

FÍSICA COMPUTACIONAL

PROJETO 1 – QUANTIZAÇÃO SEMI-CLÁSSICA DAS VIBRAÇÕES DE MOLÉCULAS

Problema: Moléculas diatômicas \rightarrow H_2 , HD, O_2

2 núcleos enlaçados pelos elétrons que orbitam ao redor deles

$m_{\text{núcleos}} \gg m_{\text{elétrons}} \Rightarrow$ Assume-se que os elétrons mudam sua posição quase instantaneamente para seguir o movimento dos núcleos (Aproximação de Born-Oppenheimer)

O problema se reduz a um no qual o movimento dos núcleos é governado por um potencial $V(r)$, onde r é a (distância entre os núcleos)

$V(r) \rightarrow$ Atrativo em longas distâncias (interação de van der Waals) Repulsivo para distâncias curtas (Interação coulombiana dos núcleos e repulsão de Pauli para os elétrons).

FÍSICA COMPUTACIONAL

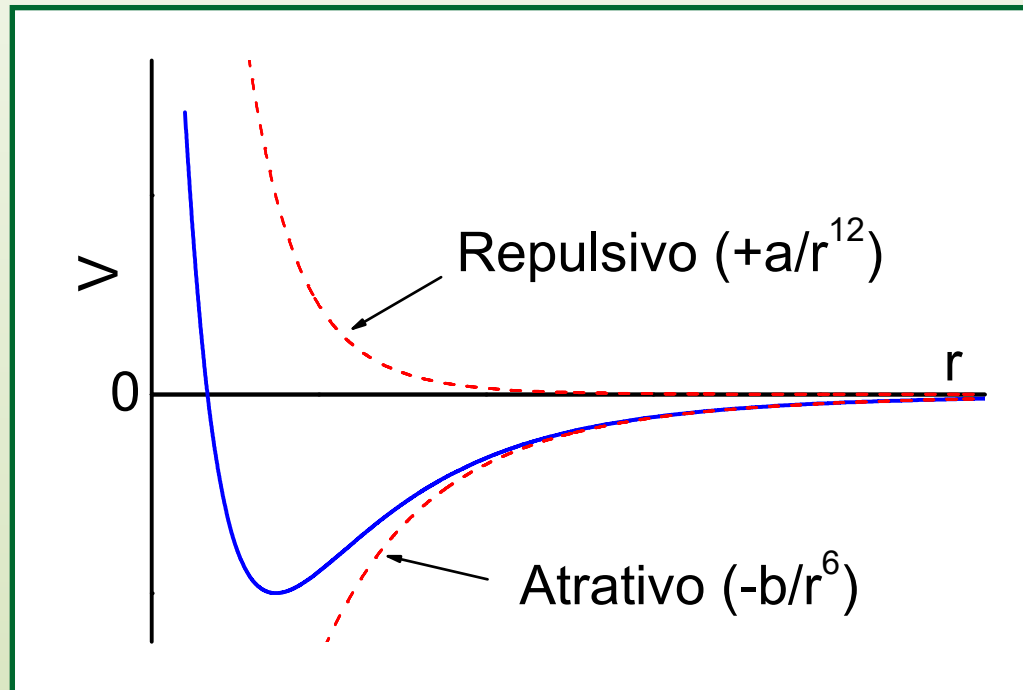
Um potencial comumente utilizado que apresenta estas características é o potencial de Lennard-Jones.

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

$-V_0$ – Profundidade do poço

α - Cte. Unidade de distância

$$r_{\text{Vmin}} = 2^{1/6} \alpha$$



FÍSICA COMPUTACIONAL

Os estados vibracionais com energias E_n podem ser descritos pela solução da equação de Schroedinger:

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

m – massa reduzida dos 2 núcleos

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

O objetivo do projeto é encontrar E_n para um potencial dado.

