



FÍSICA COMPUTACIONAL

ALEJANDRO PUJANTE PÉREZ
49248019 M

Ejercicio 5-19-app

Breve descripción:

En este ejercicio calcularemos el potencial producido por un átomo hidrogenoide resolviendo la ecuación de Poisson en coordenadas esféricas.

También se calcularán las densidades de probabilidad de las funciones de onda radiales para el átomo hidrogenoide.

Índice

1. Problema a resolver.	2
2. Planteamiento.	2
2.1. Ecuación diferencial.	2
2.2. Condiciones de contorno.	3
3. Método de resolución.	5
4. Potenciales Φ producido por funciones R_{10} R_{30}.	6
5. Densidades de probabilidad.	7
6. Comentarios acerca de las gráficas.	8
6.1. Potencial eléctrico.	8
6.2. Densidad de probabilidad.	9

1. Problema a resolver.

La ecuación de Poisson para una densidad de carga $\rho(r)$ se escribe en coordenadas esféricas como

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) = -4\pi\rho(r)$$

Resolveremos esta ecuación para las siguientes funciones de onda radiales de un átomo hidrogenoide correspondientes a los números cuánticos $n = 1, 3$ (según mi DNI) y $l=0$. Es decir, los orbitales $1s$ y $3s$.

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{30}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] e^{-Zr/(3a_0)}$$

donde $Z = 9$ (según mi DNI) es el número atómico, $a_0 = \hbar^2/me^2 \text{ \AA}$ y la densidad de carga es $\rho(r) = q_e |R_{n0}|^2/4\pi$.

2. Planteamiento.

2.1. Ecuación diferencial.

Antes que nada manipulemos un poco la ecuación diferencial a resolver, dejándola en función de las primeras y segundas derivadas del potencial Φ .

Si derivamos respecto de r el término $\left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right)$ como aparece en la ecuación diferencial, nos quedará

$$\frac{1}{r^2} \left(2r \frac{d\Phi}{dr} + r^2 \frac{d^2\Phi}{dr^2} \right) = -4\pi\rho(r)$$

y manipulando un poco los términos con r nos queda

$$\frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{d^2\Phi}{dr^2} = -4\pi\rho(r)$$

Por tanto esta será la ecuación diferencial a resolver en cada caso.

Ahora sustituimos la densidad de carga para las funciones de onda radiales R_{10} y R_{30} y hacemos uso de las unidades atómicas (a.u) $q_e = -1$ $a_0 = 1$ en lo que resta de ejercicio, tendremos que resolver entonces las dos ecuaciones diferenciales siguientes:

Orbital 1s:

$$\frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{d^2\Phi}{dr^2} = 4Z^3 e^{-2Zr}$$

Orbital 3s:

$$\frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{d^2\Phi}{dr^2} = 4 \left(\frac{Z}{3} \right)^3 \left(1 - \frac{2}{3}Zr + \frac{2}{27}Z^2r^2 \right)^2 e^{-2Zr/3}$$

2.2. Condiciones de contorno.

Una vez identificada la ecuación diferencial a resolver queda pues preguntarnos por las condiciones de contorno. Sabemos que necesitamos el potencial en el punto inicial y final donde vayamos a resolver la ecuación.

Una de las condiciones de contorno es clara, puesto que $\Phi(r = \infty) = 0$, entonces podemos proponer un potencial nulo cuando r es muy grande.

Ahora necesitamos la condición de contorno $\Phi(0)$, para ello se ha resuelto el potencial debido a una distribución continua de carga $\rho(r)$ en un volumen V' en $r=0$ que como bien es conocido

$$V(\vec{r}) = \int_{V'} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \quad a.u$$

donde $\vec{r}=0$ el punto donde queremos calcular el potencial y $\vec{r}' = r$ un punto a una distancia r que produce el potencial, por tanto

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{r^2} = r$$

Y el diferencial de volumen dV' puesto que estamos en coordenadas esféricas

$$dV' = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

En cuanto a los límites de integración, deberemos integrar para todo el volumen ocupado por la densidad de carga, y puesto que el electrón tiene probabilidad de estar en todo el espacio, deberemos integrar entre $r=0$ y $r= \infty$.

Por tanto el potencial en $r = 0$ para cada uno de los orbitales, teniendo en cuenta la densidad de carga y las funciones de onda radiales R_{10} y R_{30} son los siguientes.

