

Física computacional

adaptado de Steve Kooning

Matheus Roos

2 de setembro de 2023

1 Exemplo 1

Como um exemplo que combina várias operações matemáticas básicas, consideramos o problema de descrever uma molécula diatômica como o O_2 , que consiste em dois núcleos unidos pelos elétrons que orbitam em torno deles. Uma vez que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons, podemos assumir que os últimos se movem rápido o suficiente para reajustar instantaneamente à mudança de posição dos núcleos (aproximação de Born-Oppenheimer). O problema é, portanto, reduzido a um em que o movimento dos dois núcleos é governado por um potencial, V , dependendo apenas de r , a distância entre eles. Os princípios físicos responsáveis pela geração de V serão discutidos em detalhes no Projeto VIII, mas em termos gerais pode-se dizer que o potencial é atrativo a grandes distâncias (interação de van der Waals) e repulsivo a curtas distâncias (interação de Coulomb dos núcleos e Pauli repulsão dos elétrons). Uma forma comumente usada para V que incorpora esses recursos é o potencial de Lennard-Jones ou Eq. (1),

$$V(r) = 4V_0 \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

que tem a forma mostrada na parte superior da Fig. 1, o mínimo ocorrendo em $r = 2^{1/6}$ com uma profundidade V_0 . Assumiremos esta forma na maior parte da discussão abaixo. Um tratamento completo da física das moléculas diatômicas pode ser encontrado em [1], enquanto a aproximação de Born-Oppenheimer é discutida em [2].

A grande massa dos núcleos permite simplificar o problema ainda mais dissociando a lenta rotação dos núcleos das mudanças mais rápidas em sua separação. O primeiro é bem descrito pela mecânica quântica como a rotação de um haltere rígido, enquanto os estados vibracionais de movimento relativo, com energias E_n , são descritos pelas soluções de estado limite, $\psi(r)$ de uma equação unidimensional de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] \psi_n = E_n \psi_n. \quad (2)$$

Aqui, m é a massa reduzida dos dois núcleos.

Nosso objetivo neste exemplo é encontrar as energias E_n , dado um determinado potencial. Isso pode ser feito exatamente resolvendo a equação diferencial de autovalor da Eq. (2); métodos numéricos para fazer isso serão discutidos no Capítulo 3. No entanto, a grande massa dos núcleos implica

