

CÁLCULO DE ORBITALES ATÓMICOS

Introducción

Esta práctica consiste en el cálculo de funciones de onda de orbitales atómicos resolviendo la ecuación de Schrödinger $[-\nabla^2/2 + V(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i$ para diferentes tipos de potencial central. Como es sabido, para ello bastará resolver la correspondiente ecuación radial $d^2P_{nl}/dr^2 = [l(l+1)/r^2 - 2E_{nl} + 2V(r)]P_{nl}$ junto con las condiciones de contorno $P_{nl}(r)_{r \rightarrow 0} \propto r^{l+1}$ y $P_{nl}(r)_{r \rightarrow \infty} \propto e^{-\sqrt{-2E_{nl}}r}$, y la condición de normalización $\int_0^\infty P_{nl}^2 dr = 1$. Los potenciales utilizados se describirán más adelante.

Resolución numérica de la ecuación diferencial. El método de Numerov.

En general el tratamiento numérico de ecuaciones diferenciales por diferencias finitas se basa en discretizar las funciones sustituyéndolas por sus valores en varios puntos sobre el intervalo de integración. Por ejemplo, en el caso de un intervalo $[a, b]$ discretizado con separación uniforme, se toma $\{x_1=a, x_2, x_3, \dots, x_N=b\}$ con $x_{i+1}-x_i=h$ constante, y se designa $f_i=f(x_i)$.

Para ecuaciones diferenciales ordinarias de 1^{er} orden $df/dx = F(f, x)$ existen muchos métodos de integración aproximada. El más simple ("de Euler") consiste en aproximar la derivada df/dx por el cociente $\Delta f/\Delta x = [f(x_{i+1}) - f(x_i)]/(x_{i+1} - x_i) = (f_{i+1} - f_i)/h$. De esta forma se tiene $f_{i+1} \cong f_i + hF(f_i, x_i)$, equivalente a un desarrollo de Taylor en que se desprecian términos en h^2 y superiores. Un procedimiento mucho más eficiente, aunque más complejo, es el denominado "de Runge-Kutta", que en su forma clásica de cuarto orden equivale a despreciar términos en h^5 y superiores. Para tratar ecuaciones de segundo orden mediante estas técnicas primero deben reescribirse como sistemas de ecuaciones de primer orden.

Este tipo de procedimientos no son habituales en física atómica, ya que las ecuaciones más frecuentes suelen ser de la forma $d^2f/dx^2 = F(x) \cdot f$, y para ellas existe un procedimiento mucho más sencillo y eficaz denominado "de Numerov". El procedimiento de Numerov se basa en la relación $f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1} = h^2/12(f''_{n+1} + 10f''_n + f''_{n-1})$ que supone despreciar únicamente términos en h^6 y superiores. Para ecuaciones como la anterior, la expresión de Numerov resulta

$$f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1} = h^2/12(F_{n+1}f_{n+1} + 10F_nf_n + F_{n-1}f_{n-1})$$

de donde puede despejarse

$$f_{n+1} = [(2 + 5h^2F_n/6)f_n - (1 - h^2F_{n+1}/12)f_{n+1}]/(1 - h^2F_{n-1}/12) \quad [1]$$

lo que permite obtener de forma recurrente todos los valores de la función a partir de dos iniciales. Claramente la ecuación de Schrödinger radial $d^2P_{nl}/dr^2 = [l(l+1)/r^2 - 2E_n + 2V(r)]P_{nl}$ es del tipo indicado, con $F(r) = l(l+1)/r^2 - 2E_n + 2V(r)$.

