



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Facultat de Matemàtiques

Treball final de grau

GRAU DE MATEMÀTIQUES

ANÀLISI I VISUALITZACIÓ INTERACTIVA D'ORBITALS DE L'ÀTOM D'HIDROGEN

Autor: Marc Roig Gràcia

Director: Dr. Antoni Benseny Ardiaca

Realitzat a: Departament de Matemàtica Aplicada
i Anàlisi

Barcelona, 27 de juny de 2016

Abstract

Atomic orbitals and their representation are well known among the scientific community, and yet they hide certain complications that have not been taken into account properly. This work pretends to define atomic orbitals as electronic equidensity surfaces and to compute an interactive visualization which should show the different shapes of each orbital by using proper sections. It will be necessary to obtain and make a detailed analysis of the hydrogen atom eigenfunctions for each principal quantic number triplet n , l and m . Density functions and their derivatives will have to be calculated with Legendre and Laguerre associated polynomials recurrence formulas. A different study of the characteristics of all the parts of equation will provide information about the orbital critical points, which will be the basis of the visual computational method to minimize the calculations and obtain an efficient and fast programming result.

Resum

Els orbitals atòmics i la seva representació són ben coneguts per la majoria, però amaguen certes complicacions que segurament no tothom s'ha plantejat. En aquest treball s'intenta definir acuradament els orbitals com a superfícies de densitat electrònica constant i programar la seva visualització interactiva que vagi mostrant capes de cada orbital usant seccions adequades. Per fer-ho, serà necessari obtenir i analitzar a fons les funcions pròpies de l'àtom d'hidrogen per a cada triplet de nombres quàntics n , l i m . Caldrà calcular les funcions de densitat i les seves derivades usant recurrències dels polinomis associats de Legendre i de Laguerre. Un estudi diferent de les característiques de totes les parts de l'equació proporcionarà informació sobre les posicions dels extrems de l'orbital, fet en el qual es basarà el mètode de representació per minimitzar els càlculs i obtenir l'orbital final d'una manera computacionalment ràpida i eficaç.

Agraïments

Vull agrair en primer terme al tutor responsable d'aquest treball, el Dr. Antoni Benseny, per creure en el potencial d'un estudi mai realitzat i la gran habilitat que posseeix per resoldre problemes, però sobretot per la passió i dedicació amb que ha treballat en tot moment per fer d'aquest treball una realitat. El programa que permet la visualització interactiva de la feina feta porta en gran mesura la seva signatura, així que també cal reconèixer el seu impecable paper en aquest aspecte.

En segon lloc fer una menció especial als físics Dra. Anna Vilà i Alberto Gómez pel seu suport físic i químic al llarg del desenvolupament del projecte. I per últim un agraïment diferent a tota la gent que m'envolta de manera propera i que ha aconseguit aguantar-me i recolzar-me en els moments complicats.

Índex

1	Introducció	1
2	Resolució de l'àtom d'hidrogen	2
2.1	L'equació d'Schrödinger	2
2.2	L'equació d'Schrödinger en coordenades esfèriques	3
2.3	Equació radial	4
2.4	Equació angular	5
3	Definicions i recurrències necessàries	8
3.1	Polinomis associats de Laguerre	8
3.2	Funcions associades de Legendre	9
4	Representació d'orbitals en l'àtom d'hidrogen	13
4.1	Notació i característiques del mètode escollit	14
4.2	Informació angular	16
4.2.1	Cons nodals	16
4.2.2	Cons modals	19
4.3	Informació radial	23
4.3.1	Esferes nodals	24
4.3.2	Esferes modals	25
4.3.3	Densitat dels màxims	29
4.4	Orbitals S	29
4.4.1	Esferes nodals	30
4.4.2	Esferes modals	30
5	Implementació del mètode al simulador d'orbitals	32
5.1	Càlculs en el programa	32
5.2	Visualització orbital interactiva	35
6	Conclusions	42

1 Introducció

El projecte

L'evolució de la mecànica al llarg de la història sempre ha mostrat una correlació alta amb l'avenç en el coneixement de l'àtom i les seves propietats. La història de l'orbital obliga però a mirar molt més enrere abans de l'aparició de la mecànica quàntica, quan Joseph John Thomson va descobrir la existència dels electrons l'any 1897.

Aquest nou concepte va obrir les portes a tot tipus d'investigacions per poder explicar l'estructura interna del que fins aleshores se suposaven les construccions més petites de la natura, els àtoms. Una pluja de models atòmics va començar a caure des del 1904 (model *plum pudding* del mateix Thomson) fins al definitiu model de Bohr l'any 1913. En aquest últim, Bohr proposà un àtom on el nucli amb la càrrega positiva era situat al centre, i els electrons hi orbitaven al voltant amb períodes clàssics, aquests però només tenien permesos una quantitat discreta de valors de moment angular quantitzat en unitats de $h/2\pi$ (usant el descobriment de l'efecte fotoelèctric d'Einstein). La constant només permet un nombre discret de valors d'energia per als electrons.

Aquest fou un fet important per a l'inici del desenvolupament de la mecànica quàntica, en el qual de Broglie i Schrödinger entre d'altres prenen un paper important. I aquest també és el punt de sortida de l'estudi que es presenta, a partir d'aquí cal una explicació més detallada i matemàtica de tot el desenvolupament quàntic de l'àtom d'hidrogen que es resoldrà i s'estudiarà a fons en aquest document.

Estructura de la memòria

El treball es divideix clarament en tres parts molt diferenciades, una primera on es fa una introducció en l'àtom d'hidrogen, resolent la corresponent equació d'Schrödinger i trobant les seves funcions d'ona pròpies associades (secció 2 del treball). Una segona part que realitzarà tot el desenvolupament matemàtic del mètode de representació d'orbitals presentat, estudiant detalladament les característiques de les funcions que hi intervenen (seccions 3 i 4). La part final de l'estudi se centra en l'explicació de l'implementació del mètode en el programa informàtic creat per a la visualització interactiva dels diferents orbitals associats a l'àtom d'hidrogen, i posteriorment es conclou amb una petita mostra dels seus resultats (secció 5).

2 Resolució de l'àtom d'hidrogen

És necessari veure a grans trets com obtenim les funcions d'ona que posteriorment seran protagonistes en aquest treball, per això cal fer una petita recerca sobre l'estudi de l'àtom més senzill possible, la combinació d'un protó i un neutró amb un electró orbitant al seu voltant. Cal començar en el punt on la mecànica quàntica entre en escena, és a dir coneixent l'expressió diferencial que regeix la dinàmica de l'electró, l'equació d'Schrödinger.

2.1 L'equació d'Schrödinger

Històricament, seguint els passos de la introducció, cal situar-se a principis del segle XX, anys en els quals la teoria de la mecànica quàntica prenia forma i agafava força en la comunitat física de l'època. Amb tota la feina feta per Thomson i Bohr present, l'any 1923 Louis-Victor de Broglie va proposar generalitzar el principi de dualitat ona-partícula a totes les partícules conegudes, no només a la llum, associant així una freqüència ν i una longitud d'ona λ a cada partícula amb energia E i quantitat de moviment p .

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = h/\lambda \end{cases}$$

Això provocà que Erwin Schrödinger intentés derivar una equació per a aquesta que jugués un paper semblant a la segona llei de Newton en la mecànica clàssica. Finalment aquesta proposta es veu reflectida en l'actualitat en el cinquè postulat de la mecànica quàntica:

POSTULAT V . L'evolució temporal d'un sistema ve donada per l'equació d'Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle.$$

$H(t)$ és un observable anomenat hamiltonià del sistema i $|\Psi(t)\rangle$ és un element de l'espai complex de Hilbert (generalització d'un espai euclidià a dimensió arbitrària), usant la notació bra-ket introduïda per Paul Dirac, que per més informació pot ser consultat [2]. Les probabilitats de tots els resultats de totes les mesures possibles d'un sistema es poden obtenir a partir d'aquest element.

Aquesta equació explicitada en el postulat és l'anomenada equació d'Schrödinger depenent del temps.

En el cas interessa el problema en tres dimensions de l'estudi d'una partícula no-relativista sotmesa a un potencial $V(\vec{r})$. Així doncs, l'equació quedaria:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t)$$

Al llarg del treball presentat només es consideren estats estacionaris, per tant caldrà trobar solucions que també ho siguin. Es treballarà doncs per resoldre l'equació d'Schrödinger independent del temps, per a un potencial $V(\vec{r})$ invariant respecte a t .

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Per obtenir les funcions que seran estudiades al llarg del treball, l'Eq. (2.1) ha de ser resolta per al cas de l'àtom d'hidrogen. Es possible suposar amb molt bona aproximació un potencial central que, en aquest àtom, $V(\vec{r})$ depèn només del mòdul del vector $\vec{r}$. Això permetrà poder estudiar el problema en coordenades esfèriques, on el moment angular jugarà un paper molt important.

2.2 L'equació d'Schrödinger en coordenades esfèriques

L'objectiu és resoldre l'Eq. (2.1) mitjançant el mètode de separació de variables. Per fer-ho, cal escriure l'hamiltonià $H \equiv T + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$ en coordenades esfèriques, és a dir, es necessita l'operador ∇^2 en la nova base. Per això serà necessari usar l'operador moment angular. En aquest treball però no s'entrarà en els detalls no vinculants de com fer-ho que, si el lector desitja conèixer, pot consultar en qualsevol llibre de mecànica quàntica com, per exemple, en la referència [2] de la bibliografia. Per començar la resolució es combinen les tres expressions següents:

$$\begin{cases} \nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\ H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \\ L^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \end{cases}$$

per obtenir l'Eq. (2.2) resoluble mitjançant el mètode de separació entre variables angulars i radial

$$\left[-\hbar^2\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{r^2}\right]\Psi(r, \theta, \varphi) = 2m[E - V(r)]\Psi(r, \theta, \varphi). \quad (2.2)$$

Com a conseqüència, es pot separar una possible funció solució $\Psi(r, \theta, \varphi)$, adoptant la forma

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi).$$

Utilitzant el mètode, agafant la constant de separació $l(l+1)\hbar^2$ i fent alguns canvis resulta el sistema de dues equacions diferencials a solucionar següent:

$$L^2Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2Y(\theta, \varphi), \quad (2.3)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]R(r) = ER(r). \quad (2.4)$$

El problema s'ha transformat doncs a solucionar dues equacions de valors propis. Es començarà solucionant l'Eq. (2.4) ja que la part angular comporta resultats més interessants en els quals val la pena parar atenció.

2.3 Equació radial

Abans de començar a cercar la solució de l'Eq. (2.4) és necessari treballar amb un potencial realista per aquest problema. L'àtom d'hidrogen consta d'un nucli molt massiu format per un protó i un neutró, i un electró que orbita al voltant d'aquests. En termes de càrrega, consta d'una càrrega central $+e$ i un electró de càrrega $-e$, és a dir, la interacció dominant entre ambdues partícules ve donada pel ja conegut potencial de Coulomb

$$V(r) = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}.$$

S'encara el problema estudiant el moviment relatiu de les partícules, ja que el potencial només depèn de la distància entre elles. Així se separa com si el centre de masses es moguéssim com una partícula lliure i, d'altra banda, es considera una partícula de massa reduïda sotmesa al potencial $V(r)$. Aplicant el mètode explicat a l'equació l'Eq. (2.4) i tenint en compte que $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2(rR(r))}{dr^2}$, resulta

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2(rR(r))}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] rR = ErR(r) \quad (2.5)$$

Cal aplicar el canvi en la solució de l'equació, $u_l(r) = rR_l(r)$, i desenvolupar el resultat per obtenir finalment

$$\frac{d^2 u_l(r)}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (2.6)$$

Per a aquest estudi, tan sols es tindran en compte els estats propis amb $E < 0$ ja que són els que quantitzen l'energia i interessen per al problema discutit. Per a $E > 0$, l'espectre és continu i no hi ha quantització, tot i així els estats corresponents no lligats són importants per a l'anàlisi d'altres conceptes físics.

A continuació cal resoldre l'Eq. (2.5), i per fer-ho són necessaris els canvis de variable següents:

$$\sigma = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} r, \quad n = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}.$$

Aplicant-los, l'Eq (2.5) es transforma en

$$\frac{d^2 \bar{u}_l(\sigma)}{d\sigma^2} + \left[\frac{n}{\sigma} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\sigma^2} \right] \bar{u}_l(\sigma) = 0 \quad (2.7)$$

on $\bar{u}_l(\sigma) = u_l(r)$. Es pot comprovar ara que el comportament d'aquesta equació en els límits és respectivament

$$\begin{aligned}\sigma \rightarrow 0 &\implies \bar{u}_l(\sigma) \sim \sigma^{l+1} \\ \sigma \rightarrow \infty &\implies \bar{u}_l(\sigma) \sim e^{-\frac{\sigma}{2}}.\end{aligned}$$

El comportament a l'infinit és fàcilment comprobable, però, per fer-ho a l'origen, cal expandir la solució $\bar{u}_l(\sigma)$ com a sèrie de Frobenius i comprovar quina de les solucions obtingudes és físicament acceptable.

Vist el comportament en els límits, és plausible extreure aquests termes de la solució, i escriure-la de la manera següent:

$$\bar{u}_l(\sigma) = \sigma^{l+1} e^{-\frac{\sigma}{2}} v_l(\sigma).$$

Substituint l'expressió de $\bar{u}_l(\sigma)$ a l'Eq. (2.7), l'equació final a resoldre resulta

$$\sigma v_l''(\sigma) + (2l + 2 - \sigma) v_l'(\sigma) - (l + 1 - n) v_l(\sigma) = 0. \quad (2.8)$$

Aquesta expressió és coneguda i s'anomena equació associada de Laguerre

$$xy''(x) + (i + 1 - x) y'(x) + jy(x) = 0 \quad (2.9)$$

amb $i = 2l + 1$ i $j = n - (l + 1)$ per al cas de l'hidrogen, on el paper de x el farà la variable σ ja definida.

Les solucions físicament acceptables de l'Eq. (2.9) són els polinomis associats de Laguerre $L_j^i(\sigma)$, que en apartats posteriors seran estudiats i calculats amb exactitud. Així doncs, desfent tots els canvis fets fins al moment, resulta la solució final

$$R_{nl}(r) = N e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right) \quad (2.10)$$

essent N_{nl} la constant de normalització i $a = \frac{h^2(4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$, el radi de Bohr. Amb aquest valor d' a i el de E , es pot comprovar que $\sigma = \frac{2r}{na}$.

2.4 Equació angular

El segon punt a estudiar és l'Eq. (2.3), que resulta també resoluble pel mètode de separació de variables. Com en el cas anterior, es planteja la solució separada $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$, però cal anar en compte i usar l'expressió de L^2 en coordenades angulars. Dividint, a banda i banda, l'Eq. (2.3) per a la solució proposada obtenim l'equació

$$-\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = l(l+1) \quad (2.11)$$

que, com ja s'ha comentat, es pot resoldre per separació de variables. Aplicant el mètode, se separa l'Eq. (2.11) en dues noves expressions agafant, per conveniència, el valor de la constant de separació com m^2 .

$$m^2 = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}, \quad (2.12)$$

$$m^2 = \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + l(l+1) \Theta \right]. \quad (2.13)$$

L'Eq. (2.12) és fàcilment solucionable, i la seva solució adopta la forma d'una exponencial imaginària

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$$

on una possible constant s'afegirà més endavant. Imposant que la funció ha de ser univaluada, és a dir, que $\Phi_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi + 2\pi)$, resulta que m ha de ser un enter.

