

Guía 3. Atómica Computacional

El objetivo de esta guía es familiarizarnos con algunas simulaciones numéricas de física atómica y molecular. El material necesario (programas para correr, tablas con resultados teóricos y experimentales para comparar) está en la página de la materia <http://materias.df.uba.ar/e3a2016c1/guias/>.

A. Hidrogénicos:

Usaremos subrutina fortran RADIALF, disponible en la página de la materia como Demorad.exe (Salvat y Fernandez-Varea, Universidad de Barcelona, 2005) Este permite la solución numérica de las ecuaciones radiales de Schrödinger y de Dirac (relativista), de un electrón en un potencial central.

Proponemos 2 ejemplos: Potencial coulombiano y potencial de Yukawa variando el radio de apantallamiento. Las salidas del programa son los autovalores (se muestran en pantalla y también se guardan en el archivo *.res) y los autoestados (la parte radial solamente, $u_{nl}(r) = r R_n l(r)$ y su derivada $u_{nl}'(r)$ que se guardan en un archivo *.dat). Noten que cada vez que lo corran pide un nombre para el archivo *.dat. En cambio el archivo de energías (*.res) es uno solo, con la lista de todos los valores que se corrieron.

Ejemplos hidrogénicos: potencial coulombiano

Hidrógeno

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
Z=-1.000000E+00, ZS= 0.000000E+00, A= 0.000000E+00
Bound state: N= 1, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
Binding energy=-4.999999999999997E-01
```

```
**** Dirac equation. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
Z=-1.000000E+00, ZS= 0.000000E+00, A= 0.000000E+00
Bound state: N= 1, K= -1 (EPS= 1.0E-15)
Binding energy=-5.000066565964870E-01
```

Xe⁺⁵³

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
Z=-5.400000E+01, ZS= 0.000000E+00, A= 0.000000E+00
Bound state: N= 1, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
Binding energy=-1.457999999999997E+03
```

```
**** Dirac equation. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
Z=-5.400000E+01, ZS= 0.000000E+00, A= 0.000000E+00
Bound state: N= 1, K= -1 (EPS= 1.0E-15)
Binding energy=-1.519473342802748E+03
```

Notación: (para los relativistas) La energía de los estados ligados no relativista es E_N (N número cuántico principal), mientras que relativista es E_{Nj} o E_{NK} donde K

$$\kappa = (\ell - j)(2j + 1) = -(j + 1/2)\sigma, \quad \sigma \equiv -\text{sgn}(\kappa) = -|\kappa|/\kappa,$$

Table 1: Dirac angular momentum quantum numbers.

ℓ	0	1	1	2	2	3	3
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
κ	-1	+1	-2	+2	-3	+3	-4

A.1. Estados ligados en vacío

1. Utilizando el programa para el átomo de H obtenga las energías no relativistas y relativistas para $n=2$ y

$n=3$. Compare con la expresión para la **estructura fina** $E_{nj} = -\frac{Z^2}{2n^2} \left[1 + \frac{(Z/c)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$.

Compare con los valores recientemente publicados (Horbatsch 2016)¹.

Note las unidades en el artículo tendiente a comparar en forma directa con mediciones de espectroscopía, por ejemplo:

$f_{1s2s} = 2466061413187035(10)$ Hz
(Parthey 2011)².

TABLE III. Total binding energies for the lowest-lying S ($\ell = 0$) states, with uncertainties in the last digits given in parentheses. The last column gives the change δ_R in the binding energy that would result if R_p is increased by 0.03423 fm (the difference between the CODATA and CREMA values).

n	$E(nS_{1/2}, f=0)$ (kHz)	$E(nS_{1/2}, f=1)$ (kHz)	δ_R (kHz)
1	-3 288 087 922 416.0(4)	-3 288 086 502 010.2(4)	-15.3
2	-822 025 577 092.2(4)	-822 025 399 535.4(4)	-15.3
3	-365 343 617 904.3(2)	-365 343 565 294.9(2)	-8.5
4	-205 505 309 952.5(1)	-205 505 287 757.9(1)	-5.3
5	-131 523 180 988.2(1)	-131 523 169 624.6(1)	-3.6
6	-91 335 431 601.7(1)	-91 335 425 025.6(1)	-2.6