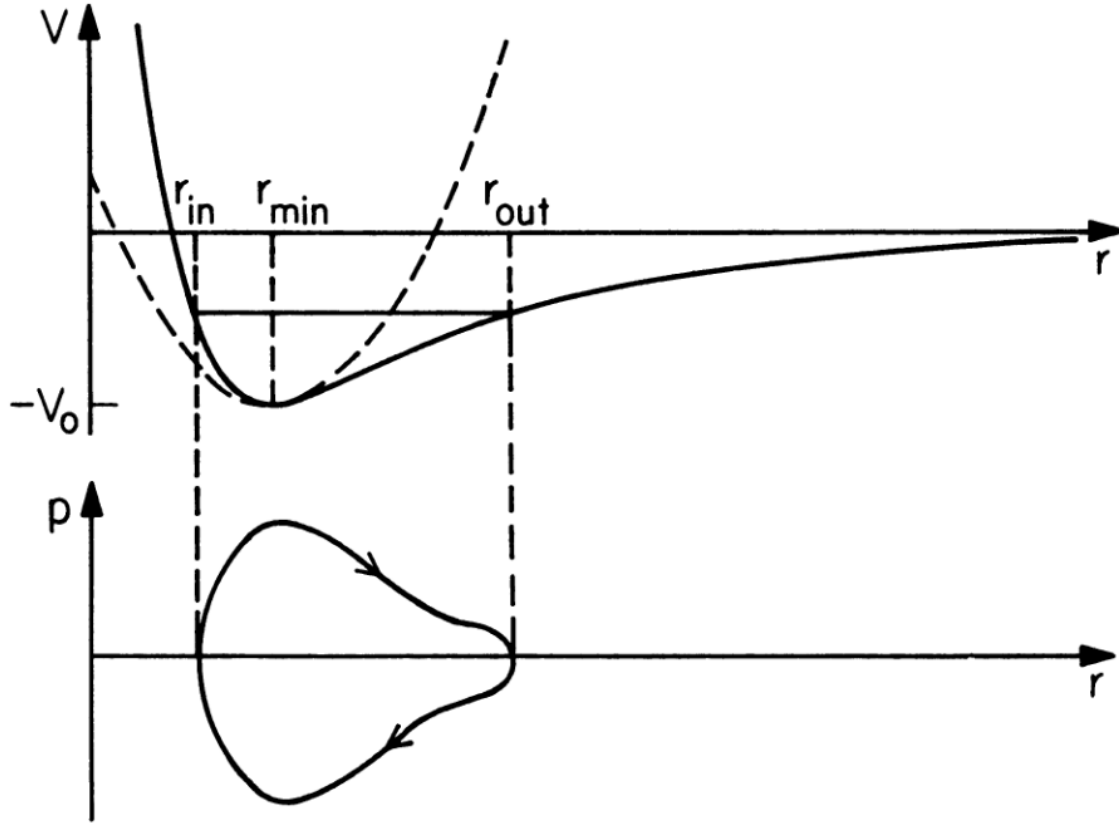


Figura 1: (Porção superior) O potencial de Lennard-Jones e os pontos de viragem internos e externos em uma energia negativa. A linha tracejada mostra a aproximação parabólica do potencial. (Porção inferior) A trajetória correspondente no espaço de fase.

que seu movimento é quase clássico, de modo que os valores aproximados das energias vibracionais E_n podem ser obtidas considerando o movimento clássico dos núcleos em V e então aplicando "regras de quantização" para determinar as energias. Essas regras de quantização, originalmente postuladas por N. Bohr, Sommerfeld e Wilson, foram a base da "velha" teoria quântica da qual surgiu a formulação moderna da mecânica quântica. No entanto, elas também podem ser obtidos considerando a aproximação WKB para a equação de onda (2). (Veja [2] para detalhes.)

O movimento clássico confinado na separação internuclear no potencial $V(r)$ pode ocorrer para energias $V_0 < E < 0$. A distância entre os núcleos oscila periodicamente (mas não necessariamente harmônica) entre pontos de viragem internos e externos, r_{in} e r_{out} , conforme mostrado na Fig. 1. Durante essas oscilações, a energia é trocada entre a energia cinética do movimento relativo e a energia potencial de tal forma que a energia total,

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) , \quad (3)$$

é uma constante (p é o momento relativo dos núcleos). Podemos, portanto, pensar nas oscilações

em qualquer energia dada como definindo uma trajetória fechada no espaço de fase (coordenadas r e p) ao longo da qual a Eq. (3) é satisfeita, conforme mostrado na parte inferior da Fig. 1. Uma equação explícita para esta trajetória pode ser obtida resolvendo (3) para p :

$$p(r) = \pm[2m(E - V(r))]^{1/2} . \quad (4)$$

O movimento clássico descrito acima ocorre em qualquer energia entre $-V_0$ e 0. Para quantizar o movimento e, portanto, obter aproximações dos autovalores E_n que aparecem em (2), consideramos a ação sem dimensão em uma determinada energia,

$$S(E) = \oint k(r)dr , \quad (5)$$

onde $k(r) = \hbar^{-1}p(r)$ é o número de onda local de Broglie e a integral é sobre um ciclo completo de oscilação. Esta ação é apenas a área (em unidades de \hbar) delimitada pela trajetória do espaço de fase. As regras de quantização afirmam que, nas energias permitidas E_n , a ação é um múltiplo semi-inteiro de 2π . Assim, usando (4) e lembrando que a oscilação passa por cada valor de r duas vezes (uma com p positivo e outra com p negativo), temos

$$S(E_n) = 2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{r_{in}}^{r_{out}} [E_n - V(r)]^{1/2} dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi , \quad (6)$$

onde n é um número inteiro não negativo. Nos limites dessa integral, os pontos de virada r_{in} e r_{out} do integrando desaparecem.

Para especificar a condição de quantização para o potencial de Lennard-Jones (1), definimos as quantidades adimensionais

$$\epsilon = \frac{E}{V_0} , \quad x = \frac{r}{a} , \quad \gamma = \left(\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2} \right)^{1/2} ,$$

de modo que a Eq. (6) torna-se

$$s(\epsilon_n) = \frac{1}{2} S(\epsilon_n V_0) = \gamma \int_{x_{in}}^{x_{out}} [\epsilon_n - v(x)]^{1/2} dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi , \quad (7)$$

onde

$$v(x) = 4 \left(\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right)$$

é o potencial assentado.