La solució de l'Eq. (2.13) no és tan trivial però un canvi de variable proporcionarà una solució molt ràpida

$$\begin{cases} w = \cos \theta \\ \frac{d}{dw} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \\ P_{lm}(w) = \Theta_{lm}(\theta). \end{cases}$$

Usant aquestes noves variables a l'Eq. (2.13), s'obté l'Eq. (2.14) que correspon a l'equació diferencial associada de Legendre,

$$\left[(1-w^2) \frac{d^2}{dw^2} - 2w \frac{d}{dw} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-w^2} \right] P_{lm}(w) = 0 \quad (2.14)$$

i les seves solucions, les funcions associades de Legendre $P_{lm}(w)$, es calcularan explícitament en seccions posteriors. Cal dir que hi ha $(2l+1)$ valors de m que donen solucions físicament acceptables, que són $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Desfent canvis s'arriba a la solució

$$\Theta_{lm}(\theta) = P_{lm}(\cos \theta)$$

on falta afegir la constant de normalització corresponent. Combinant les dues parts prèviament separades i afegint la corresponent constant, la solució final de l'equació angular està explicitada en la següent expressió

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (2.15)$$

Aquestes funcions són els harmònics esfèrics i cobren una importància crucial en l'estudi realitzat, ja que seran les encarregades de donar forma i simetries a les distribucions de probabilitat donades per la funció d'ona. És a dir, dotaran de forma als corresponents orbitals.

Recopilant tota la informació fins al moment, és possible escriure les funcions d'ona solució de l'equació d'Schrödinger corresponent a l'àtom d'hidrogen en la forma

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{nl} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.16)$$

on N_{nl} és la constant de normalització que engloba totes les ignorades fins ara. Imposant $\int |\Psi^2(\vec{r})| d\vec{r} = 1$, es pot veure que

$$N_{nl} = \left[\left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)} \right]^{1/2}.$$

3 Definicions i recurrències necessàries

3.1 Polinomis associats de Laguerre

Aquests polinomis s'obtenen al solucionar l'equació diferencial associada de Laguerre

$$xy''(x) + (i + 1 - x)y'(x) + jy(x) = 0$$

La manera de trobar-los, però, pot ser diversa. A continuació es mostren alguns exemples èr fer-ho:

- Poden ser escrits amb l'anomenada fórmula de Rodrigues:

$$L_j^i(x) = \frac{e^x x^{-i}}{j!} \frac{d^j}{dx^j} (e^{-x} x^{i+j}).$$

- Poden definir-se també a partir de les derivades dels polinomis de Laguerre (solucions de l'equació de Laguerre):

$$L_j^i(x) = (-1)^i \frac{d^i}{dx^i} [L_{j+i}(x)] = \frac{1}{j!} \frac{d^i}{dx^i} L_j(x) = \frac{1}{j!} \frac{d^i}{dx^i} \left(e^x \frac{d^j}{dx^j} (x^j e^{-x}) \right).$$

La seva expressió polinòmica general es pot escriure com a sumatori,

$$L_j^i(x) = \sum_{m=0}^j (-1)^k \frac{(j+i)!}{i! (j-m)! (i+m)!} x^m$$

que particularment no interessa gaire en aquest estudi. Si el lector desitja més detalls sobre aquestes formes pot consultar la referència de la bibliografia [3].

En aquest treball seran calculats per recurrència, usant les tres relacions següents:

$$\begin{cases} L_0^\alpha(\sigma) = 1 \\ L_1^\alpha(\sigma) = 1 + \alpha - \sigma \\ L_{\beta+1}^\alpha(\sigma) = \frac{1}{\beta+1} [(2\beta+1+\alpha-\sigma) L_\beta^\alpha(\sigma) - (\beta+\alpha) L_{\beta-1}^\alpha(\sigma)] \end{cases} \quad (3.1)$$

Per al cas de l'àtom d'hidrogen, es tenen les equivalències $j = n-l-1$ i $i = 2l+1$, sent n, l dos dels tres nombres quàntics principals. Així doncs, donats aquests valors i una distància al nucli r , podem trobar el valor del polinomi corresponent que sigui necessari. D'aquesta forma es defineix doncs, mirant l'Eq. (2.16) que $\sigma = \frac{2r}{na}$, com ja havia estat puntualitzat anteriorment.

Una altra recurrència interessant i que serà usada al llarg de l'estudi és la de les derivades d'aquests polinomis. S'obté simplement derivant les tres expressions anteriors respecte a σ .

$$\begin{cases} L_0'^\alpha(\sigma) = 0 \\ L_1'^\alpha(\sigma) = -1 \\ L_{\beta+1}'^\alpha(\sigma) = \frac{1}{\beta+1} [(2\beta+1+\alpha-\sigma) L_\beta'^\alpha(\sigma) - (\beta+\alpha) L_{\beta-1}'^\alpha(\sigma) - L_\beta^\alpha(\sigma)] \end{cases} \quad (3.2)$$

3.2 Funcions associades de Legendre

Les funcions associades de Legendre apareixen en la resolució de l'àtom d'hidrogen i són necessaris per solucionar la part angular de l'equació d'Schrödinger associada. La manera que s'usarà per trobar-los és una mica peculiar, però simplifica molt el càlcul. Abans de presentar la recurrència però, introduïrem les funcions donant alguna de les definicions.

Com ja ha estat comentat, les funcions associades de Legendre són les solucions de l'Eq. (2.14) diferencial associada de Legendre. També ha estat mostrat que l ha de ser un enter positiu menor que n , i $m = -l, \dots, 0, \dots, l$, fet que es pot entendre a partir d'un raonament usant valors esperats del moment angular. Aquestes funcions queden definides doncs de la manera següent, depenent si m és positiva o negativa.

$$P_{lm}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad \text{si } m > 0$$

$$P_{lm}(x) = P_l(x) \quad \text{si } m = 0$$

$$P_{l,-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_{lm}(x) \quad \text{si } m < 0$$

Un altre mètode per fer-ho és usant els polinomis de Legendre $P_l(x)$, és a dir les solucions de l'equació diferencial associada de Legendre per al cas $m = 0$. Així,

$$P_{lm}(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

si $m \geq 0$.

Ara, quina és la manera usada al llarg del treball per calcular-los? Bé abans de pensar en la recurrència cal posar en context la situació plantejada. Primer de tot, es pretén centrar-se en la probabilitat d'un electró d'ocupar una certa posició a una distància r del nucli amb uns nombres quàntics donats. Així doncs, serà necessari trobar l'expressió de la densitat de probabilitat $|\Psi(\vec{r})|^2$. Elevant al quadrat l'Eq. (2.16) i usant la σ abans definida, resulta

$$|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 = \left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} e^{-\sigma} (L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma))^2 \sigma^{2l} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \quad (3.3)$$

on

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = |Y_{lm}|^2(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right] P_{lm}^2(\cos \theta)$$

Ha estat eliminada doncs una variable angular, cosa que dóna peu a intentar treballar en coordenades cilíndriques, definint

$$\zeta = \sigma \cos \theta, \quad \rho = \sigma \sin \theta.$$

és possible separar de nou l'estudi de la densitat de probabilitat en dos, on cal intentar aconseguir que

$$|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 = \mathbb{R}_{nl}^2(\sigma) \mathbb{A}_{lm}^2(\zeta, \rho). \quad (3.4)$$

És necessari remarcar però que ζ representa un eix (l'eix z cartesià) en aquesta definició, en canvi ρ només mostra la distància a l'eix definit, en cap cas ha de coincidir amb algun dels altres dos eixos tridimensionals. Aquest tipus de definició prové del fet que l'estudi es basarà en la simetria cilíndrica del mòdul quadrat de la funció d'ona, cosa que permetrà treballar en 2D (amb eixos ζ i ρ) i fer una posterior rotació de 360 graus un cop obtinguts tots els resultats.

Dit això, la manera d'aconseguir les dependències anteriors és definint $\mathbb{R}_{nl}^2(\sigma)$ i $\mathbb{A}_{lm}^2(\zeta, \rho)$ com

$$\mathbb{R}_{nl}^2(\sigma) = \left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} e^{-\sigma} (L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma))^2, \quad (3.5)$$

$$\mathbb{A}_{lm}^2(\zeta, \rho) = \sigma^{2l} |Y_{lm}|^2(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right] \sigma^{2l} P_{lm}^2(\cos \theta). \quad (3.6)$$

Pot veure's doncs, a partir d'aquí, que l'Eq. (3.5) es pot calcular amb la recurrència donada per les funcions associades de Laguerre, afegint posteriorment l'exponencial i el coeficient, en canvi cal de treballar una mica la recurrència de $P_{lm}(x)$ per obtenir l'Eq. (3.6) com a polinomi de variables de ζ i ρ .

Es comença definint les recurrències inicials que pretenen ser modificades, i que es poden trobar en qualsevol font d'informació, com per exemple a la referència [3]. S'agafa ja $x = \cos \theta$.

$$\begin{cases} (1) P_{m+1,m+1}(\cos \theta) = -(2m+1) \sin \theta P_{m,m}(\cos \theta) \\ (2) (l-m+1) P_{l+1,m}(\cos \theta) = (2l+1) \cos \theta P_{l,m}(\cos \theta) - (l+m) P_{l-1,m}(\cos \theta) \\ (3) P_{m+1,m}(\cos \theta) = \cos \theta (2m+1) P_{m,m}(\cos \theta) \end{cases}$$

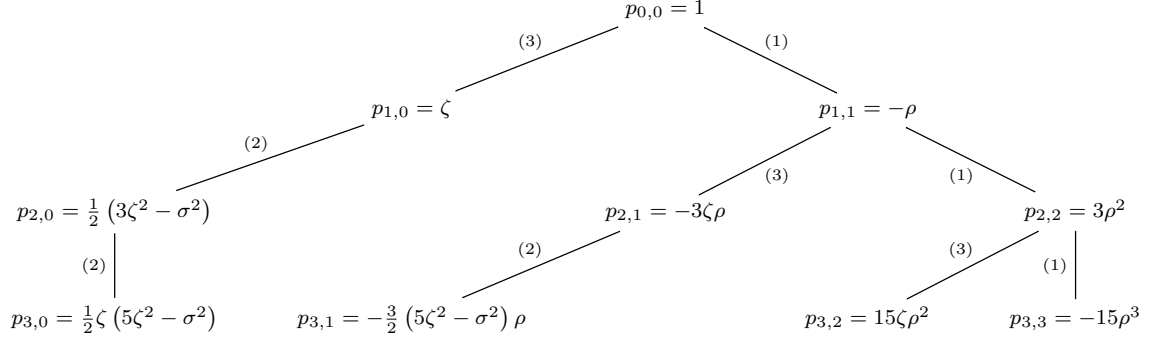
On cal afegir que $P_{0,0} = 1$. La recurrència necessària en aquest treball ha de ser sobre la funció $\sigma^l P_{lm}(\cos \theta)$, i és aquí on s'intenta fer el canvi de coordenades. Així doncs es defineix $p_{lm} = \sigma^l P_{lm}(\cos \theta)$ i es multipliquen les tres equacions per les sigmes que pertoquin:

$$\begin{cases} (1) \sigma^{m+1} P_{m+1,m+1}(\cos \theta) = -(2m+1) \sin \theta \sigma^m P_{m,m}(\cos \theta) \\ (2) (l-m+1) \sigma^{l+1} P_{l+1,m}(\cos \theta) = (2l+1) \cos \theta \sigma^l P_{l,m}(\cos \theta) - (l+m) \sigma^2 \sigma^{l-1} P_{l-1,m}(\cos \theta) \\ (3) \sigma^{m+1} P_{m+1,m}(\cos \theta) = \cos \theta (2m+1) \sigma^m P_{m,m}(\cos \theta) \end{cases}$$

Usant ara la definició de p_{lm} i les relacions entre σ, ζ i ρ s'obté

$$\begin{cases} (1) p_{l+1,m+1}(\zeta, \rho) = -(2l+1) \rho p_{l,m}(\zeta, \rho) \\ (2) (l-m+1) p_{l+1,m}(\zeta, \rho) = (2l+1) \zeta p_{l,m}(\zeta, \rho) - (l+m) \sigma^2 p_{l-1,m}(\zeta, \rho) \\ (3) p_{l+1,m}(\zeta, \rho) = \zeta (2l+1) p_{l,m}(\zeta, \rho) \end{cases}$$

aconseguint d'aquesta manera el canvi de coordenades desitjat. L'únic que molesta és aquesta σ^2 que apareix en la segona equació. És clar però que $\sigma^2 = \zeta^2 + \rho^2$ i, per tant, podrà ser eliminada que es desitgi molt fàcilment. Ara cal construir-se la recurrència, representada en l'arbre següent on, sobre cada pas, hi ha el nombre de l'equació usada.

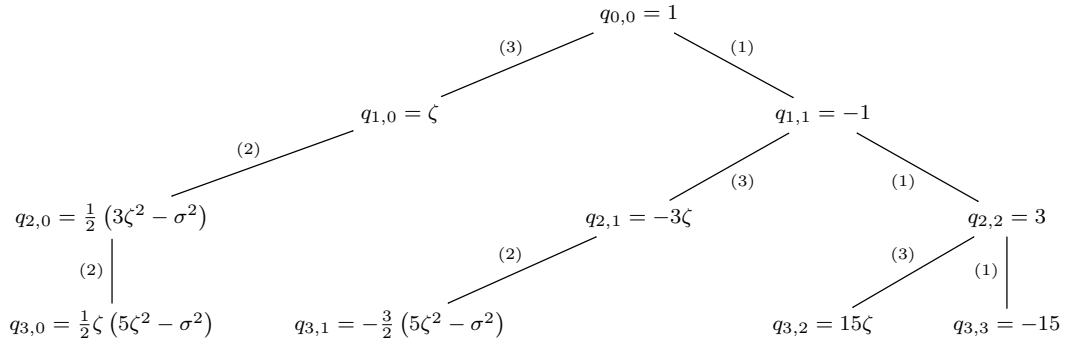


Ara és moment de començar a simplificar la fórmula final, i per fer-ho s'observa que sempre apareix una ρ^m en tots els termes. S'aconsegueix extreure de la recurrència definint uns nous polinomis $q_{lm}(\zeta, \rho)$ que compleixin

$$\rho^m q_{lm}(\zeta, \rho) = p_{lm}(\zeta, \rho).$$

Aplicant aquests canvis a les tres equacions de recurrència i canviant l'arbre es tenen unes noves expressions:

$$\begin{cases} (1) q_{l+1,m+1}(\zeta, \rho) = -(2l+1) q_{l,m}(\zeta, \rho) \\ (2) (l-m+1) q_{l+1,m}(\zeta, \rho) = (2l+1) \zeta q_{l,m}(\zeta, \rho) - (l+m) \sigma^2 q_{l-1,m}(\zeta, \rho) \\ (3) q_{l+1,m}(\zeta, \rho) = \zeta (2l+1) q_{l,m}(\zeta, \rho) \end{cases}$$

