



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Facultat de Matemàtiques i Informàtica

GRAU DE MATEMÀTIQUES

Treball final de grau

MILLORA D'APLICACIÓ
INTERACTIVA DE SIMULACIÓ
D'ORBITALS DE L'ÀTOM
D'HIDROGEN.

Autor: Manel Martín Sánchez

Director: Dr. Antoni Benseny Ardiaca
Realitzat a: Departament de Matemàtiques
i Informàtica.

Barcelona, 29 de juny de 2017

Resum

Aquest treball tracta sobre la representació dels àtoms d'hidrogen. A partir de solucions pròpies de l'equació d'Schrödinger independent del temps, es millorarà una aplicació capaç de representar els orbitals de l'hidrogen entesos com superfícies de densitat constant. En el programa s'incorporaran diferents formes de visualització, tant en 2D com en 3D i també s'argumentarà quina pot ser la manera més representativa de visualitzar un orbital. Prèviament al treball computacional s'ha de fer un tractament analític per tal d'adaptar de manera eficient el treball computacional a l'estructura de les funcions que es volen representar.

Agraïments

Vull agrair en primera instància al Dr. Benseny, director d'aquest treball de fi de grau, per ajudar-me tant des del primer dia que vaig parlar amb ell per donar-me la idea del treball i per haver-se implicat tant en tot moment i utilitzar aquesta gran capacitat d'anàlisi que posseeix per guiar-me en els moments on em veia més perdut. Sense la seva ajuda no hagués estat possible res del que s'ha fet en aquest treball. Com alumne, és un goig trobar algú tant disposat a ensenyar i que mostri aquest compromís i aquesta passió pel que fa.

També vull agrair a la meva família tot el suport que m'han donat sempre i els esforços que han fet per mi sense els quals jo no hagués pogut endinsar-me en el món de les Matemàtiques i la Física.

Índex

1	Orbitals de l'àtom d'hidrogen	3
1.1	Solució de la part angular	5
1.2	Els polinomis associats de Legendre	7
1.3	Solució de la part radial	9
1.4	Els polinomis associats de Laguerre	10
1.5	Les funcions d'ona pròpies de l'hidrogen: orbitals.	10
2	Estructura dels orbitals.	12
2.1	Cons nodals.	12
2.2	Esferes nodals	13
2.3	Cons modals.	14
2.4	Esferes modals	16
2.5	Orbitals amb $l = 0$ i $m = 0$	18
2.6	Estructura: zones radials i angulars.	19
3	Càlcul de les corbes i superfícies.	21
3.1	Mètode de Davidenko.	21
3.2	Mètode de Runge-Kutta-Fehlberg	22
3.3	Emplenament de les corbes.	22
3.4	Revolució de les corbes.	23
4	Concepte d'orbital.	25
4.1	Representacions dels orbitals.	25
4.2	Notació i representació habitual del orbitals	25
5	Interfície i funcionalitats del programa.	29
5.1	Interfície.	29
5.2	Funcionalitats.	31
6	Conclusions	35

Introducció

L'hidrogen és un element molt abundant a l'univers i té l'àtom més senzill possible, que és el format per un protó i un electró. Aquests dos fets han provocat que sigui objecte d'estudi en diverses ocasions i que els físics s'hagin centrat en aquest element per proposar els diferents models atòmics que han anat sorgint al llarg de la història.

L'existència dels àtoms com les unitats més petites de les que es compon la matèria és ja molt antiga, els filòsofs atomistes (s.V a.C) afirmaven que l'univers estava format per partícules anomenades àtoms i que eren indivisibles. Amb el pas del temps, el concepte d'àtom ha anat evolucionant molt i s'han proposat diversos models al llarg de la història basats en diferents teories fins arribar al model actual.