Orbital 1s:

$$\Phi(r=0) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{-4Z^3 e^{-2Zr}}{4\pi r} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \quad a.u$$

Como el integrando es separable en la parte de los ángulos, podemos integrar directamente $\sin(\theta)d\theta$ y $d\varphi$ donde se obtiene 4π . Solo quedaría entonces una integral en r que tiene como resultado

$$\Phi(r=0) = -Z \quad \boxed{\Phi(r=0) = -9 \quad a.u}$$

Orbital 3s:

$$\Phi(r=0) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} -4 \left(\frac{Z}{3}\right)^3 \left(1 - \frac{2}{3}Zr + \frac{2}{27}Z^2r^2\right)^2 e^{-2Zr/3} r / (4\pi) \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \quad a.u$$

Se procede de la misma manera que en orbital 1s de forma que

$$\Phi(r=0) = -\frac{2z^2}{27} \quad \boxed{\Phi(r=0) = -6 \quad a.u}$$

Por tanto ya tenemos las condiciones de contorno adecuadas para los dos orbitales 1s y 2s.

3. Método de resolución.

Una vez halladas las condiciones de contorno podemos entonces resolver las ecuaciones diferenciales propuestas haciendo uso de algún método numérico, en mi caso lo he resuelto por el método de diferencias finitas.

Para este método necesitamos reemplazar las derivadas que aparecen en la ecuación diferencial por sus aproximaciones en términos de diferencias finitas de forma que

$$\frac{d\Phi}{dr} = \frac{\Phi_{j+1} - \Phi_{j-1}}{2h} \quad \frac{d^2\Phi}{dr^2} = \frac{\Phi_{j+1} - 2\Phi_j + \Phi_{j-1}}{h^2}$$

y sustituyendo en la ecuación diferencial que hemos obtenido, dependiente de la densidad de carga

$$\frac{2}{r} \frac{\Phi_{j+1} - \Phi_{j-1}}{2h} + \frac{\Phi_{j+1} - 2\Phi_j + \Phi_{j-1}}{h^2} = -4\pi\rho(r)$$

si reagrupamos los términos manejando la ecuación de modo que

$$\left(\frac{1}{hr} + \frac{1}{h^2}\right) \Phi_{j+1} + \left(-\frac{1}{hr} + \frac{1}{h^2}\right) \Phi_{j-1} - \frac{2}{h^2} \Phi_j = -4\pi\rho(r)$$

la ecuación diferencial se convierte ahora en una ecuación algebraica discretizada para los puntos r_j de modo que se obtiene un sistema de ecuaciones dependiendo de la densidad $\rho(r)$ para cada función radial que queremos resolver donde las incógnitas son Φ_j .

- Diagonal principal: $-\frac{2}{h^2}$
- Diagonal por encima de la principal: $\left(\frac{1}{hr} + \frac{1}{h^2}\right)$
- Diagonal por debajo de la principal: $\left(-\frac{1}{hr} + \frac{1}{h^2}\right)$
- Vector términos independientes: $-4\pi\rho(r)$ (densidad depende del orbital)

Para resolver este sistema de ecuaciones he utilizado el método estudiado de descomposición LU recorriendo el intervalo de estudio en $N = 500$ pasos y con condiciones iniciales las vistas en el apartado *condiciones iniciales*, exceptuando que se ha tomado un valor del radio $r=400$ como condición de que el potencial sea 0 en ese punto $\Phi(r = 400) = 0$ ya que en un programa informático no se puede poner ∞ .

4. Potenciales Φ producido por funciones R_{10} R_{30} .

Una vez resuelto el problema mediante el método comentado en el apartado anterior, se presentan a continuación las gráficas obtenidas del potencial Φ en función del radio r .