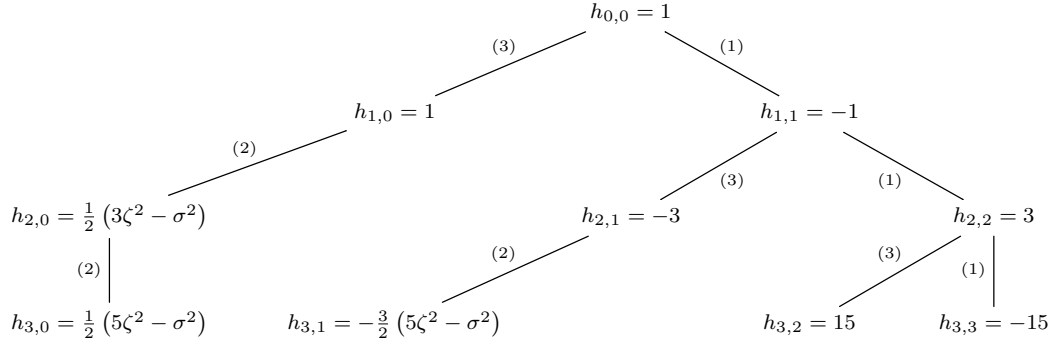


Per últim també apareix una ζ que podria ser extreta. Cal fixar-se bé en l'arbre per observar que aquesta només apareix quan $l-m$ és senar, així doncs és possible definir un paràmetre b que sigui zero quan aquest valor és parell i valgui 1 quan és senar. Amb aquesta nova variable, pot ser definida una nova família de polinomis

$$\zeta^b h_{lm}(\zeta, \rho) = q_{lm}(\zeta, \rho); b = (l-m)\%2 \quad (3.7)$$

amb els quals, fent els canvis corresponents, resulten unes noves equacions i un arbre final simplificat al màxim:

$$\begin{cases} (1) h_{l+1,m+1}(\zeta, \rho) = -(2l+1) h_{l,m}(\zeta, \rho) \\ (2) (l-m+1) h_{l+1,m}(\zeta, \rho) = (2l+1) \zeta h_{l,m}(\zeta, \rho) - (l+m) \sigma^2 h_{l-1,m}(\zeta, \rho) \\ (3) h_{l+1,m}(\zeta, \rho) = (\zeta^2)^b (2l+1) h_{l,m}(\zeta, \rho) \end{cases} \quad (3.8)$$



En resum doncs, s'ha obtingut una manera de calcular les funcions associades de Legendre, havent de calcular només la família de polinomis homogenis definits en l'Eq. (3.8), mitjançant les tres fórmules corresponents (afegint l'equació $h_{0,0} = 1$). Només resta fer el canvi $\sigma^2 = \zeta^2 + \rho^2$ per poder obtenir el canvi desitjat i l'expressió. D'aquesta forma, finalment

$$\mathbb{A}_{lm}^2(\zeta^2, \rho^2) = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right] [\sigma^l P_{lm}(\zeta^2, \rho^2)]^2 = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right] [\rho^m \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)]^2.$$

$$\mathbb{A}_{lm}^2(\zeta^2, \rho^2) = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right] \rho^{2m} \zeta^{2b} h_{lm}^2(\zeta^2, \rho^2) \quad (3.9)$$

4 Representació d'orbitals en l'àtom d'hidrogen

Per evitar confusions entre la funció d'ona i la densitat de probabilitat es planteja a continuació una definició d'orbital que intenta aclarir i ordenar conceptes.

Definició 4.0.0.1. *Cada tripleta de nombres quàntics principals n, l, m , té associada a aquesta una funció d'ona pròpia simultàniament del hamiltonià, de L^2 i de L_z (sent L el operador moment angular).*

El quadrat del mòdul d'aquesta expressió indica una funció de densitat en l'espai que serà anomenada com orbital associat a aquests tres nombres quàntics. Aquesta funció definirà variacions de la densitat al llarg de l'espai, llocs on es concentra més i altres on ho farà de manera menor. La idea usada en aquest treball és intentar fer-ne una representació gràfica que sigui útil. Una manera de fer-ho és partint d'una densitat donada i detectar totes les regions de l'espai que tenen aquesta mateixa densitat, per tal de discriminar aquelles regions en què es concentra una densitat major de les que en tenen una menor. Si es representen les regions que tenen associada una densitat baixa serà possible veure el volum tancat per les superfícies, en el qual serà molt probable trobar l'electró. Aquesta última forma de visualització és la que usualment s'usa per mostrar els orbitals que un està acostumat a trobar en qualsevol document en què s'hi faci referència.

Finalment doncs, les superfícies orbitals que se'ns acostumen a presentar en la majoria d'imatges intenten tancar els volums de l'espai on l'electró tendeix a ser trobat, sempre partint de l'estat estacionari que s'està estudiant i sense poder assegurar-ne l'èxit al cent per cent. Aquestes formes són representacions aproximades de superfícies de contorn on la densitat de probabilitat té un valor constant en elles, com s'ha dit els espais tancats que es creen engloben una certa probabilitat de trobar l'electró.

La nomenclatura orbital usual és segurament molt coneguda i, tot i que en aquest treball no la usarem, és representada en la Taula 1, juntament amb un petit repàs de les corresponents funcions d'ona en coordenades esfèriques.

Cal dir que en els casos en que la funció d'ona donada per (n, l, m) conté una fase imaginària (és a dir quan m és diferent de zero), les funcions que finalment s'usen per obtenir l'orbital són les obtingudes combinant (n, l, m) i $(n, l, -m)$, obtenint així una funció resultant real, o bé dit d'una altra forma, es realitza un canvi de la base de funcions d'ona utilitzada. En aquest treball s'usarà la base inicial, donada directament per totes les funcions d'ona $\Psi_{n,l,m}$, i es treballarà només amb les densitats de probabilitat $|\Psi_{n,l,m}|^2$, les quals ja són funcions reals.

Els subíndexs que contenen alguns dels orbitals denoten la traducció en cartesianes de la dependència angular (θ, ϕ) que contenen. Aquesta dependència permet trobar fàcilment els plans nodals de la funció, per exemple, l'orbital $3d_{xz}$ vé definit per una funció d'ona que es pot representar (fent un canvi parcial a coordenades cartesianes) de la manera següent:

$$\Psi_{3d_{xz}} = \bar{\sigma}^2 e^{\bar{\sigma}/3} \frac{xz}{r^2}$$

n	l	m	Orbital	Funció d'ona associada
1	0	0	$1S$	$\Psi_{1s} \propto e^{-\bar{\sigma}}$
2	0	0	$2S$	$\Psi_{2s} \propto (2 - \bar{\sigma}) e^{-\bar{\sigma}/2}$
2	1	(1,-1)	$2P_y$	$\Psi_{2p_y} \propto \bar{\sigma} e^{-\bar{\sigma}/2} \sin \theta \sin \phi$
2	1	0	$2P_z$	$\Psi_{2p_z} \propto \bar{\sigma} e^{-\bar{\sigma}/2} \cos \theta$
2	1	(1,-1)	$2P_x$	$\Psi_{2p_x} \propto \bar{\sigma} e^{-\bar{\sigma}/2} \sin \theta \cos \phi$
3	0	0	$3S$	$\Psi_{3s} \propto (27 - 18\bar{\sigma} + 2\bar{\sigma}^2) e^{-\bar{\sigma}/3}$
3	1	(1,-1)	$3P_y$	$\Psi_{3p_y} \propto (6 - \bar{\sigma}) \bar{\sigma} e^{-\bar{\sigma}/3} \sin \theta \sin \phi$
3	1	0	$3P_z$	$\Psi_{3p_z} \propto (6 - \bar{\sigma}) \bar{\sigma} e^{-\bar{\sigma}/3} \cos \theta$
3	1	(1,-1)	$3P_x$	$\Psi_{3p_x} \propto (6 - \bar{\sigma}) \bar{\sigma} e^{-\bar{\sigma}/3} \sin \theta \cos \phi$
3	2	(2,-2)	$3D_{xy}$	$\Psi_{3d_{xy}} \propto \bar{\sigma}^2 e^{-\bar{\sigma}/3} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
3	2	(1,-1)	$3D_{yz}$	$\Psi_{3d_{yz}} \propto \bar{\sigma}^2 e^{-\bar{\sigma}/3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3	2	0	$3D_{z^2}$	$\Psi_{3d_{z^2}} \propto \bar{\sigma}^2 e^{-\bar{\sigma}/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	(1,-1)	$3D_{xz}$	$\Psi_{3d_{xz}} \propto \bar{\sigma}^2 e^{-\bar{\sigma}/3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
3	2	(2,-2)	$3D_{x^2-y^2}$	$\Psi_{3d_{x^2-y^2}} \propto \bar{\sigma}^2 e^{-\bar{\sigma}/3} \sin^2 \theta \cos 2\phi$

Taula 1: Notació orbital i funcions d'ona en coordenades esfèriques, $(\bar{\sigma}, \theta, \phi)$

on la definició de sigma canvia en aquest cas, esdevenint $\bar{\sigma} = n\sigma = \frac{2r}{a}$. Les zones nodals poden ser fàcilment identificades, definides per $x = 0$ i $z = 0$. Així doncs, la distribució de densitat electrònica i el corresponent orbital s'haurà d'extendre sortint de l'origen i sempre quedant en els quatre volums que delimiten aquests dos plans.

La Fig. 1 de la pàgina següent mostra les representacions tridimensionals dels orbitals s,p i d ($l = 0$, $l = 1$ i $l = 2$ respectivament) en la notació usual. Cal veure que en aquest cas la simetria cilíndrica no és present en tots ells, posant de manifest la base de funcions d'ona combinades que s'ha usat. Els diferents colors representen les fases positives i negatives de la funció d'ona, ja que al combinar-les i fer el mòdul quadrat es fa impossible eliminar la corresponent fase.

4.1 Notació i característiques del mètode escollit

Seccions anteriors finalitzaven mostrant l'expressió resultant a treballar i estudiar un cop solucionat el problema de l'àtom d'hidrogen, Eq. (3.4). Aquesta densitat de probabilitat $|\Psi_{n,l,m}(\sigma, \zeta, \rho)|^2$ rebrà la notació de $\mathbb{D}^2$:

$$\mathbb{D}_{n,l,m}(\sigma, \zeta^2, \rho^2) \propto \mathbb{R}_{n,l}^2(\sigma) \mathbb{A}_{l,m}^2(\zeta^2, \rho^2)$$

Sempre que la $\mathbb{D}$ contingui els subíndexs n, l, m representarà aquestes funcions, si D porta com a subíndex una variable representarà la derivada parcial respecte a aquesta.

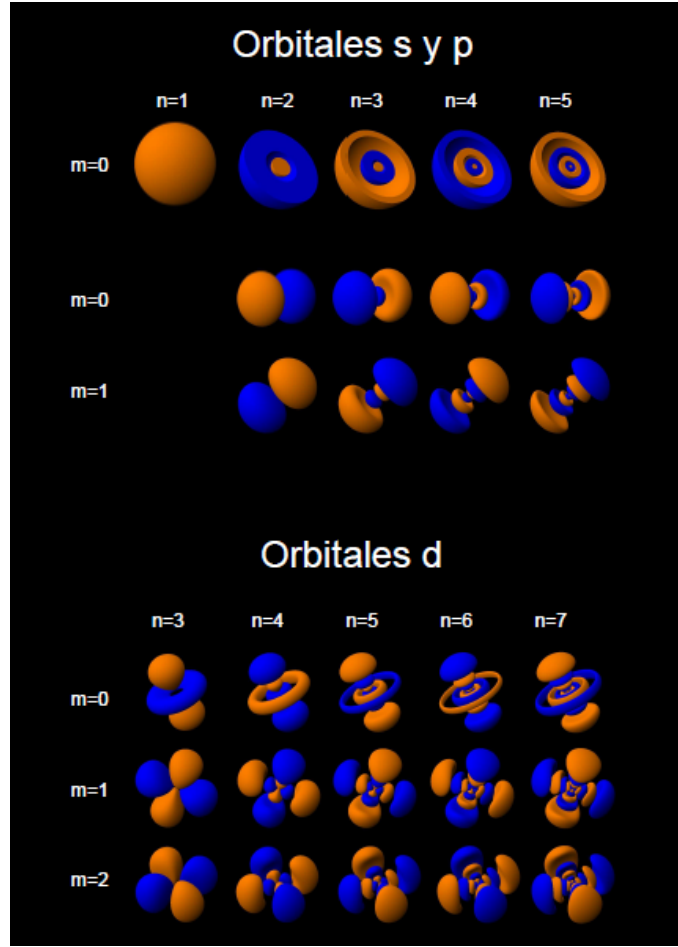


Figura 1: Representació dels orbitals s, p i d en notació usual

És clar que la manera de treballar les funcions d'ona per acabar obtenint els orbitals que usa aquest treball no és la usual. Així, el resultat gràfic final que s'obtingui no s'espera que sigui igual al que un està acostumat. La primera característica que contrasta amb la tècnica coneguda és que aquí tots els orbitals tindran simetria cilíndrica respecte l'eix ζ (o eix z en cartesianes), ja que les densitats de probabilitats usades seran sempre independents de la fase (positiva o negativa) de la funció d'ona. És a dir, recordant un dels passos ja vistos, on al fer el mòdul quadrat de $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ s'elimina la variable φ , permetent tractar sempre la funció $\mathbb{D}_{n,l,m}(\sigma, \zeta^2, \rho^2)$ com una funció amb simetria cilíndrica per a qualsevol tripleta de nombres quàntics. Així, el fet que $\mathbb{D}_{n,l,m}$ sempre sigui real permet evitar els quadrats, i definir una nova funció $d_{n,l,m} = +\sqrt{\mathbb{D}_{n,l,m}}$, amb la qual serà possible realitzar tot l'estudi sense alterar els resultats, podent obtenir sempre que es desitgi la $\mathbb{D}_{n,l,m}$ elevant al quadrat la $d_{n,l,m}$. Així, la nova funció a estudiar és

$$d_{n,l,m}(\sigma, \zeta, \rho) \propto \mathbb{R}_{n,l}(\sigma) \mathbb{A}_{l,m}(\zeta, \rho)$$

on les dependències de les dues parts (radial i angular) eliminen tota la seva dependència quadràtica:

$$\mathbb{A}_{l,m}(\zeta, \rho) \propto |\zeta|^b \rho^m |h_{l,m}(\zeta^2, \rho^2)|$$

$$\mathbb{R}_{n,l}(\sigma) \propto e^{-\sigma/2} |L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma)|.$$

La major part del tractament de $d_{n,l,m}$ serà en el pla definit per l'eix vertical ζ i l'horitzontal ρ , on σ representa la distància a l'origen i, com ja s'ha exposat, compleix sempre la relació $\sigma^2 = \zeta^2 + \rho^2$. L'estudi se separarà en dues parts ben diferenciades.

- La primera constarà de l'anàlisi de la part angular $\mathbb{A}_{l,m}$ que definirà uns cons que anul·len la funció (cons nodals) i uns altres que contindran tots els màxims d'aquesta (cons modals), en aquests últims caldrà tenir en compte la dependència radial per trobar-los.
- La segona part vindrà donada per l'estudi de la part radial $\mathbb{R}_{n,l}$, definint unes esferes nodals tridimensionals en les quals $\mathbb{D}_{n,l,m}$ prendrà el valor zero sempre i unes esferes modals en les quals estaran situats tots els màxims de la funció.

4.2 Informació angular

Primer de tot cal recordar l'expressió del factor angular definida en aquest treball, Eq. (3.9)

$$\mathbb{A}_{lm}(\zeta, \rho) = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} \rho^m |\zeta|^b |h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)|$$

on $b = (l-m)\%2$ és un paràmetre que s'anul·la quan la diferència entre l i m és parella, i val 1 quan és senar, a més el polinomi h_{lm} és un polinomi homogeni que pot expressar-se com

$$h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) = \sum_{j=0}^a \alpha_j \zeta^{2(a-j)} \rho^{2j}. \quad (4.1)$$

El valor $a = \left\lfloor \frac{l-m}{2} \right\rfloor$ és el grau del polinomi que es pot deduir de l'arbre representat en pàgines anteriors. El primer objectiu ha de ser trobar quan aquesta funció $\mathbb{A}_{lm}$ s'anul·la i quin sentit geomètric aporta.