2. Elija un **ión hidrogénico** ($Z > 10$). Halle las energías y funciones de onda no relativistas para $n=2$ ($2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$) Compare con los valores relativistas del mismo programa, y con las expresiones para estructura fina. Evalúe la separación de energías relativistas. Chequee que $E_{2s1/2} \approx E_{2p1/2}$. Grafique la función radial del $2s$ (solución numérica relativista y no relativista, y la expresión exacta no relativista de la Guía 1). Verifique la condición de Kato para el $2s$.

3. Elija un **ión hidrogénico** con $Z > 54$. Halle las energías y funciones de onda relativistas de $n=3$ ($3s$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$). Compare con los valores no relativistas del mismo programa, y con la expresión de E_{nj} relativista para la estructura fina. Grafique la función radial del $3s$ y compare (solución numérica relativista y no relativista, y la expresión exacta no relativista de la Guía 1). Verifique la condición de Kato.

4. Resuelva numéricamente la ecuación de Schrödinger para el **He⁰** como si fuera hidrogénico con una carga efectiva $Z_{ef} = 1.6875$ (ver en la Guía 2). Compare la energía y la función del onda (radial) del $1s$ con el resultado del He⁰ numérico exacto (no relativista) Bunge³: $E_{1s} = -0.917955$ a.u. y

$$\phi_{1s}^{Bunge}(r) = 1.3479 S_{1s}(1.4595, r) - 0.001613 S_{3s}(5.3244, r) - 0.1005 S_{2s}(2.6298, r) - 0.27078 S_{2s}(1.7504, r)$$

donde las funciones de Slater son $S_{nl}(\xi, r) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r}$

Calcule numéricamente $\langle r_{1s} \rangle$ y compare con el valor 0.927272 a.u. de Bunge.

¹ M. Horbatsch, E. A. Hessels, Physical Review A 93, 203001 (2016). <http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/HorbatschPRA2016.pdf>

² C G Parthey et al, Physical Review Letters 107, 022513 (2011).

³ Bunge et al, Atomic Data and Nuclear Data Tables 53, 113-162(1993) <http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/bunge.txt>

5. Átomo neutro, potencial apantallado. Considere el átomo de Ca neutro ($Z=20$). Represente la interacción de un electrón de la última capa (4s) con el núcleo y los otros 19 electrones por un potencial tipo Yukawa

$$V = -\frac{1}{R} - \frac{(Z-1)}{R} e^{-AR}.$$

- a) Verifique los límites de $R \cdot V(R)$ para $R \rightarrow 0$ y para $R \rightarrow \infty$.
- b) Busque el valor del parámetro A que mejor reproduzca la energía del 4s del cálculo Hartree-Fock de Bunge, $E_{4s} = -0.195529$ a.u. Se define al radio de apantallamiento $R_A = 1/A$. Compare el radio hallado con el de Thomas Fermi es $R_{TF} = 0.8853 / Z^{1/3}$.
- c) Grafique la función de onda radial del 4s, analice nodos y límites asintóticos. Calcule numéricamente $\langle r_{4s} \rangle$ y compare con el valor esperado $\langle r_{4s} \rangle = 4.218469$ a.u. (resultado Hartree-Fock no relativista, Bunge¹).

A.2. Estados ligados en un medio

Cuando una partícula cargada está en un medio, los electrones del medio apantallarán la carga nuclear del ion. Esto producirá cambios claros en los estados ligados que, aún para el bien conocido átomo de hidrógeno, ya no son los que se obtienen de resolver la ecuación de Schrödinger o de Dirac con un potencial Coulombiano. Como una primer aproximación vamos a simular el apantallamiento con un potencial tipo Yukawa y veremos como cambian autoestados y autofunciones. Incluso veremos que si el apantallamiento es lo suficientemente fuerte, no habrá estados ligados.

