

Ideia

Busca-se compreender o fenômeno de dispersão em uma molécula qualquer através de algum procedimento, de preferência numérico. Para este exemplo escolhi a dispersão de uma partícula de Hidrogênio (mais leve) por um potencial de uma partícula de Cripton (mais pesado) no qual resultados experimentais foram publicados por [1]. Meu objetivo foi replicar os resultados desenvolvidos no artigo de forma numérica. Para tanto, foi formulada a equação do sistema à partir da equação de Schrodinger, e esta foi resolvida numericamente (com um potencial de Lennard-Jones para modelar a interação entre partículas) para obter as seções de choque totais e parciais (assim como função de onda, função de onda assintótica, potencial efetivo).

Assim, resolveu-se a equação de Schrodinger do sistema:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2)$$

onde $V(r)$ é um potencial esférico. É sabido que neste caso todas as autofunções do sistema são também autofunções dos operadores de momento angular, ou seja estas podem ser reescritas como combinações lineares de harmônicas esféricas na forma:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} \frac{u_l(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3)$$

Aplicando separação de variáveis, isso reduz o problema para o caso radial da equação, onde o problema fica em função da coordenada r que varia de 0 a ∞ , m é a massa reduzida do sistema inteiro.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) \right] u_l(r) = 0 \quad (4)$$

Os deslocamentos de fase δ_l (dependentes de potencial e energia) são calculado à partir do comportamento assintótico da função de onda da seguinte forma:

$$\tan \delta_l = \frac{K j_l(kr_1) - j_l(kr_2)}{K n_l(kr_1) - n_l(kr_2)} \quad (5)$$

onde $k = \sqrt{2mE\hbar^{-2}}$, $K = r_1 u_2(r_2 u_1)^{-1}$ e $u_{1,2} = u_l(r_{1,2})$, e onde j_l e n_l são funções de Bessel e $r_1 \approx r_2 \approx r_{\max}$. Assim, a seção de choque total é dada por:

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (6)$$

Utilizando o potencial de Lennard-Jones para modelar a interação entre os dois átomos têm-se:

$$V_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7)$$

onde $\epsilon = 5.9$ meV e $\sigma = 3.57$.

Resultados

O gráfico abaixo é a solução numérica do sistema apresentando as séries das variáveis de interesse do sistema, logo após ele o gráfico original no artigo experimental:

