

Università degli Studi di Milano  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali  
Laurea Triennale in Fisica



Calcolo numerico  
di  
spettri atomici

RELATORE: Dr. Nicola Manini  
CORRELATORE: Prof. Giovanni Onida

Francesco Dalla Piazza  
MATRICOLA n° 630793  
A.A. 2003/2004



# Calcolo numerico di spettri atomici

Francesco Dalla Piazza  
matricola 630793

*Dipartimento di Fisica, Università di Milano,  
Via Celoria 16, 20133 Milano, Italia*

## Sommario

Questo lavoro si propone di calcolare numericamente gli autovalori e gli autovettori dell'equazione di Schrödinger radiale per un problema di tipo atomico a particella singola. A questo scopo abbiamo sviluppato un codice per integrare le equazioni differenziali con condizioni al contorno. Tramite trasformazioni analitiche standard abbiamo trasformato la più generale equazione di Schrödinger in un'equazione di tipo ipergeometrico confluyente, che abbiamo risolto attraverso un algoritmo basato sul metodo di Runge-Kutta.

Inizialmente abbiamo verificato l'efficienza del codice scritto per il potenziale coulombiano  $-\frac{1}{r}$ . Il metodo utilizzato ha mostrato eccellenti caratteristiche di rapidità ed accuratezza. Mostriamo poi lo spettro dell'energia per il caso di un potenziale tipico, come potrebbe risultare da un calcolo autoconsistente, ad esempio con il metodo di Hartree-Fock.

Relatore *Dr. Nicola Manini*  
Correlatore *Prof. Giovanni Onida*

# 1 Introduzione

Il calcolo di alcune proprietà atomiche della materia, quali posizioni degli spigoli di core, le corrispondenti funzioni d'onda ed integrali coulombiani e di scambio, è attualmente effettuato mediante antiquati, inefficienti ed essenzialmente illeggibili codici. Questi sono essenzialmente derivati da un codice scritto negli anni 60-70 da Cowan[1]. L'evoluzione delle tecniche di calcolo e della potenza dei computer rende sempre più urgente lo sviluppo di un codice leggero, trasparente, affidabile e facilmente modificabile per il calcolo degli spettri atomici. Le approssimazioni normalmente utilizzate in questi calcoli sono:

- il metodo variazionale di Hartree-Fock che permette di ricondurre il problema di  $N$  elettroni interagenti in campo centrale ad un problema autoconsistente di singolo elettrone; in taluni casi tale metodo può essere convenientemente sostituito dal metodo del funzionale densità (density functional theory, DFT), ad esempio nell'approssimazione di densità locale (local density approximation, LDA), o con correzioni dei gradienti;
- l'approssimazione sferica per la densità di carica, e quindi per il potenziale autoconsistente, pienamente giustificata per atomi a shell chiuse, consente di separare l'equazione di Schrödinger in radiale ed angolare.

Il primo mattone della costruzione di un programma di calcolo autoconsistente di spettri atomici è costituito da un efficiente algoritmo di risoluzione numerica dell'equazione di Schrödinger radiale per un potenziale qualunque a simmetria sferica. Tale è appunto l'obiettivo del presente lavoro.

## 2 Problema teorico

In tutta la trattazione utilizzeremo il sistema di unità di misura atomico in cui  $\hbar = m_e = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ : in questo sistema l'energia è misurata in unità di Hartree e la lunghezza in unità di raggi di Bohr  $a_0$ .

Nel sistema internazionale risulta:  $1 \text{ Ha} = \frac{e^2}{a_0} = 4.35975 \times 10^{-18} \text{ J}$  e  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \times 10^{-10} \text{ m}$ . Consideriamo un potenziale centrale  $U(r)$  e utilizziamo un sistema di coordinate polari. In questo modo riusciamo a separare la parte angolare dalla parte radiale dell'equazione di Schrödinger agli stati stazionari:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(x) \right] u(x) = E u(x) \quad (1)$$

Le soluzioni dell'equazione angolare sono comuni a tutti i problemi riguardanti una particella in un campo di forze a simmetria centrale. Esse si scrivono come armoniche sferiche  $Y_{lm}$ , dove il numero quantico  $l$  è un intero positivo che caratterizza il momento angolare orbitale. Siamo dunque interessati all'equazione radiale, che dipende fortemente dal potenziale a cui la particella è soggetta:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2 \left( E - U(r) - \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0 \quad (2)$$

Possiamo semplificare l'equazione (2) effettuando la sostituzione [2]:

$$R(r) = \frac{y(r)}{r} \quad (3)$$

ottenendo:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y(r) = E y(r) \quad (4)$$