4.2.1 Cons nodals

A partir del polinomi h_{lm} es possible definir unes direccions $\rho = \lambda |\zeta|$ en les quals la funció $\mathbb{A}_{lm}$ s'anul·la. A l'aplicar la simetria cilíndrica en tres dimensions a aquestes direccions apareixen els ja mencionats cons nodals, en els quals la densitat electrònica sempre serà nul·la. Quan la direcció ($\rho = \lambda |\zeta|$) és aplicada al polinomi h_{lm} s'obté l'expressió

$$h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) = \zeta^{2l} \sum_{j=0}^a \alpha_j \lambda^{2j}$$

de la qual s'ha d'obtenir $a = \left\lfloor \frac{l-m}{2} \right\rfloor$ valors de λ que l'anul·len. És possible definir així el que serà anomenat polinomi nodal

$$\sum_{j=0}^{\left\lfloor \frac{l-m}{2} \right\rfloor} \alpha_j \lambda^{2j} = 0. \quad (4.2)$$

A part d'aquestes direccions definides per uns paràmetres λ^2 , també poden aparèixer altres zones on la funció és nul·la degudes a la presència dels termes ρ^m i $|\zeta|^b$, així és possible separar casos, per explicar bé què passa en cada un d'ells.

1. $m \neq 0 \Rightarrow \rho = 0$ és un eix nodal. Serà anomenat com el con nodal de pendent zero (definit per la direcció $\rho = 0 \cdot |\zeta|$), definint així un con 'sense volum'.
2. $b \neq 0 \Rightarrow \zeta = 0$ és un pla nodal. Es tractarà del con nodal de pendent infinit (definit per la direcció $\rho = \infty \cdot |\zeta|$).
3. Els zeros de l'Eq. (4.2) defineixen a cons nodals i, en conseqüència, els a pendents corresponents.

Resumint, és possible definir el vector λ_N^2 de direccions nodals, en el qual es guardaran els quadrats dels pendents en què s'anul·la el factor angular. Aquest vector tindrà un zero com a primera component si m és diferent de zero, i tindrà un infinit com a última component si b és 1:

$$\lambda_N^2 = [0, \lambda_0^2, \dots, \lambda_{a-1}^2, \infty]. \quad (4.3)$$

Exemple 1. Es presenta primer un cas senzill: $(n, l, m) = (2, 1, 0)$. Per a aquests nombres es té:

1. $m = 0$, per tant no apareixerà la direcció $\lambda = 0$ i així $\rho = 0$ no serà un eix nodal.
2. $l - m = 1$, per tant sí que apareix l'infinit en el vector λ_N , i així $\zeta = 0$ és un pla nodal.
3. El polinomi $h_{1,0}(\zeta^2, \rho^2) = 1$.

Es tindrà doncs definit el vector nodal

$$\lambda_N^2 = [\infty]$$

i en el pla $\zeta - \rho$ apareix només la direcció nul·la de pendent infinit, com es pot veure a la Figura 2, la qual mostra diferents corbes de densitat constant d'aquest orbital.

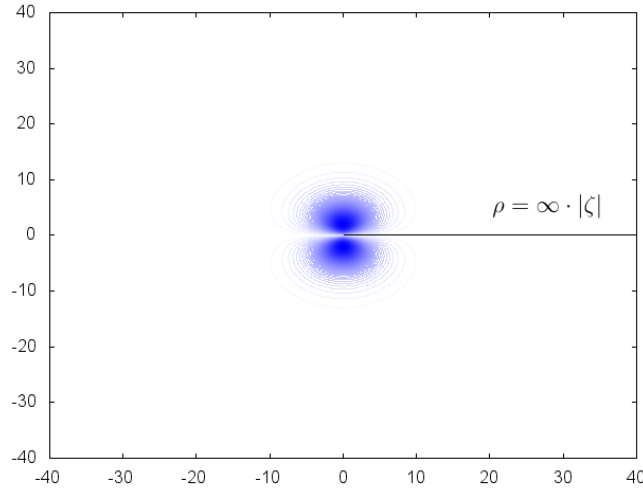


Figura 2: Representació dels orbitals s, p i d en notació usual

Exemple 2. Fent un pas més enllà, es planteja analitzar el cas $(n, l, m) = (5, 4, 1)$.

1. $m = 1$, per tant apareixerà la direcció $\lambda = 0$ al vector λ_N , i així $\rho = 0$ serà un eix nodal.
2. $l - m = 3$, per tant sí que apareix l'infinit en el vector λ_N , i així $\zeta = 0$ és un pla nodal.
3. Mirant les recurrències per als polinomis h_{lm} es pot arribar a $h_{4,1}(\zeta^2, \rho^2) = -\frac{5}{2}(4\zeta^2 - 3\rho^2)$, per tant s'ha de poder trobar $a = \left[\frac{4-1}{2}\right] = 1$ valor λ_0 que definirà un con nodal.

Fent $\rho = \lambda_0 \zeta$ en $h_{4,1}$ i igualant a zero resulta

$$-\frac{5}{2}\zeta^2 (4 - 3\lambda_0^2) = 0 \Rightarrow \lambda_0^2 = \frac{4}{3}.$$

El vector de direccions nodals tindrà la forma

$$\lambda_N^2 = \left[0, \frac{4}{3}, \infty\right]$$

que defineix en el pla $\zeta - \rho$ tres direccions en les quals s'anul·la la funció orbital. La Figura 3 mostra algunes de les corbes de densitat constant d'aquest orbital, a més s'indica la direcció nodal obtinguda.

Per finalitzar aquesta secció, els polinomis $|h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)|$ sembla que compleixen una propietat interessant d'intercalat dels seus zeros que, a més, ajuda molt en la part computacional del treball. Resulta que els cons nodals donats per aquests polinomis estan relacionats dos a dos depenent de si $l - m$ és parell o senar. Així, si $l - m = 2k$

$$l - m = 2k \Rightarrow |h_{m,m}| \longrightarrow \underbrace{|h_{m+2,m}|}_{[0, \lambda_0, \infty]} \longrightarrow \underbrace{|h_{m+4,m}|}_{[0, \lambda_0', \lambda_1', \infty]}$$

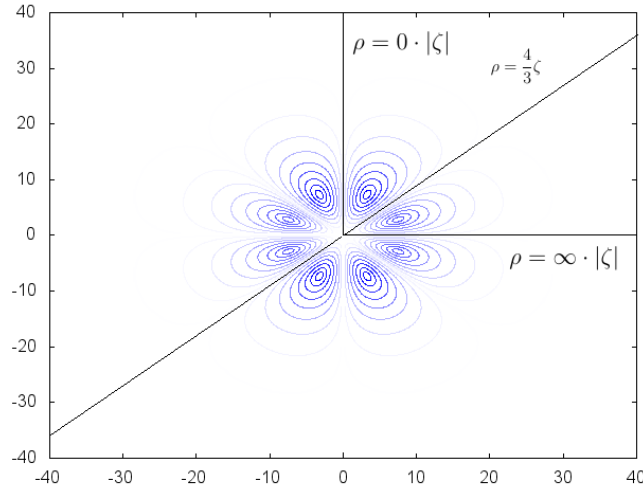


Figura 3: Representació del programa de les corbes de densitat constant per a l'orbital $(n, l, m) = (5, 4, 1)$ amb direccions nodals marcades.

on resulta que $0 < \lambda'_0 < \lambda_0 < \lambda'_1 < \infty$, i així successivament. Quan $m - l = 2k + 1$ passa el mateix però sense l'infinit. Aquest fet, tot i que no ha estat demostrat, permet facilitar molt els càlculs iteratius realitzats en el programa, acotant molt el rang de cerca i reduïnt molt el temps de treball.

4.2.2 Cons modals

De la mateixa manera que els nodes de la funció estan formats per cons nodals, es pot pensar que els màxims valors de la densitat electrònica estan situats en rectes definides per $\rho = \mu |\zeta|$, sempre en l'espai bidimensional definit per aquestes dues variables. Les direccions modals sempre estaran intercalades entre direccions modals, així és possible escriure una cadena tipus

$$\cdots \lambda_N < \mu_M < \lambda'_N < \mu'_M < \cdots$$

no es pot però saber l'ordre d'aparició de forma general, ja que pot ser que la primera (i última) direcció sigui tant modal com nodal. Seguint l'ordre de l'apartat anterior, casos especials en les variables del factor angular $\mathbb{A}_{lm}$ també poden donar cons modals estranys i, com en el cas anterior, es pot separar en els diferents casos:

1. $m = 0 \Rightarrow \rho = 0$ és un eix modal. Com en el cas nodal, direm que es tracta d'un con modal de pendent zero (definit per la direcció $\mu = 0$). Els màxims estan situats al llarg de l'eix ζ .
2. $b = 0 \Rightarrow \zeta = 0$ és un pla que conté màxims, aquests màxims prendran la forma de cercles modals continguts dins d'ell. S'anomenarà el con modal de pendent infinit (definit per la direcció $\mu = \infty$). Els màxims podran ser cercats sobre l'eix ρ en el pla bidimensional, punts maximals que a l'aplicar la simetria cilíndrica donaran els esmentats cercles modals.

3. Les altres direccions modals venen definides per pendents, μ_M , que poden ser obtingudes buscant direccions normals a les corbes de densitat constant; això és, paral·leles a les direccions $(D_\zeta d_{n,l,m}, D_\rho d_{n,l,m})$ que són normals a aquestes corbes:

$$(D_\zeta d_{n,l,m}, D_\rho d_{n,l,m}) \parallel (1, \mu)$$

on $D_x d_{n,l,m}$ és la derivada parcial de $d_{n,l,m}$ respecte a la variable x .

Per les direccions modals doncs el polinomi responsable de definir-les no és, com en el cas nodal, la part angular $\mathbb{A}_{lm}$, ja que ara es necessita considerar càlculs diferencials. En derivar no és pot obviar la part radial, així que és necessari treballar amb el total de la funció $(d_{n,l,m}(\sigma, \zeta, \rho) \propto \mathbb{R}_{n,l}(\sigma) \mathbb{A}_{l,m}(\zeta, \rho))$.

Cal intentar trobar doncs aquestes direccions modals, que s'hauran d'extreure a partir d'un hipotètic polinomi modal, com en el cas anterior. El pas inicial és imposar la condició $(D_\zeta d_{n,l,m}, D_\rho d_{n,l,m}) \parallel (1, \mu)$, així doncs cal escriure primer de tot l'expressió completa de $d_{n,l,m}$:

$$d_{n,l,m}(\sigma, \zeta, \rho) \propto \underbrace{e^{-\sigma/2} |L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma)|}_{\mathbb{R}_{n,l}(\sigma)} \underbrace{|\zeta|^b \rho^m |h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)|}_{\mathbb{A}_{lm}(\zeta, \rho)}$$

A partir d'ara, per agilitzar visualment els càlculs, es suposarà donada una tripla de nombres quàntics (n, l, m) i s'obviaran els subíndexs i superíndexs que els contenen. A més no es tindrà en compte els valors absoluts ja que en aquesta part de l'estudi no afectaran al resultat final.

Per començar el que s'ha de fer és derivar per obtenir les expressions de $(D_\zeta d$ i $D_\rho d$, però les dependències de σ obliguen a tenir en compte els canvis de variable. Per derivar la part radial es té:

$$D_\zeta \mathbb{R} = D_\sigma \mathbb{R} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \quad ; \quad D_\rho \mathbb{R} = D_\sigma \mathbb{R} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \rho}$$

on

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} = \frac{\zeta}{\sigma} \quad ; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \rho} = \frac{\rho}{\sigma}.$$

Així doncs ja es disposa de totes els eines per derivar:

$$\begin{aligned} D_\zeta d &\propto e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2} L(\sigma) + L'(\sigma) \right] \frac{\zeta}{\sigma} \zeta^b \rho^m h(\zeta^2, \rho^2) + \\ &+ \underbrace{\{e^{-\sigma/2} b L(\sigma) \rho^m h(\zeta^2, \rho^2)\}}_{\text{si } b \neq 0} + e^{-\sigma/2} L(\sigma) \zeta^b \rho^m \frac{\partial h}{\partial \zeta}(\zeta^2, \rho^2) 2\zeta \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} D_\rho d &\propto e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2} L(\sigma) + L'(\sigma) \right] \frac{\rho}{\sigma} \zeta^b \rho^m h(\zeta^2, \rho^2) + \\ &+ \underbrace{\{e^{-\sigma/2} m L(\sigma) \zeta^b \rho^{m-1} h(\zeta^2, \rho^2)\}}_{\text{si } m \neq 0} + e^{-\sigma/2} L(\sigma) \zeta^b \rho^m \frac{\partial h}{\partial \rho}(\zeta^2, \rho^2) 2\rho \end{aligned} \quad (4.5)$$

Els termes entre claus, apareixen només quan $b = 1$ i $m \neq 0$, respectivament; en cas contrari no hi són presents. Cal ara imposar la condició modal que el camp sigui paral·lel a la direcció definida per μ . Així doncs, cal que es compleixi la condició

$$\mu D_\zeta d = D_\rho d.$$

Si s'observen en els dos primers termes de les equacions anteriors es pot veure que apareixen una ζ i una ρ en el numerador, sent aquesta l'única diferència entre elles. Sabent la condició que s'està imposant $\rho = \mu\zeta$, resulta que aquests dos termes ja compleixen la igualtat, per tant, poden ser obviats en el pas següent. Resta intentar resoldre Eq.(4.5) = μ Eq.(4.4), eliminant ja el primer terme. Fent l'igualtat s'obté l'equació mostrada a continuació on s'ha usat l'expressió de $h(\zeta^2, \rho^2)$ de l'Eq. (4.1), i s'han eliminat les $L(\sigma)$ i les exponencials que apareixien a tots els termes.

$$\begin{aligned} & \mu \left[\left\{ b\mu^m \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j} \zeta^{m+2a} \right\} + \mu^m \sum_{j=0}^{a-1} 2(a-j) \alpha_j \mu^{2j} \zeta^{b+m+2a-1} \right] = \\ & = \left\{ m\mu^{m-1} \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j} \zeta^{b-1+m+2a} \right\} + \mu^m \sum_{j=0}^{a-1} 2j \alpha_j \mu^{2j} \zeta^{b+m+2a-1} \end{aligned}$$

Es pot veure que la variable ζ també pot ser eliminada, ja que el seu nombre és el mateix en tots els termes, tant en el cas que $b = 0$ com en el que $b = 1$. Reorganitzant termes i eliminant les ζ i μ repetides es té

$$\left\{ b \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j+2} \right\} + \sum_{j=0}^{a-1} 2(a-j) \alpha_j \mu^{2j+2} = \left\{ m \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j} \right\} + \sum_{j=0}^{a-1} 2(j+1) \alpha_{j+1} \mu^{2j}$$

d'on arreglant una mica l'expressió podem obtenir el polinomi que anomenarem polinomi modal, de coeficients γ i variable μ^2

$$\sum_{j=0}^a \gamma_j \mu^{2j} \equiv b\alpha_a \mu^{2a+2} + \sum_{j=0}^{a-1} [2[(a-j)\alpha_j - (j+1)\alpha_{j+1}] + b\alpha_j - m\alpha_{j+1}] \mu^{2j+2} - m\alpha_0 = 0. \quad (4.6)$$

Com es pot veure, el nombre de termes del polinomi depèn de si les variables m i b són zero o no, podent tenir entre $a-1$ (si les dues són zero), a (si només una de les dues ho és) i $a+1$ (si cap de les dues s'anul·la) termes.

