

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Maria Izabel Muniz da Conceição**

**Caos em um Sistema Póstron-Molécula**

**Belo Horizonte**

**Agosto, 2018**

**Maria Izabel Muniz da Conceição**

## **Caos em um Sistema Póstron-Molécula**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador: José Rachid Mohallem**

**Coorientador: Luis Argel Poveda Calviño**

**Belo Horizonte**

**Agosto, 2018**

*Este trabalho é dedicado ao meu pai, um grande guerreiro, meu melhor professor e o melhor pai do mundo. É por e para você, Senhor Ailton, onde quer que esteja.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ailton e Márcia, por terem me proporcionado o estudo que não tiveram e por serem minha base, minha fortaleza.

Agradeço aos meus avós paternos, Antônio e Antônia, que estiveram sempre olhando por mim lá de cima, e meus avós maternos, Aristóteles e Aparecida, meus grandes incentivadores, que acreditavam mais em mim do que eu mesma.

Agradeço às minhas (eternas) amigas: Bárbara e Marina, pela paciência em me aguentar, por escutarem minhas reclamações (que não foram poucas) e pelo companheirismo de sempre.

Agradeço ao meu namorado, grande companheiro desde a graduação, João Pedro, que esteve ao meu lado nos piores e melhores momentos.

Agradeço aos meus colegas de turma que viraram grandes amigos: André, Rodrigo, Anna, Bonninha, Lucas e Monalisa.

Agradeço aos *latmenses* pelo convívio e pelas discussões: Arapiraca, Leonardo, Paulo e Paulinho.

Agradeço à professora Ana Maria pela paciência e pelos ensinamentos que levarei comigo para sempre. Juntamente, ao Egleidson pelos auxílios e as conversas.

Agradeço aos professores José Rachid e Luis Poveda, pela orientação e dedicação.

*“A person who never made a mistake never tried anything new.”*

*Albert Einstein*

## RESUMO

As trajetórias clássicas para um pósitron interagindo colinearmente com uma molécula diatômica são calculadas, com o intuito de estudar o comportamento caótico do espalhamento. Esse sistema é modelado por potenciais tipo Morse para a molécula e para a interação pósitron-molécula, que são obtidos por meio da metodologia FNMC (*Finite Nuclear Mass Correction*). As trajetórias são obtidas ao integrarmos as equações de Hamilton usando um algoritmo simplético de quarta ordem. O primeiro resultado interessante refere-se ao surgimento do comportamento caótico da função de espalhamento, que relaciona a fase inicial da molécula com a energia final do pósitron. Como é comumente observado em espalhamento caótico, essa função contém tanto as regiões regulares quanto singularidades, o que caracteriza uma estrutura fractal. Observamos que a região caótica transiente inclui um conjunto de trajetórias que correspondem à captura temporária do pósitron pela molécula. Ressonâncias acompanhadas por essa captura já foram observadas experimentalmente e descritas usando cálculos de espalhamento quântico.

**Palavras-chave:** Caos, pósitron,  $H_2$ , espalhamento, trajetórias, FNMC, potencial de Morse, ressonância de Feshbach.

## ABSTRACT

The classical trajectories for a positron interacting collinearly with a vibrating molecule, are calculated in a search for a chaotic scattering behavior. The positron-molecule interaction has been modelled via coupled Morse potentials, which reproduce *ab initio* energies computed with the Finite Nuclear Mass Correction (FNMC) method. The classical trajectories were obtained from integration of the Hamilton equations using a 4th-order symplectic algorithm. A first interesting result refers to the emergence of a chaotic behavior of the scattering function which relates the initial phase of the molecule with its final positron energy. As is commonly observed in chaotic scattering, this function contains both smooth regions and discontinuities, which are characteristics of a fractal set. Interestingly, the transient chaotic region includes a set of trajectories which corresponds to a temporary trapping of the projectile by the target. These resonances accompanied by trappings were observed experimentally and described using quantum scattering calculations.

**Keywords:** Chaos, positron, H<sub>2</sub>, scattering, trajectories, FNMC, Morse potential, Feshbach resonances.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representações do conjunto de Mandelbrot. . . . .	26
Figura 2 – Representação do conjunto de Cantor. . . . .	27
Figura 3 – Construção do triângulo de Sierpinski. . . . .	28
Figura 4 – Mapas logísticos com $x_0 = 0,1$ e $\mu = 2$ e $3,3$ . . . . .	29
Figura 5 – Diagrama de órbitas do mapa logístico com $x_0 = 0,1$ . . . . .	29
Figura 6 – Mapas <i>tent</i> com $x_0 = 0,8$ e $\mu = 1,2$ e $1,8$ . . . . .	30
Figura 7 – Representação do processo de espalhamento. . . . .	32
Figura 8 – Representação gráfica do potencial 2D. . . . .	33
Figura 9 – Diferentes <i>plots</i> do ângulo de espalhamento $\phi$ <i>versus</i> o parâmetro de impacto $b$ referentes ao potencial 2D. . . . .	33
Figura 10 – Variedades estável $W^e$ e instável $W^i$ de um ponto $p$ . . . . .	34
Figura 11 – Sistema em estudo: molécula de $H_2$ e o pósitron. . . . .	36
Figura 12 – Potencial de Morse. . . . .	37
Figura 13 – Relação entre $R_e$ e $r$ . . . . .	40
Figura 14 – Superfície de energia potencial do sistema. . . . .	41
Figura 15 – Potencial de Morse para a molécula de $H_2$ . . . . .	42
Figura 16 – Modelo básico de dois canais para a ressonância de Feshbach. . . . .	43
Figura 17 – $E_{\text{inicial, e}^+} = 0,1 \text{ eV}$ e $E_{\text{inicial, H}_2} = 0,04 E_h$ . . . . .	45
Figura 18 – Relação entre $\varphi$ e $R_0$ . . . . .	45
Figura 19 – Gráficos da energia do pósitron <i>versus</i> variável de espalhamento. . . . .	49
Figura 20 – Gráficos do tempo de vida <i>versus</i> variável de espalhamento. . . . .	50
Figura 21 – Gráficos do tempo de vida <i>versus</i> variável de espalhamento com restrições de intervalos caóticos para $E_{\text{inicial, e}^+} = 0,1 \text{ eV}$ e $E_{\text{inicial, H}_2} = 0,04 E_h$ . . . . .	51
Figura 22 – Gráficos do tempo de vida <i>versus</i> variável de espalhamento com restrições de intervalos caóticos para $E_{\text{inicial, e}^+} = 0,2 \text{ eV}$ e $E_{\text{inicial, H}_2} = 0,03 E_h$ . . . . .	52
Figura 23 – Trajetórias do pósitron e da molécula. . . . .	53
Figura 24 – Trajetórias com valores de $R_0$ muito próximos. . . . .	54
Figura 25 – Gráficos do número de <i>bounces</i> <i>versus</i> variável de espalhamento. . . . .	54
Figura 26 – Gráficos do tempo de vida <i>versus</i> coordenada e momento de encontro da molécula. . . . .	55
Figura 27 – Gráficos das energias finais do pósitron e da molécula <i>versus</i> variável de espalhamento. . . . .	56
Figura 28 – Oscilador harmônico simples bidimensional. . . . .	60
Figura 29 – Projeção de uma trajetória nos planos $(x, p_x)$ e $(y, p_y)$ . . . . .	62
Figura 30 – Visualização da superfície toroidal no espaço de fase. . . . .	62

Figura 31 – Representações de trajetórias no espaço de fase para diferentes valores de  $w$ . . . . . 63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos parâmetros referentes a $V_{\text{H}_2}(r, R)$ e $V_{\text{e}^+}(r, R)$ . . . . .	40
Tabela 2 – Valores de $a_k$ e $b_k$ . . . . .	43
Tabela 3 – Unidades atômicas fundamentais . . . . .	65
Tabela 4 – Unidades atômicas derivadas . . . . .	65

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	12
2	MÉTODOS TEÓRICOS PARA CÁLCULOS MOLECULARES . . .	14
2.1	Introdução . . . . .	14
2.2	Aproximações Moleculares . . . . .	15
2.2.1	Teoria de Born–Huang . . . . .	15
2.2.2	Aproximação Adiabática . . . . .	16
2.2.3	Representação Born–Oppenheimer . . . . .	17
2.2.4	Representação FNMC . . . . .	18
2.3	Metodologias de Estrutura Eletrônica . . . . .	19
2.3.1	Aproximação de Hartree–Fock . . . . .	19
2.3.2	Método de Interação de Configurações . . . . .	21
2.3.3	Método <i>Coupled Cluster</i> . . . . .	22
3	QUESTÕES GERAIS DA TEORIA DO CAOS . . . . .	23
3.1	Introdução . . . . .	23
3.2	Atratores . . . . .	23
3.3	Expoente de Lyapunov . . . . .	24
3.4	Estrutura Fractal . . . . .	25
3.4.1	Dimensão Fractal . . . . .	26
3.4.2	Conjunto de Cantor . . . . .	27
3.4.3	Triângulo de Sierpinski . . . . .	27
3.5	Mapas . . . . .	27
3.6	Controle de Caos . . . . .	31
3.7	Espalhamento Caótico . . . . .	31
3.7.1	Dimensão Fractal Aplicada a Espalhamentos Caóticos . . . . .	34
4	MODELO DA INTERAÇÃO PÓSITRON-MOLÉCULA . . . . .	36
4.1	Sistema Pósitron-Molécula . . . . .	36
4.2	Potencial de Morse . . . . .	36
4.3	Ajuste dos Potenciais de Morse . . . . .	39
4.4	Ressonâncias de Feshbach Vibracionais . . . . .	42
5	RESULTADOS . . . . .	44
6	CONCLUSÕES . . . . .	57
6.1	Perspectivas . . . . .	58

<b>APÊNDICES</b>	<b>59</b>
<b>APÊNDICE A – CAOS EM SISTEMAS HAMILTONIANOS . . . .</b>	<b>60</b>
<b>APÊNDICE B – POTENCIAL DE MORSE QUÂNTICO . . . . .</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE C – UNIDADES ATÔMICAS . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1897, Joseph John Thomson [1] estudava a natureza dos raios catódicos, baseado em um experimento realizado por Hertz; nele, os raios catódicos passavam entre duas placas paralelas de metal, colocadas em um tubo descarregado, mas não eram desviados quando as placas eram conectadas a uma bateria de células de armazenamento. Thomson inicialmente obteve os mesmos resultados que Hertz, porém, repetindo o experimento por diversas vezes, percebeu que a falta de desvios era devida à condutividade conferida ao gás rarefeito por meio dos raios catódicos.

Persistindo no experimento, conseguiu provar que, conectando as placas aos terminais de uma bateria de poucas células de armazenamento (sendo que a placa superior era conectada ao polo negativo da bateria e a inferior ao polo positivo), os raios eram desviados para baixo. De maneira similar, ao conectar a placa superior ao polo positivo da bateria, e a inferior ao negativo, os raios eram desviados para cima. Assim, era descoberta a partícula de carga negativa, denominada *elétron*.

Em 1929, ao desenvolver a chamada Teoria de Buracos [2], Dirac aplicou a teoria quântica relativística a um elétron se movendo em um campo eletromagnético. Ao resolver a equação que posteriormente ficou conhecida como equação de Dirac, ele percebeu que a solução admitia energia cinética positiva ou negativa. Inicialmente, Dirac não entendeu o significado físico da energia negativa, mas posteriormente postulou que todos os estados de energia negativa seriam ocupados pelo que ele denominou “mar de elétrons”, com apenas um elétron em cada estado a fim de obedecer o princípio de exclusão de Pauli. Caso um elétron do mar de elétrons fosse excitado para um estado de energia positiva, interpretava-se que no estado não ocupado (ou “buraco”) haveria um elétron portando carga positiva, e a ausência de energia negativa seria tratada como energia positiva [3]. Assim, esse estado seria composto, segundo Dirac, pela antipartícula do elétron.

Em 1932, a teoria de Dirac foi confirmada durante um curso de fotografia de feixes de raios cósmicos produzidos em uma câmara de Wilson por Carl D. Anderson [4] ao analisar algumas imagens contendo deflexões nas trajetórias de alguns feixes, que poderiam implicar a existência de cargas positivas. Após novas observações, foi constatada a presença de uma partícula de carga positiva cuja massa era a mesma do elétron; essa foi chamada *pósitron*.

Com a descoberta de diversas partículas, muitos cientistas passaram a estudar como ocorria a interação entre os feixes dessas partículas ao colidirem com a matéria. Os primeiros artigos surgiram em estudos de partículas alfa, nos quais se destacaram Rutherford [5, 6] e Geiger [7].

---

O pósitron, especificamente, tem sido amplamente utilizado como projétil em estudos de espalhamento [9], sobretudo do ponto de vista experimental, devido a ser a única partícula de antimatéria disponível em fontes radioativas baratas (como  $^{22}\text{Na}$ ). Assim, a motivação do presente trabalho vem de resultados recentes, tanto experimentais quanto teóricos, dos grupos de Surko e Gribakin [8, 10]. Esses trabalhos reportam o descobrimento de ressonâncias vibracionais pósitron-molécula seguidas de aniquilação ressonante de pósitrons. Além disso, discutem estados ligados, formação de positrônio (Ps) e espalhamento elástico. Temos como base pesquisas [11, 12, 13] realizadas por nosso grupo sobre a interação (estados ligados e espalhamento) de um pósitron com átomos e moléculas pela geração de um potencial local dependente exclusivamente das coordenadas do pósitron. A existência de superfícies e curvas de potencial acuradas para essa interação sugere-nos um estudo semiclássico, devido à “força” sobre o pósitron poder ser derivada.

O estudo parte de uma abordagem semiclássica, com intuito de estudar o comportamento caótico da interação de um pósitron com uma molécula de  $\text{H}_2$ , modelado por potenciais tipo Morse para a molécula e para a interação pósitron-molécula, que são obtidos através da metodologia da Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC) (do inglês, *Finite Nuclear Mass Correction*) [11, 12, 13, 14, 15].

A dissertação é composta por seis capítulos. No Capítulo 2, foram definidos os métodos teóricos para cálculos moleculares, a fim de obter a solução da equação de Schrödinger independente do tempo que descreve o sistema. O Capítulo 3 é dedicado inteiramente à teoria do caos, definindo conceitos importantes, como espalhamento caótico, mapas e atratores. No Capítulo 4 temos a apresentação do problema estudado juntamente com conceitos utilizados, como integradores simpléticos e ressonâncias de Feshbach. Por fim, o Capítulo 5 contém os resultados, que são apresentados por meio dos gráficos, juntos a uma discussão sobre esses.

## 2 MÉTODOS TEÓRICOS PARA CÁLCULOS MOLECULARES

### 2.1 Introdução

A equação de Schrödinger independente do tempo [16] é escrita como

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

em que  $H$  é o operador hamiltoniano independente do tempo para um sistema de núcleos e elétrons, cujas posições são determinadas pelos vetores posição  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{r}_i$ , respectivamente. Em unidades atômicas — ou seja, a massa e a carga do elétron sendo  $m = 1$  e  $e = 1$ , o raio de Bohr  $a_0 = 1$ , e a constante reduzida de Planck  $\hbar = 1$  —, o hamiltoniano para  $N$  elétrons e  $M$  núcleos no referencial do laboratório é:

$$H_{LAB} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

sendo a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo definida como  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ , a distância entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo elétrons  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , e a distância entre o  $A$ -ésimo e o  $B$ -ésimo núcleos  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ . Além disso,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$  e  $Z_A$  é o seu número atômico. Na equação (2.2), os primeiro e segundo termos correspondem aos operadores energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos. Os últimos termos representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

A solução exata da equação de Schrödinger independente do tempo não é factível em decorrência da mistura dos movimentos dos elétrons e núcleos; para separá-los, é adequado o uso de aproximações. Uma das aproximações mais utilizadas nos cálculos é a aproximação adiabática, baseada no *modelo adiabático* de uma molécula [17]. Nesse, os elétrons, bem mais rápidos e leves do que os núcleos, adaptam seu estado quase instantaneamente, ou adiabaticamente, à distribuição dos núcleos. Os núcleos, além das repulsões internucleares, sentem apenas o campo médio dos elétrons e se movem numa *Superfície de Energia Potencial* (SEP).

Para uma boa solução aproximada da equação (2.1), a aproximação adiabática mais utilizada é a *Aproximação de Born–Oppenheimer* (ABO), que considera os núcleos estáticos (massa infinita) e os elétrons movendo-se sob a influência de um potencial eletrostático. No problema eletrônico, a energia cinética dos núcleos é negligenciada e a repulsão entre os núcleos é considerada constante.

## 2.2 Aproximações Moleculares

Para escrever esta seção, em que descrevemos as aproximações utilizadas a fim de resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, baseamo-nos no Capítulo 8, denominado “Métodos além da aproximação de Born–Oppenheimer”, escrito por José Rachid Mohallem e Frederico Vasconcelos Prudente, no livro “Métodos da Química Teórica e Modelagem Molecular”, dos autores Nelson H. Morgon e Kaline Coutinho [17].

### 2.2.1 Teoria de Born–Huang

As propriedades dos elétrons serão representadas genericamente por letras minúsculas, e as referentes aos núcleos, por letras maiúsculas.

Considerando uma base de funções eletrônicas  $\{\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})\}$ , onde  $\vec{r}$  representa as coordenadas dos elétrons e  $\vec{R}$  as nucleares (a barra inferior simbolizando uma dependência paramétrica), podemos expandir uma função molecular total genérica como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k. \quad (2.3)$$

Os coeficientes  $\chi_k(\vec{R})$  são as funções de onda nucleares, que serão obtidas ao resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, descrita em (2.1).

No referencial do laboratório (LAB), tendo como base o hamiltoniano descrito em (2.2), mas considerando por simplicidade uma molécula diatômica  $AB$ , temos

$$H_{LAB} = -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (2.4)$$

sendo que  $A$  e  $B$  representam os núcleos atômicos de massas  $M_A$  e  $M_B$  e números atômicos  $Z_A$  e  $Z_B$ . O operador laplaciano  $\nabla^2$  com índice  $A$  ( $B$ ) é referente as coordenadas do núcleo  $A$  ( $B$ ), e  $i$  é referente aos elétrons. Todos os potenciais eletrostáticos atrativos e repulsivos sobre os elétrons são representados por  $V_{el}$ , e o último termo representa a repulsão nuclear ( $R_{AB} = R$ ).

O hamiltoniano na forma da equação (2.4) contém a translação global e os graus de liberdade correspondentes. A fim de eliminá-los e facilitar os cálculos, optamos por um sistema de coordenadas ligado à molécula (MOL) no qual, por conveniência, a origem coincide com o centro de massa dos núcleos (CMN). Assim, o hamiltoniano é descrito por [18, 17]

$$H_{MOL} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.5)$$

em que  $\mu_{AB} = (M_A M_B)/(M_A + M_B)$  é a massa reduzida dos núcleos,  $M = M_A + M_B$  é a massa total dos núcleos,  $\nabla_R^2$  é o operador laplaciano relativo às coordenadas nucleares, e  $V = V_{el} + (Z_A Z_B)/R$ . É conveniente escrever o hamiltoniano da forma

$$H = T_N + H_{el}, \quad (2.6)$$

em que  $T_N$  representa o operador energia cinética dos núcleos, e  $H_{el}$  é o Hamiltoniano eletrônico, que inclui o termo de repulsão entre os núcleos e é descrito pela equação  $H_{el}\Phi_k = E_{el}\Phi_k$ . É importante saber que a escolha de  $H_{el}$  implica em uma dependência direta na escolha da base  $\{\Phi_k\}$ , que nos leva a diferentes representações.

Com o objetivo de resolver a equação de Schrödinger molecular, substituímos as equações (2.3) e (2.5) em (2.1), trocando  $k$  por  $l$ :

$$\left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \right) \sum_l \chi_l \Phi_l = E \sum_l \chi_l \Phi_l. \quad (2.7)$$

Usamos as propriedades do laplaciano:  $\nabla_i^2 \chi \Phi = \chi \nabla_i^2 \Phi$  e  $\nabla_R^2 \chi \Phi = \Phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2\vec{\nabla}_R \Phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi$ . Em seguida, multiplicamos os termos à esquerda por  $\Phi_k^*$  e integramos sobre as coordenadas eletrônicas. Por fim, considerando que a base é ortonormal  $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$ , utilizando a notação  $\langle \Phi_k | A | \Phi_l \rangle = A_{kl}$  ( $A$  sendo um operador genérico), usando a equação (2.5) e separando os termos diagonais à esquerda e não diagonais à direita, obtemos

$$\left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right] \chi_k = \sum_{l \neq k} \left[ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right] \chi_l. \quad (2.8)$$

A equação acima representa um conjunto de equações acopladas, cujas soluções exatas fornecem as funções nucleares  $\chi_k$ , e conseqüentemente, as funções de onda totais e a energia  $E$  de cada molécula.