El 1803 John Dalton afirmà que els àtoms estan formats per petites esferes indivisibles. No obstant, aquest model no explicava l'existència de ions. El 1897 Thompson va proposar un model format per una massa de càrrega positiva que tenia incrustades petites masses de càrrega negativa. Aquest és el primer model que té en compte l'existència dels ions, però no explicava altres tipus de radiacions provinents de l'àtom. El 1911 Ernest Rutherford realitzà un experiment que el va portar a afirmar que la part positiva de l'àtom, el protó, estava concentrada al nucli i la seva massa era pràcticament la total de l'àtom mentre que la part negativa, formada pels electrons, feia òrbites circulars o el·líptiques al voltant d'aquest nucli. Aquest model no explicava els fenòmens d'emissió de fotons de freqüències molt concretes en els àtoms i, per explicar aquest fenomen de quantització de l'energia, Niels Bohr va proposar que aquestes òrbites només podien tenir unes determinades energies. Però el seu model no explicava l'estabilitat dels estats ni l'existència de subnivells atòmics per a altres elements. No va ser fins el 1926 que, després que Víctor de Broglie suggerís que la matèria pot tenir també comportaments onduladoris, Erwin Schrödinger va descriure el comportament dels electrons com a solucions estacionàries de l'equació d'ona, el quadrat de la qual representa la densitat de probabilitat de trobar l'electró en cada punt de l'espai. Aleshores allò que es creia determinista, com és la posició de l'electró al voltant de l'àtom, passa a ser descrit per una densitat de probabilitat, un fet revolucionari respecte als anteriors models. Amb aquest fet neix el concepte d'*orbital*, molt lligat a aquest treball i del qual parlarem extensament. A partir d'aquí s'han anat afegint correccions al model d'Schrödinger provinents de la teoria quàntica de camps i l'electrodinàmica que s'allunyen dels objectius d'aquesta memòria.

Aquest projecte se centra en quin és el procediment per trobar aquestes solucions estacionàries de l'equació d'Schrödinger i de quina manera es poden representar. L'objectiu és aclarir el concepte d'*orbital*, explicar les diferents formes en què es poden representar i donar una eina de visualització que permeti veure i entendre les explicacions donades així com descriure el procés i els conceptes que han anat apareixent a mesura que s'ha anat desenvolupant aquesta eina computacional.

El projecte

Com alumne de la doble titulació de Física i Matemàtiques, aquest projecte preten reunir coneixements adquirits en les dues branques d'aquesta titulació i aplicar-los de manera conjunta per tal de resoldre un problema com és el de la representació dels orbitals de l'àtom d'hidrogen. Al llarg del treball es veuran sobretot conceptes treballats a les assignatures de mètodes numèrics, equacions diferencials, mecànica quàntica, geometria, així com a assignatures relacionades amb la programació, el càlcul i la probabilitat. Pel que fa l'aplicació de visualització, es treballarà sobre una versió prèviament feta en un altre treball de fi de grau [7] i s'intentarà millorar el seu rendiment i incorporar noves funcionalitats.

Estructura de la Memòria

La memòria està estructurada en 6 parts:

En la primera hi ha un tractament analític de les equacions de l'àtom d'hidrogen per tal de trobar les funcions que estudiarem. En la segona part es fa una anàlisi exhaustiva de les funcions trobades en la primera part i s'aprofita aquest estudi per definir l'estructura sobre la qual treballarà el software.

La tercera part inclou els mètodes numèrics aplicats en el treball així com de quins procediments s'han seguit durant la programació d'algunes funcionalitats. En la quarta podem trobar el concepte d'orbital i quines són les diferents possibilitats de representar-los, així com de les equacions habituals dels orbitals que es troben a la literatura i que difereixen lleugerament de les utilitzades en aquest projecte. La cinquena part és una explicació de la interfície del software així com de les diferents funcionalitats que aquest incorpora per tal de familiaritzar a l'usuari.

La darrera part correspon a les conclusions d'aquest projecte on es farà una anàlisi de les diferents formes de representar els orbitals i es comentaran també els possibles canvis que es podrien fer en el programa tant en la part analítica com computacional.

1 Orbitals de l'àtom d'hidrogen

En el marc de la mecànica clàssica, un àtom d'hidrogen pot ser tractat com un sistema format per dues partícules, un protó al nucli i un electró que es mou al seu voltant. Si el que volem es trobar l'equació de les òrbites que segueix l'electró podem utilitzar la segona llei de Newton per escriure el sistema

$$\vec{F}_p = m_p \ddot{\vec{r}}_p, \quad (1.1)$$

$$\vec{F}_e = m_e \ddot{\vec{r}}_e, \quad (1.2)$$

on el vector \vec{r} representa la posició, \vec{F} representa la força sobre cada partícula, m la massa i $\ddot{\vec{r}}$ la derivada segona de la posició respecte el temps, és a dir, l'acceleració. Tots els termes porten el subíndex p o e que indica si són relatius al protó o a l'electró respectivament.