La condizione di regolarità per  $R(r)$ :

$$\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 < \infty$$

implica che la  $y(r)$  per  $r \rightarrow 0$  si annulli almeno come  $r$  cioè:

$$y(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} O(r) \quad (5)$$

Il potenziale  $U(r)$  nell'origine deve potersi scrivere come  $U(r) = -\frac{g}{r} + U_1(r)$ , con  $g > 0$  costante, dove  $U_1(r)$  è inferiormente limitata e in un intorno di  $r = 0$  è rappresentabile in serie di potenze. L'equazione (4), in queste ipotesi, ha in  $r = 0$  una singolarità fuchsiana la cui equazione determinante:

$$a(a-1) - l(l+1) = 0 \quad (6)$$

ha radici  $l + 1$  e  $-l$ . Ciò implica l'esistenza di due soluzioni che per  $r \rightarrow 0$  hanno lo stesso andamento di  $r^{l+1}$  e  $r^{-l}$ , dove la prima soddisfa la condizione (5) mentre la seconda no e deve essere scartata. Questo comporta l'esistenza di una  $y(r)$ , determinata a meno di una costante moltiplicativa soddisfacente la richiesta (5). Se chiediamo anche che il potenziale  $U(r)$  all'infinito tenda a zero come è necessario nei problemi di fisica atomica, ciò implica, per  $E < 0$ , l'esistenza di una soluzione della forma:  $A(E)e^{-\sqrt{2|E|r}}$ . Ogni potenziale  $U(r)$  che in 0 e all'infinito si comporti come  $1/r$  certamente gode di queste proprietà. Poiché ogni potenziale efficace atomico che compare nell'equazione (4) ha in zero e all'infinito un andamento di tipo coulombiano, possiamo supporre che in queste due regioni dell'asse reale le autofunzioni cercate siano simili a quelle dell'atomo di idrogeno. Ponendo:

$$k = \sqrt{2|E|} \quad x = 2kr$$

l'equazione (4) diventa:

$$\frac{d^2y(x)}{dx^2} + \left[ -\frac{1}{4} - \frac{1}{2k^2} U\left(\frac{x}{2k}\right) - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] y(x) = 0 \quad (7)$$

Nel caso del potenziale  $U(r) = -Z/r$  il secondo termine dell'espressione tra le parentesi quadre si riduce a  $+\frac{Z}{kx}$ . Quest'ultima equazione presenta una singolarità fuchsiana in  $x = 0$  con radici  $l + 1$  e  $-l$ , dove solo la prima è accettabile, in quanto porta ad una soluzione che soddisfa la condizione (5). Presenta, inoltre, due soluzioni linearmente indipendenti che per  $x \rightarrow \infty$  si comportano come  $x^{-\frac{1}{k}}e^{\frac{1}{2}x}$  e  $x^{\frac{1}{k}}e^{-\frac{1}{2}x}$ , anche in questo caso l'unica che ha un interesse fisico è quella che presenta un comportamento asintotico del secondo tipo e che soddisfa la condizione (5). Queste considerazioni suggeriscono la sostituzione:

$$y_l(x) = x^{l+1}e^{-\frac{1}{2}x}v_l(x) \quad (8)$$

che trasforma la (7) in:

$$x \frac{d^2v_l}{dx^2} + (2l + 2 - x) \frac{dv_l}{dx} - \left[ l + 1 + \frac{x}{2k^2} U\left(\frac{x}{2k}\right) \right] v_l = 0 \quad (9)$$

che nel caso il potenziale sia quello coulombiano, è un caso particolare dell'equazione ipergeometrica confluyente:

$$xz'' + (c - x)z' - az = 0 \quad (10)$$

dove  $c = 2l+2$  intero positivo e  $a = l+1 - \frac{Z}{k}$ . La soluzione dell'equazione (9) (per il potenziale di Coulomb) è, tenuto conto di (5):

$$v_l = A\Phi\left(l+1 - \frac{Z}{k}; 2l+2; x\right) \quad (11)$$

si ottiene quindi:

$$y_l(x) = Ax^{l+1}e^{-\frac{1}{2}x}\Phi\left(l+1 - \frac{Z}{k}; 2l+2; x\right) \quad (12)$$

con

$$\Phi(a; c; x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)x^n}{c(c+1)\dots(c+n-1)n!} \quad (13)$$

Si trova che la (12) è un'autofunzione solo se

$$l+1 - \frac{Z}{k} = -n_r \quad (14)$$

con  $n_r = 0, 1, 2, \dots, n_r$  è il numero di nodi della funzione d'onda radiale. Introduciamo il numero quantico principale definito come

$$n = n_r + l + 1 \quad (15)$$

riscriviamo la soluzione in funzione di  $r$  e otteniamo:

$$y_l(r) = A(2k_n r)^{l+1}e^{-k_n r}\Phi(-n+l+1; 2l+2; 2k_n r) \quad (16)$$

Sostituendo le definizioni (14) e (15) nell'espressione di  $k = \frac{Z}{n}$  e risolvendo per  $E$ , troviamo la nota formula degli autovalori dell'energia per un atomo idrogenoide:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (17)$$

La (13) (funzione ipergeometrica confluyente) è strettamente legata ai polinomi di Laguerre dalla relazione:

$$L_p^q(x) = (-1)^q p! \binom{p}{q} \phi(-p+q; 1+q; x) \quad (18)$$

I polinomi di Laguerre [3] si possono ottenere mediante la formula ricorsiva:

$$L_p^q(x) = \sum_{s=0}^p (-1)^s \frac{[(p+q)!]^2}{(p-s)!(q+s)!s!} x^s \quad (19)$$