Ejemplos hidrogénicos: potencial de Yukawa

A=1.0

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
      Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.000000E+00
      Bound state: N= 1, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
      Binding energy=-1.028578972816524E-02
**** 2s no existe
```

A=0.25

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
      Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 2.500000E-01
      Bound state: N= 1, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
      Binding energy=-2.909195875151210E-01
```

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
      Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 2.500000E-01
      Bound state: N= 2, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
      Binding energy=-3.395926510754485E-03
```

**** 2p no existe

A=0.15

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
      Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.500000E-01
      Bound state: N= 1, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
      Binding energy=-3.654607999208242E-01
```

```
**** Schrodinger eq. Potential function: R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)
      Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.500000E-01
```

```

Bound state: N= 2, L= 1 (EPS= 1.0E-15)
Binding energy=-2.110488906857747E-02
***** 3s no existe

```

El **apantallamiento** del núcleo por los electrones de conducción del medio puede simularse por un potencial tipo Yukawa $V = -\frac{Z}{R}e^{-AR}$. El parámetro A se conoce como parámetro de Debye y depende del medio en que se halle el ión, siendo $A=1.56319 r_S^{-1/2}$, donde r_S es el radio de Seitz por electrón característico de cada elemento. Por ejemplo $r_S(\text{Pt})=1.55$, $r_S(\text{Cu})=1.83$, $r_S(\text{Zn})=1.96$ y $r_S(\text{Al})=2.12$, todos los r_S en unidades atómicas.

6. Considere el Li^{+2} (hidrogénico, $Z=3$ y 1 electrón ligado) en un medio metálico (electrones de conducción como electrones libres, apantallando al núcleo). Aproxime el apantallamiento por un potencial tipo Yukawa.
- a) Obtenga las energías de los estados ligados E_{1s} , E_{2s} para distintos valores de A. Grafique E_{1s} y E_{2s} en función de r_S . Revise que si $A \rightarrow 0$ se reobtiene la energía de los estados ligados hidrogénicos. ¿Para qué valores del radio de apantallamiento $R_A=1/A$ no hay estado ligado 2s?
- b) Analice los casos de iones Li^{+2} en Pt y en Al. Revise en cuales de estos casos hay $\text{Li}^{+2}(1s)$, $\text{Li}^{+2}(2s)$, $\text{Li}^{+2}(2p)$, o simplemente Li^{+3} (sin estado ligado).
7. Considere el He^+ en un medio, aproximando el apantallamiento de los electrones de conducción por un potencial tipo Yukawa.
- a) Calcule E_{1s} , E_{2s} para distintos valores de A. Revise que si $A \rightarrow 0$ se reobtiene la energía de los estados ligados hidrogénicos. ¿Para qué valores del radio de apantallamiento $R_A=1/A$ no hay estado ligado 2s? Y 1s?
- b) Analice el caso de He^+ en Zn ($r_S=1.96$) y Al ($r_S=2.12$). Revise en cuales de estos casos hay $\text{He}^+(1s)$, $\text{He}^+(2s)$, o simplemente He^{+2} (sin estado ligado).

Apantallamiento dinámico: cuando un ion se mueve en un medio metálico con cierta velocidad v , es apantallado por los electrones libres (última capa de electrones o de valencia) del metal. Este apantallamiento es dinámico, depende de la velocidad. Para un ion moviéndose a altas velocidades (comparadas con las de los electrones del medio) puede aproximarse como $A(v)=w_p/v$, donde w_p es un parámetro característico del medio (frecuencia de plasmón, respuesta colectiva de los electrones del medio).

