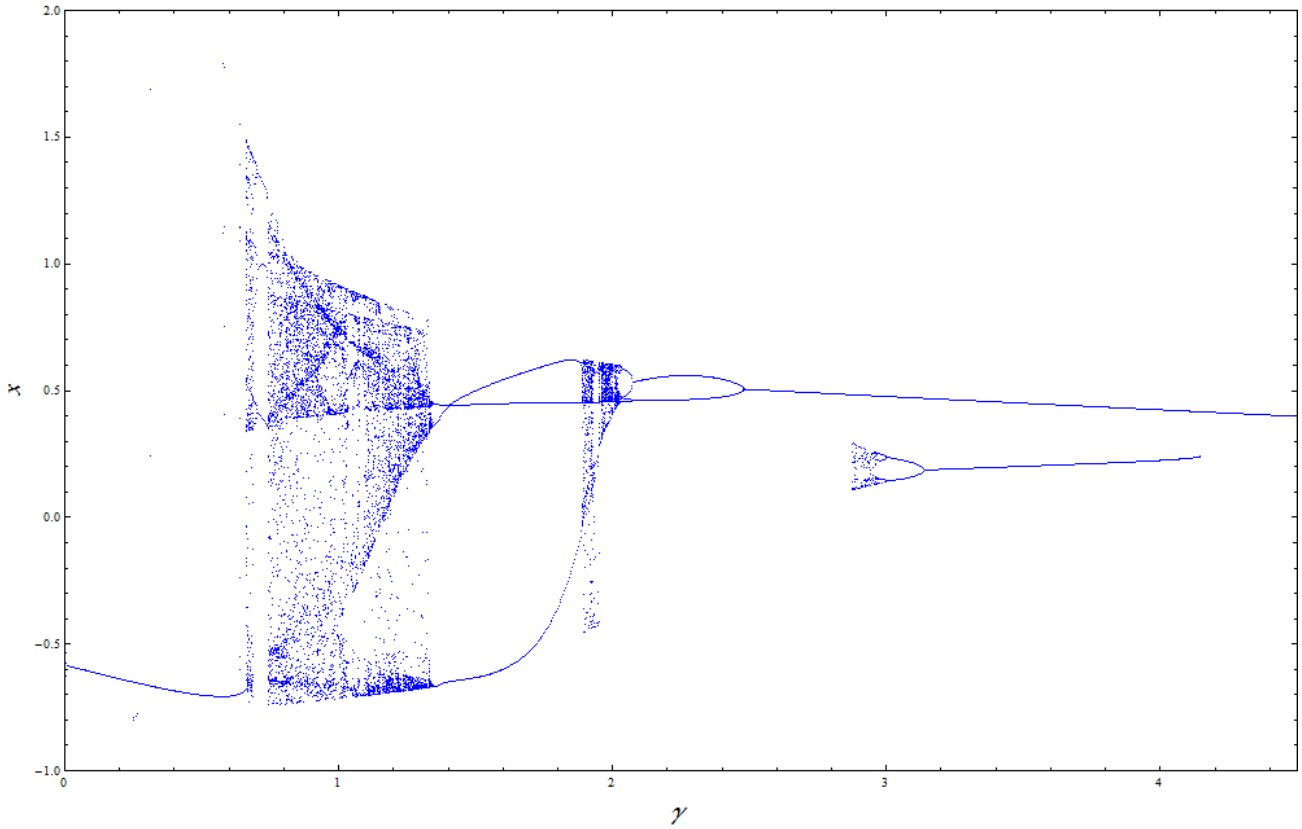


Figura 4.3.1.1 – *Diagrama da posição x em função do parâmetro de dissipação γ.*

O gráfico da figura 4.3.1.1 mostra como fica a posição x do sistema em função do parâmetro de dissipação γ.

Observa-se que este diagrama revela a rota para o caos via duplicação do período quando da diminuição do parâmetro γ. Existem várias janelas de trajetórias periódicas intercaladas por bandas (intervalos do parâmetro) cujas trajetórias são caóticas. Nota-se no diagrama que para $0.05 < \gamma < 0.65$, o único atrator para o sistema é do tipo periódico de período 1 (pontual). Conforme altera-se o parâmetro, observam-se janelas de periodicidade entre faixas de caos, isto é, o sistema alterna entre atrator caótico e atratores periódicos. Por exemplo, para os valores aproximados de $0.69 < \gamma < 0.74$, há uma janela periódica. Esta janela possui período 3 para $\gamma \cong 7.4$, sendo que este período aumenta conforme γ diminui, até atingir o caos novamente em $\gamma \cong 0.69$. Há outra janela bastante larga de período 3, para $1.4 < \gamma < 1.8$, que segue a mesma rota para o caos quando γ diminui abaixo de 1.4.

Devido ao problema do tempo de retorno, conforme o valor do parâmetro de dissipação aproxima-se de zero, a evolução do sistema fica cada vez mais difícil de ser calculada, até ficar impossível. Isto significa que nenhum diagrama desta seção (4.3.1) possui resolução suficiente para que haja análise em tal aproximação, ou seja, através dos diagramas desta seção não é possível analisar o comportamento do sistema no limite $\gamma \to 0$.

Controlando o valor da dissipação, é possível controlar a posição do sistema. Em uma situação de experiência molecular, se for possível controlar o parâmetro de dissipação, por exemplo, controlando a pressão do gás sob o qual a molécula se encontra, então controla-se também a posição

em função do parâmetro de dissipação, de acordo com o diagrama da figura 4.3.1.1. Este mesmo tipo de controle vale também para a variável *momentum*, como mostra o diagrama da seguir:

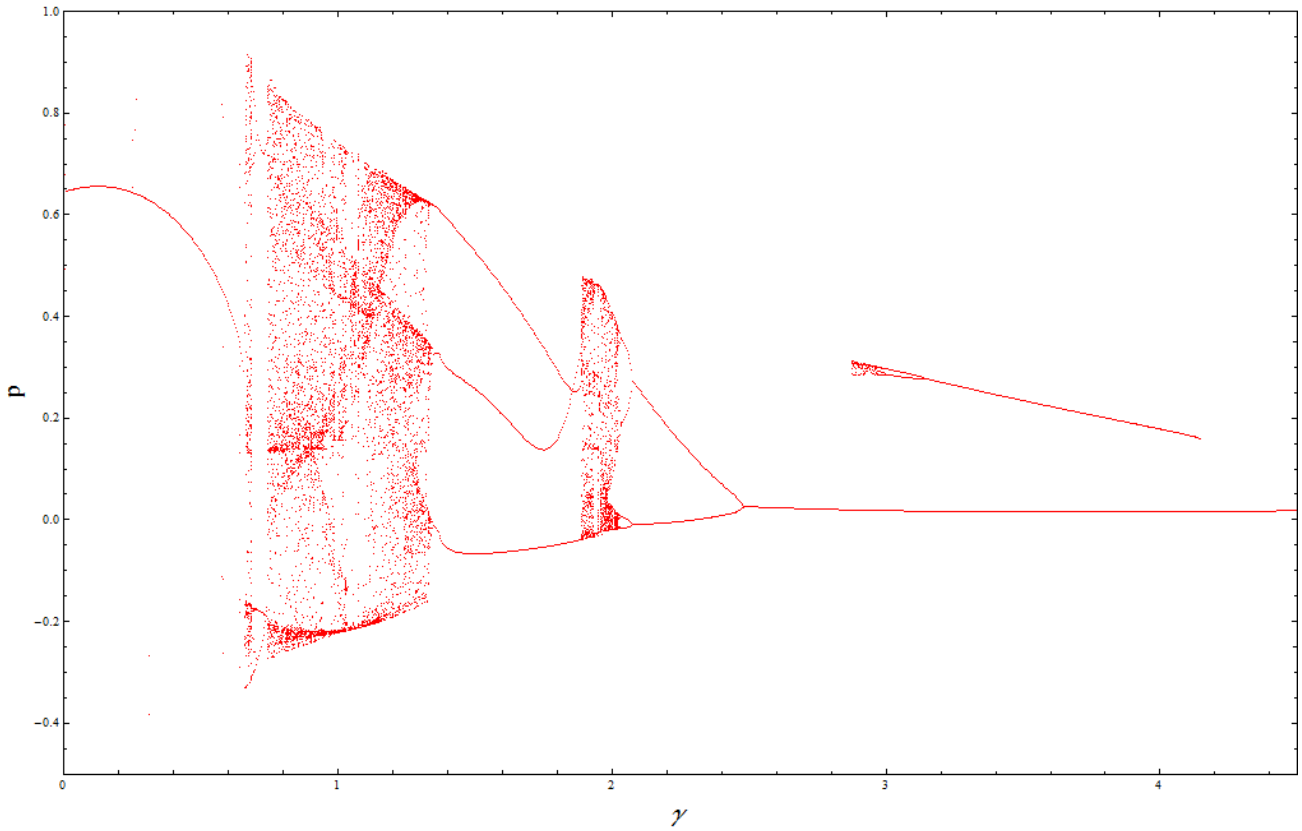


Figura 4.3.1.2 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro de dissipação γ.*

No diagrama da figura 4.3.1.2, está o *momentum* do sistema, como definido na equação 2.2.5.2, em função do parâmetro de controle γ. Este diagrama não somente possui rotas de caos via dupliação do período e janelas de periodicidade intercaladas por bandas de caos, como todas essas janelas e bandas estão exatamente localizadas para os mesmo valores do parâmetro γ com relação as do diagrama para x na figura 4.3.1.1, como exposto no diagrama a seguir, que mistura ambos os diagramas para uma melhor visualização da sincronia dessas janelas:

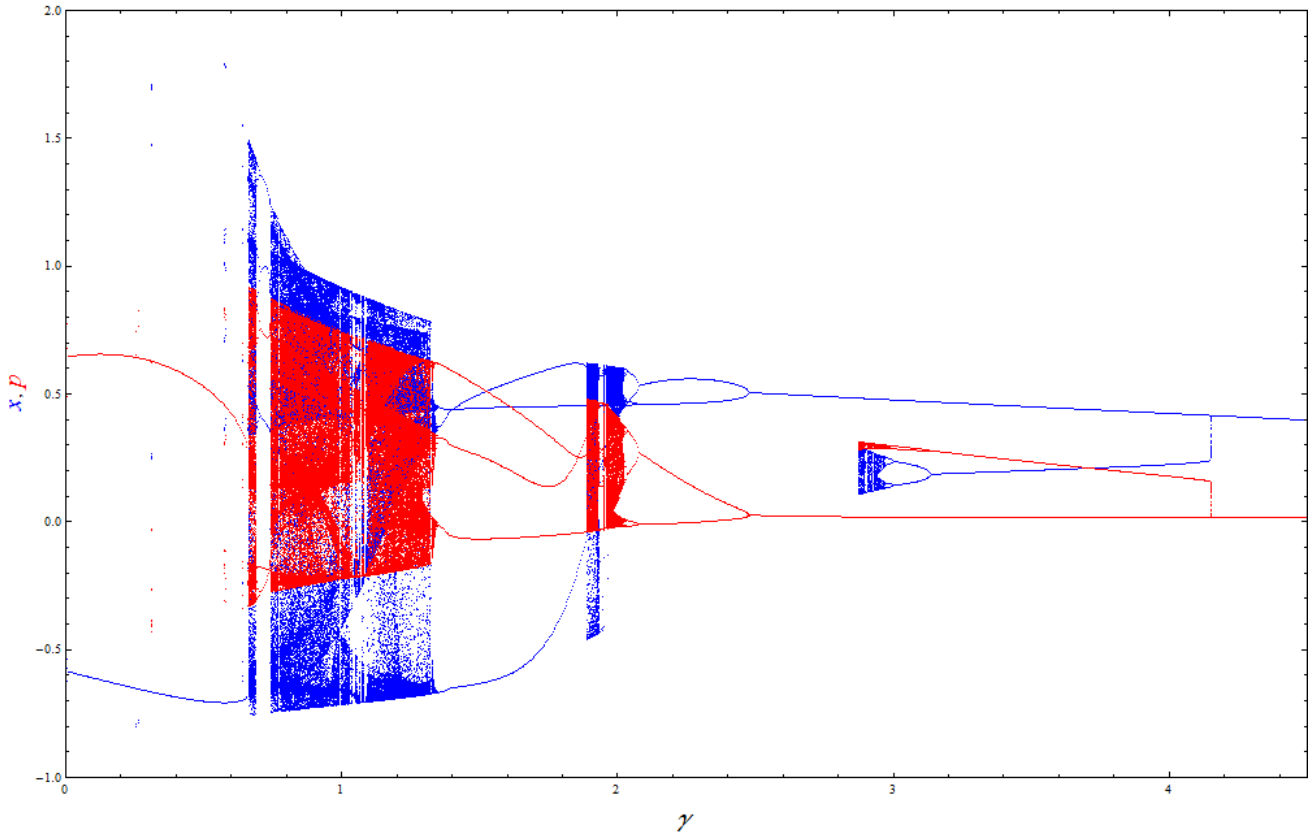


Figura 4.3.1.3 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro de dissipação γ.*

O diagrama acima é propositalmente mais denso do que os diagramas das figuras 4.3.1.1 e 4.3.1.2, porque foi realizado com maior número de coletas: os 26 últimos cruzamentos das trajetórias com as seções de Poincaré ao invés de apenas 2, como feito nos anteriores.

No início deste subcapítulo, fizemos a afirmação de que o objetivo deste estudo poderia ser alcançado também para outros valores dos parâmetros de controle. Relembrando, o objetivo era aprisionar uma partícula com energia tal que a mesma seria dissociada caso estivesse submetida somente ao potencial de Morse - como uma molécula diatômica é encontrada naturalmente. Pois bem, isso significa que a mesma deveria estar confinada e com energia maior do que zero, pois já vimos que o zero do potencial de Morse divide os tipos de movimento entre confinamento (oscilação) e dissociação (partícula livre).

A energia do sistema (equação 2.6.1) é uma função de x e p. Baseado nos valores de x e p dos diagramas das figuras 4.3.1.1 e 4.3.1.2, é possível construir o diagrama da energia pelo parâmetro de dissociação, como exposto na próxima figura:

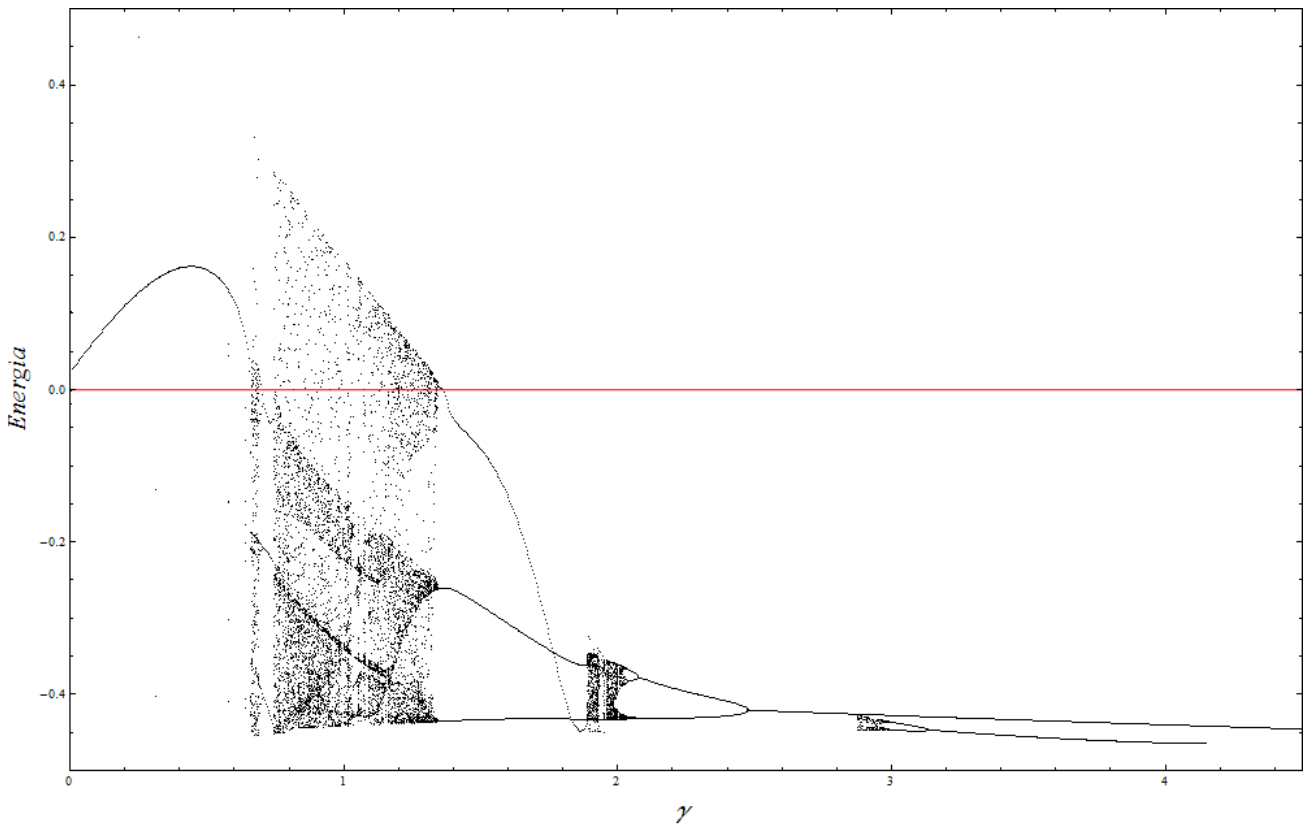


Figura 4.3.1.4 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro de dissipação e em vermelho a separatriz da energia.*

Observa-se dessa figura que o objetivo poderia ter sido alcançado utilizando qualquer valor de γ que possua correspondente energético acima da linha vermelha de separatriz da energia. Por exemplo, é possível escolher qualquer valor para o parâmetro γ entre 0.1 e 0.6, com exceção de algumas bandas bastante estreitas, que o sistema será conduzido à situação de confinamento e necessariamente possuirá energia maior do que zero. Para uma região caótica ou regular periódica, cuja possibilidade de energia esteja acima e abaixo de zero, então o objetivo seria parcialmente alcançado, pois embora houvesse o confinamento, a energia do sistema não seria necessariamente maior do que zero, sendo que neste caso, haveria uma probabilidade (maior do que zero e menor do que um) de o sistema ser encontrado com energia positiva.

Para $0.05 < \gamma < 0.45$, o aumento da dissipação implica em aumento para a energia do sistema. Se for calculada a energia média do sistema, haverá o mesmo aumento da energia com o aumento da dissipação, afinal, se o sistema sempre converge para um único atrator, então a energia naquele atrator é a energia média do sistema. Tal aumento é explicado pelo deslocamento do atrator, que se move para uma zona de maior energia no espaço de fases da seção de Poincaré, conforme o parâmetro é aumentado no intervalo citado.

A figura seguinte mostra como o atrator se move no espaço de fases com relação às curvas de energia constante:

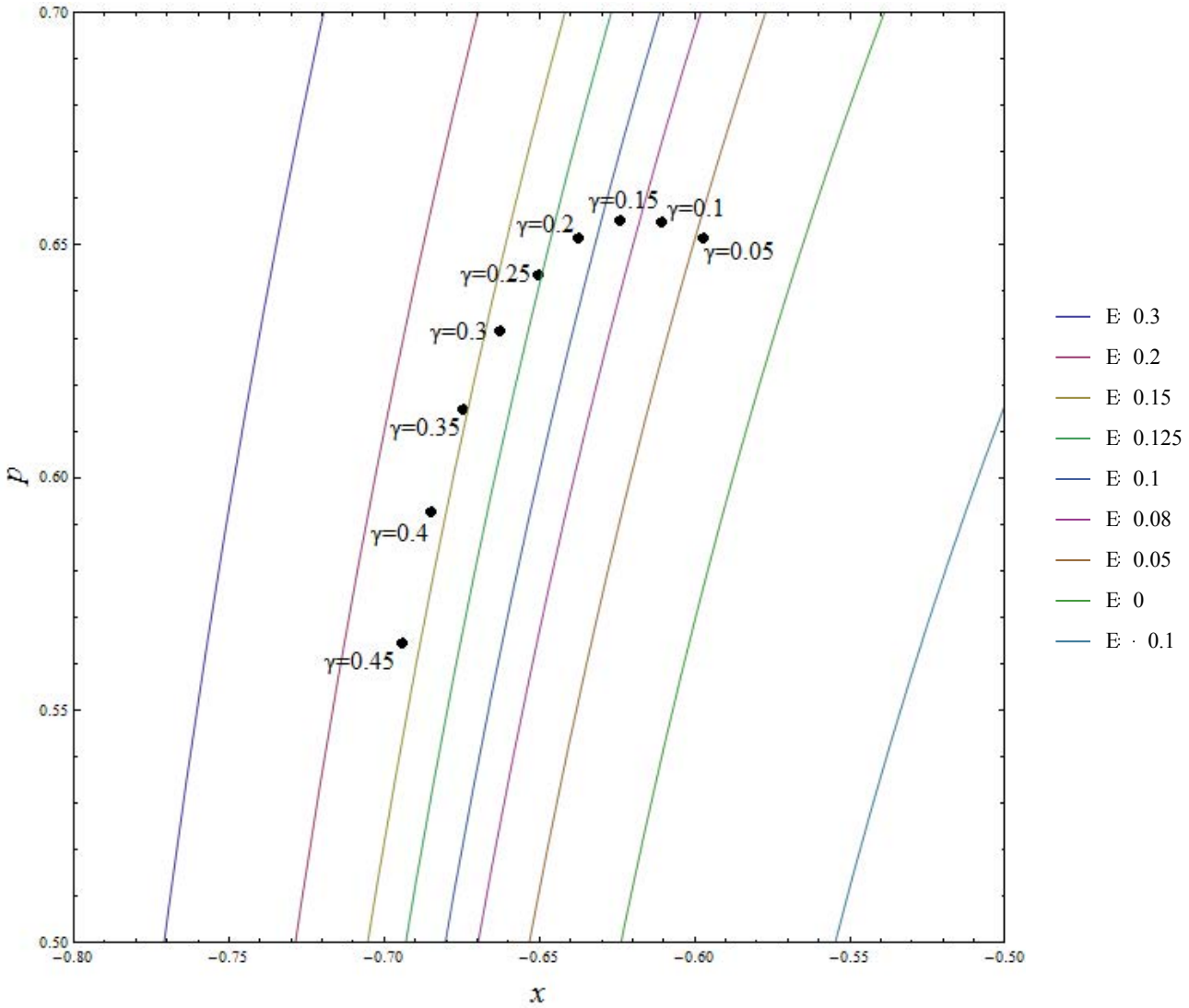


Figura 4.3.1.5 - *Diagrama que localiza os atratores no espaço de fases da seção de Poincaré, para diversos valores de γ, com relação às diferentes curvas coloridas de energia E constante.*

Pela figura 4.3.1.5, é possível observar conforme o parâmetro γ é alterado como o atrator se move no espaço de fases e a relação do mesmo com sua respectiva faixa de energia.

Para valores muito baixos do parâmetro de dissipação, é difícil evoluir o sistema para condições iniciais relativamente longe dos atratores, pois a evolução do sistema encontra o obstáculo do tempo de retorno, de maneira que a integração do sistema só pode ser realizada através de um conjunto restrito de condições iniciais, que em geral devem ser tão próximas dos atratores quanto menor é o valor do parâmetro de dissipação γ. O diagrama da figura 4.3.1.5 possui um custo computacional bastante alto, pois o tempo para que o sistema seja conduzido até o atrator do respectivo valor de γ, durante a sua evolução, é bastante alto.

Por outro lado, para valores maiores de γ nos quais o tempo de retorno não é demasiadamente grande, o sistema pode ser evoluído a partir de qualquer condição inicial em uma região bastante ampla.

A situação na qual todas as condições iniciais conduzem o sistema para um único atrator parece ser a mais frequente nos diagramas desta seção, pois parece acontecer para a maior parte dos valores do parâmetro γ. Quando isso acontece, então o sistema independe das condições iniciais.

Nos diagramas desta seção, para a maior parte dos valores do parâmetro γ, não foi notada diferença quando adicionado um maior ou menor número de condições iniciais ao sistema ou quando a região de condição inicial foi afastada com relação à região utilizada para estes diagramas.

Por exemplo, observe os diagramas das duas próximas figuras, a seguir:

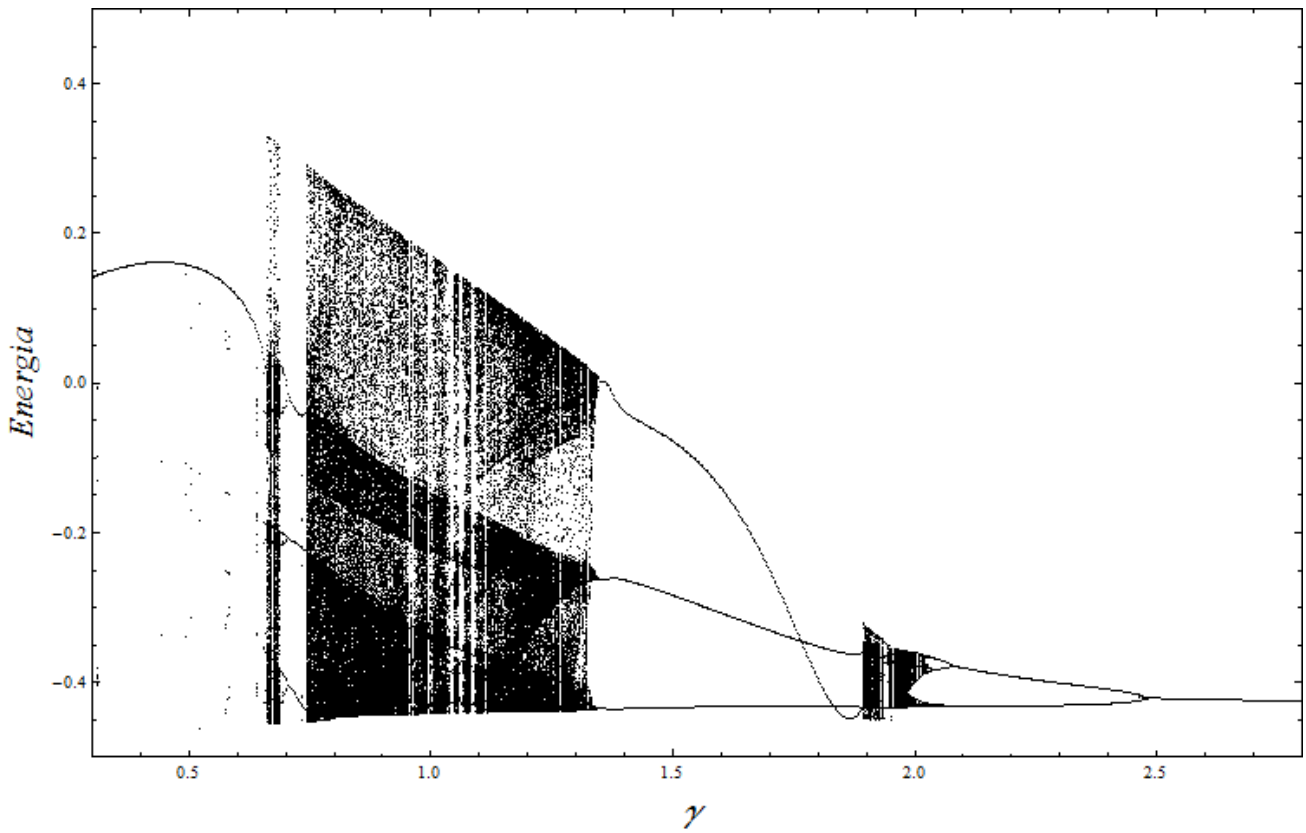


Figura 4.3.1.6 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro de dissipação para* 576 condições iniciais entre $\{-\mathbf{0.9} < \boldsymbol{x} < \mathbf{1.1}\}$ e $\{-\mathbf{0.5} < \boldsymbol{p} < \mathbf{1.2}\}$ *para cada uma das 1001 divisões em γ.*

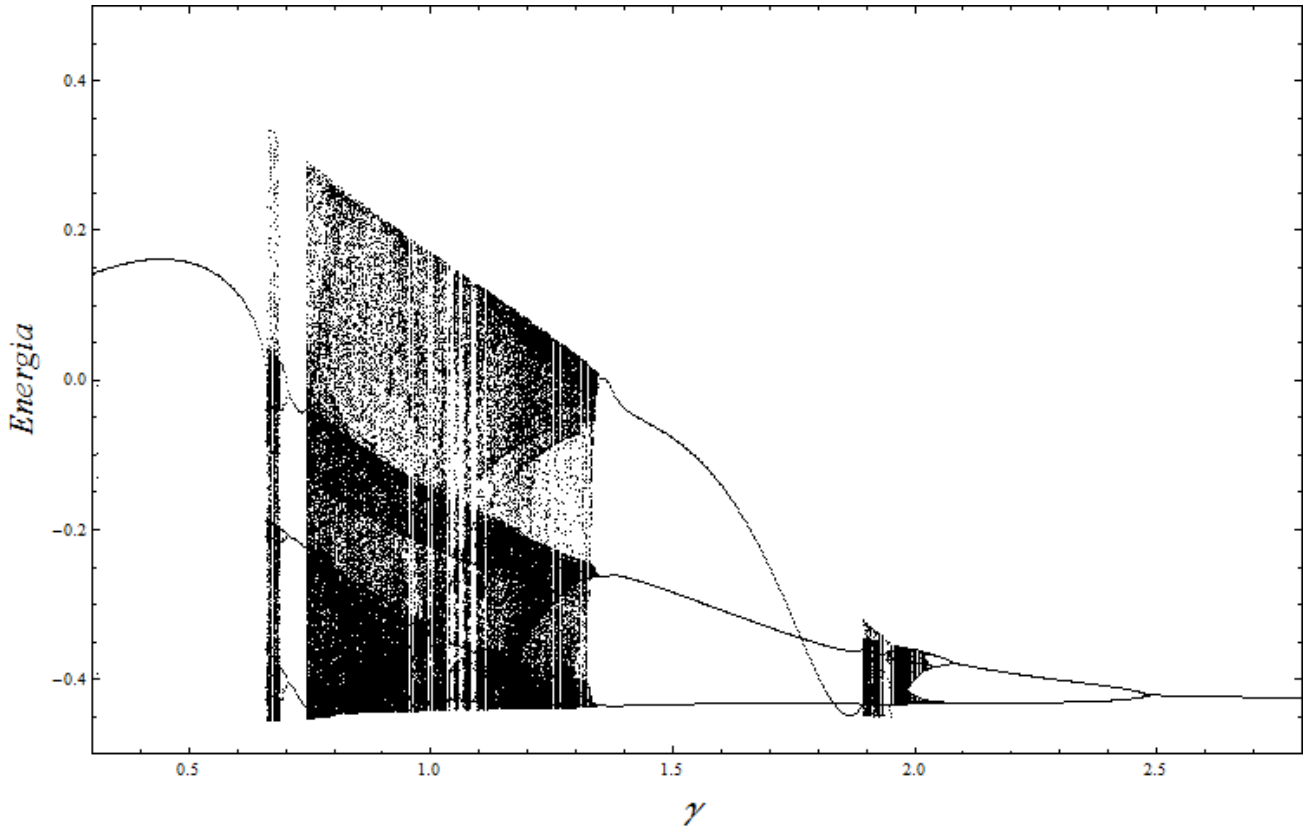


Figura 4.3.1.7 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro de dissipação para apenas uma condição inicial* $\{\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}\} = \{\mathbf{0}, \mathbf{0}\}$ *(energia inicial = -0.5) para cada uma das 1001 divisões em γ.*

Enquanto os diagramas anteriores deste subcapítulo foram produzidos a partir de 28 condições iniciais para cada uma das 1001 divisões em γ, o diagrama da figura 4.3.1.6 foi realizado com 576 condições iniciais entre $\{-0.9 < x < 1.1\}$ e $\{-0.5 < p < 1.2\}$ e o diagrama da figura 4.3.1.7 foi realizado com apenas uma condição inicial: $\{x, p\} = \{0,0\}$. A similaridade entre os mesmos induz à ideia de que, dentro dessa faixa para o parâmetro γ, o caso mais comum é o de o sistema ser conduzido a apenas um atrator, sendo o mesmo regular ou caótico. Quando isto acontece, o sistema independe das condições iniciais, de maneira que conjectura-se que na maior parte dos valores de γ, há independência das condições iniciais.

As trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré deste sistema sobrepostas para todos os valores de γ entre $\{0 < \gamma < 4.5\}$, fica:

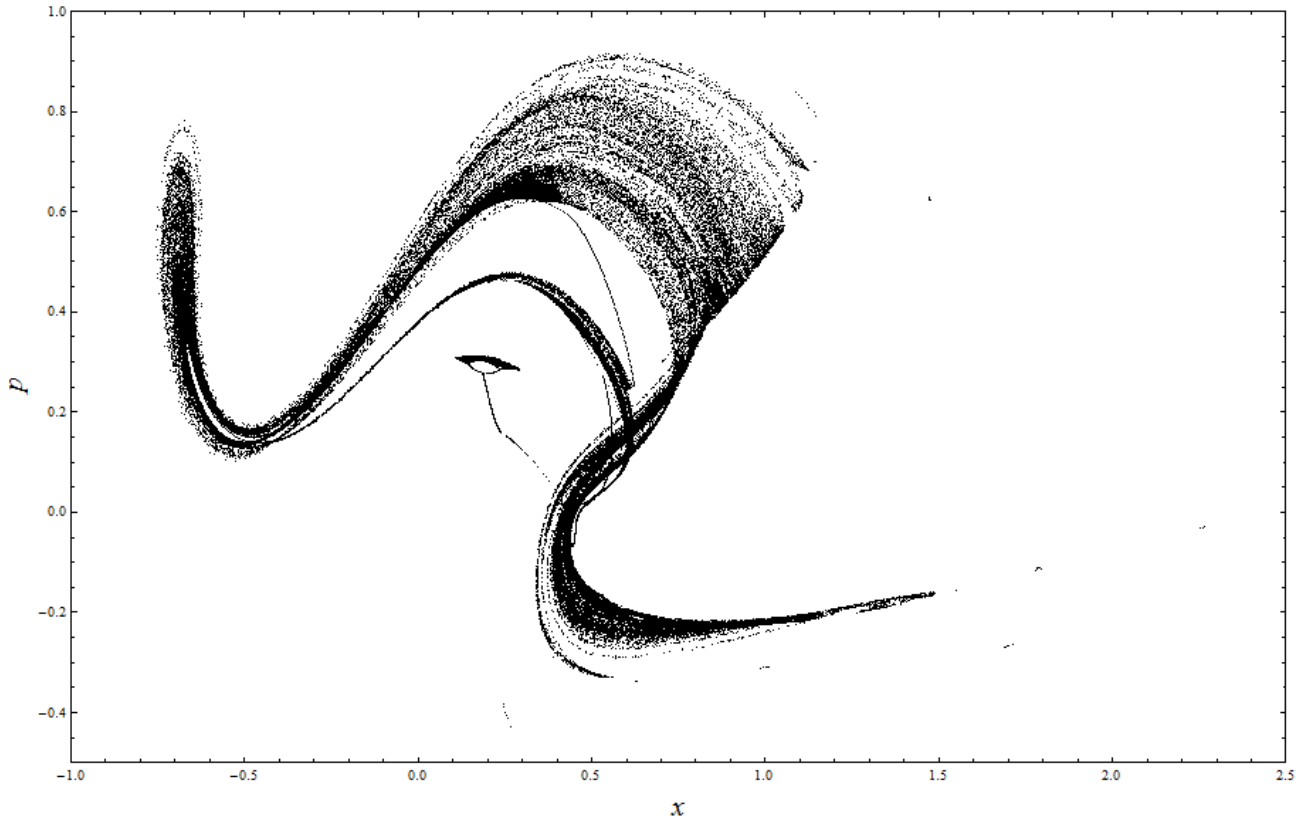


Figura 4.3.1.8 - *Diagrama das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de γ entre 0 e 4.5.*

Pode ser dada uma aproximação em uma região de duplicação de períodos neste diagrama das trajetórias no espaço de fases sobrepostas com a variação de γ, que coincidentemente ficou separada do restante das trajetórias por possuírem valores específicos de x e p que só ocorrem em uma janela particular do parâmetro γ:

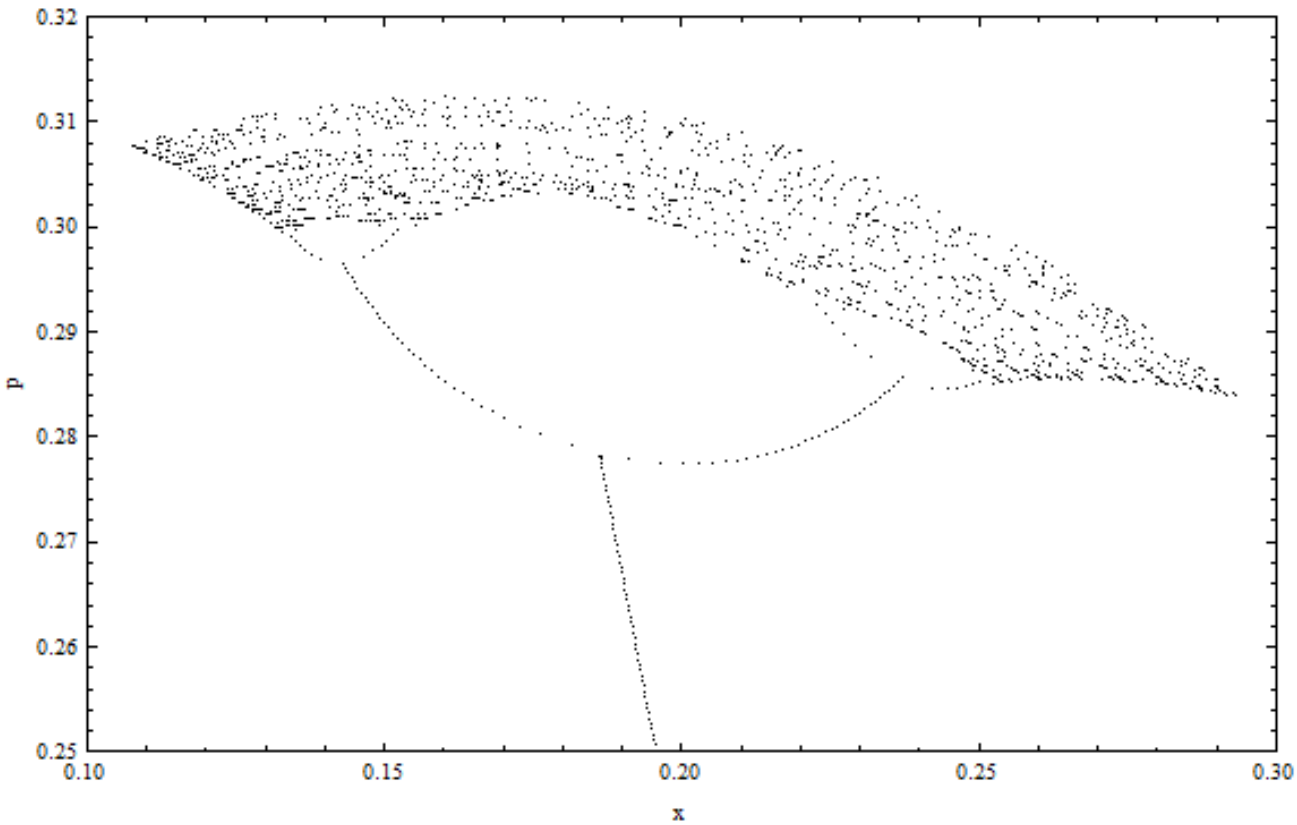


Figura 4.3.1.9 - *diagrama das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de γ entre 0 e 4.5 com aproximação na região de interesse.*

A região de duplicação da figura 4.3.1.9 é correspondente à variação do parâmetro γ na janela entre 2.88 e 3.36. Esta duplicação de períodos pôde ser visível no espaço de fases porque as duplicações ocorrem simultaneamente para x e para p, em função dos valores do parâmetro γ.

Na próxima figura, serão expostas as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré para um único valor do parâmetro γ, no caso $\gamma = 1$, que leva o sistema a uma região de caos:

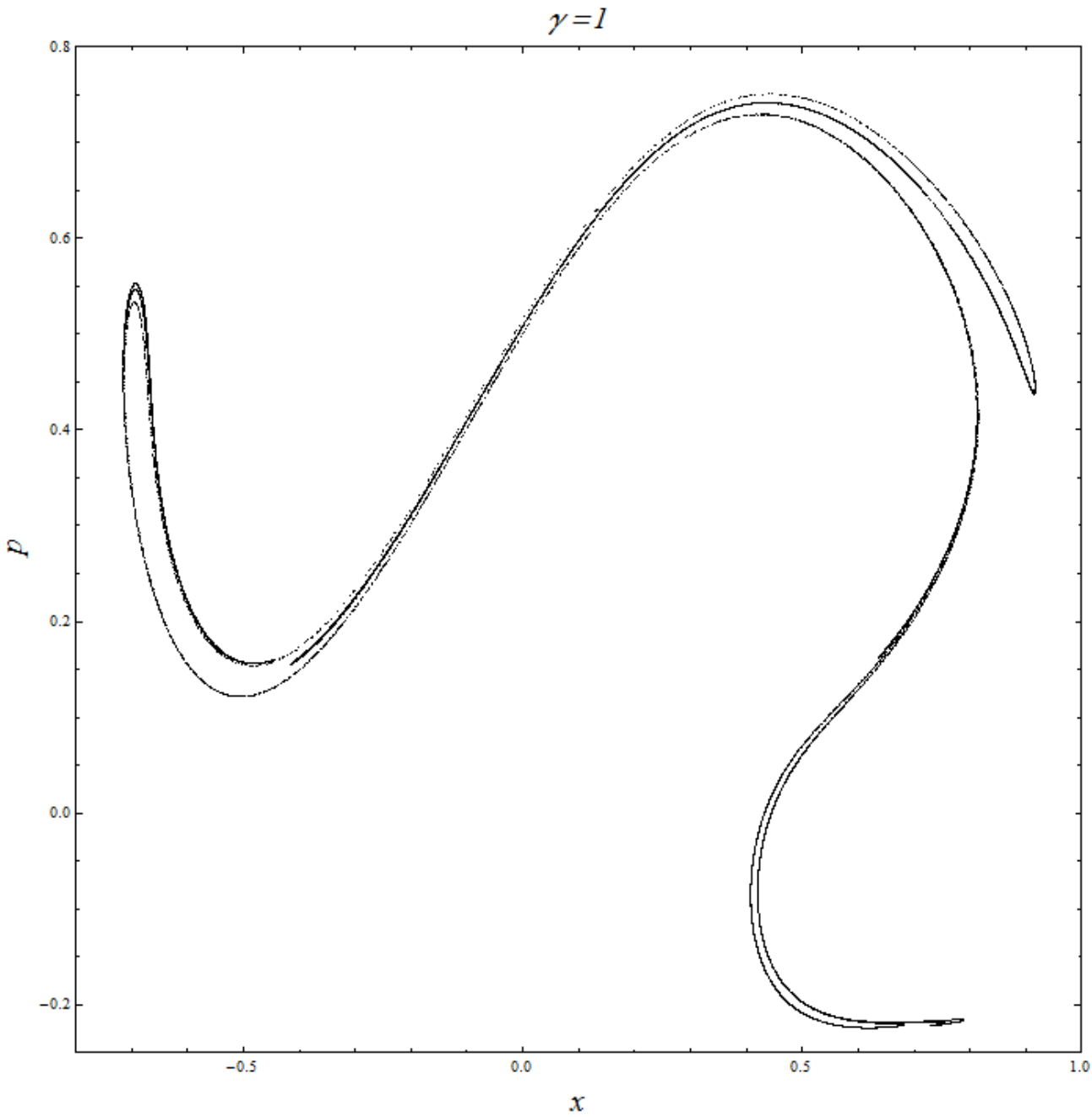


Figura 4.3.1.10 - *Mapa das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré para γ=1.*

Qualquer partícula sob os parâmetros definidos na tabela 2.3.1 e com $\gamma = 1$, deverá obrigatoriamente oscilar de maneira caótica em toda essa área preta da figura acima, limitada, no espaço de fases da seção de Poincaré.

4.3.2 - *Variação do Parâmetro de Controle* ε_0

ϵ_0 é um parâmetro de controle nas equações de movimento adimensionais, que é diretamente proporcional ao parâmetro que controla a amplitude do campo elétrico nas equações originais, de acordo com a equação 2.2.1.8:

$$\epsilon_0 = \frac{\epsilon_1 A}{2\,\alpha\, D} \qquad (4.3.2.1)$$

A análise nesta seção será análoga à análise da seção anterior, de maneira que algumas repetições serão omitidas.

A figura a seguir mostra como se comporta a posição *x* do sistema com relação ao parâmetro ϵ_0:

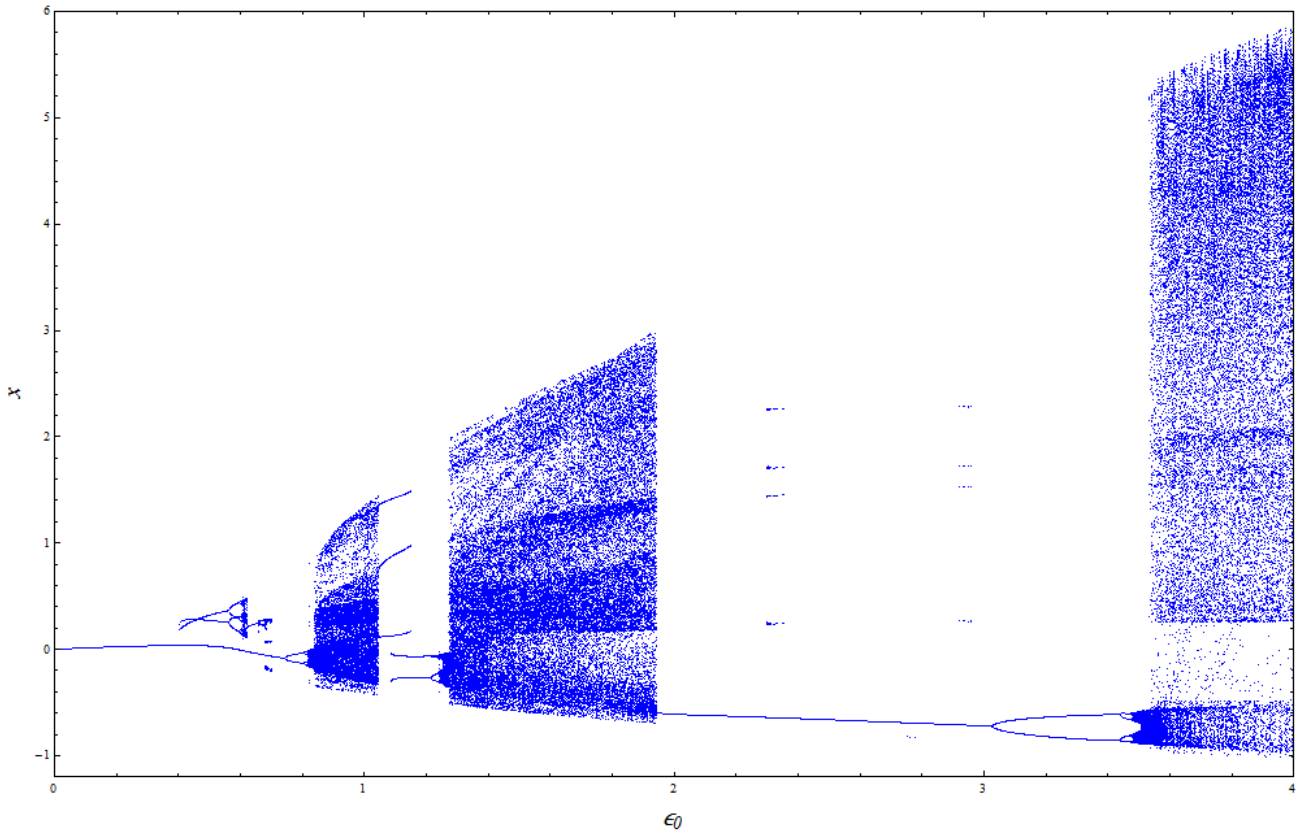


Figura 4.3.2.1 - *Diagrama da posição x em função do parâmetro* ϵ_0.

Assim como o diagrama análogo da seção anterior (figura 4.3.1.1), este diagrama revela janelas de periodicidade intercaladas por bandas de caos. O caos é atingido via duplicação do período, conforme o parâmetro ϵ_0, que controla a amplitude do campo, é aumentado.

A figura a seguir mostra como se comporta o *momentum p* do sistema com relação ao parâmetro ϵ_0:

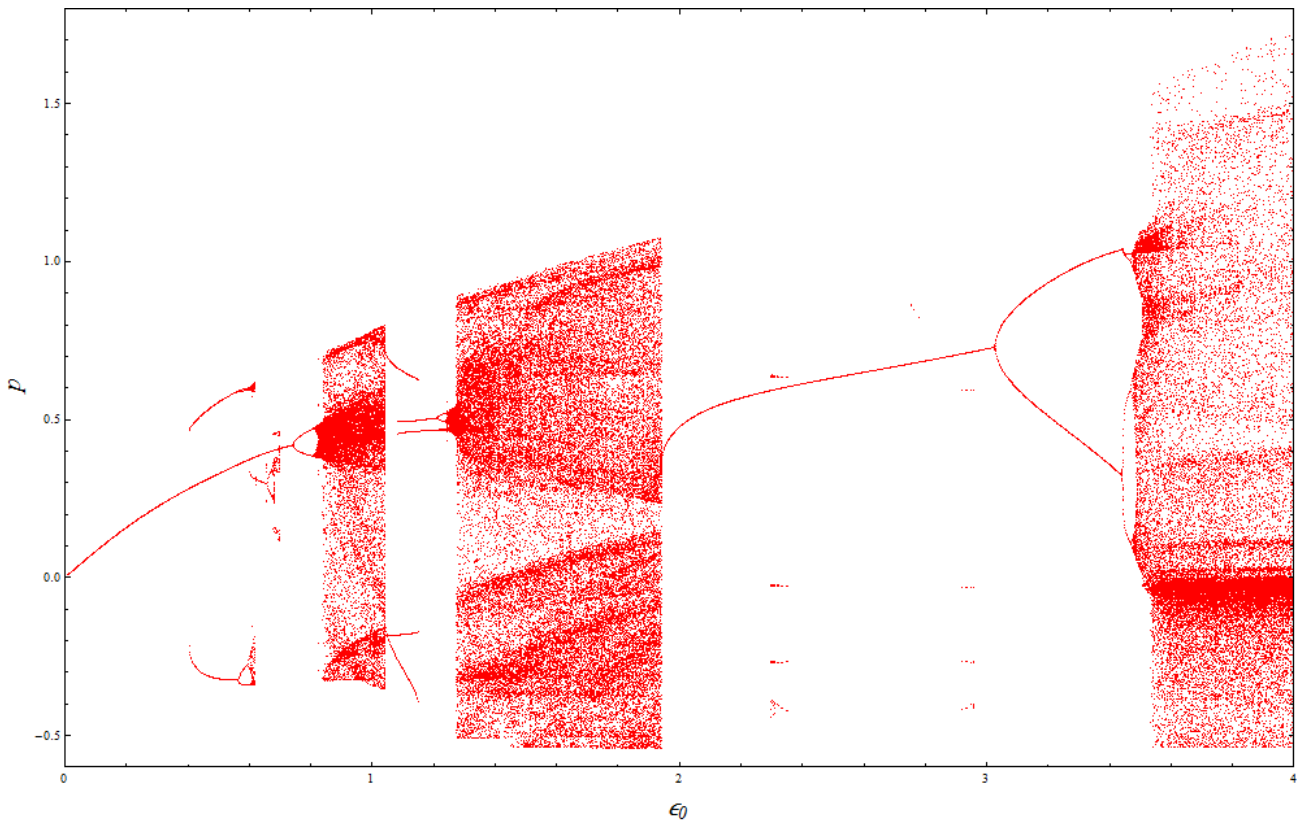


Figura 4.3.2.2 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro* ϵ_0.

Assim como no diagrama da figura 4.3.2.1, a rota para o caos é via duplicação de períodos, pois exatamente as mesmas janelas de periodicidade e bandas de caos são observadas no diagrama da figura 4.3.2.2 com relação ao diagrama da figura 4.3.2.1, como exposto na figura a seguir:

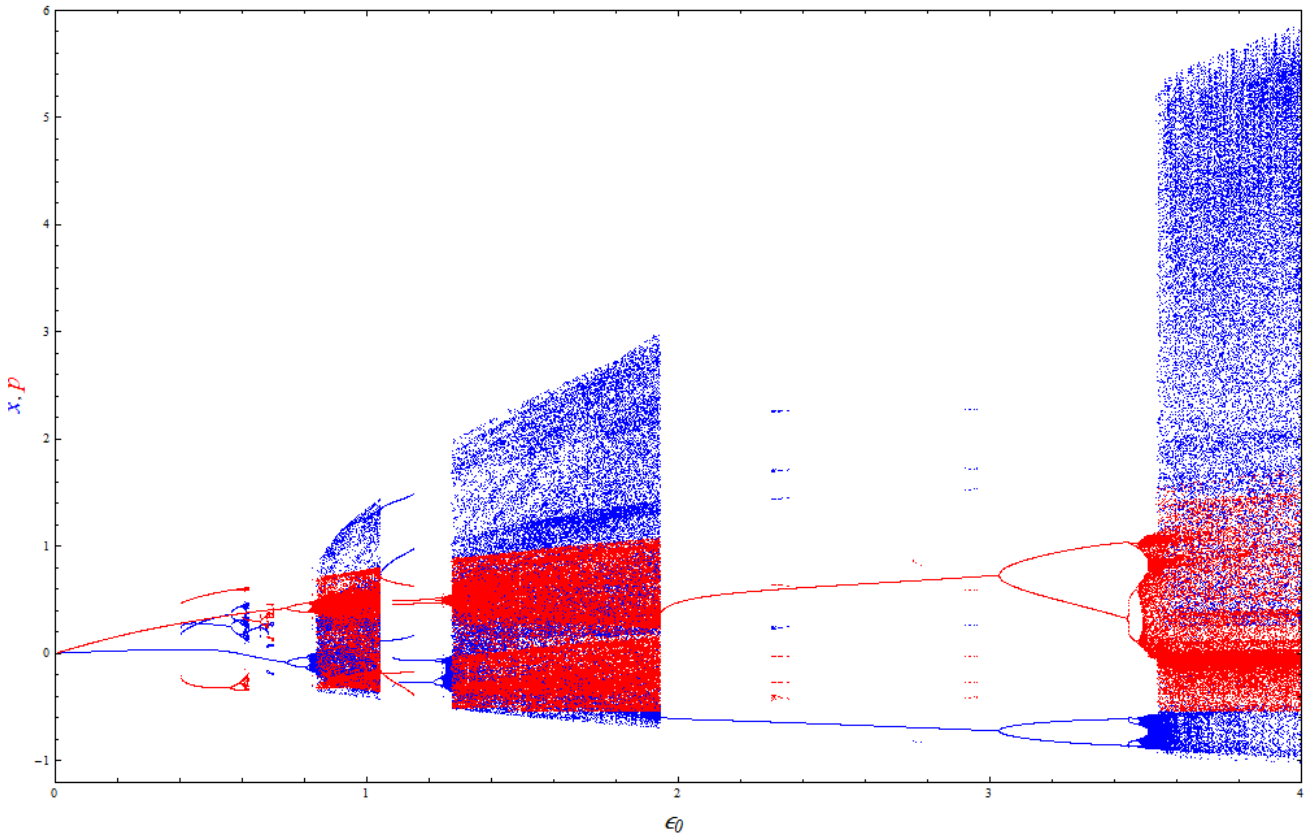


Figura 4.3.2.3 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro de amplitude do campo elétrico* ϵ_0.

A figura a seguir mostra como fica a energia do sistema em função do parâmetro que controla a amplitude do campo elétrico ϵ_0:

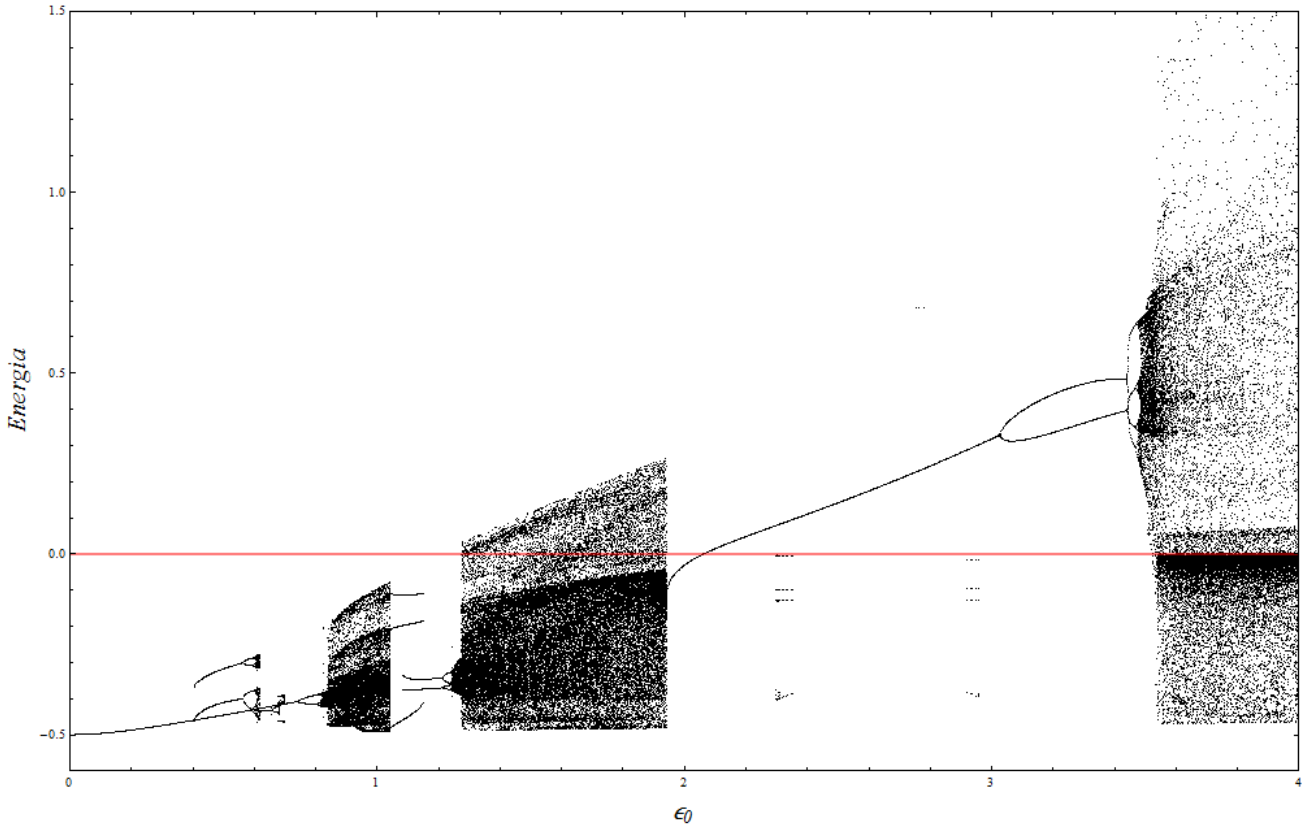


Figura 4.3.2.4 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro ϵ_0 e em vermelho a separatriz da energia.*

Neste estudo, o objetivo foi atingido utilizando o valor do parâmetro $\epsilon_0 = 2.5$. Porém, observe no diagrama da figura 4.3.2.4, que há uma grande janela periódica entre $\{2.07 < \epsilon_0 < 3.47\}$ que possui energia maior do que zero e o objetivo também poderia ter sido atingido utilizando um destes valores para o parâmetro ϵ_0. Nesta janela, o período é duplicado em 3.025 e vai se duplicando em intervalos cada vez menores conforme ϵ_0 vai se aproximando de 3.47.

No limite quando $\epsilon_0 \to 0$, o sistema tende à mínima energia possível. Tal limite anula a perturbação do sistema, o que corresponde ao sistema submetido somente ao potencial de Morse e à dissipação. A evolução do mesmo nessas condições tende ao fundo do poço do potencial de Morse (Energia=-0.5).