### 2.2.2 Aproximação Adiabática

Na aproximação adiabática (também chamada de *aproximação de um estado*) é assumido que o estado fundamental é suficientemente isolado dos demais, para que haja um total desacoplamento do estado eletrônico em estudo. Baseado na equação (2.3), obtemos a função,

$$\Psi \equiv \Psi_{ad} = \chi_k \Phi_k, \quad (2.9)$$

e conseqüentemente na equação (2.8), os termos referentes aos acoplamentos desaparecem:

$$\left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right] \chi_k = 0. \quad (2.10)$$

Podemos notar na equação (2.10) termos referentes à energia cinética, à potencial e ao autovalor de energia para o movimento nuclear, implicando que ela é equivalente a equação de Schrödinger. Nesse caso, a energia potencial para o movimento dos núcleos pode ser definida como:

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}}, \quad (2.11)$$

sendo

$$H_{kk} = -\frac{(\nabla_R^2)_{kk}}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{(\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk}}{2M} - \sum_i \frac{(\nabla_i^2)_{kk}}{2} + V_{kk}. \quad (2.12)$$

Na equação (2.11), o primeiro termo contém a energia eletrônica  $\epsilon_k(R)$  e o segundo é chamado *acoplamento diagonal dos momentos nucleares*. Tendo em vista a presença do denominador  $\mu_{AB}$ , o acoplamento corresponde a uma pequena parcela de  $U_k(R)$ . Assumindo que as funções eletrônicas são normalizadas  $\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 1 \rightarrow \vec{\nabla}_R \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 0$  e reais  $(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_k \rangle = 0$ , o termo de acoplamento é nulo, portanto:

$$U_k(R) = H_{kk}. \quad (2.13)$$

Baseados na equação (2.6), podemos escrever a equação acima como  $H_{kk} = (T_N)_{kk} + (H_{el})_{kk}$ . Assim, substituindo a equação (2.13) em (2.10), obtemos que

$$\left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right) \chi_k = 0. \quad (2.14)$$

### 2.2.3 Representação Born–Oppenheimer

Na representação Born–Oppenheimer (BO), o  $H_{el}$  é escolhido de modo a fazer com que as massas dos núcleos sejam infinitas em  $H$ , ou seja,

$$H_{el} = H_{BO} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.15)$$

$$H_{BO}(\Phi_{BO})_k = (\epsilon_{BO})_k(\Phi_{BO})_k. \quad (2.16)$$

Nessa aproximação, o hamiltoniano  $H_{kk}$  será escrito como,

$$H_{kk} = (\epsilon_{BO})_k + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}. \quad (2.17)$$

Considerando desprezíveis todos os termos envolvendo massas ou operadores nucleares, temos a ABO, cujo potencial obtido para o movimento dos núcleos é fornecido simplesmente pelas energias eletrônicas,

$$U_k(R) = (\epsilon_{BO})_k. \quad (2.18)$$

Então, a equação (2.14) passa a ser escrita como:

$$\left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k - E \right] \chi_k = 0. \quad (2.19)$$

A ABO implica que as SEPs não fornecem informação à respeito das massas nucleares. Para corrigirmos isso, usamos a chamada *correção BO diagonal* (CBOD) (do inglês, *Diagonal Born–Oppenheimer Correction* (DBOC)):

$$\text{CBOD}(R) = \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}, \quad (2.20)$$

sendo que essa correção é somada ao termo referente à energia BO.

### 2.2.4 Representação FNMC

Na representação FNMC (do inglês *Finite Nuclear Mass Correction*), o hamiltoniano no referencial LAB, considerando  $M$  núcleos,  $N$  elétrons e a soma sobre os elétrons dos átomos dada por  $N = N_A + N_B + \dots$ , é descrito como:

$$H_{LAB} = - \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + V = - \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO}. \quad (2.21)$$

Para eliminar a translação global e os graus de liberdade do hamiltoniano, assim como feito anteriormente, consideramos uma aproximação em que há conservação do momento nos átomos,

$$\vec{\nabla}_A = - \sum_i^{N_A} \vec{\nabla}_i, \quad \nabla_A^2 \cong \sum_i^{N_A} \nabla_i^2, \quad (2.22)$$

que implica o hamiltoniano não ter dependência com os operadores nucleares. Assim, o hamiltoniano no referencial da molécula é

$$H_{MOL} = - \sum_{j=1}^{N_A} \frac{\nabla_j^2}{2M_A} - \sum_{k=N_A+1}^{N_A+N_B} \frac{\nabla_k^2}{2M_B} + \dots - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.23)$$

Sabemos que não deve haver distinção entre os elétrons dos núcleos  $A$  e  $B$ . Para corrigirmos isso na equação (2.23), mas mantendo o caráter atômico da correção adiabática, postulamos que os elementos da matriz do termo de correção serão nulos quando ele envolver diferentes núcleos. Portanto, a forma final desse hamiltoniano é:

$$H_{MOL} = \sum_A^M \left( - \frac{1}{2M_A} \sum_i^N \langle P_A | \nabla_i^2 | P_B \rangle \right) - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.24)$$

sendo  $P_A$  e  $P_B$  projetores da função eletrônica total sobre o espaço das funções de onda atômicas.

Com a aproximação descrita na equação (2.22),  $H_{MOL}$  não depende dos operadores dos núcleos, mas na equação (2.24) há dependência da massa dos núcleos no primeiro termo, que consiste de uma fração da energia cinética nuclear. Isso implica que  $H_{MOL} \equiv H_{el}$ .

Podemos escrever então que

$$H_{el} \Phi_{FNMC} = \epsilon_{FNMC} \Phi_{FNMC}, \quad (2.25)$$

sendo que os autovalores de (2.24) são obtidos para cada valor de  $R$  fazendo:

$$(\epsilon_{FNMC})_k(R) = \frac{\langle \Phi_k | H_{el} | \Phi_k \rangle}{\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle}, \quad (2.26)$$

onde  $\Phi_{FNMC} = \Phi_k$  e os valores de  $(\epsilon_{FNMC})_k(R)$  formam as SEPs para o movimento dos núcleos. Assim, a equação nuclear passa a ser:

$$\left[ - \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{FNMC})_k(R) - E \right] \chi_k(R) = 0. \quad (2.27)$$

Nessa abordagem temos que tanto as SEPs quanto os estados eletrônicos possuem efeitos da correção adiabática [3], o que torna a aproximação adequada para cálculos em que os efeitos de massa finita são relevantes. Assim, a energia eletrônica é dada por:

$$E_{el} = E_{el}^{BO} + \delta = E_{el}^{BO} + FNMC. \quad (2.28)$$

## 2.3 Metodologias de Estrutura Eletrônica

### 2.3.1 Aproximação de Hartree–Fock

A mais simples função de onda antissimétrica usada [16] para descrever o estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons consiste em um determinante de Slater,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (2.29)$$

O princípio variacional pode ser aplicado com o intuito de obter as melhores funções de base, isto é, aquelas em que o  $|\Psi_0\rangle$  descrito em (2.29) conduza ao menor valor de energia possível, ou seja,  $\delta E = 0$  [19]. Mas, avariação do conjunto de funções de base está sujeita à restrição de que ele deve sempre ser ortonormal.

Ao escolhermos um determinante de Slater, no qual os orbitais tem uma forma qualquer, obtém-se a chamada *equação de Hartree–Fock* [16],

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i), \quad (2.30)$$

em que  $\chi(\mathbf{x}_i)$  descreve os *spin*-orbitais, sendo que  $\mathbf{x}_i$  representa as coordenadas espaciais e de *spin*, e  $f(i)$  é o operador efetivo de um elétron, que só depende das coordenadas relacionadas a esse e é chamado *operador de Fock*. Esse operador é descrito da seguinte forma:

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i), \quad (2.31)$$

em que  $v^{HF}(i)$  é o potencial médio do  $i$ -ésimo elétron devido à presença de outros elétrons.

A equação de Hartree–Fock é não linear, pois o desconhecimento dos *spin*-orbitais implica o desconhecimento da forma do operador de Fock. Isso acontece devido à dependência do potencial de Hartree–Fock com os *spin*-orbitais. O procedimento para resolver a equação é chamado método *self-consistent-field* (SCF).

O método SCF consiste em fazer uma suposição inicial dos *spin*-orbitais, o que nos permite calcular o potencial médio para cada elétron e resolver a equação de autovalor (2.30). Assim, para todo novo conjunto de *spin*-orbitais, obtemos novos potenciais. O procedimento é repetido até que os potenciais e os *spin*-orbitais usados para construir o operador de Fock sejam os mesmos (assim como as autofunções), ou seja, até que haja convergência.

A solução do problema de autovalor da equação de Hartree–Fock fornece um conjunto  $\{\chi_k\}$  de *spin*-orbitais (ortonormais) com energias  $\{\varepsilon_k\}$ . Os  $N$  *spin*-orbitais com as energias mais baixas são chamados *ocupados* e o determinante de Slater formado por esses é a função de onda de Hartree–Fock do estado fundamental. Os ocupados são indicados pelos índices  $a, b, c, \dots$  ( $\chi_a, \chi_b, \chi_c, \dots$ ) e os demais membros do conjunto  $\{\chi_k\}$ , chamados *virtuais* ou *desocupados*, são indicados pelos índices  $r, s, t, \dots$  ( $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$ ).

A princípio, há uma infinidade de *spin*-orbitais, e, conseqüentemente, de soluções da equação de Hartree–Fock. Na prática, ela é resolvida introduzindo um conjunto finito de funções de base espaciais  $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ . As partes espaciais dos *spin*-orbitais com a função de *spin*  $\alpha$  podem ser expandidas em termos do conjunto de funções conhecidas  $\{\phi_\mu\}$ . Seguindo os mesmos passos, obtemos as partes espaciais dos *spin*-orbitais com a função de *spin*  $\beta$ , sendo que ambas são substituídas no problema para obter as equações de autovalor da matriz para os coeficientes da expansão. Usando um conjunto de bases de  $K$  funções espaciais  $\{\phi_\mu\}$ , obtemos um conjunto de  $2K$  *spin*-orbitais ( $K$  com *spin*  $\alpha$  e  $K$  com *spin*  $\beta$ ), que conseqüentemente leva-nos a um conjunto de  $N$  *spin*-orbitais ocupados  $\{\chi_a\}$  e a um conjunto complementar de  $2K - N$  *spin*-orbitais virtuais  $\{\chi_r\}$ .

A aproximação de Hartree–Fock gera um conjunto  $\{\chi_i\}$  de  $2K$  *spin*-orbitais, no qual o estado fundamental obtido

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.32)$$

é a melhor aproximação na forma de determinante para ele. Entretanto, esse é um dos inúmeros determinantes que podem ser formados, em vista de que o número de combinações de  $2K$  objetos é o coeficiente binomial

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K - N)!}. \quad (2.33)$$

Uma escolha conveniente para descrever outros determinantes é considerar o estado fundamental (2.32) como um estado de referência e classificar os outros determinantes possíveis em relação ao quanto diferem dele. Esses outros determinantes podem representar estados excitados ou, como uma combinação linear, uma descrição mais precisa do estado fundamental ou de qualquer estado excitado do sistema.

No caso de um determinante com excitação simples, por exemplo, há um elétron que ocupava  $\chi_a$  no estado fundamental de Hartree–Fock e foi promovido para um *spin*-orbital virtual  $\chi_r$ :

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_r \chi_b \dots \chi_N\rangle. \quad (2.34)$$

Para uma excitação dupla, há elétrons que foram excitados de  $\chi_a$  e  $\chi_b$  para  $\chi_r$  e  $\chi_s$ :

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle. \quad (2.35)$$

Portanto, todos os  $\binom{2K}{N}$  determinantes podem ser classificados como estado fundamental de Hartree–Fock ou estados com excitação simples, dupla, tripla,  $\dots$ ,  $N$ -upla.

Quanto maior e mais completo é o conjunto de funções de base  $\{\phi_\mu\}$ , maior é o grau de flexibilidade da expansão dos *spin*-orbitais e mais baixo é o valor esperado de  $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ . Assim,  $E_0$  diminui até atingir um limite, chamado de *limite de Hartree–Fock*, que contudo não é igual à energia exata do estado fundamental da molécula, pois ignora os efeitos de correlação do elétron [20]. Na prática, qualquer valor finito de  $K$  levará a uma energia um pouco acima desse limite.

### 2.3.2 Método de Interação de Configurações

Todos os determinantes possíveis [16] podem ser descritos tendo como referência o determinante de Hartree–Fock, portanto podemos escrever a função de onda exata para qualquer estado do sistema como

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.36)$$

Dizemos que o conjunto infinito de determinantes  $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$  é um conjunto completo para a expansão de qualquer função de onda de  $N$  elétrons. As energias exatas do estado fundamental e dos estados excitados do sistema são autovalores da matriz hamiltoniana (contendo os elementos  $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$ ), formada pelo conjunto completo  $\{|\Psi_i\rangle\}$ . Todo  $|\Phi_i\rangle$  pode ser definido especificando uma “configuração” de *spin*-orbitais do qual é formado. Esse método é chamado de *interação de configuração* (em inglês, *configuration interaction* (CI)).

O autovalor mais baixo da matriz hamiltoniana, denotado por  $\mathcal{E}_0$ , é o valor exato da energia não relativística do estado fundamental do sistema dentro da aproximação de Born–Oppenheimer. Definimos, então, a chamada *energia de correlação* como a diferença entre  $\mathcal{E}_0$  e a energia do limite de Hartree–Fock  $E_0$ :

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0. \quad (2.37)$$

Considerando um conjunto finito  $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$  de *spin*-orbitais, então os  $\binom{2K}{N}$  determinantes formados desses não constituem uma base completa para  $N$  elétrons. Contudo, diagonalizando a matriz hamiltoniana finita formada a partir desse conjunto de determinantes, as soluções obtidas são exatas dentro do subespaço de um elétron abrangido por  $2K$  *spin*-orbitais ou, equivalentemente, dentro do subespaço de  $N$  elétrons abrangido por  $\binom{2K}{N}$  determinantes. Esse método é chamado *full CI*, que é *size consistent*, ou seja, a energia cresce linearmente com o número de sistemas não interagentes, diferente do que acontece nos métodos truncados. *Size consistency* é uma propriedade que permite obter corretamente as curvas de dissociação.

O método CI pode ser usado no cálculo de estados excitados: enquanto o primeiro autovalor é uma aproximação ao estado fundamental, os demais autovalores serão aproximações aos estados excitados. Em resumo, podemos afirmar que o CI resolve a equação de Schrödinger não relativística dentro da aproximação BO para um sistema de muitos elétrons, incluindo a correlação eletrônica.

### 2.3.3 Método *Coupled Cluster*

O método *coupled cluster* (CC) também é um método *size consistent* usado para descrever sistemas de vários corpos. Baseia-se essencialmente na aproximação de Hartree–Fock e constrói as funções de onda dos elétrons usando o operador *cluster*, incluindo as correlações eletrônicas (inclusive as que não são consideradas no Hartree–Fock). Esse operador [20] relaciona a função de onda eletrônica exata  $|\Phi\rangle$  e a função de onda obtida pelo método de Hartree–Fock  $|\Psi_0\rangle$  da seguinte maneira:

$$|\Phi\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle, \quad (2.38)$$

onde o operador exponencial  $e^{\hat{T}}$  é definido pela expansão em série

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \quad (2.39)$$

O operador  $\hat{T}$  consiste na soma do operador de excitação de um elétron  $\hat{T}_1$ , operador de excitação de dois elétrons  $\hat{T}_2$ , ... e o operador de excitação de  $N$  elétrons  $\hat{T}_N$ :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N, \quad (2.40)$$

sendo

$$\hat{T}_1 |\Psi_0\rangle = \sum_{ar} t_a^r |\Psi_a^r\rangle, \quad \hat{T}_2 |\Psi_0\rangle = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} t_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \quad \dots \quad (2.41)$$

Uma aproximação amplamente usada nas aplicações do método CC é a de truncar o operador  $\hat{T}$  a fim de incluir certos tipos de termos. Podemos, por exemplo, referir-nos a *coupled cluster* simples e duplo (CCSD), em que  $\hat{T}$  é aproximadamente  $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$ . Para apenas duplo (CCD), temos  $\hat{T}_2$ , e, para simples, duplo e triplo (CCSDT), temos  $\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ .

Nesse método, a energia é descrita como:

$$E = \frac{\langle \Phi | e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (2.42)$$

Os custos computacionais tanto do método CC quanto do *full* CI são altos, porém, com a evolução tecnológica, ambos, que antes eram limitados a sistemas relativamente pequenos, passam a ser utilizados para diferentes tipos de sistema.

## 3 QUESTÕES GERAIS DA TEORIA DO CAOS

### 3.1 Introdução

A primeira evidência de caos surgiu em meados dos anos 1880, quando Henri Poincaré [21] demonstrou que, mesmo em sistemas extremamente simples, tais como uma partícula movendo-se sobre uma superfície bidimensional, podem ocorrer movimentos complexos e imprevisíveis. Ele notou que duas trajetórias que começavam muito próximas uma da outra se distanciavam exponencialmente.

Em 1961, Edward Lorenz, acidentalmente tornou-se um dos pioneiros da teoria devido ao seu trabalho sobre previsões meteorológicas [22]. Lorenz utilizava um computador para realizar simulações do tempo. Primeiramente, ele simulou utilizando uma precisão numérica de seis casas decimais mas, pensando que não faria diferença, reduziu a precisão a três casas decimais. Para sua surpresa, os resultados obtidos com as diferenças de precisão eram completamente diferentes. A primeira conclusão foi de que havia algum problema computacional, mas posteriormente Lorenz percebeu que, na verdade, pequenas mudanças nas condições iniciais ocasionavam resultados imprevisíveis a longo prazo.

É possível afirmar que a teoria do caos concentra-se em estudar sistemas dinâmicos, não lineares, altamente sensíveis às condições iniciais impostas. Pequenas variações nessas condições, mesmo aquelas devidas a arredondamentos computacionais, implicam resultados diferentes, tornando impossível, em geral, a previsão dos resultados a longo prazo. No caso de sistemas determinísticos, ou seja, aqueles em que o comportamento futuro é determinado pelas condições iniciais sem elementos aleatórios envolvidos, isso também pode acontecer.

Neste capítulo, descrevemos os principais conceitos englobados pela teoria do caos, tais como atratores, expoente de Lyapunov, estruturas fractais e controle de caos.

### 3.2 Atratores

Em sistemas dissipativos, definidos como aqueles em que o volume no espaço de fase diminui com o tempo, há trajetórias que convergem para regiões limitadas desse espaço, chamadas *atratores*. Em sistemas dinâmicos de tempo contínuo, autônomos e bidimensionais ou tridimensionais, os atratores são classificados como [23, 24]:

- Ponto de equilíbrio estável: um ponto do espaço de fase onde o comportamento do sistema converge e é independente do tempo;
- Ciclo limite: um atrator dependente do tempo e que consiste de um conjunto de pontos que formam trajetórias fechadas e isoladas (ou seja, sem trajetórias infinitesimalmente próximas) para o qual o sistema converge;

- Superfície toroidal: um sistema periódico ou quase periódico com duas frequências independentes. No comportamento quase periódico, sem que haja dependência sensível às condições iniciais, as órbitas nunca se fecham sobre si mesmas;
- Atrator estranho: possui dependência sensível às condições iniciais, implicando que a distância entre duas trajetórias próximas cresce exponencialmente, porém o volume ocupado por esse atrator no espaço de fase é finito.

Como foi dito, no atrator estranho, mesmo as trajetórias se distanciando exponencialmente com o passar do tempo, o espaço de fase é finito. Isso é possível devido aos repetidos esticamentos (do inglês *stretching*) e dobras (do inglês *folding*) das trajetórias [23]. O fluxo responsável por gerar esse atrator costuma contrair o volume das condições iniciais em uma direção, devido ao sistema ser dissipativo, e estica-o em outra, por conta da sensibilidade às condições iniciais. Como um atrator, por definição, ocupa um volume limitado no espaço de fase, os dois processos — esticar e dobrar — são produzidos o mesmo número de vezes.

### 3.3 Expoente de Lyapunov

Foram desenvolvidos pelo matemático e físico russo Aleksandr M. Lyapunov os chamados *expoentes de Lyapunov*, que são utilizados para avaliar quão sensível é um sistema, seja ele de tempo discreto ou contínuo, à medida que dois pontos inicialmente muito próximos distanciam-se ao longo de sua evolução.

Para calcular esses expoentes, consideramos um sistema de  $n$  equações ordinárias, no qual existe uma hipersfera de condições iniciais centrada no ponto  $x(t_0)$ . Com o decorrer do tempo, o volume da hipersfera é deformado. Sendo que ao longo da  $j$ -ésima dimensão ( $j = 1, \dots, n$ ), o raio inicial  $d_j(t_0)$  varia exponencialmente com o tempo, então a relação entre  $d_j(t_0)$  e o valor correspondente ao instante  $t$  será [23, 24]:

$$d_j(t) = d_j(t_0)e^{\Lambda_j(t-t_0)}, \quad (3.1)$$

que pode ser reescrita como:

$$\Lambda_j = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln[d_j(t)/d_j(t_0)]}{t - t_0}, \quad (3.2)$$

em que  $\Lambda_j$  são os expoentes de Lyapunov.

Para uma solução periódica, na qual a distância entre dois pontos é, em média, constante com o passar do tempo, o expoente de Lyapunov nessa direção é zero. Já nas direções perpendiculares a um atrator periódico, há contração de volume do espaço de fase, implicando expoentes negativos. Para o comportamento caótico, há divergência nas trajetórias próximas, o que resulta em pelo menos um expoente de Lyapunov positivo, o que caracteriza sensibilidade às condições iniciais.

Para sistemas  $N$ -dimensionais existem  $N$  expoentes de Lyapunov  $(\Lambda_1, \Lambda_2, \dots, \Lambda_N)$ , que são associados aos seguintes atratores:

- Ponto de equilíbrio estável: todos os expoentes são negativos, pois o volume de condições iniciais contrai-se ao longo das  $N$  direções do espaço de fase, para que a trajetória convirja para um determinado ponto;
- Ciclo limite: um dos expoentes é nulo e corresponde à direção ao longo da trajetória fechada, os demais são negativos;
- Toro  $d$ -dimensional: há pelo menos  $d$  expoentes nulos e os demais são negativos (pelo menos um, já que o sistema é dissipativo);
- Atrator estranho: deve haver ao menos um positivo, caracterizando sensibilidade às condições iniciais. O que está ao longo da trajetória deve ser nulo, e os demais devem ser negativos, sua soma devendo ser maior (em módulo) do que a dos positivos para que o sistema seja dissipativo, ou seja,  $\sum_N \Lambda_N < 0$ .

