

Método de Numerov para el Cálculo de Niveles de Energía de la Molécula de Hidrógeno

EDSSON RICARDO LÓPEZ ZAVALA¹ Y ALEJANDRO GALO ROLDÁN²

¹Escuela de Física - UNAH, mail: edsson1991@gmail.com

²Escuela de Física - UNAH, mail: alejandrogaloroldan@gmail.com

Recibido: 1 de Febrero de 2016 / Aceptado: 1 de Mayo de 2016

Resumen

We have previously studied two body problems and it's solutions like the hydrogen atom, we can now expand these studies to more complex problems like hydrogenoid atoms or poly-electric atoms and even still a more general problem involving molecules which sometimes happen to be very difficult to solve, for this kind of problems we can rely on numerical methods to solve them, in this paper Numerov's method is our choice for this task.

Keywords: Hydrogen, Atom, Molecules, NUMEROV

Con anterioridad hemos estudiado sistemas de dos cuerpos como el átomo de hidrógeno y se han estudiado sus soluciones de manera satisfactoria, podemos expandir este estudio a problemas mas complejos como ser el de los átomos hidrogenoides o también átomos polielectrónicos, pero aún mas interesante es ver un problema aun mas general que es el de las moléculas que resultan ser problemas muy complejos para los cuales nos apoyaremos en métodos numéricos para resolverlos. En este trabajo usaremos el método de Numerov para cumplir esta tarea.

Palabras clave: Hidrógeno, Átomo, Moléculas, NUMEROV

I. INTRODUCCIÓN

DADO que existen elementos que aparecen en la naturaleza solo en su forma molecular es importante poder calcular los valores propios de la energía para moléculas, estos resultan ser muy complejos de resolver por lo que es importante demostrar la utilidad de los métodos numéricos en mecánica cuántica, para explicar y demostrar la validez del método en este proyecto me enfocaré en resolver el problema de la molécula de hidrógeno, el objetivo principal en este trabajo es encontrar los valores propios de energía para la parte radial de la función de onda del problema de dos cuerpos al que se reducen los núcleos que forman parte de esta molécula. A continuación se deduce la expresión mencionada paso por paso para tener un mejor entendimiento de lo que se desea realizar.

II. COMENTARIOS GENERALES

Para resolver el problema en cuestión lo primero que se debe hacer es plantear el hamiltoniano para la molécula de interés en este caso hidrógeno por ser un ejemplo

relativamente sencillo de resolver y fácil de entender.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

La aproximación crucial para resolver este problema es la clara suposición de que los núcleos son mucho mas pesados y lentos que los electrones de tal manera que los podemos modelar como partículas en reposo esto simplifica el hamiltoniano en gran medida y con esto podemos definir un hamiltoniano puramente electrónico sin incluir la interacción entre los núcleos esto es la aproximación BORN-OPPENHEIMER.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

Poco a poco se puede ver que el objetivo principal del método es el de separar la función de onda al igual que el operador hamiltoniano en dos funciones de onda independientes que describen el estado de la parte electrónica y el núcleo esto es lo que propone la aproximación de BORN-OPPENHEIMER, por lo tanto esta aproximación implica que podemos representar la evolución de este sistema con la ecuación de onda

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (3)$$

y así la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear estaría dada por

$$U = E_{\text{el}} + V_{\text{NN}} \quad (4)$$

A pesar de ser una suposición bastante fuerte la propuesta por la aproximación BORN-OPPENHEIMER los resultados obtenidos para estados fundamentales son considerados aceptables. Ahora principalmente se enfoca en la solución a la función de onda nuclear obtenida luego de la aproximación, se define de forma similar al hamiltoniano electrónico un operador puramente nuclear a este se le llama el hamiltoniano nuclear, este proyecto se limita a estudiar las moléculas diatómicas en las que se puede aplicar ciertos conocimientos previos para resolver el problema, dicho esto se puede expresar la evolución de este sistema de dos cuerpos con la ecuación de onda siguiente.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\beta} \nabla_\beta^2 + U(R) \right] \psi_{\text{N}} = E \psi_{\text{N}} \quad (5)$$