8. Considere átomos de H^0 neutro atravesando Aluminio sólido ($w_p=0.563$ a.u.) con cierta velocidad v ($1 \leq v \leq 4$ a.u.). Represente al apantallamiento dinámico como un potencial de Yukawa con $A=w_p/v$.
- a) Obtenga numéricamente como varía E_{1s} , E_{2s} y E_{2p} del H^0 con su velocidad. Revise que en el límite de altas velocidades reobtiene el valor en vacío (potencial coulombiano). ¿Hay alguna velocidad crítica para la cual ya no hay H neutro y solo queda H^+ ? ¿Y para los estados excitados 2s y 2p?
- b) Represente gráficamente estas energías en función de la velocidad del ion en el medio.
9. Considere ahora He^+ ($Z=2$ y un electrón ligado) moviéndose con cierta v en el Zn sólido ($w_p=0.625$ a.u.). Utilice un el potencial de Yukawa para aproximar el apantallamiento de los electrones de conducción del Zn sobre el núcleo con $A(v)=w_p/v$.
- a) Obtenga numéricamente las energías de los primeros tres estados ligados para distintas velocidades. A partir de qué velocidad solo tendré He^{+2} ? Represente gráficamente estas energías de ligadura en función de la velocidad. Verifique que a altas velocidades reobtiene los valores de energías de estados ligados hidrogénicos en vacío.

10. Considere iones de Li^{+q} atravesando Cu ($w_p=0.702$ a.u.) con cierta velocidad v . Resuelva numéricamente la ecuación de Schrödinger con un potencial de Yukawa para representar el apantallamiento de los electrones de conducción del Cu. Aproxime el apantallamiento dinámico como $A=w_p/v$.

- a)** En el caso Li^{+2} ($Z=3$, 1 electrón ligado) obtenga numéricamente las energías de los primeros tres estados ligados para distintas velocidades. A partir de qué velocidad solo tendrá Li^{+3} ? Represente gráficamente estas energías de ligadura en función de la velocidad.
- b)** Considere Li^+ ($Z=3$, dos electrones ligados). Representelo como una carga apantallada $Z_{\text{ef}}=Z-5/16$, y una energía de ligadura por electrón $E_{1s}=-3.611$ a.u. (esta aproximación reproduce el potencial de ionización de con una precisión del 1,3% (ver Guía 2). Obtenga la energía E_{1s} para Li^+ moviéndose con distintas velocidades. Revise que en el límite de grandes velocidades se reobtiene la energía de ligadura en vacío, y que existe una velocidad crítica por debajo de la cual no hay estados ligados. Compare este valor con el hallado en a) Que conclusión puede sacarse?

Multielectrónicos, Hartree-Fock (HF):

Los programas que usaremos están disponibles en <http://materias.df.uba.ar/e3a2016c1/guias/>

B. Átomos neutros o iones de capa cerrada:

Usaremos el programa de Johnson para calcular las funciones de onda mediante Hartree-Fock no-relativista. Este programa fue preparado para Physics 333 por W. R. Johnson, Departamento de Física, Universidad de Notre Dame.

Por ejemplo para ARGON veremos en pantalla

```
Shell  #el      Energy
  1s    2      -118.610350
  2s    2      -12.322153
  2p    6      -9.571465
  3s    2      -1.277353
  3p    6      -0.591017

Ehf core      -526.81751149

***** scalar products *****
              1s >              2s >              3s >
< 1s |      1.0-2.3E-12
< 2s |      -1.5E-09          1.0-2.1E-14
< 3s |      7.5E-07          8.5E-11          1-1.7E-14

              2p >              3p >
< 2p |      1.0-5.2E-15
< 3p |      1.4E-11          1.0-6.4E-15
```

Y en los archivos de salida ---.out y ---.dat se observa la convergencia de las iteraciones y cuantas fueron necesarias y las funciones de onda (en realidad las dos ultimas columnas del archivo .dat son r y $u_{nl}(r)$).

Átomos neutros

11. Elija un átomo neutro con capa cerrada (revise esto) y $Z>17$. Obtenga las funciones de onda y energías de los estados ligados.