### 3.4 Estrutura Fractal

Fractais são objetos que apresentam semelhanças de forma que, independentemente da maneira como se refine a escala, a informação obtida é sempre equivalente. Podem ser classificados de três maneiras distintas [25]:

- Autossimilaridade exata: o tipo mais comum, no qual há repetição exata da geometria dos fractais, conforme se refina a escala de observação;
- Quase autossimilaridade: esse fractal possui semelhança em diferentes escalas, porém com uma visão um pouco deformada ou distorcida da imagem original;
- Autossimilaridade estatística: não reproduzem a mesma forma em diferentes escalas, a menos que se considere a distribuição estatística de sua forma, como picos, vales, dentre outras características.

Um dos fractais mais conhecidos é o conjunto de Mandelbrot, criado pelo matemático polonês Benoit Mandelbrot. Ele consiste em um conjunto de números complexos  $c$  para a função  $z_{n+1} = z_n^2 + c$ . Optando por  $z_0 = 0$  e iterando repetidamente ( $n \rightarrow \infty$ ), o valor absoluto de  $z_n$  permanece limitado. Mas, se a distância de  $z_{n+1}$  à origem for maior do que 2, a função diverge [26].

Ao varrermos todos os valores de  $c$ , ou seja, considerando todos os valores possíveis para as partes real e imaginária, temos as imagens em preto da Figura 1, nas quais  $c$  não diverge. As demais cores relacionam-se ao número de iterações necessárias para que a função divirja.

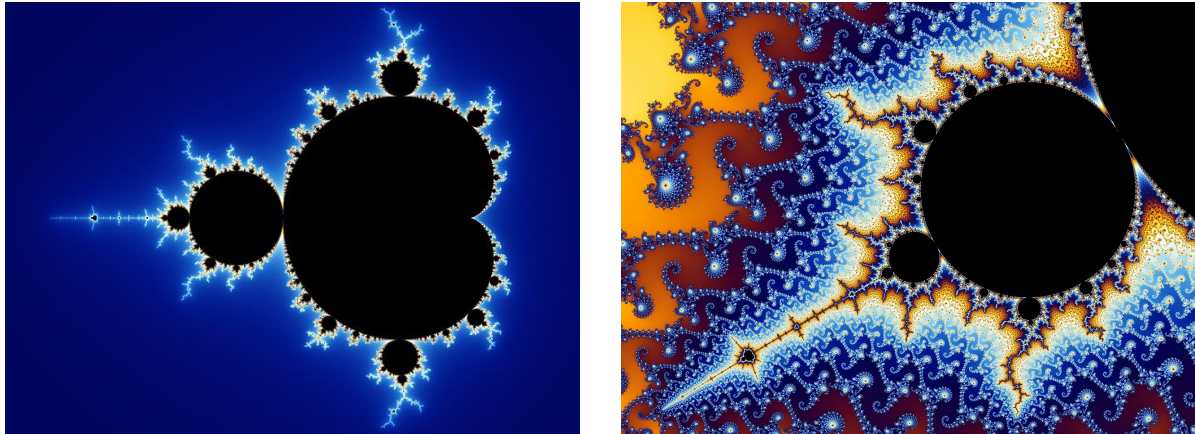


Figura 1: Representações do conjunto de Mandelbrot. Imagens retiradas do *site* [https://en.wikipedia.org/wiki/Mandelbrot\\_set](https://en.wikipedia.org/wiki/Mandelbrot_set).

### 3.4.1 Dimensão Fractal

Dimensão fractal define o quanto do espaço a estrutura fractal ocupa. O cálculo se baseia em um método conhecido como *contagem de caixas* (do inglês, *box-counting*).

Para facilitar a compreensão do conceito [25], vamos supor que haja uma linha de tamanho 1. Caso uma régua de mesmo tamanho ( $\epsilon = 1$ ) seja usada para medi-la, usaremos apenas uma, implicando  $N = 1$ . Ao tentarmos medir a mesma linha, mas com uma régua com metade do tamanho da linha ( $\epsilon = 1/2$ ), serão necessárias duas régua, ou seja,  $N = 2$ . A partir disso, percebe-se que há uma relação direta entre  $\epsilon$ , o tamanho da linha, e  $N$ , a quantidade de régua utilizadas para fazer as medidas, levando-nos a afirmar que  $N = N(\epsilon)$ .

Passando para o caso bidimensional, temos um quadrado de lado 1 (ao qual vamos nos referir como objeto) e um outro quadrado que será utilizado como instrumento de medição, também de lado 1. Nessa situação, para cobrir todo o objeto será necessário apenas um quadrado,  $N = 1$ . Porém, se o lado do quadrado de medida for reduzido à metade ( $\epsilon = 1/2$ ), serão necessários quatro quadrados para cobrir o objeto, duas vezes a mais do que no caso da linha. Percebemos então que os objetos dependem também da dimensão que possuem,  $N = N(\epsilon, D)$ . Portanto,

$$N \propto \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^D = \epsilon^{-D} \leftrightarrow D \propto \frac{\log N}{\log(1/\epsilon)}. \quad (3.3)$$

Quando consideramos todos os  $N$  possíveis com valores cada vez menores de  $\epsilon$ , obtemos

$$D_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\epsilon)}{\log(1/\epsilon)}, \quad (3.4)$$

sendo  $N(\epsilon)$  o número de hipercubos de lado  $\epsilon$  necessários para cobrir um conjunto de pontos no espaço de fase.

### 3.4.2 Conjunto de Cantor

O conjunto de Cantor foi descoberto em 1874 pelo matemático irlandês Henry John Stephen Smith e introduzido em 1883 pelo matemático alemão Georg Cantor. A ideia consiste em pegar um intervalo de um segmento de reta indo de 0 a 1, dividi-lo em três partes iguais e sempre retirar o segmento do meio. O formato obtido será como o descrito na Figura 2.



Figura 2: Representação do conjunto de Cantor. Imagem retirada do *site* [https://en.wikipedia.org/wiki/Cantor\\_Set](https://en.wikipedia.org/wiki/Cantor_Set).

Para calcular a dimensão fractal referente a cada iteração temos que o segmento de reta passa de 1 para 2,  $N = 1 \rightarrow N = 2$ , e o tamanho passa de 1 para  $1/3$ ,  $\epsilon = 1 \rightarrow \epsilon = 1/3$ . Ou seja,  $D_0 = (\log 2)/(\log 3) \simeq 0,63093$ .

### 3.4.3 Triângulo de Sierpinski

Criado em 1915 pelo matemático polonês Waclaw Sierpinski, o triângulo de Sierpinski é uma figura geométrica obtida de um triângulo equilátero subdividido recursivamente em triângulos equiláteros menores e é um exemplo de fractal autossimilar exato como pode ser visto na Figura 3.

Para construir um triângulo de Sierpinski basta seguir três passos:

1. Construir um triângulo equilátero;
2. Dividir o triângulo em 4 triângulos equiláteros menores e remover o triângulo central, esse que não pertence ao fractal;
3. Repetir o passo anterior com cada um dos triângulos restantes.

Para calcular a dimensão fractal referente a cada iteração temos que um triângulo equilátero passa a ser três,  $N = 1 \rightarrow N = 3$ , e o tamanho passa de 1 para  $1/2$ ,  $\epsilon = 1 \rightarrow \epsilon = 1/2$ . Ou seja,  $D_0 = (\log 3)/(\log 2) \simeq 1,58496$ .

## 3.5 Mapas

Mapas representam os sistemas mais simples que podem apresentar comportamento caótico. Por essa razão, são amplamente estudados.

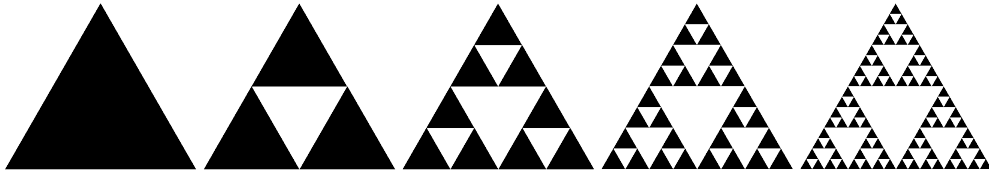


Figura 3: Construção do triângulo de Sierpinski. Imagem retirada do *site* [https://pt.wikipedia.org/wiki/Triângulo\\_de\\_Sierpinski](https://pt.wikipedia.org/wiki/Triângulo_de_Sierpinski).

O mapa logístico, um dos mapas mais conhecidos, é descrito pela seguinte equação:

$$F_{\mu}(x_j) = x_{j+1} = \mu x_j(1 - x_j), \quad (3.5)$$

sendo  $\mu$  o parâmetro de controle. Se  $0 \leq \mu \leq 4$  e  $x_0 \in [0, 1]$ , então  $x_j \in [0, 1]$ , para  $j = 1, 2, \dots$ . Podemos afirmar, então, que cada ponto  $x_j$  gera um ponto  $x_{j+1}$  no mesmo intervalo. Em casos com  $\mu > 4$ , valores de  $x_j$  e conseqüentemente de  $x_{j+1}$  acabam sendo convertidos em valores negativos [23].

Esta discussão envolverá apenas os casos relacionados ao intervalo  $0 < \mu < 4$ , no qual os pontos ditos fixos são  $x_1^* = 0$  e  $x_2^* = 1 - 1/\mu$ . A análise de estabilidade desses será baseada na derivada da equação (3.5), ou seja,

$$\frac{dF_{\mu}(x)}{dx} = \mu(1 - 2x) = \begin{cases} \mu, & \text{para } x_1^*, \\ 2 - \mu, & \text{para } x_2^*. \end{cases} \quad (3.6)$$

Haverá ponto fixo estável se  $|dF_{\mu}(x)/dx| < 1$ , ou seja, se  $0 < \mu < 1$  para  $x_1^*$ , e se  $1 < \mu < 3$  para  $x_2^*$ . Portanto, quando  $|dF_{\mu}(x)/dx| > 1$ , o ponto fixo será instável para  $x_1^*$  quando  $\mu > 1$ , e para  $x_2^*$  quando  $\mu < 1$  e  $\mu > 3$ . No caso de  $\mu = 1$ , as estabilidades dos pontos serão trocadas.

Na Figura 4, vemos dois exemplos de mapas logísticos, ambos com  $x_0 = 0,1$ , mas com valores distintos para  $\mu$ . No primeiro caso,  $\mu = 2$ , temos que  $|dF_2(x)/dx| = 0$  e, como  $1 < \mu < 3$ , há apenas um ponto fixo estável, determinado a partir da equação de  $x_2^*$  e localizado em  $0,5$ . No segundo caso,  $\mu = 3,3$ , o sistema não converge para um ponto fixo, mas oscila entre dois valores, formando um ciclo limite.

Num diagrama de órbitas representam-se apenas as soluções assintoticamente estáveis e para obtê-lo, como descrito na Figura 5, partimos dos intervalos  $x_j \in [0, 1]$  e  $\mu_j \in [0, 4]$ , o segundo dos quais dividimos em 1000 ( $j = 1, \dots, 1000$ ). Isso implica  $\mu_{j+1} = \mu_j + 0,004$ . Definindo  $x_0 = 0,1$ , e usando a equação (3.5), foram feitas 1000 iterações, mas, para eliminar qualquer tipo de comportamento transiente do sistema — isto é, para obter um comportamento assintótico estável —, desprezamos as 500 primeiras iterações e avaliamos as restantes.

A forma do diagrama é decorrente de desprezarmos a primeira metade das iterações, levando-nos a obter apenas as soluções atratoras, ou seja, só temos os pontos para que o

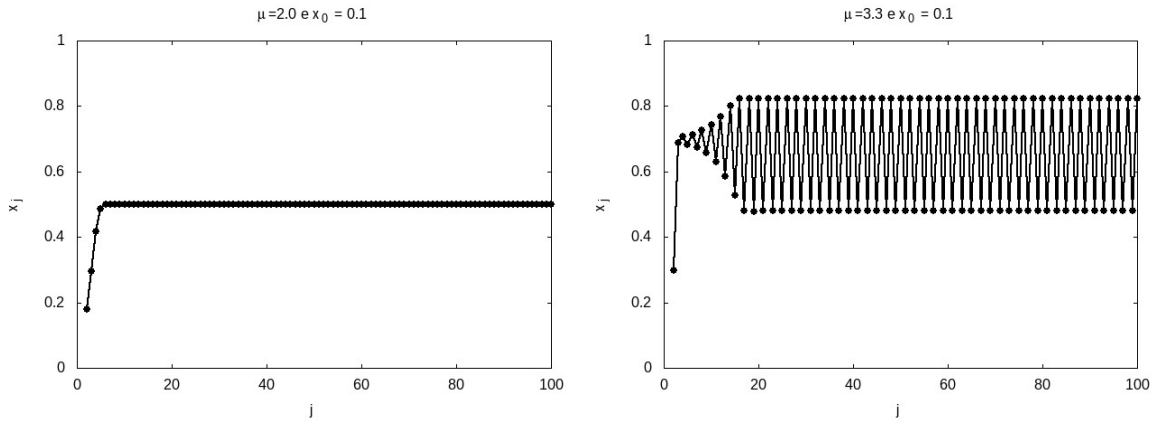


Figura 4: Mapas logísticos com  $x_0 = 0,1$  e  $\mu = 2$  e  $3,3$ .

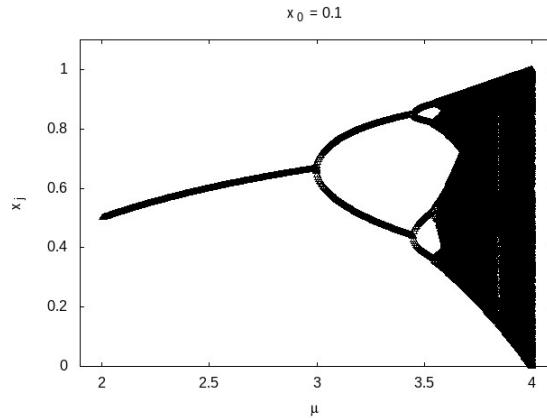


Figura 5: Diagrama de órbitas do mapa logístico com  $x_0 = 0,1$ .

sistema tende a convergir. Por exemplo, em  $\mu = 2,5$ ,  $x_1^*$  é um ponto instável e  $x_2^*$  é um ponto estável de valor 0,6, isto é, os pontos convergem para esse valor. Para  $\mu \geq 3$ , passamos a ter as chamadas bifurcações de duplicação de período [23]. Em  $\mu = 3$ ,  $|dF_\mu(x)/dx| = 1$ , implicando que a solução de  $x_2^*$  sofre uma bifurcação. Para  $\mu > 3$ , surge uma órbita de período-2 formada pelos pontos  $x_3^*$  e  $x_4^*$ , que obedecem as relações:

$$\begin{cases} x_3^* = F_\mu(x_4^*) = F_\mu(F_\mu(x_3^*)) = F^{(2)}(x_3^*), \\ x_4^* = F_\mu(x_3^*) = F_\mu(F_\mu(x_4^*)) = F^{(2)}(x_4^*). \end{cases} \quad (3.7)$$

Como  $x_3^*$  e  $x_4^*$  são pontos fixos de  $F^{(2)}$ , eles são raízes do polinômio,

$$x^* = F_\mu^{(2)}(x^*) = \mu F_\mu(1 - F_\mu). \quad (3.8)$$

Assim, as soluções do polinômio de quarto grau são  $x_1^*$ ,  $x_2^*$  e:

$$x_{3,4}^* = \frac{(\mu + 1) \pm \sqrt{(\mu - 3)(\mu + 1)}}{2\mu}, \quad (3.9)$$

sendo que  $x_3^*$  e  $x_4^*$  são levadas em consideração apenas em  $\mu > 3$ .

Para analisar a estabilidade de  $x_3^*$  e  $x_4^*$ , faremos passo semelhante ao feito na equação (3.6):

$$\left. \frac{dF_\mu^{(2)}(x)}{dx} \right|_{x=x_{3,4}^*} = \mu(1 - 2x_{4,3}^*)\mu(1 - 2x_{3,4}^*) = -\mu^2 + 2\mu + 4. \quad (3.10)$$

Assim, a órbita de período-2 é estável para  $-1 < |-\mu^2 + 2\mu + 4| < 1$ , ou seja,  $3 < \mu < 1 + \sqrt{6} = 3,449490$ . Se  $\mu = 3,449490$ ,  $|dF_\mu^{(2)}(x)/dx|_{x=x_{3,4}^*} = 1$  e, conseqüentemente, a órbita de período-2 sofre uma bifurcação de duplicação de período. Mas, nos casos em que  $\mu > 3,449490$ , os pontos fixos de  $F^{(2)}$  perdem a estabilidade e bifurcam-se, gerando uma órbita de período-4 assintoticamente estável, cujos pontos são obtidos considerando  $x^* = F^{(4)}(x^*)$ . Portanto, conforme o valor de  $\mu$  aumenta, ocorrem sucessivas bifurcações, gerando órbitas de período 2, 4, 8, 16, etc.

O segundo mapa exemplificado é o chamado mapa *tent*, que é descrito pela seguinte equação [27]:

$$x_{j+1} = F_\mu(x_j) = \begin{cases} \mu x_j, & \text{para } x_j < \frac{1}{2}, \\ \mu(1 - x_j), & \text{para } \frac{1}{2} \leq x_j, \end{cases} \quad (3.11)$$

em que o intervalo  $0 < \mu < 2$  implica que  $x_0 \in [0, 1]$ .

Assim como no logístico, dependendo do valor de  $\mu$ , o mapa *tent* pode assumir diferentes comportamentos. Para  $\mu < 1$ , o valor  $x = 0$  é um ponto fixo estável independente do valor de  $x_0$ . Se  $\mu = 1$ , todos os valores de  $x \leq 1/2$  são pontos fixos do sistema. Caso  $\mu > 1$ , os pontos fixos instáveis estão localizados em  $x = 0$  e  $x = \mu/(\mu + 1)$ , mas para  $1 < \mu < 2$ , o intervalo  $[\mu - \mu^2/2, \mu/2]$  contém órbitas instáveis, implicando que os pontos próximos afastam-se das órbitas, e não se aproximam delas.

Podemos ver exemplos de mapas *tent* na Figura 6. Ao analisarmos os gráficos, notamos que o aumento de  $\mu$  implica um aumento da perturbação do sistema, gerando um comportamento imprevisível, ou seja, caótico.

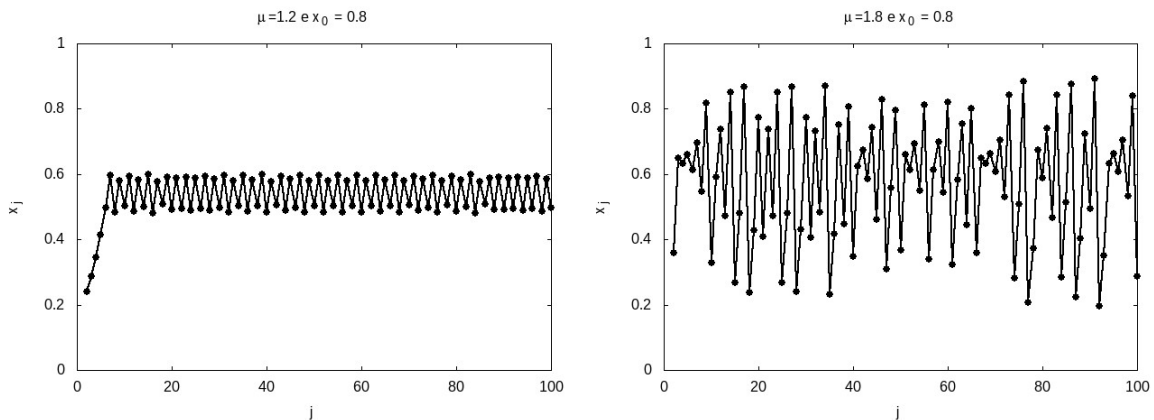


Figura 6: Mapas *tent* com  $x_0 = 0,8$  e  $\mu = 1,2$  e  $1,8$ .

Comportamento caótico também pode surgir em sistemas hamiltonianos, como pode ser visto no Apêndice A, em que discutimos o caso do oscilador harmônico bidimensional e, a partir dele, discutimos o conceito de seção de Poincaré.

### 3.6 Controle de Caos

Sistemas que apresentam comportamento caótico vêm sendo amplamente estudados, mas, por serem altamente sensíveis às condições iniciais, torna-se impossível fazer previsões a longo prazo. Visando a conter esse comportamento, alguns métodos denominados *controles de caos* foram desenvolvidos.

Um método conhecido por OGY foi desenvolvido pelos pesquisadores Edward Ott, Celso Grebogi e James A. Yorke em 1990 [28], cuja ideia básica é forçar o sistema a seguir uma órbita periódica determinada previamente, fazendo pequenas perturbações dependentes do tempo em um de seus parâmetros.

Um sistema de comportamento caótico é composto por órbitas periódicas instáveis densas, ou seja, órbitas fechadas que, dentro de um intervalo infinitesimal do espaço de fase, preenchem-no mas não necessariamente como um todo. Assim, utilizando um mapa não linear (definido na Seção 3.5), o objetivo é aplicar perturbações ao parâmetro  $\mu$ , a fim de que  $x$  siga uma das órbitas periódicas [23].