O último mapa da seção mostrará as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré deste sistema, sobrepostas para todos os valores de ϵ_0 entre $\{0 < \epsilon_0 < 4\}$:

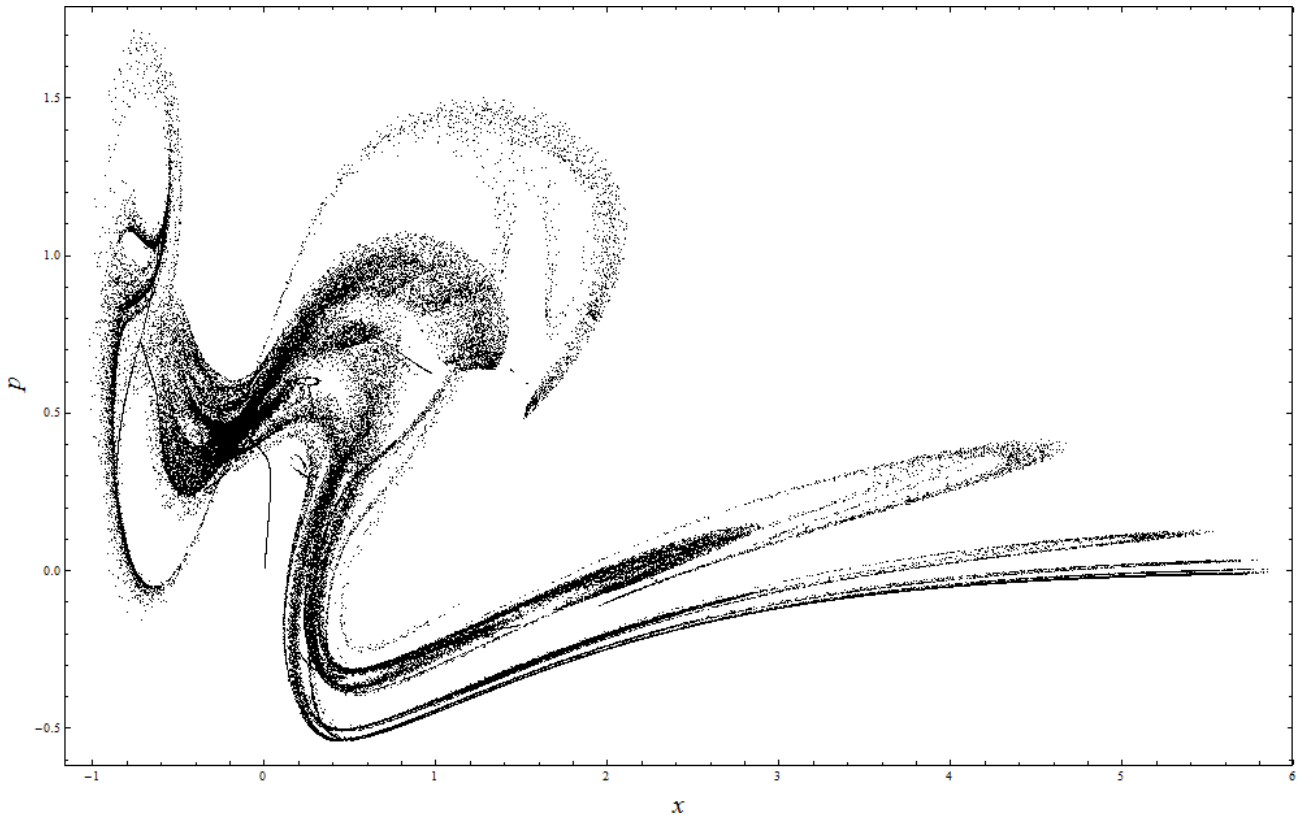


Figura 4.3.2.5 - *Mapa das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de ϵ_0 entre 0 e 4.*

4.3.3 - *Variação do Parâmetro de Controle ω*

ω é um parâmetro de controle relacionado com a frequência da perturbação, que é a frequência do campo elétrico que atua sobre a molécula diatômica. Este parâmetro de controle é diretamente proporcional ao parâmetro que controla a frequência do campo elétrico nas equações de movimento originais, Ω, de acordo com a transformação definida na equação 2.2.1.4:

$$\omega = \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

A análise desta seção será análoga à análise da seção 4.3.1, de maneira que as repetições serão omitidas.

A figura a seguir mostra como se comporta a posição x do sistema com relação ao parâmetro ω:

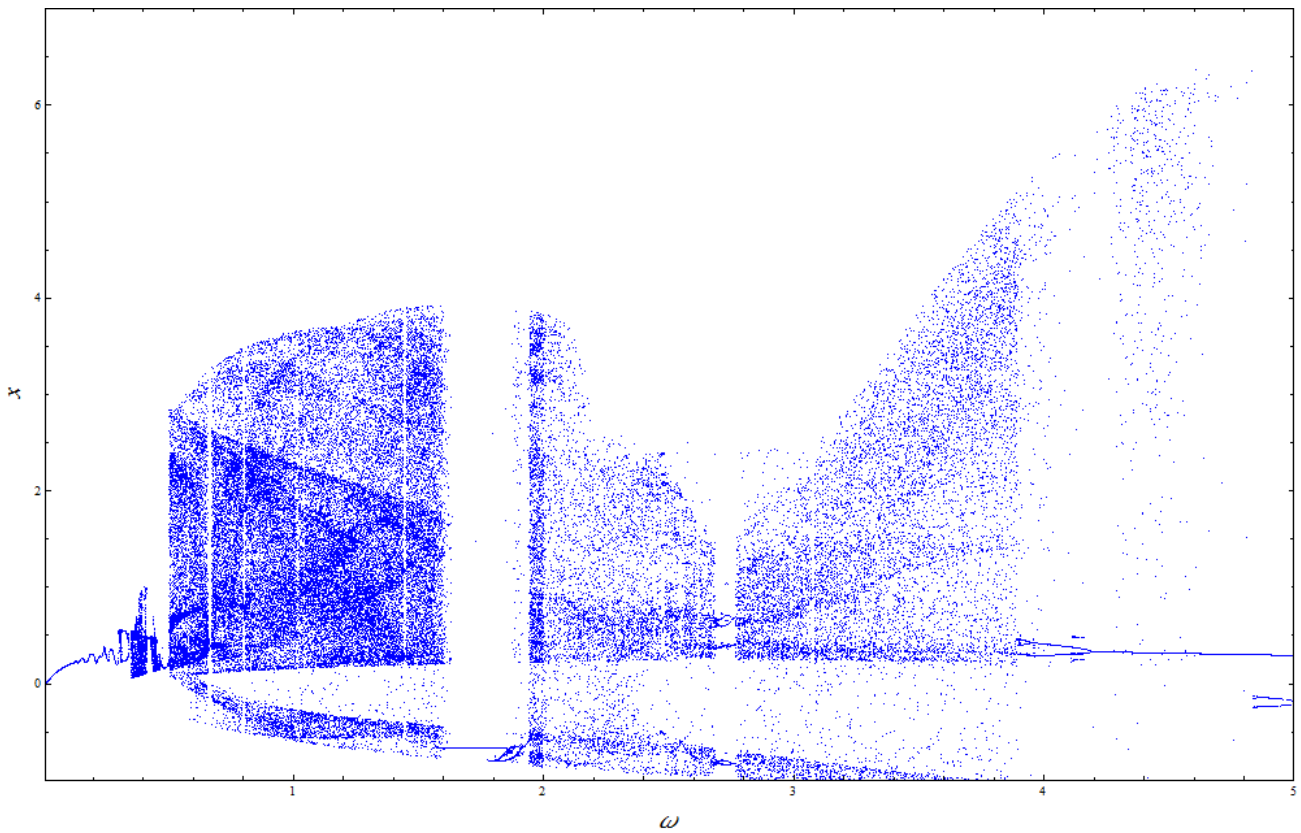


Figura 4.3.3.1 - *Diagrama da posição x em função do parâmetro ω.*

Assim como os diagramas análogos das seções anteriores (figuras 4.3.1.1 e 4.3.2.1), este diagrama revela janelas de trajetórias periódicas, intercaladas por bandas cujas trajetórias são caóticas. O caos é atingido via duplicação do período, conforme o parâmetro ω, que controla a frequência do campo elétrico, é aumentado ou diminuído.

A figura a seguir mostra como se comporta o *momentum* p do sistema com relação ao parâmetro ω:

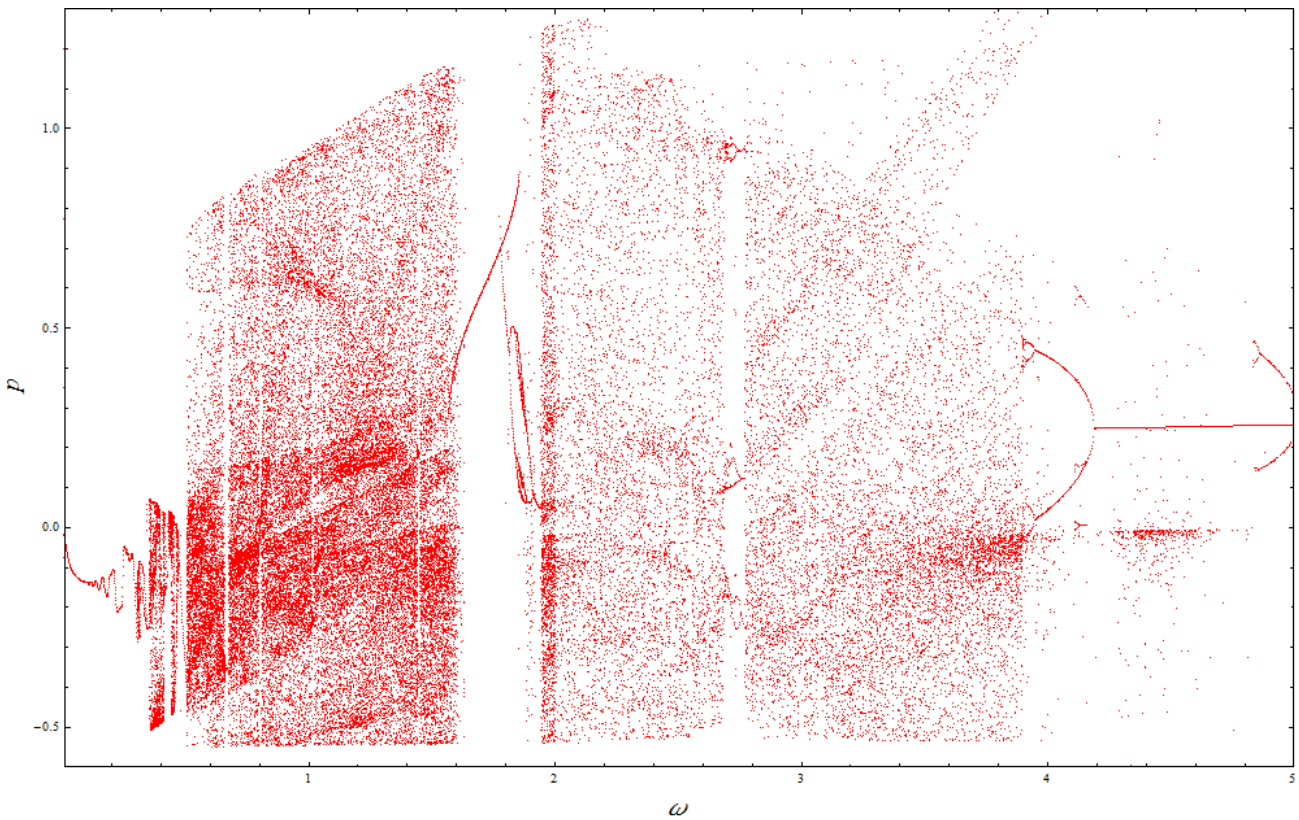


Figura 4.3.3.2 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro* $\boldsymbol{\omega}$.

Como os diagramas anteriores para os outros parâmetros, a rota para o caos é via duplicação de períodos. As mesmas janelas de periodicidade e bandas de caos são observadas no diagrama da figura 4.3.3.2 com relação ao diagrama da figura 4.3.3.1, como pode ser observado colocando ambos os diagramas em uma mesma figura:

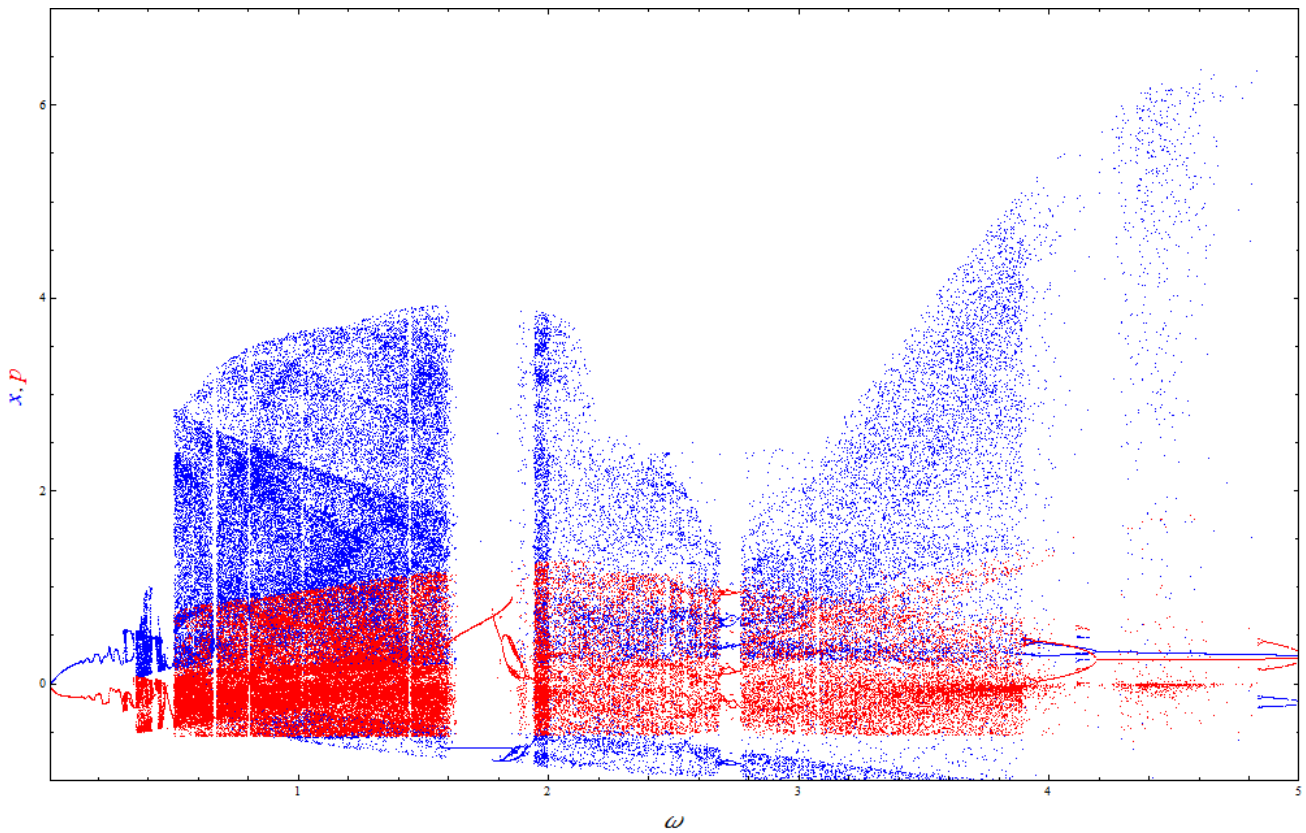


Figura 4.3.3.3 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro ω.*

As figuras a seguir mostram como fica a energia do sistema em função do parâmetro que controla a amplitude do campo elétrico ω:

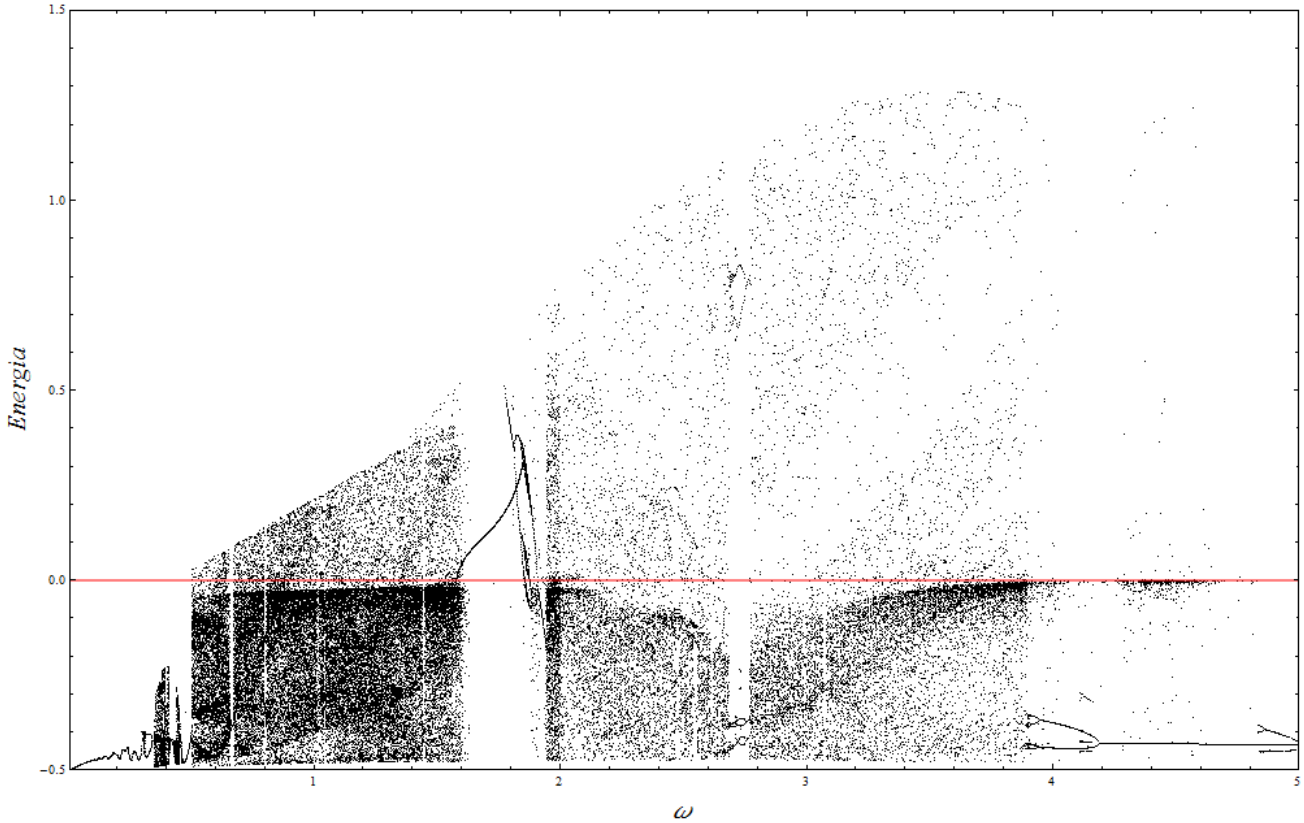


Figura 4.3.3.4 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro* $\boldsymbol{\omega}$ *para o intervalo* $\mathbf{0} < \boldsymbol{\omega} < \mathbf{5}$ *e em vermelho a separatriz da energia.*

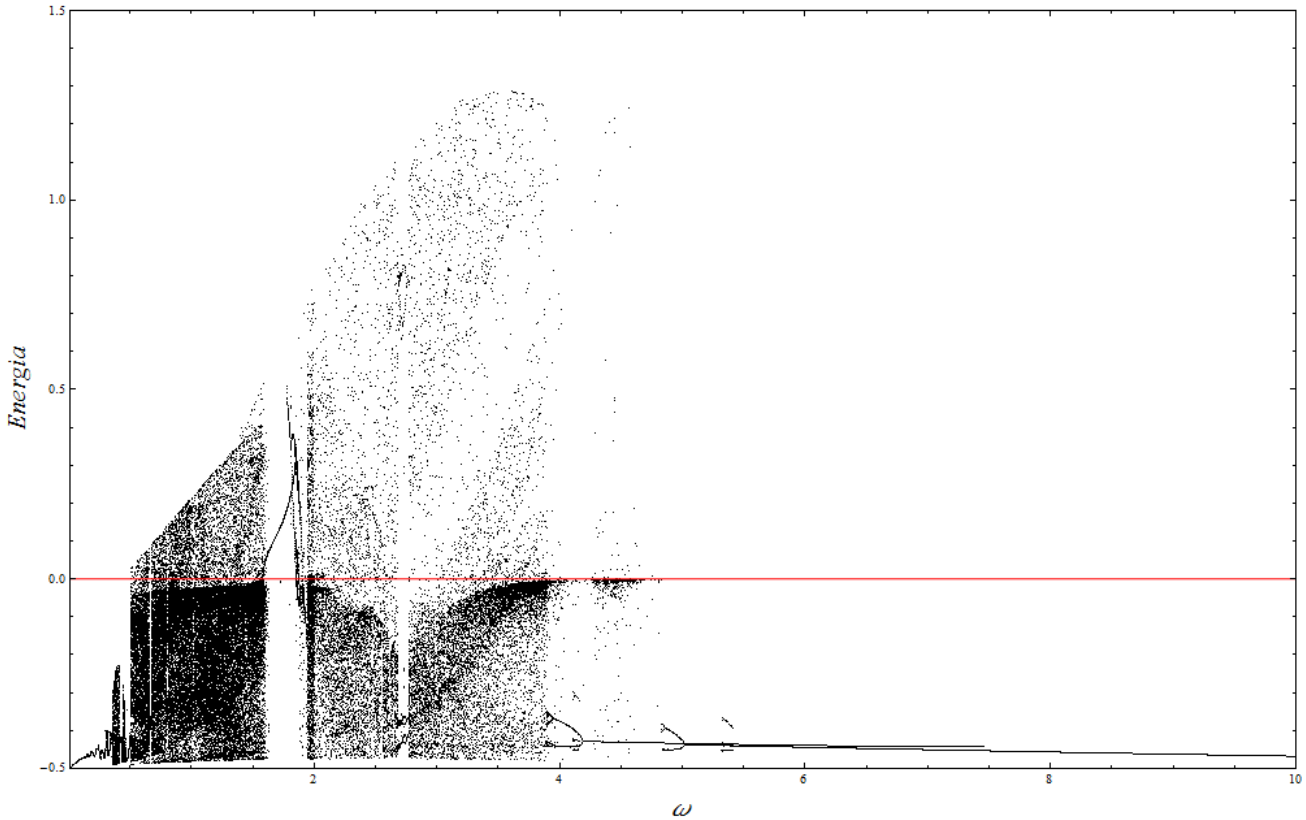


Figura 4.3.3.5 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro* ω *para o intervalo* $0 < \omega < 10$ *e em vermelho a separatriz da energia.*

Este diagrama mostra o quanto o parâmetro da frequência é importante para manter a energia do sistema, porém nem sempre o aumento da frequência necessariamente aumenta a energia do sistema, pois existem vários trechos em ω tais que o aumento da frequência do campo implica em diminuição da energia do sistema. Por exemplo, para $\omega \cong 0.473$, todo o sistema é conduzido a um valor energético extremamente baixo de $\{Energia = -0.48\}$, um valor muito próximo do mínimo.

O diagrama da figura 4.3.3.5 mostra a tendência de a energia ser mínima quando o valor da frequência tende a zero e também quando tende a valores altos. Dentro destes limites, há um valor altamente energético dentro de uma faixa de frequência dada por $\{1.64 < \omega < 1.94\}$, sendo que esta banda possui janelas periódicas grandes e bandas estreitas de caos. A energia é alta e varia bastante nesta faixa, podendo chegar a picos de $\{Energia = 0.5\}$ e mesmo assim mantendo o sistema absolutamente confinado, independentemente das condições iniciais. O sistema pode ser ainda mais energético para valores de ω entre $\{2 < \omega < 5\}$, tendendo fortemente à energia mínima quando é aumentada a frequência ω para valores acima de 5, conforme pode ser visualizado na figura 4.3.3.5.

O objetivo do estudo poderia ter sido alcançado para diversas escolhas do valor de ω dentro da faixa $\{1.64 < \omega < 1.94\}$.

O último mapa da seção mostrará as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré deste sistema, sobrepostas para todos os valores de ω entre $\{0 < \omega < 2\}$:

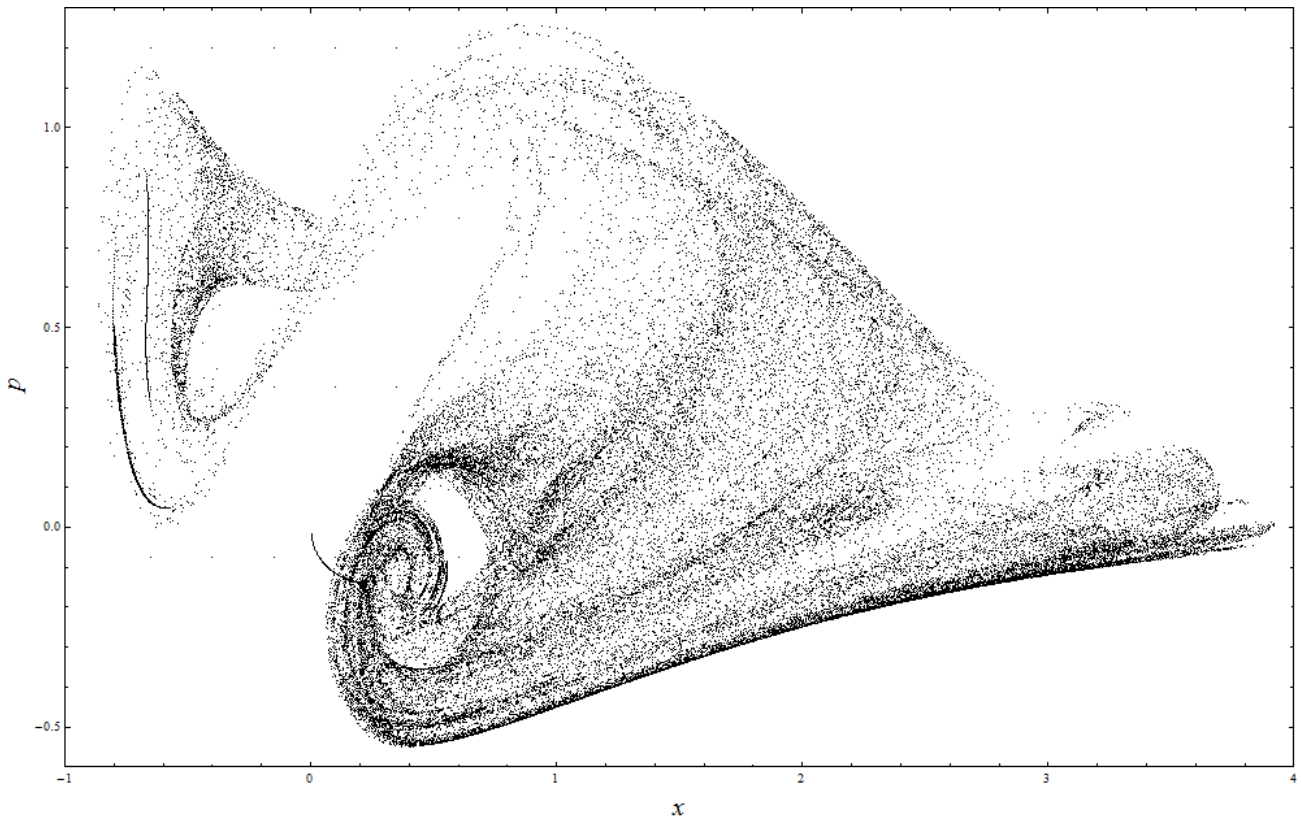


Figura 4.3.3.6 - *Mapa das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de ω entre 0 e 2.*

4.3.4 - *Variação do Parâmetro de Controle* η

De acordo com a equação 2.1.3.5, η é o parâmetro de oscilação para o *momentum* de dipolo da molécula e tal oscilação pode ser observada quando da sua variação no dipolo, como mostrado na figura 2.1.3.2.

De acordo com a equação 2.2.4.4, η é também um parâmetro de oscilação para o *momentum* de dipolo adimensional da molécula e que tem também o papel de limitar o alcance deste dipolo, pois pode ser considerado como o inverso da amplitude, como está na equação 2.2.4.5.

Os gráficos das figuras 4.3.4.1 a 4.3.4.4 - que mostram a posição, o momento e a energia em função da variação do parâmetro de controle η a seguir - serão feitos com 1001 passos no intervalo do parâmetro $\{0 < \eta < 5\}$ e 1001 passos no intervalo $\{5 < \eta < 20\}$, com 28 condições iniciais para cada um desses valores do parâmetro de dissipação entre $\{-0.9 < \mathrm{x} < 1.1\}$ e $\{-0.5 < p < 1\}$.

A análise desta seção será análoga à análise da seção 4.3.1, de maneira que as repetições serão omitidas.

A figura a seguir mostra como se comporta a posição x do sistema com relação ao parâmetro η:

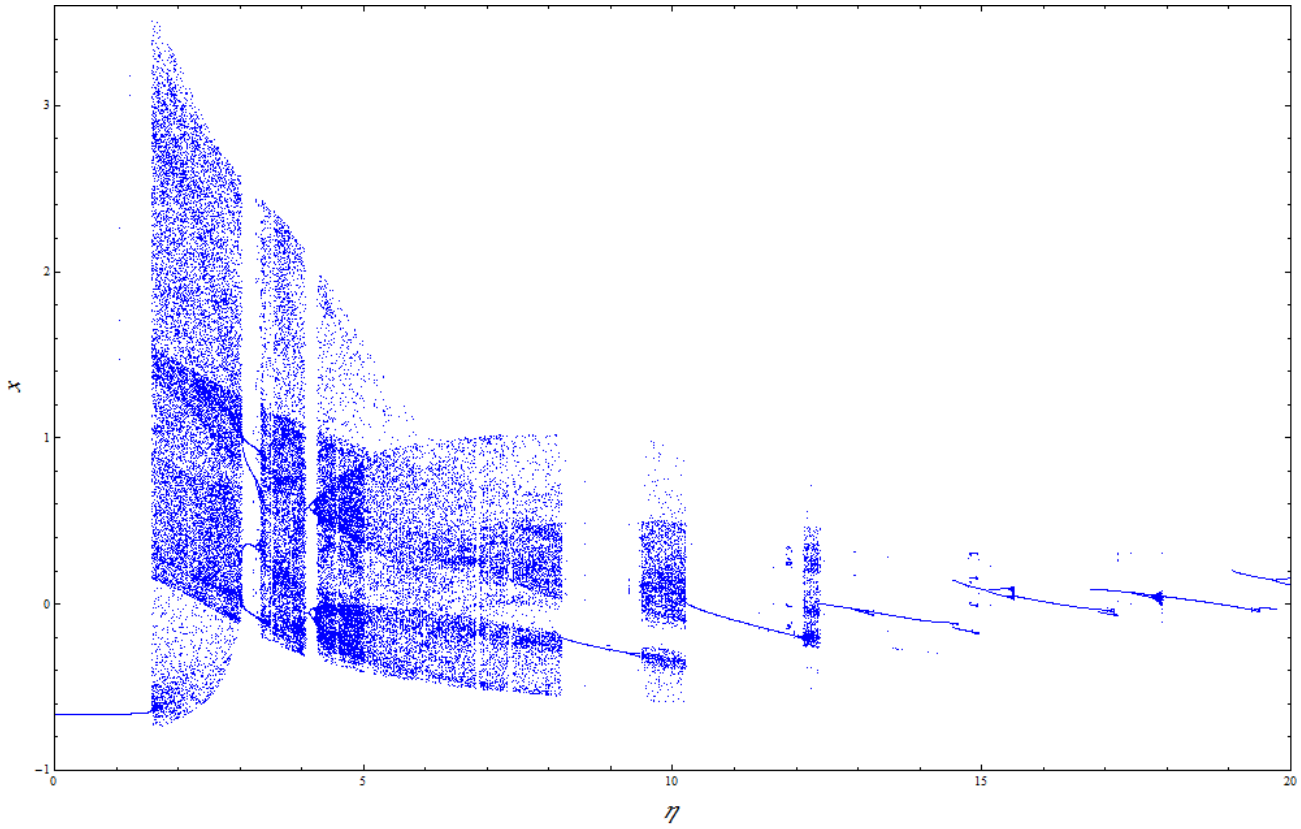


Figura 4.3.4.1 - *Diagrama da posição x em função do parâmetro η.*

Assim como os diagramas análogos das seções anteriores (figuras 4.3.1.1, 4.3.2.1 e 4.3.3.1), este diagrama revela janelas de trajetórias periódicas, intercaladas por bandas cujas trajetórias são

caóticas. O caos é atingido via duplicação do período, conforme o parâmetro η é alterado. Percebe-se que o valor de x praticamente não é alterado para pequenos valores do parâmetro η no intervalo entre $0 < \eta < 1.5$. Quando η fica maior do que 1.5, o movimento sofre uma mudança abrupta, com os valores para x indo de uma trajetória regular periódica de período 1, estabilizada em $x \cong -0.65$, para uma região de caos limitada entre $x = -0.7$ e $x = 3.5$.