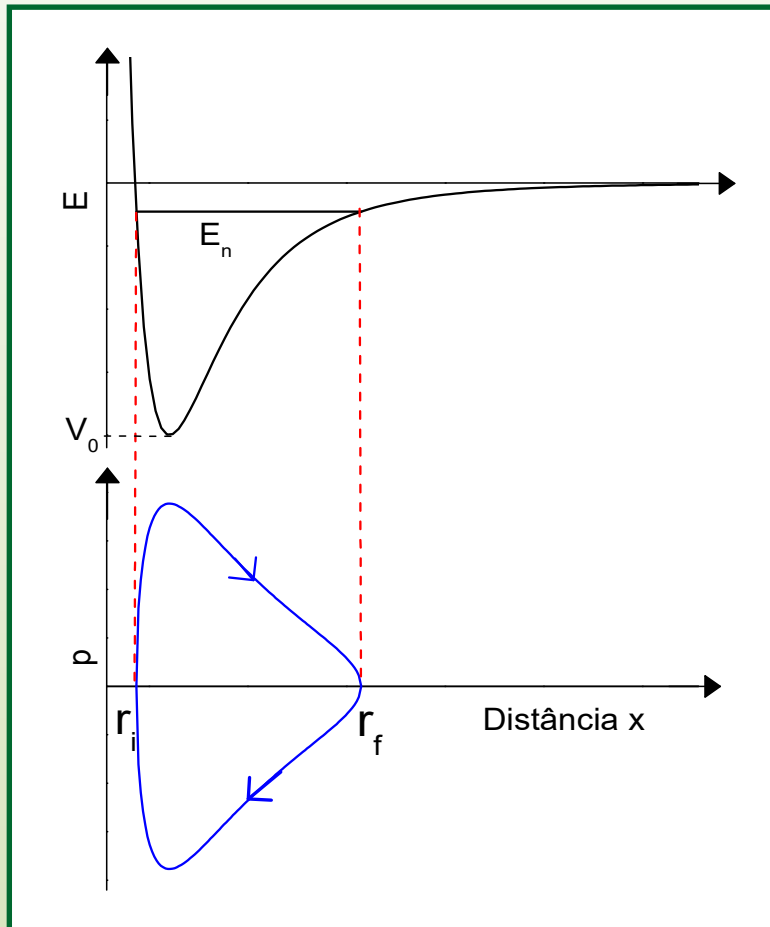
Resolver diretamente a equação → Somente após o estudo de EDO

Algumas aproximações

A grande massa dos núcleos implica que seu movimento é semi-clássico \Rightarrow
 $E_n \rightarrow$ Considerando um movimento clássico em V e aplicando “regras de quantização”

FÍSICA COMPUTACIONAL

O movimento clássico da separação entre os núcleos confinados no potencial $V(r)$ pode ocorrer para energias $-V_0 < E_n < 0$. Assim a distância entre os núcleos oscila periodicamente entre os pontos r_i e r_f e a energia muda de cinética a potencial mantendo seu valor constante



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

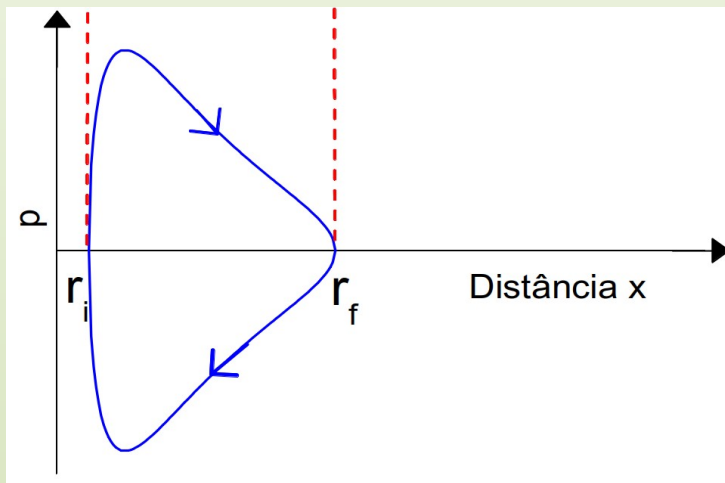
FÍSICA COMPUTACIONAL

Esse movimento clássico ocorre em alguma energia entre $-V_0$ e 0.