Un cop trobat el polinomi, es pot escriure un vector modal, semblant al vector nodal de l'Eq. (4.3), amb totes les direccions modals de l'orbital. Aquest vector podrà tenir o no el zero i l'infinit, depenent de les condicions ja discutides.

$$\mu_M = [0, \mu_0^2, \dots, \mu_{a-1}^2, \infty] \quad (4.7)$$

Cal ara completar una mica més els dos exemples anteriors buscant les direccions modals en les quals se situaran els màxims.

Exemple 3. El primer a analitzar era el cas senzill en què $(n, l, m) = (2, 1, 0)$ i el vector modal era $\lambda_N = [\infty]$. En aquest cas es té la funció

$$d_{2,1,0}(\sigma, \zeta, \rho) \propto e^{-\sigma/2} |\zeta|$$

1. $m = 0$, per tant $\rho = 0$ és un eix modal. Així doncs en el polinomi modal apareixerà un zero a l'inici.
2. Com que $b \neq 0$, el pla $\zeta = 0$ és un pla nodal, com a conseqüència no serà un pla que contingui màxims.
- 3.

$$D_\zeta d_{2,1,0} = e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2} \frac{\zeta}{\sigma} \zeta + 1 \right]$$

$$D_\rho d_{2,1,0} = e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2} \frac{\rho}{\sigma} \zeta \right]$$

Com es pot veure, l'equació $\mu D_\zeta d_{2,1,0} = D_\rho d_{2,1,0}$ mai no es complirà. Així doncs no hi ha direccions modals extra a part de $\mu = 0$.

Es pot escriure finalment el vector modal

$$\mu_M = [0]$$

Exemple 4. La segona tripleta de nombres quàntics era més complicada, es tractava de $(n, l, m) = (5, 4, 1)$. El vector nodal resultava ser $\lambda_N = [0, \frac{4}{3}, \infty]$, i recordem que $h_{4,1} = -\frac{5}{2}(4\zeta^2 - 3\rho^2)$. En aquest cas es tindria que $L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma) = L_0^9(\sigma) = 1$, i per tant

$$d_{5,4,1}(\sigma, \zeta, \rho) \propto e^{-\sigma/2} |\zeta| \rho (4\zeta^2 - 3\rho^2).$$

1. $m = 1$, i com que $\rho = 0$ és un eix nodal, no pot ser modal. Així doncs en el polinomi modal no apareixerà un zero a l'inici.
2. Com que $b \neq 0$, el pla $\zeta = 0$ és un pla nodal, com a conseqüència no serà un pla que contingui màxims (l'infinít no apareixerà en el vector modal).
- 3.

$$D_\zeta d_{5,4,1} = e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2} \frac{\zeta}{\sigma} \zeta \rho (4\zeta^2 - 3\rho^2) + \rho (4\zeta^2 - 3\rho^2) + 8\zeta^2 \rho \right]$$

$$D_\rho d_{5,4,1} = e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2} \frac{\rho}{\sigma} \zeta \rho (4\zeta^2 - 3\rho^2) + \zeta (4\zeta^2 - 3\rho^2) - 6\zeta \rho^2 \right]$$

Com s'ha dit en l'explicació general, l'equació $\mu D_\zeta d_{5,4,1} = D_\rho d_{5,4,1}$ elimina el primer terme de les dues derivades. Imposant-la i substituint $\rho = \mu\zeta$ resulta

$$\mu^2 \zeta^3 (4 - 3\mu^2) + 8\mu^2 \zeta^3 = \zeta^3 (4 - 3\mu^2) - 4\mu^2 \zeta^3.$$

Reorganitzant s'obté l'equació

$$0 = 3\mu^4 - 19\mu^2 + 4$$

que solucionant permet obtenir finalment dues direccions positives (les negatives representen el mateix con en tres dimensions)

$$\mu^2 = \frac{19 \pm \sqrt{313}}{6}$$

Es pot veure que aquests dos pendents estan situats entre els tres que defineixen cons nodals per a aquest cas, com es pot veure a la Figura 4. Finalment es pot escriure doncs el vector modal

$$\mu_M = \left[\frac{19 - \sqrt{313}}{6}, \frac{19 + \sqrt{313}}{6} \right]$$

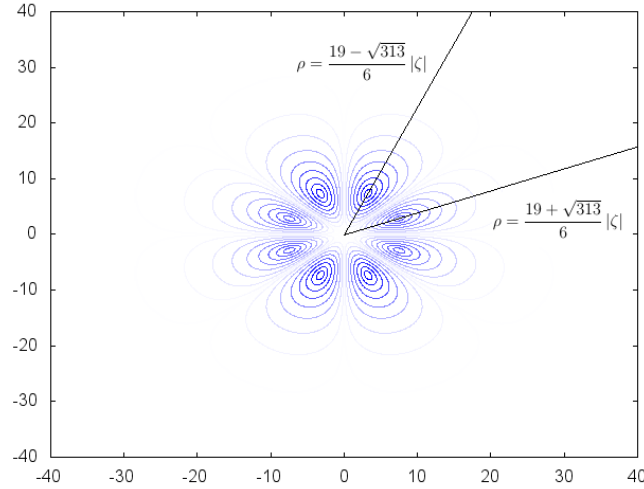


Figura 4: Representació del programa de les corbes de densitat constant per a l'orbital $(n, l, m) = (5, 4, 1)$ amb eixos modals marcats.

4.3 Informació radial

Ja s'han proporcionat mètodes per trobar direccions nodals i modals, tenint com a resultat una sèrie de cons ben definits i amb propietats molt útils per la representació de l'orbital. Aquests cons però, no defineixen exactament on estan situats els punts maximals, i tampoc defineixen totes les zones nodals de la funció. Per completar l'informació i poder dibuixar totes les corbes de densitat constant de l'orbital cal parar-se a estudiar i analitzar la part radial de $d_{n,l,m}$, governada pels polinomis associats de Laguerre.

4.3.1 Esferes nodals

Un cop els tres nombres quàntics estiguin fixats i l'orbital a buscar estigui definit, l'equació radial, Eq. (3.5), està formada per una sèrie de constants, per una exponencial negativa i un polinomi associat de Laguerre de variable σ . Així doncs trobar els nodes radials equival a trobar els zeros d'aquest polinomi $L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma)$. Ja s'han estudiat les recurrències necessàries per trobar-ne l'expressió explícita, per tant l'únic que s'ha de fer és trobar les solucions de l'equació $L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma) = 0$. En ser un polinomi no és un treball complicat, ja que computacionalment podem fer servir mètodes iteratius per trobar-ne les solucions, però és interessant veure algunes propietats d'aquests polinomis associats de Laguerre que facilitaran el càlcul i sobretot la estructura informàtica per realitzar la feina.

- Com a propietat general, els polinomis $L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma)$ i, en conseqüència, les corresponents funcions d'ona radials contenen $n - l - 1$ nodes.
- En tractar-se d'una família de polinomis ortogonals sempre es trobarà un zero de L_p^q entre dos zeros de L_{p-1}^q , fet que permetrà tenir referències per poder aplicar mètodes iteratius i trobar aquests valors. A més la manera de calcular L_p^q que es presenta en aquest estudi és començar coneixent L_0^q i L_1^q per trobar L_2^q , així successivament es va aprofitant sempre L_{k-2}^q i L_{k-1}^q per trobar L_k^q . Per tant, si en el pas de trobar L_k^q es vol trobar-ne els zeros, es pot aprofitar els nodes prèviament trobats de L_{k-1}^q , ja que els nous valors sempre estaran situats entre dos dels antics. El mètode iteratiu informàtic escollit pel treball és el de Newton.

Donats doncs un doblet (n, l) concret, és possible trobar $n - l - 1$ valors de σ (o $n - l - 1$ valors de la distància al nucli r) on el polinomi de Laguerre, i la funció d'ona, s'anul·len. És important remarcar que aquests zeros són independents de les coordenades θ i φ , fet que porta a poder afirmar que la funció té $n - l - 1$ esferes nodals. Els $n - l - 1$ valors de σ que anul·len la funció densitat seran representats en un vector anomenat σ_N

$$\sigma_N = [\sigma_N^1, \sigma_N^2, \dots, \sigma_N^{n-l-2}, \sigma_N^{n-l-1}]$$

Exemple 5. No es continuarà analitzant cap dels exemples anteriors, ja que en els dos casos $n - l - 1$ val zero, així doncs es passarà a analitzar els nodes esfèrics d'un orbital amb tripleta de nombres quàntics nova. Per exemple $(n, l, m) = (5, 1, 1)$, en aquest cas el polinomi a calcular és

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma) = L_3^3(\sigma)$$

Ara només s'ha de recordar les recurrències per trobar aquests tipus de polinomis, Eq. (3.1), seguint els passos resulta

$$\left\{ \begin{array}{l} L_0^3(\sigma) = 1 \\ L_1^3(\sigma) = 1 + 3 - \sigma = 4 - \sigma \end{array} \right\} \implies L_2^3(\sigma) = \frac{(6 - \sigma)(4 - \sigma) - 4}{4},$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L_1^3(\sigma) = 4 - \sigma \\ L_2^3(\sigma) = \frac{\sigma^2 - 10\sigma + 20}{4} \end{array} \right\} \Rightarrow L_3^3(\sigma) = \frac{(8 - \sigma) \left(\frac{\sigma^2 - 10\sigma + 20}{4} \right) - 5(4 - \sigma)}{4}.$$

Fent càlculs es pot arribar a l'expressió

$$L_3^3(\sigma) = \frac{1}{4} [-\sigma^3 + 18\sigma^2 - 95\sigma + 140].$$

Ara només cal resoldre $L_3^3(\sigma) = 0$, obtenint els tres valors que ja poden ser col·locats al vector σ_N

$$\sigma_N = [2.4740, 5.8459, 9.6801]$$

La Figura 5 mostra una representació de l'orbital amb aquests tres nombres quàntics, a més hi són representades les esferes nodals (circumferències en el cas bidimensional). Aquestes circumferències no resulten perfectes en la imatge, ja que el gràfic que proporciona el programa no té una escala igual per la ζ que per la ρ .

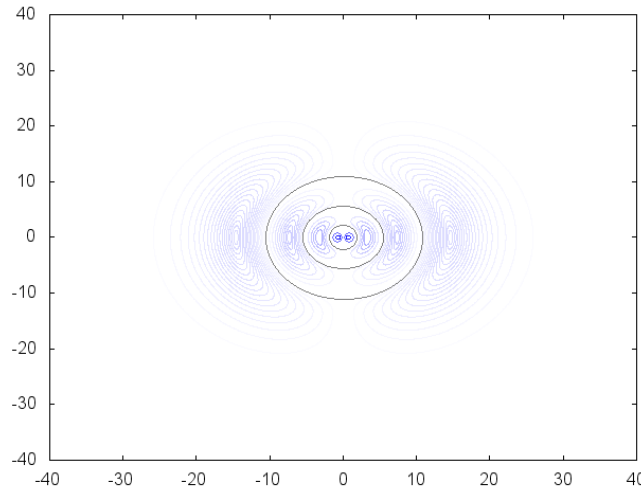


Figura 5: Representació del programa de les corbes de densitat constant per a l'orbital $(n, l, m) = (5, 1, 1)$ amb esferes nodals marcades.

4.3.2 Esferes modals

Un cop trobades les direccions modals, especificades en el vector modal μ_M , només queda saber els valors de la distància al nucli (o de σ) exactes en els quals la funció $d_{n,l,m}$ pren els seus valors més alts. Com en l'anterior cas, no és correcte fixar-se només en la part radial per realitzar aquest estudi, ja que per trobar extrems sempre s'ha de treballar amb càlculs diferencials.

En aquest cas es pot treballar només amb la derivada respecte la variable σ usant els canvis de variable per eliminar les variables ζ i ρ que es poden fer sempre quan estem situats sobre un eix modal de direcció μ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma^2 = \zeta^2 + \rho^2 \\ \rho = \mu |\zeta| \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \zeta = \frac{1}{(1+\mu^2)^2} \sigma \\ \rho = \frac{\mu}{(1+\mu^2)^2} \sigma \end{array} \right\}.$$

El treballar sempre amb la variable σ facilitarà moltíssim els càlculs i evitarà confusions al llarg d'aquesta part de l'estudi.

Els valors de σ on la funció es maximitza seran representats amb el subíndex M (σ_M), a més ja s'ha demostrat que aquests valors sempre estaran situats sobre la direcció modal $\rho = \mu |\zeta|$. En aquests punts es pot imposar que es compleixen les dues condicions següents:

$$D_\zeta d_{n,l,m}(\sigma_M) = 0 \quad ; \quad D_\rho d_{n,l,m}(\sigma_M) = 0.$$

Dit d'una altra forma, com que es treballa només amb la variable σ , s'hauria de complir que $D_\sigma d_{n,l,m}(\sigma_M) = 0$.

Així doncs, cal començar transformant l'expressió $d_{n,l,m}$ en funció explícitament d'una sola variable (σ)

$$d_{n,l,m} \propto e^{-\sigma/2} |L(\sigma)| |\zeta|^b \rho^m |h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)|.$$

Com s'acaba de mencionar, ara la situació és en les direccions maximals $\rho = \mu |\zeta|$, un cop fet interessarà fer els canvis necessaris de ζ i ρ a σ per obtenir una funció en una sola variable, on es podrà obviar els valors absoluts, ja que σ és sempre positiva. Mirant l'expressió d' h_{lm} en forma de sumatori i fent aquestes modificacions es pot obtenir

$$d_{n,l,m}(\rho = \mu \zeta) \propto e^{-\sigma/2} L(\sigma) \sigma^{b+m+2a} \frac{\mu^m}{(1+\mu^2)^{(b+m+2a)/2}} \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j}. \quad (4.8)$$

Aquesta forma té la particularitat que la única dependència de μ està en el terme que serà anomenat

$$\delta(\mu) = \frac{\mu^m}{(1+\mu^2)^{(b+m+2a)/2}} \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j}.$$

Aquí cal fer un petit incís, ja que s'han de tenir en compte els casos particulars en que $\mu = 0$ i $\mu = \infty$. Per el primer d'ells no cal canviar res, ja que si $\mu = 0$ és perquè la m també és nul·la, per tant en aquest cas de l'expressió de $\delta(\mu)$ només ens sobreviurà el terme del sumatori en $j = 0$, resultant finalment

$$\mu = 0 \implies \delta(0) = \alpha_0$$

En el segon cas, en que $\mu = \infty$, la σ adopta el valor igual a ρ i la ζ s'anul·la, això provoca que del sumatori només sobrevisqui l'últim terme (en el qual ζ no apareix). La $\delta(\mu)$ adopta la forma

$$\mu = \infty \implies \delta(\infty) = \frac{\mu^m}{(1+\mu^2)^{(m+2a)/2}} \alpha_a \mu^{2a} \xrightarrow{\mu \rightarrow \infty} \alpha_a$$

Resumint els tres casos es pot redefinir

$$\delta(\mu) = \begin{cases} \alpha_0 & \text{si } \mu = 0 \\ \frac{\mu^m}{(1+\mu^2)^{(b+m+2a)/2}} \sum_{j=0}^a \alpha_j \mu^{2j} & \text{si } \mu \neq 0, \infty \\ \alpha_a & \text{si } \mu = \infty \end{cases} \quad (4.9)$$

Aclarit aquest problema ja es pot tornar a l'Eq. (4.8), que permet calcular la derivada respecte a σ fàcilment per tal de continuar endavant.

$$D_\sigma d_{n,l,m}(\rho = \mu\zeta) = e^{-\sigma/2} \left[\left(-\frac{1}{2} L(\sigma) + L'(\sigma) \right) \sigma + (b+m+2a) L(\sigma) \right] \sigma^{b+m+2a-1} \delta(\mu).$$

El punt clau de l'estudi apareix en avaluar aquesta derivada en el punt maximal σ_M , en el qual la funció s'ha d'anul·lar. Quan es fa $\sigma = \sigma_M$ i s'igual a zero l'equació, l'única dependència de μ desapareix, i s'obté el que serà anomenat equació modal, d'ella es podran extreure els valors de σ_M en els quals els orbitals prendran els seus màxims de densitat:

$$(L(\sigma_M) - 2L'(\sigma_M)) \sigma_M - 2(b+m+2a) L(\sigma_M) = 0 \quad (4.10)$$

Aquest fet és crucial per al treball, ja que permet afirmar que cada direcció modal té els màxims a la mateixa distància del nucli (el valor de σ_M no depèn en cap cas de μ). D'aquesta manera, es poden dibuixar unes esferes modals de radi σ_M un cop trobats tots aquests valors, i serà possible afirmar que tots els màxims estaran situats en les seves superfícies. La simplificació dels càlculs donada per aquest resultat és abismal, ja que permet trobar només els màxims per a una sola direcció modal i traspasar el resultat a totes les altres sense haver de realitzar més càlculs.