Si considerem que la única interacció entre aquestes partícules és coulombiana, cosa que podem fer ja que la interacció gravitatòria és diversos ordres menor, aleshores la força pren la forma

$$\vec{F}_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|^2} \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} = -\vec{F}_e, \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p, \quad (1.3)$$

on ϵ_0 és una constant i e és la càrrega del protó. Llavors el problema es transforma en un problema de dos cossos, la solució del qual es pot trobar definint un nou sistema de coordenades i descrivint cada moviment individual com un moviment del centre de masses del sistema i un moviment relatiu entre els dos cossos corresponent al d'una partícula sotmesa al potencial coulombià $V(r)$, on $r = |\vec{r}|$, amb massa igual a la massa reduïda del sistema μ_{pe} :

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.4)$$

$$\mu_{pe} = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}. \quad (1.5)$$

Observació 1.1. El valor del potencial només depèn de la distància de separació entre les càrregues.

En resulta que les òrbites dels electrons tenen forma de còniques, i com que són tancades, serien el·lipses.

En la mecànica quàntica, segons el primer postulat, *tot estat quàntic està representat per una funció d'ona $\Psi(\vec{r}, t)$ que pertany a l'espai de Hilbert de les funcions de quadrat integrable.* Aquesta funció d'ona satisfà l'equació d'Schrödinger donada pel cinquè postulat i el seu mòdul al quadrat $\Psi\Psi^* = |\Psi|^2$ representa una densitat de probabilitat.

Notació 1. *El símbol $*$ indica el complex conjugat.*

El **postulat V** de la mecànica quàntica afirma que *l'evolució temporal de l'estat d'un sistema quàntic satisfà l'equació d'Schrödinger*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi, \quad (1.6)$$

on \hat{H} és un operador anomenat hamiltonià que està relacionat amb l'energia i \hbar és una constant anomenada *constant de Planck*. Necessitem saber, doncs, quina forma pren el nostre operador \hat{H} en el cas de l'àtom d'hidrogen. En aquest cas, l'hamiltonià està format per l'operador energia cinètica i l'operador energia potencial que, a més a més, serà independent del temps:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}), \quad (1.7)$$

on Δ és l'operador Laplaciana. Per resoldre l'equació, separarem la variable espacial de la temporal i fixarem una constant de separació E que representa l'energia del sistema quàntic. Així doncs, buscarem funcions pròpies de l'equació d'Schrödinger amb valor propi E . Sigui $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$ l'estat del sistema, aplicant (1.6) obtenim les dues equacions següents:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1.8)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \phi(t) = E\phi(t). \quad (1.9)$$

Una solució de l'equació (1.8) és

$$\phi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \quad (1.10)$$

Aquesta solució descriu l'evolució temporal dels estats del sistema amb energia E en la qual no estem interessats. El que hem de resoldre ara és un problema de valors propis d'una equació en derivades parcials, lineal i homogènia que es coneix en la literatura com *l'equació d'Schrödinger independent del temps*.

Aprofitem la dependència en r del potencial per resoldre l'equació (1.8) en coordenades esfèriques (r, θ, φ) . En aquestes coordenades, l'expressió de l'operador Δ és:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right] \quad (1.11)$$

Utilitzem la separació de variables radial i angulars de manera que

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)A(\theta, \varphi). \quad (1.12)$$

Substituint les igualtats (1.4), (1.5), (1.11) i (1.12) a l'equació (1.8) i triant la constant de separació com $l(l+1)\hbar^2$, obtenim dues equacions diferencials corresponents a la part angular i radial respectivament:

$$-\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] A(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 A(\theta, \varphi), \quad (1.13)$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu_{pe}r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu_{pe}r^2} \right] R(r) = ER(r). \quad (1.14)$$

1.1 Solució de la part angular

Per a la part angular convé resoldre l'equació separant les variables angular amb la constant m^2 de manera que $A(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ i l'equació (1.13) se separa en:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2 \quad (1.15)$$

$$\frac{\sin^2\theta}{\Theta} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1)\Theta \right] = m^2 \quad (1.16)$$

L'equació (1.15) té per solució

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad (1.17)$$

on imposant la condició de contorn $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ deduïm que m ha de ser un valor enter.