Tentar quantizar o movimento para obter aproximações dos autovalores E_n

Regra de Quantização de Bohr-Sommerfeld: A área no espaço de fases (ação em uma energia dada) é quantizada

$$S(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi\hbar \quad n \rightarrow \text{inteiro} \geq 0$$



$$\oint p dr = 2 \int_{r_i}^{r_f} p dr = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi\hbar$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + v(r)$$

$$p = (2m)^{\frac{1}{2}} (E - v(r))^{\frac{1}{2}}$$

FÍSICA COMPUTACIONAL

$$2 \int_{r_i}^{r_f} p dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi\hbar$$

$$2 \int_{r_i}^{r_f} (2m)^{\frac{1}{2}} (E_n - v(r))^{\frac{1}{2}} dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi\hbar$$



$$2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{r_i}^{r_f} (E_n - v(r))^{\frac{1}{2}} dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi$$

$n \rightarrow \text{inteiro} \geq 0$

$$v(r) = 4V_0 \left(\left(\frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r} \right)^6 \right)$$

FÍSICA COMPUTACIONAL

Para simplificar o trabalho podem ser definidas as seguintes quantidades:

$$x = \frac{r}{\alpha} \rightarrow dr = \alpha dx \quad \varepsilon_n = \frac{E_n}{V_0} \quad \begin{matrix} -V_0 < E_n < 0 \\ -1 < \varepsilon_n < 0 \end{matrix} \quad \gamma = \left(\frac{2m\alpha^2 V_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dessa forma:

$$2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{r_i}^{r_f} (E_n - v(r))^{\frac{1}{2}} dr = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi \quad v(r) = 4V_0 \left(\left(\frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r} \right)^6 \right)$$



$$\gamma \int_{x_i}^{x_f} (\varepsilon_n - v(x))^{\frac{1}{2}} dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi$$

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

FÍSICA COMPUTACIONAL

Projeto: Calcular os níveis de energia e a dependência de p vs x para diferentes moléculas diatômicas

$$p_n(x) = \pm(\varepsilon_n - v(x))^{\frac{1}{2}}$$

$\text{H}_2 \rightarrow \gamma = 21.7$

$\text{HD} \rightarrow \gamma = 24.8$

$\text{O}_2 \rightarrow \gamma = 150$

O valor de γ deve ser entrado pelo usuário

Verificar se o programa está correto, substituindo o potencial de Lennard Jones por um potencial parabólico do tipo:

$$v(x) = 4(x - 1.12246)^2 - 1$$



Que se esperaria com um potencial parabólico?