Possiamo dunque riscrivere la soluzione dell'equazione (7) utilizzando i polinomi di Laguerre:

$$y_l(r) = C_{nl}(2k_n r)^{l+1}e^{-k_n r}L_{n+l}^{2l+1}(2k_n r) \quad (20)$$

con  $C_{nl} = \sqrt{(2k_n)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}$ . Gli indici dei polinomi di Laguerre sono stati determinati da un confronto dell'equazione (16) con l'espressione dei polinomi di Laguerre in funzione della funzione ipergeometrica confluyente (18). Tenendo conto della sostituzione (3) ricaviamo l'espressione dell'autofunzione radiale, soluzione della (2):

$$R_{nl}(r) = C_{nl}(2k_n)^{l+1} r^l e^{-k_n r} L_{n+l}^{2l+1}(2k_n r) \quad (21)$$

Per rappresentare un potenziale generico di tipo atomico che tenga conto allo stesso tempo dell'attrazione del nucleo e della repulsione degli altri elettroni, utilizziamo la parametrizzazione:

$$U(r) = -\frac{1}{r} w(r) \quad (22)$$

con

$$w(r) = \frac{Z + r^2 [a_1 r + a_2 r^2 + \dots + a_n r^n + a_0(q+1)(e^{r/b_0} - 1)]}{1 + r^2 [b_1 r + b_2 r^2 + \dots + b_n r^n + a_0(e^{r/b_0} - 1)]} \quad (23)$$

dove  $Z$  indica la carica nucleare,  $q$  la carica dello ione e i coefficienti  $a_0, \dots, a_n, b_0, \dots, b_n$  permettono di interpolare un potenziale reale. Il termine  $r^2$  posto prima dei termini in parentesi quadre garantisce che il primo termine correttivo  $U_1(r)$  al potenziale coulombiano abbia, per  $r$  piccolo, l'andamento di  $r^2$ , come ci si aspetta da una distribuzione di carica sviluppabile in serie di potenze in  $r = 0$ , e che tenda ad una costante finita nell'origine. In particolare il termine  $b_0$  caratterizza la distanza, in unità di raggi di Bohr, alla quale la correzione dovuta all'esponenziale è significativa. Effettivamente questa funzione in un intorno di zero e per distanze molto grandi dall'origine si riduce al potenziale coulombiano, rispettivamente  $-\frac{Z}{r}$  e  $-\frac{q+1}{r}$ . Possiamo così imporre che la soluzione che stiamo cercando, soddisfi le medesime condizioni al contorno delle autofunzioni di un atomo idrogenoide.

### 3 Calcolo numerico

L'equazione (9) può essere integrata analiticamente nel caso in cui il potenziale sia di tipo coulombiano: le soluzioni sono i polinomi di Laguerre e la soluzione dell'equazione di Schrödinger sono le funzioni d'onda radiali dell'atomo a un elettrone date dall'equazione (21).

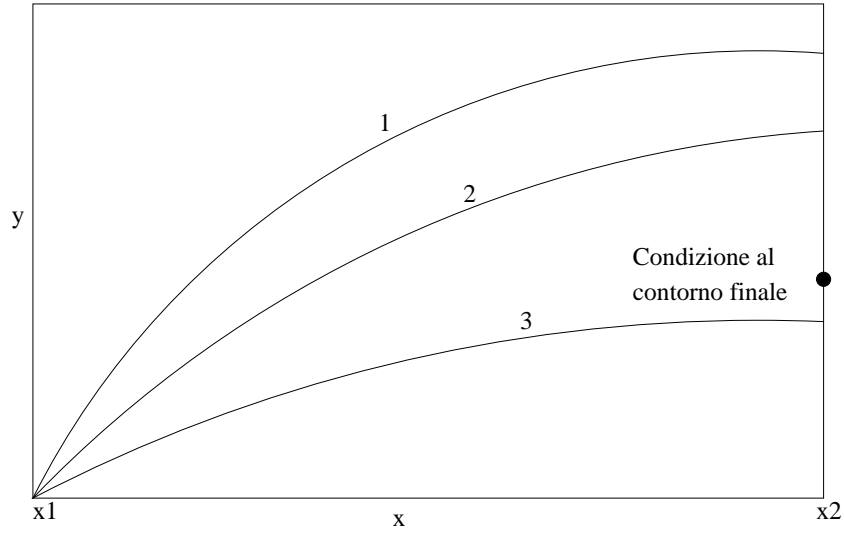


Figura 1: Schema del funzionamento di shooting: partendo da un valore iniziale arbitrario per l'autovalore, integrano numericamente le equazioni (24) dal punto iniziale  $x_1$  al punto finale  $x_2$ . La soluzione  $y(x_2)$  non soddisfa, in generale, la condizione al contorno in  $x_2$ , ma con opportuni riaggiustamenti successivi dell'autovalore e successive integrazioni è possibile imporre la condizione in  $x_2$ , determinando così l'autovalore.