El problema de dos cuerpos considerado anteriormente se puede resolver si se plantea como dos problemas de un cuerpo separando una parte que corresponde a la traslación del conjunto y otra parte que describe el comportamiento relativo de uno de los cuerpos respecto al otro. Aparentemente el problema se complica ya que la función de onda inicial se ha separado en tres partes. La función de onda nuclear se separa así.

$$\psi_{\text{N}} = \psi_{\text{N,tras}} \psi_{\text{N,inte}} \quad (6)$$

con energía

$$E = E_{\text{tras}} + E_{\text{int}} \quad (7)$$

a este problema de dos cuerpos también se le conoce su solución, únicamente el hamiltoniano para la traslación del conjunto se escribe.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \psi_{\text{N,int}} = E_{\text{int}} \psi_{\text{N,int}} \quad (8)$$

Donde μ es la masa reducida del sistema.

La solución de la ecuación (8) también es conocida y depende de una parte radial y de las funciones armónicas esféricas.

$$\psi_{\text{N,int}} = P(R) Y_J^M(\theta_{\text{N}}, \phi_{\text{N}}) \quad (9)$$

En pocas palabras se ha desglosado un problema desconocido en múltiples problemas con solución conocida, en este trabajo solo es de interés resolver la parte radial $P(R)$ de la ecuación(9), para resolver el problema se seguirá una secuencia de procedimientos para resolver la función de onda nuclear traslacional, de la ya conocida solución del problema de fuerzas centrales para el átomo de hidrógeno, la función $P(R)$ se puede encontrar al resolver la ecuación de onda siguiente.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} F''(R) + \left[U(R) + \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \times F(R) = E_{\text{int}} F(R) \quad (10)$$

Donde se ha hecho el cambio de variable $F(R) = RP(R)$.

Para resolver esta ecuación de onda se siguen los siguientes pasos [1]:

1. Encontrar una solución para los valores propios de la función de onda electrónica para un valor fijo de la distancia internuclear
2. Agregar a cada valor encontrado en el paso anterior el potencial de interacción entre los núcleos para obtener la energía electrónica con su respectivo potencial internuclear U
3. Una vez conocidos múltiples valores de la energía U realizar una interpolación para encontrar $U(R)$
4. Finalmente utilizar métodos numéricos(NUMEROV) para resolver la ecuación de onda para la función nuclear traslacional

La solución para la parte electrónica puede encontrarse con métodos numéricos como por ejemplo el método LCAO[2], así la interrogante realmente es la ecuación de onda nuclear(5) del problema. Las energías conocidas con el método LCAO para la molécula de hidrógeno en función de la distancia internuclear son las siguientes

R	$1\Sigma_g^+$	$1\Sigma_u^+$	$3\Sigma_u^+$	$1\Sigma_g^+$
1.0	-09859	-0.0273	-0.2951	0.7052
1.5	-1.0972	-0.3970	-0.6810	0.0579
2.0	-1.0808	-0.5427	-0.8460	-0.2746
2.5	-1.0338	-0.5993	-0.9241	-0.4628
3.0	-0.9828	-0.6152	-0.9626	-0.5750
3.5	-0.9358	-0.6118	-0.9817	-0.6438
5.0	-0.8343	-0.5686	-0.9981	-0.7291
7.0	-0.7708	-0.5175	-0.9999	-0.7464

Tabla 1: Energía electrónica de la molécula de hidrógeno a distintas distancias internucleares en unidades atómicas. En la notación espectroscópica el superíndice derecho \pm indica la reflexión con respecto a un plano que contiene a los núcleos, el subíndice denota la paridad la letra "g" significa par y la letra "u" significa impar, el superíndice izquierda denota la multiplicidad del espín para ese nivel de energía [2].

Con los resultados de la tabla (1) se puede encontrar una función que represente el potencial $U(R)$ que aparece en la ecuación (10).