A figura a seguir mostra como se comporta o *momentum* p do sistema com relação ao parâmetro η:

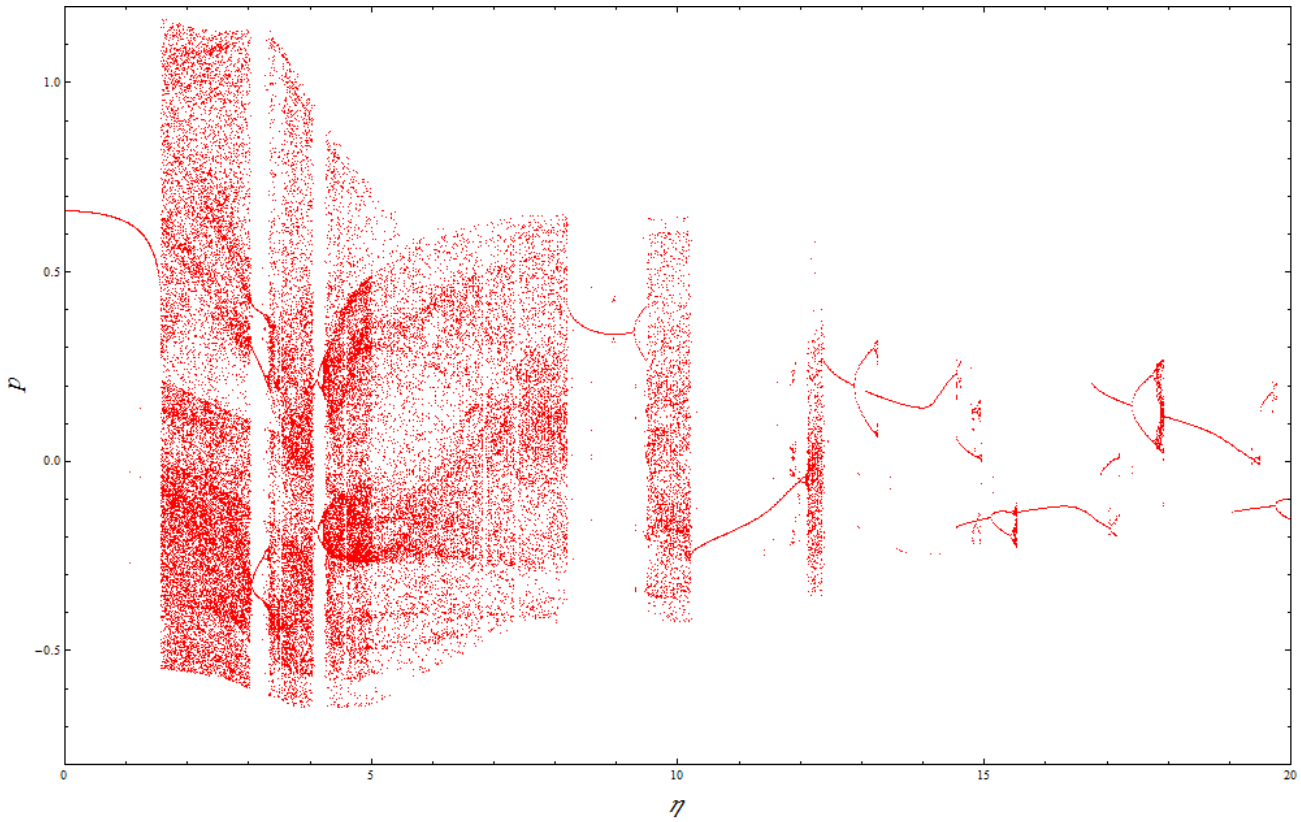


Figura 4.3.4.2 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro η.*

Como os diagramas anteriores para os outros parâmetros, a rota para o caos é via duplicação de períodos. Percebe-se uma fraca variação para p em valores pequenos de η no intervalo entre $0 < \eta < 1.5$. Esta variação é um pouco mais sensível do que foi a variação para x no diagrama da figura anterior para este mesmo intervalo. Conforme η é aumentado, percebe-se que o módulo de p tende a zero, mas p varia bastante em pequenos intervalos de η, mesmo para η grande.

As mesmas janelas de periodicidade e bandas de caos são observadas no diagrama da figura 4.3.4.2 com relação ao diagrama da figura 4.3.4.1, como pode ser observado a seguir com ambos os diagramas em uma mesma figura:

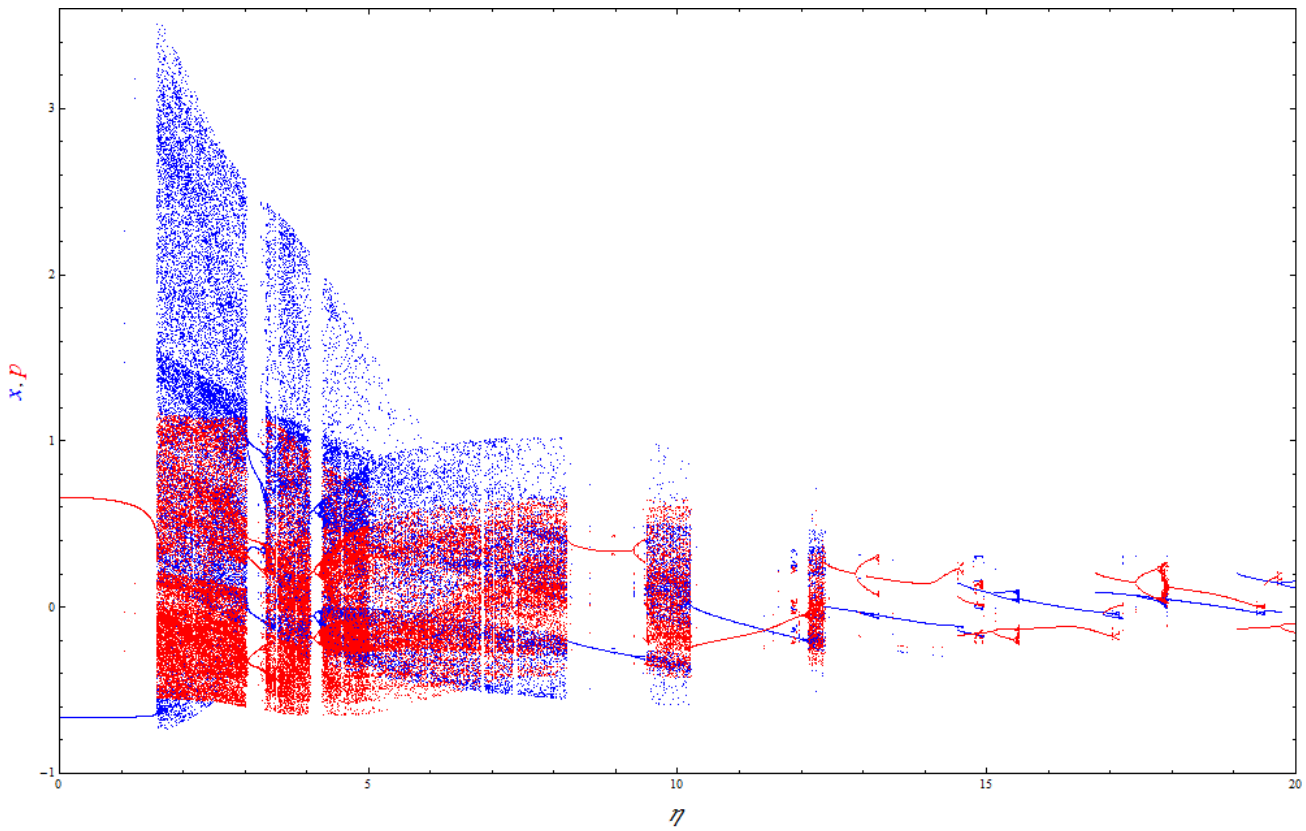


Figura 4.3.4.3 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro de oscilação do dipolo η.*

Na figura 4.3.4.3, é possível observar a tendência de a posição e o momento irem a zero conforme η aumenta, mas esta não é uma relação direta, pois há bastante variação para x e p em trechos curtos de η, conforme este parâmetro aumenta e o módulo de x e p diminuem.

A figura a seguir mostra como fica a energia do sistema em função do parâmetro que controla a amplitude do campo elétrico η:

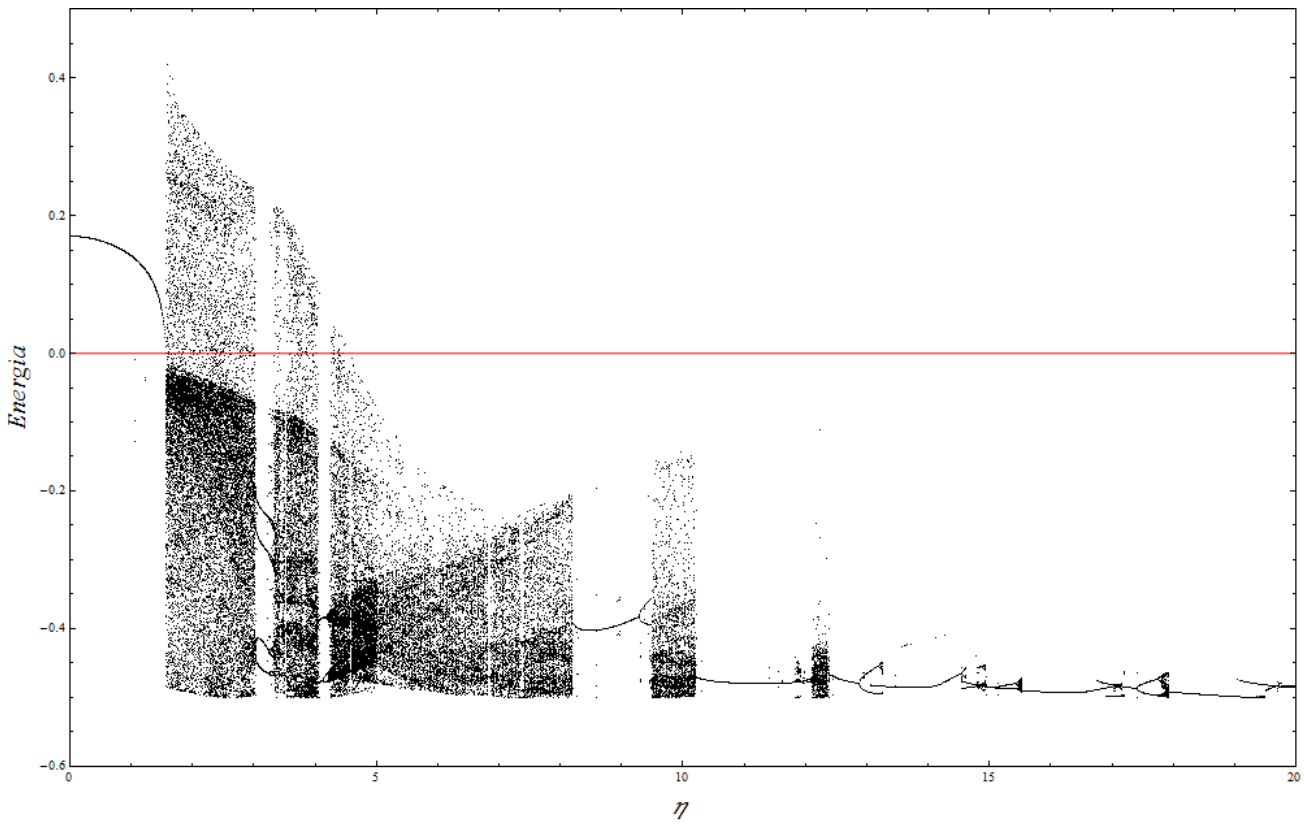


Figura 4.3.4.4 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro η e em vermelho a separatriz da energia.*

Neste diagrama, percebe-se que a energia do sistema é pouco afetada para valores muito pequenos de η, sendo que no intervalo $0 < \eta < 1.5$, a energia mantém-se quase sempre positiva, com exceção de algumas bandas muito estreitas, dentro das quais ela pode variar. O aumento global de η tende a diminuir a energia, porém localmente, em algumas faixas não muito largas, a energia pode aumentar com o aumento de η.

A tendência global de a energia ir ao valor mínimo quando o parâmetro η é aumentado é a mesma tendência para quando o parâmetro ϵ_0 diminui, conforme o gráfico da figura 4.3.2.4. Esta relação é condizente, pois o parâmetro η pode ser considerado como o inverso da amplitude no potencial de dipolo, como pode ser observado na equação 2.2.4.5. Entretanto, talvez este comportamento seja característico da parte de oscilação de η na função de dipolo, pois se a mesma, ao invés de ser definida como na equação 2.2.4.4, fosse definida como:

$$\mu_2(x,\eta) = \eta\,\mu(x,\eta) = \sin[\eta(x+x_e)]\,e^{-\xi(x+x_e)^4} \tag{4.3.4.1}$$

então o potencial da perturbação, com essa nova função de dipolo, ficaria:

$$V_D(x,\tau) = -\,\eta\varepsilon_0 \sin(\omega\tau)\,\frac{\sin[\eta(x+x_e)]\,e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \tag{4.3.4.1}$$

Neste caso, não se pode mais fazer a relação de η como sendo o inverso da amplitude e o gráfico da energia em função de η para $\mu_2(x,\eta)$ sob os mesmos outros parâmetros aqui utilizados (tabela 4.3.1) é exposto na figura a seguir:

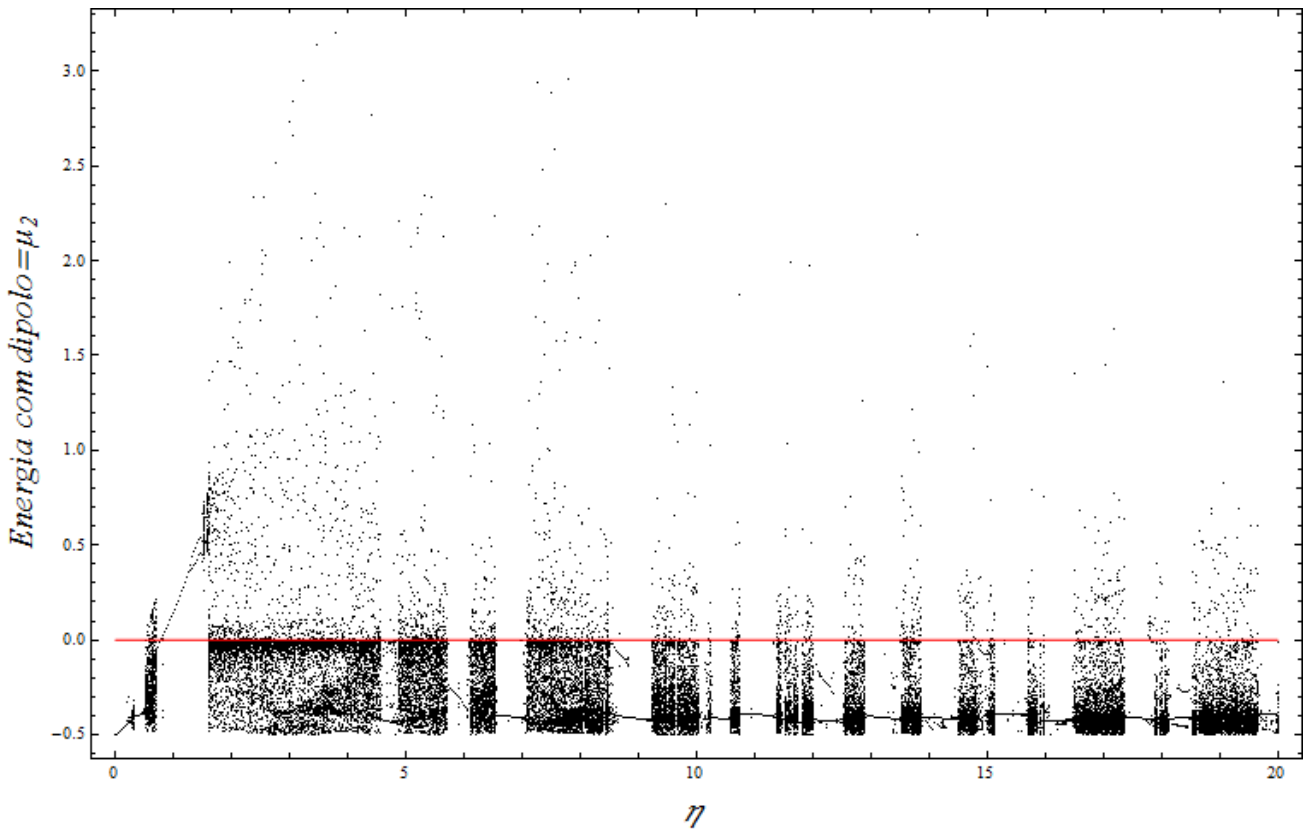


Figura 4.3.4.5 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro η para a função de dipolo* $\mu_2(x,\eta)$ *e em vermelho a separatriz da energia.*

A energia ainda parece tender globalmente ao valor mínimo, embora este comportamento não seja claramente conclusivo, de maneira que a característica pode ser própria da oscilação na função de dipolo e não simplesmente pela parte no divisor da função, que pode ser interpretada como o inverso da amplitude.

Neste estudo, não foram observadas diferenças para a evolução do sistema com relação às condições iniciais para a maior parte dos valores do parâmetro η. Por exemplo, as duas figuras a seguir mostram o gráfico da energia em função do parâmetro η, mas para cada um dos gráficos, o sistema foi evoluído a partir de diferentes números de condições iniciais:

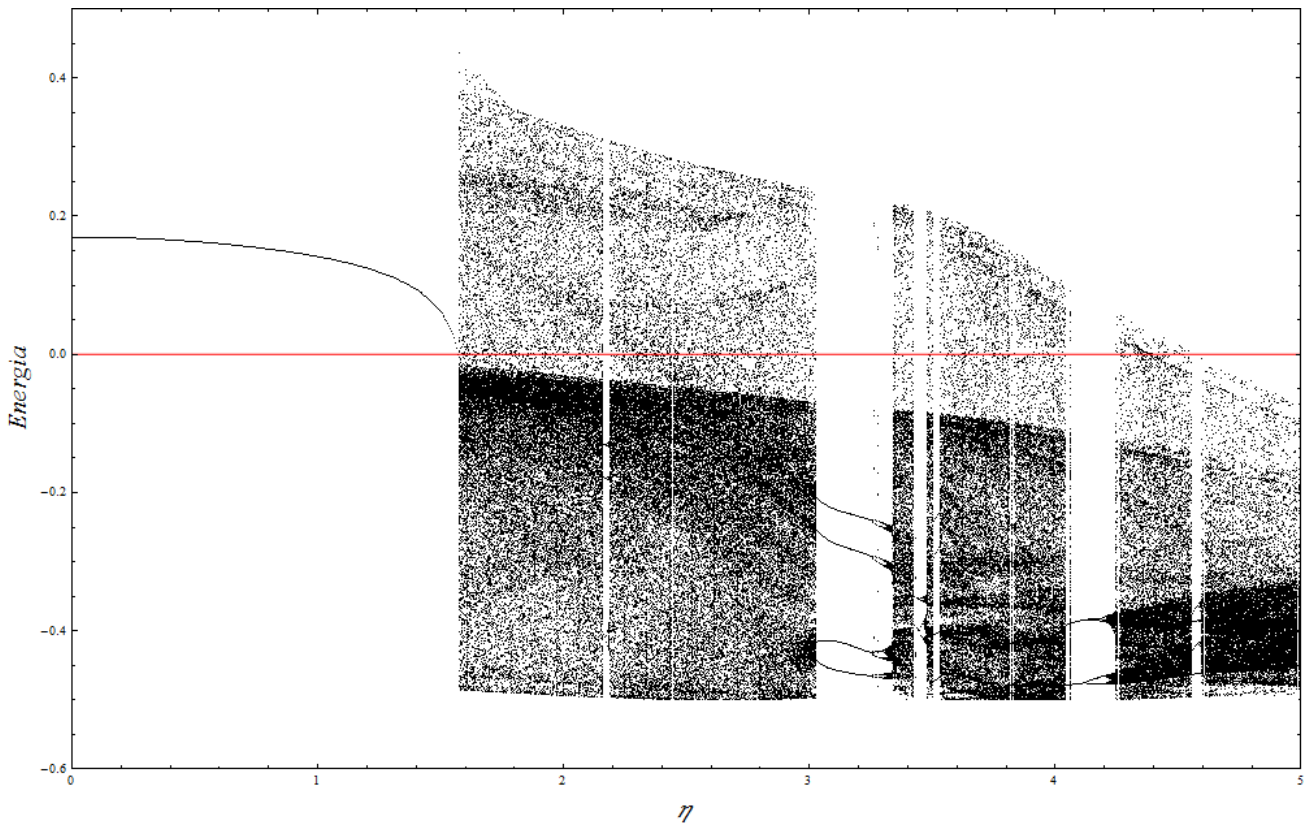


Figura 4.3.4.6 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro η e em vermelho a separatriz da energia. O sistema foi evoluído a partir de apenas 1 condição inicial: {x,p}={0,0}.*

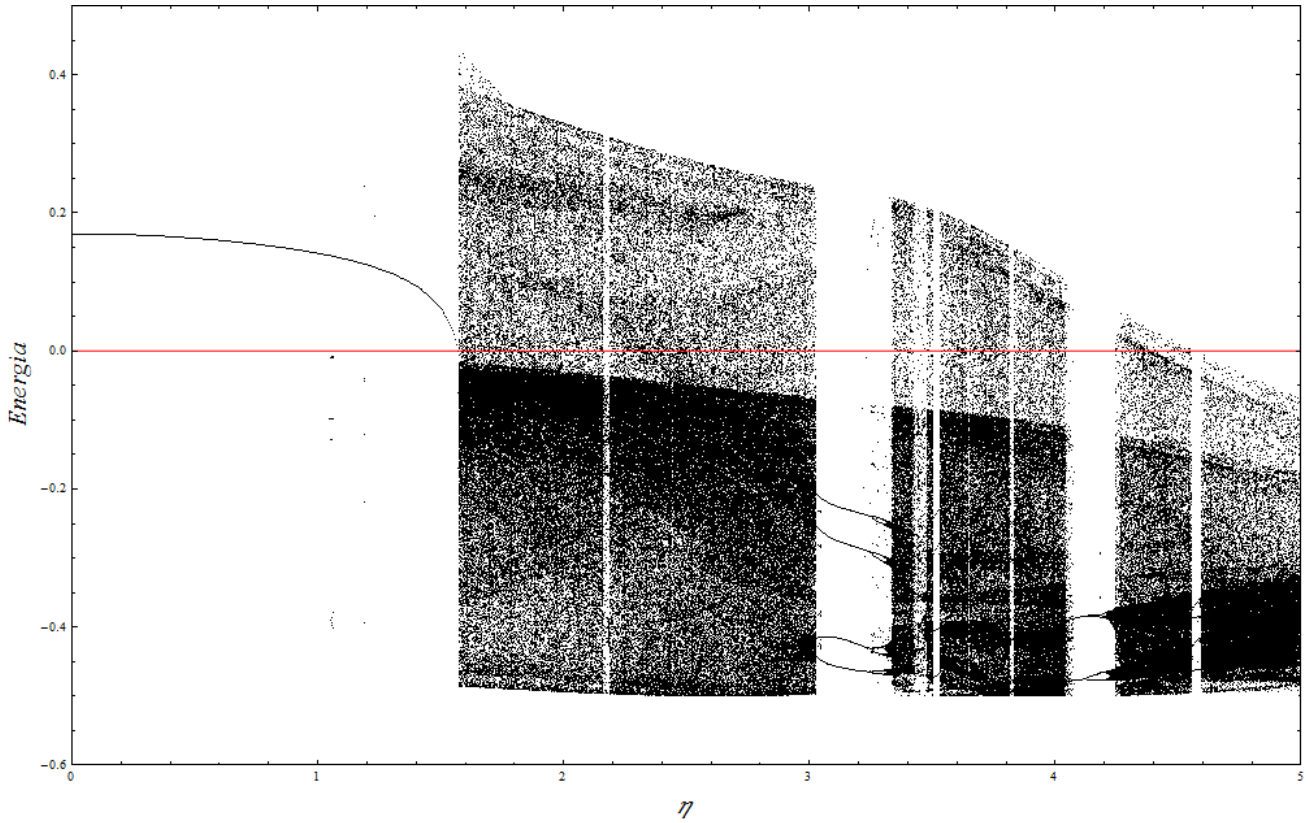


Figura 4.3.4.7 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro η e em vermelho a separatriz da energia. O sistema foi evoluído a partir de 576 condições iniciais no intervalo:* $\{-0.9 < x < 1.1\}$ *e* $\{-0.5 < p < 1\}$.

Para a maior parte dos valores de η não foi observada nenhuma mudança na evolução do sistema com relação às condições iniciais, de maneira que o sistema mostra-se ser independente das condições iniciais.

A análise da figura 4.3.4.4 indica que o objetivo do estudo poderia ter sido alcançado em diversas escolhas para o valor de η dentro da faixa $\{0 < \eta < 1.5\}$.

O último mapa da seção mostra as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré deste sistema, sobrepostas para todos os valores de η entre $0 < \eta < 20$:

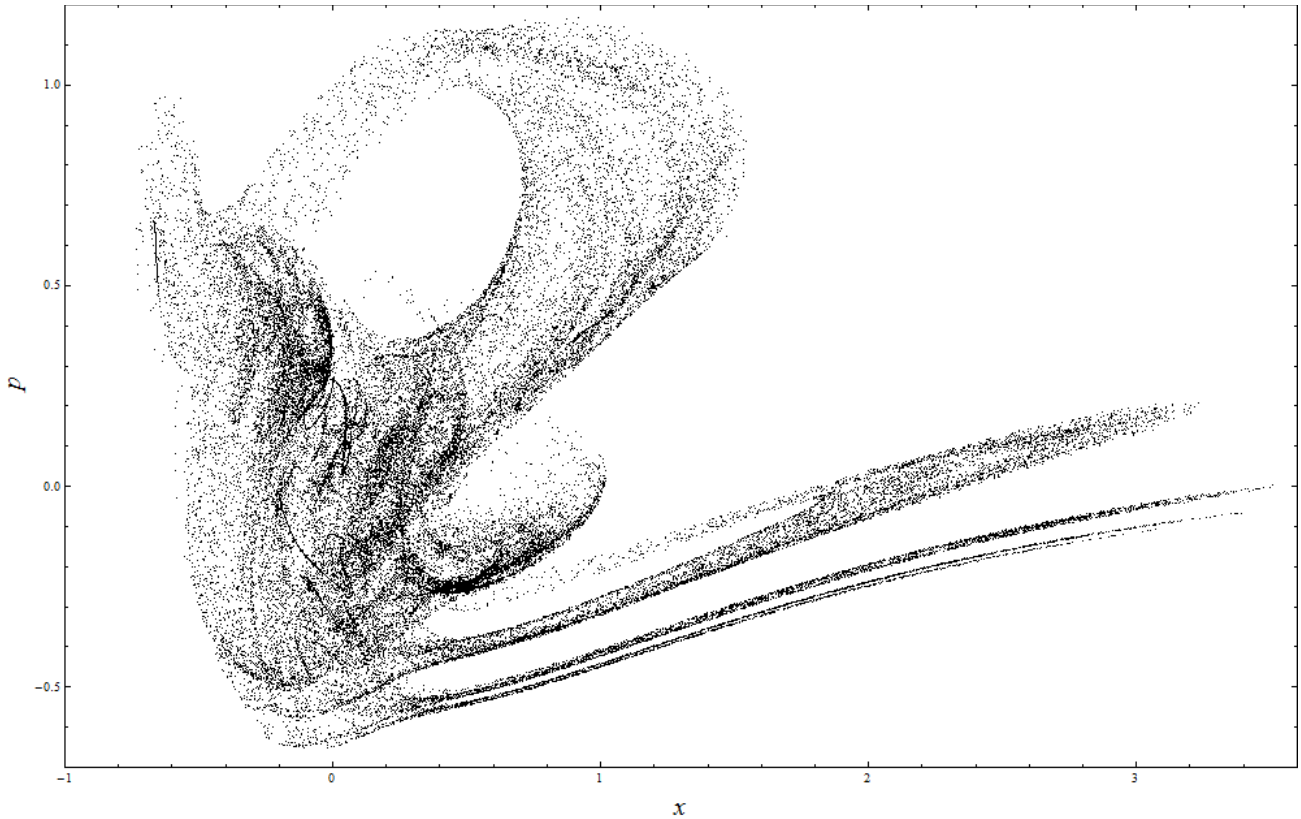


Figura 4.3.4.8 - *Mapa das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de η entre 0 e 20.*

4.3.5 - *Variação do Parâmetro de Controle ξ*

De acordo com a definição de ξ na equação 2.2.1.5, temos que:

$$\xi = \frac{B}{\alpha^4} \qquad (4.3.5.1)$$

Para um dado valor de α, ξ é diretamente proporcional ao parâmetro B, que por sua vez, controla o alcance efetivo do *momentum* de dipolo da molécula, como explicado na seção 2.1.3. Quanto maior é o parâmetro ξ, maior é o valor de B (para α fixo), mais fraco é o *momentum* de dipolo e menor é o seu alcance, como pode ser notado na comparação entre as figuras 2.1.3.1 (a) e (c).

A análise desta seção será análoga à análise das últimas seções anteriores, de maneira que algumas repetições serão omitidas.

A figura a seguir mostra como se comporta a posição *x* do sistema com relação ao parâmetro ξ:

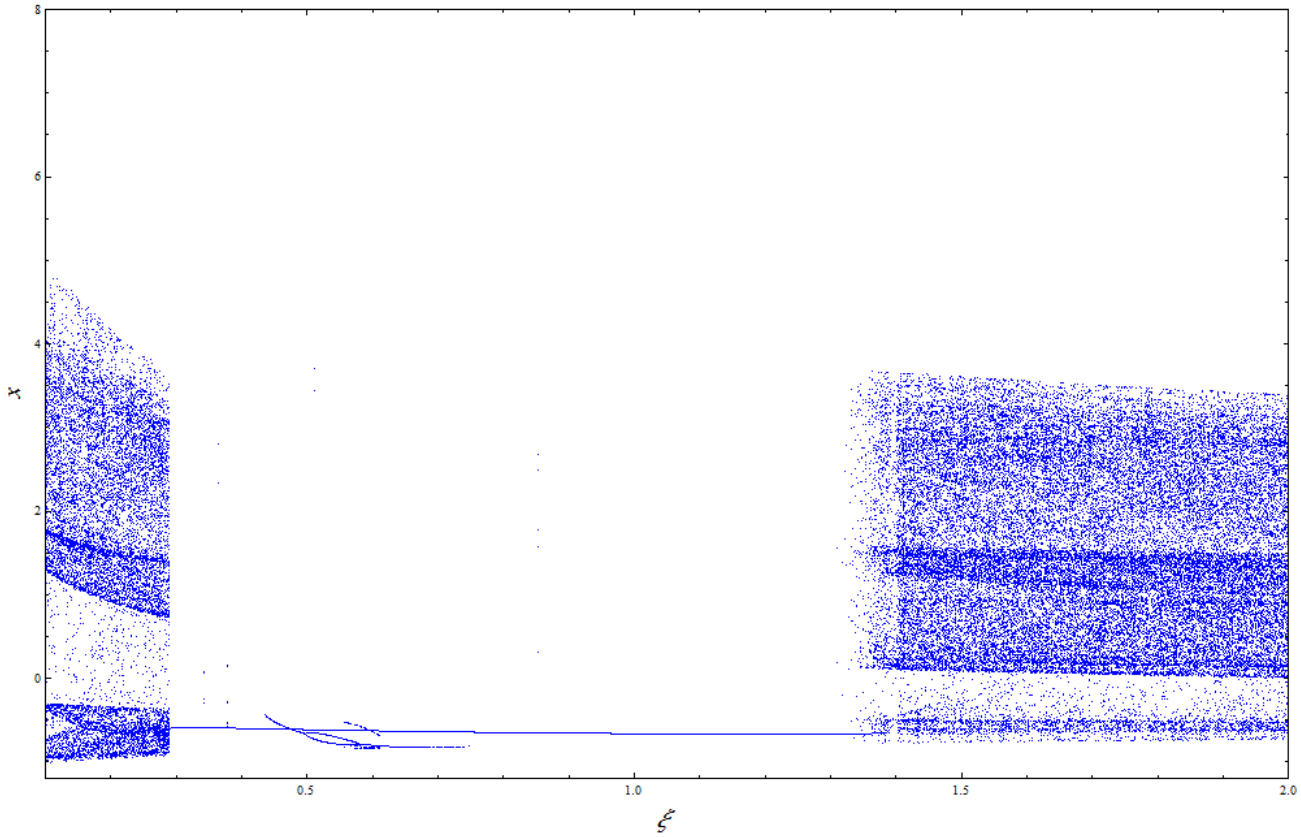


Figura 4.3.5.1 - Diagrama da posição x em função do parâmetro ξ.