Els valors dels radis de les esferes modals es col·locaran, com en tots els altres casos, en un vector que s'anomenarà σ_M i que adoptarà la forma

$$\sigma_M = [\sigma_M^1, \sigma_M^2, \dots, \sigma_M^{n-l-1}, \sigma_M^{n-l}]$$

A continuació es mostra com s'aplicaria aquesta equació en els tres casos que s'han treballat fins ara.

Exemple 6. El primer de tots era l'orbital definit per la tripleta de nombres $(n, l, m) = (2, 1, 0)$, en el qual $m = 0$, $b = 1$ i $a = \left[\frac{1-0}{2} \right] = 0$. El polinomi associat de Legendre que s'havia de calcular era el $L_0^3(\sigma) = 1$ i, per tant, la seva derivada és nul·la. Mirant ara l'equació modal i substituint s'obté

$$[1 - 2 \cdot 0] \sigma_M - 2(1 + 0 + 2 \cdot 0) \cdot 1 = 0 \implies \sigma_M = 2.$$

Aquest orbital doncs només té una esfera modal de radi $\sigma_M = 2$ i, si es torna als resultats anteriors, pot veure's que també tenia una sola direcció modal definida pel vector modal $\mu_M = [0]$. Això permet afirmar que els màxim estaran situats sobre l'eix ζ a una distància de $\sigma_M = 2$.

Exemple 7. En el segon exemple es treballava amb la tripleta $(n, l, m) = (5, 4, 1)$, per la qual els valors eren $m = 1$, $b = 1$ i $a = \left[\frac{5-4}{2}\right] = 0$. El polinomi associat de Legendre que s'havia de calcular era el $L_0^9(\sigma) = 1$, i per tant la seva derivada és nul·la. Substituint a Eq. (4.10) resulta

$$[1 - 2 \cdot 0] \sigma_M - 2(1 + 1 + 2 \cdot 0) \cdot 1 = 0 \implies \sigma_M = 4.$$

En aquest cas s'obté també una sola esfera modal, però el màxim és més llunyà i està situat a una distància de $\sigma_M = 4$. El vector modal per a aquest orbital tenia dues direccions, per tant apareixeran màxims en els punts de tall d'aquestes amb l'esfera modal trobada.

Exemple 8. El darrer exemple era caracteritzat per la tripleta $(n, l, m) = (5, 1, 1)$, de la que resulten els valors $m = 1$, $b = 0$ i $a = \left[\frac{5-1}{2}\right] = 2$. El polinomi associat de Legendre que s'havia de calcular era el $L_3^3(\sigma) = \frac{1}{4}[-\sigma^3 + 18\sigma^2 - 95\sigma + 140]$, la seva derivada serà $L_3^3(\sigma) = \frac{1}{4}[-3\sigma^2 + 36\sigma - 95]$. Mirant ara l'equació modal i substituint s'obté

$$\left[\frac{1}{4}(-\sigma_M^3 + 18\sigma_M^2 - 95\sigma_M + 140) - \frac{1}{2}(-3\sigma_M^2 + 36\sigma_M - 95) \right] \sigma_M - 2(0 + 1 + 4) \frac{1}{4}(-\sigma_M^3 + 18\sigma_M^2 - 95\sigma_M + 140) = 0$$

D'aquesta equació resultarà un polinomi de grau quatre i, per tant, quatre radis d'esferes modals (concordant amb el fet d'haver trobat tres radis nodals). El polinomi final després dels càlculs és

$$-\sigma_M^4 + 34\sigma_M^3 - 347\sigma_M^2 + 1280\sigma_M - 1400 = 0$$

i les solucions poden ser expressades amb el vector

$$\sigma_M = [1.9016, 4.6498, 8.2446, 19.2040]$$

En la Figura 6 que s'adjunta, es representen tres de les quatre esferes modals, la circumferència més petita ($\sigma_M = 1.9016$) no ha estat dibuixada ja que no deixava veure amb claredat la visualització de l'orbital.

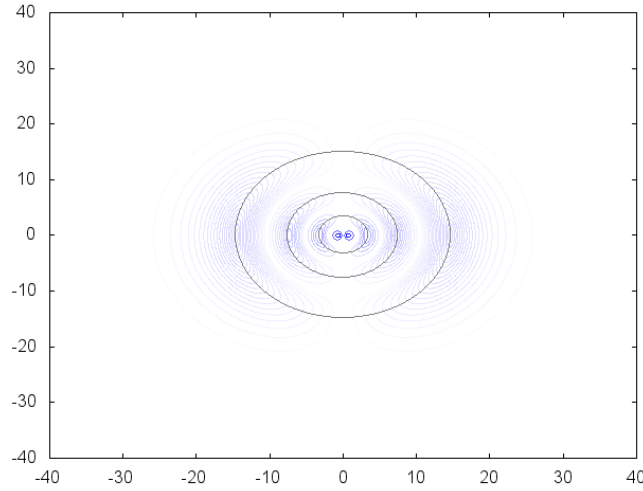


Figura 6: Representació del programa de les corbes de densitat constant per a l'orbital $(n, l, m) = (5, 1, 1)$ amb esferes nodals marcades.

4.3.3 Densitat dels màxims

Un cop tot l'estudi està realitzat només queda saber el valor exacte de la densitat de cada màxim. Ja ha estat vist que cadascuna de les direccions modals té el mateix nombre de màxims i que, a més, disten d'igual manera respecte a l'origen. Aquests però poden tenir associada diferent densitat (donada per la funció $d_{n,l,m}$), és a dir, en el mateix orbital hi pot haver direccions privilegiades, en les quals la densitat de probabilitat serà major.

Aquestes densitats venen definides per l'Eq. (4.8) amb una dependència respecte a μ ben definida per $\delta(\mu)$. En aquesta secció però, l'equació mencionada haurà de ser tractada tenint en compte els valors absoluts que s'havien eliminat, ja que sinó els càlculs que realitza el programa són erronis. L'equació que proporcionarà els valors de les densitats maximals vindrà donada per

$$d_M(\mu) \propto e^{-\sigma_M/2} |L(\sigma_M)| \sigma_M^{b+m+2a} \delta(\mu)$$

on resta afegir totes les constants provinents de les parts radials i angulars de la funció. Un cop el valor de la distància al nucli on està situat el màxim (σ_M) sigui conegut, el resultat d'aquesta equació serà directe.

No es veurà com queden les densitats en els exemples estudiats, ja que la inclusió de les constants i el càlcul dels coeficients α en segons quins casos resulta molt pesat. Com es veu però, computacionalment no resulta cap complicació un cop tota la feina està feta.

4.4 Orbitals S

És de preveure que el lector ja hagi caigut en el fet que tot l'estudi realitzat fins ara en aquest treball és totalment inútil en el cas en que la tripleta quàntica sigui del

tipus $(n, l, m) = (n, 0, 0)$, es pot veure clarament en la Fig. 1 que aquests orbitals s tenen una simetria esfèrica, amb absència clara de direccions privilegiades (no apareixen cons nodals ni modals). El que sí que poden aparèixer són esferes nodals, però el seu estudi s'ha de realitzar d'una altra forma, ja que el paràmetre μ , i per tant $\delta(\mu)$, no apareix.

L'absència de cons prové de tres fets combinats a l'hora

$$\left\{ \begin{array}{l} l - m = 0 \implies b = 0 \\ m = 0 \implies \rho^m = 1 \\ h_{0,0}(\zeta^2, \rho^2) = 1 \end{array} \right\} \implies \mathbb{A}_{l,m} = Ct.$$

I això fa que la densitat electrònica sigui independent de totes les rotacions angulars. Així doncs en aquest cas es té

$$d_{n,0,0} \propto \mathbb{R}_{n,0}(\sigma) \propto e^{-\sigma/2} L_{n-1}^1(\sigma)$$

i l'únic estudi que interessarà realitzar serà el de la part radial, treballant sempre amb σ com a variable.

4.4.1 Esferes nodals

La metodologia és la mateixa que en els casos anteriors, cal estudiar les recurrències dels polinomis associats de Laguerre que pertorquin, trobant en cada pas els valors de σ que l'anul·len, i aprofitant que el polinomi del pas següent tindrà els zeros intercalats entre els trobats.

Cal notar que si es vol representar l'orbital amb $(n, l, m) = (n, 0, 0)$ s'obtidran sempre $n - 1$ nodes esfèrics i, en conseqüència, n esferes maximals. Com sempre, aquests valors nodals de σ seran guardats en un vector $\sigma_N = [\sigma_N^1, \dots, \sigma_N^{n-1}]$.

4.4.2 Esferes modals

L'equació modal per a aquest cas particular es redueix molt, resultant la seva solució molt més senzilla. Seguint els passos que es realitzen per obtenir l'Eq. (4.10), pero canviant la funció inicial $d_{n,l,m}(\sigma)$ per la del cas $l = 0$ i $m = 0$, l'equació modal per als orbitals S adopta la forma

$$L_{n-1}^1(\sigma_M) - 2L_{n-1}'(\sigma_M) = 0 \quad (4.11)$$

on un cop fetes les recurrències i trobats els polinomis és trivial extreure'n els valors màximals σ_M . El nombre de valors extret d'aquesta equació és $n - 1$ ja que el grau del polinomi és aquest. Aquí però no es té en compte el fet que per a aquest orbital la densitat electrònica no és nul·la a l'origen ($\sigma = 0$) com en els altres casos, és més, resulta assolir el màxim valor en aquest punt en tots els orbitals S. Per tant afegint el zero a aquests valors s'assoleixen els n màxims predits. Com sempre aquests valors seran guardats en el vector

$$\sigma_M = [0, \sigma_M^1, \dots, \sigma_M^{n-1}].$$

La Figura 7 mostra una representació d'un dels orbitals S, corresponent a $n = 3$. Les circumferències marcades que semblen nodes no ho són ja que corresponen a algun petit error del programa que encara no s'ha sapigut corregir. Les esferes nodals corresponen a les dues circumferències difuminades cap al blanc. Les esferes modals no poden ser vistes, ja que la diferència de color no és prou bona per permetre-ho.

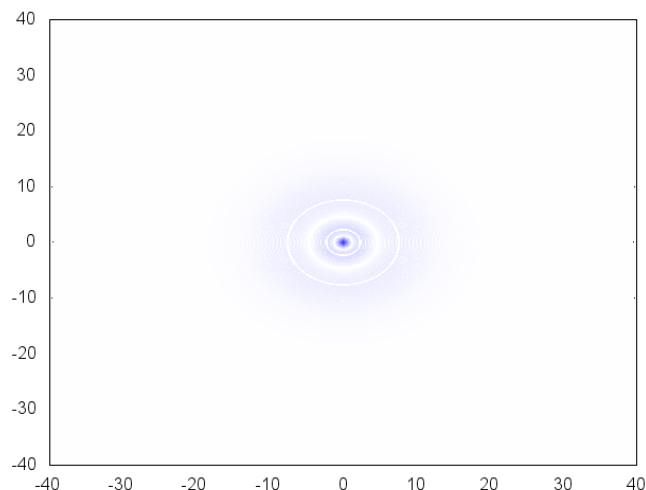


Figura 7: Representació del programa de les corbes de densitat constant per a l'orbital $(n, l, m) = (3, 0, 0)$

5 Implementació del mètode al simulador d'orbitals

Un cop tota la feina de càlcul està feta, resta explicar com treballa el programa i quins problemes s'han superat. Com ja s'ha dit en pàgines anteriors, el resultat gràfic que pretén obtenir aquest treball és aconseguir un dibuix de corbes de densitat electrònica constant. Dit d'una altra forma, l'inici consistirà en partir des de cert punt en l'espai bidimensional definit per ζ i ρ , el qual tindrà associada una certa densitat electrònica $D_{n,l,m}(\sigma, \zeta, \rho)$ i, a partir d'aquest punt, seguir la corba que sempre manté aquest valor constant. En el programa que es presenta, es treballa sempre en el quadrant positiu d'ambdues coordenades, simplificant així els càlculs i aprofitant posteriorment les simetries del sistema per completar l'orbital.

5.1 Càlculs en el programa

La primera part a explicar de la metodologia del programa és com es realitzen els càlculs mitjançant les tècniques que hem explicat fins ara. Com que les característiques dels orbitals i el mètode de cerca d'aquestes ja ha estat explicat amb detall, en aquesta part de l'estudi no hi tornarem a entrar. Així doncs, pas per pas, es mostrarà quin és l'ordre dels punts a seguir que formen l'estructura del programa realitzat. Aquest començarà amb una tripleta de nombres quàntics donada (n, l, m) com a única informació que es necessita proporcionar.

1. Amb els tres nombres quàntics principals el programa necessita calcular la funció $d_{n,l,m}(\sigma, \zeta, \rho)$ associada. Per fer-ho cal calcular totes les recurrències dels polinomis de Legendre i Laguerre usant la notació i el mètode explicats.
2. Les iteracions no assumeixen només el paper de trobar cadascun dels polinomis necessaris, sinó que són aprofitades per calcular totes les direccions modals i nodals (corresponents al polinomis de Legendre) i les esferes modals i nodals (amb la recurrència dels polinomis de Laguerre). Per fer-ho cal anar resolent en cada pas les expressions que pertocuin

- Per trobar les direccions (cons) nodals cal resoldre el polinomi nodal, Eq. (4.2), per trobar el vector λ_N , tenint en compte els casos estudiats per si s'ha d'afegir o no els elements 0, ∞ .
- En el cas de les direccions (cons) modals, hem de resoldre el polinomi modal pertinent, Eq. (4.6), i crear el vector μ_M tenint en compte el mateix que en el punt anterior.
- Per trobar el vector σ_N corresponent a les esferes nodals només cal resoldre l'equació

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma_N) = 0$$

usant els polinomis de Legendre.

- L'equació modal, Eq. (4.10), haurà de ser resolta per trobar el vector σ_M corresponent a les esferes maximals.

El mètode usat per resoldre totes aquestes equacions és el de Newton, acotat per la intercalació de solucions amb el pas anterior (cas Laguerre) o cada dos passos (cas Legendre).