III. MÉTODO DE NUMEROV

El método de Numerov[4] es utilizado para resolver ecuaciones diferenciales de la forma

$$\frac{d^2}{dx^2} f(x) = a(x) f(x) \quad (11)$$

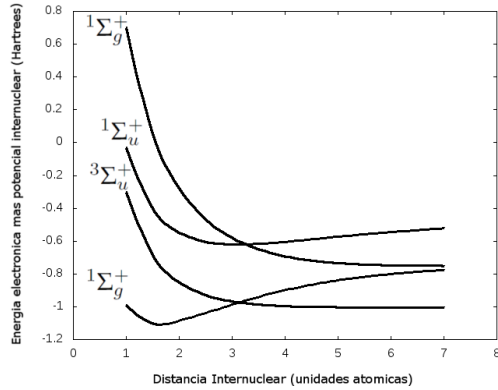


Figura 1: Energía electrónica mas su respectivo potencial internuclear en función de la distancia internuclear o separación entre los dos núcleos de Hidrógeno para las 4 posibles configuraciones electrónicas, $1\Sigma_g^+$ representa el estado fundamental, $1\Sigma_u^+$ es el primer singlete excitado, $3\Sigma_u^+$ es el estado triplete y $1\Sigma_g^+$ es un estado doblete

el método consiste en reescribir la ecuación diferencial en un sistema de ecuaciones es decir una matriz $n \times n$ en la que todos los términos corresponden a imágenes de las funciones f y a . Para lograr esto se debe escribir una expansión en series de TAYLOR en la variable dependiente de la ecuación diferencial en torno a un punto

$$f(x) = y(x_0) + (x - x_0)y'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2!}y''(x_0) + \frac{(x - x_0)^3}{3!}y'''(x_0) + \frac{(x - x_0)^4}{4!}y''''(x_0) \dots \quad (12)$$

ahora se define d como el tamaño del intervalo $d = x - x_0$ se puede decir que $x = x_0 + d$ y la expansión será.

$$f(x_0 + d) = y(x_0) + dy'(x_0) + \frac{d^2}{2!}y''(x_0) + \frac{d^3}{3!}y'''(x_0) + \frac{d^4}{4!}y''''(x_0) \dots \quad (13)$$

esta última permite expresar la función f evaluada a una distancia d del punto x_0 . De forma similar para la función f evaluada en un punto a la izquierda del punto x_0 como

$$f(x_0 - d) = y(x_0) - dy'(x_0) + \frac{d^2}{2!}y''(x_0) - \frac{d^3}{3!}y'''(x_0) + \frac{d^4}{4!}y''''(x_0) \dots \quad (14)$$

con las últimas dos ecuaciones se tiene expresada la función f en un intervalo discreto; el objetivo es construir una malla igualmente espaciada donde cada punto de la función se encuentra separado por una distancia d , para facilitar la deducción es conveniente cambiar la notación,

usando $f_{n+1} = f(x_n + d)$ para referirse al punto separado una distancia d a la derecha del n -ésimo punto de la malla, $f_{n-1} = f(x_n - d)$ se refiere al punto separado una distancia d a la izquierda del n -ésimo punto de la malla. Se Puede sumar ambas expresiones para eliminar todos los términos impares de la serie y con la nueva notación se escribe así.

$$f_{n+1} + f_{n-1} = 2y_n + d^2y_n'' + \frac{d^4}{12}y_n'''' \quad (15)$$

recordando de la ecuación diferencial original se puede ver que

$$f_n'' = a_n f_n \quad (16)$$

$$f_n'''' = \frac{d}{dx}(a_n f_n) \quad (17)$$

la última ecuación conviene desarrollarla como el cociente de diferencias de segundo orden, se sustituyen estos términos en la serie de TAYLOR y se despeja para f_{n+1} se tiene

$$f_{n+1} = \frac{f_{n-1}(12 - d^2 a_{n-1}) - 2f_n(5d^2 + a_n + 12)}{d^2 a_{n+1} - 12} \quad (18)$$

En este método es usual despreciar el termino de orden 6 en la expansión.

Para la ecuación de onda radial de una molécula diatómica la función $a(x)$ toma la forma de

$$a(x) = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(x)) - \frac{j(j+1)}{x^2} \quad (19)$$

ahora es un proceso tedioso pero es posible sustituyendo la ecuación anterior en y_{n+1} y luego en la ecuación de onda para $j = 0$ se puede deducir la expresión siguiente.

