

Solución numérica de modelos atómicos de campo central

I. Subrutina de integración

Construir una subrutina de programa tal que dados un potencial central $V(r)$ y unos números cuánticos (n, ℓ) obtenga la parte radial del orbital electrónico $R_{n\ell}(r)$ y el correspondiente valor propio $\varepsilon_{n\ell}$. Utilizar para ello una discretización radial que tenga diversas zonas ('cajas') en las cuales el paso pueda ser diferente (más pequeño cerca del origen). Comprovar la precisión de la subrutina con distintos orbitales hidrogenoides, correspondientes al potencial $-Ze^2/r$. Usar uno de los metodos siguientes:

- 1.- **Método de bisección** en un intervalo de energías $[E_{\min}, E_{\max}]$ que contenga al valor propio. Integrar la ecuación radial desde el origen hacia fuera y contar el número de nodos para fijar los nuevos extremos del intervalo. Una vez convergido, asegurarse del buen comportamiento asintótico de $R_{n\ell}(r \rightarrow \infty)$
- 2.- **Método del tiempo imaginario** mediante la acción reiterada del algoritmo

$$\varphi^{(i+1)} = \left(1 - \frac{H\tau}{\hbar}\right) \varphi^{(i)}, \quad (1)$$

donde los superíndices $i, (i + 1)$ indican la iteración y tras cada iteración hay que renormalizar la función de onda. En caso de calcular más de un orbital usar el método de Gram-Schmidt tras cada iteración para imponer la ortogonalidad.

II. Cálculo autoconsistente

Construir un programa principal con la estructura necesaria para resolver en modo autoconsistente los orbitales atómicos necesarios usando la subrutina anterior. Con los nuevos $\{R_{n\ell}(r), \varepsilon_{n\ell}\}$ se construirán los nuevos potenciales y se repetirá el proceso hasta llegar a la convergencia de todos los autovalores dentro de la precisión requerida. Considerar un 'factor de mezcla' para dar más estabilidad al proceso. Es decir, construir los potenciales de la iteración (I) tomando sólo una parte (α) del resultado obtenido con los orbitales de dicha iteración $\{R_{n\ell}^{(I)}\}$:

$$V_{n\ell}^{(I)}(r) = (1 - \alpha) V_{n\ell}^{(I-1)}(r) + \alpha V_{n\ell}[\{R_{n\ell}^{(I)}\}].$$

III. Aplicaciones

A modo de ejemplo se proponen los siguientes cálculos:

- 1.- Realizar el cálculo autoconsistente para el átomo de dos electrones en el orbital 1s en el modelo de Hartree. Suponer distintos números atómicos Z .
- 2.- Resolver los átomos de configuración $(1s)^2(2s)^2$ en el modelo de Hartree.
- 3.- Repetir el apartado 2 en el modelo de Hartree-Fock. Para este apartado es necesario utilizar el método de tiempo imaginario.