Hay varias formas de deducir la relación de Numerov. La más directa consiste simplemente en combinar los siguientes 4 desarrollos de Taylor según $A+B-(C+D)h^2/12$:

$$A \quad f_{n+1} = f_n + hf'_n + \frac{h^2}{2!}f''_n + \frac{h^3}{3!}f'''_n + \frac{h^4}{4!}f^{IV}_n + \frac{h^5}{5!}f^V_n + \dots$$

$$B \quad f_{n-1} = f_n - hf'_n + \frac{h^2}{2!}f''_n - \frac{h^3}{3!}f'''_n + \frac{h^4}{4!}f^{IV}_n - \frac{h^5}{5!}f^V_n + \dots$$

$$C \quad f''_{n+1} = f''_n + hf'''_n + \frac{h^2}{2!}f^{IV}_n + \frac{h^3}{3!}f^V_n + \dots$$

$$D \quad f''_{n-1} = f''_n - hf'''_n + \frac{h^2}{2!}f^{IV}_n - \frac{h^3}{3!}f^V_n + \dots$$

Otra alternativa consiste en buscar constantes a, b, c, d, e que satisfagan la relación

$$af_{n+1} + f_n + bf_{n-1} = cf''_{n+1} + df''_n + ef''_{n-1}$$

para $f(x)=1, f(x)=x, f(x)=x^2, \dots, f(x)=x^5$. Una vez encontradas, la linealidad del problema garantiza que dicha relación también se satisfará por cualquier polinomio hasta grado 5, y por ello para los desarrollos de Taylor hasta ese orden. Este último procedimiento permite tratar el caso en que la discretización no sea de tamaño fijo, cosa especialmente útil al calcular orbitales atómicos (las funciones de onda requieren mucho más detalle cerca del origen).

En el programa de la práctica la integración se realizará de este modo. Comenzando a partir de una distancia grande $r_{\text{max.calc.}}$ donde aproximar el valor en los dos últimos puntos por las expresiones $P_N = P(r_{\text{max.calc.}}) = e^{-\sqrt{-2E}r_{\text{max.calc.}}}$ y $P_{N-1} = P(r_{\text{max.calc.}} - h) = e^{-\sqrt{-2E}(r_{\text{max.calc.}} - h)}$, se obtienen los demás valores por recurrencia mediante [1] hasta llegar al origen $P_1 = P(r=h)$. Para cada valor de E propuesto este procedimiento nos proporciona una solución $\{P_1, P_2, \dots, P_N\}$ que se considerará válida si cumple la condición de contorno $P_{nl}(r)_{r \rightarrow 0} \rightarrow 0$, en caso contrario deberá tantearse con otro valor de E .

Aunque no se usará en esta práctica, una alternativa al método descrito consiste en comenzar estimando P_1 y P_2 con $P(r) \approx r^{l+1}$, y calcular en sentido creciente exigiendo $P_{nl}(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$.

Modo de operar

Hay que proporcionar al programa los datos necesarios para el cálculo. Estos son:

- Número de puntos para el cálculo.
- El potencial central empleado y sus correspondientes parámetros (Z nuclear, ...).
- El momento angular l
- La energía que se quiere probar E
- El radio máximo para iniciar el cálculo $r_{\text{max.calc.}}$

Como punto de partida se da un valor estimativo de la energía (aproximación hidrogenoide, o valor experimental, o resultados de otro tipo de cálculos, o ...) y se resuelve la ecuación obteniendo una función de ondas de partida. El resultado final se obtiene por un método iterativo: Debe repetirse el cálculo para distintos valores de energía hasta encontrar aquella para la que la solución **se anule en el origen**, tenga el **número de nodos correcto**, y **se anule para r grande**.

Los programas están disponibles en versión MS-DOS y Windows (compilados con QBASIC, C ó MATLAB). Al final del guión se dan indicaciones sobre el uso de las tres versiones.

Potenciales

El programa permite elegir uno de los siguientes de potenciales:

- 1) Potencial Hidrogenoide $V(r) = -Z/r$
- 2) Potencial analítico de S. del Río $V(r) = -\frac{1}{r} \left\{ (Ae^{-a_1 r} + (1-A)e^{-a_2 r}) \left(Z - \frac{1}{2} \right) + 1 \right\}$

La descripción de este potencial puede encontrarse en los párrafos 2-IV y 2-V del libro *"Introducción a la teoría del átomo"* de C. Sánchez del Río.