Per un potenziale del tipo (22) cerchiamo le soluzioni numericamente. Matematicamente siamo di fronte ad un problema agli autovalori che coinvolge un'equazione differenziale lineare del secondo ordine. Poiché un'equazione differenziale di ordine  $r$  è riconducibile ad un sistema di  $r$  equazioni del primo ordine, possiamo riscrivere l'equazione (9) nella forma equivalente:

$$\begin{aligned}
 y_0'(x) &= y_1(x) \\
 y_1'(x) &= -\frac{2l+2-x}{x}y_1(x) + \frac{l+1+\frac{xy_2^2(x)}{2}U(x)}{x}y_0(x) \\
 y_2'(x) &= 0
 \end{aligned} \tag{24}$$

dove  $y_0(x) = v_l(x)$ ,  $y_1(x) = v_l'(x)$  e la terza equazione rappresenta l'indipendenza da  $x$  dell'autovalore  $k = -\frac{1}{y_2(x)}$ . Integriamo l'equazione con un algoritmo chiamato shooting, illustrato in figura 1.

Un generico problema con condizioni al contorno si presenta in questa forma: cercare la soluzione di un sistema di  $N$  equazioni differenziali del primo ordine che soddisfano  $n_1$  condizioni nel punto iniziale  $x_1$  e  $n_2 = N - n_1$  nel punto finale  $x_2$ . Le equazioni sono:

$$\frac{dy_i(x)}{dx} = g_i(x, y_0, y_1, \dots, y_{N-1}) \quad i = 0, 1, \dots, N-1 \tag{25}$$

Nel punto  $x_1$  la soluzione deve soddisfare:

$$B_{1j}(x_1, y_0, y_1, \dots, y_{N-1}) = 0 \quad j = 0, \dots, n_1 - 1 \quad (26)$$

mentre nel punto  $x_2$ :

$$B_{2k}(x_2, y_0, y_1, \dots, y_{N-1}) = 0 \quad k = 0, \dots, n_2 - 1 \quad (27)$$

Nel punto iniziale  $x_1$  devono essere assegnati  $N$  valori iniziali per le  $y_l$ , le quali sono, però, soggette solo a  $n_1$  condizioni. Ci sono quindi  $n_2 = N - n_1$  valori iniziali che possono essere assegnati “liberamente”. Possiamo immaginare che questi parametri liberi siano le componenti di un vettore  $\mathbf{V}$  appartenente ad uno spazio vettoriale di dimensione  $n_2$ . Assegnando “arbitrariamente” le componenti del vettore  $\mathbf{V}$  possiamo generare una particolare  $\mathbf{y}(x_1)$ . Siamo ora di fronte ad un problema di Cauchy con tutte le  $N$  condizioni iniziali specificate, che può essere integrato numericamente ad esempio con un algoritmo del tipo Runge-Kutta[4]: otteniamo così  $\mathbf{y}(x_2)$ . Definiamo, nel punto  $x_2$ , un vettore discrepanza  $\mathbf{F}$  che indica quanto differisce la soluzione trovata dalle  $n_2$  condizioni (27) al punto finale  $x_2$ . La scelta corretta delle componenti di  $\mathbf{V}$  sarà quella che annulla il vettore  $\mathbf{F}$ . A questo scopo utilizziamo il metodo di Newton modificato per renderlo globalmente convergente. Il nostro specifico problema ( $N = 3$ ) fornisce  $n_1 = 2$  condizioni nell’origine  $x_1 = 0$  e  $n_2 = 1$  condizioni all’infinito, che traduciamo come un punto  $x_2$  “molto lontano” da 0 se confrontato con le dimensioni caratteristiche del problema considerato (il raggio di Bohr). Questi tre vincoli consentono di determinare in maniera univoca la soluzione del problema, cioè l’autovalore  $k$ . Grazie alla nostra richiesta che il potenziale nell’origine si comporti come quello coulombiano, possiamo dare come valori in zero alla funzione e alla derivata prima quelli assunti dalla  $v_l$  contenuta nella funzione d’onda radiale di un atomo idrogenoide. Questi valori sono facilmente calcolabili conoscendo l’espressione analitica dei polinomi di Laguerre. Nel secondo estremo, invece, imponiamo che la funzione assuma un valore costante. Il valore preciso è irrilevante poiché, per potenziali che soddisfano le nostre richieste, l’esponenziale che compare nella (8) annullerà, per grandi  $x$ , la  $y(x)$ , soluzione dell’equazione (7). A questo punto per poter applicare l’algoritmo shooting bisogna generare il vettore  $\mathbf{V}$ : nel nostro caso esso ha dimensione 1 ( $n_2 = N - n_1 = 1$ ) e contiene un’ipotesi per l’autovalore (cioè il valore iniziale della funzione costante  $z_2(x)$ ). Ci aspettiamo che dopo qualche

iterazione di Newton l'algoritmo restituisca il valore esatto dell'autovalore. In seguito, variando la condizione iniziale, otteniamo l'intero spettro discreto dell'energia. Chiaramente nel caso in cui il potenziale fornito al calcolatore sia quello di Coulomb, ci aspettiamo di ritrovare lo spettro dell'energia di un atomo idrogenoide:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (28)$$

Gli algoritmi utilizzati per risolvere le equazioni differenziali e per risolvere il sistema lineare si basano su quelli proposti in [5]. In particolare abbiamo usato il metodo di Runge-Kutta di ordine cinque con controllo automatico del passo di integrazione e il metodo di Newton per la risoluzione dell'equazione (27) associata al problema agli autovalori con condizioni al contorno. Una volta trovato l'autovalore, il problema con condizioni al contorno si traduce in un problema di Cauchy con tutte le condizioni iniziali note. Abbiamo, quindi, utilizzato il metodo tradizionale di Runge-Kutta di ordine quattro per generare una serie di punti equidistanziati della  $v_l$ . I punti della funzione d'onda radiale sono stati, così, ottenuti mediante le sostituzioni (3) e (8). Tutti i calcoli sono stati eseguiti su un computer portatile con processore Pentium 4 2.4 GHz. Il compilatore utilizzato è g++ (GCC) 3.3.2.