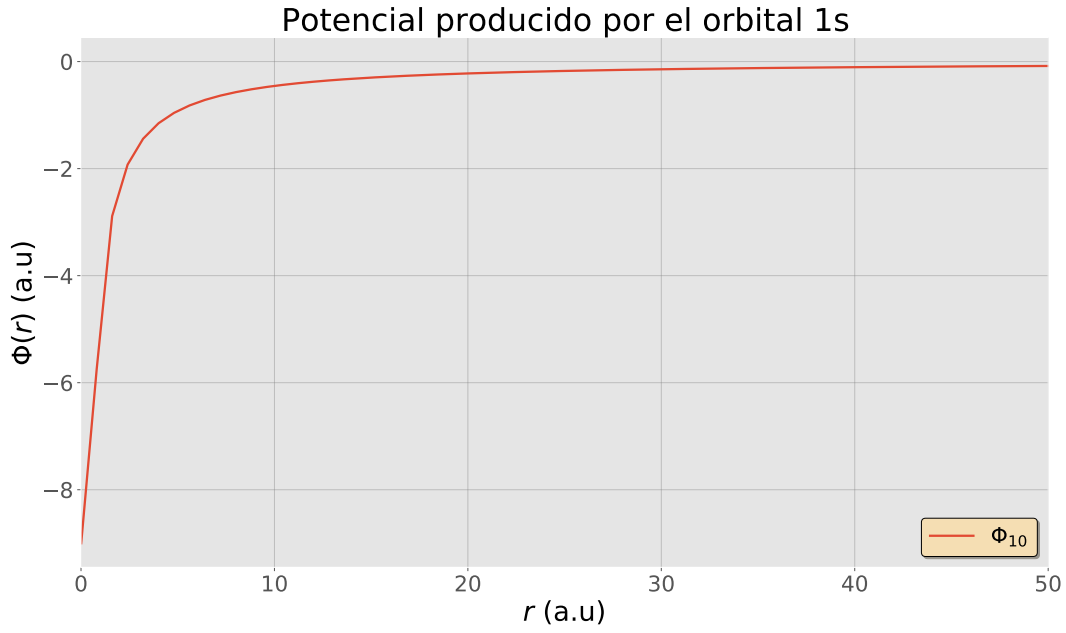


Figura 1: Potencial producido por la función de onda radial R_{10} .

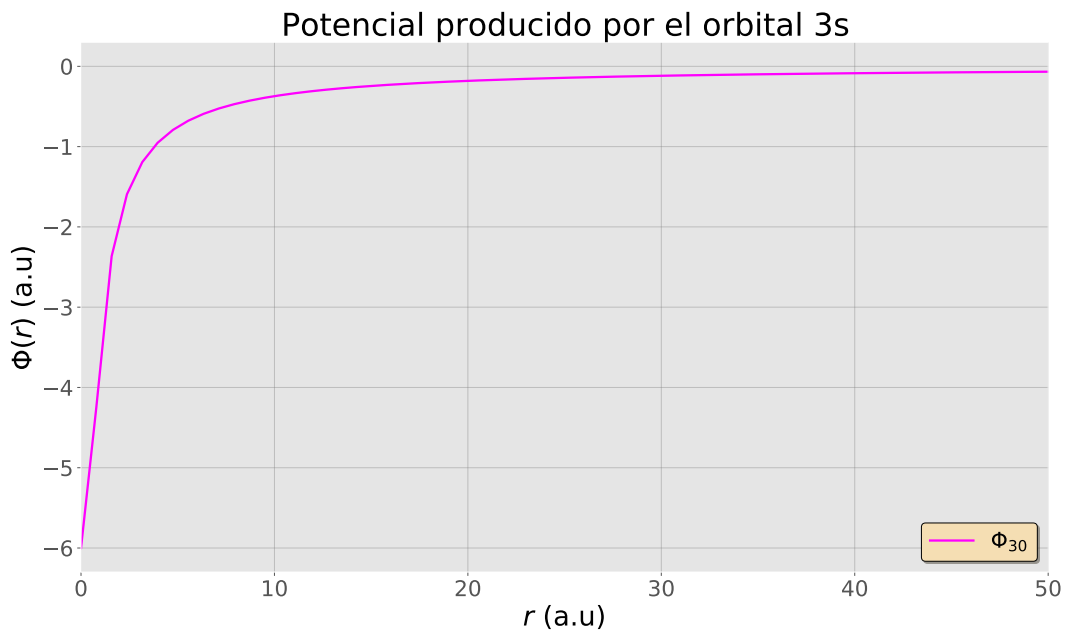


Figura 2: Potencial producido por la función de onda radial R_{30} .

5. Densidades de probabilidad.

Si se representa la densidad de probabilidad $r^2|R_{n0}|^2$ para $n=1, 3$ en nuestro caso se obtiene lo siguiente.