Fent el canvi de variable $x = \cos\theta$ i $P(x) = \Theta(\theta)$ l'equació (1.16) resulta

$$\left[(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0. \quad (1.18)$$

Les solucions d'aquesta equació són les funcions associades de Legendre $P_{lm}(x)$ i els valors que pot prendre l per tenir solucions físicament acceptables són valors enters no negatius. Així doncs, desfent els anteriors canvis de variable podem escriure la solució de la part angular (sense la normalització corresponent) com:

$$A(\theta, \varphi) = P_{lm}(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (1.19)$$

En la mecànica quàntica, es defineix l'operador moment angular com

$$\hat{L} = -i\hbar(\vec{r} \times \nabla), \quad (1.20)$$

resulta que el mòdul quadrat d'aquest operador així com la seva component en l'eix z cartesià es poden escriure, respectivament, com:

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right], \quad (1.21)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (1.22)$$

El resultat d'aplicar aquests operadors a les funcions $A(\theta, \varphi)$ és:

$$\hat{L}^2 A(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 A(\theta, \varphi), \quad (1.23)$$

$$\hat{L}_z A(\theta, \varphi) = m\hbar A(\theta, \varphi). \quad (1.24)$$

La primera igualtat es dedueix directament de l'equació (1.13) i per veure la segona igualtat s'ha de tenir en compte que la única dependència respecte φ de la funció $A(\theta, \varphi)$ es troba en el terme exponencial. Acabem de veure que les solucions de la part angular són funcions pròpies dels operadors \hat{L}^2 i \hat{L}_z amb valors propis $l(l+1)\hbar^2$

i $m\hbar$ respectivament. Aquests valors representen el quadrat del mòdul del moment angular de l'àtom i la seva projecció en l'eix z . A més a més sabem que l ha de ser un enter no negatiu.

Com que $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, llavors $l(l+1) \geq m^2$ i com que m ha de ser un valor enter, es dedueix que $m \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$. Afegirem doncs els subíndexs l i m a les funcions $A(\theta, \varphi)$ per indicar els valors propis associats a cadascuna. Hem vist que el moment angular i valor de la seva component en z estan quantitzats.

Les funcions A_{lm} amb un coeficient de normalització són altrament conegudes com els harmònics esfèrics i la seva notació habitual és $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Els harmònics esfèrics corresponen a la restricció de les funcions associades de Legendre sobre el disc unitat i el producte amb el terme $e^{im\varphi}$. És important notar que combinacions lineals d'harmònics esfèrics amb el mateix valor de l i m^2 també són solució de l'equació (1.16) en ser aquesta lineal.

Podem observar que el quadrat de mòdul de la funció d'ona no depèn de la coordenada φ ja que

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = |R(r)|^2 |A(\theta, \varphi)|^2 = |R(r)|^2 P_{lm}^2(\cos \theta) |e^{im\varphi}|^2 = R(r)^2 [P_{lm}(\cos \theta)]^2. \quad (1.25)$$

Definim un sistema de coordenades en dues dimensions per explotar aquesta simetria respecte φ i treballar de manera més senzilla en dues dimensions. Aquestes coordenades seràn:

$$\zeta = \sigma \cos \theta \quad \rho = \sigma \sin \theta, \quad (1.26)$$

on σ és una nova variable proporcional a la distància al nucli r definida per l'equació (1.44).

Tot i que m pot prendre valors negatius, no tractarem aquests casos ja que els harmònics esfèrics compleixen la propietat que

$$Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi), \quad (1.27)$$

per tant,

$$\begin{aligned} \psi_{nlm} \psi_{nlm}^* &= N_{nl}^2 R_{nl}^2(r) Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = N_{nl}^2 R_{nl}^2(r) Y_l^m(\theta, \varphi) (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = \\ &= N_{nl}^2 R_{nl}^2(r) Y_l^m(\theta, \varphi) (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = N_{nl}^2 R_{nl}^2(r) Y_l^{-m*}(\theta, \varphi) Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = \\ &= \psi_{nl-m} \psi_{nl-m}^*. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Per tant, no hi haurà diferència entre les densitats de probabilitat del casos amb m i $-m$.