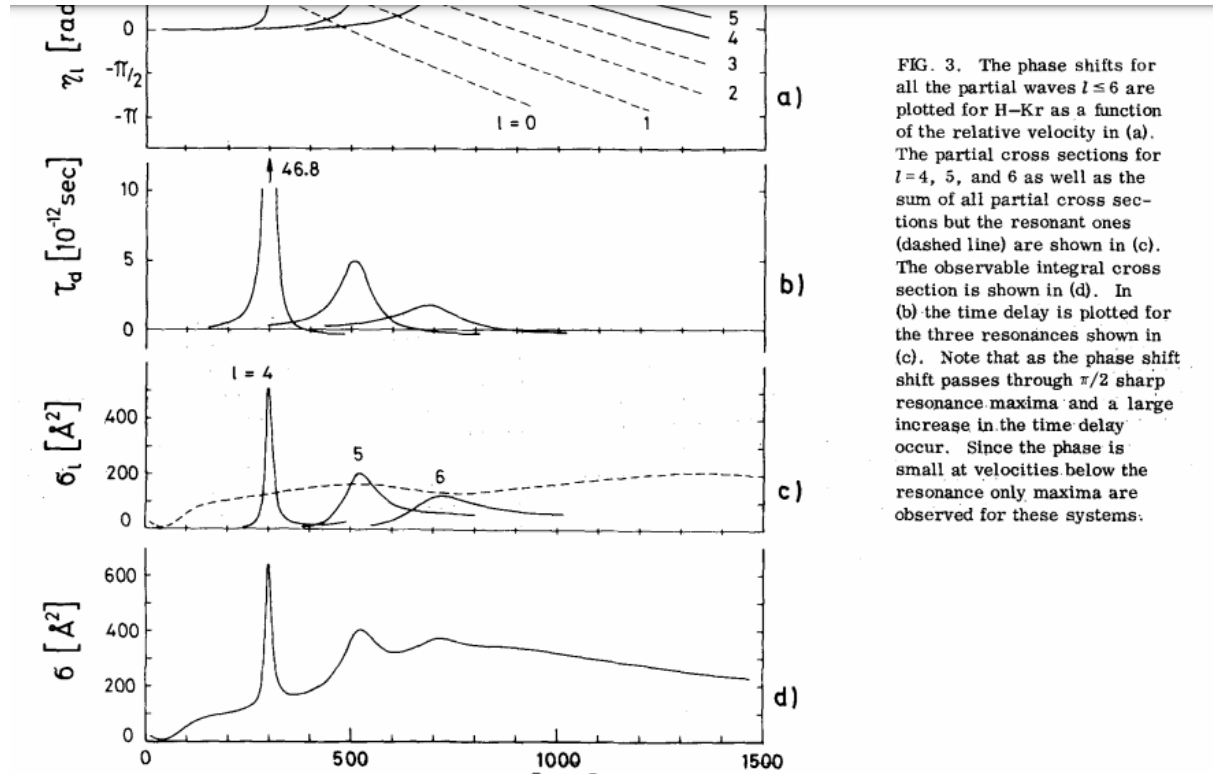
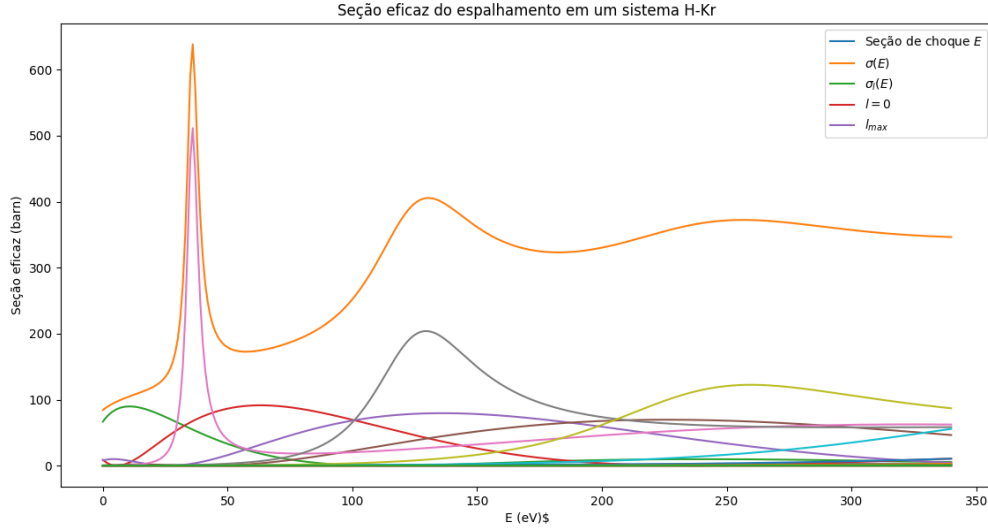


FIG. 3. The phase shifts for all the partial waves $l \leq 6$ are plotted for H-Kr as a function of the relative velocity in (a). The partial cross sections for $l = 4, 5$, and 6 as well as the sum of all partial cross sections but the resonant ones (dashed line) are shown in (c). The observable integral cross section is shown in (d). In (b) the time delay is plotted for the three resonances shown in (c). Note that as the phase shift passes through $\pi/2$ sharp resonance maxima and a large increase in the time delay occur. Since the phase is small at velocities below the resonance only maxima are observed for these systems.

No experimento foi relacionado a energia do centro de massa em eletrôn-volt (eV) a seção de choque total σ em barn. O solver foi escrito em Python e foi utilizada o algoritmo de Numerov para resolução da equação do sistema, a biblioteca Scipy para a utilização das funções de Bessel, Numpy para operações em matrizes e séries e Matplotlib para plots. O arquivo “solver.py” simula

a seção de choque resultante da interação de H-Kr, sob os parâmetros especificados em “params.json”, um arquivo csv contendo as séries de interesse pode ser gerado e plotado com o script “plot.py”. Todo o procedimento pode ser executado com o arquivo “run.sh”. Foi considerado que

Como dito anteriormente, o resultado numérico parece estar em concordância com os resultados experimentais realizados por [1].

O que pode ser explorado

Próximas pesquisas podem explorar as seguintes áreas:

- explorando outros modelos que descrevem a interação intermolecular de maneira mais precisa (ao invés do Lennard Jones), por exemplo com modelos não-paramétricos gerados com aprendizado de máquina;
- uso de outros métodos de integração além do Numerov (formulação integral do problema por exemplo);
- malhas adaptativas;
- paralelização do código.
- simulação de moléculas complexas com aplicações interessantes (caracterização de materiais)

Referências

- [1] Toennies, J. P., Welz, W., & Wolf, G. (1979). Molecular beam scattering studies of orbiting resonances and the determination of van der Waals potentials for H–Ne, Ar, Kr, and Xe and for H₂–Ar, Kr, and Xe. *The Journal of Chemical Physics*, 71(2), 614-642.