A fim de simplificar, é assumido que o sistema será estabilizado em um ponto fixo instável  $x^*$ . Devido às propriedades apresentadas por sistemas caóticos, pode-se afirmar que há um instante  $j$  no qual  $x_j$  passa pela vizinhança de  $x^*$ . Sendo  $x^*$  um ponto instável, há uma tendência natural da órbita de afastar-se. Para corrigir isso, ou seja, para fazer com que a órbita seja levada a ele, basta introduzir uma dependência temporal no parâmetro  $\mu$ . Dessa maneira, o comportamento caótico deixa de existir no sistema, pois  $x_j \rightarrow x^*$  para  $j \rightarrow \infty$ .

### 3.7 Espalhamento Caótico

De forma simples, podemos pensar no processo de espalhamento como o movimento de uma partícula sujeita a uma força em uma dada região do espaço, como, por exemplo, um elétron deslocando-se em direção a um núcleo atômico [29]. Esse processo divide-se entre dois comportamentos da partícula: tanto nos instantes inicial e final, ele é simples e retilíneo; já no instante intermediário, quando ela interage com um potencial, ele torna-se complexo e imprevisível.

Se um sistema desse tipo possui comportamento caótico, dizemos que é do tipo *caos transiente*, pois o movimento é restrito à região influenciada pelo potencial. A dinâmica apresentada ainda possui sensibilidade às condições iniciais e presença de estruturas fractais.

A Figura 7 é uma representação típica de um processo de espalhamento, no qual a partícula incide com um parâmetro de impacto  $b$  e uma certa energia, mas, ao adentrar a região de espalhamento, seu movimento sofre deflexões por influência de um potencial, e, ao escapar, segue uma trajetória com um ângulo de espalhamento  $\phi$ .

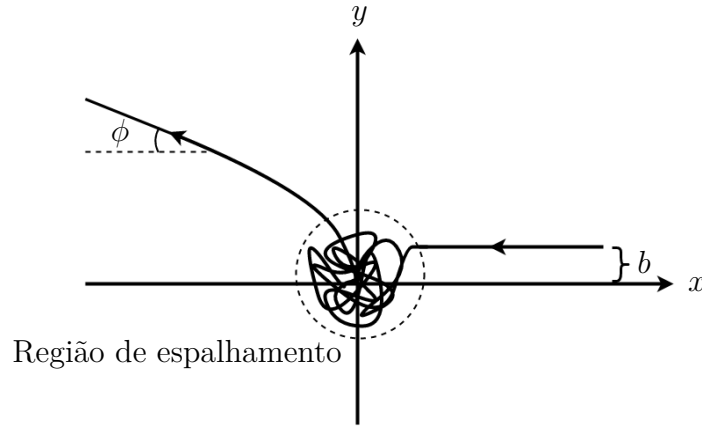


Figura 7: Representação do processo de espalhamento.

Há dois tipos de espalhamentos, caótico e não caótico, e para exemplificá-los vamos considerar o potencial 2D descrito como:

$$V(x, y) = x^2 y^2 e^{-x^2 - y^2}, \quad (3.12)$$

em que os picos são localizados em  $(x, y) = (\pm 1, \pm 1)$ , como pode ser visto na Figura 8. Quando a energia  $E$  da partícula é maior do que a energia potencial máxima dos picos  $E_m$ , ou seja, a razão  $E/E_m > 1$ , o espalhamento é não caótico, e o tempo que a partícula permanece na região de espalhamento é mínimo. Esse espalhamento pode ser visto na Figura 9(a), onde a relação entre  $b$  e  $\phi$ , denominada *função de espalhamento*, gera uma curva suave [30]. Para o caso em que  $E < E_m$ , o espalhamento é caótico, e o tempo que a partícula permanece na região de espalhamento é arbitrariamente longo. Nas figuras 9(b) a (e) vemos regiões “manchadas” mesmo com o aumento da resolução do eixo  $b$ . Dizemos que as “manchas” correspondem a singularidades, ou seja, regiões onde a função de espalhamento não é bem comportada. Essa é uma característica do espalhamento caótico, no qual as regiões de singularidades são formadas por estruturas fractais, compostas pela alternância de regiões de comportamento caótico e regular.

No espalhamento caótico, as estruturas fractais são compostas pelas singularidades da função de espalhamento, causadas por um conjunto de órbitas periódicas instáveis (órbitas hiperbólicas) que ficam presas por tempos arbitrariamente longos à região de espalhamento e formam a chamada *sela caótica*. Essa sela é composta pela interseção da variedade estável com a instável. Uma definição simples é que a variedade estável  $W^e$  de um ponto  $p$  é o conjunto de todos os pontos que tendem a  $p$  quando  $t \rightarrow \infty$ , e a instável  $W^i$ , de todos os pontos que se afastam de  $p$ , como pode ser visto na Figura 10. No

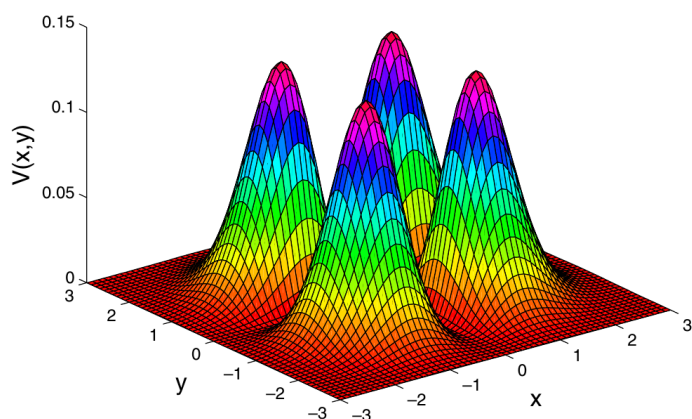


Figura 8: Representação gráfica do potencial descrito pela equação (3.12). Figura retirada do artigo *Rep. Prog. Phys.* **76**, 1 (2013) [30].

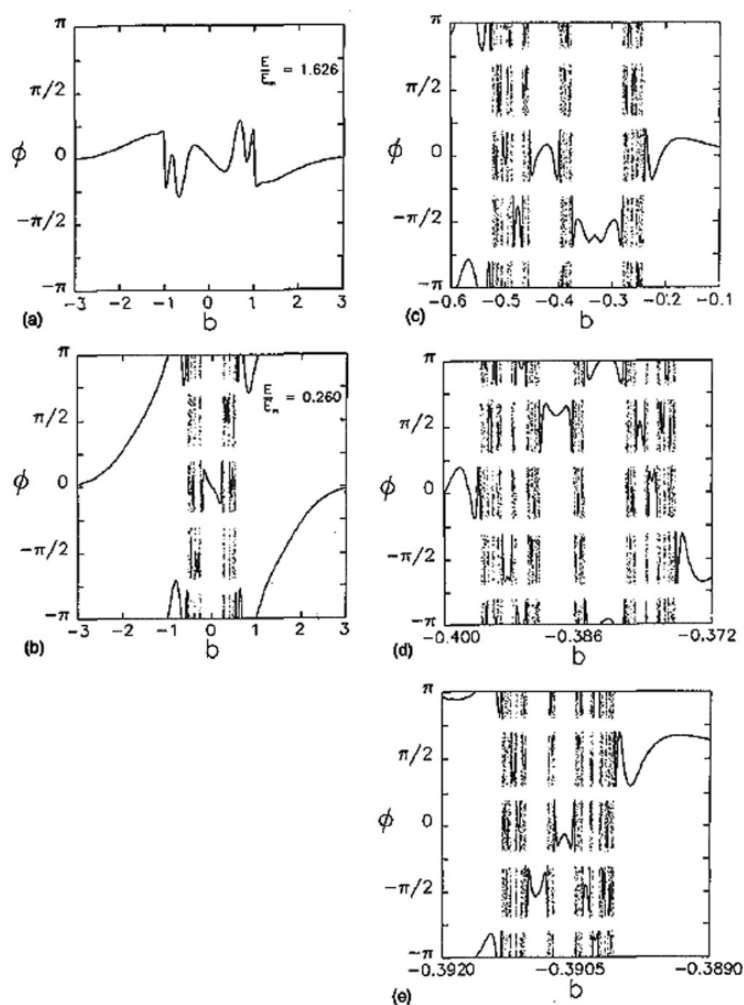


Figura 9: Diferentes *plots* do ângulo de espalhamento  $\phi$  versus o parâmetro de impacto  $b$  referentes ao potencial descrito na equação (3.12). Em (a), temos  $E > E_m$ ; de (b) até (e),  $E < E_m$ . Figura retirada do artigo *Rep. Prog. Phys.* **76**, 1 (2013) [30].

espalhamento caótico,  $W^e$  é composta por um conjunto de pontos que geram órbitas cujas trajetórias aproximam-se da região de espalhamento em  $t \rightarrow \infty$ ;  $W^i$ , por sua vez, consiste em pontos que se afastam quando  $t \rightarrow \infty$  mas que se aproximam quando  $t \rightarrow -\infty$ .

A dinâmica do espalhamento caótico é dominada pelo conjunto invariante formado pela sela caótica. Esse conjunto possui estrutura fractal no espaço de fase, o que causa sensibilidade às condições iniciais. Assim, as singularidades presentes são consequência das condições contidas na variedade estável [31].

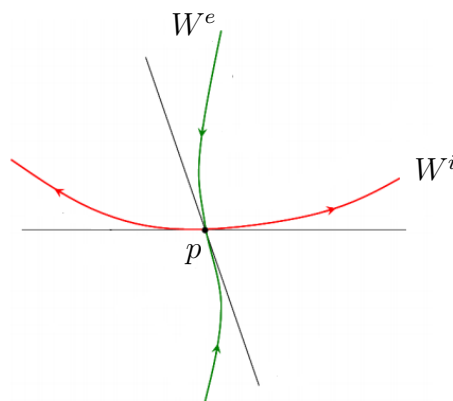


Figura 10: Variedades estável  $W^e$  e instável  $W^i$  de um ponto  $p$ . Figura retirada do site <http://mtc-m16c.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m18%4080/2010/04.26.15.09/doc/P26.pdf>.

Podemos classificar o espalhamento caótico em dois tipos: não hiperbólico e hiperbólico. No caso hiperbólico, todas as órbitas periódicas são instáveis, não há superfícies de KAM e as partículas escapam exponencialmente da região de espalhamento  $P(t) \sim e^{-\gamma t}$ , sendo  $P(t)$  a probabilidade com que as partículas permanecem na região e  $\gamma$  a taxa de decaimento [30].

Para o espalhamento caótico não hiperbólico, as órbitas periódicas são estáveis, e essa estabilidade faz com que as trajetórias em sua vizinhança permaneçam por bastante tempo na região de espalhamento, devido ao grudamento em torno de algumas superfícies de KAM [29], e as partículas escapam algebricamente da região de espalhamento  $P(t) \sim t^{-\alpha}$ .

### 3.7.1 Dimensão Fractal Aplicada a Espalhamentos Caóticos

Dimensão fractal é um conceito importante quando tratamos de espalhamentos caóticos hiperbólico e não hiperbólico. No caso hiperbólico, no qual a dinâmica das partículas produz um conjunto de Cantor com autossimilaridade estatística, a dimensão fractal é  $D_0 < 1$  [32, 31]. Considerando as partículas sendo espalhadas ou não, podemos dizer que há um intervalo da região de espalhamento no qual as partículas permanecem por um tempo mínimo  $T_0$ . Decorrido  $2T_0$ , uma fração dessas partículas ( $\eta$ ) escapa da região de espalhamento e, se considerarmos que elas estavam localizadas no meio do intervalo

da região, podemos dizer que ainda há dois intervalos contendo partículas. Passados  $3T_0$ , outra fração  $\eta$  de partículas escapa, e, se essas partículas estavam no intervalo central, ainda há quatro intervalos contendo partículas. Assim, podemos dizer que na  $n$ -iteração  $2^n$  intervalos são obtidos, com comprimento  $[(1 - \eta)/2]^n \epsilon_0$ . Substituindo essas relações na equação (3.4), sabendo que  $n \rightarrow \infty$  implica que  $\epsilon \rightarrow 0$ , temos:

$$D_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln 2^n}{\ln \left(\frac{1-\eta}{2}\right)^{-n}} = \frac{\ln 2}{\ln \left(\frac{1-\eta}{2}\right)^{-1}}. \quad (3.13)$$

No caso hiperbólico, as partículas escapam exponencialmente, ou seja,  $P(t) = P_0 e^{-\gamma t}$ , portanto:

$$P(t + T_0) = P_0 e^{-\gamma(t+T_0)} = (1 - \eta) P_0 e^{-\gamma t} \rightarrow \gamma = \frac{1}{T_0} \ln(1 - \eta), \quad (3.14)$$

sendo  $\gamma$  a taxa de decaimento.

Para o caso não hiperbólico, o decaimento das partículas é algébrico, ou seja, na forma  $P(t) = P_0 t^{-\alpha}$ , sendo que à medida que as iterações ocorrem, diminui o número de partículas que escapam. Assim, a variação da probabilidade no tempo é

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{\alpha P(t)}{t} = -\frac{\alpha P(t)}{nT_0}. \quad (3.15)$$

Na definição de limite, temos:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \lim_{T_0 \rightarrow 0} \frac{P(t + T_0) - P(t)}{T_0}. \quad (3.16)$$

Igualando as equações (3.15) e (3.16), obtemos que

$$P(t + T_0) = \left(1 - \frac{\alpha}{n}\right) P(t) \rightarrow \eta_n \approx \frac{\alpha}{n}, \quad (3.17)$$

o que nos leva a:

$$D_0 = \frac{\ln 2}{\ln \left[\frac{1-(\alpha/n)}{2}\right]^{-1}}. \quad (3.18)$$

Analisando o caso em que  $n \rightarrow \infty$ , obtemos que a dimensão fractal é  $D_0 = 1$ .

## 4 MODELO DA INTERAÇÃO PÓSITRON-MOLÉCULA

Neste capítulo, abordaremos o problema em estudo focando nos principais objetivos e em como os métodos aproximativos apresentados nos capítulos anteriores foram aplicados.

### 4.1 Sistema Pósitron-Molécula

O sistema em estudo consiste em um modelo simples, como mostra a Figura 11, no qual tratamos o pósitron como uma partícula clássica interagindo colinearmente com uma molécula de  $H_2$ . Com o objetivo de analisar seu comportamento, foram calculadas as trajetórias clássicas.

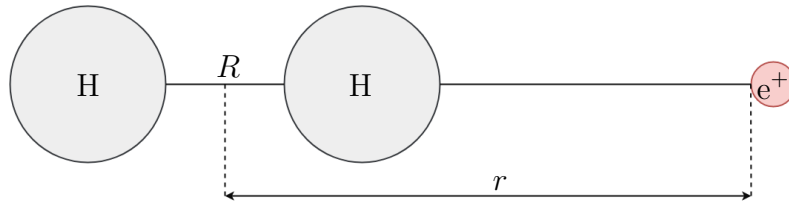


Figura 11: Sistema em estudo: molécula de  $H_2$  e o pósitron.

No referencial do centro de massa do sistema, o hamiltoniano independente do tempo, composto pelos movimentos translacional e rotacional é descrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{P^2}{2\mu} + V(r, R), \quad (4.1)$$

sendo que

$$V(r, R) = V_{H_2}(r, R) + V_{e^+}(r, R), \quad (4.2)$$

em que  $r$  é a coordenada translacional,  $R$  a coordenada vibracional,  $p$  e  $P$  são os momentos conjugados de  $r$  e  $R$ ,  $m = [m_{e^+}(2m_H)]/(m_{e^+} + 2m_H)$  é a massa reduzida do sistema,  $\mu = m_H/2$  é a massa reduzida da molécula, e  $V(r, R)$  é o potencial de acoplamento entre o pósitron e a molécula. Escolhemos a formulação hamiltoniana porque tratamos o problema de maneira clássica e porque as equações de movimento são equações diferenciais ordinárias de primeira ordem no tempo, que podem ser representadas por uma curva no espaço de fase [33].

### 4.2 Potencial de Morse

No modelo, os potenciais do pósitron e da molécula são do tipo Morse, que foi escolhido por ser um potencial simples e analítico.

O potencial de Morse foi introduzido em 1929 por Philip M. Morse [41] com o intuito de tratar movimentos vibracionais em moléculas diatômicas. Desde então esse potencial tem sido amplamente usado em física molecular, tendo papel importante na descrição de modos vibracionais moleculares.

O potencial de Morse para uma molécula diatômica, como pode ser visto na Figura 12, é descrito por

$$V(x) = D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2, \quad (4.3)$$

em que  $x$  é a distância entre os átomos,  $x_e$  é a separação internuclear de equilíbrio (ou seja, o ponto do eixo  $x$  onde o potencial tem seu menor valor), e  $D$  e  $a$  são a energia de dissociação e o parâmetro de alcance, respectivamente.

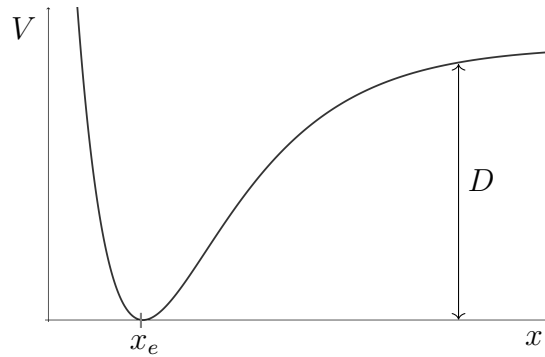


Figura 12: Potencial de Morse.

Nesse caso, o hamiltoniano e as equações de movimento são descritos por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2, \quad (4.4)$$

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -2Da[e^{-a(x-x_e)} - e^{-2a(x-x_e)}]. \quad (4.5)$$

A fim de obter uma expressão para  $x(t)$ , podemos usar a teoria de Hamilton–Jacobi, em que, para um dado sistema mecânico [33] descrito pelas variáveis canônicas  $(q, p)$  e pela hamiltoniana  $H(q, p, t)$ , efetuamos uma transformação canônica com o auxílio de uma função geradora  $S(q, P, t)$ . Partindo da equação (4.4), temos:

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2 + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (4.6)$$

Para obter uma integral completa da equação (4.6), partimos de uma simples separação de variáveis:

$$S = W(x) + T(t), \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{dW}{dx} \right)^2 + D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2 = -\frac{dT}{dt}. \quad (4.8)$$

Igualando ambos os lados à mesma constante, denotada por  $\alpha$ , temos duas equações ordinárias diferenciais:

$$-\frac{dT}{dt} = \alpha, \quad \frac{1}{2m} \left( \frac{dW}{dx} \right)^2 + D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2 = \alpha. \quad (4.9)$$

Resolvendo-as e substituindo os resultados em (4.7), temos:

$$S = \int \sqrt{2m\{\alpha - D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2\}} dx - \alpha t. \quad (4.10)$$

Para obter  $x(t)$ , usamos que  $\beta = \frac{\partial S}{\partial \alpha}$  e isolamos a variável  $x$  na equação obtida:

$$\beta = \frac{\sqrt{2m}}{2} \int \frac{1}{\sqrt{\alpha - D[1 - e^{-a(x-x_e)}]^2}} dx - t. \quad (4.11)$$

Porém, o  $x(t)$  obtido corresponderá a uma expressão geral, em vista de que está descrito em termos das constantes  $\alpha$  e  $\beta$ . Para uma solução  $x(t)$  específica, basta sabermos quais são as condições de contorno, e a partir delas, determinamos as constantes.

Em sistemas multiperíódicos costumam-se usar as chamadas *variáveis de ação e ângulo*, que permitem efetuar os cálculos das frequências associadas ao movimento sem a necessidade de integrar completamente as equações de Hamilton [33]. Portanto, se escrevermos o momento linear em função das energias, podemos calcular a variável ação da seguinte maneira:

$$E = K + V = H, \quad \frac{p^2}{2m} = E - V, \quad p = \pm \sqrt{2m} \sqrt{E - V}, \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2\pi} \oint p_i dx_i = \frac{1}{2\pi} \left( \int_{x_1}^{x_2} p_+ dx + \int_{x_2}^{x_1} p_- dx \right) = \\ &= 2 \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{x_1}^{x_2} p_+ dx = \frac{\sqrt{2m}}{\pi} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{E - V(x)} dx, \end{aligned} \quad (4.13)$$

em que  $x_1$  e  $x_2$  são os pontos de retorno, ou seja,  $V(x_i) = E$ , e em que podemos interpretar  $2\pi J$  como a área do espaço de fase. Assim, fazendo uso de alguns recursos matemáticos, obtemos que [42, 43]:

$$J = \frac{\sqrt{2mD}}{a} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{E}{D}} \right). \quad (4.14)$$

Tendo aproximadamente um movimento harmônico com frequência  $\omega_0 = (2Da^2/m)^{1/2}$ , podemos escrever a energia e a frequência como funções de  $J$ :

$$E = \omega_0 \left( J - \frac{\omega_0 J^2}{4D} \right), \quad \dot{\varphi}' = \omega(J) = \frac{\partial E}{\partial J} = \omega_0 \left( 1 - \frac{\omega_0 J}{2D} \right), \quad (4.15)$$

sendo  $\varphi'$  a variável angular que consiste em uma variável canônica conjugada ao  $J$ .