1.2 Els polinomis associats de Legendre

Els polinomis associats de Legendre satisfan unes relacions de recurrència particulars, les quals utilitzarem per calcular qualsevol polinomi associat donats l i m . Aquestes relacions de recurrència són (tenint en compte que $P_{0,0} = 1$):

$$P_{m+1,m+1}(\cos \theta) = -(2m+1) \sin \theta P_{m,m}(\cos \theta) \quad (1.29)$$

$$P_{l+1,m}(\cos \theta) = \frac{1}{l-m+1} [(2l+1) \cos \theta P_{l,m}(\cos \theta) - (l+m) P_{l-1,m}(\cos \theta)] \quad (1.30)$$

$$P_{m+1,m}(\cos \theta) = \cos \theta (2m+1) P_{m,m}(\cos \theta) \quad (1.31)$$

Adaptem aquestes relacions a les noves variables definides per (1.26). Afegim també un terme σ^l a les relacions de recurrència definint $p_{lm}(\zeta, \rho) = \sigma^l P_{lm}(\cos \theta)$ de manera que obtenim:

$$p_{m+1,m+1}(\zeta, \rho) = -(2m+1) \rho p_{m,m}(\zeta, \rho) \quad (1.32)$$

$$p_{l+1,m}(\zeta, \rho) = \frac{1}{l-m+1} [(2l+1) \zeta p_{l,m}(\zeta, \rho) - (l+m) \sigma^2 p_{l-1,m}(\zeta, \rho)] \quad (1.33)$$

$$p_{m+1,m}(\zeta, \rho) = \zeta (2m+1) p_{m,m}(\zeta, \rho) \quad (1.34)$$

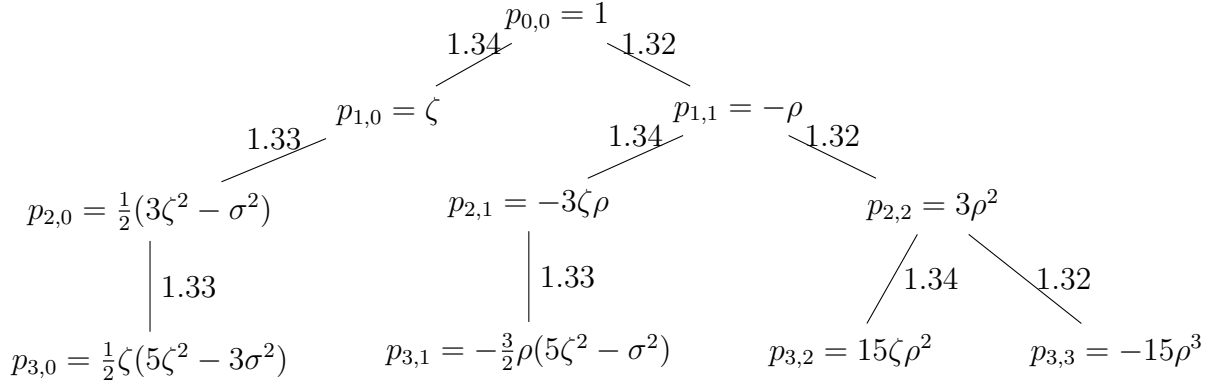


Figura 1: Diagrama amb les recurrències dels polinomis $p_{l,m}$ fins a $l = 3$. A cada branca s'indica quina relació s'ha fet servir.

Observació 1.2. En tots els termes apareix ρ^m .

Si definim $\rho^m q_{lm}(\zeta, \rho) = p_{lm}(\zeta, \rho)$ i readaptem les recurrències a aquesta nova definició trobem

$$q_{m+1,m+1}(\zeta, \rho) = -(2m+1) q_{m,m}(\zeta, \rho) \quad (1.35)$$

$$q_{l+1,m}(\zeta, \rho) = \frac{1}{l-m+1} [(2l+1) \zeta q_{l,m}(\zeta, \rho) - (l+m) \sigma^2 q_{l-1,m}(\zeta, \rho)] \quad (1.36)$$