A quantidade γ é uma medida adimensional de natureza quântica do problema. No limite clássico (\hbar pequeno ou m grande), γ torna-se grande. Conhecendo o momento de inércia da molécula (a partir das energias de seu movimento rotacional) e a energia de dissociação (energia necessária para separar a molécula em seus dois átomos constituintes), é possível determinar a partir da observação os parâmetros a e V_0 e, portanto, a quantidade γ . Para a molécula de H_2 , $\gamma = 21,7$, enquanto para a molécula HD, $\gamma = 24,8$ (somente m , mas não V_0 , muda quando um dos prótons é substituído por um dêuteron), e para a molécula muito mais pesada de O_2 feita de dois núcleos de O^{16} , $\gamma = 150$. Esses valores bastante grandes indicam que uma aproximação semiclássica é uma descrição válida do movimento vibratório.

O programa FORTRAN do Exemplo 1, cujo código-fonte está contido no Apêndice B e no arquivo EXMPL1.FOR, encontra, para o valor da entrada γ , os valores de ϵ_n para os quais a Eq. (7)

é satisfeita. Após todas as energias terem sido encontradas, as trajetórias correspondentes no espaço de fase são desenhadas. (Antes de tentar executar este código em seu sistema de computador, você deve revisar o material dos programas em "Como usar este livro" no Apêndice A.)

Algoritmo: Este programa encontra as aproximações semiclássicas para as energias de estado ligadas do potencial de Lennard-Jones para o valor de entrada de $\gamma = (2ma^2Vo/\hbar^2)^{1/2}$. O problema básico é encontrar, para cada inteiro n , o valor de ϵ_n para o qual a Eq. (7) é satisfeita. Depois que o número de estados vinculados é estimado (final da sub-rotina PARAM), a energia para cada nível é encontrada (DO loop 100 na sub-rotina ARCHON) usando uma busca secante (sub-rotina SEARCH) para localizar o zero de $f = s - (n + \frac{1}{2})\pi$. A sub-rotina ACTION calcula a ação, s , para uma determinada energia usando buscas simples para localizar os pontos de virada internos e externos e, em seguida, usando a regra de Simpson para calcular a integral, com um tratamento especial para o comportamento da raiz quadrada perto dos pontos de virada.

O potencial é definido pela função POT. Se você decidir alterar o potencial, certifique-se de que o mínimo seja normalizado para um valor de -1 e que POTMIN na sub-rotina INIT seja definido igual ao valor X de equilíbrio do novo potencial. Esses requisitos garantem que as buscas de energia e ponto de virada comecem em valores razoáveis: a busca de energia em -1 e a busca de ponto de virada em POTMIN.

Input: O único parâmetro físico é γ [50.], que é a medida adimensional da natureza quântica do problema. O número máximo de níveis limite que podem ser encontrados é fixado pelo parâmetro MAXLVL= 100. Se NLEVEL for calculado para ser maior que isso, você será solicitado a fornecer um novo valor de γ até que NLEVEL seja pequeno o suficiente (sub-rotina PCHECK). Os parâmetros numéricos são a tolerância de busca de energia [.0005], a tolerância de busca do ponto de virada [.0005] e o número de pontos usados na avaliação da integral de ação [100]. O parâmetro gráfico NGRF [80] determina o número de pontos usados no desenho das trajetórias do espaço de fase (sub-rotina GRFOUT). O limite de NGRF é definido pelo parâmetro MAXGRF= 1000.

Output: Depois que cada nível é encontrado, o número do nível, a energia e os pontos de virada clássicos (Xmin e Xmax) são impressos. Quando todas as energias são encontradas, as trajetórias do espaço de fase $k(x) = \gamma\sqrt{\epsilon_n - v(x)}$, são representadas graficamente para cada nível (sub-rotina GRFOUT).

Os exercícios a seguir visam aumentar sua compreensão dos princípios físicos e dos métodos numéricos demonstrados neste exemplo.

Exercícios:

1. Um dos aspectos mais importantes de usar um computador como uma ferramenta para fazer física é saber quando ter confiança de que o programa está dando as respostas corretas. Nesse sentido, um teste essencial é a comparação quantitativa detalhada dos resultados com o que é conhecido em situações analiticamente solúveis. Modifique o código para usar um potencial parabólico (na sub-rotina POT, tomando cuidado para seguir as instruções dadas lá), para o qual a quantização de Bohr-Sommerfeld fornece os autovalores exatos da equação de Schroedinger: uma série de energias igualmente espaçadas, com o menor estando metade do espaçamento do nível acima do mínimo do potencial. Para vários valores de γ , compare os resultados numéricos para este caso com o que você obtém resolvendo a Eq. (7) analiticamente. As trajetórias do espaço de fase são o que você espera?

Referências

- [1] G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. 1950.

[2] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. 1968.