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\psi_{n-1} - 2\psi_n + \psi_{n+1}}{d^2} + \\ & + \frac{V_{n-1}\psi_{n-1} + 10V_n\psi_n + V_{n+1}\psi_{n+1}}{12} = \quad (20) \\ & = E \frac{\psi_{n-1} + 10\psi_n + \psi_{n+1}}{12} \end{aligned}$$

que se puede expresar como productos de matrices.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} A\psi + BV\psi = EB\psi \quad (21)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} B^{-1}A\psi + BV\psi = E\psi \quad (22)$$

como observación final para que este método sea mas eficaz se debe trabajar con variables adimensionales en su modelo original, ahora solo se debe encontrar los valores propios en la ecuación (22) para tener directamente los valores de energía que se buscan.

IV. RESULTADOS

En este problema se utilizará una malla formada por 572 puntos espaciados a 0.02 cada uno, es posible utilizar

n	Energía/ cm^{-1}		
	experimental	NUMEROV potencial aproximado	Potencial de Morse
0	2169.8	2170.1	2169.9
1	6319.7	6331.2	6320.0
2	10216.4	10257.2	10216.9
3	13860.0	13952.4	13860.7
4	17250.51	17420.4	17251.3
5	20387.86	20662.0	20388.9

Tabla 2: Energías para la molécula de hidrógeno, se muestran las energías en cm^{-1} calculadas con el método de NUMEROV, experimentales[1] y calculadas haciendo uso del potencial de MORSE[3]

una malla mas grande para aumentar la precisión pero esto a cambio de un mayor tiempo de computo, en la tabla 2 se muestran los valores propios obtenidos de la ecuación (22) en cm^{-1} .

Se observa la discrepancia entre los valores experimentales y los calculados con el método de NUMEROV a medida que se calculan niveles de energía mayores al fundamental, con una malla mas grande no se observan cambios en la exactitud de los cálculos así que el problema se debe a que la ecuación de onda se resuelve gracias a la expansión en series de TAYLOR donde se desprecian los termino de orden seis en adelante ya que se asume que la estabilidad de la función aproximada se encuentra en ese punto, esto no puede ser corregido considerando mas términos a la expansión ya que si no se desprecian estos términos la ecuación de onda no se podría resolver con este método, entre otras causas de estas diferencias entre valores experimentales y el método de NUMEROV se debe tomar en cuenta que se han despreciado las interacciones espín-órbita y la repulsión interelectrónica del Hamiltoniano para la molécula.

Sin duda el uso del potencial de MORSE para encontrar una solución analítica de este problema es la mejor opción sin embargo hay que tomar en cuenta que solo es aplicable para ecuaciones de onda de Moléculas diatómicas mientras el método de NUMEROV puede utilizarse para resolver cualquier ecuación diferencial de la forma mencionada en la ecuación (11).

V. CONCLUSIONES

Para concluir, se puede decir que el método reproduce resultados aceptables hasta cierto punto, en la tabla 2 se aprecia que el resultado numérico se aleja del valor experimental para niveles de energía cada vez mas altos, aun así esto demuestra la utilidad de los métodos numéricos en problemas de mecánica cuántica a pesar de no ser los más avanzados aún pueden ser aplicados en problemas complicados.

REFERENCIAS

- [1] IRA N., L. (2001). *Química Cuántica*. Prentice Hall. ISBN 8420530964.
- [2] MICHAEL J. S. DEWAR, J.K., *Lcao mo theory illustrated by its application to h_2* . En Journal of Chemical Education, Volumen 48 (1971) (8): 499.
- [3] PIELA, L. (2007). *Ideas of Quantum Chemistry*. Elsevier. ISBN 9780444522276.
- [4] PILLAI MOHANDAS, JOSHUA GOGGIO, T.G.W., *Matrix numerov method for solving schrödingers equation*. En American Journal of Physics, Volumen 80 (2012) (11): 1017–1019.