- 3) Potencial analítico de Green-Sellin-Zachor válido para electrones internos de átomos con $Z > 1$, descrito en Phys. Rev. 184, p.1-9 (1969). Permite tratar iones con cualquier número de electrones ($N > 1$).

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left\{ Z - N + 1 + \frac{N-1}{1 + H(e^{r/D} - 1)} \right\}$$

En cualquiera de los casos los parámetros involucrados (Z , ...) deben conocerse de antemano para el átomo particular que se vaya a tratar.

Objetivos.

I) Familiarizarse primero con el programa calculando con el potencial hidrogenoide la energía de enlace de orbitales de hidrógeno.

Como ejercicio considérese el nivel 2p del H para el que $E = -0.125 \text{ u.a.}$, $r_{\max} = 20 a_0$ y $l = 1$ (en lo que sigue r_{mc} significa *radio máximo para el cálculo*).

- Probar con valores de la energía -0.120 , -0.125 , -0.130 . Nótese que sólo para $E = -0.125$ se tiene una solución físicamente aceptable, es decir, sólo ésta se anula en el origen. Esta condición es la que cuantifica los valores permitidos de la energía.
- Calcular el mismo orbital empleando esta vez $r_{mc} = 30 a_0$ y energías sucesivas de -0.1 , -0.06 y -0.0556 u.a. Se observa como la solución evoluciona hasta encontrarse una físicamente aceptable cuando tomamos $E = -1/18 \approx -0.0556$, que corresponde al orbital 3p, reconocible por tener un nodo más que el 2p.
- Calcular de nuevo el orbital 2p con la energía correcta pero dando valores del radio 10 veces mayor y 10 veces menor. Al tomar el radio demasiado grande, la parte interesante de la solución queda calculada con un número de puntos demasiado pequeño. En el segundo caso la función se calcula incorrectamente porque no es aplicable la aproximación asintótica usada $P(r)_{r \rightarrow \infty} \approx \exp(-\sqrt{2Er})$, (se aprecia que el final de la función no tiene una caída exponencial).

Recuérdese que, salvo para el Hidrógeno donde potencial y energías son conocidos exactamente, en los demás casos la energía de los niveles se obtiene de forma iterativa.

II) Obtener la función de ondas de los orbitales, las energías de enlace y los radios de máxima densidad para los electrones del átomo Cr I ($Z=24$) cuya configuración es $[\text{Ar}] 3d^5 4s$ ([Ar] representa todas las capas cerradas que corresponden al Argon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Se trata por tanto de calcular 7 orbitales diferentes.

Los parámetros de los potenciales analíticos para el átomo Cr neutro son:

- Potencial de Sanchez del Rio: $A = 0.646$; $a_1 = 1.684$; $a_2 = 9.068$
- Potencial de Green-Sellin-Zachor: $H = 2.98$; $D = 0.837$

Como valor inicial de la energía se puede tomar el correspondiente a un potencial hidrogenoideo apantallado $E = -(Z - \sigma)^2 / 2n^2 \text{ (u.a.)}$, donde σ es un parámetro de apantallamiento que depende del orbital. Una aproximación razonable es suponer este parámetro igual a la suma del número de electrones en capas inferiores más la mitad de los electrones de la misma capa.

Para cada orbital hay que:

- Comprobar que el número de nodos de la función de ondas es el correcto.
- Indicar si cualitativamente el comportamiento de la función en el origen y el asintótico a grandes distancias son los esperados.
- Hallar la energía y el radio de máxima densidad de carga. Comparar éstos valores con cálculos de Hartree Fock (Tabla II).
- Comparar (% de diferencias) las energías calculadas, tanto las de ésta práctica como las de Hartree-F, con los datos experimentales (Tabla I).

Indicaciones sobre el funcionamiento de las distintas versiones del programa.