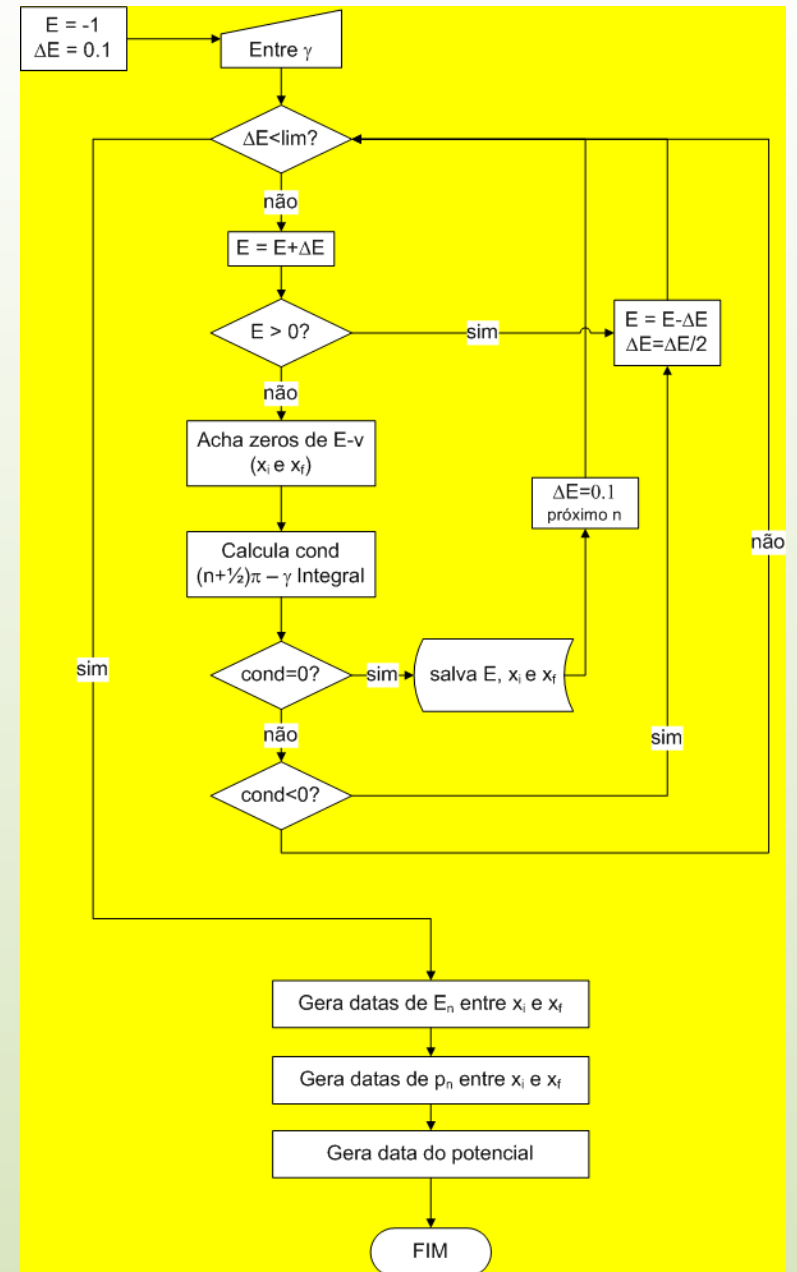
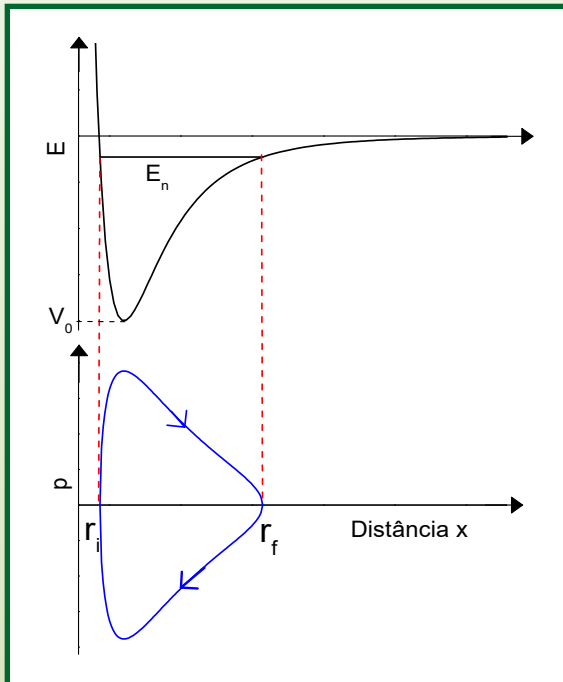
FÍSICA COMPUTACIONAL

Exemplo de Fluxograma

$$\gamma \int_{x_i}^{x_f} (\varepsilon_n - v(x))^{\frac{1}{2}} dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi$$

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

$$p_n(x) = \pm (\varepsilon_n - v(x))^{\frac{1}{2}}$$



FÍSICA COMPUTACIONAL

Exemplo de Resultados Esperados