## 4 Test: l'atomo d'idrogeno

Eseguiamo la prima verifica dell'algoritmo per il potenziale  $U(r) = -\frac{Z}{r}$  dell'atomo di idrogeno, di cui conosciamo la soluzione analitica. Possiamo così confrontare i risultati da noi trovati con quelli desunti dalla teoria e trarne le prime conclusioni nell'ottica di sostituire il potenziale coulombiano con uno realistico in un contesto di atomo a molti elettroni. Nell'espressione (23) di  $U(r)$  poniamo tutti i coefficienti  $a_0, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$  uguali a zero e consideriamo il caso  $Z = 1$ . Come prima cosa indaghiamo lo spettro dell'autovalore  $k$  dell'equazione (9). Effettivamente, a partire da praticamente qualsiasi condizione iniziale per  $k$ , il programma converge rapidamente ad uno degli autovalori  $k = \frac{Z}{n}$  attesi sulla base della teoria analitica. I valori delle autoenergie

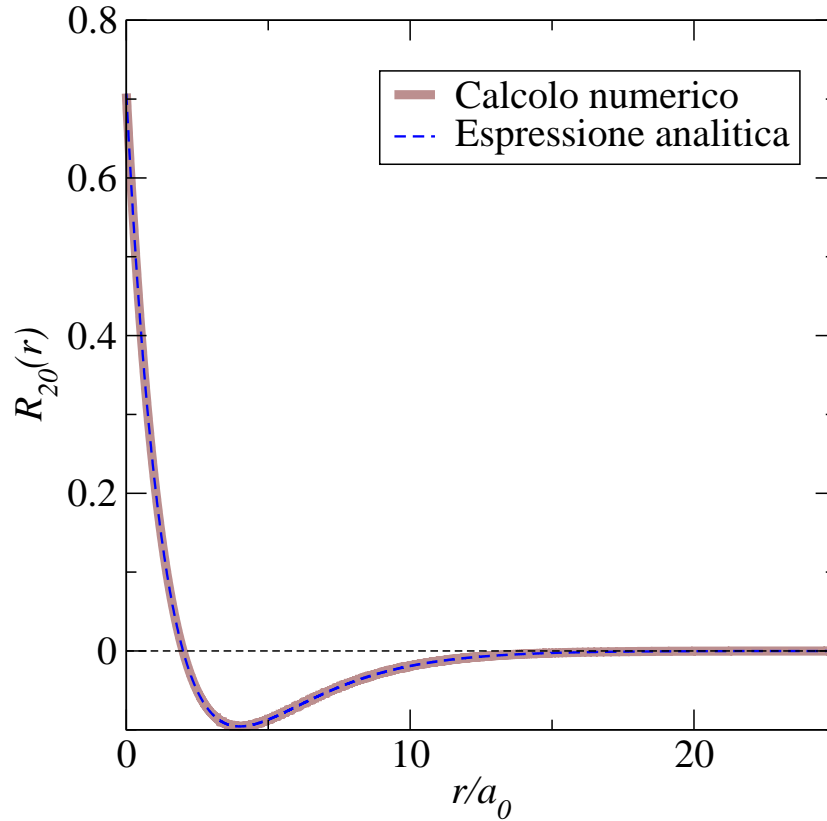


Figura 2: Confronto tra l'equazione analitica ed il risultato dell'integrazione numerica per la funzione d'onda radiale  $R_{20}(r)$ , per  $U(r) = -\frac{1}{r}$ .

corrispondenti  $E = \frac{k^2}{2}$  sono identitici a quelli previsti dal calcolo teorico entro una parte su  $10^{14}$  per  $n \leq 17$ .

Confrontiamo ora le autofunzioni che otteniamo dall'integrazione numerica con le note funzioni ricavate dalla soluzione analitica dell'equazione di Schrödinger. Anche in questo caso troviamo un ottimo accordo tra i due risultati. A titolo d'esempio riportiamo l'andamento di due autofunzioni radiali. Come primo caso, disegniamo la funzione relativa a  $n = 2$  e  $l = 3$ . In figura 2 sovrapponiamo l'espressione analitica (linea tratteggiata) dell'autofunzione radiale  $R_{20}(r)$  a quella ottenuta tramite l'integrazione numerica (linea continua spessa). Come si può vedere dal grafico abbiamo ottenuto un ottimo accordo ed effettivamente nell'intervallo riportato la discrepanza tra le due funzioni è al più di  $7.6 \cdot 10^{-14}$ . Proviamo, ora, l'algoritmo per un caso leggermente più complicato:  $n = 7$  e  $l = 3$ . In questo secondo caso ci aspettiamo una funzione con tre nodi ( $n - l - 1$ ) a differenza del primo esempio che ne presenta uno. Il risultato dell'integrazione numerica è mostrato