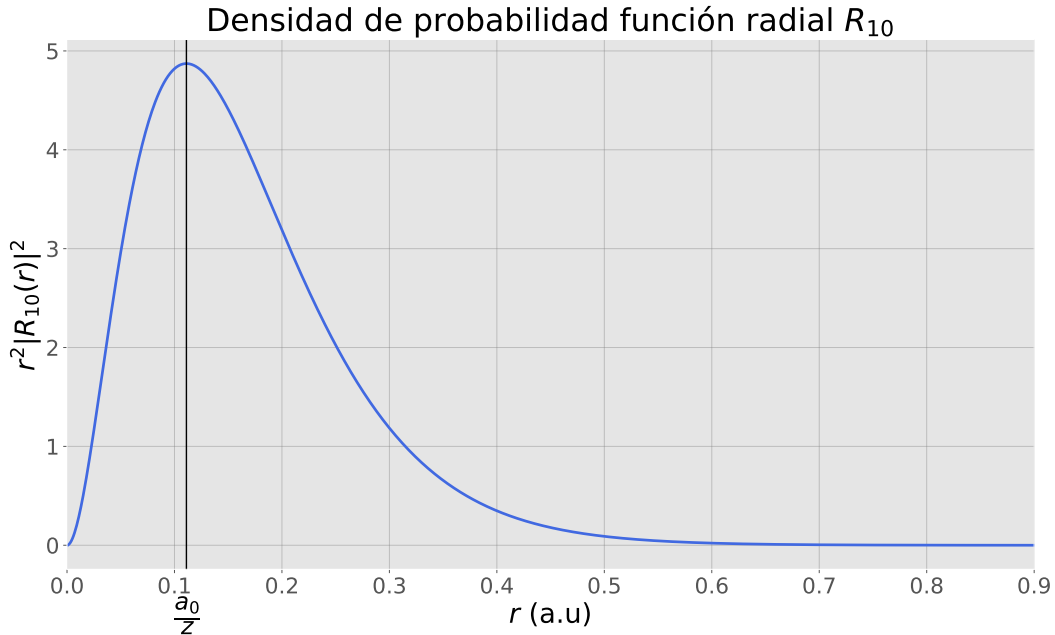


Figura 3: Densidad de probabilidad para la función de onda radial R_{10}

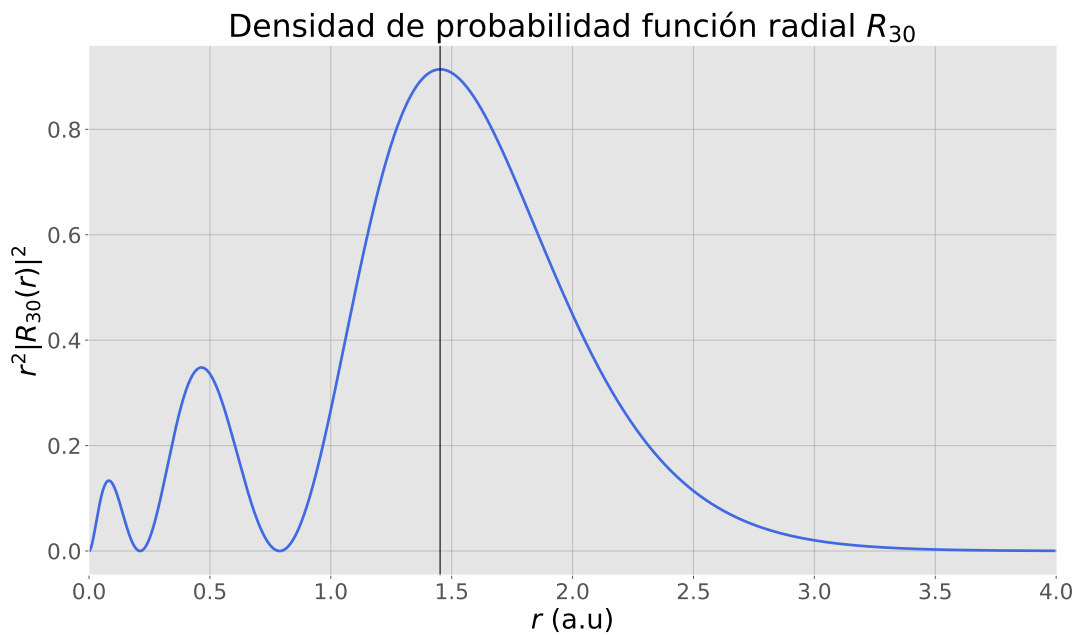


Figura 4: Densidad de probabilidad para la función de onda radial R_{30}

6. Comentarios acerca de las gráficas.

6.1. Potencial eléctrico.

Empezando por el potencial, para las dos funciones de onda radiales R_{10} y R_{30} , $\Phi(r)$ decrece en valor absoluto cuando el radio crece, si representamos los dos potenciales superpuestos tenemos lo siguiente.