Assim como os diagramas análogos das seções anteriores, este diagrama revela janelas de trajetórias periódicas, intercaladas por bandas cujas trajetórias são caóticas. Neste caso, há uma grande janela periódica no intervalo mostrado e dentro desta janela, a variável x muda muito pouco em função de ξ. Porém, este diagrama não possui definição para mostrar o que acontece quando ξ tende a zero. Para isso, foi integrado um outro diagrama com valores bastante pequenos de ξ, na intenção de mostrar qual é o comportamento da posição neste intervalo, como exposto na figura a seguir:

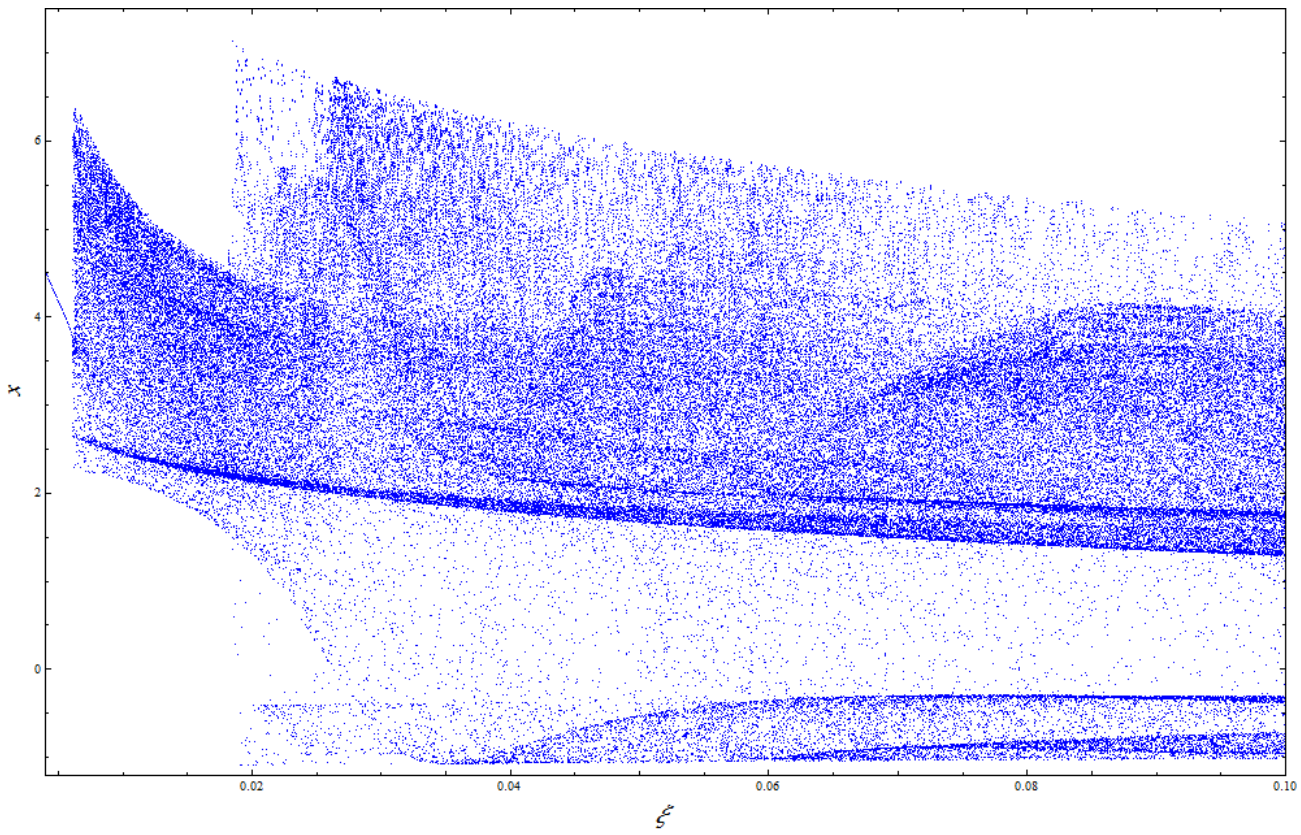


Figura 4.3.5.2 - *Diagrama da posição x em função do parâmetro ξ, para valores pequenos de ξ.*

Para ξ pequeno ($\xi < 0.006$), o sistema abandona o atrator caótico predominante no diagrama e converge para um atrator pontual localizado em um ponto fixo estável. O valor para x neste atrator pontual está próximo de $x \cong 4$ e é o maior valor para x de um atrator pontual encontrado nos diagramas deste estudo. É também um valor bem diferente daquele localizado no outro atrator pontual existente para uma ampla faixa de ξ, em valores maiores para o parâmetro ξ, mostrados no diagrama da figura 4.3.5.1, que inclui o valor adotado para este estudo $\xi = 1$, que leva x para $x \cong -0.6$.

É muito difícil integrar o diagrama para valores muito pequenos de ξ, pois o sistema demora para convergir, devido ao alcance efetivo do *momentum* de dipolo ser maior e, portanto, o tempo de retorno passa a ser alto.

A figura a seguir mostra como se comporta o *momentum p* do sistema com relação ao parâmetro ξ:

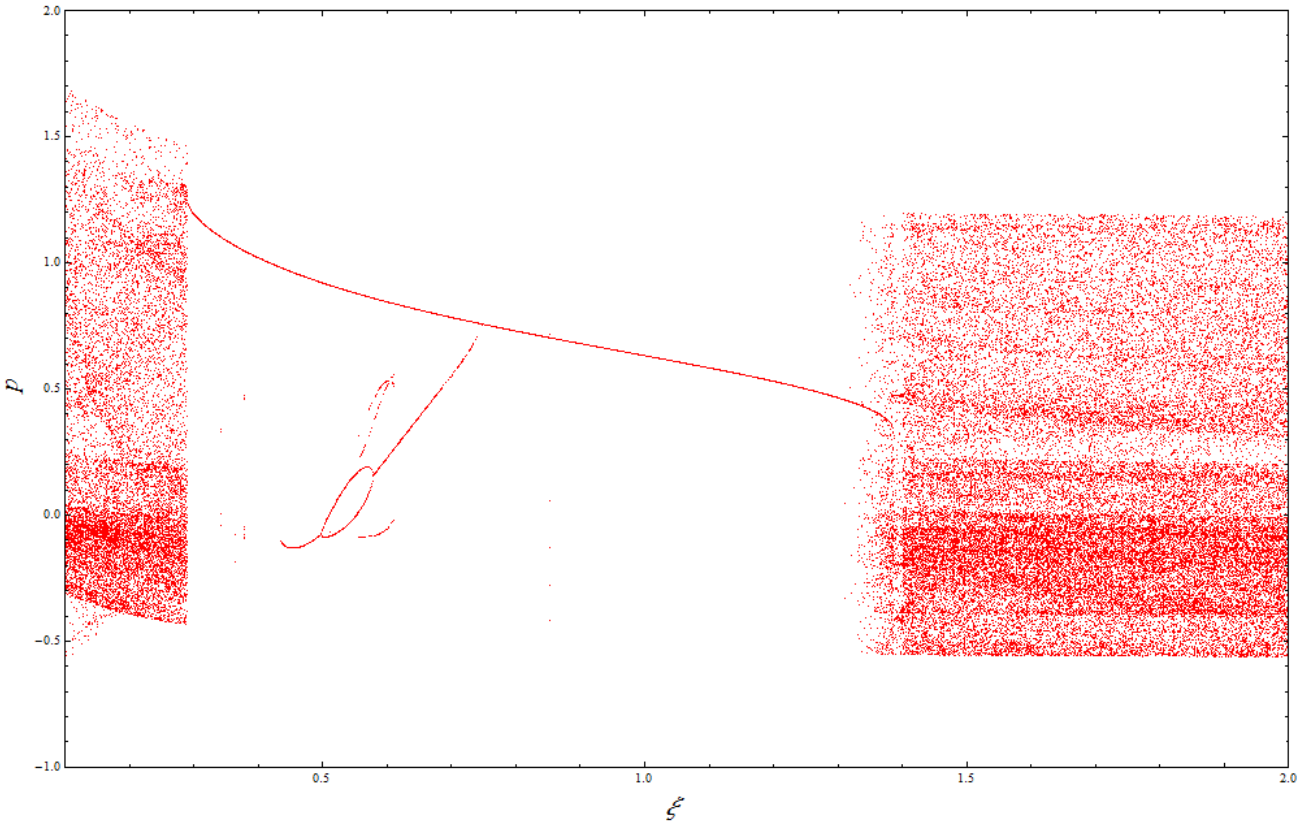


Figura 4.3.5.3 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro ξ.*

Assim como para o caso de x, este diagrama também foi integrado para valores pequenos de ξ, como segue na próxima figura:

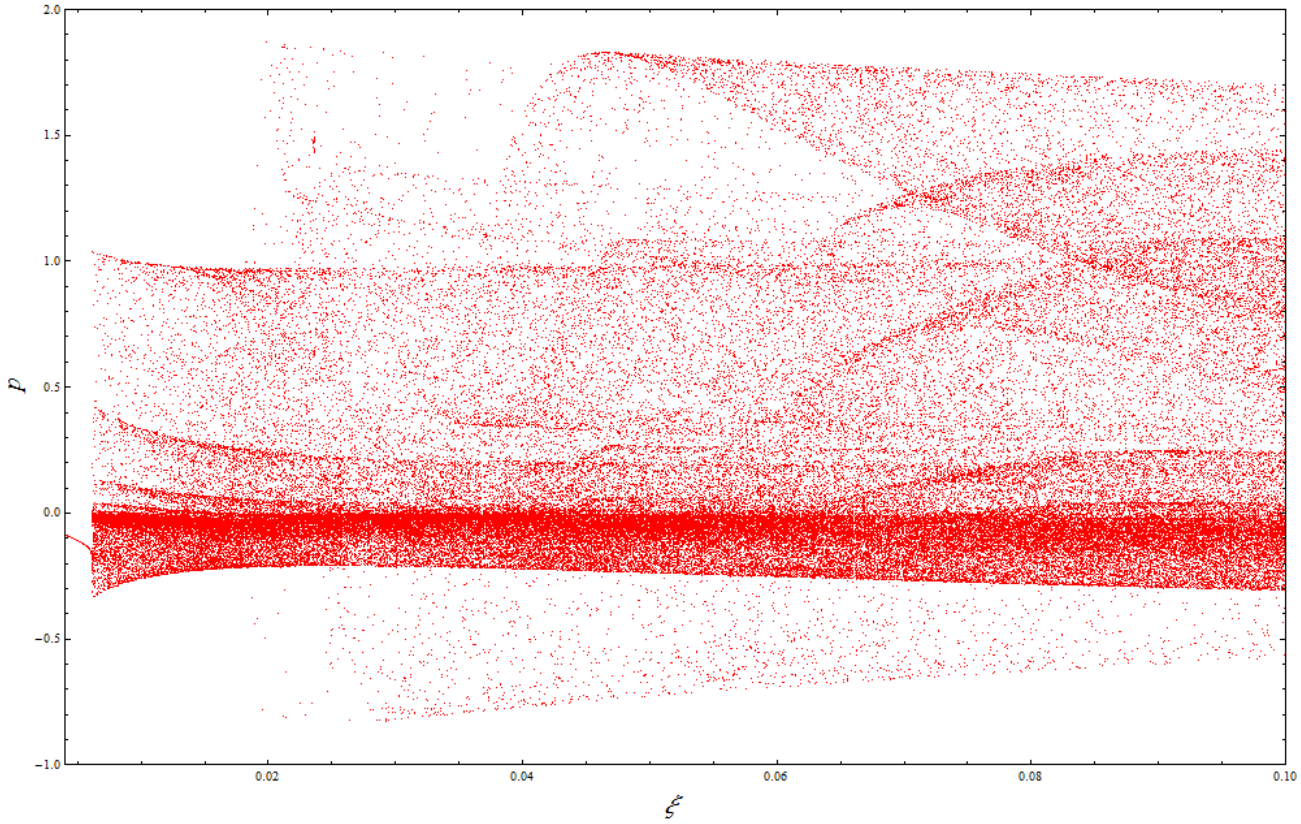


Figura 4.3.5.4 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro ξ para valores pequenos de ξ.*

As mesmas janelas de periodicidade e bandas de caos são observadas no diagrama da figura 4.3.5.3 com relação ao diagrama da figura 4.3.5.1, como pode ser observado a seguir com ambos os diagramas em uma mesma figura:

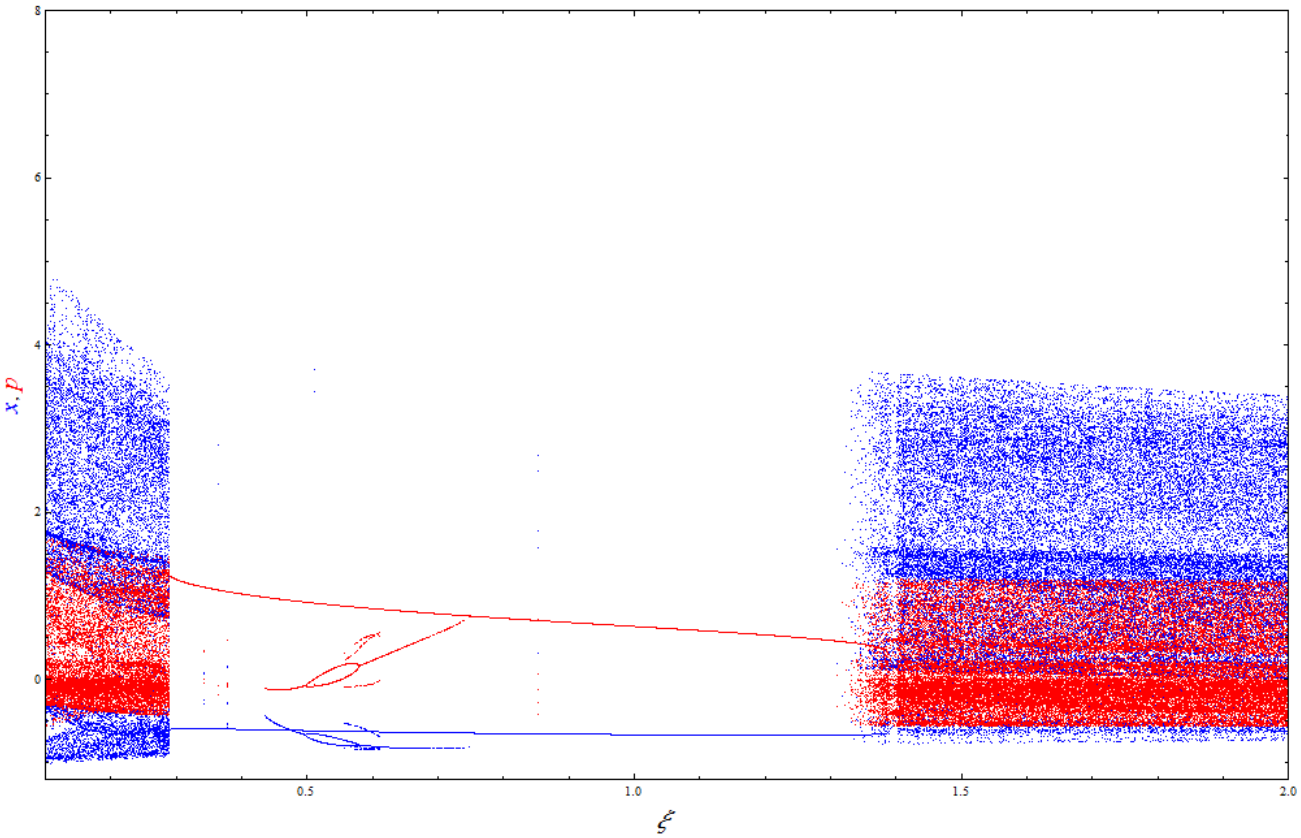


Figura 4.3.5.5 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro ξ.*

Para valores pequenos de ξ, este mesmo diagrama fica:

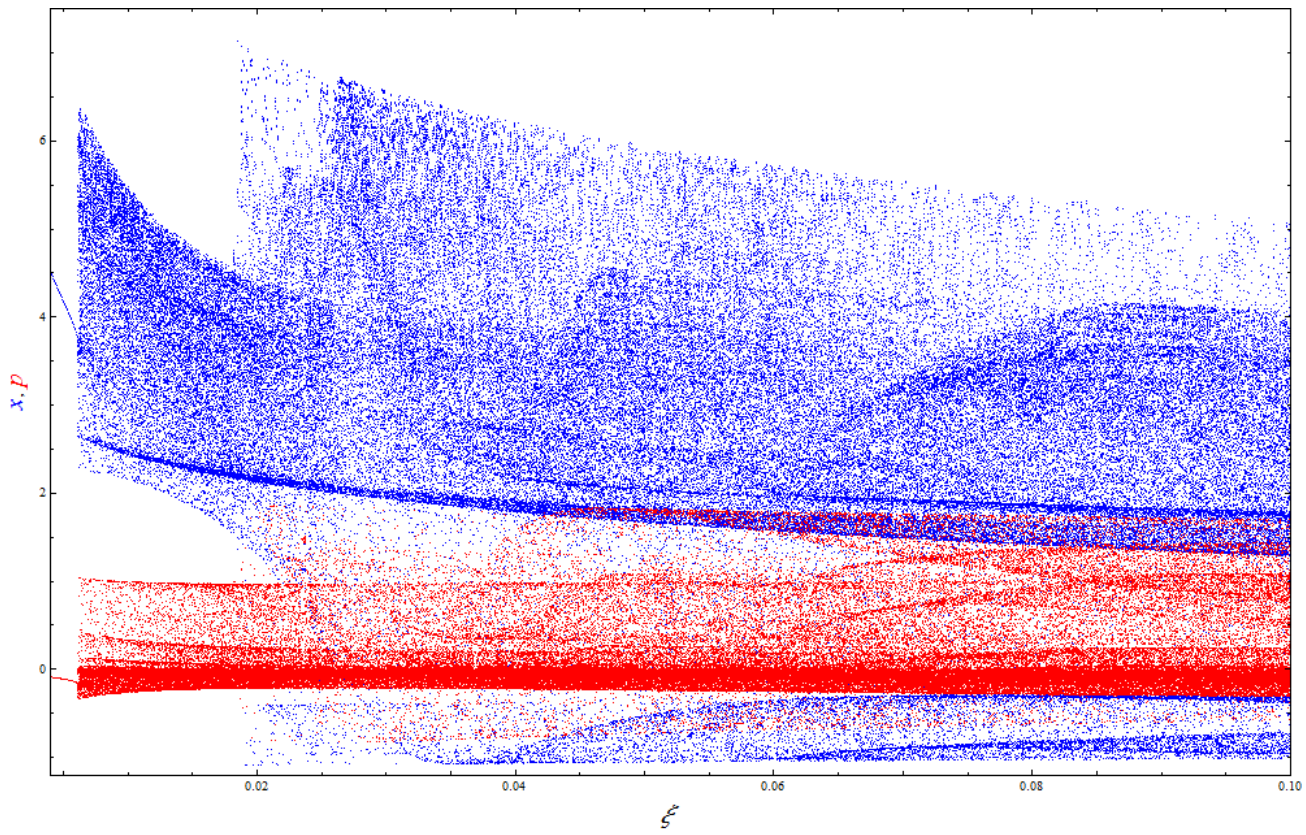


Figura 4.3.5.6 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro de dissipação ξ, para pequenos valores deste parâmetro.*

A figura a seguir mostra como fica a energia do sistema em função do parâmetro que controla o alcance efetivo do dipolo ξ:

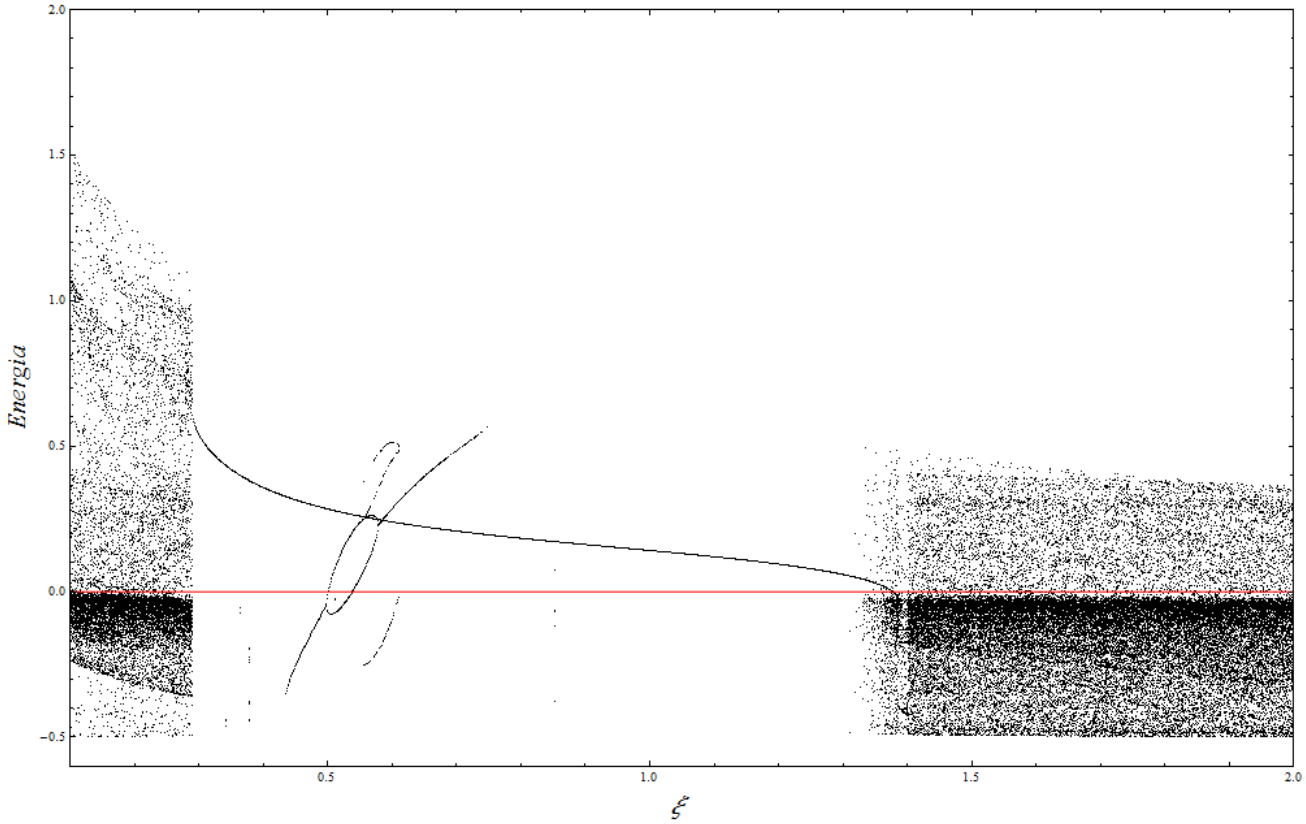


Figura 4.3.5.7 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro ξ e em vermelho a separatriz da energia.*

Para pequenos valores de ξ, este mesmo diagrama fica:

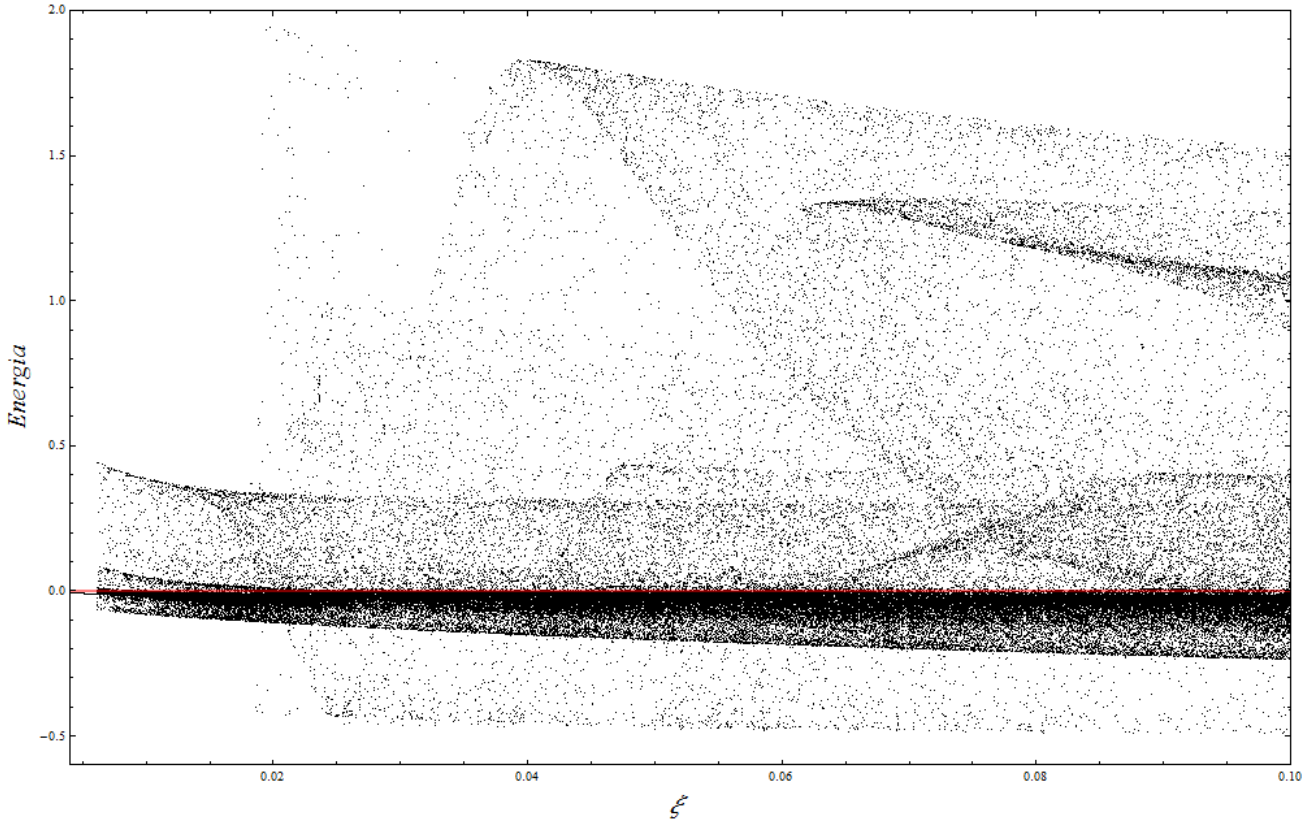


Figura 4.3.5.8 - *Em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro ξ e em vermelho a separatriz da energia.*

É possível notar dos diagramas da energia em função de ξ, que a energia se mantém em valores razoavelmente próximos de zero para valores pequenos de ξ. Mesmo no atrator caótico, que pode ter energia positiva ou negativa, a maior densidade do diagrama está concentrada para energia menor do que zero e isto significa que um maior número de partículas se encontra nessa situação (energia média menor do que zero e baixa probabilidade de dissociação virtual). Porém, aumentando-se ξ, quando este atinge um valor próximo de 0.3, o sistema sai de uma situação de baixa energia média e converge todo para um atrator pontual, cuja energia é bastante alta $[Energia(0.3) \cong 0.5]$. A partir daí, o diagrama encontra uma larga janela periódica com a energia correspondente quase sempre acima de zero e é nesta janela que se encontra um dos valores assumidos neste trabalho. Nota-se também que globalmente a energia tende a diminuir com o aumento de ξ e isso se deve ao fato de que o alcance efetivo do *momentum* de dipolo diminui com o aumento de ξ.

Há uma boa gama de opções para o parâmetro ξ que conduz o sistema a um atrator com energia maior do que zero na grande janela periódica da figura 4.3.5.7. Qualquer um desses valores também poderia ter sido utilizado para alcançar o objetivo deste trabalho.