- a)** Analice las salidas en los archivos .dat (funciones de onda y derivadas) y .out (convergencia, energías y overlaps). Revise número de iteraciones y convergencia.

- b)** Compare con las energías orbitales de HF Bunge³ y experimentales⁴ (tablas en la página de la materia, en Material adicional).
- c)** Grafique las funciones de onda de dos subcapas (parte radial), una con $l=0$. Revise nodos y valor en $r=0$. Verifique la condición de Kato cuando corresponda.
- d)** Para esas dos subcapas, calcule numéricamente los radios medios $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$, $\langle 1/r \rangle$, $\langle 1/r^2 \rangle$ y compare con los valores de Bunge².

Iones positivos

12. Obtenga las funciones de onda y energías de los estados ligados del Al^+ ($Z=13$, 12 electrones ligados, $[\text{Ne}] 3s(2)$); o del K^+ ($Z=19$, 18 electrones ligados, $[\text{Ne}] 3s(2) 3p(6)$)

- a)** Analice las salidas en los archivos .dat (funciones de onda y derivadas) y .out (convergencia, energías y overlaps). Revise número de iteraciones y convergencia.
- b)** Grafique las funciones de onda de la última capa (parte radial). Revise nodos y valor en $r=0$. Verifique la condición de Kato cuando corresponda.
- c)** Compare las energías obtenidas con los resultados de Clementi-Roetti⁵:
 Al^+ http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/CR_positive_Al.pdf
 K^+ http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/CR_positive_K.pdf
- d)** Calcule numéricamente los radios medios $\langle r_{nl} \rangle$ de las dos capas más externas (en energía). Compare los radios y las energías del ión positivo obtenidas, con los del átomo neutro (valores de tabla de Bunge³ o corriendo nuevamente el programa de Johnson).

Iones negativos

13. Obtenga las funciones de onda Hartree-Fock y energías de los estados ligados del Cl^- , $Z=18$, configuración electrónica del $[\text{Ar}]$, última capa $3s(2)$, $3p(6)$.

- a)** Analice las salidas en los archivos .dat (funciones de onda y derivadas) y .out (convergencia, energías y overlaps).
- b)** Grafique las funciones de onda (parte radial). Revise nodos y valor en $r=0$. Verifique la condición de Kato cuando corresponda.
- c)** Compare las energías obtenidas con los resultados de Clementi-Roetti:
 Cl^- , http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/CR_negative.PDF
- d)** Calcule numéricamente los radios medios $\langle r_{3s} \rangle$, $\langle r_{3p} \rangle$ y compare radios y energías del ion positivo con los del Cl neutro (valores de tabla de Bunge² o corriendo nuevamente el programa de Johnson).

C. Fischer, HF para átomos:

El programa de Charlotte Froese Fischer (MCHF Computer Physics Communications 184 (2013) 2197), es uno de los más utilizados, con versiones actualizadas y disponible en la página del NIST y una versión de D. Mitnik en la página de la materia

- 14.** Elija un átomo neutro y $Z > 10$. Obtenga las funciones de onda y energías de los estados ligados.

⁴ G. Williams (2000), <https://userweb.jlab.org/~gwyn/ebindene.html>

⁵ E. Clementi y C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 177-478 (1974).

- a)** Analice las salidas en los archivos .dat (funciones de onda y derivadas) y .out (convergencia, energías y overlaps). Revise número de iteraciones y convergencia.
- b)** Compare con las energías orbitales experimentales⁶ (link en la página de la materia, en Material adicional).
- c)** Grafique las funciones de onda de dos subcapas (parte radial), una con $l=0$. Revise nodos y valor en $r=0$. Verifique la condición de Kato cuando corresponda.
- d)** Para esas dos subcapas, calcule numéricamente los radios medios $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$, $\langle 1/r \rangle$, $\langle 1/r^2 \rangle$ y compare con los valores de Bunge².

⁶ G. Williams (2000), <https://userweb.jlab.org/~gwyn/ebindene.html>