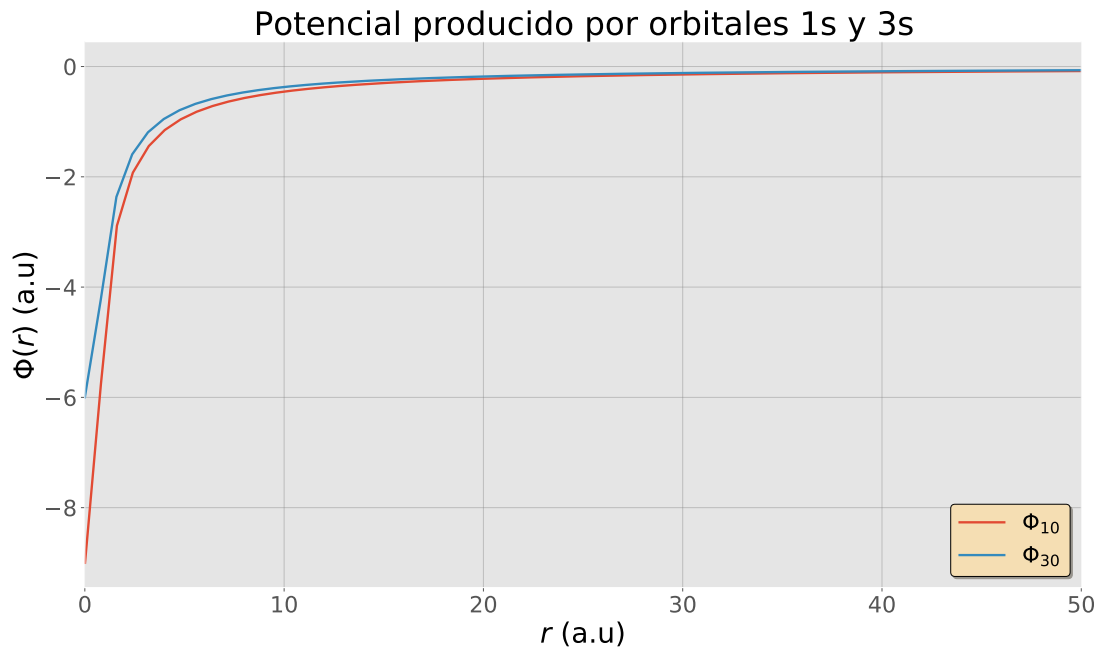


Figura 5: Potenciales superpuestos orbitales 1s y 3s.

Los dos potenciales son muy parecidos, el del orbital 3s es ligeramente superior para todo rango del radio. Comienzan cada uno en la condición de contorno propuesta y convergen a 0 rápido (entorno a $r=10$).

6.2. Densidad de probabilidad.

Si observamos las representaciones de la densidad de probabilidad para los orbitales 1s y 3s propuestas en el apartado 5 (Figura 3 y Figura 4) podemos comentar lo siguiente:

Orbital 1s:

El electrón tiene una mayor probabilidad de estar en la región $0 < r < 0,3$ siendo el máximo en $r = a_0/Z$, para nuestro caso en $r = 1/9$. Este resultado se ha obtenido haciendo

$$\frac{d}{dr} (r^2 |R_{10}(r)|^2) = 0$$

y resolviendo la ecuación correspondiente.

La probabilidad de encontrar al electrón en una cierta región si $r > 0,5$ es prácticamente nula.

También se ha comprobado que la función de onda radial R_{10} está normalizada ya que

$$\int_0^\infty r^2 |R_{10}(r)|^2 dr = \int_0^\infty r^2 4Z^3 e^{-2Zr} dr = 1$$

Es la probabilidad de encontrar el electrón en cualquier punto del espacio, que como es de esperar tiene como resultado 1.

Orbital 3s:

En este caso al tener $n = 3$, en la representación se aprecia que el electrón tiene tres regiones en las que es más probable que se encuentre, siendo el máximo en $r = 1.452$

La probabilidad de encontrar al electrón en una cierta región si $r > 3$ es prácticamente nula.

Para $n = 3$ también se ha comprobado que

$$\int_0^\infty r^2 |R_{30}(r)|^2 dr = \int_0^\infty r^2 4 \left(\frac{Z}{3}\right)^2 \left(1 - \frac{2}{3}Zr + \frac{2}{27}Z^2 r^2\right)^2 e^{-2Zr/3} dr = 1$$

Que representa la probabilidad de encontrar al electrón en todo el espacio, por lo tanto volvemos a obtener el mismo resultado.