Considerando que  $J^b = \sqrt{2mD}/a$  é o maior valor possível que a variável ação possa ter, em que a energia é igual ao valor de dissociação,  $E = D$ , podemos reescrever as equações descritas em (4.15) como:

$$E = \omega_0 J \left(1 - \frac{J}{2J^b}\right), \quad \dot{\varphi}' = \omega_0 \left(1 - \frac{J}{J^b}\right). \quad (4.16)$$

Escrevendo que  $S = S(J, x)$ , podemos afirmar que:

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}, \quad \varphi' = \frac{\partial S}{\partial J}, \quad (4.17)$$

portanto,

$$\varphi'(E, x) = \frac{\partial}{\partial J} \oint p(E(J), x) dx = \arcsin \left[ \frac{(1 - J/J^b)^2 e^{a(x-x_e)} - 1}{\sqrt{(2 - J/J^b) J/J^b}} \right] + \frac{\pi}{2}. \quad (4.18)$$

Em função das novas variáveis, temos:

$$x = \frac{1}{a} \ln \left( \frac{1 - \sqrt{1 - \lambda^2} \cos \varphi'}{\lambda^2} \right), \quad p = m\dot{x} = \frac{m\omega_0 \lambda}{a} \frac{\sqrt{1 - \lambda^2} \sin \varphi'}{1 - \sqrt{1 - \lambda^2} \cos \varphi'}, \quad (4.19)$$

sendo que  $\lambda = (1 - J/J^b)$ .

### 4.3 Ajuste dos Potenciais de Morse

Para obtermos os parâmetros, começamos com os cálculos de estrutura eletrônica no *software* GAMESS [34]. Optamos pela aproximação FNMC e o método SCF, esse que realiza os cálculos referentes às equações de Hartree–Fock restritas, que impõem aos elétrons a mesma função espacial, mas diferindo na de *spin*, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Posteriormente, tendo os *spin*–orbitais, utilizamos o método *coupled cluster* do tipo CCSD que considera as excitações simples e duplas.

Para esse cálculo, a escolha da base de funções atômicas foi determinada a partir de resultados obtidos anteriormente no próprio grupo [12, 14], o que nos levou a optar pela Sapporo-TZP-2012 [35] (do inglês, *triple-zeta polarization*) para o átomo de hidrogênio. Para o pósitron, a base utilizada é a mesma, mas na forma escalonada [3]. Essa base determina três funções de base para representar cada *spin*–orbital, e o fato de ser polarizada quer dizer que, quando há apenas um hidrogênio, ele ocupa o orbital 1s, porém, se considerarmos a interação com outros átomos, haverá orbitais de momentos angulares maiores (orbitais p e d), que permitem maior flexibilidade da nuvem eletrônica.

Em decorrência de haver dois potenciais de Morse, os cálculos são divididos em duas partes. Na primeira, consideramos apenas a molécula. Assim, dispondo do valor da distância entre os átomos de hidrogênio, utilizamos FNMC para obter o potencial. Os dois parâmetros são ajustados ao potencial de Morse utilizando o *software* gnuplot[36]. Depois,

repetimos o processo considerando o pósitron. Notamos que a cada valor do potencial da molécula,  $R_e$  varia com  $r$ , como pode ser visto na Figura 13, e, para o potencial do pósitron,  $r_e$  depende de  $R$ . Assim, obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{H}_2}(r, R) = D_1 \{1 - e^{-a_1[R - R_e(r, R)]}\}^2, \\ R_e(r, R) = R_e + \delta \{1 - \tanh[\zeta(r - \beta R - \gamma_1)]\}, \\ V_{e^+}(r, R) = D_2 \{1 - e^{-a_2[r - r_e(R)]}\}^2, \quad r_e(R) = \beta R + \gamma_2, \end{array} \right. \quad (4.20)$$

em que os valores dos parâmetros são dados pela Tabela 1. Na Figura 14 temos a superfície de energia potencial gerada a partir do potencial de Morse acoplado obtido utilizando (4.20) em (4.2).

$V_{\text{H}_2}(r, R)$			$V_{e^+}(r, R)$		
Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$D_1$	0,1745	$a_0$	$D_2$	0,1	$a_0$
$a_1$	1,026	$a_0$	$a_2$	1,2	$a_0$
$R_e$	1,415	$a_0$	$\beta$	0,5	
$\delta$	0,1851	$a_0$	$\gamma_2$	1,534	$a_0$
$\zeta$	0,6626	$a_0^{-1}$			
$\beta$	0,5				
$\gamma_1$	1,557	$a_0$			

Tabela 1: Valores dos parâmetros referentes a  $V_{\text{H}_2}(r, R)$  e  $V_{e^+}(r, R)$ .

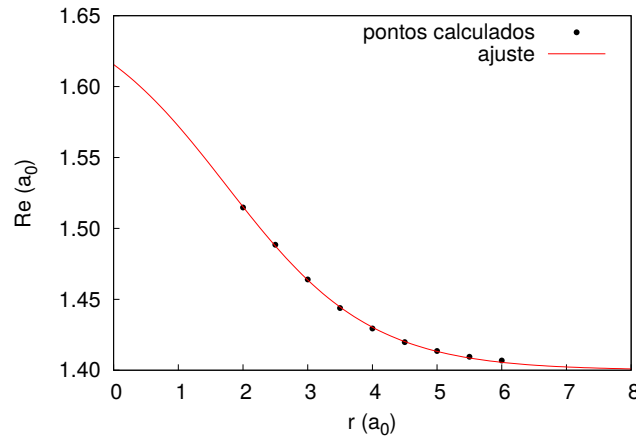


Figura 13: Relação entre  $R_e$  e  $r$ .

O hamiltoniano e as equações clássicas de movimento utilizando (4.20) são:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{P^2}{2\mu} + D_1 \{1 - e^{-a_1[R - R_e(r, R)]}\}^2 + D_2 \{1 - e^{-a_2[r - r_e(R)]}\}^2, \quad (4.21)$$

$$\dot{R} = \frac{\partial H}{\partial P} = \frac{P}{\mu}, \quad \dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial R} = -\frac{\partial V_{\text{H}_2}}{\partial R} - \frac{\partial V_{e^+}}{\partial r_e} \frac{\partial r_e}{\partial R}, \quad (4.22)$$

$$\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial r} = -\frac{\partial V_{\text{H}_2}}{\partial R_e} \frac{\partial R_e}{\partial r} - \frac{\partial V_{e^+}}{\partial r}. \quad (4.23)$$

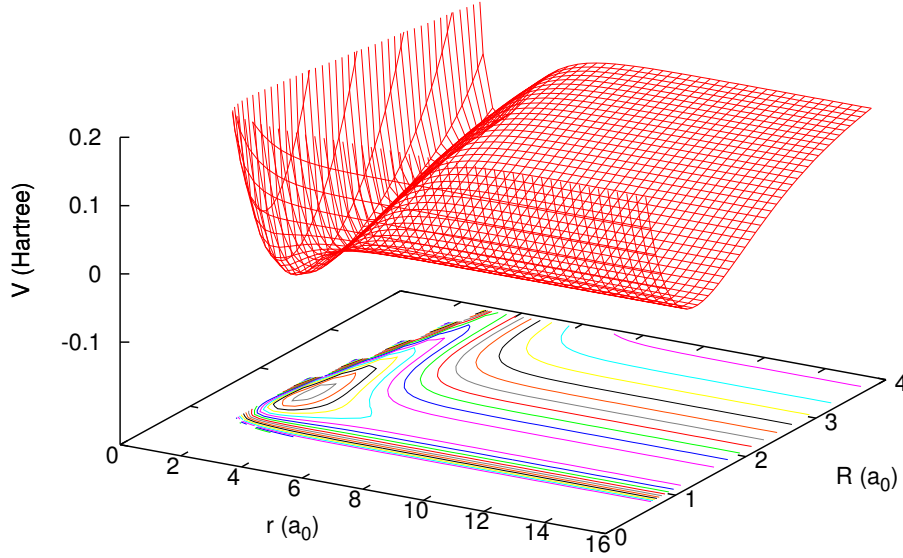


Figura 14: Superfície de energia potencial do sistema.

Inicialmente, com o pósitron afastado, praticamente não há influência dele sobre a molécula; nesse momento  $V_{e^+}(r, R) = 0$ . Além disso,  $V_{e^+}(r, R)$  não possui estado ligado, já que suas energias estão acima da de dissociação, portanto não tem pontos de retorno. Nesses pontos o momento linear é zero, ou seja, a energia total é composta apenas de energia potencial.

Os pontos de retorno são obtidos ao considerarmos  $V_{\text{H}_2}(r, R) = E_{\text{inicial, H}_2}$ :

$$R_{\pm} = R_e - \frac{1}{a_1} \ln \left( 1 \mp \sqrt{\frac{E_{\text{inicial, H}_2}}{D_1}} \right) \quad (4.24)$$

em que  $R_e(r, R) = R_e$  por considerarmos o pósitron muito distante da molécula. Os parâmetros  $R_+$ ,  $R_-$  e  $R_e$  estão representados na Figura 15.

Entre os pontos de retorno, definimos as condições iniciais do sistema, dadas por:

$$\begin{cases} r_0 = 100 a_0, & p_0 = -\sqrt{2mE_{\text{inicial, e}^+}}, \\ R_0 = [R_-, R_+], & P_0 = \pm\sqrt{2\mu[E_{\text{inicial, H}_2} - V_{\text{H}_2}(r, R)]}. \end{cases} \quad (4.25)$$

O valor  $r_0 = 100 a_0$  foi escolhido para que, na equação para  $R_e(r, R)$  em (4.20), obtivéssemos  $r_0 \gg -\beta R - \gamma_1 \rightarrow 1 - \tanh(r_0 - \beta R - \gamma_1) \sim 0$ . Assim, o pósitron não influencia nos valores de  $R_-$  e  $R_+$ , mas ao se aproximar da molécula, o valor de  $R_e$  aumenta.

Ao dividirmos o intervalo  $[R_-, R_+]$  pela quantidade de trajetórias a serem calculadas, obtemos  $\Delta R_0$ , que determina a diferença entre os valores de  $R_0$ . As trajetórias são calculadas

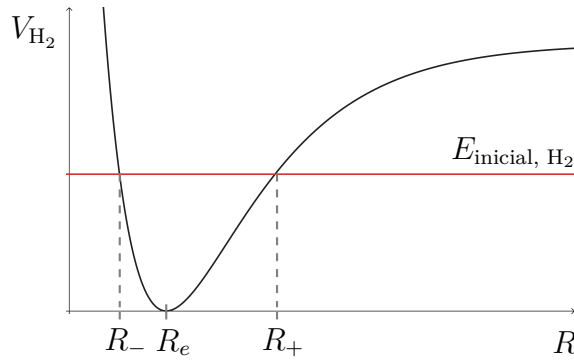


Figura 15: Potencial de Morse para a molécula de  $H_2$  .

considerando dois instantes da molécula. No primeiro,  $R_0$  está aumentando, e  $P_0 > 0$ . No segundo,  $R_0$  está diminuindo, e  $P_0 < 0$ . No caso do pósitron, ele se aproxima da molécula com  $p_0 < 0$  e se afasta com  $p_0 > 0$ .

Da equação (4.1), obtemos as equações de Hamilton, mas, para resolvê-las considerando o conjunto de condições iniciais descritos em (4.25), utilizamos um integrador simplético. O uso de um integrador numérico é decorrente de o sistema ser não integrável, devido à perturbação causada pela dependência entre as coordenadas da molécula e do pósitron.

No método simplético, sob o uso de transformações canônicas, a estrutura simplética das equações de Hamilton conserva-se,  $(q, p) \rightarrow (q', p')$  e o valor da energia do sistema é aproximadamente conservado, em vista de que o erro não se propaga com a avanço temporal. Assim, automaticamente o teorema de Liouville é satisfeito, pois o volume do espaço de fase permanece inalterado [37, 38].

Neste estudo, optamos pelo integrador simplético de quarta ordem e oito passos, baseado nas equações:

$$\begin{cases} \mathbf{p}^{(k)} = \mathbf{p}^{(k-1)} + b_k \tau \mathbf{F}(\mathbf{q}^{(k-1)}), \\ \mathbf{q}^{(k)} = \mathbf{q}^{(k-1)} + a_k \tau \mathbf{G}(\mathbf{p}^{(k)}), \end{cases} \quad (4.26)$$

em que na notação vetorial, temos  $\mathbf{q} \equiv (R, r)$ ,  $\mathbf{p} \equiv (P, p)$ ,  $\mathbf{F}(\mathbf{q}) \equiv -\partial V(\mathbf{q})/\partial \mathbf{q}$  e  $\mathbf{G}(\mathbf{p}) \equiv \partial K(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}$ , sendo  $K$  a energia cinética e  $k = 1 \rightarrow 8$  referente ao número de passos de tempo  $\tau$ . Os valores das constantes  $a_k$  e  $b_k$  utilizados para os cálculos estão na Tabela 2.

#### 4.4 Ressonâncias de Feshbach Vibracionais

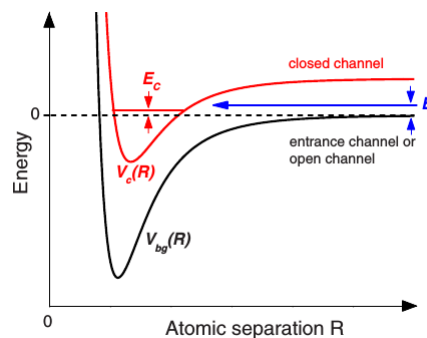
Na interação entre o pósitron e a molécula são geradas ressonâncias vibracionais, que são importantes, por exemplo, para o entendimento de altas taxas de aniquilação observadas em espalhamento pósitron-átomo e pósitron-molécula [8, 9, 10] e são o análogo clássico das ressonâncias de Feshbach.

$k$	$a_k$	$b_k$
1	0,7845	0,3923
2	0,2356	0,5101
3	-1,178	-0,4711
4	1,315	0,0687
5	-1,178	0,0687
6	0,2356	-0,4711
7	0,7845	0,5101
8	0	0,3923

Tabela 2: Valores de  $a_k$  e  $b_k$ .

Para explicar ressonância de Feshbach, podemos analisar a Figura 16, que trata de um caso envolvendo dois átomos. No processo de colisão, a curva de potencial de fundo  $V_{bg}$  representa um canal aberto, onde não é possível ter um estado molecular ligado, pois a energia cinética dos átomos é maior do que o limiar de energia do canal. Oposto ao que acontece em  $V_{bg}$ , temos a curva  $V_c$  representando um canal fechado, no qual a energia cinética dos átomos é menor do que o limiar, permitindo que haja estados moleculares ligados [39, 40]. Para que haja ressonâncias, a energia total do canal aberto deve aproximar-se de um estado ligado do canal fechado.

No entanto, no caso do sistema descrito na Figura 11, analisando sob uma abordagem clássica temos as *ressonâncias de Feshbach vibracionais*. Inicialmente, temos a molécula vibrando com uma determinada energia, mas, com a aproximação do pósitron de baixa energia, a interação entre eles faz com que o pósitron transfira parte de sua energia para a molécula, levando-a a vibrar com energia superior e, conseqüentemente, ao aprisionamento do pósitron, o que gera um estado metaestável. Esse estado, ao contrário do ligado, tem duração limitada, decorrente de haver transferência de energia da molécula para o pósitron, na qual ele é emitido e ela volta a vibrar com energia fixa.

Figura 16: Modelo básico de dois canais para a ressonância de Feshbach. Figura retirada do artigo *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2 (2010) [40].

## 5 RESULTADOS

O objetivo deste trabalho é analisar o comportamento das trajetórias clássicas sob influência de diferentes condições iniciais. Modelados os potenciais de Morse, o passo seguinte consiste em definir os parâmetros a serem variados no sistema, sendo eles as energias iniciais do pósitron ( $E_{\text{inicial, e}^+}$ ) e da molécula ( $E_{\text{inicial, H}_2}$ ). Após compilado, sendo que para todos os casos optamos por 10 000 trajetórias, o arquivo de saída contém uma série de informações a respeito delas, como coordenada inicial da molécula ( $R_0$ ), coordenada da molécula ao aprisionar o pósitron ( $R_{\text{enc}}$ ) e energias finais do pósitron e da molécula.

Nas Figuras 19 e 20 temos os gráficos de energia final do pósitron e de tempo de vida, respectivamente, ambos *versus* a variável de espalhamento, que será definida abaixo. O tempo de vida é definido quando a distância entre o pósitron e o centro de massa da molécula ( $r$ ), que inicialmente era de  $100 a_0$ , passa a ser menor do que  $20 a_0$  e o pósitron adentra a chamada região de captura. Essas figuras são compostas por 12 gráficos cada uma, que se diferenciam pelas condições iniciais. Nos gráficos exibidos na primeira coluna, a condição imposta é  $E_{\text{inicial, e}^+} = 0,1 \text{ eV}$ , na segunda,  $0,2 \text{ eV}$ , e na terceira,  $0,3 \text{ eV}$ . Cada coluna é composta por 4 gráficos, sendo (a)  $E_{\text{inicial, H}_2} = 0,01 E_h$ , (b)  $0,02 E_h$ , (c)  $0,03 E_h$ , e (d)  $0,04 E_h$ .

No espalhamento pósitron-molécula, os estudos para o tipo ressonante concentram-se na região de até  $1 \text{ eV}$ , onde variamos  $E_{\text{inicial, e}^+}$ . Durante os cálculos, esses valores são convertidos para  $E_h$ , de acordo com as unidades atômicas (u.a.), que podem ser vistas de forma detalhada no Apêndice C.

Para definir a variável de espalhamento  $\varphi$  devemos analisar os gráficos da Figura 17. Os gráficos têm o mesmo eixo  $y$  definido como  $E_{\text{final, e}^+}$  e, para o eixo  $x$ , o da esquerda tem  $R_0$  e o da direita  $\varphi$ . Para cada valor de  $R_0$ , há dois valores de  $P_0$ , um positivo e outro negativo, o que implica dois valores distintos para  $E_{\text{final, e}^+}$ , mas ao analisar o gráfico dependente de  $R_0$  não é possível identificá-los. Com o intuito de visualizar de maneira clara os dois valores de  $E_{\text{final, e}^+}$ , definimos  $\varphi$  como a fase inicial da molécula, que possui natureza semelhante à variável angular da teoria de Hamilton–Jacobi ( $\varphi'$ ) e é descrita pela seguinte equação:

$$\varphi = \sigma \left\{ \arcsin \left[ \frac{(1 - J/J^b)^2 e^{a_1(R-R_e)} - 1}{\sqrt{(2 - J/J^b) J/J^b}} \right] - \frac{\pi}{2} \right\}, \quad (5.1)$$

sendo as variáveis ação  $J = (\sqrt{2mD}/a)(1 - \sqrt{1 - E/D})$  e  $J^b = \sqrt{2mD}/a$  (as equações foram demonstradas na Seção 4.2). Na equação (5.1), o fato de multiplicarmos por  $\sigma$  e subtrairmos  $\pi/2$  é o que permite visualizarmos os dois ramos correspondentes aos momentos lineares positivos e negativos da molécula e, conseqüentemente, a energia final do pósitron.

A variável  $\sigma$  é definida como  $\pm 1$ , de acordo com o momento linear inicial da molécula:

$$\sigma = \begin{cases} +1, & P_0 > 0; \\ -1, & P_0 < 0. \end{cases}$$

A relação entre  $\varphi$  e  $R_0$  fica mais clara ao visualizarmos a Figura 18.

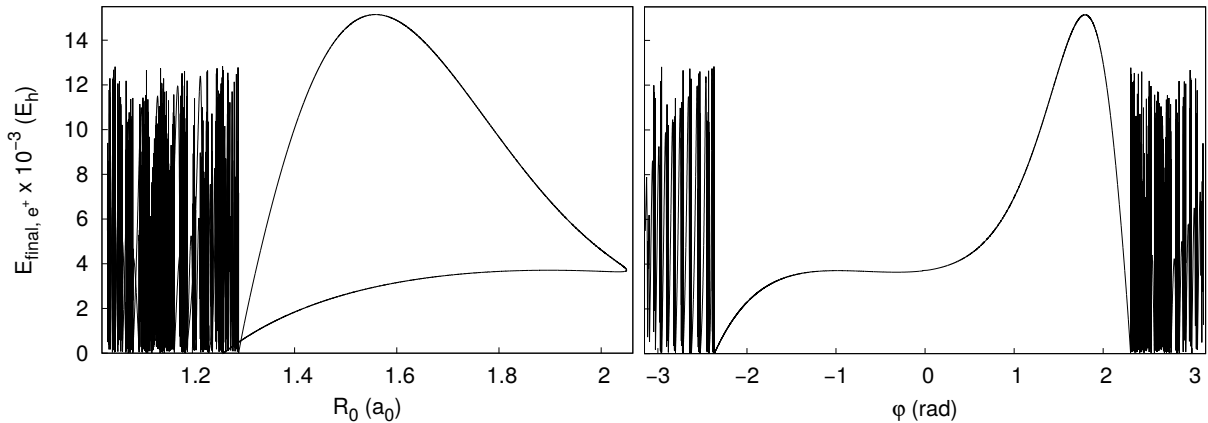


Figura 17:  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, \text{H}_2} = 0,04 E_h$ .

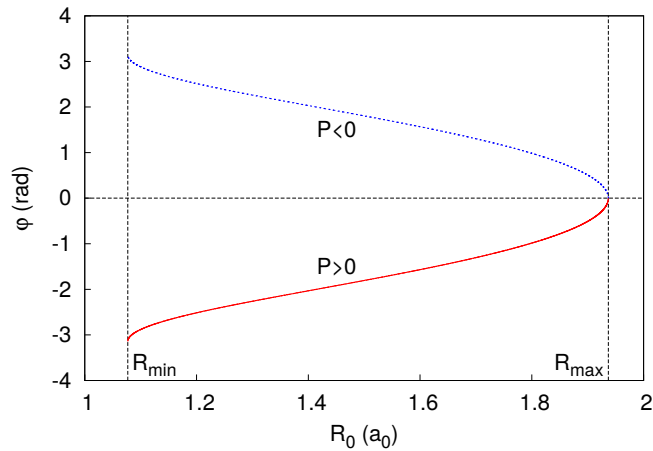


Figura 18: Relação entre  $\varphi$  e  $R_0$ .