$$q_{m+1,m}(\zeta, \rho) = \zeta (2m+1) q_{m,m}(\zeta, \rho) \quad (1.37)$$

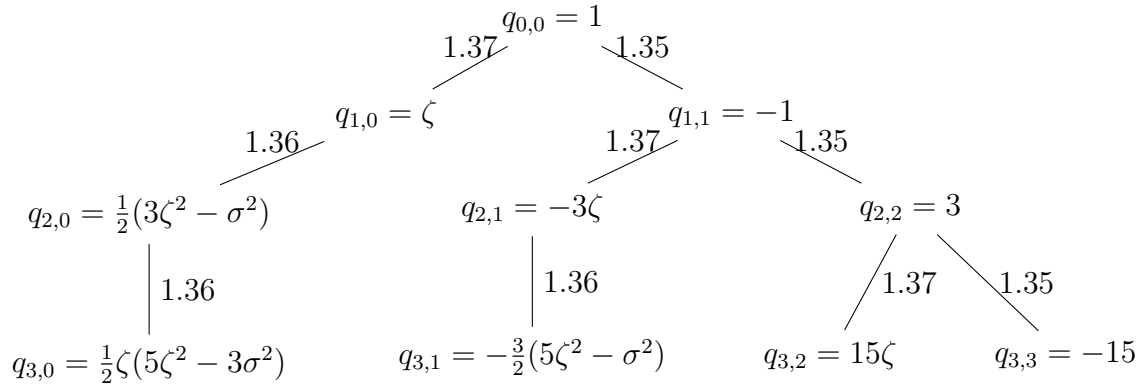


Figura 2: Diagrama amb les recurrències dels polinomis $q_{l,m}$ fins a $l = 3$. A cada branca s'indica quina relació s'ha fet servir.

Observació 1.3. Veiem que quan $l - m$ és senar sempre apareix un factor ζ mentre que no ho fa si $l - m$ és parell.

Si definim $b = (l - m) \% 2$ juntament amb uns nous polinomis $\zeta^b h_{lm}(\zeta, \rho) = q_{lm}(\zeta, \rho)$, aquests resulten ser polinomis homogenis i les recurrències prendran la forma

$$h_{m+1,m+1}(\zeta^2, \rho^2) = -(2m + 1)h_{m,m}(\zeta^2, \rho^2) \quad (1.38)$$

$$h_{l+1,m}(\zeta^2, \rho^2) = \frac{1}{l - m + 1} [(2l + 1)\zeta^{2b}h_{l,m}(\zeta^2, \rho^2) - (l + m)\sigma^2 h_{l-1,m}(\zeta^2, \rho^2)] \quad (1.39)$$

$$h_{m+1,m}(\zeta^2, \rho^2) = (2m + 1)h_{m,m}(\zeta^2, \rho^2) \quad (1.40)$$

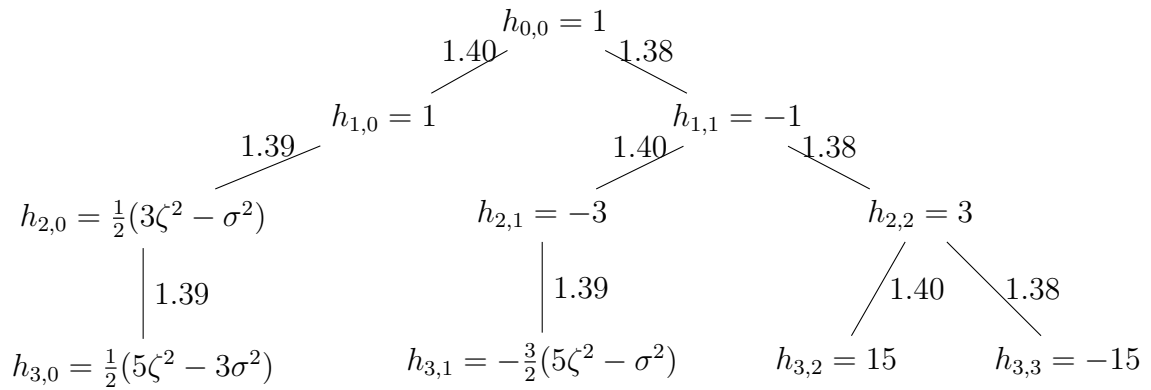


Figura 3: Diagrama amb les recurrències dels polinomis $h_{l,m}$ fins a $l = 3$. A cada branca s'indica quina relació s'ha fet servir.

Cal dir que tot i que en algunes de les relacions apareix σ , tenint en compte que $\sigma^2 = \zeta^2 + \rho^2$ podem sempre deixar el polinomi en funció de ζ^2 i ρ^2 .

Observació 1.4. A partir de les relacions de recurrència podem veure que els polinomis h_{lm} són polinomis homogenis de grau $g := \lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor$ en ζ^2, ρ^2 .