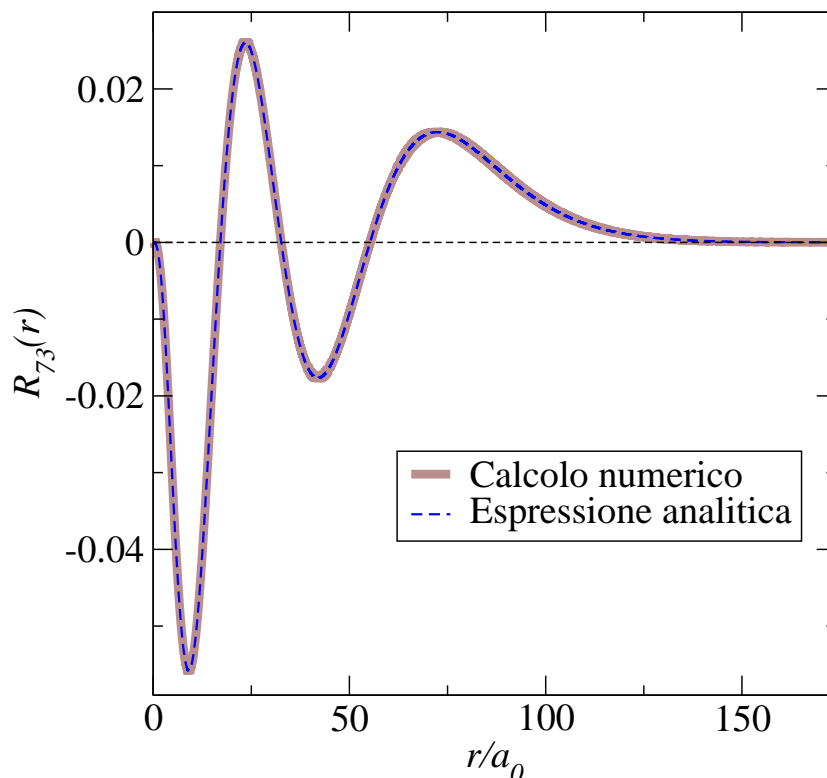


Figura 3: Confronto tra l'equazione analitica ed il risultato dell'integrazione numerica per la funzione d'onda radiale  $R_{73}(r)$ , per  $U(r) = -\frac{1}{r}$ .

in figura (3) a cui abbiamo sovrapposto, tratteggiato, il grafico dell'espressione analitica di  $R_{73}(r)$ . Anche in questo secondo caso l'accordo è buono e troviamo una discrepanza massima di  $5 \cdot 10^{-12}$ . In entrambi i casi le autofunzioni disegnate sono state normalizzate ad uno tramite un procedimento numerico di integrazione basato sul metodo dei trapezi.

Possiamo, dunque, essere soddisfatti dei risultati forniti dal metodo di calcolo utilizzato per il potenziale coulombiano  $U(r) = -\frac{1}{r}$ , anche perché tali risultati sono raggiunti in tempi estremamente brevi: qualche secondo al massimo su un Pentium 4 2.40 GHz.

## 5 Risultati

Possiamo ora sostituire al potenziale coulombiano  $-\frac{1}{r}$  il potenziale  $U(r)$  dell'equazione (22): dove, come già detto,  $Z$  indica la carica nucleare e  $q$  la carica dello ione. Nella forma generale (23) effettuiamo la scelta