A última figura desta seção, mostrará as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré deste sistema, sobrepostas para todos os valores de ξ entre 0.1< ξ <2:

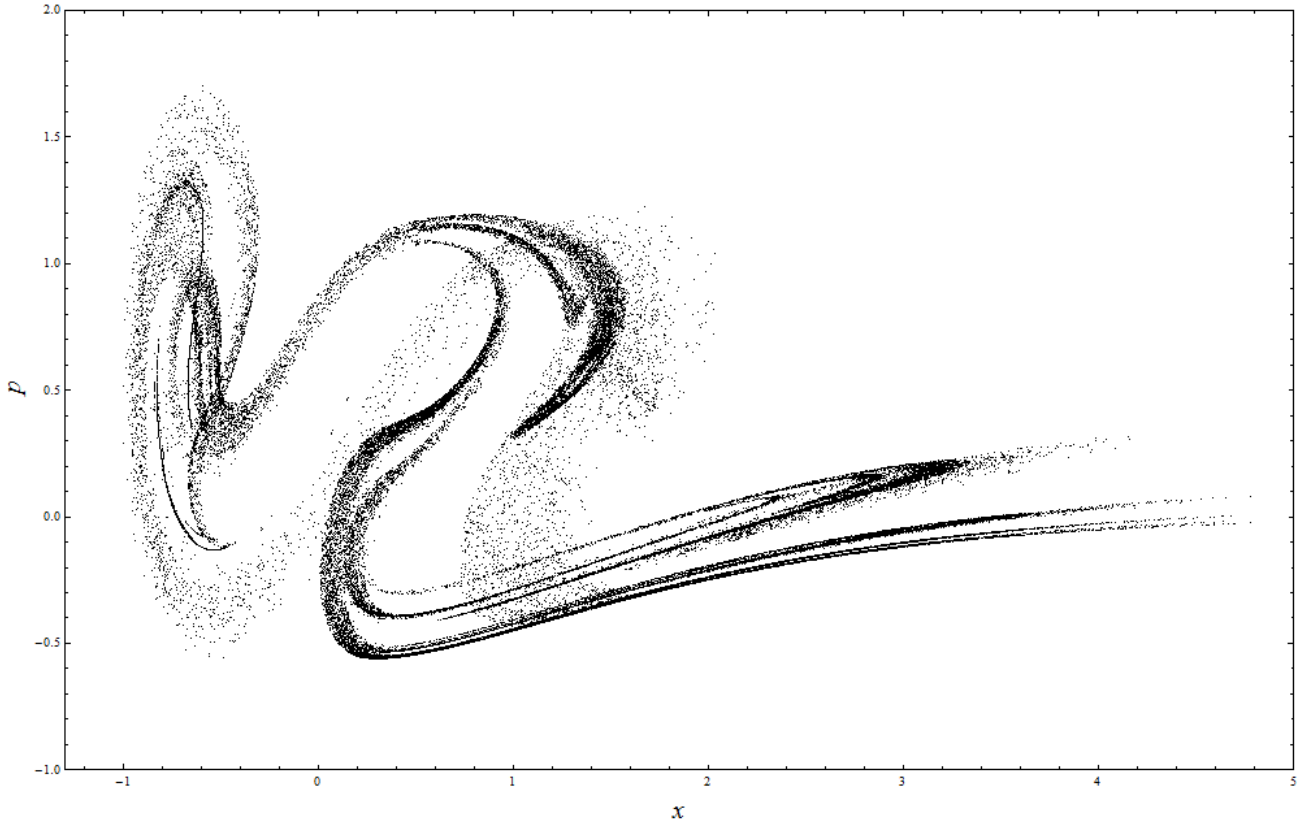


Figura 4.3.5.9 - *Mapa das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de ξ entre 0.1 e 2.*

4.3.6 - *Variação do Parâmetro de Controle x_e*

O parâmetro x_e é definido na equação 2.2.1.3 como:

$$x_e = \alpha\, R_e \tag{4.3.6.1}$$

Para um valor fixo do parâmetro α, temos que x_e é diretamente proporcional a R_e, que por sua vez é um ponto de equilíbrio estável em R, no qual o potencial de Morse seja mínimo.

Nas equações adimensionais de movimento, o parâmetro de controle x_e é um parâmetro que controla o alcance efetivo do *momentum* de dipolo na sua forma adimensional, definida na equação 2.2.4.4 como:

$$\mu(x,\eta) = \frac{\sin[\eta(x+x_e)]\, e^{-\xi(x+x_e)^4}}{\eta} \tag{4.3.6.2}$$

A análise desta seção também será análoga à análise das últimas seções anteriores.

A figura a seguir mostra como se comporta a posição x do sistema com relação ao parâmetro x_e:

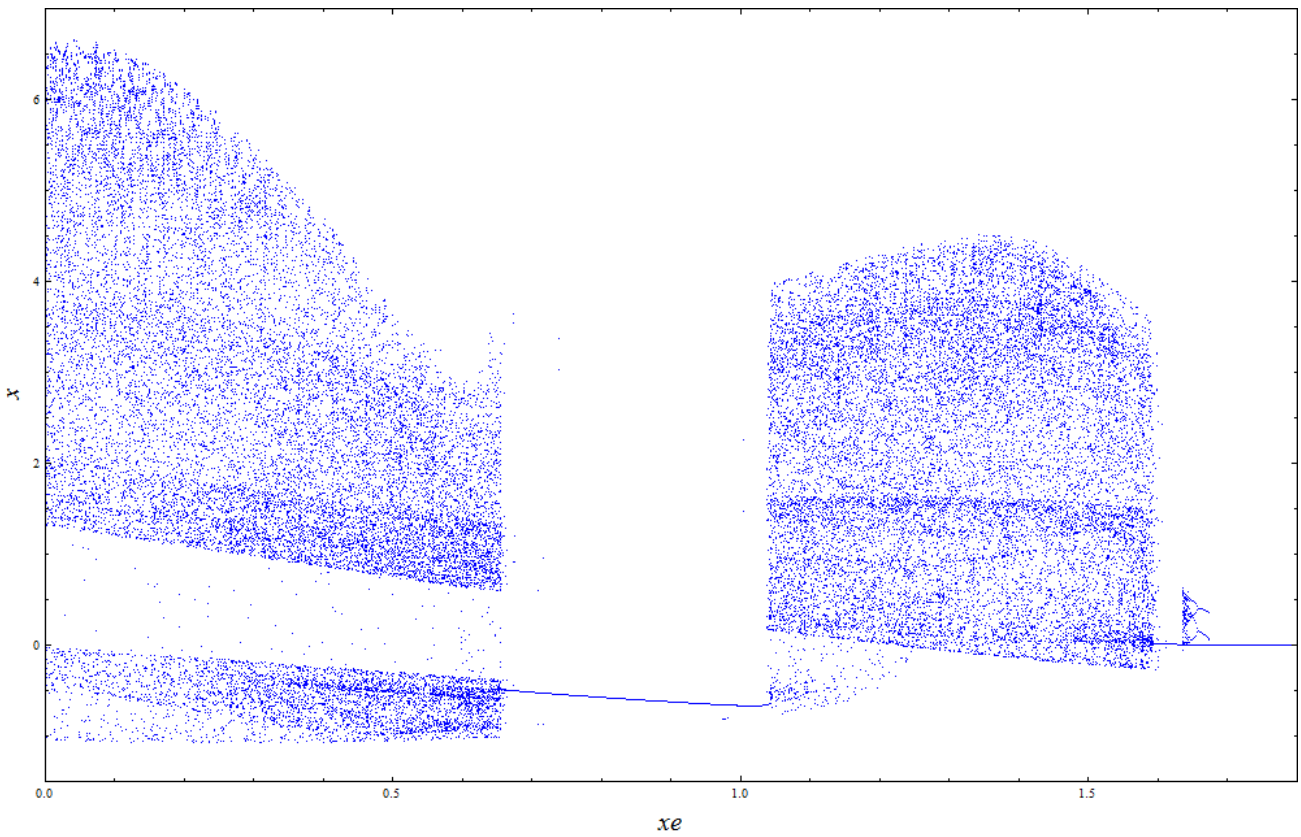


Figura 4.3.6.1 - *Diagrama da posição x em função do parâmetro* $\boldsymbol{x_e}$.

Assim como os diagramas análogos das seções anteriores, este diagrama revela janelas de trajetórias periódicas, intercaladas por bandas cujas trajetórias são caóticas. Uma rota para o caos via duplicação do período pode ser observada quando da diminuição de x para esta variável entre os valores $1.634 < x < 1.673$.

Este diagrama é composto de largas janelas de trajetórias periódicas e largas bandas de trajetórias caóticas. O valor utilizado para alcançar o objetivo deste trabalho foi $x_e = 1$, que encontra-se em uma das largas janelas periódicas.

Quando x_e torna-se grande, x tende ao ponto de equilíbrio estável do potencial de Morse $(x = 0)$, pois o *momentum* de dipolo adimensional é deslocado em x para fora da zona onde o sistema pode se encontrar durante a sua evolução e o sistema deixa de ser perturbado.

A figura a seguir mostra como se comporta o *momentum* p do sistema com relação ao parâmetro x_e:

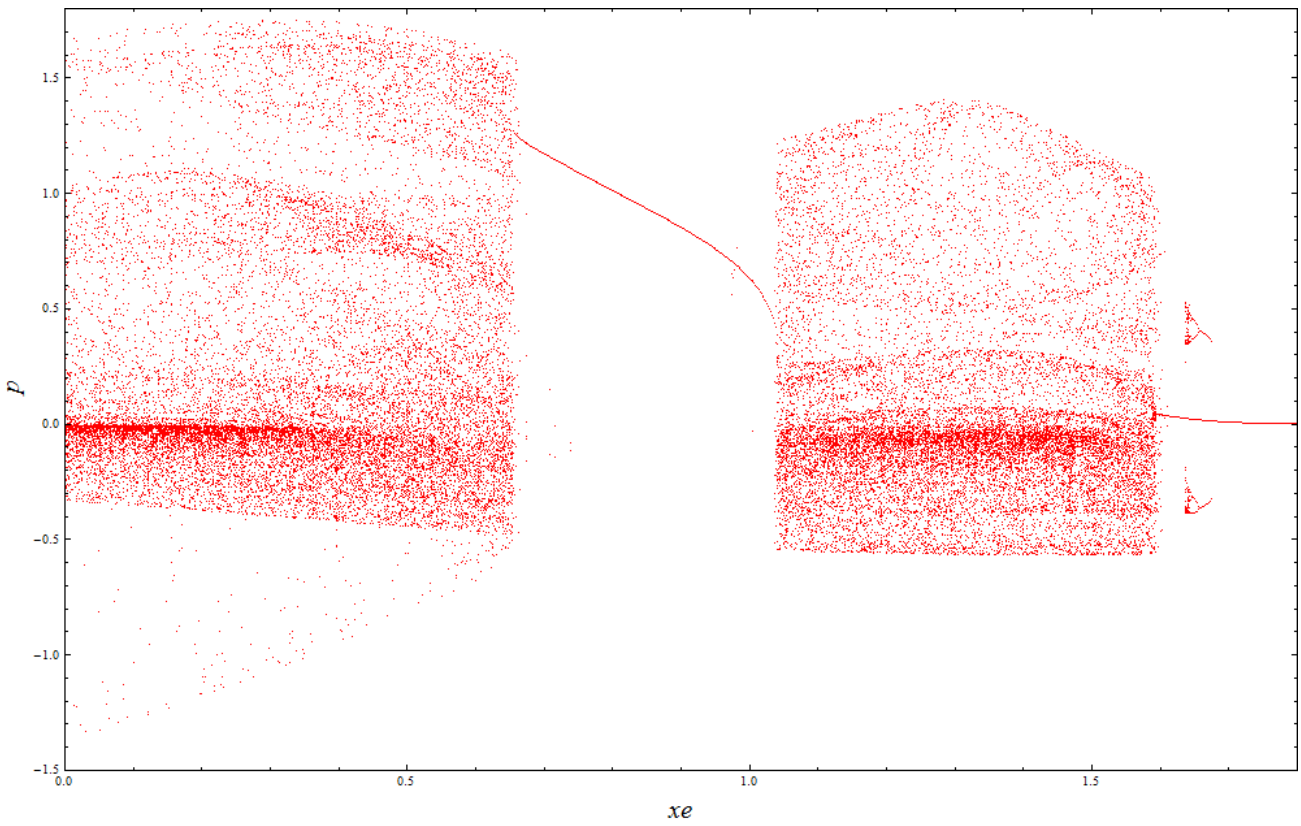


Figura 4.3.6.2 - *Diagrama do momentum p em função do parâmetro* x_e.

As mesmas janelas de periodicidade e bandas de caos são observadas no diagrama da figura 4.3.6.2 com relação ao diagrama da figura 4.3.6.1, como pode ser observado a seguir com ambos os diagramas em uma mesma figura:

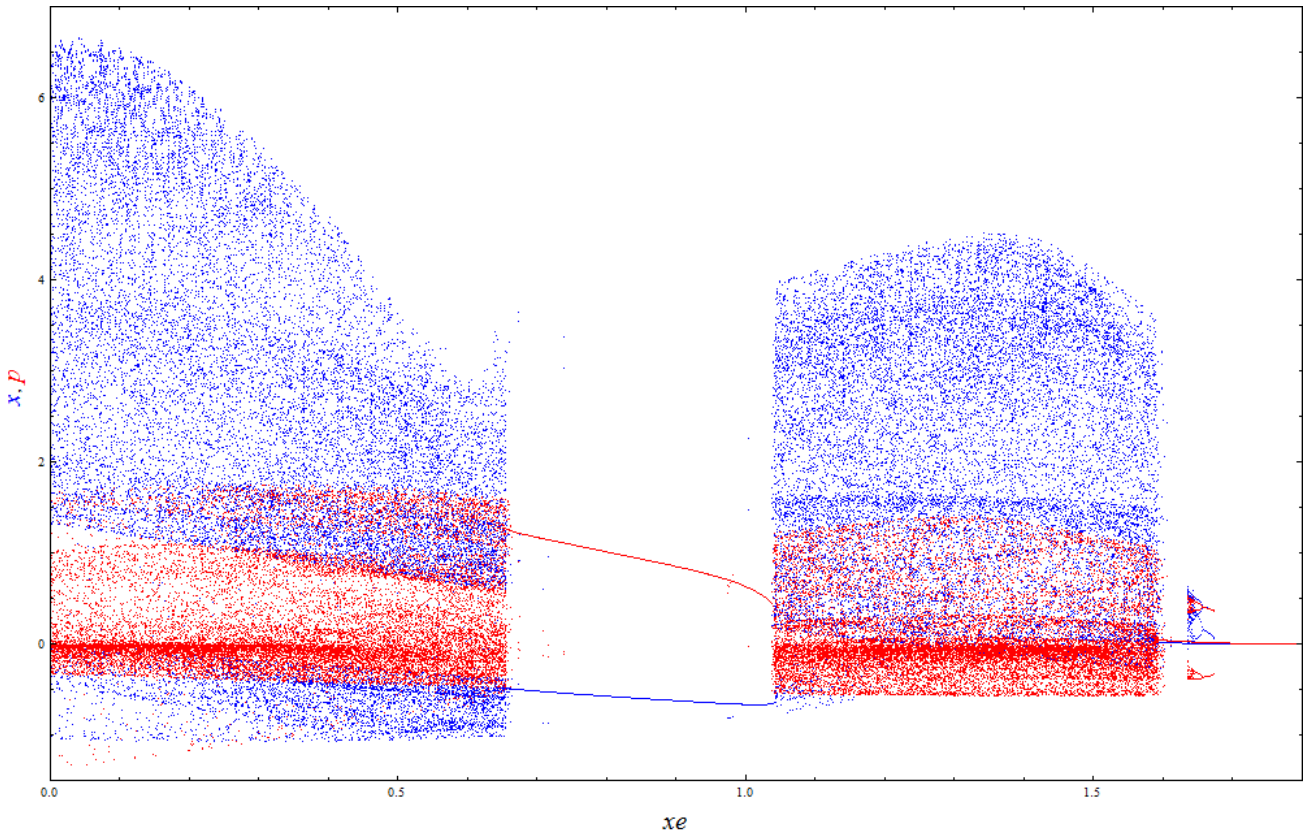


Figura 4.3.6.3 - *Diagrama da posição x (em azul) e do momentum p (em vermelho) em função do parâmetro* $\boldsymbol{x_e}$.

Esta figura mostra que ambos x e p tendem a zero quando o valor de x_e torna-se grande. Este limite de x para x_e grande deve ser o mesmo limite de x quando ϵ_0 tende a zero, pois em ambas as situações, o potencial de dipolo praticamente inexiste na região de interesse.

A figura a seguir mostra como fica a energia do sistema em função do parâmetro que controla o alcance efetivo do dipolo adimensional x_e:

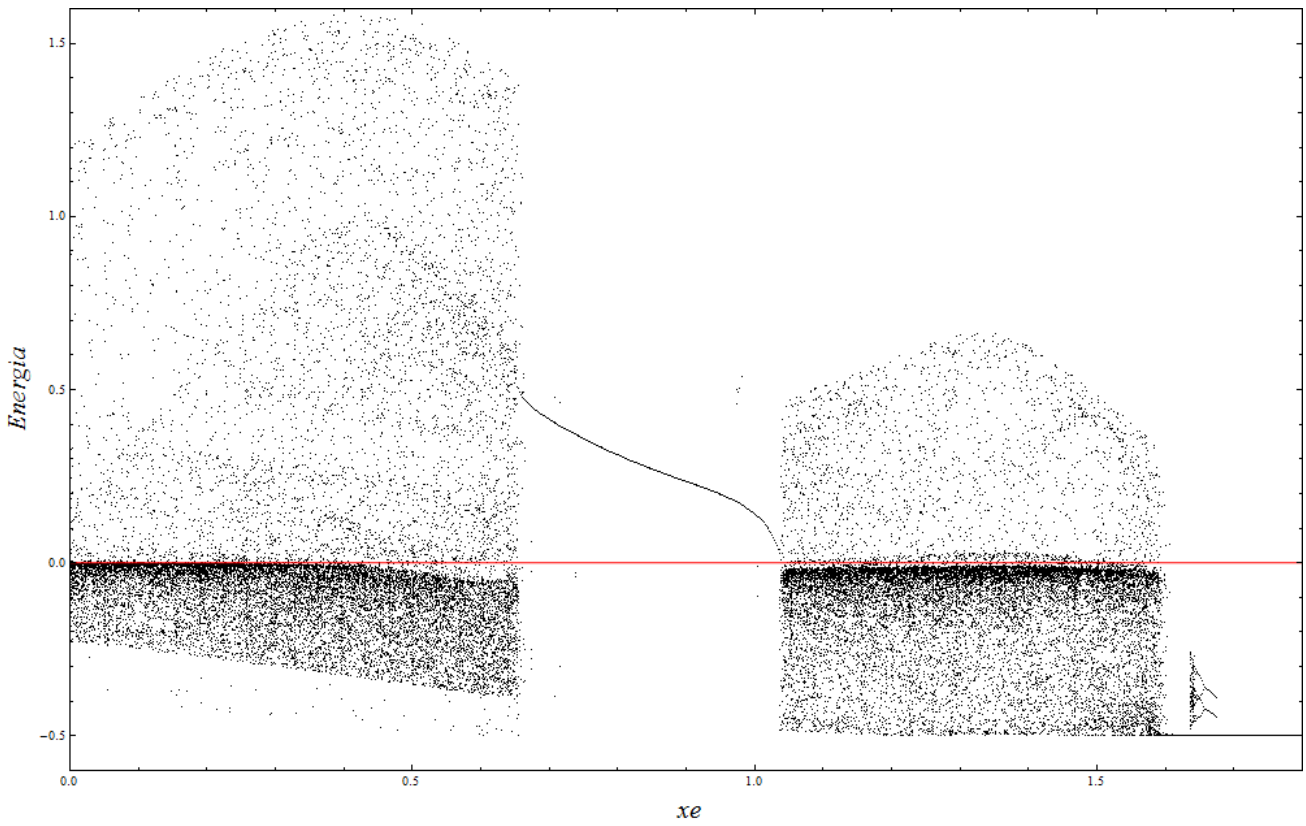


Figura 4.3.6.4 - *em preto está o diagrama da energia do sistema em função do parâmetro* $\boldsymbol{x_e}$ *e em vermelho a separatriz da energia.*

Há uma grande janela periódica em $0.66 < x < 1.03$. Praticamente qualquer um desses valores também poderia ter sido utilizado para alcançar o objetivo deste trabalho, pois conduz o sistema a um atrator pontual cuja posição esteja acima da separatriz da energia zero, em vermelho no diagrama acima.

A última figura desta seção mostra as trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré deste sistema, sobrepostas para todos os valores de x_e entre $0 < x_e < 1.8$:

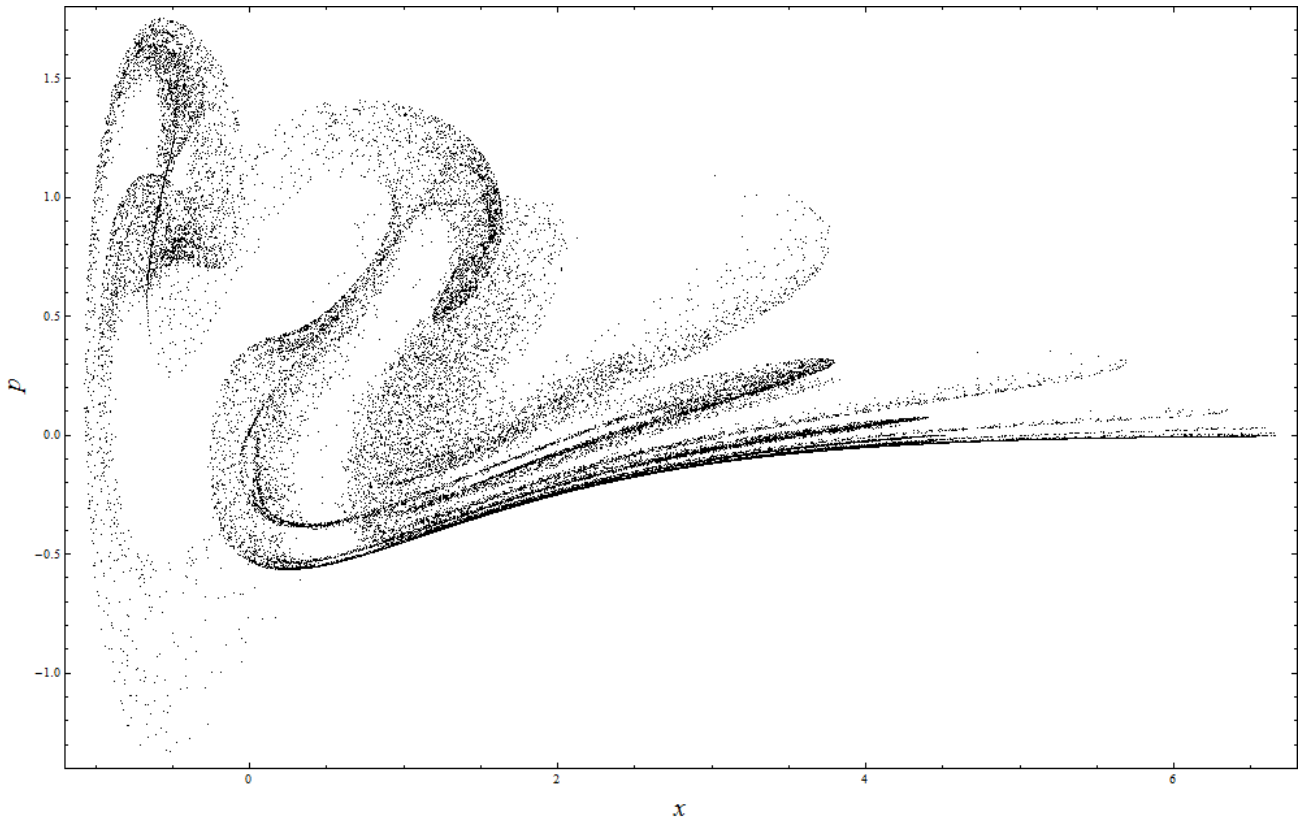


Figura 4.3.6.5 - *mapa das trajetórias no espaço de fases da seção de Poincaré sobrepostas para todos os valores de* x_e *entre 0 e 1.8.*

5 - PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO

No subcapítulo 3.2, foram dadas 2000 condições iniciais sobre a curva de energia constante E=-0.01 e o sistema de equações 2.2.5.2 e 2.2.5.4 foi integrado sob a condição sem dissipação. Dessas 2000 condições iniciais, 41 ficaram confinadas, o que resultou em uma probabilidade de dissociação de 97,95%.

Será calculada a probabilidade de dissociação virtual neste mesmo caso (sem dissipação). Já é conhecido que todas que não ficaram confinadas, possuem energia maior do que zero, pois passaram por x=8 com velocidade acima da velocidade de escape. Então, resta saber das 41 restantes, quantas possuem energia maior do que zero.

Ao ser refeita a integração, foi observado que dessas 41 restantes, 27 possuíam energia maior do que zero.

Assim, a probabilidade de dissociação virtual, neste caso, é:

$$P_{d.virtual} = \frac{2000 - 41 + 27}{2000} = 99.3\% \tag{5.1}$$

Fora calculado naquele subcapítulo, que a probabilidade de dissociação, de acordo com a equação 3.2.1, era:

$$P_{dissociação} = 97.95\% \tag{5.2}$$

Há diferença no valor da probabilidade de dissociação com relação à probabilidade de dissociação virtual. Isso acontece porque a probabilidade de dissociação contabiliza a dissociação para o sistema completo, enquanto que a probabilidade de dissociação virtual conta como dissociada a partícula caso esta esteja submetida somente ao potencial de Morse. Isso acontecerá se, por exemplo, a partir de um instante, pudermos desligar o campo elétrico e a dissipação.

De acordo com as definições (subcapítulo 2.5), a probabilidade de dissociação virtual é sempre maior ou igual à probabilidade de dissociação (exceto por uma aproximação).

A probabilidade de dissociação e a probabilidade de dissociação virtual são fortemente dependentes das condições iniciais para o sistema sem dissipação. Por exemplo, se forem dadas todas as condições iniciais fora da área azul da figura (3.3.1), então este mesmo sistema para o qual foram calculados os valores das equações (5.1) e (5.2) estaria associado a uma probabilidade de dissociação de 100%. Se as condições iniciais forem dadas todas dentro da área azul da mesma figura, então a probabilidade de dissociação seria zero e a probabilidade de dissociação virtual iria depender das condições iniciais, pois como analisado na figura (3.2.3), há caos e periodicidade nesta região. Se as condições iniciais forem dadas próximas do centro da ilha de ressonância em A da figura (3.2.3), então a probabilidade de dissociação seria zero, enquanto que a probabilidade de dissociação virtual seria 100%, pois esta figura mostra que a energia ali é sempre maior do que zero.

Para o sistema sem dissipação, dadas as condições iniciais distribuídas ao longo da curva de energia constante $E = -0.01$, havia uma probabilidade de dissociação de 97,95% e uma probabilidade de dissociação virtual de 99,3%.

Em um novo cenário, com a introdução da dissipação, exceto para valores muito pequenos de γ nos quais o tempo de retorno fica muito grande, a probabilidade de dissociação caiu para zero, pois o sistema foi confinado no(s) atrator(es), independentemente das condições inicias.

Se a dissipação for suficientemente forte, então todos os atratores cujo raio de atuação eram pequenos não sobrevivem a essa dissipação e com isso, as trajetórias convergem para os atratores mais fortes. Conhecendo quais são estes atratores, é possível montar a bacia de atração, de maneira que esta bacia preencha toda a região de interesse para as condições iniciais no espaço de fases. No caso de só haver um atrator, então a evolução do sistema não terá mais dependência das condições iniciais, pois qualquer condição inicial conduz àquele atrator e assim, a análise da evolução deste atrator é a análise da evolução do sistema completo.

Para a maior parte dos valores dos parâmetros de controle, o sistema parece convergir para um único atrator, independentemente das condições iniciais.

Os gráficos que seguem ao longo deste capítulo mostrarão as probabilidades de dissociação virtual em função de cada um dos parâmetros (mantendo os outros fixos de acordo com a tabela 4.3.1) e serão calculados baseados na energia do sistema, de acordo com a definição de dissociação virtual (subcapítulo 2.5). Para melhor entendê-los, será possível fazer a comparação com seus respectivos diagramas de energia, baseados nos respectivos atratores e dados no subcapítulo 4.3.

Com relação aos diagramas do subcapítulo 4.3, para um dado valor de um parâmetro, a probabilidade de a partícula ser encontrada em uma região do mapa para um valor qualquer da variável é proporcional à quantidade de pontos no diagrama nessa região com relação à quantidade de toda região possível para aquele valor do parâmetro. Se isso vale para cada valor do parâmetro, então vale para todos e por consequência vale para todo o diagrama. Isto deve ser considerado especialmente em regiões nas quais o atrator é caótico, pois quanto mais escuro e mais denso for o gráfico em uma região, maior é a probabilidade de o sistema ser encontrado naquela região.

Note que o principal objetivo deste estudo seria atingido também caso fossem utilizados os parâmetros da tabela 4.3.1, sendo que um deles poderia tomar qualquer dos valores nos gráficos de probabilidade de dissociação virtual seguintes neste capítulo, que correspondem à probabilidade de dissociação virtual igual à um.

5.1 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro γ

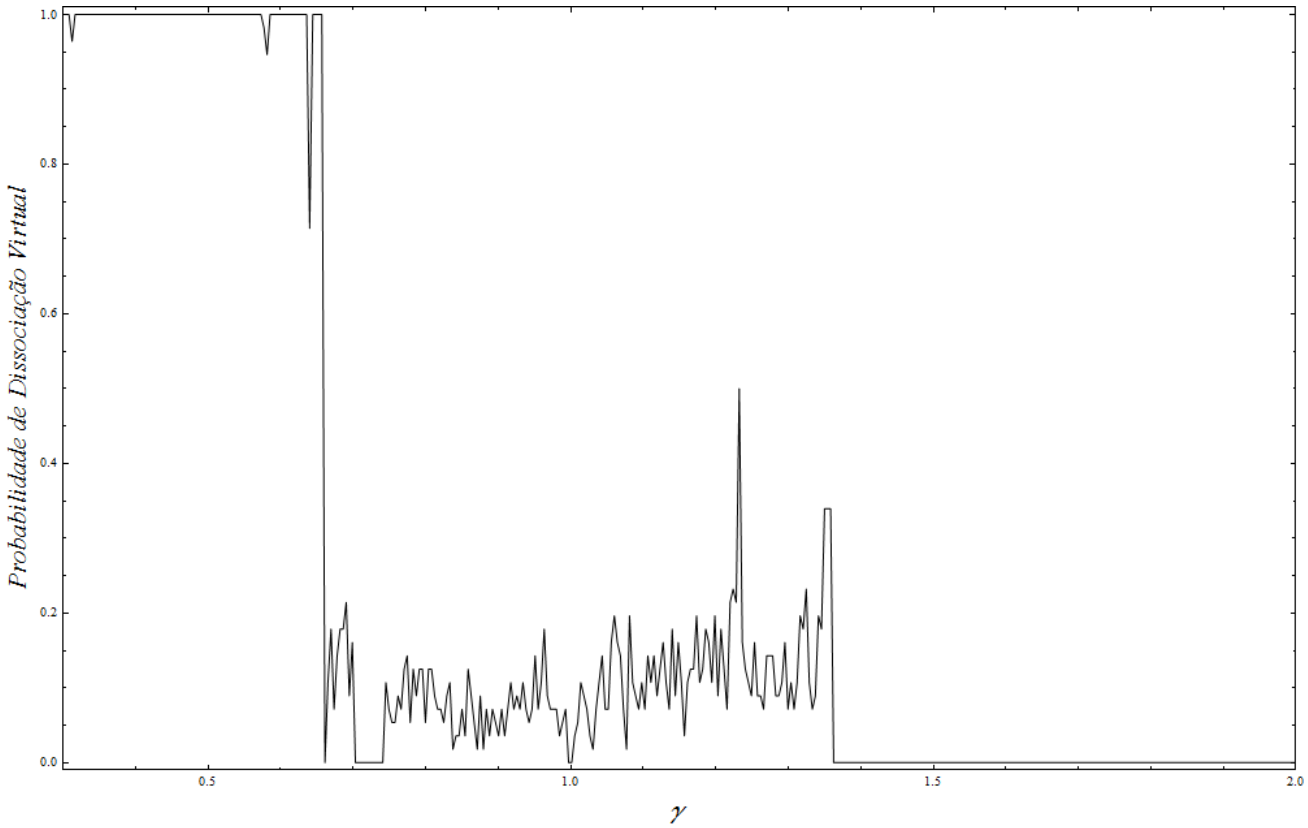


Figura 5.1 - *Probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro γ.*

Em uma análise global, a probabilidade de dissociação virtual em função de γ começa em 1 e termina em zero, mostrando que a dissipação pode ser utilizada para impedir completamente a dissociação virtual. Localmente, há significativa variação, inclusive chega a zero em uma janela que começa próxima de $\gamma \cong 0.7$ e depois volta a subir, com um pico local máximo em $\gamma \cong 1.24$.