Como dito anteriormente, a molécula e o pósitron formam um estado metaestável (ressonâncias de Feshbach vibracionais) a partir do momento em que há transferência de energia do pósitron para a molécula, fazendo com que ele fique aprisionado. Mas, posteriormente, o pósitron recebe energia suficiente da molécula para que a ligação se desfça e ele consiga escapar. Devido a essa situação, ao final, o valor da energia do pósitron será composto apenas da energia cinética, em vista de que o potencial utilizado é da forma de uma exponencial decrescente, ou seja, para distâncias cada vez maiores, seu valor fica cada vez mais próximo de zero.

Considerando os gráficos mostrados na Figura 19, notamos um resultado que inicialmente não era esperado, a presença de regiões de comportamento caótico. Fixando

$E_{\text{inicial, e}^+}$  e aumentando  $E_{\text{inicial, H}_2}$ , há um aumento dessas regiões, que são caracterizadas pelos altos picos de energia. Além disso, ocorrem deslocamentos desses picos, decorrentes de que o pósitron e a molécula estão se encontrando em distâncias cada vez maiores por influência de suas energias. Por fim, como era previsto, o valor máximo de energia que o pósitron pode adquirir para um dado  $\varphi$  aumenta, como consequência de a energia do sistema aumentar de (a) para (d).

Nos gráficos apresentados na Figura 20 percebemos que, assim como nos da Figura 19, há deslocamentos dos picos na direção  $\varphi$ , seguidos do aumento de regiões de comportamento caótico, decorrentes do acréscimo dos valores de  $E_{\text{inicial, H}_2}$ . Isso implica que a molécula consiga aprisionar o pósitron por mais tempo para mais valores de  $\varphi$ .

Em alguns gráficos das Figuras 19 e 20 notamos apenas comportamentos regulares, ou seja, não caóticos, caracterizados por curvas suaves. Isso acontece porque não há uma transferência eficiente de energia entre o pósitron e a molécula. Portanto, o surgimento de caos depende de um certo limiar de energia tanto do pósitron quanto da molécula. Neste estudo, os valores de energia utilizados, os quais levam a diferentes comportamentos, são características do sistema.

Com o intuito de refinar os resultados mostrados na Figura 20, foram escolhidos pequenos intervalos de  $\varphi$  em regiões de comportamento caótico, para os quais geramos novas simulações, sempre considerando o mesmo número de trajetórias. Foram escolhidos dois casos com diferentes condições iniciais, o primeiro com  $E_{\text{inicial, e}^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial, H}_2} = 0,04 E_h$  (Figura 20d primeira coluna) e o segundo com  $E_{\text{inicial, e}^+} = 0,2 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial, H}_2} = 0,03 E_h$  (Figura 20c segunda coluna).

O primeiro caso está descrito na Figura 21, na qual o gráfico apresentado em 21a consiste de um *zoom* na região caótica do mostrado em 20, identificada pelo grande acúmulo de picos. Restringindo um intervalo em 21a obtemos o gráfico 21b e, dele, o 21c. Em 21b o valor máximo do tempo de vida está acima de 1400 u.a., mas se analisarmos o mesmo intervalo em 21a temos apenas 250 u.a.. Para o intervalo de 21c, o maior valor do tempo de vida está em torno de 1200 u.a., o mesmo em 21b. Assim, nesse caso, a diferença de valores de tempo de vida fica por conta dos picos vizinhos mais altos ao de maior valor, que tem em média valores de 600 u.a. a 1000 u.a., mas em 21b não passam de 250 u.a..

Analisando e comparando todos os gráficos da Figura 21, a diferença nos valores de tempo de vida deve-se ao valor calculado de  $\Delta R_0$ . Ele diminui de 21a para 21c por conta do valor do intervalo diminuir. Assim, de um gráfico para o outro, são calculadas trajetórias com valores de  $R_0$  que não haviam sido considerados.

Na Figura 22 temos o segundo caso, em que os gráficos estão limitados ao alcance máximo do tempo de vida igual a 50 u.a.. Em 22a temos o apresentado na Figura 20, mas com o intervalo de  $\varphi$  limitado à região caótica, na qual notamos a presença de um certo

padrão. Restringindo o intervalo e gerando novas simulações em 22a obtemos 22b e, desse, 22c, nos quais percebemos que o padrão se mantém. Assim, concluímos que esse padrão simplesmente consiste em estruturas fractais do tipo quase autossimilares, nas quais para pequenas variações em  $\varphi$  temos uma alternância entre regiões regulares, onde o tempo de vida possui comportamento contínuo, e caóticas, onde o comportamento é singular.

Na Figura 23 temos a representação das trajetórias do pósitron e da molécula. Elas demonstram a variação das distâncias percorridas pela molécula ( $R$ ) e pelo pósitron ( $r$ ) em relação ao tempo total, e em todos os casos as duas trajetórias foram escolhidas por apresentarem diferentes comportamentos para valores de  $\varphi$  infinitesimalmente próximos. A classificação descrita nos gráficos para as trajetórias do pósitron como regular ou caótica indica o comportamento da região em que foram escolhidas.

Nas trajetórias, inicialmente com o pósitron a  $100 a_0$ , notamos que a molécula possui uma amplitude constante, devido a o valor da distância entre os átomos aumentar e diminuir de maneira constante. No momento em que o pósitron é capturado, a molécula passa a vibrar com energia superior, o que a faz alcançar maiores valores de distância. Mas no instante em que o pósitron escapa, ele recebe energia da molécula, fazendo com que não haja mais um estado metaestável, e dessa forma a molécula volta a vibrar com a energia fixa que tinha antes.

Podemos notar nas trajetórias uma clara diferença no número de *bounces*, que ilustra o surgimento do comportamento caótico no sistema e permite identificar se uma trajetória é regular ou caótica, em vista de que entre intervalos caóticos, caso haja regiões regulares com um certo número fixo de *bounces*, pode-se entender como esse número aumenta progressivamente entre uma região caótica e a próxima. Os *bounces* consistem nos quiques que aparecem, sendo que, por exemplo, em 23b, na trajetória em azul, o número de *bounces* é 2, enquanto no preto temos 137.

No gráfico da Figura 24 temos valores de  $R_0$  muito próximos com diferença de  $\sim 9,6 \times 10^8 a_0$  entre si, e as trajetórias diferem por apenas um *bounce*, mas os valores de  $E_{\text{final}, e^+}$  têm diferença de uma ordem de grandeza. Essa é uma representação do comportamento da função de espalhamento desse sistema na região caótica, em que o parâmetro de entrada é  $R_0$  (análogo a  $b$ ) e o de saída é  $E_{\text{final}, e^+}$  (análogo a  $\phi$ ).

Nos gráficos apresentados na Figura 25 analisamos o número de *bounces versus*  $\varphi$ . Em ambos optamos por intervalos em que o número de *bounces* começa e termina com 1 e, devido ao alcance escolhido, para pequenas variações de  $\varphi$ , notamos instantes em que esse número é constante, caracterizando comportamento regular, e instantes em que muda drasticamente, tratando-se de um comportamento caótico. Ainda podemos notar a presença de estruturas fractais ao visualizarmos as linhas mais grossas na vertical.

Nos gráficos da Figura 26 temos o tempo de vida *versus* a coordenada e o momento

linear de encontro. Tomando como base as trajetórias descritas na Figura 23, a coordenada ( $R_{\text{enc}}$ ) e o momento de encontro ( $P_{\text{enc}}$ ) correspondem ao instante em que o pósitron fica preso a molécula. Podemos afirmar que o pósitron apenas é capturado pela molécula quando a distância entre os átomos está aumentando, ou seja, no instante em que  $P_{\text{enc}} > 0$ .

Por fim, os gráficos da Figura 27 representam as energias finais do pósitron e da molécula *versus*  $\varphi$ . Foram produzidos para que pudéssemos provar que o sistema é fechado, ou seja, que não há perda de energia para o meio. Mas a teoria do caos é aplicada apenas em sistemas dissipativos, que nesse caso têm a dissipação caracterizada pela transferência de energia entre a molécula e o pósitron. Notamos ainda que a soma das energias para cada valor de  $\varphi$  nos dá exatamente a soma das energias iniciais.

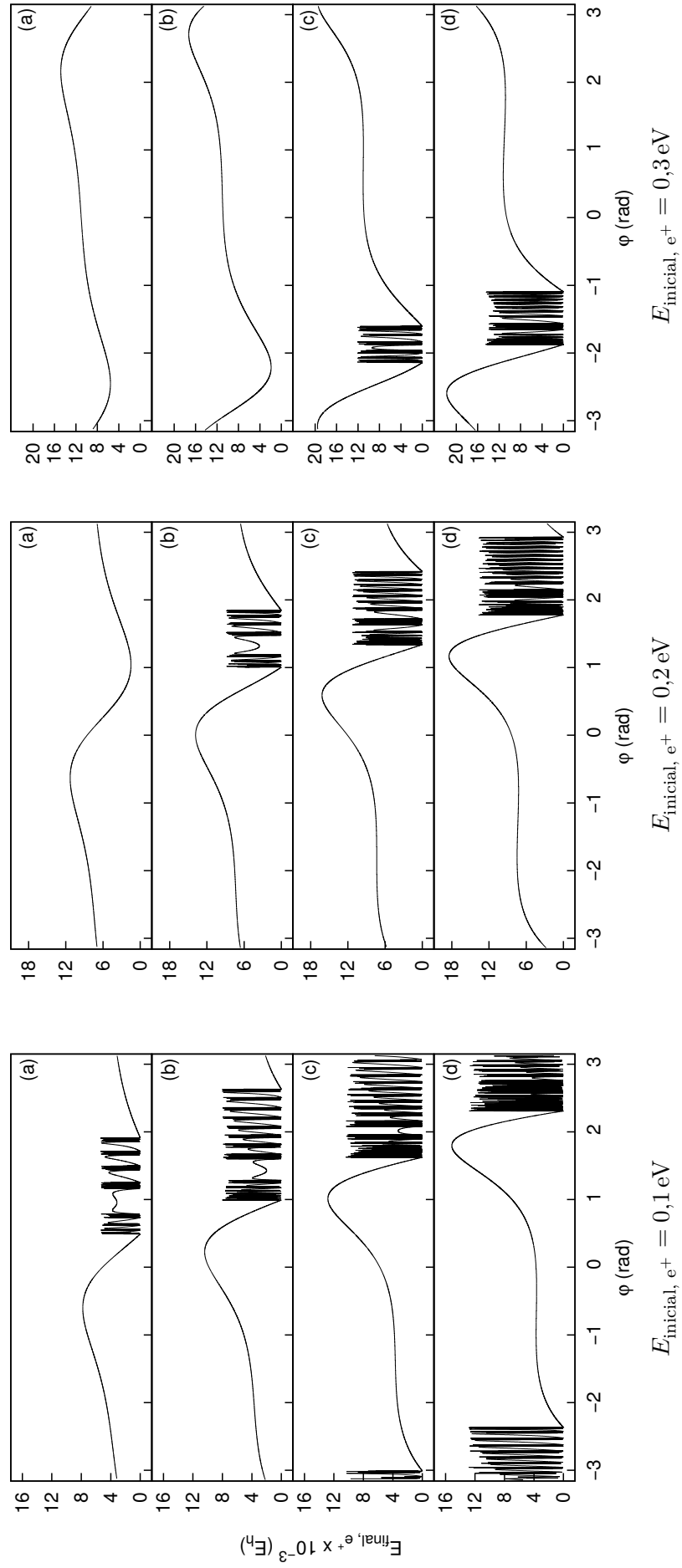


Figura 19: Energia do pósitron *versus* variável de espalhamento.

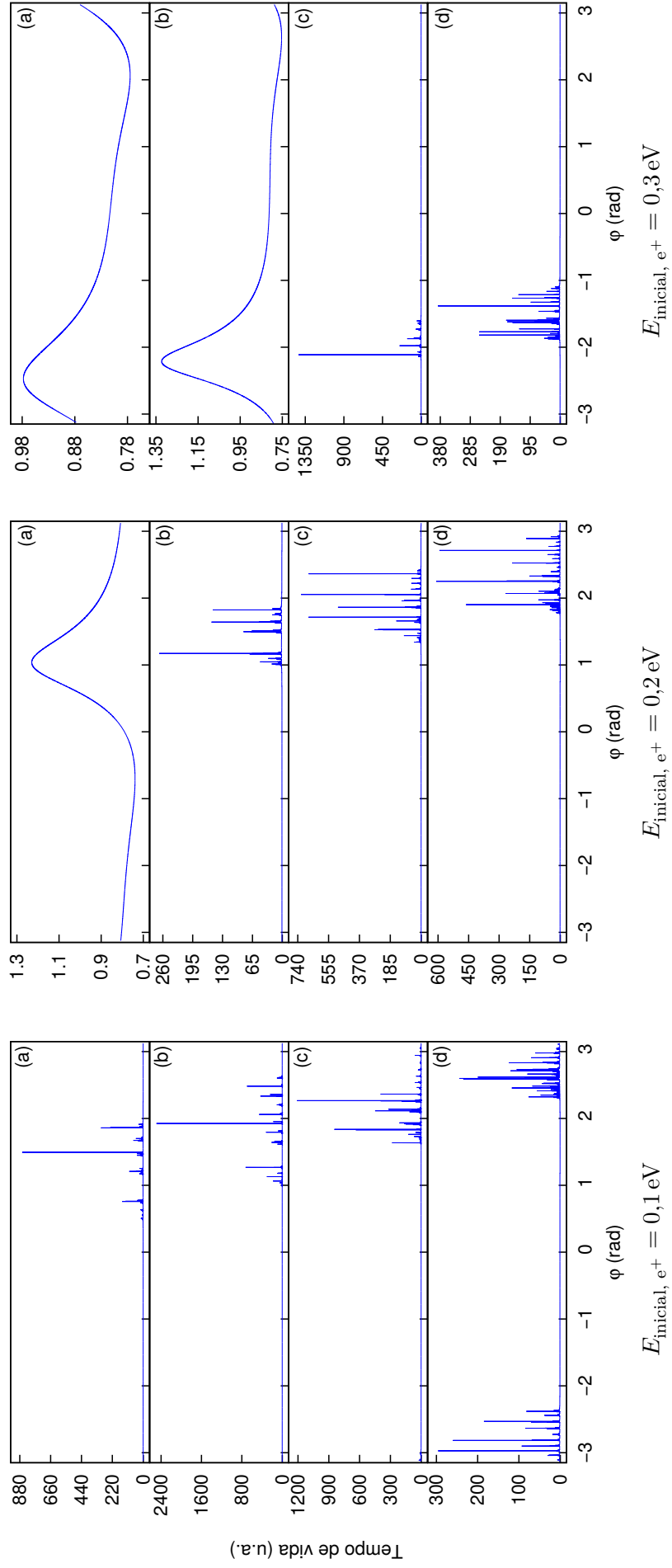


Figura 20: Tempo de vida *versus* variável de espalhamento.

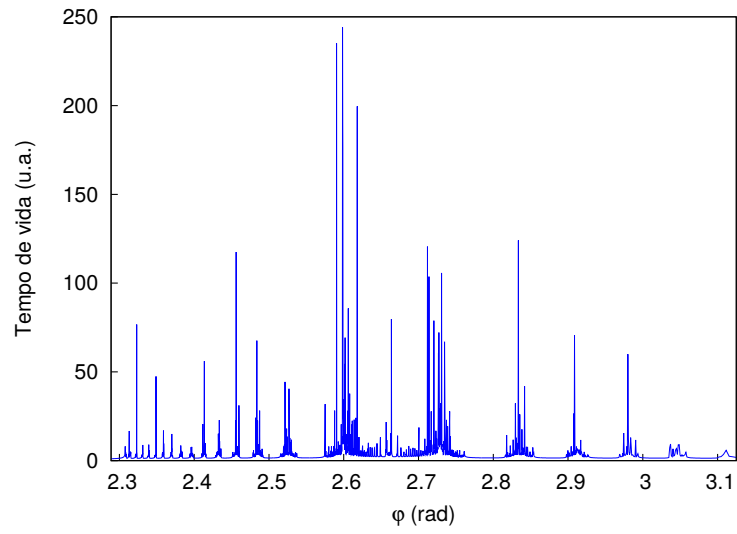
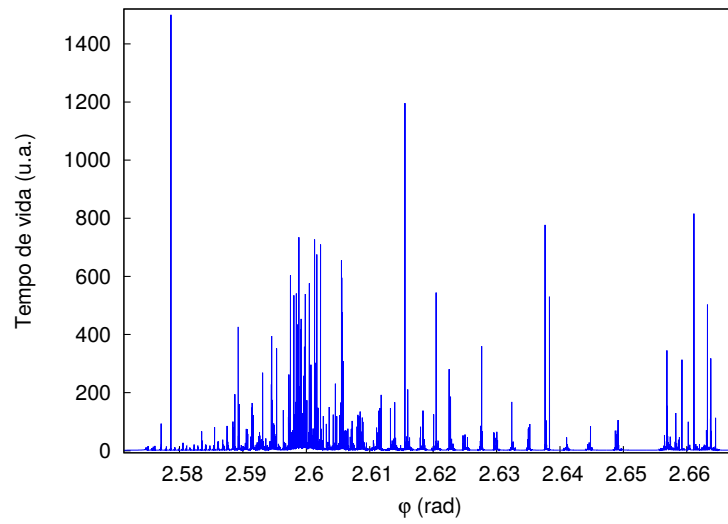
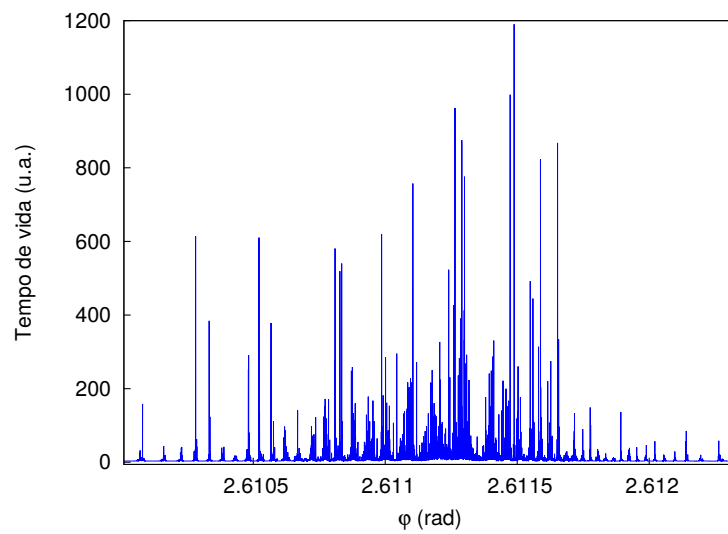
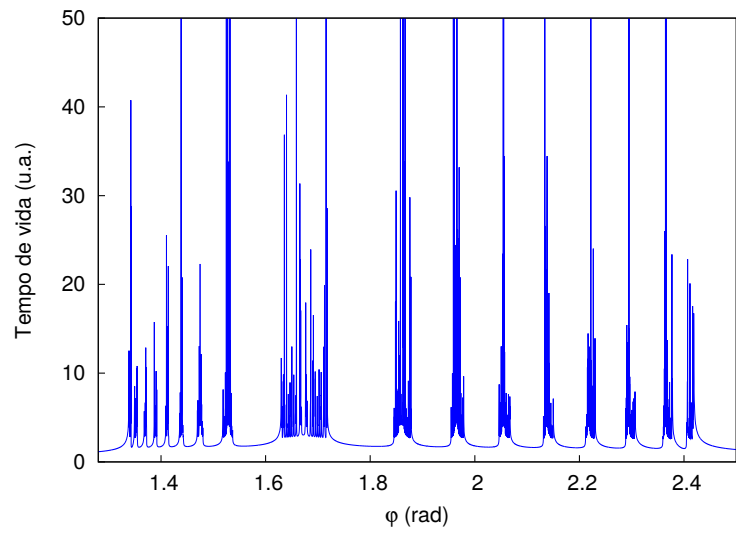
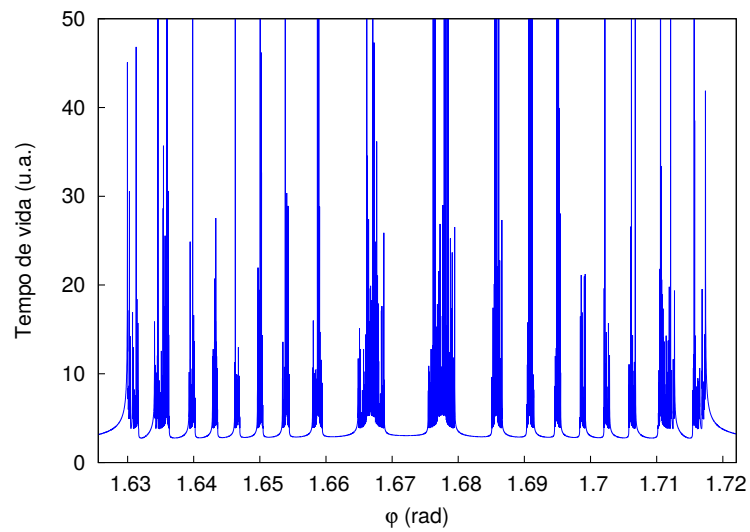
(a)  $\varphi$  variando de 2,289 até 3,125.(b)  $\varphi$  variando de 2,5712 até 2,6678.(c)  $\varphi$  variando de 2,61001 até 2,61233.