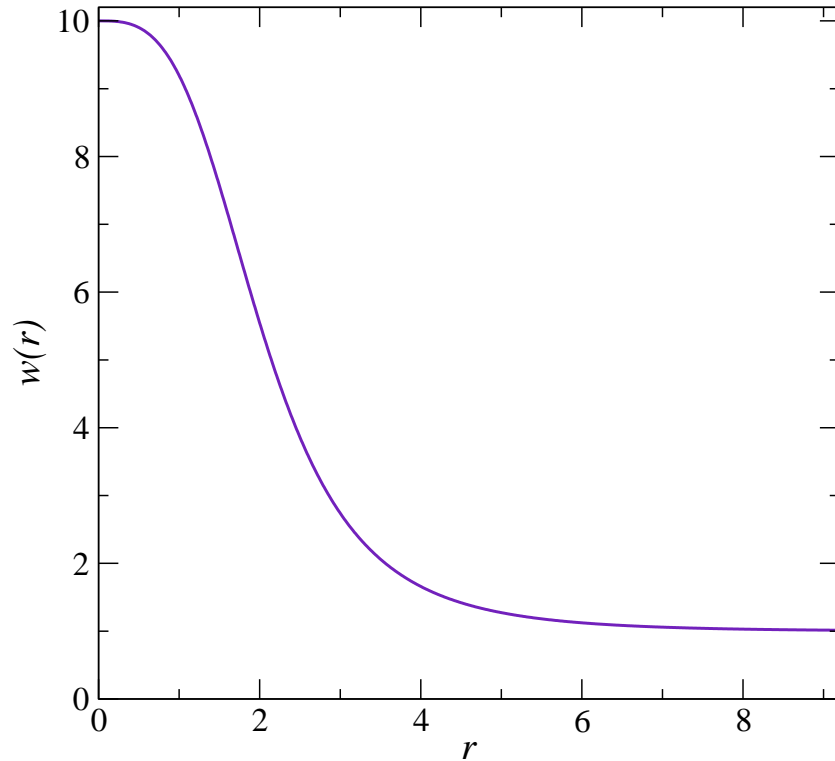


Figura 4: Andamento del termine correttivo per il potenziale coulombiano

minimale  $a_0 = 0.2$ ,  $b_0 = 2.5$ ,  $a_i = 0$  e  $b_i = 0$  per  $i > 0$  e  $Z = 10$  e  $q = 0$ . Mostriamo in figura 4 l'andamento del termine correttivo al potenziale coulombiano che compare nell'equazione (22): notiamo come per valori di  $r$  estremamente piccoli, questo fattore sia praticamente costante rendendo  $U(r) \simeq -\frac{Z}{r}$ , mentre al crescere di  $r$  converga rapidamente ad uno.

Cerchiamo ora gli autovalori dell'energia per gli stati  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  ( $l \leq 3$ ): per tutti questi stati ci aspettiamo di trovare, al variare delle condizioni iniziali, uno spettro discreto per  $E$ , i cui valori si addensano in zero. Riportiamo di seguito i valori dell'energia per  $n \leq 3$ :

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$n = 1$	-49.9773478189		
$n = 2$	-12.1736590224	-12.2679095501	
$n = 3$	-4.29246523626	-4.43220437796	-4.72930041155

Lo spettro a linee di figura 5 rappresenta alcuni autostati calcolati. Si noti la dipendenza da  $l$  dell'energia.

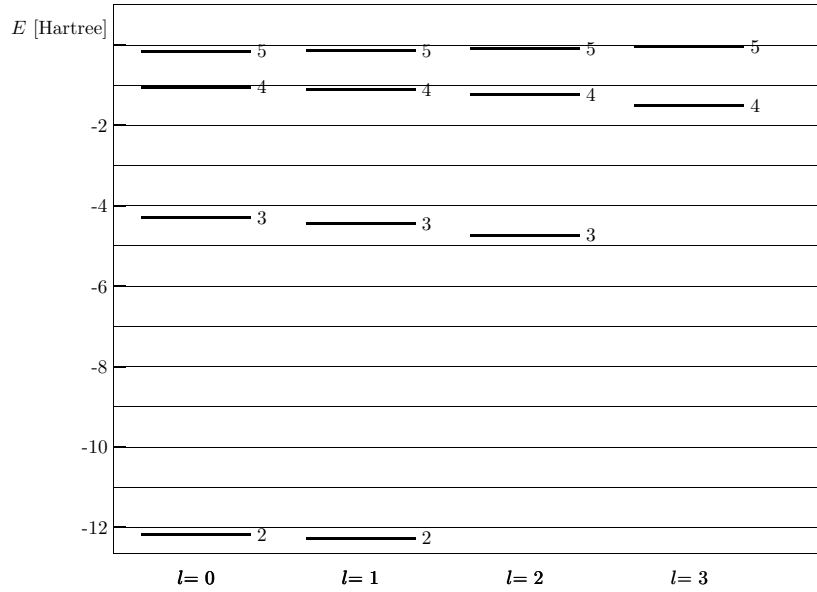


Figura 5: Autoenergie dei primi stati  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ed  $f$  del potenziale di tipo atomico  $U(r)$  definito nel testo. Il valore dell'energia dello stato fondamentale  $1s$  (fuori scala) è  $E_{1s} = -49.9773478189$