3. El mètode de Horner és usat en la part d'avaluació de polinomis. Quan és necessari, qualsevol polinomi és calculat en un punt concret per aquest apartat del programa, permetent, per exemple, calcular quines zones tenen una densitat donada. En aquest punt cal anar molt en compte amb la normalització i les corresponents constants obviades al llarg de tot el càlcul.
4. Un pas intermedi que val la pena recalcar és el de calcular les expressions de totes les derivades, que seran útils tant per als punts 1 i 2 com per al càlcul del camp en qualsevol moment.

$$\dot{\zeta} = \frac{D_{\rho}}{\sqrt{D_{\zeta}^2 + D_{\rho}^2}}$$

$$\dot{\rho} = -\frac{D_{\zeta}}{\sqrt{D_{\zeta}^2 + D_{\rho}^2}}$$

Cal recordar que les direccions modals tenen la peculiaritat que en elles el camp sempre és perpendicular al vector que les defineix, per tant poder calcular el camp de la funció en un punt donat pot ser d'utilitat en diferents moments.

5. Creació de les corbes: Per començar a representar les zones de densitat electrònica constant el pas inicial és situar-se en cadascuna de les direccions maximals. La idea a seguir és dividir la distància, normalment entre node i màxim, en una sèrie de seccions, suficientment separades per què les corbes es vegin satisfactòriament. En alguns casos, quan els lòbuls s'allarguen molt després del màxim, és millor començar des del punt maximal i arribar fins al nodal, ja que així es veuran més corbes en la part final del lòbul. D'aquesta manera s'evitarà tenir poca informació, a canvi les corbes en la part anterior al màxim s'acomularan (d'una manera semblan al que passa en la Figura 2).

En el cas majoritari, quan el salt estigui decidit, es començarà des del primer punt posterior node i s'aniran dibuixant totes les corbes corresponents fins a tornar a arribar al punt o sortir-se del quadrant on treballem. L'última corba dibuixada serà la corresponent al màxim (un sol punt), i un cop acabada se saltarà al pas node-màxim següent. D'aquesta manera, un cop s'hagi representat tota la primera direcció modal, se saltarà a la següent fins a haver-les dibuixat totes.

- 5'. Creació de les corbes: El programa és capaç de fer un altre tipus de representació, en la qual l'observador tindrà la capacitat de poder canviar la densitat de la corba destijada al seu gust. La densitat inicial donada pel programa serà la màxima possible (esdevenint la representació un sol punt), i es podrà anar disminuint aquest valor, com a conseqüència el programa anirà dibuixant les

corbes corresponents a aquesta densitat. Aquesta segona representació permetrà veure com van apareixent els diferents lòbuls a mesura que es rebaixa la densitat, podent així observar les direccions privilegiades que presenta l'orbital.

La situació inicial és la mateixa que en el mètode anterior, en cadascuna de les direccions maximals. En canvi la feina a seguir ara és comprovar en cada cas si els màxims presents en aquesta direcció modal tenen una densitat associada menor, major o igual a la donada per l'observador. Si la densitat és menor, el màxim és saltat i passarem a avaluar la direcció següent, ja que els màxims posteriors tindran una densitat associada menor; si és igual es dibuixa el punt corresponent al màxim i es salta de direcció, ja que el seu voltant sempre tindrà una densitat menor; en canvi si aquesta és major cal fer un petit estudi (semblant al del punt 5 però més complicat) on s'ha de trobar el punt entre node i màxim sobre la direcció que té una densitat exactament igual a la donada, i posteriorment crear la corba de densitat constant que parteix d'aquest valor.

Per buscar-lo cal basar-se de nou de Eq. (4.8), però en comptes d'haver de trobar la $d_{n,l,m}(\sigma_M)$, ara la densitat és coneguda i l'objectiu és trobar el valor σ corresponent a aquesta.

La densitat donada per l'interactuant serà representada amb un barret, $\bar{d}$, de mateixa manera se senyalitzarà la distància incògnita com $\bar{\sigma}_\mu = \sigma_\mu(\bar{d})$. És important tenir present que s'està estudiant el cas en que en el màxim estudiat es dona la desigualtat $\bar{d} < d_\mu(\sigma_M)$. Si ara es revisa l'Eq. (4.8) i se substitueixen aquests valors resulta

$$\bar{d} = e^{\bar{\sigma}_\mu/2} |L(\bar{\sigma}_\mu)| \bar{\sigma}_\mu^{b+m+2a} \delta(\mu)$$

on no es pot obviar els valors absoluts. Només caldrà aplicar el mètode de Newton per obtenir aquest valor d'una forma iterativa.

$$\sigma_{k+1} = \sigma_k - \frac{d_\mu(\sigma_k) - \bar{d}}{D_\sigma d_\mu(\sigma_k)}$$

En derivar el valor absolut apareix un signe a tenir en compte. Substituint obtindrem l'expressió de la iteració a programar

$$\sigma_{k+1} = \sigma_k - \frac{e^{-\sigma_k/2} |L(\bar{\sigma}_\mu)| \sigma_k^{b+m+2a} - \bar{d}/\delta(\mu)}{e^{-\sigma_k/2} \left[\left(-\frac{1}{2} |L(\bar{\sigma}_\mu)| + \text{sign}[L(\bar{\sigma}_\mu)] L'(\sigma_k)\right) \sigma_k + (b+m+2a) |L(\bar{\sigma}_\mu)| \right] \sigma_k^{b+m+2a-1}}$$

en què es compleix la tendència $\sigma_k(\bar{d}, \mu) \longrightarrow \bar{\sigma}_\mu$, obtenint així el valor desitjat a partir del qual es començarà a representar la corba corresponent amb densitat constant imposada.

5.2 Visualització orbital interactiva

Per fer possible el resultat final de la visual de l'orbital en el programa s'usa *OpenGL*, una multiplataforma que permet escriure aplicacions que produeixen gràfics en dues i tres dimensions. Dins d'aquesta el programa crea superfícies en dues i tres dimensions.

Abans d'analitzar la interfície del programa, és important recalcar i enumerar les dues simetries que fan possible la visualització final. Un cop representades les corbes del primer quadrant tindrem dos últimes simetries a realitzar per obtenir el resultat final:

- Simetria especular bidimensional: Un cop tot l'estudi ha estat realitzat pel primer quadrant i s'han representat les corbes desitjades, la primera simetria realitzada consta d'un gir de 180° amb l'eix ρ com a eix de simetria, obtenint com a resultat la representació del quart quadrant encara en dues dimensions.
- Simetria axial (o cilíndrica):
 - Bidimensional: Si es desitja una representació de les corbes equidenses en el pla definit per ζ i ρ , sempre respectant el pas de corba que s'hagi definit, el que realitzarà el programa és aplicar una nova simetria especular amb eix de simetria ζ en aquest cas.
 - Tridimensional: En canvi si l'interactuant desitja un gràfic orbital amb volum, partint del primer i el quart quadrant ja representats només caldrà usar ara la simetria cilíndrica que proporcionen els quadrats dels mòduls dels harmònics esfèrics. Així doncs es programa un gir complet de 360° en tres dimensions respecte l'eix de simetria ζ , obtenint la representació tridimensional de l'orbital desitjada.

La pantalla principal de controls conté centralment la visualització interactiva de la representació de les corbes/superfícies que s'estigui realitzant. A banda i banda existeix la possibilitat d'interactuar directament amb el programa, mitjançant uns botons que permeten modificar diferents característiques de l'estudi. Aquests controls han estat creats gràcies a la biblioteca d'interfície gràfica d'usuari multiplataforma anomenada *FLTK* (*Fast Light ToolKit*). A continuació s'explica cadascun dels controls que es poden modificar interactivament amb la visualització:

Density Situat a la part superior esquerra, permet veure en cada moment la densitat constant que té associada la corba/superfície que s'està visualitzant. En el cas en que s'estigui visualitzant tot l'orbital (dins les capacitats del programa), en aquesta finestra es denota la menor densitat electrònica de les corbes/superfícies que s'estiguin representat.

Box També a la part esquerra de la pantalla però en el quadrant inferior, permet controlar visualment la distància a la que estem situats de l'origen. Es pot modificar apropant o allunyant la imatge.

NLM Conjunt de tres controls, situats a la part superior dreta de la interfície. La importància d'aquests botons és bàsica ja que permeten variar els nombres quàntics principals de l'orbital, canviant en cada cas la representació que es visualitza. En aquest cas no es permeten valors de m negatius, ja que l'orbital és el mateix que per al cas positiu.

Layer density Paràmetre de densitat situat també a la part superior dreta, està encarat a la segona visualització explicada en l'apartat anterior. En aquest cas l'interactuant tindrà la capacitat d'anar variant la densitat, fent que les corbes vagin canviant en cada pas.

Incr. Proporciona la possibilitat de canviar el pas per modificar la densitat (*Layer density*) de la corba/superfície plotada, permetent un canvi més o menys acurat.

Curve/surface Com el seu mateix nom explica, permet canviar la visualització de dues a tres dimensions i viceversa. Primer dels botons que es poden activar o desactivar segons convingui, situats tots a la part inferior dreta de la pantalla i explicats de dalt a baix.

Compute Aquest control és altament útil per agilitzar la feina. El seu paper és activar o desactivar la computació de l'orbital, permetent canviar tots els paràmetres fins al desitjat evitant que a cada canvi es realitzin tots els càlculs. Així l'interactuant podrà acurar tots els paràmetres als que desitgi, i posteriorment activar la computació.

ALL Control que activa o desactiva la representació total de l'orbital, permetent canviar entre el primer mètode de representació explicat quan està activat i el segon quan no ho està.

PRINT Permet extreure imatges dels orbitals plotats.

Half Revolution El paper d'aquesta activació és interessant en la visualització de superfícies, ja que proporciona la possibilitat de veure només la meitat de l'orbital representat. Així, en orbitals molt grans o molt propers a l'esfera, es pot veure l'interior de les superfícies i totes les capes realitzades.

Un cop explicada la interfície, es presentarà a continuació un exemple de cada mètode de representació, observant en cadascun d'ells les corbes en dues dimensions, en tres dimensions completa, i en tres dimensions usant la opció *Half Revolution*.

Per mostrar el funcionament s'ha escollit la tripleta de nombres quàntics principals $(n, l, m) = (8, 3, 1)$. Es realitzarà primer l'anàlisi matemàtica completa, per posteriorment poder comprobar els resultats en les representacions gràfiques de l'orbital.

1. $m = 1 \implies \rho = 0$ és un eix nodal. Així doncs en el vector nodal (λ_N) apareixerà un zero a l'inici.

2. $b = 0 \implies \zeta = 0$ és un pla modal; per tant, es tindran màxims en forma de circumferències en el pla trisimensional, i l'infinit apareixerà en el vector modal (μ_M).
3. El polinomi $h_{3,1}(\zeta^2, \rho^2) = -\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \rho^2)$. Per tant resulta el polinomi nodal a resoldre

$$-\frac{3}{2}(4 - \lambda^2) = 0 \implies \lambda_N = [0, 4]$$

4. Per calcular les direccions modals, s'ha de resoldre l'equació modal corresponent per aquest cas. Per obtenir-la cal partir de la funció $d_{8,3,1}(\sigma, \zeta, \rho) \propto e^{-\sigma/2} L_4^7(\sigma) \rho \left[-\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \rho^2) \right]$, i fer-ne les dues derivades

$$\begin{aligned} D_\zeta d &\propto e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2}L(\sigma) + L'(\sigma) \right] \frac{\zeta}{\sigma} \rho \left[-\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \rho^2) \right] + e^{-\sigma/2} L(\sigma) \rho \left(-\frac{3}{2}8\zeta \right) \\ D_\rho d &\propto e^{-\sigma/2} \left[-\frac{1}{2}L(\sigma) + L'(\sigma) \right] \frac{\rho}{\sigma} \left[-\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \rho^2) \right] + \\ &\quad + e^{-\sigma/2} L(\sigma) \left[-\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \rho^2) \right] + e^{-\sigma/2} L(\sigma) \rho \left(\frac{3}{2}2\rho \right) \end{aligned}$$

Es necessita imposar ara, seguint l'apartat 4.2.2., $\rho = \mu\zeta$ i $\mu D_\zeta d = D_\rho d$, eliminant al fer-ho els primers termes de cadascuna de les derivades juntament amb les exponencials i els polinomis $L(\sigma)$. Resulta

$$\mu^2 \zeta (-12\zeta) = \left[-\frac{3}{2}\zeta^2 (4 - \mu^2) \right] + \mu\zeta (3\mu\zeta)$$

on ara es pot dividir per ζ^2 . Si es reorganitza es tindrà finalment el polinomi modal

$$0 = \frac{33}{2}\mu^2 - 6 \implies \mu_M = \left[\frac{12}{33}, \infty \right]$$

5. Passant ara a la part radial, resta calcular les esferes nodals i modals. Per fer-ho és necessari calcular explícitament el polinomi de Laguerre corresponent, que en aquest cas és $L_4^7(\sigma)$. Usant les recurrències definides en Eq. (3.1) es pot comprobar que

$$L_4^7(\sigma) = \frac{1}{24} (\sigma^4 - 28\sigma^3 + 252\sigma^2 - 840\sigma + 840).$$

Per trobar el vector σ_N corresponent als radis de les esferes nodals, cal trobar les arrels del polinomi. Finalment resulta

$$\sigma_N = [1.7555, 4.2656, 8.0579, 13.9210]$$

6. Resta calcular les esferes modals, cal resoldre doncs l'Eq. (4.10) on necessitem $L_4''(\sigma) = \frac{1}{6}(\sigma^3 - 21\sigma^2 + 126\sigma - 210)$, $a = \left[\frac{l-m}{2}\right] = 1$. Substituint a l'equació modal

$$0 = \left[\frac{1}{24} (\sigma_M^4 - 28\sigma_M^3 + 252\sigma_M^2 - 840\sigma_M + 840) - \frac{1}{3} (\sigma_M^3 - 21\sigma_M^2 + 126\sigma_M - 210) \right] \sigma_M - 2(0+1+2) \frac{1}{24} (\sigma_M^4 - 28\sigma_M^3 + 252\sigma_M^2 - 840\sigma_M + 840)$$

que reorganitzant i resolent

$$\begin{aligned} & \frac{1}{24} (\sigma_M^5 - 42\sigma_M^4 + 588\sigma_M^3 - 3360\sigma_M^2 + 7560\sigma_M - 5040) \implies \\ & \implies \sigma_M = [1.1329, 3.1359, 6.2826, 11.0926, 20.3560] \end{aligned}$$

Un cop fet tot l'estudi matemàtic, es mostra a continuació una sèrie d'imatges de la visualització de l'orbital en la interfície de treball. Les tres figures inicials (Figura 8) corresponen al primer mode de representació explicat, en el qual es pretèn dibuixar tot l'orbital amb el màxim de corbes equidenses possibles, en 2D, 3D i 3D seccionat usant *Half Revolution*.

En la tripleta següent, de quatre imatges cadascuna, es mostra la segona forma de representació orbital, ja mencionada. En ella s'han anat prenent imatges a mesura que es disminuïa la densitat electrònica constant de la capa representada. Cada conjunt de quatre imatges correspon a un mètode de visualització (2D en la Figura 9, 3D en la Figura 10 i 3D seccionat en la Figura 11). Es pot veure clarament en aquestes famílies de corbes com a mesura que es va disminuint el valor del control *Layer Density* van naixent nous lòbuls en l'orbital.