Versión MS-DOS (compilado Quick-Basic)

En primer lugar aparece en la pantalla: "**Número de puntos para el cálculo**". Por defecto se utilizan 400 (suficiente para la mayor parte de los casos). A continuación pregunta: "**Carga nuclear**". Teclear el valor de Z y pulsar [↵]. En el caso $Z=1$ el programa supone el potencial del Hidrógeno, si $Z \neq 1$ el programa pide sucesivamente "**Parámetro a del potencial**", "**Parámetro $a1$** ", "**Parámetro $a2$** ". Teclear el valor de cada parámetro y la tecla [↵].

Los siguientes datos pedidos son "**Momento angular**" y "**Energía**". El programa espera la energía del orbital elegido (¡ojo!, negativa como corresponde a estados ligados) en unidades atómicas (Hartrees). Esta puede estimarse en aproximación hidrogenoide o bien encontrarse para cualquier orbital en forma aproximada en el libro "*Handbook of Atomic Data*" en la tabla II.

Finalmente aparece: "**Radio máximo de cálculo**". Debe darse (en unidades atómicas) un valor lo bastante grande para que allí la función de onda se aproxime bien por una exponencial y aproximar así correctamente los primeros dos puntos del cálculo numérico. En general, un radio unas 4 veces mayor que el de máxima densidad de carga es aceptable. Para el Hidrógeno se puede estimar considerando que el electrón estará principalmente en aquella zona en que $E_n - V(r) = T(r) \geq 0$ siendo $T(r)$ la energía cinética, es decir, $1/r \geq E_n$ (u.a.). Para átomos con $Z > 1$ puede tomarse de la tabla II de "*Handbook of Atomic Data*" pasándolo de Angstrom a unidades atómicas de Hartree (1 u.a. = 0.529 Angstrom).

A continuación el ordenador calcula la función de onda, la normaliza y la representa en pantalla, indicando el máximo valor de ésta (f_{max}), el radio de máxima densidad de carga (R_{max}) y el radio máximo de cálculo (R_{mc}).

Si el valor de la energía introducido es el correcto, la función de onda debe tender a cero en el origen. Para verlo mejor el programa da la opción "**Más detalle en el origen**". Debe pulsarse [s] en caso afirmativo o [n] en caso contrario. En este último caso, el programa pregunta "**Desea probar nuevo valor de energía**". Debe contestarse afirmativamente cuando la función de onda no tienda a cero en el origen, tras lo cual se repite el proceso de cálculo descrito. En caso negativo el ordenador representa la función de onda elevada al cuadrado y el programa finaliza.

Versión MATLAB

En el directorio de trabajo deben estar los ficheros *numerov.m* y *potencial.m*

Los datos se introducen a través del fichero *data.inp* (que también debe estar en el directorio de trabajo).

Una vez elegidos o modificados los datos de entrada editando el fichero *data.inp* ejecutar *numerov.m*. Las observaciones para la versión en BASIC son igualmente válidas para MATLAB excepto la forma de introducir los datos.

Versión Windows (compilado Dev-Cpp)

Puesto en marcha el programa, por defecto calcula el orbital 1s del H. En la parte izquierda de la ventana se indican los valores máximo y mínimo de la función, y el punto en que se encuentran, así como el intervalo de valores r que se está representando. Las flechas del teclado permiten ampliar la imagen. En la parte superior se encuentran los menús que permiten modificar todos los parámetros del cálculo. A ellos puede accederse con el ratón o pulsando la letra subrayada.

- El menú "**Select.V**" permite elegir entre un potencial hidrogenoide, el de S.del Río o el de Green-Sellin-Zachor, pidiendo a continuación los parámetros que correspondan. (También es posible utilizar un potencial arbitrario especificado en forma numérica en un fichero).
- El menú "**Cambiar Datos**". Permite modificar cualquiera de los datos del cálculo numérico.
- El menú "**Grabar Result.**" permite grabar todos los parámetros y resultados del cálculo en un fichero ASCII para su uso posterior con cualquier otro programa gráfico, hoja de cálculo,... (También es posible grabar la ventana del programa con la gráfica del orbital).
- El menú "**Salir**" informa de alguna bibliografía relacionada antes de abandonar el programa.

En todos los menús la opción "Cancel" o tecla "ESC" permite salir sin hacer ningún cambio.