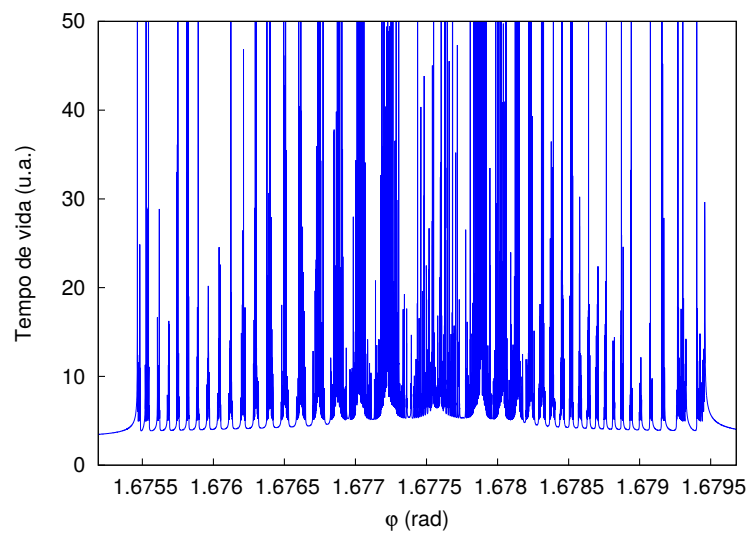
Figura 21: Restrições de intervalos caóticos para  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, H_2} = 0,04 E_h$ .



(a)  $\varphi$  variando de 1,28 até 2,51.

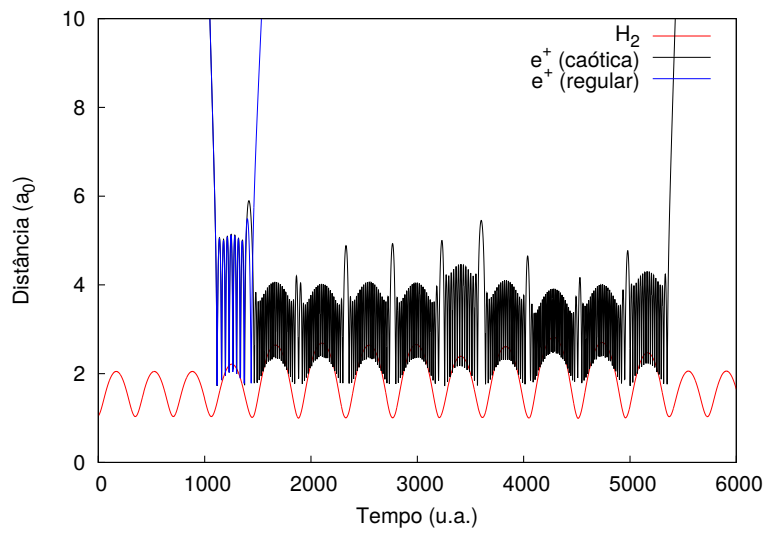


(b)  $\varphi$  variando de 1,62557 até 1,72204.

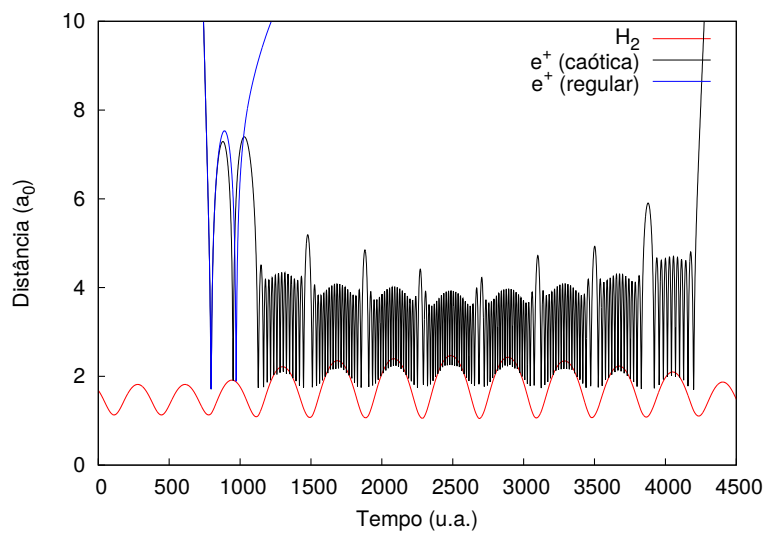


(c)  $\varphi$  variando de 1,67519 até 1,67968.

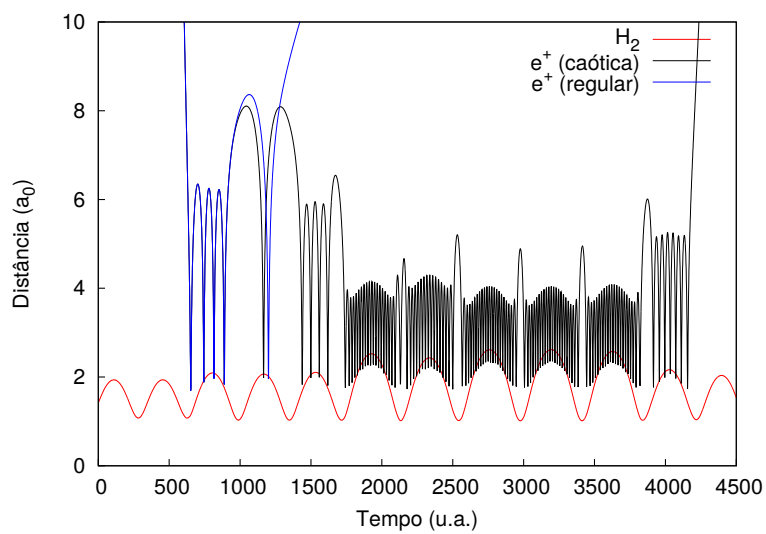
Figura 22: Restrições de intervalos caóticos para  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,2 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, \text{H}_2} = 0,03 E_h$ .



(a)  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, H_2} = 0,04 E_h$ .



(b)  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,2 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, H_2} = 0,02 E_h$ .



(c)  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,3 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, H_2} = 0,03 E_h$ .

Figura 23: Trajetórias do pósitron e da molécula.

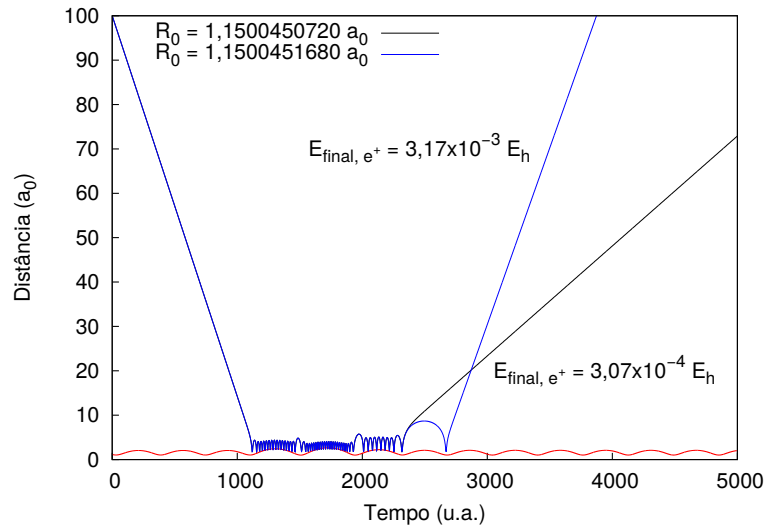
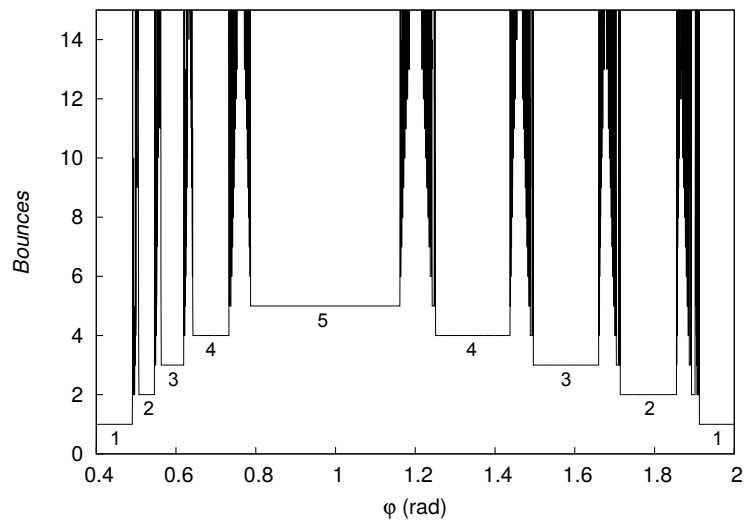
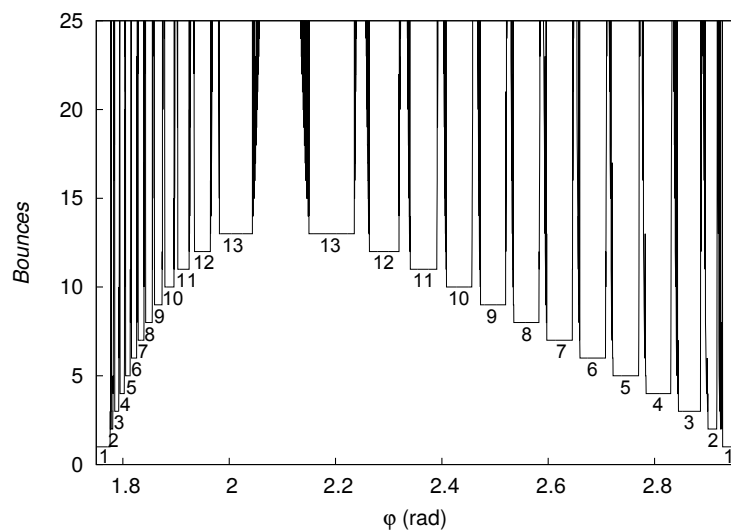


Figura 24: Trajetórias do caso  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, \text{H}_2} = 0,04 E_h$ .



(a)  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, \text{H}_2} = 0,01 E_h$ .



(b)  $E_{\text{inicial}, e^+} = 0,2 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial}, \text{H}_2} = 0,04 E_h$ .

Figura 25: Número de *bounces* versus variável de espalhamento.

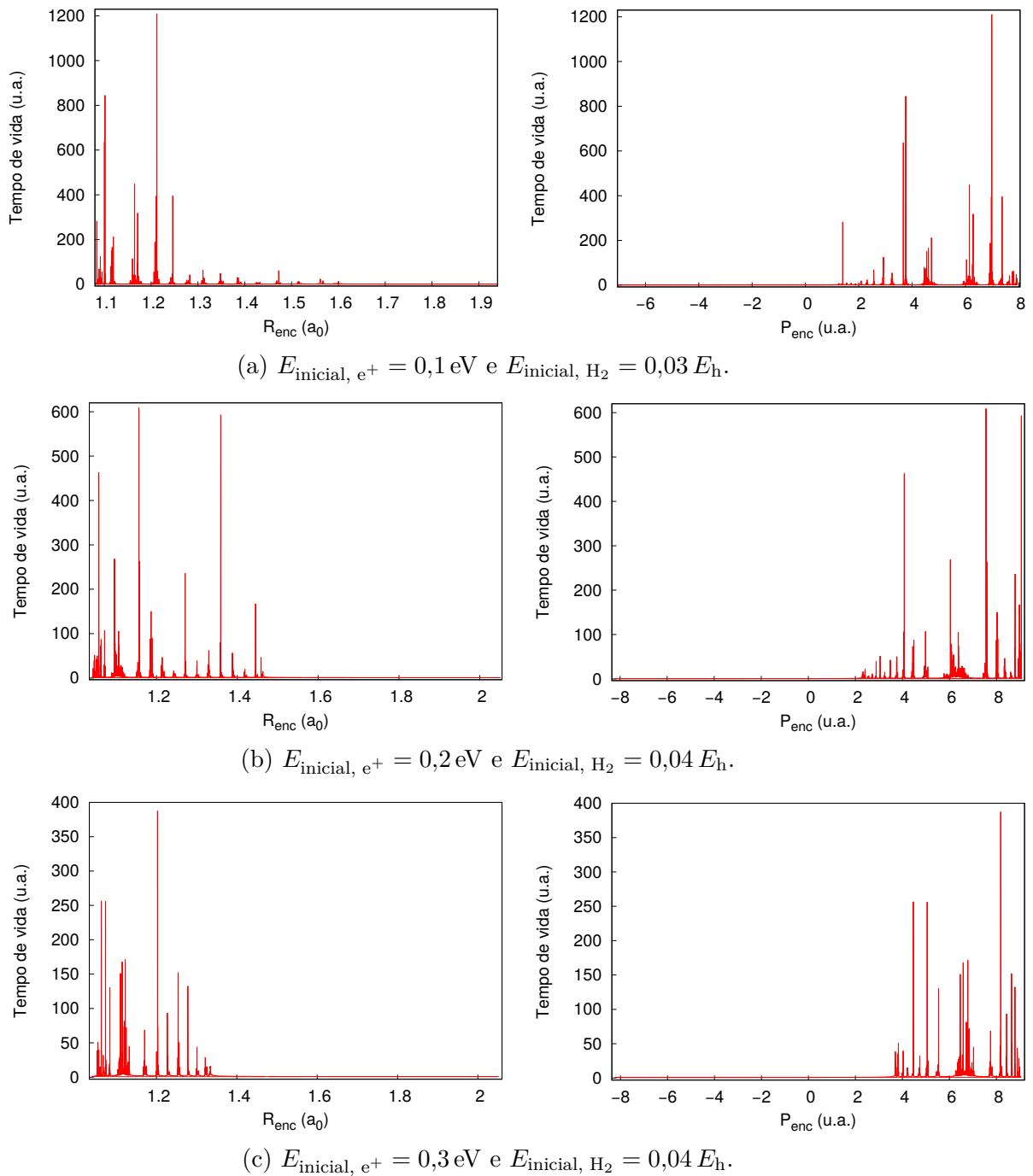
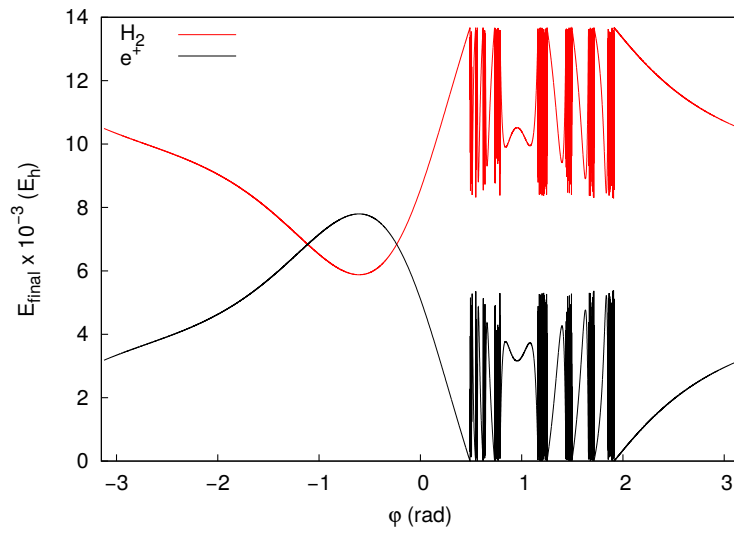
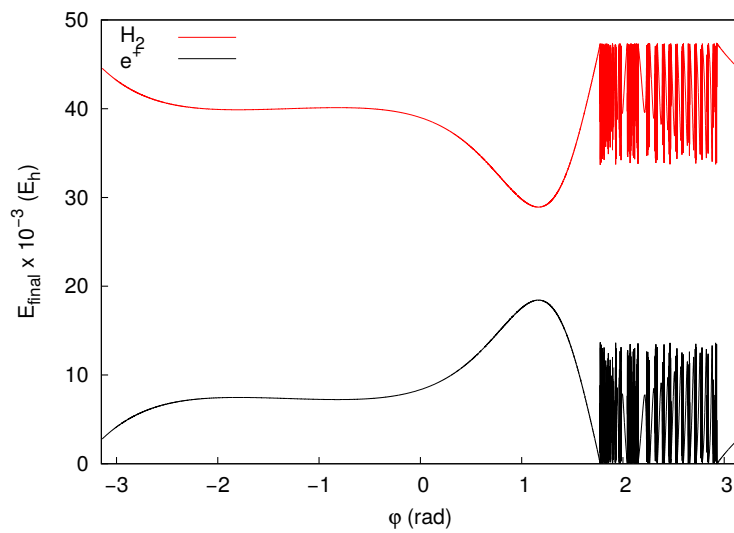


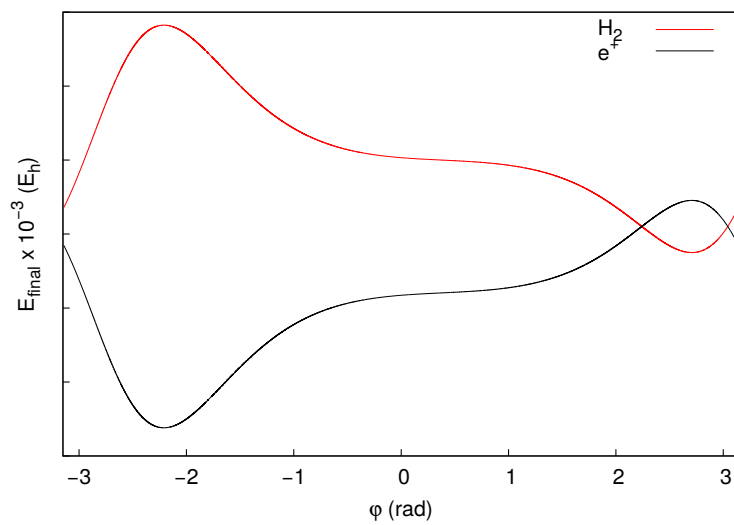
Figura 26: Tempo de vida *versus* coordenada e momento de encontro da molécula.



(a)  $E_{\text{inicial, } e^+} = 0,1 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial, } H_2} = 0,01 E_h$ .



(b)  $E_{\text{inicial, } e^+} = 0,2 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial, } H_2} = 0,04 E_h$ .



(c)  $E_{\text{inicial, } e^+} = 0,3 \text{ eV}$  e  $E_{\text{inicial, } H_2} = 0,02 E_h$ .

Figura 27: Energias finais do pósitron e da molécula *versus* variável de espalhamento.

## 6 CONCLUSÕES

Neste estudo apresentamos que um sistema tratado por meio de uma abordagem semiclássica composto por uma molécula de  $H_2$  e um pósitron apresenta comportamentos regulares e caóticos, influenciados pelas condições iniciais. Do ponto de vista quântico, os potenciais, sendo um para a molécula e o outro da interação pósitron-molécula, são obtidos através da metodologia FNMC, e posteriormente esses valores são considerados para calcular os potenciais clássicos, que nesse caso são do tipo Morse. Essa escolha pelo Morse se deve a ele ser um potencial simples e analítico.

Os parâmetros dos potenciais de Morse são ajustados, e depois as energias iniciais do pósitron e da molécula são definidas. Para cada trajetória o arquivo de saída contém informações a respeito de cada trajetória, como coordenada inicial da molécula, variável de espalhamento, energias finais do pósitron e da molécula e tempo de vida.

Os dados obtidos são utilizados com o intuito de entender como o sistema se comporta sob diferentes condições iniciais, e isso é feito por meio de uma análise dos gráficos apresentados no Capítulo 5. Assim, concluímos que nesse sistema, a função de espalhamento que relaciona a energia final do pósitron à fase inicial da molécula apresenta alternância entre regiões contínuas e singulares. As regiões que contêm singularidades apresentam estruturas fractais, que se manifestam com a redução da escala e correspondem a um complexo pósitron-molécula de tempos de vida arbitrariamente longos. Assim, o comportamento da função de espalhamento sugere que esse sistema apresenta espalhamento caótico.

Analisando as trajetórias com o intuito de classificarmos se possui comportamento regular ou caótico, analisamos o número de *bounces*, que ilustra o surgimento do comportamento caótico no sistema, em vista de que, entre intervalos caóticos, caso haja regiões regulares com um certo número fixo de *bounces*, pode-se entender como esse número aumenta progressivamente entre uma região caótica e a próxima.

Notamos que para algumas condições iniciais o comportamento do sistema é puramente regular. Isso acontece porque não há uma transferência de energia eficiente entre o pósitron e a molécula. Assim, afirmamos que o surgimento de caos depende de um certo limiar de energia, tanto do pósitron quanto da molécula.

Provamos que o pósitron apenas é aprisionado quando a distância entre os átomos da molécula está aumentando, ou seja, apenas para valores positivos do momento linear dela.

Notamos as evidências claras que caracterizam esse sistema como caótico: dissipação de energia devido a troca de energia entre o pósitron e a molécula (mas não há perda de

energia para o meio, o sistema é fechado) e não linearidade, por conta da dependência entre as coordenadas do pósitron e da molécula (implicando que o sistema seja não integrável).