Através do parâmetro γ, é possível controlar a dissociação virtual, de acordo com a figura 5.1.

5.2 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro ε_0

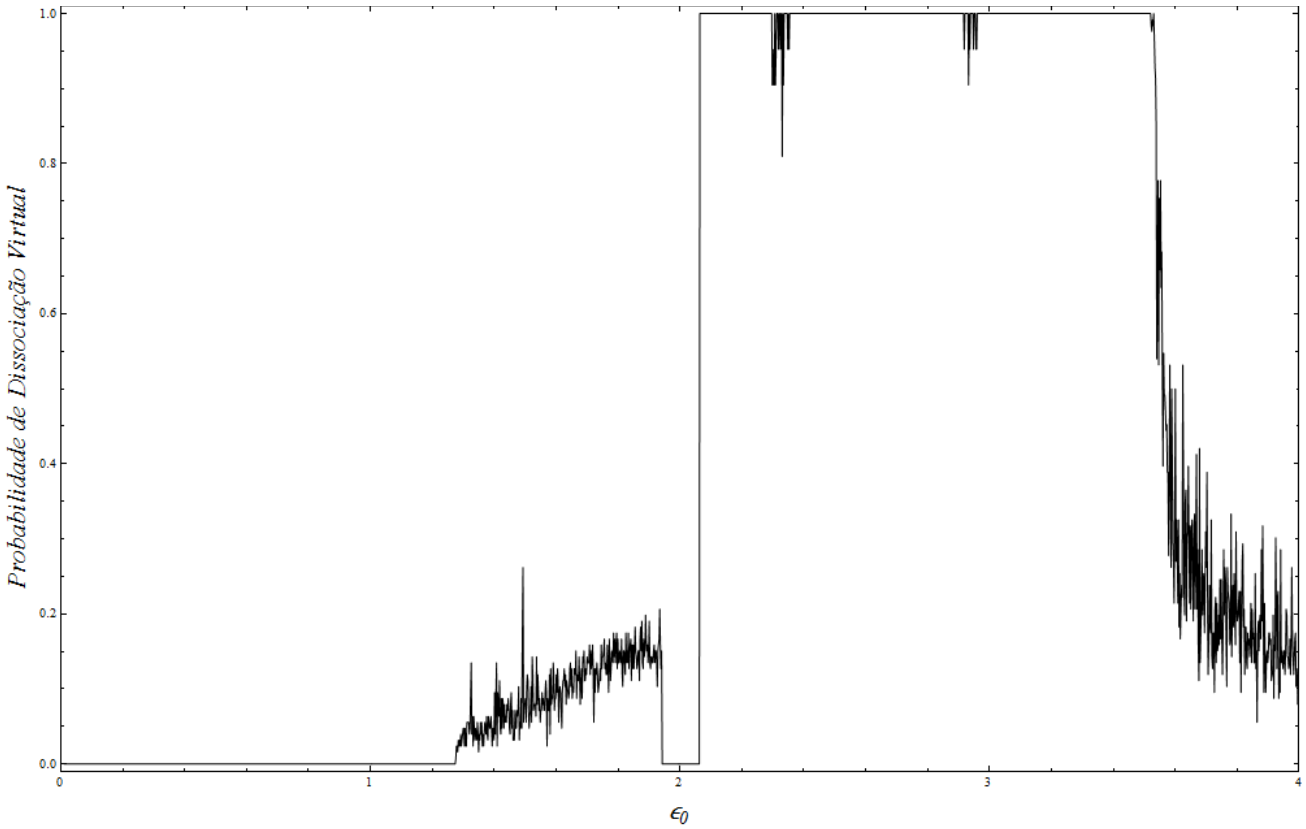


Figura 5.2 - *Probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro* ϵ_0.

O aumento do parâmetro que controla a amplitude do campo, não necessariamente aumenta a probabilidade de dissociação virtual. Quando ϵ_0 é relativamente grande, o que acontece é o oposto de algum senso comum, ou seja, o aumento da amplitude implica na redução da probabilidade de dissociação virtual. Infelizmente não foi possível ir além de $\epsilon_0 = 4$, pois o aumento deste parâmetro conduz o sistema a um valor grande de x, o que aumenta excessivamente o tempo de retorno, conforme explicado na seção 2.5.2.

Tal diminuição da probabilidade de dissociação virtual para valores altos de ϵ_0 pode ser explicada pela figura 4.3.2.4, que mostra que para ϵ_0 próximo de 4, o sistema é conduzido a um atrator caótico cuja densidade de pontos tende a ficar maior abaixo da linha vermelha, conforme o parâmetro é aumentado.

5.3 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro ω

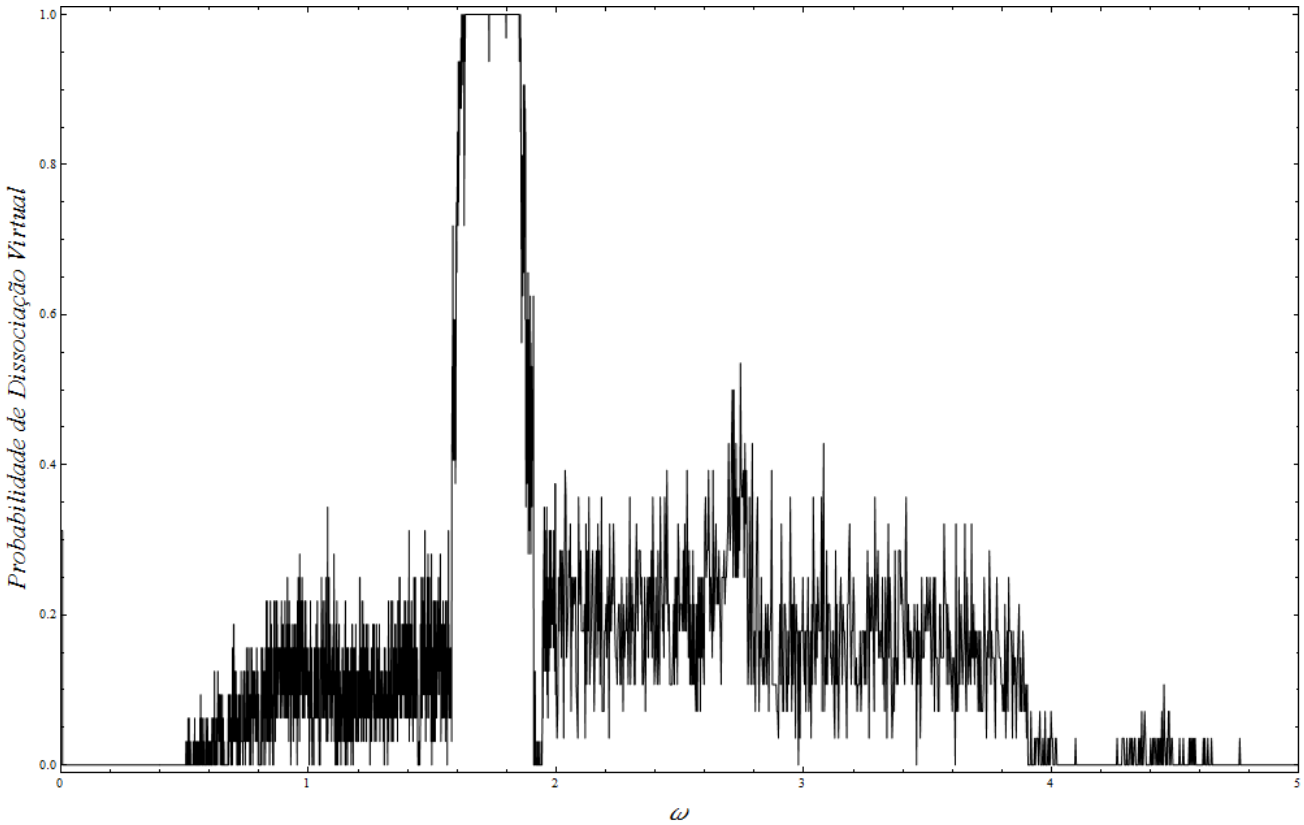


Figura 5.3 - *Probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro ω.*

Na introdução, foi exposto que experiências mostraram que laser com uma certa frequência poderia ser utilizado na dissociação molecular de maneira seletiva, sendo que a frequência do laser deveria ser específica para aumentar a taxa de dissociação [1-10].

O gráfico da figura 5.3 remete a isso. Em um experimento no qual seja possível desligar instantaneamente a perturbação e a dissipação, a probabilidade de dissociação virtual deverá expressar a probabilidade de o sistema dissociar-se. Para o sistema estudado, sob os parâmetros dados na tabela 4.3.1, quando o laser é colocado em uma frequência dentro da faixa que está aproximadamente entre $1.65 < \omega < 1.85$, haverá uma máxima probabilidade de dissociação molecular. Além disso, essa máxima probabilidade de dissociação deve ser seletiva, pois de uma maneira geral, alterar os parâmetros de controle, isto é, alterar o sistema molecular, implica em um novo perfil para a probabilidade de dissociação virtual.

Por exemplo, se houver um gás composto por vários tipos moleculares, a figura 5.3 mostra que é possível dissociar seletivamente aquele cujos parâmetros foram utilizados na construção do perfil dessa figura.

A explicação para este comportamento preferencial da dissociação virtual em uma determinada faixa de frequência do laser pode ser explicado através da análise dos atratores na figura 4.3.3.3 e 4.3.3.4:

A probabilidade é um (máxima) quando todo o sistema converge para o atrator cuja posição no espaço de fases (seu valor para x e p) corresponde a energia maior do que zero.

A probabilidade está entre zero e um quando o atrator encontra-se em parte com energia maior do que zero e parte com energia menor do que zero.

A probabilidade é zero quando o atrator encontra-se inteiramente com valores de x e p que correspondem todos a energia abaixo de zero.

5.4 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro η

E.F. Lima e R.E. Carvalho calcularam [39] a probabilidade de dissociação - definida no artigo como a quantidade de partículas com energia maior do que zero sobre a quantidade total de partículas no *ensemble* dado pelas condições iniciais - em função do parâmetro η e a mesma foi exposta na figura 2 do referido artigo, que será reproduzida na seguinte figura:

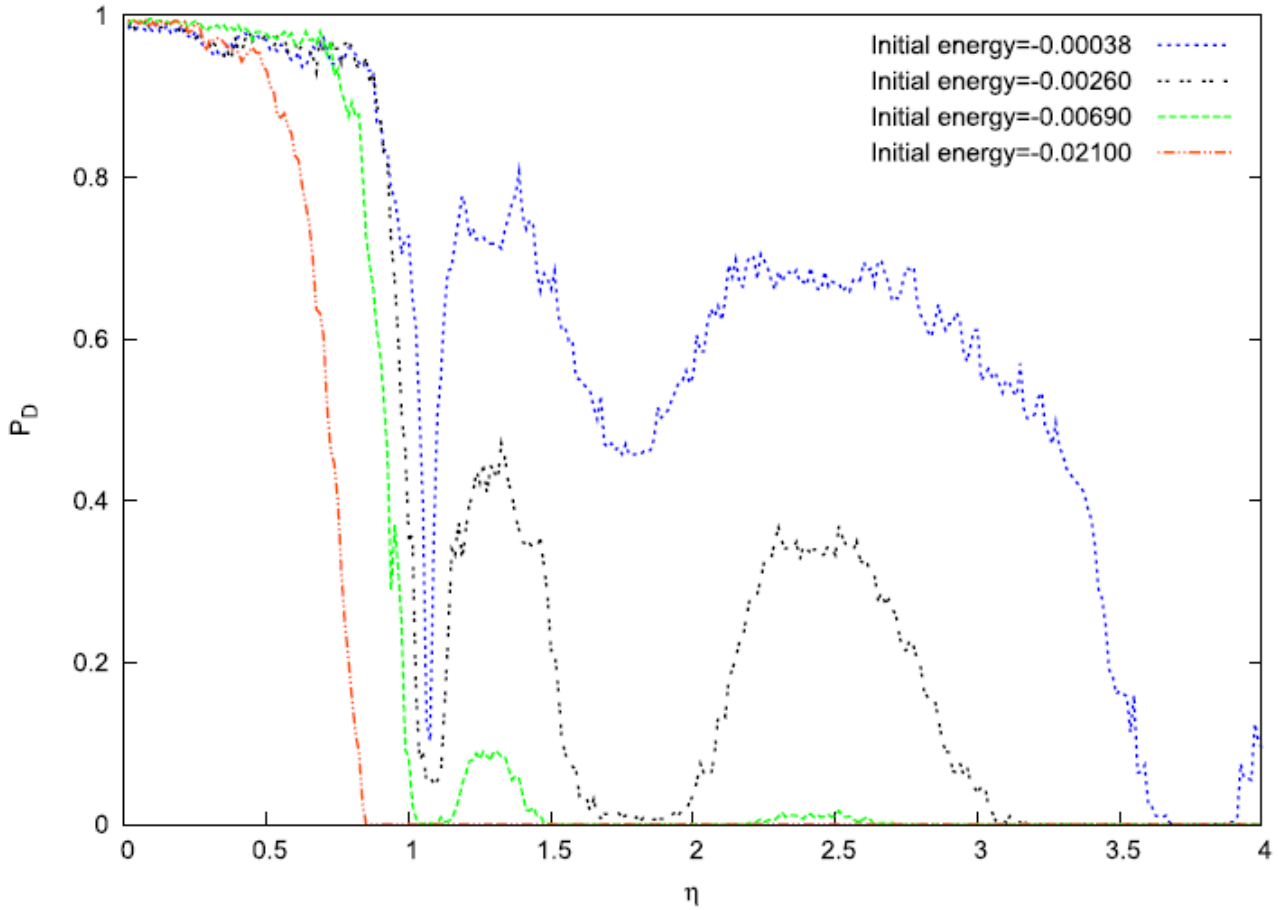


Figura 5.4.1 – *Figura 2 do artigo de E.F. Lima e R.E. Carvalho [39], que mostra a probabilidade de dissociação em função do parâmetro η: Probabilidade de dissociação em função do parâmetro de dipolo η para diferentes energias iniciais. Os parâmetros do campo externo são: frequência ω=0.096 e ε_0=0.024. Os outros parâmetros para a função de dipolo da molécula de HF são ξ=0.0029 e xe=2.135. Para este cálculo, o sistema foi integrado até um valor de τ=785.88. As condições iniciais foram dadas sobre as respectivas curvas de energia constante.*

A probabilidade de dissociação definida em tal artigo é a mesma definição da probabilidade de dissociação virtual, definida na seção 2.5.1. No caso do sistema aqui estudado, a probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro η é mostrada na figura a seguir:

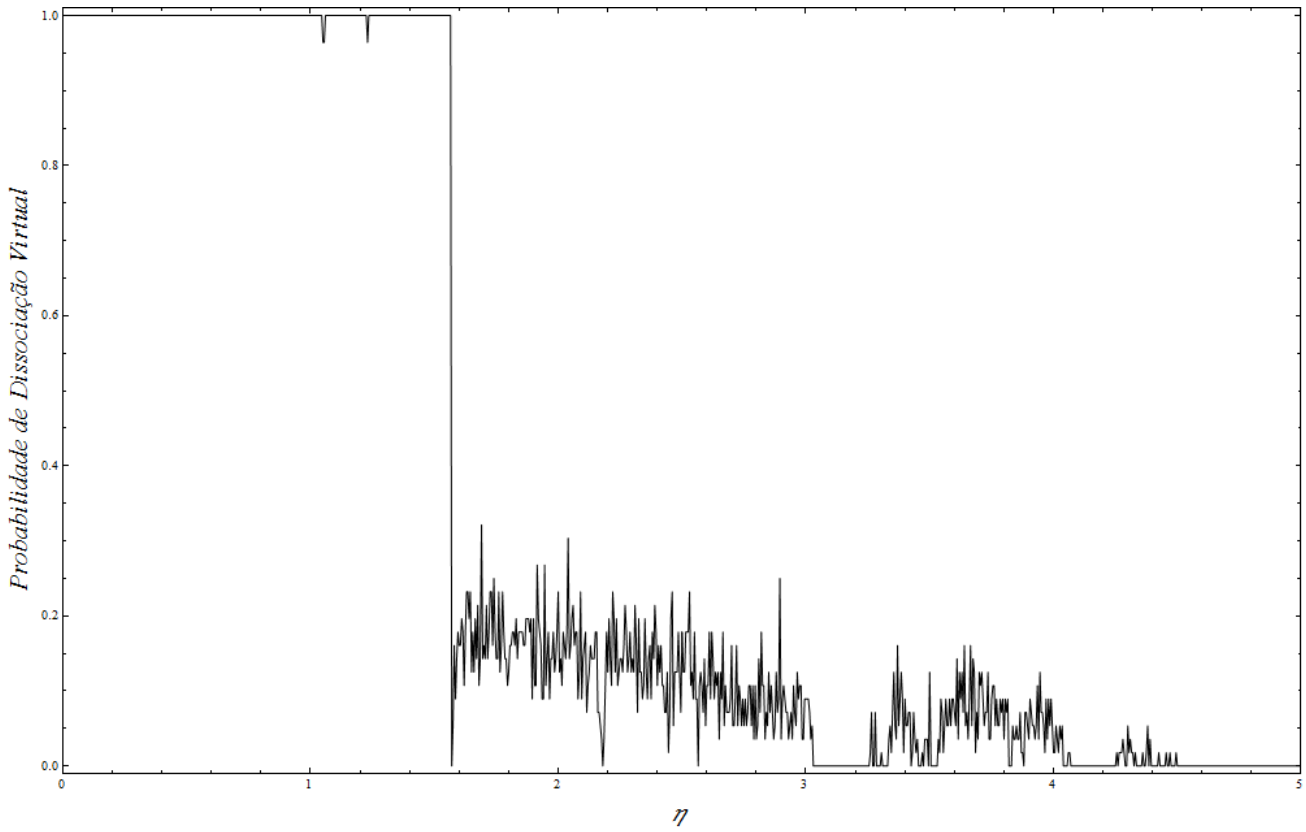


Figura 5.4.2 - Probabilidade de dissociação em função do parâmetro η.

O sistema estudado neste trabalho são as equações de movimento 2.2.5.2 e 2.2.5.4, sob os parâmetros da tabela 4.3.1. Embora tais parâmetros possuam neste estudo, valores diferentes dos utilizados no artigo de E.F. Lima e R.E. Carvalho [39], incluindo ainda a dissipação no sistema, nota-se que há significativa semelhança qualitativa no comportamento da probabilidade de dissociação virtual em função de η, quando comparadas as figuras 5.4.1 e 5.4.2: ambas começam com máxima probabilidade a partir de η próximo de zero e mostram uma primeira queda abrupta, seguida de ascenções e novas quedas, com a probabilidade tendendo a diminuir em cada ponto máximo de cada nova ascenção.

Foi citado na seção 2.1.3, que o artigo de E.F. Lima e R.E. Carvalho mostrou que o parâmetro η desempenha um importante papel no controle da dissociação. Observa-se da figura 5.4.2, que neste estudo, η continua desempenhando um papel importante na dissociação.

No caso do sistema estudado aqui, é possível explicar esses comportamentos da probabilidade de dissociação virtual. A explicação para essas quedas abruptas está no diagrama da figura 4.3.4.4: para pequenos valores de η, o sistema converge para o único atrator regular no ponto fixo, cuja energia é maior do que zero, então a probabilidade é 1. Em $\eta \cong 1.57$, há uma transição abrupta no atrator, que deixa de ser regular para ser caótico e limitado entre energia positiva e energia negativa, sendo que o sistema pode ser encontrado com ambos os valores para a energia (positiva ou negativa)

e isso implica em uma probabilidade maior do que zero e menor do que 1, proporcional à densidade de pontos em cada região.

A probabilidade de dissociação calculada por E.F. Lima e R.E. Carvalho em um sistema sem dissipação era válida para a integração até um determinado tempo τ (no qual era terminada a excitação) e para valores específicos das condições iniciais. Diferentemente aqui, através da introdução da dissipação, essa mesma probabilidade de dissociação chamada neste trabalho de probabilidade de dissociação virtual agora não é alterada pela variável τ e mostrou-se não ser alterada também pelas condições iniciais.

Com essa mudança na condição de dependência do tempo e das condições iniciais para a condição de independência do tempo e das condições iniciais, talvez a introdução da dissipação consiga caracterizar melhor o problema da probabilidade. Além disso, a explicação para o comportamento da probabilidade de dissociação e da probabilidade de dissociação virtual pode ser encontrada na análise dos atratores do sistema.

Para a função de dipolo $\mu_2(x,\eta)$ definida na equação 4.3.4.1, a probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro η é mostrada na figura a seguir:

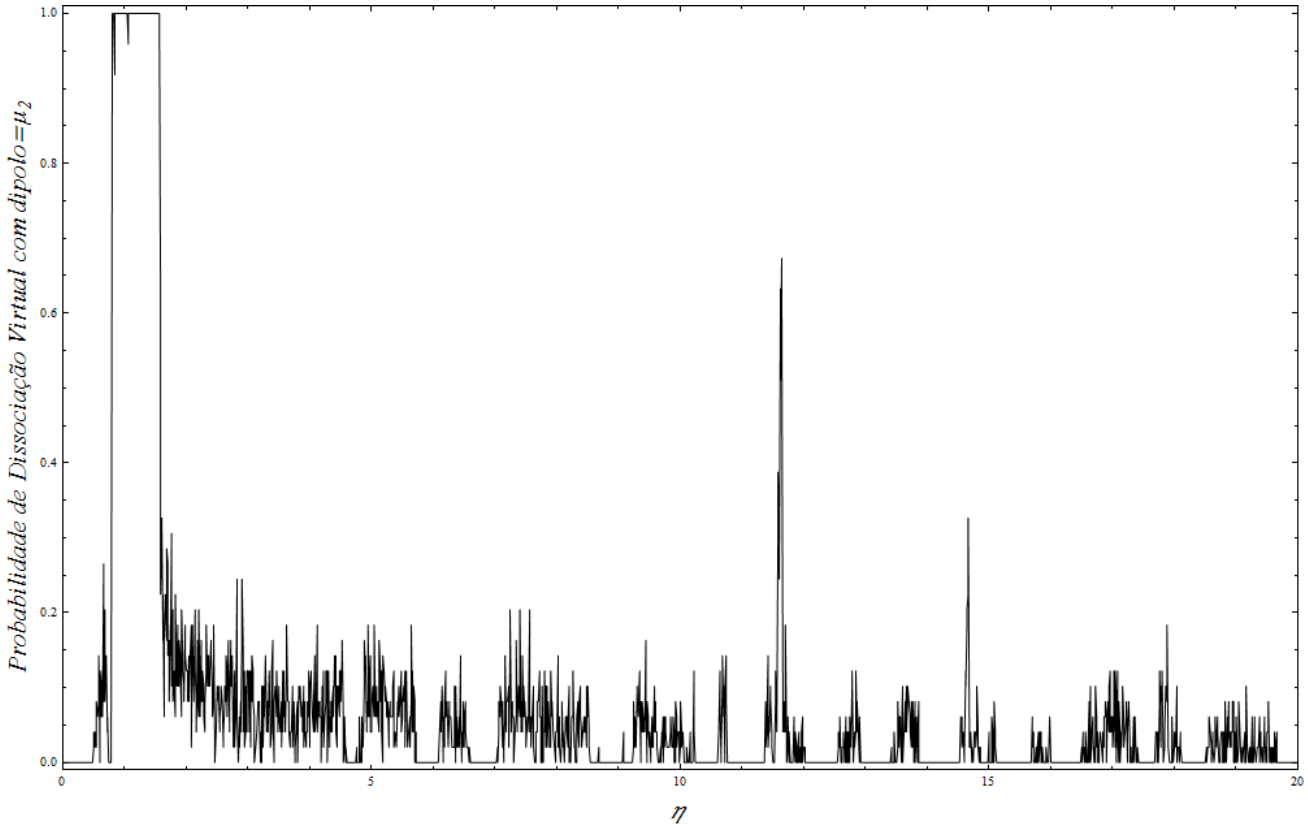


Figura 5.4.3 - Probabilidade de dissociação em função do parâmetro η.

A figura 7 do artigo [39] mostra essa mesma probabilidade para o sistema sem dissipação e com parâmetros diferentes dos utilizados aqui:

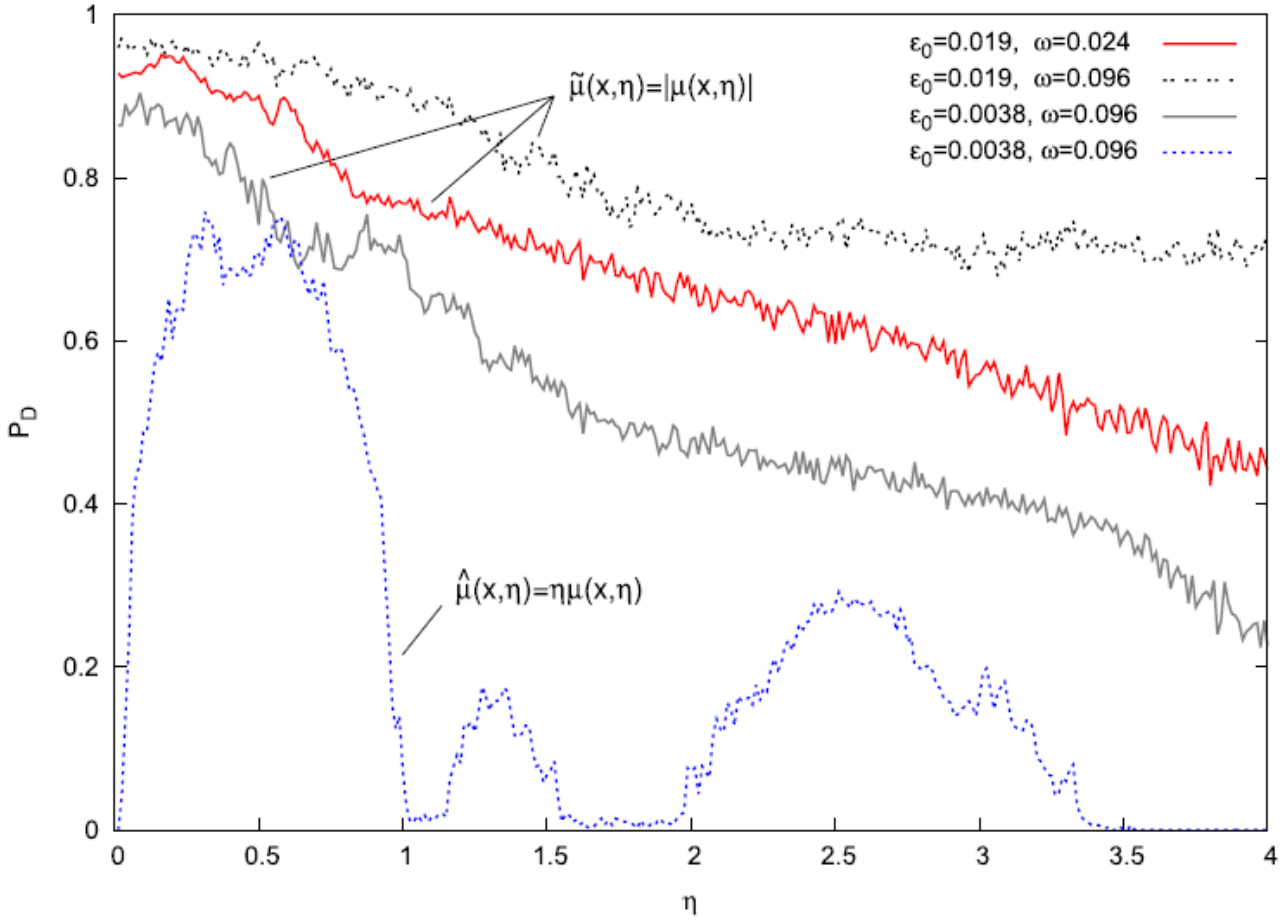


Figura 5.4.4 - *Probabilidade de dissociação em função do parâmetro η para duas funções de dipolo modificadas:* $\tilde{\boldsymbol{\mu}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\eta}) = |\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\eta})|$ *e* $\hat{\boldsymbol{\mu}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\eta}) = \boldsymbol{\eta}\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\eta})$. *Os outros parâmetros para a função de dipolo da molécula de HF são ξ=0.0029 e xe=2.135. Para este cálculo, o sistema foi integrado até um valor de τ=785.88. As condições iniciais foram dadas sobre a curva de energia inicial* E_0= $-3.8x10^{-4}$.

A probabilidade de dissociação em azul da figura 5.4.4 possui alguma semelhança qualitativa com a probabilidade de dissociação virtual da figura 5.4.3: ambas valem zero para η=0, aumentam para um valor máximo e oscilam conforme η é aumentado, sendo que os picos não necessariamente diminuem a cada nova ascenção. O limite quando η torna-se grande não está claro na figura 5.4.4, pois a figura não mostra a variação da probabilidade para valores de η maiores do que 4, então não é possível fazer tal comparação.

5.5 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro ξ

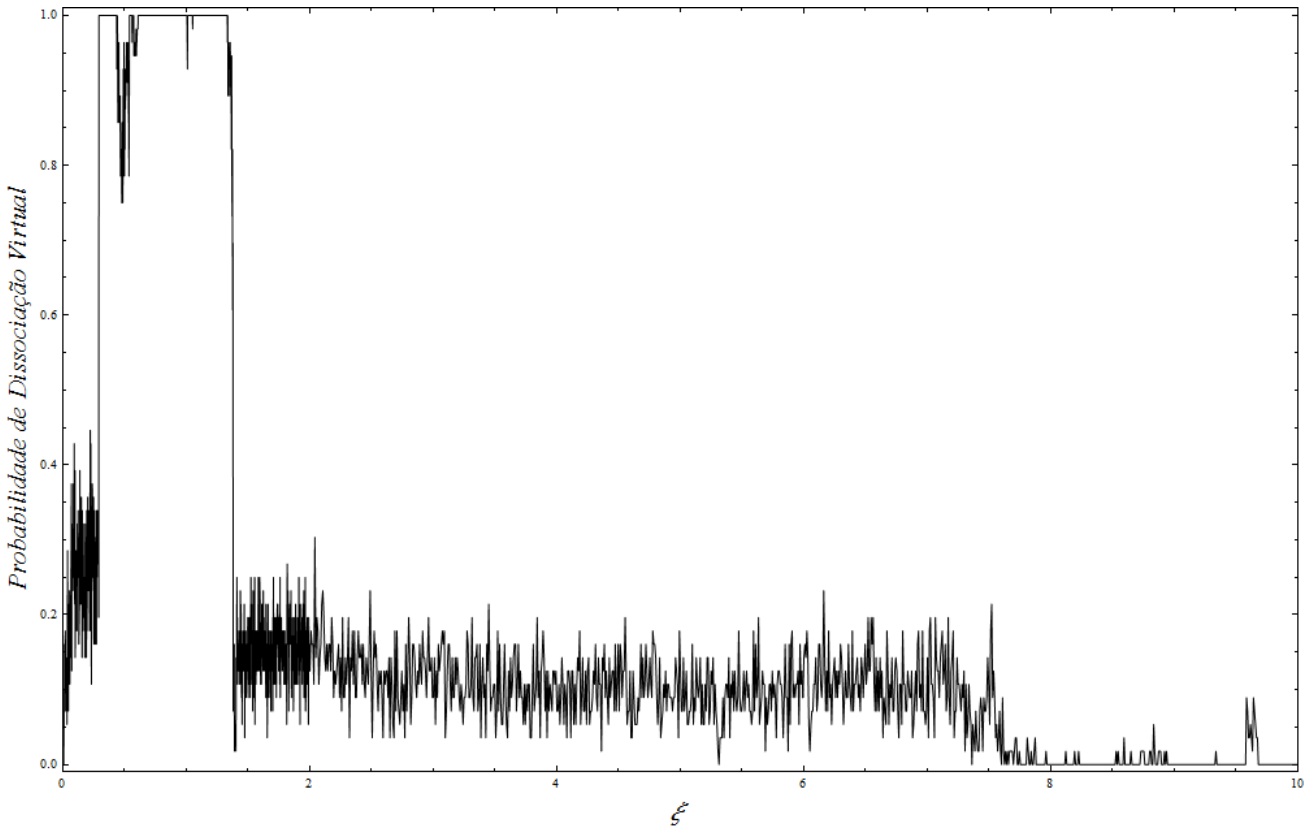


Figura 5.5 - *Probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro* ξ.