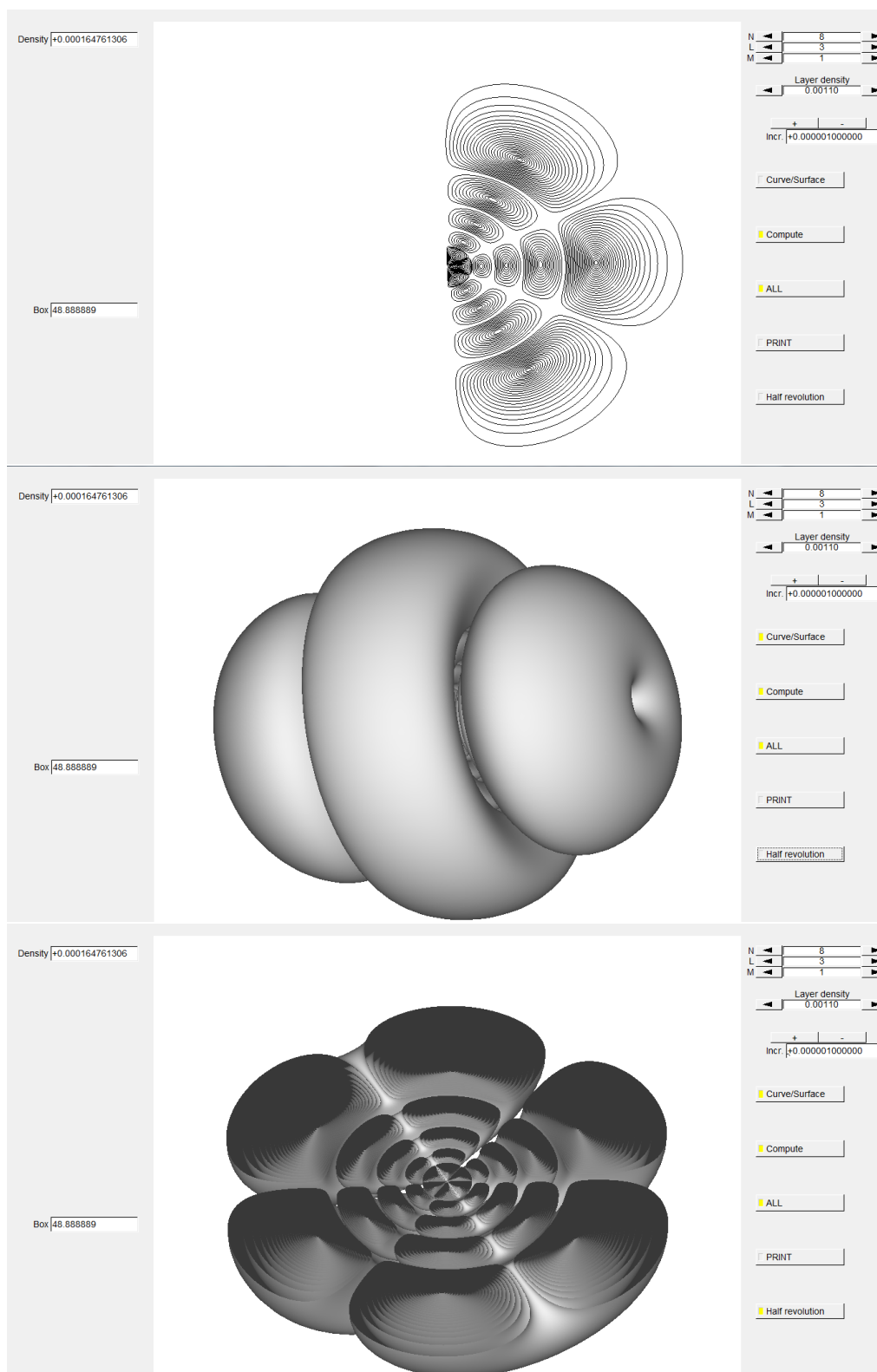


Figura 8: Mètode de representació completa de l'orbital $(n, l, m) = (8, 3, 1)$

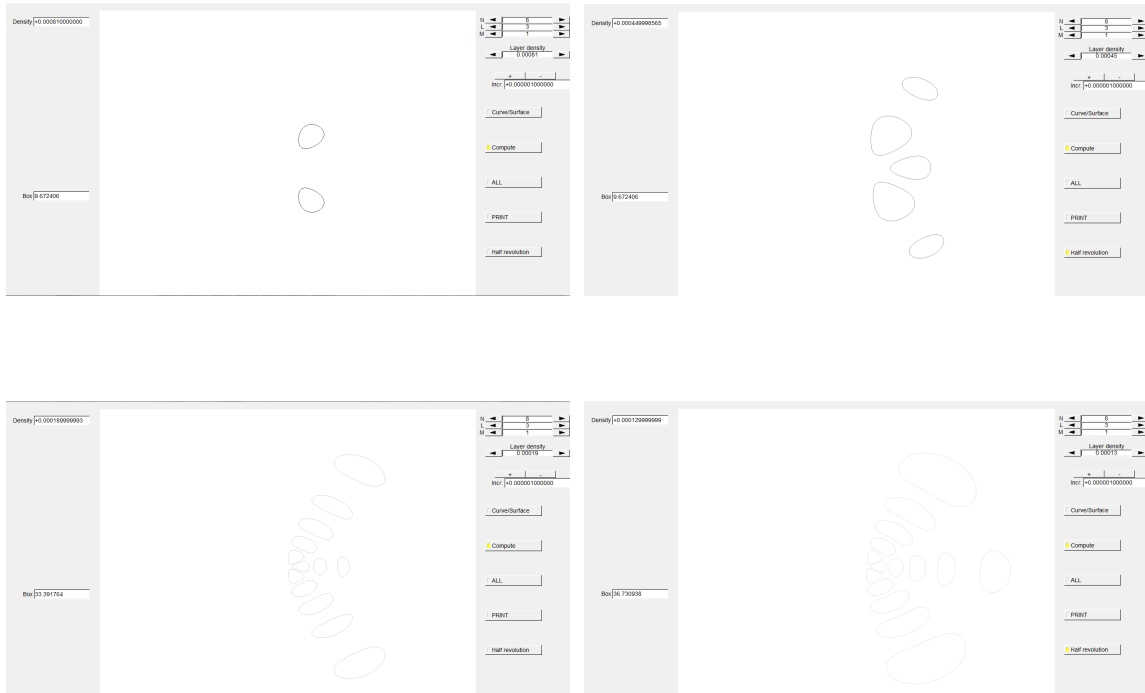


Figura 9: Representació de quatre famílies de corbes equidenses bidimensionals de l'orbital $(n, l, m) = (8, 3, 1)$

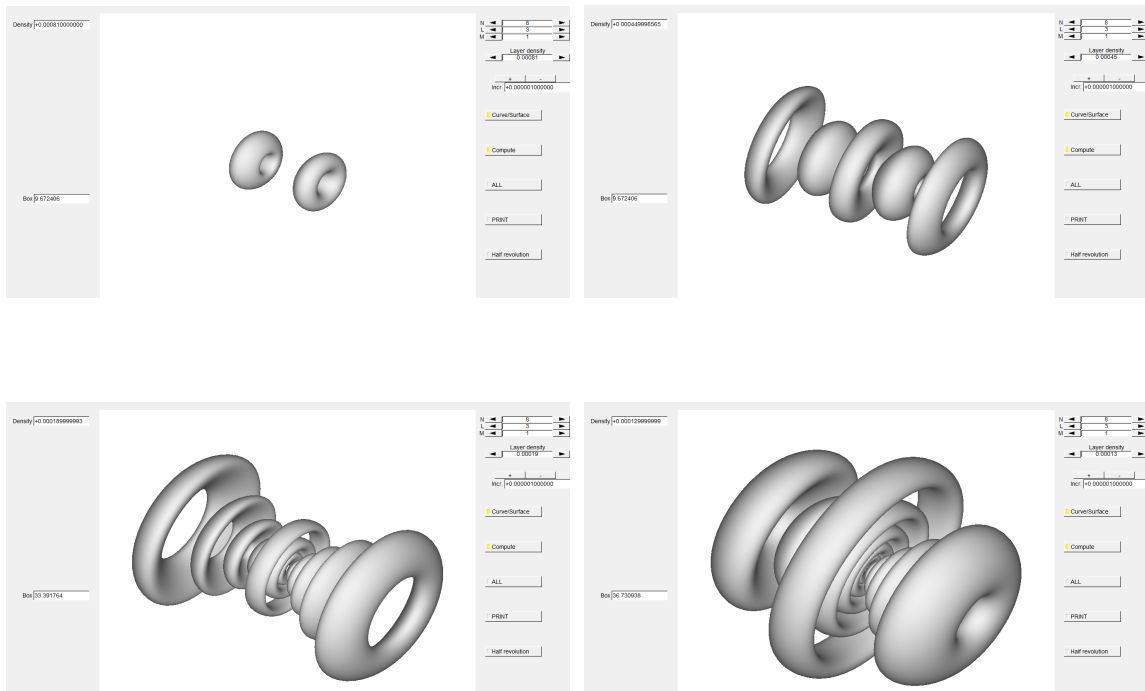


Figura 10: Representació de quatre famílies de corbes equidenses tridimensionals de l'orbital $(n, l, m) = (8, 3, 1)$

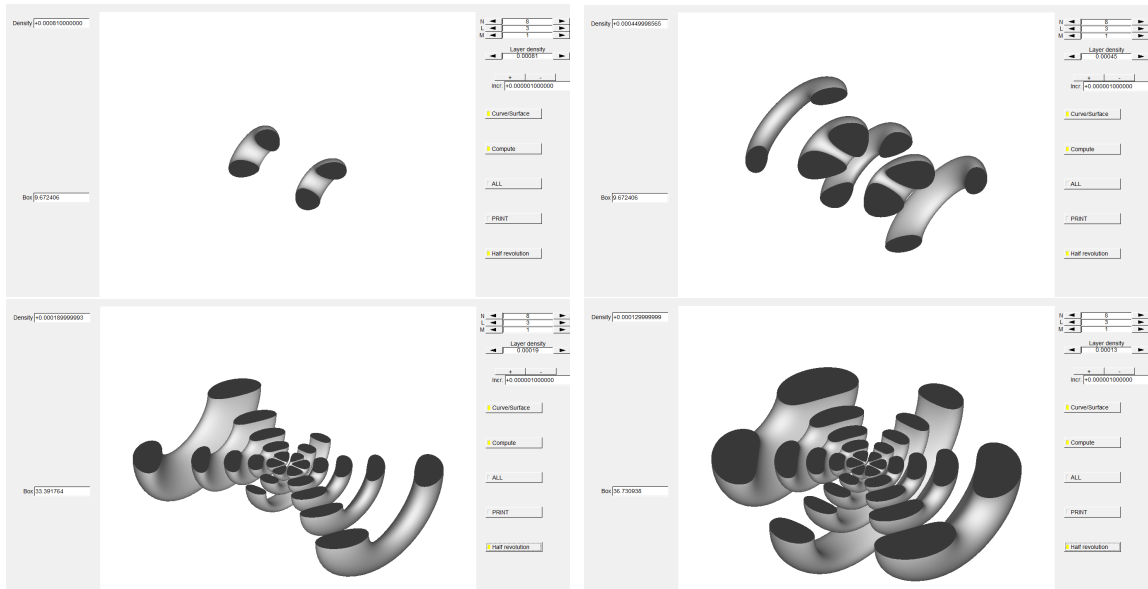


Figura 11: Representació de quatre famílies de corbes equidenses tridimensionals seccionades de l'orbital $(n, l, m) = (8, 3, 1)$

6 Conclusions

Per tal d'avaluar l'estudi realitzat i el programa final aconseguit, cal veure si les metes proposades com a objectius del treball s'han assolit, des del nostre punt de vista, de manera satisfactòria.

Primer de tot es va plantejar fer una anàlisi de les expressions de les funcions d'ona pròpies de l'àtom d'hidrogen, per a cada triplet de nombres quàntics n , l i m , en funció dels harmònics esfèrics i dels polinomis associats de Laguerre. No era un propòsit complicat ja que la resolució de l'àtom d'hidrogen és més que coneguda en el món científic. Un resum d'aquesta solució ha estat presentada a l'inici d'aquest treball.

Com a segon punt a assolir, calcular les funcions de densitat associades utilitzant recurrències dels polinomis associats de Legendre i de Laguerre. Per a aquest objectiu ha resultat crucial la possibilitat de definir unes noves variables angulars, ja que han minimitzat molt el càlcul dels harmònics esfèrics, permetent crear una nova recurrència molt útil i simplificada, i han proporcionat una relació directa amb la variable radial que ha permès realitzar canvis entre elles quan s'ha necessitat. Un punt important en aquesta meta i que ha simplificat enormement els càlculs computacionals ha estat la intercalació de zeros en els polinomis estudiats. En el cas dels associats de Laguerre és un fet directe de la seva definició de polinomis ortogonals, però per als polinomis homogenis $h_{l,m}$ definides ens hem beneficiat de la seva intercal·lació dos a dos no demostrada en aquest treball.

I finalment representar acuradament els orbitats com a superfícies de nivell de la densitat i programar la seva visualització interactiva que vagi mostrant la capa exterior de l'orbital a cada nivell i també el seu interior usant seccions adequades. Aquest és un punt complicat on una sèrie de fets han ajudat a aconseguir l'èxit final. El primer ha estat la possibilitat de treballar en dues dimensions i en el quadrant positiu únicament, usant les simetries del sistema per completar la representació. La forma final obtinguda dels orbitals, amb els màxims alineats sobre una sola direcció i, a més, equidistants en cadascuna d'elles a l'origen, també ha estat clau per facilitar la feina i poder organitzar els càlculs d'una manera molt eficaç. Un altre aspecte que ha ajudat ha estat la definició de la $\delta(\mu)$, que ha abreujat els càlculs. Tot això ha possibilitat la creació d'un programa ràpid en els càlculs i amb un resultat final molt visual i sorprenent.

D'altra banda, també cal dir que resten algunes coses a millorar i d'altres en què caldria aprofundir més del que aquest estudi ha pogut fer. Primer de tot el programa es troba en problemes a l'hora de dibuixar orbitals S, ja que el pas ha de ser molt més petit i els càlculs s'allarguen en gran mesura, tot i això la representació finalment ha estat possible i satisfactòria. Un estudi més llarg hagués proporcionat la possibilitat de acurar els càlculs en aquest cas i millorar el resultat final. Una segona debilitat del programa és que es perden capes en alguns casos durant el segon mètode de representació, fet que pot ser culpa dels infinits definits en els vectors de distàncies al nucli.

El resultat final de l'estudi, englobant part escrita i interactiva, ha estat enriquidor i reconfortant. La feina feta ha comportat uns resultats esperats i molt complicats d'obtenir, s'han superat moments difícils amb èxit i la satisfacció és evident. S'ha aconseguit extreure un llarg treball d'un tema en que no tothom hi confiaria, i s'ha demostrat que l'orbital atòmic amaga un món de matemàtiques apassionant d'estudiar.

Referències

- [1] Javier Tejada: *Apuntes de física cuántica: Tema 5: El átomo de hidrogeno*; Universitat de Barcelona, Facultat de Física.
- [2] Alberto Galindo; Pedro Pascual: *Mecánica Cuántica (I)*, 1989.
- [3] Gabor Szegő: *Orthogonal Polynomials*, Colloquium publications, 1991.
- [4] Prof Mark Winter: <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>, University of Sheffield, copyright 2002-2015.
- [5] Juan José Borrás: *Enlace químico y estructura de la materia; Tema 2: Estructura electrónica del átomo*; Universitat de València, 2007-2008.
- [6] Armando Martínez Téllez: *La función de onda radial*; <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com.es/2009/08/la-funcion-de-onda-radial.html> ; 2009.