## **6.1 Perspectivas**

Este estudo nos mostrou quantas questões em aberto existem e o quão vasta é a teoria do caos. Podemos listar algumas possíveis questões para trabalhos futuros:

- Estudar a influência no surgimento de comportamento regular e caótico ao variarmos outros parâmetros;
- Realizar uma análise mais detalhada e quantitativa do comportamento caótico;
- Determinar a dimensão fractal para a função de espalhamento no regime caótico;
- Caracterizar a sela caótica;
- Considerar outros tipos de partículas e moléculas.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A – CAOS EM SISTEMAS HAMILTONIANOS

Considerando o problema do oscilador harmônico bidimensional [21], introduziremos um conceito de grande relevância em sistemas hamiltonianos, a *seção de Poincaré*. Nesse problema, como podemos visualizar na Figura 28, o oscilador bidimensional movimenta-se no plano  $(x, y)$ , com as coordenadas  $x$  e  $y$  independentes entre si (justamente por isso, há a caixa, cuja massa é desprezível), acoplado a duas molas de constantes  $k_1$  e  $k_2$  e frequências de oscilação  $\omega_1 = \sqrt{k_1/m}$  e  $\omega_2 = \sqrt{k_2/m}$ . A hamiltoniana do sistema é dada por:

$$H(x, y, p_x, p_y) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m\omega_1^2 x^2}{2} + \frac{m\omega_2^2 y^2}{2}. \quad (\text{A.1})$$

Utilizando as equações de Hamilton,  $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_q}$  e  $\dot{p}_q = -\frac{\partial H}{\partial q}$  sendo que  $q = x, y$ , obtemos:

$$\begin{cases} \dot{x} = p_x/m, & \dot{p}_x = -m\omega_1^2 x, \\ \dot{y} = p_y/m, & \dot{p}_y = -m\omega_2^2 y. \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Combinando as equações acima, chegamos às equações diferenciais

$$\begin{cases} \ddot{x} + \omega_1^2 x = 0, & p_x = m\dot{x}, \\ \ddot{y} + \omega_2^2 y = 0, & p_y = m\dot{y}, \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

sendo as soluções dadas por:

$$\begin{cases} x(t) = x_0 \cos(\omega_1 t) + (p_{0x}/m\omega_1) \sin(\omega_1 t), & p_x(t) = -m\omega_1 x_0 \sin(\omega_1 t) + p_{0x} \cos(\omega_1 t), \\ y(t) = y_0 \cos(\omega_2 t) + (p_{0y}/m\omega_2) \sin(\omega_2 t), & p_y(t) = -m\omega_2 y_0 \sin(\omega_2 t) + p_{0y} \cos(\omega_2 t). \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

cujas condições iniciais são  $x(0) = x_0$ ,  $p_x(0) = p_{0x}$ ,  $y(0) = y_0$  e  $p_y(0) = p_{0y}$ .

Visualizar o espaço de fase com  $x$ ,  $p_x$ ,  $y$  e  $p_y$  fica complicado em vista de que estamos tratando de quatro dimensões. A fim de facilitar essa visualização, Henri Poincaré

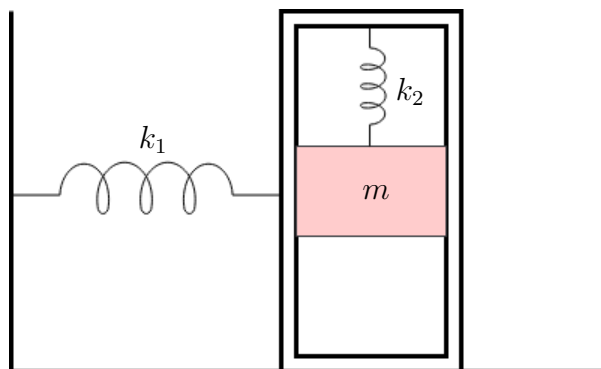


Figura 28: Oscilador harmônico simples bidimensional.

introduziu a chamada seção de Poincaré [23], com o intuito de reduzir o estudo de um fluxo contínuo num espaço de fase de dimensão  $N$  para o estudo de um mapa num espaço de fase de dimensão  $N - 1$ . A redução de dimensão implica a simplicidade de visualização do espaço de fase, sem que haja qualquer mudança nas propriedades do sistema. Considerando que a energia do sistema seja conservada, e obedecendo o vínculo  $H(x, y, p_x, p_y) = E$ , o movimento passa a ocorrer na chamada superfície de energia, que contém apenas três dimensões. Dentro do espaço tridimensional, um plano é determinado, e nele marcamos as interseções das trajetórias. O plano onde os pontos são marcados é a seção de Poincaré e as interseções geram o mapa de Poincaré. Apesar de a ideia de mapa de Poincaré ser interessante, normalmente é impossível obter uma solução analítica exata, o que torna sua utilidade restrita a cálculos numéricos.

Ao considerar o caso do oscilador descrito, a fim de construir a seção  $(x, p_x)$ , fazemos uma escolha arbitrária para a coordenada  $y$ , como, por exemplo,  $y = 0$ . Cada um dos vínculos,  $H = E$  e  $y = 0$ , quando considerados isoladamente, restringem o movimento a três dimensões, mas a interseção das duas superfícies geram a seção de Poincaré, que é bidimensional. Para construir a seção, tomamos uma superfície qualquer que tenha energia  $E$  e observamos sua evolução temporal. Toda vez que a coordenada  $y$  for igual a zero, marcamos os pontos correspondentes no espaço  $(x, p_x)$ . Repetindo esse procedimento para outras trajetórias de mesma energia  $E$ , obtemos um mapa de Poincaré completo.

Considerando  $H = E$  e fazendo ajustes na equação (A.1), temos:

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{p_y^2}{2mE} + \frac{x^2}{\frac{2E}{m\omega_1^2}} + \frac{y^2}{\frac{2E}{m\omega_2^2}} = 1, \quad (\text{A.5})$$

sendo essa a equação de um elipsoide em quatro dimensões. É possível notar que a equação (A.1) consiste na soma de dois osciladores desacoplados, por isso é possível escrever as energias de cada um separadamente:

$$E_1 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega_1^2 x^2}{2}, \quad E_2 = \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m\omega_2^2 y^2}{2}. \quad (\text{A.6})$$

Analisando as equações descritas em (A.6), podemos dizer que os espaços de fase  $(x, p_x)$  e  $(y, p_y)$  são elipses como mostrado na Figura 29 e que as trajetórias se movem sobre uma superfície bidimensional que é o produto direto dessas duas elipses, é conhecida por toro e pode ser visualizada na Figura 30.

Na Figura 31 temos exemplos de trajetórias movendo-se no toro. As diferenças entre elas deve-se à razão entre as frequências, definida como  $w = \omega_1/\omega_2$ . No caso de (a) e (b) temos  $w$  racional, ou seja, para  $w = n_1\omega_0/(n_2\omega_0)$ , sendo  $n_1$  e  $n_2$  números inteiros, todas as trajetórias pertencentes ao toro são fechadas. Mas, em (c) e (d),  $w$  é um número irracional, assim as trajetórias jamais se fecham, implicando que para tempos infinitamente grandes toda a superfície do toro é coberta. Afirmamos ainda que no caso de (a) e (c) as

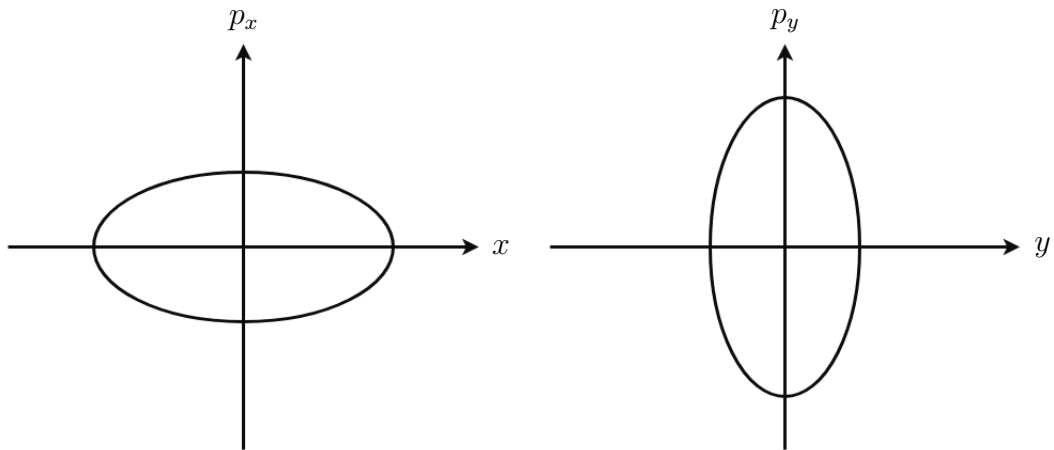


Figura 29: Projeção de uma trajetória nos planos  $(x, p_x)$  e  $(y, p_y)$ .

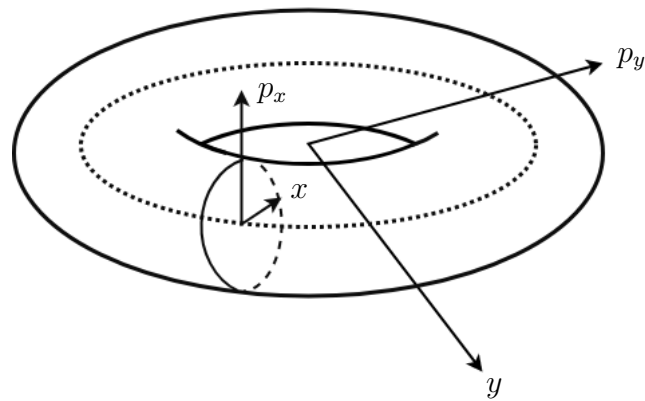


Figura 30: Visualização da superfície toroidal no espaço de fase.

frequências em  $y$  ( $\omega_2$ ) são maiores que em  $x$  ( $\omega_1$ ), oposto ao tratado em (b) e (d). Por fim, para o caso de  $w$  racional, a seção de Poincaré é formada por um conjunto de pontos periódicos, e para  $w$  irracional, temos um círculo denso.

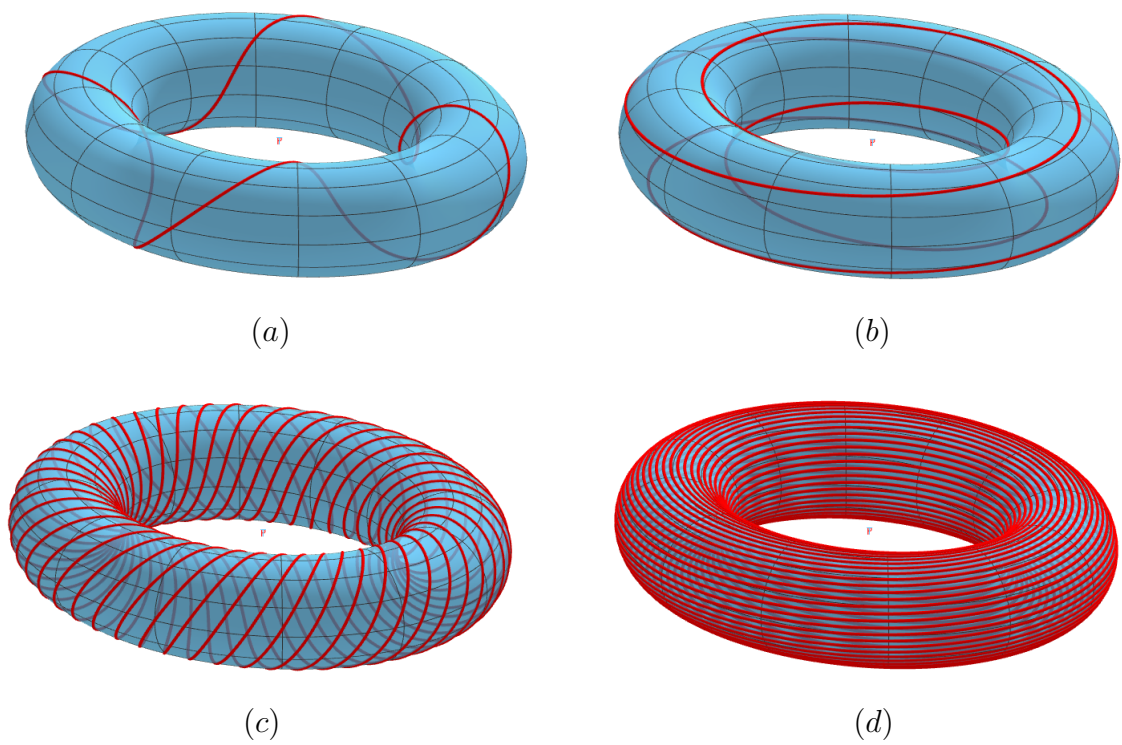


Figura 31: Representações de trajetórias no espaço de fase para diferentes valores de  $w$ , sendo racional em (a) e (b) e irracional em (c) e (d).

## APÊNDICE B – POTENCIAL DE MORSE QUÂNTICO

Tendo estabelecido o resultado clássico (ver Capítulo 4), passamos a tratar o caso quântico [44, 45]. Para tal, partiremos da equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E(x)\Psi(x). \quad (\text{B.1})$$

Nesse caso, é conveniente introduzir novos parâmetros e variáveis:

$$A = \frac{\sqrt{2m}}{a\hbar}, \quad K = A\sqrt{D_e}, \quad y = Ke^{-a(x-x_e)}, \quad \frac{d}{dx} = -ay \frac{d}{dy}. \quad (\text{B.2})$$

Feito isso, a equação (B.1) pode ser reescrita como:

$$\left[ y \left( \frac{d}{dy} \right) y \left( \frac{d}{dy} \right) + (A^2 E - y^2 + 2Ky) \right] \Psi(y) = 0. \quad (\text{B.3})$$

Considerando  $z = 2y$ , a equação (B.3) torna-se:

$$\left[ z \left( \frac{d}{dz} \right) z \left( \frac{d}{dz} \right) + \left( A^2 E + Kz - \frac{z^2}{4} \right) \right] \Psi(z) = 0. \quad (\text{B.4})$$

Resolvendo a equação (B.4), a aproximação das autofunções (válida para  $K \gg 1$ ) é dada por

$$\Psi_n(z) = N_n e^{-x/2} z^{K-n-1/2} L_n^{2K-2n-1}(z), \quad (\text{B.5})$$

em que  $N_n = \left[ \frac{n!(2K-2n-1)}{\Gamma(2K-n)} \right]^{\frac{1}{2}}$  e  $L_n^{(\alpha)}(z)$  é o polinômio de Laguerre, descrito como

$$L_n^{(\alpha)}(z) = \frac{z^{-\alpha} e^z}{n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^{n+\alpha} e^{-z}). \quad (\text{B.6})$$

Substituindo a equação (B.5) na (B.4), é possível verificar que os autovalores da energia são dados por:

$$E_n = -\frac{1}{A^2} \left[ K - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^2. \quad (\text{B.7})$$

## APÊNDICE C – UNIDADES ATÔMICAS

Unidades atômicas (u.a.) são um sistema de unidades conveniente no estudo da física atômica e que pode ser visto de maneira detalhada nas tabelas 3 e 4 [46].

Tabela 3: Unidades atômicas fundamentais

Dimensão	Nome	Símbolo	Valor (SI)	Unidade (SI)
Massa	Massa de repouso do elétron	$m_e$	$9,109\,382\,914 \times 10^{-31}$	kg
Carga	Carga elementar	$e$	$1,602\,176\,565\,35 \times 10^{-19}$	C
Momento angular	Constante reduzida de Planck	$\hbar = h/2\pi$	$1,054\,571\,726\,47 \times 10^{-34}$	J s
Constante de força eletrostática	Constante de Coulomb	$k = 1/4\pi\epsilon_0$	$8,987\,742\,438 \times 10^9$	$\text{C}^{-2} \text{N m}^2$

Tabela 4: Unidades atômicas derivadas

Dimensão	Símbolo	Expressão	Valor (SI)	Unidade (SI)
Comprimento	$a_0$	$4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2) = \hbar/m_e c\alpha$	$5,291\,772\,109\,217 \times 10^{-11}$	m
Energia	$E_h$	$m_e e^4/(4\pi\epsilon_0\hbar)^2 = \alpha^2 m_e c^2$	$4,359\,744\,177\,5 \times 10^{-18}$	J
Tempo		$\hbar/E_h$	$2,418\,884\,326\,505\,16 \times 10^{-17}$	s
Momento		$\hbar/a_0$	$1,992\,851\,882\,24 \times 10^{-24}$	$\text{kg m s}^{-1}$

## REFERÊNCIAS

- [1] Thomson, J. J. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 44(269):25–29, 1897.
- [2] Dirac, Paul A. M. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):361–375, 1930.
- [3] Assafrão, D.: *Aplicações do modelo molecular no estudo de complexos de pósitron: taxa de aniquilação, relaxação molecular e espalhamento*. Tese de Doutorado, 2009.
- [4] Anderson, Carl D. *Physical Review*, 43(381A):491–494, 1933.
- [5] Rutherford, E. *Philosophical Magazine*, 12(19):134–146, 1906.
- [6] Rutherford, E. *Philosophical Magazine*, 21(79):669–688, 1911.
- [7] Geiger, H. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 83(565):492–504, 1910.
- [8] Gilbert, S. J., C. M. Surko e R. G. Greaves. *Physical Review Letters*, 82(25):5032–5035, 1999.
- [9] Surko, C. M., A. Passner, M. Leventhal e F. J. Wysocki. *Physical Review Letters*, 61(16):433–441, 1988.
- [10] Gribakin, G. F., J. A. Young e C. M. Surko. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2557–2607, 2010.
- [11] Gonçalves, Cristina P. e J. R. Mohallem. *Theoretical Chemistry Accounts*, 110(6):367–370, 2003.
- [12] Assafrão, D., H. R. J. Walters e J. R. Mohallem. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266(3):491–496, 2008.
- [13] Assafrão, D., H. R. J. Walters, Felipe Arretche, Adriano Dutra e J. R. Mohallem. *Physical Review A*, 84(2):1–8, 2011.
- [14] Poveda, L. A., A. Dutra, J. R. Mohallem e D. Assafrão. *Physical Review A*, 87(5):052702, 2013.
- [15] Poveda, L. A., J. R. Mohallem e D. Assafrão. *The European Physical Journal D*, 70(152):1–7, 2016.
- [16] Szabo, Atila e Neil S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, USA, 1996.

- [17] Mohallem, José Rachid e Frederico Vasconcelos Prudente: *Métodos além da Aproximação Born-Oppenheimer*. Em Morgon, Nelson H. e Kaline Coutinho (editores): *Métodos da Química Teórica e Modelagem Molecular*, capítulo 8. Livraria da Física, 2007.
- [18] Resentrost, F.: *Nonadiabatic Molecular Collisions*. Em Henderson, Douglas (editor): *Theoretical Chemistry: Theory of Scattering*, capítulo 1. Academic Press, 1981.
- [19] Bunge, Annik Vivier: *Introdução à Química Quântica*. Editora Edgard Blücher Ltda., Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil, 1977.
- [20] Atkins, Peter e Ronald Friedman: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., Great Clarendon Street, Oxford, USA, 2011.
- [21] Aguiar, Marcus A. M. de. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 16(1-4):3–20, 1994.
- [22] *Chaos theory*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Chaos\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/Chaos_theory).
- [23] Monteiro, Luiz Henrique Alves: *Sistemas Dinâmicos*. Livraria da Física, Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil, 2006.
- [24] Hoff, Anderson: *Estruturas de Bifurcação em Sistemas Dinâmicos Quadridimensionais*. Tese de Mestrado, 2015.
- [25] Lazzari, Davi: *Dimensões de um Atrator*. Sistemas Dinâmicos - UFRGS.
- [26] *Mandelbrot set*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Mandelbrot\\_set](https://en.wikipedia.org/wiki/Mandelbrot_set).
- [27] *Tent map*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Tent\\_map](https://en.wikipedia.org/wiki/Tent_map).
- [28] Ott, Edward, Celso Grebogi e James A. Yorke. *Physical Review Letters*, 64(11):1196–1199, 1990.
- [29] Schelin, Adriane Beatriz: *Aspectos Dinâmicos de Espalhamento Caótico Clássico*. Tese de Doutorado, 2009.
- [30] Seoane, Jesús M. e Miguel A. F. Sanjuán. *Reports on Progress in Physics*, 76(1):1–53, 2013.
- [31] Camargo, Sabrina: *Mapas Randômicos e Espalhamento Caótico Não-Hiperbólico*. Tese de Mestrado, 2005.
- [32] Ott, Edward e Tamás Tél. *American Institute of Physics*, 3(4):417–426, 1993.

- [33] Lemos, Nivaldo A.: *Mecânica Analítica*. Livraria da Física, Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil, 2007.
- [34] *General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)*. <http://www.msg.ameslab.gov/games/>.
- [35] *Segmented Gaussian Basis Set*. Quantum chemistry group, Sapporo, Japan. <http://sapporo.center.ims.ac.jp/sapporo/>.
- [36] *gnuplot*. <http://www.gnuplot.info/>.
- [37] Gray, Stephen K., Donald W. Noid e Bobby G. Sumpter. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4062–4072, 1994.
- [38] Yoshida, Haruo. *Chaos, Resonance, and Collective Dynamical Phenomena in the Solar System: Proceedings of the 152nd Symposium of the International Astronomical Union held in Angra dos Reis, Brazil*, (152):407–411, 1992.
- [39] Fritsch, Amilson R.: *Ressonâncias de Feshbach*. Universidade do Estado de São Paulo - Instituto de Física de São Carlos.
- [40] Chin, C., R. Grimm, P. Julienne e E. Tiesinga. *Reviews of Modern Physics*, 82(2):1225–1286, 2010.
- [41] Morse, Philip. M. *Physical Review*, 34(57):57–64, 1929.
- [42] Goggin, M. E. e P. W. Milonni. *Physical Review A*, 37(3):796–806, 1987.
- [43] Ovchinnikov, Alexander A., Nikolai S. Erikhman e Kirill A. Pronin: *Vibrational-Rotational Excitations in Nonlinear Molecular Systems*. Springer US, New York, USA, 2001.
- [44] Wallace, R. *Chemical Physics Letters*, 37(1):115–118, 1975.
- [45] *Morse potential*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Morse\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential).
- [46] *Atomic units*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_units](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_units).