ξ é um parâmetro associado ao alcance efetivo do momento de dipolo adimensional. Como já era de se esperar, o aumento global deste parâmetro diminui a probabilidade de dissociação virtual, pois quando a perturbação fica muito pequena ou nula, a dissipação deve dominar e com isso, o sistema deve ser conduzido a baixos valores para a energia, que corresponde ao ponto fixo estável no mínimo do potencial de Morse.

Nota-se ainda da figura 5.5, que a probabilidade é máxima em uma faixa do parâmetro.

A explicação para estes comportamentos encontra-se na análise dos atratores das figuras 4.3.5.7 e 4.3.5.8.

5.6 - Probabilidade de Dissociação Virtual em Função do Parâmetro x_e

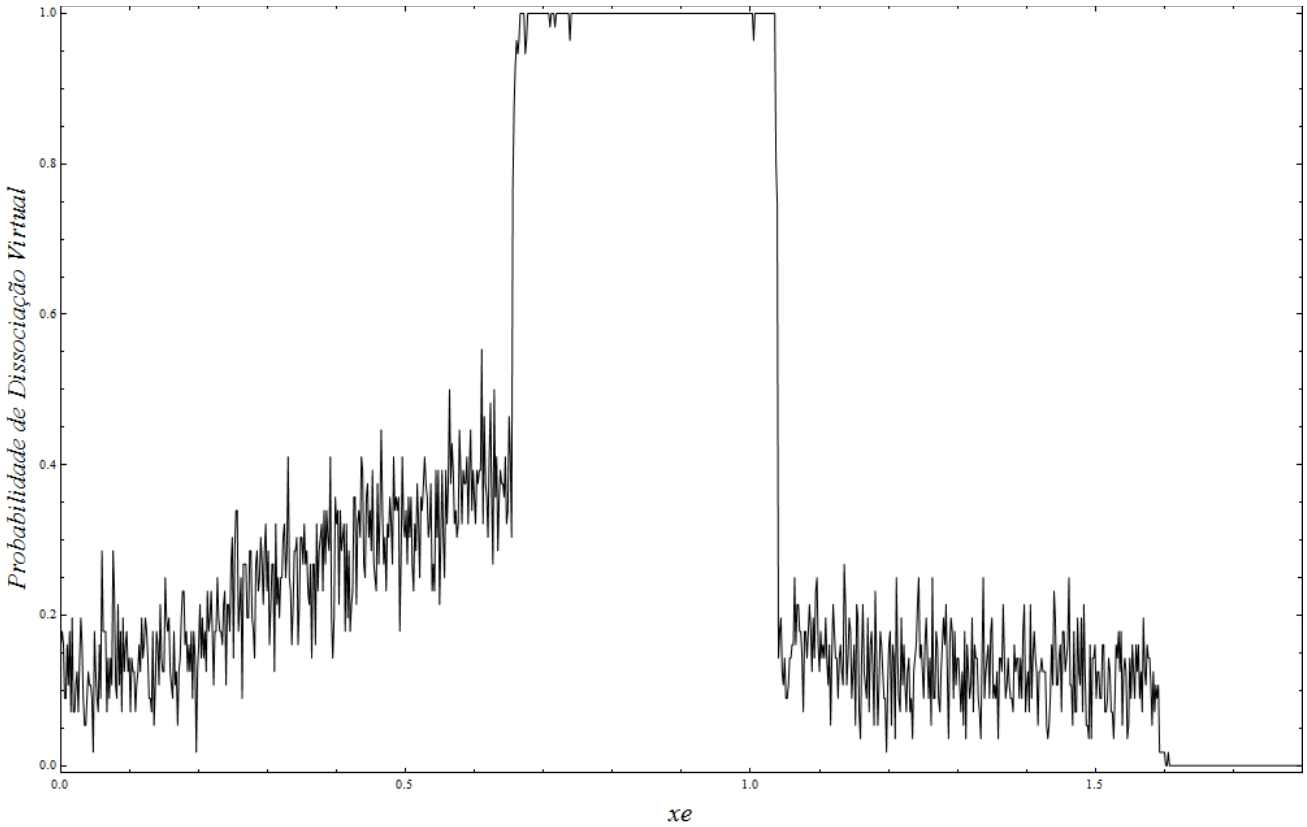


Figura 5.6 - *probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro* x_e.

x_e é um parâmetro relacionado ao alcance efetivo no momento de dipolo adimensional e faz sentido que a probabilidade de dissociação virtual seja mínima quando x_e aumenta bastante, pois na ausência da perturbação, a dissipação deve diminuir a energia do sistema. Porém, assim como na análise para ξ, fazer x_e tender a zero não implica em aumentar a probabilidade de dissociação virtual. Existe uma faixa na qual esta probabilidade é máxima, ou seja, se alguém quiser a máxima probabilidade de dissociação virtual em uma eventual reprodução deste resultado e se for possível utilizar todos os parâmetros como de acordo com a tabela 4.3.1, com x_e variável, então x_e deveria ser escolhido nesta faixa, que está aproximadamente entre $0.7 < x_e < 1$.

6 - CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a investigação de um sistema que descreve o comportamento de uma molécula diatômica, submetida ao potencial de Morse, perturbada pela interação entre o campo elétrico e o dipolo molecular, com e sem dissipação e cujo modelo é conhecido na literatura e útil na dissociação molecular.

No capítulo 3, o sistema foi investigado na sua forma sem dissipação. Neste capítulo, o estudo mostrou que é possível confinar tal sistema em condições altamente energéticas. Entretanto, tal aprisionamento somente será possível através de um conjunto específico de condições iniciais e um conjunto bastante restrito de parâmetros de controle. Tais condições iniciais ainda puderam ser determinadas na investigação do problema, mas é muito difícil fazer a investigação no conjunto de parâmetros de controle, tal que a evolução do sistema sob aqueles parâmetros implique em confinamento do sistema para algum conjunto de condições iniciais. A maior parte dos valores adotados para os parâmetros de controle sequer conduz o sistema, durante a sua evolução, a qualquer tipo de confinamento, independentemente das condições iniciais e a única maneira conhecida de fazer essa investigação nos parâmetros de controle é através de tentativa e erro.

Ainda no capítulo 3, foi mostrado que o sistema poderia ser relacionado a uma probabilidade de dissociação e que tal probabilidade era absolutamente dependente das condições iniciais. Este conjunto de condições iniciais que levam ao confinamento foi investigado, de modo que a probabilidade de dissociação somente será menor do que um no caso de as condições iniciais dadas no problema coincidam pelo menos em parte com o conjunto de condições iniciais que conduzem o sistema ao confinamento.

No capítulo 4, foi introduzida a dissipação no sistema e sob essa condição, o mesmo foi confinado em condições também altamente energéticas, tal como realizado no capítulo 3.

Como o sistema foi conduzido ao confinamento, então a probabilidade de dissociação com a introdução da dissipação caiu à zero.

Após a introdução da dissipação, o sistema foi conduzido simultaneamente a um estado ligado e altamente energético, independentemente do tempo de integração e quase sempre independentemente também das condições iniciais.

Além disso, ao fazer uma varredura nos parâmetros, como a realizada no subcapítulo 4.3, foi possível investigar uma ampla gama de valores para os parâmetros de controle, tal que o confinamento do sistema seja também altamente energético, após sua evolução.

Este método de varredura, utilizado no subcapítulo 4.3, pode ser reproduzido por qualquer um que queira adequar seus objetivos aos parâmetros de controle. Por exemplo, um experimentador dispõe de uma molécula sob a incidência de um campo elétrico externo inserida em um gás sob alta pressão. Cada situação deste tipo possui valores específicos dos parâmetros de controle, mas suponhamos que há disponibilidade de variar alguns deles, por exemplo, a amplitude do campo elétrico, a frequência do campo elétrico e o controle da dissipação, através do controle da pressão do gás no qual a molécula está misturada. Se este experimentador busca a máxima taxa de dissociação,

então fazendo a varredura dos parâmetros que ele dispõe como variáveis, tal como as feitas no subcapítulo 4.3, este experimentador poderá descobrir a combinação dos valores dos parâmetros que ele pode variar, dentro da faixa que ele pode controlar, que conduza o sistema ao confinamento altamente energético, através da maximização da probabilidade de dissociação virtual. Ele evolui o sistema nesses parâmetros e então, instantaneamente, faz a amplitude do campo elétrico e a dissipação irem a zero, por exemplo, desligando o campo elétrico e diminuindo a pressão do gás no qual a molécula se encontra. Feito isso, será maximizada a probabilidade dissociação, que era seu objetivo.

Como um outro exemplo, suponhamos que no exemplo acima o experimentador tenha no mesmo gás, dois tipos de molécula, mas ele queira realizar uma dissociação seletiva, isto é, suponhamos que o experimentador queira dissociar somente uma delas. Através da mesma varredura, é possível investigar a frequência do campo elétrico que conduz o sistema a um estado confinado e altamente energético. Cada um dos tipos de molécula deverá ter sua própria faixa de frequência que conduz o sistema a tal estado e realizando esta varredura, será possível investigar a faixa de frequência do campo elétrico que maximiza a probabilidade de dissociação virtual (vide figura 5.3). Feito isso para os dois tipos de moléculas, ele deverá escolher a amplitude, a dissipação e a frequência tais que a probabilidade seja máxima para o tipo de molécula que ele queira dissociar e mínimo para a outra. O experimentador, então, evolui o sistema nesses parâmetros e, como feito anteriormente, ao desligar repentinamente o campo e a dissociação, este experimentador deverá obter o resultado desejado.

A incidência de fótons através de determinadas faixas de frequência do campo elétrico já mostrou ser, experimentalmente, um método bastante eficaz para a dissociação seletiva de vários tipos de moléculas [1-10]. Tais estudos mostraram que cada tipo de molécula possui sua própria faixa de frequência do campo elétrico que otimiza a dissociação através da excitação vibracional.

Neste trabalho, através da introdução da dissipação, foi montado um perfil de probabilidade de dissociação em função do parâmetro de controle associado à frequência do campo elétrico, que é qualitativamente condizente com o perfil da faixa de frequência que maximiza a dissociação em tais experiências [1-10], isto é, a figura 5.3 mostra que existe uma determinada frequência que maximiza a probabilidade de dissociação virtual e a mesma é dada em uma faixa estreita do parâmetro. Este perfil é característico para cada molécula, sendo que o da figura 5.3, mostra a probabilidade de dissociação virtual especificamente da molécula sob os parâmetros dados pela tabela 4.3.1.

Além de este estudo ter mostrado uma probabilidade de dissociação virtual que possua similaridade qualitativa com a experiência, o mesmo consegue explicar, para moléculas diatômicas, a razão de a probabilidade de dissociação virtual ser máxima em determinadas faixas específicas da frequência do campo, características para cada molécula: isto acontece porque naquela faixa, o sistema é conduzido a um atrator cuja energia seja maior do que zero, sendo que para outras faixas, a energia do sistema no atrator ou é sempre menor do que zero (probabilidade de dissociação virtual nula) ou o atrator encontra-se simultaneamente na parte negativa e positiva da energia e cuja probabilidade de dissociação virtual seja dada pela quantidade de pontos na região de energia maior do que zero com relação à quantidade total de pontos. Esta explicação pode ser melhor visualizada, por exemplo, na figura 4.3.3.4, cujos dados geraram a figura 5.3.

Em outros estudos, já foram realizados cálculos da probabilidade de dissociação em função dos parâmetros de controle para o sistema sem dissipação. No subcapítulo 5.4, este trabalho fez uma comparação qualitativa entre as diferenças e semelhanças da probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro η para o sistema sem dissipação, calculado por E.F. Lima e R.E. Carvalho [39], e da probabilidade para o sistema com dissipação, calculado neste estudo, respectivamente figuras 5.4.1 e 5.4.2. Foram observadas semelhanças qualitativas bastante significativas no comportamento da probabilidade de dissociação virtual em função do parâmetro η entre o sistema com e sem dissipação.

Se a dissipação for suficientemente forte, pode existir o caso de somente um atrator sobreviver, de maneira que todas as condições iniciais convergirão a tal atrator. Este parece ser o caso para quase todos os valores dos parâmetros, dentre os varridos no subcapítulo 4.3. Além disso, quando a dissipação é introduzida no sistema, os atratores, regulares ou caóticos, não mudam com o tempo. Desde que o sistema seja analisado em um tempo maior do que o período do atrator regular de maior período, todo o restante torna-se repetição, ou seja, qualquer análise que for feita baseada nos atratores, será igualmente válida para qualquer tempo. Isso inclui todas as análises baseadas nos atratores, realizadas nos capítulos 4 e 5.

Assim sendo, todos os diagramas das variáveis de posição, *momentum* e consequentemente da energia e os gráficos da probabilidade de dissociação virtual em função dos parâmetros de controle são independentes do tempo no qual eles sejam calculados, ou seja, o sistema converge para os atratores e permanecerá nestes atratores indefinidamente, até que seja alterada a perturbação e/ou a dissipação. E como já dito, tais diagramas mostraram-se ser independentes também das condições iniciais, pelo menos na maior parte dos valores dos parâmetros.

Isso implica que as probabilidades de dissociação virtuais calculadas no sistema com dissipação não dependem da variável tempo e geralmente também não dependem das condições iniciais, ao contrário do cálculo das mesmas quando realizado no sistema não dissipado.

Essa generalização de independência do tempo e das condições iniciais deve fazer com que o sistema com dissipação consiga bem descrever tais probabilidades, ou seja, a relação probabilística de sistemas determinísticos quando em analogia com a probabilidade de sistemas quânticos, que deveriam descrever a dissociação molecular, parece ser bem descrita através dos atratores.

REFERÊNCIAS

[1] J.L. LYMAN e R.J. JENSEN, Laser driven chemical reactions of dinitrogen tetrafluoride with hydrogen and sulfur hexafluoride with hydrogen, ***The Journal of Physical Chemistry***, v.77, n.7, p.883, 1973

[2] J.L. LYMAN, R.J. JENSEN, J. RINK, C.P. ROBINSON e S.D. ROCKWOOD, Isotopic enrichment of SF_6 in S^{34} by multiple absorption of CO_2 laser radiation, ***Applied Physics Letters***, v.27, p.87, 1975

[3] R.V. AMBARTSUMYAN, Yu.A. GOROKHOV, V.S. LETOKHOV e G.N. MAKAROV, Separation of sulfur isotopes with enrichment coefficient > 10^3 through action of CO_2 laser radiation on SF_6 molecules, ***Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters***, v.21, n.6, p.375, 1975

[4] R.V. AMBARTSUMYAN, V.S. LETOKHOV, E.A. RYABOV e N.V. CHEKALIN, Isotopic selective chemical reaction of BCl_3 molecules in a strong infrared laser field, ***Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters***, v.20, n.9, p.597, 1974

[5] R.V. AMBARTSUMYAN, Yu.A. GOROKHOV, V.S. LETOKHOV e G.N. MAKAROV, 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, ***Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters***, v.22, n.2, p.96, 1975

[6] R.V. AMBARTSUMYAN, N.P. FURZIKOV e V.S. LETOKHOV, Isotopically selective dissociation of CCl_4 molecules by NH_3 laser radiation, ***Applied Physics A***, v.15, n.1, p.27, 1978

[7] N.G. BASOV, É.M. BELENOV, L.K. GAVRILINA, V.A. ISAKOV, E.P. MARKIN, A.N. ORAEVSKII, V.I. ROMANENKO e N.B. FERAPONTOV, Isotope separation in laser-stimulated chemical reactions, ***Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters***, v.20, n.9, p.607, 1974

[8] R.V. AMBARTSUMYAN, Yu.A. GOROKHOV, V.S. LETOKHOV e G.N. MAKAROV, Interaction of SF_6 molecules with a powerful infrared laser pulse and the separation of sulfur isotopes, ***Journal of Experimental and Theoretical Physics***, v.69, p.1956, 1975

[9] M.C. GOWER e T.K. GUSTAFSON, Collisionless Dissociation of SF_6 using two resonant frequency CO_2 laser fields, ***Optics Communications***, v.23, n.1, p.69, 1977

[10] R.V. AMBARTSUMYAN, N.P. FURZIKOV, Yu.A. GOROKHOV, V.S. LETOKHOV, G.N. MAKAROV, A.A. PURETZKY, Selective dissociation of SF6 molecules in a two frequency infrared laser field, ***Optics Communications***, v.18, n.4, p.517, 1976

[11] R. B. WALKER e R. K. PRESTON, Quantum versus classical dynamics in the treatment of multiple photon excitation of the anharmonic oscillator, ***The Journal of Chemical Physics***, v.67, p.2017, 1977

[12] G.J. PERT, The dissociation of molecules by intense infrared radiation, ***Ieee Journal of Quantum Electronics***, v.9, p.435, 1973

[13] F.H.M. FAISAL, A model for dissociation of polyatomic molecules by multiple absorption of photons, ***Optics Communications***, v.17, p.247, 1976

[14] D.M. LARSEN e N. BLOEMBERGEN, Excitation of polyatomic molecules by radiation, ***Optics Communications***, v.17, p.254, 1976

[15] S. MUKAMEL e J. JORTNER, A model for isotope separation via molecular multiphoton photodissociation , ***Chemical Physics Letters***, v.40, n.1, p.150, 1976

[16] S. MUKAMEL e J. JORTNER, Multiphoton molecular dissociation in intense laser fields, ***The Journal of Chemical Physics***, v.65, p.5204, 1976

[17] D.M. LARSEN, Frequency dependence of the dissociation of polyatomic molecules by radiation, ***Optics Communications***, v.19, p.404, 1976

[18] C.J. ELLIOT e B.J. FELDMAN, Multiple photon excitation and dissociation of molecules with short laser pulses, ***Optics Communications***, v.18, p.35, 1976

[19] R.V. AMBARTSUMYAN, Yu.A. GOROKHOV, V.S. LETOKHOV, G.N. MAKAROV e A.A. PURETZKII, Explanation of the selective dissociation of the SF_6 molecule in a strong IR laser field, ***Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters***, v.23, p.26, 1976

[20] V.I. GORCHAKOV e V.N. SAZONOV, Classical heteropolar molecule in the field of circularly polarized laser radiation, ***Journal of Experimental and Theoretical Physic***, v.43, p.241, 1976

[21] C.D. CANTRELL e H.W. GALBRAITH, Effects of anharmonic splitting upon collisionless multiple-photon laser excitation of SF_6, ***Optics Communications***, v.21, p.374, 1977

[22] M.F. GOODMAN e E. THIELE, Laser-induced rate processes in gases: dynamics, unimolecular decay, and scattered field, ***Physical Review A***, v.5, p.1355, 1972

[23] J. STONE, E. THIELE e M.F. GOODMAN, Laser-induced rate processes in gases: phase coherence in an Nlevel model, ***The Journal of Chemical Physics***, v.59, p.2909, 1973

[24] M.F. GOODMAN, J. STONE e E. THIELE, Laser stimulation of chemical reactions and scattered field detection, ***The Journal of Chemical Physics***, v.59, p.2919, 1973

[25] M.F. GOODMAN, J. STONE e E. THIELE, Laser-induced rate processes in gases: reduction of generalized to ordinary master equation, ***The Journal of Chemical Physics***, v.63, p.2929, 1975

[26] J. STONE, E. THIELE e M.F. GOODMAN, Phase coherence and collision models in radiatively driven oscillators, ***The Journal of Chemical Physics***, v.63, p.2936, 1975

[27] M.F. GOODMAN, J. STONE e D.A. DOWS, Laser-induced rate processes in gases: dynamics of polyatomic systems, ***The Journal of Chemical Physics***, v.65, p.5052, 1976

[28] J. STONE, M.F. GOODMAN e D.A. DOWS, A model for laser isotope separation in SF6, ***The Journal of Chemical Physics***, v.65, p.5062, 1976

[29] J. STONE, M.F. GOODMAN e D.A. DOWS, Laser-induced multiphoton decomposition: isotope separation in SF_6, ***Chemical Physics Letters***, v.44, n.3, p.411, 1976

[30] D.P. HODGKINSON e J.S. BRJGGS, Dissociation of polyatomic molecules by intense infrared laser radiation, ***Chemical Physics Letters***, v.43, n.3, p.451, 1976

[31] D. JACKSON, Statistical Thermodynamic Properties of Hexafluoride Molecules, ***Los Alamos Technical Reports***, LA-6025-MS, 1975

[32] N. BLOEMBERGEN , Comments on the dissociation of polyatomic molecules by intense 10.6μm radiation, ***Optics Communications***, v.15, p.416, 1975

[33] KM. CHRLSTOFFEL e J.M. BOWMAN, Classical trajectory studies of multiphoton and overtone absorption of HF, ***The Journal of Physical Chemistry***, v.85, p.2159, 1981

[34] Z. LU, M. VALLIÈRES, J. YUAN e J.F. HEAGY, Controlling chaotic scattering: Impulsively driven Morse potential, ***Physical Review A***, v.45, p.5512, 1992

[35] D.W.NOID e J.R.STINE, Infrared multiphoton dissociation with one and two lasers, ***Chemical Physics Letters***, v.65, p.153, 1979

[36] M.E. GOGGIN e P.W. MILONNI, Driven Morse oscillator: Classical chaos, quantum theory, and photodissociation, ***Physical Review A***, v.37, p.796, 1988

[37] D.W.NOID e J.R.STINE, Classical treatment of the dissociation of hydrogen fluoride with one and two infrared lasers, ***Optics Communications***, v.31, p.161, 1979

[38] G.R. DARLING e S. HOLLOWAY, The dissociation of diatomic molecules at surfaces, ***Reports on Progress in Physics***, v.58, p.1595, 1995

[39] E.F. DE LIMA e R.E. de CARVALHO, Effects of oscillatory behavior of the dipole function on the dissociation dynamics of the classical driven Morse oscillator, ***Physica D***: Nonlinear Phenomena, v.241, p.1753, 2012

[40] R.J. GLAUBER, The quantum theory of optical coherence, ***Physical Review***, v.130, p.2529, 1963

[41] R.J. GLAUBER, Coherent and incoherent states of the radiation field, ***Physical Review***, v.131, p.2766, 1963

[42] D.W. NOID, C. BOTTCHER e M.L. KOSZYKOWSKI, Comparison of quantal and classical calculations of infrared multiphoton dissociation, ***Chemical Physics Letters***, v.72, p.397, 1980

[43] P.S. DARDI e S.K. GRAY, Classical and quantum mechanical studies of overtone and multiphoton absorption of HF in an intense laser field, ***The Journal of Chemical Physics***, v.80, p.4738, 1984

[44] A. SETHI e S. KESHAVAMURTHY, Local phase space control and interplay of classical and quantum effects in dissociation of a driven Morse oscillator, ***Physical Review A***, v.79, 033416, 2009

[45] E.F. LIMA e M.A.M. AGUIAR, Quantum-classical correspondence in the phase control of multiphoton dissociation by two-color laser pulses, ***Physical Review A***, v.77, 033406, 2008

[46] K.I. DIMITRIOU, V. CONSTANTOUDIS, T. MERCOURIS, Y. KOMNINOS e C.A. NICOLAIDES, Quantum and classical dynamics of a diatomic molecule in laser fields with frequency in the region producing maximum dissociation, ***Physical Review A***, v.76, 033406, 2007

[47] D. JARUKANONT, K. NA e L.E. REICHL, Quasibound states and heteroclinic structures in the driven Morse potential, ***Physical Review A***, v.75, 023403, 2007

[48] R. GRAHAM e M. HÖHNERBACH, Quantum effects of the multiphoton dissociation of a diatomic molecule, ***Physical Review A***, v.43, p.3966, 1991

[49] J.M. YUAN e W.K. LIU, Classical and quantum dynamics of chirped pulse dissociation of diatomic molecules, ***Physical Review A***, v.57, p.1992, 1998

[50] A. GULDBERG e G.D. BILLING, Laser-induced dissociation of hydrogen fluoride, ***Chemical Physics Letters***, v.186, p.229, 1991

[51] M. TUNG e J.M. YUAN, Dissipative quantum dynamics: Driven molecular vibrations, ***Physical Review A***, vol.36, p.4463, 1987

[52] P. M. MORSE, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels, ***Physical Review***, Volume 34, Issue 1, page 57, 1929

[53] HERZBERG, Guerhard. ***Molecular Spectra and Molecular Structure***. New York: D. Van Nostrand Company, INC, 1966

[54] STROGATZ, Steven H. ***Nonlinear Dynamics and Chaos***. Cambridge: Westview Press, 2000

[55] SUN, J.Q.; LUO, A.C.J. ***Bifurcation and Chaos in Complex Systems***. Amsterdam: Elsevier, 2006

[56] SPROTT, Julien Clinton. ***Chaos and Time-Series Analysis***. New York: Oxford University Press Inc., 2006

[57] LICHTENBERG, A.J.; LIEBERMAN, M.A. ***Regular and Stochastic Motion***. Harrisonburg: Springer-Verlag Inc., 1983

[58] POINCARÉ, Henri. ***Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste***. 1890

[59] M.M. SANDERS e R.V. JENSEN, Classical theory of the chaotic ionization of highly excited hydrogen atoms, ***American Journal of Physics***, vol. 64, p.21, 1995

[60] J. HEAGY e J.M. YUAN, Dynamics of an impulsively driven Morse oscillator, ***Physical Review A***, vol.41, p.571, 1990

[61] Z.M. LU, M. VALLIÈRES, J.M. YUAN e J.F HEAGY, Controlling chaotic scattering: Impulsively driven Morse potential, ***Physical Review A***, vol.45, p.5512, 1992

[62] D. POPPE e J. KORSCH, Stochastic and deterministic dissociation dynamics of a Morse oscillator driven by impulsive interactions, ***Physica D***: Nonlinear Phenomena, vol.24, p.367, 1987

[63] D.A. JONES e I.C. PERCIVAL, A classical theory of multiple photon dissociation, ***Journal of Physics B***: Atomic and Molecular Physics, vol.16, p.2981, 1983

[64] S. HUANG, C. CHANDRE e T. UZER, Bifurcations as dissociation mechanism in bichromatically driven diatomic molecules, ***The Journal of Chemical Physics***, vol.128, 174105, 2008

[65] V. CONSTANTOUDIS e C.A. NICOLAIDES, Stabilization and relative phase effects in a dichromatically driven diatomic Morse molecule: Interpretation based on a nonlinear classical dynamics, ***The Journal of Chemical Physics***, vol.122, 084118, 2005

[66] E. F. DE LIMA, T. N. RAMOS e R. E. de CARVALHO, Role of the range of the dipole function in the classical dynamics of molecular dissociation, ***Physical Review E***: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*,* 87(1):014901, 2013

[67] S. BEHNIA, A. AKHSHANIB, M. PANAHIB e R. ASADID, Controlling Chaos in Damped and Driven Morse Oscillator via Slave-Master Feedback, ***Acta Physica Polonica A,*** No. 1 Vol. 123, 2013

[68] GEORGE C. LIE e JIAN-MIN YUAN, Bistable and chaotic behavior in a damped driven Morse oscillator: A classical approach, ***Department of Physics and Atmospheric Science,*** Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104, 1986

[69] W. KNOP e W. LAUTERBORN, Bifurcation structure of the classical Morse oscillator, ***Journal of Chemical Physics***, vol.93, p.3935, 1990

[70] Z. JING, J. DENG e J. YANG, Bifurcations of periodic orbits and chaos in damped and driven Morse oscillator, ***Chaos, Solitons and Fractals***, vol.35, p.486, 2008

[71] M.A. BULDAKOV e V.N. CHEREPANOV, The semiempirical dipole moment functions of the molecules HX (X=F, Cl, Br, I, O), CO and NO, ***Journal of Physics B***: Atomic, Molecular and Optical Physics, vol.37, p.3973, 2004

[72] M.A. BULDAKOV, V.N. CHEREPANOV, E.V. KORYUKINA e Y.N. KALUGINA, On some aspects of changing the sign of the dipole moment functions of diatomic molecules, ***Journal of Physics B***: Atomic, Molecular and Optical Physics, vol.42,105102, 2009

[73] J.F. OGILVIE, W.R. RODWELL e R.H. TIPPING, Dipole moment functions of the hydrogen halides, ***The Journal of Chemical Physics***, vol.73, p.5221, 1980

[74] L.B. TRAN e J.N. HUFFAKER, Semiempirical dipolemoment functions with correct asymptotic behavior: Application to CO, ***The Journal of Chemical Physics***, vol.77, p.5624, 1982

[75] JERRY GOODISMAN, DipoleMoment Function for Diatomic Molecules, ***The Journal of Chemical Physics***, vol.38, p.2597, 1963

[76] J. TRISCHKA e H. SALWEN, Dipole Moment Function of Diatomic Molecules, ***The Journal of Chemical Physics***, vol.31, p.218, 1959

[77] A. SETHI e S.K. VAMURTHY, Local phase space control and interplay of classical and quantum effects in dissociation of a driven Morse oscillator, ***Physical Review A***, vol.79, 033416, 2009

[78] S. BOCCALETTI, C. GREBOGI, Y.C. LAI, H. MANCINI e D. MAZA, The control of chaos: theory and applications, ***Physics Reports***, vol.329, p.103, 2000

[79] S. BEHNIA e A. AKHSHANI, Dynamical control of chaos by slave-master feedback, ***Chaos, Solitons and Fractals***, vol.42, p.2105, 2009

[80] S. PARTHASARATHY e M. LAKSHMANAN, Analytic structure of the damped driven Morse oscillator, ***Physics Letters A***, vol.157, p.365, 1991

[81] T. BOUNTIS, V. PAPAGEORGIOU e M. BIER, On the singularity analysis of intersecting separatrices in near-integrable dynamical systems, ***North-Holland*** Physica, 24D, p.292, 1987

[82] R. KAPRAL, M. SCHELL e S. FRAZER, Chaos and Fluctuations in Nonlinear Dissipative Systems, ***The Journal of Physical Chemistry***, vol.86, p. 2205, 1982

[83] S. EFRIMA, K.F. FREED, C. JEDRZEJEK e H. METIU, A one-dimensional microscopic model for thermal desorption of an atom. Applications to the case of weak binding, ***Chemical Physics Letters***, vol.74, p.43, 1980

[84] SYMON, Keith R. ***Mecânica***. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, 1986