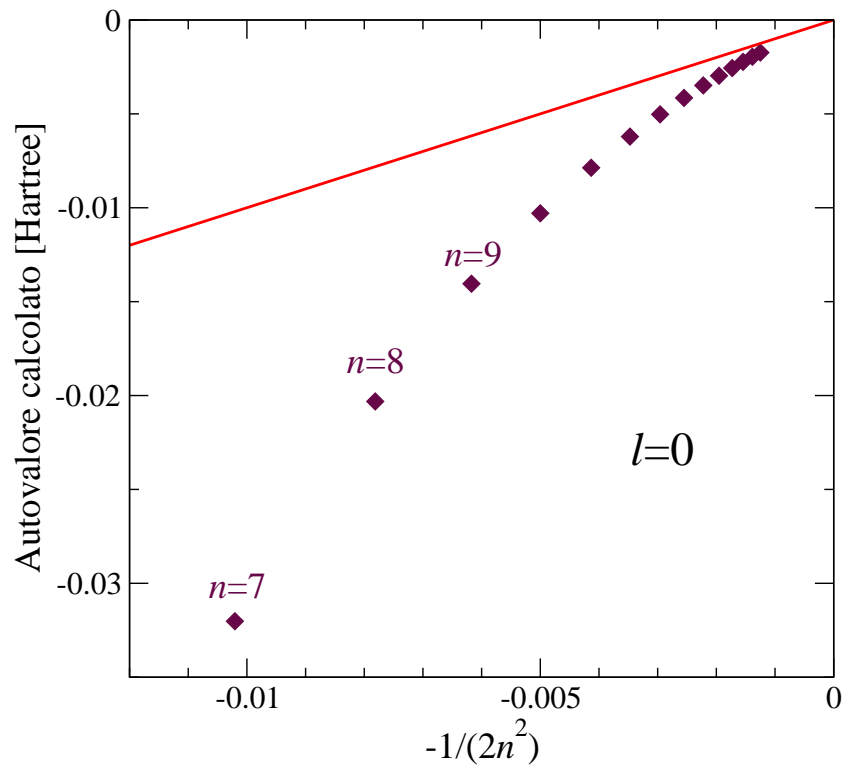


Figura 6: Le energie degli stati  $s$  del potenziale di tipo atomico definito nel testo, confrontate con l'energia di Rydberg  $-\frac{1}{2n^2}$  a corrispondente numero quantico principale  $n$ . La retta di pendenza 1 indica la coincidenza con il valore teorico esatto, da attendersi per gli stati di Rydberg fortemente eccitati.

Per  $n$  molto grande e  $l = 0$  ci aspettiamo che gli autovalori dell'energia, derivanti dal potenziale (22), si avvicinino a quelli del potenziale  $U(r) = -\frac{1}{r}$ : per funzioni d'onda radiali corrispondenti ad un elevato  $n$ , infatti, il valor medio di  $r$  tende ad allontanarsi dall'origine e quindi la particella è soggetta ad un potenziale decisamente simile a  $U(r) = -\frac{1}{r}$ . Questi stati in cui un elettrone è stato eccitato ad un livello corrispondente ad un grande  $n$ , sono chiamati stati di Rydberg. Queste considerazioni sono illustrate in figura 6 in cui riportiamo le energie calcolate in funzione di  $-\frac{1}{2n^2}$ , dove  $n$  indica il numero dell'autovalore trovato. È stata anche disegnata la diagonale del primo-terzo quadrante: se gli autovalori trovati fossero esattamente quelli dati dall'equazione (28), con  $Z = 1$ , tutti i punti si posizionerebbero sulla diagonale. Effettivamente per grande  $n$  gli autostati si avvicinano alla diagonale. Naturalmente, invece, le energie relative a stati a piccolo  $n$  si avvicinano molto più a  $-\frac{Z^2}{2n^2}$ , visto che le relative funzioni d'onda si posizionano in una regione dove agisce quasi interamente la carica nucleare non schermata. Ciò è particolarmente evidente per lo stato  $1s$ , la cui energia (tabulata) si avvicina molto a  $-\frac{Z^2}{2}$ .

## 6 Conclusioni

Nel presente elaborato abbiamo risolto l'equazione di Schrödinger nel contesto del problema agli autovalori per un potenziale a simmetria centrale. Con l'obiettivo di trovare gli autovalori dell'energia per un problema di fisica atomica abbiamo richiesto che il potenziale  $U(r)$  soddisfacesse ad alcune condizioni di regolarità. Seguendo lo schema della trattazione analitica, svolta per l'atomo di idrogeno abbiamo generalizzato il caso del potenziale coulombiano a quello di un potenziale che parametrizzasse l'interazione di un elettrone con il nucleo e gli altri elettroni in un atomo (in campo medio). Per poter trattare numericamente questo problema abbiamo scritto un programma che risolvesse un sistema di equazioni differenziali con condizioni al contorno. La verifica dell'algoritmo prodotto è stata effettuata per l'atomo di idrogeno: in questo contesto abbiamo trovato un ottimo accordo con i risultati della trattazione analitica. Abbiamo poi inserito il potenziale con termini correttivi a quello coulombiano e abbiamo cercato gli autovalori

dell'energia per gli stati  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , trovando uno spettro discreto con una dipendenza dell'energia anche dal numero quantico  $l$ . Abbiamo osservato che, al crescere di  $n$ , come atteso, i livelli energetici si avvicinano a quelli del potenziale coulombiano con  $Z = 1$ . Il programma scritto è risultato particolarmente rapido nel calcolo degli autovalori: ciò indica la rapidità di convergenza sia dell'algoritmo che traduce il metodo di Runge-Kutta, ma anche di quello che implementa il metodo di Newton per la risoluzione dei sistemi di equazioni algebriche. Per quanto riguarda le autofunzioni non siamo riusciti a riportarne il grafico per apparenti problemi di instabilità dell'algoritmo a distanze inferiori al centesimo del raggio di Bohr dall'origine, forse dovuti a difficoltà nell'applicazione della condizione al contorno (26).

## Riferimenti bibliografici

- [1] Robert D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, Berkley and Los Angeles, California, 1981.
- [2] P. Caldirola, R. Cirelli, G. M. Prosperi. *Introduzione alla Fisica Teorica*. UTET, 1982.
- [3] Albert Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1961.
- [4] Giovanni Naldi, Lorenzo Pareschi, Giovanni Russo. *Introduzione al CALCOLO SCIENTIFICO metodi e applicazioni con Matlab*. McGraw-Hill.
- [5] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery. *NUMERICAL RECIPIES in C++*. *The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2002.

# Indice

1	Introduzione	4
2	Problema teorico	4
3	Calcolo numerico	8
4	Test: l'atomo d'idrogeno	11
5	Risultati	13
6	Conclusioni	16
	Bibliografia	18