1.3 Solució de la part radial

Per resoldre l'equació radial utilitzem el canvi de variable

$$u(r) = rR(r) \quad (1.41)$$

juntament amb

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2(rR(r))}{dr^2} \quad (1.42)$$

per tal d'obtenir una nova equació

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0. \quad (1.43)$$

Busquem estats lligats amb una energia negativa ($E < 0$), tenint en compte això i definint unes noves variables

$$\sigma = \frac{\sqrt{-8\mu_{pe}E}}{\hbar} r, \quad n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{-\mu_{pe}}{2E}} \quad (1.44)$$

obtenim

$$\frac{d^2u(\sigma)}{d\sigma^2} + \left[\frac{n}{\sigma} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\sigma^2} \right] u(\sigma) = 0 \quad (1.45)$$

Mirant el comportament quan $\sigma \rightarrow 0$ i quan $\sigma \rightarrow \infty$ es pot escriure la funció u en bona aproximació com

$$u(\sigma) = \sigma^{l+1} e^{-\frac{\sigma}{2}} v(\sigma) \quad (1.46)$$

de manera que $v(\sigma)$ satisfà l'equació

$$\sigma v''(\sigma) + (\alpha + 1 - \sigma)v'(\sigma) + \beta v(\sigma) = 0 \quad (1.47)$$

que no és més que l'equació associada de Laguerre amb $\alpha = 2l + 1$ i $\beta = n - (l + 1)$. Les solucions d'aquesta equació són els coneguts com polinomis associats de Laguerre que denotarem com $L_{\beta}^{\alpha}(\sigma)$. Tenint en compte que les solucions físicament acceptables són aquelles amb α i β enters positius, aleshores l'equació

$$\beta + (l + 1) = n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{-\mu}{2E}}, \quad (1.48)$$

implica que $n > l, n \geq 1$ i que l'energia està quantitzada ja que la podem expressar com

$$E_n = \frac{-\mu_{pe}}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2}. \quad (1.49)$$

Aquesta energia coincideix amb la proposada per Bohr en el seu model i mostra que els electrons lligats a l'àtom no tenen un espectre continu d'energies. Recopilant els canvis de variable fets anteriorment podem escriure la solució de l'equació radial (sense la constant de normalització) amb els subíndexs que indiquen una solució per a cada valor de n i l :

$$R_{nl}(r) = e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right), \quad (1.50)$$

on hem definit $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ conegut com el radi de Bohr i reescrit $\sigma = \frac{2r}{na}$.

1.4 Els polinomis associats de Laguerre

Com hem vist anteriorment, els polinomis associats de Laguerre apareixen de forma natural quan s'estudien les solucions de l'equació de l'àtom d'hidrogen. Aquests polinomis tenen diverses funcions generatrius i es poden calcular de diferents maneres que es poden trobar a la literatura i les quals no aporten cap valor al tractament que volem fer, el que sí que ens interessen són les relacions de recurrència que satisfan a partir de les quals trobarem l'expressió de qualsevol polinomi de Laguerre donats n i l . Definim $\alpha = 2l + 1$ i $\beta = n - (l + 1)$.

Relacions de recurrència:

$$L_0^\alpha(\sigma) = 1 \quad (1.51)$$

$$L_1^\alpha(\sigma) = 1 + \alpha - \sigma \quad (1.52)$$

$$L_{\beta+1}^\alpha(\sigma) = \frac{1}{\beta+1} [(2\beta+1+\alpha-\sigma)L_\beta^\alpha(\sigma) - (\beta+\alpha)L_{\beta-1}^\alpha(\sigma)] \quad (1.53)$$

Així doncs, donat n i l i per tant α i β podem trobar qualsevol polinomi de Laguerre.

1.5 Les funcions d'ona pròpies de l'hidrogen: orbitals.

En els apartats anteriors han aparegut diverses constants de separació que estan relacionades amb els valors propis dels operadors energia, moment angular i component z del moment angular. Els valors de n, l, m es coneixen com nombres quàntics i caracteritzen els estats en què es pot trobar l'àtom. Aquests valors tenen algunes restriccions degut a les condicions físiques del sistema.

Quan afegim les constants de normalització, els estats propis de l'hidrogen són:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \quad (1.54)$$

$$= N_{nl} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-(l+1)}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \mathcal{N}_{lm} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (1.55)$$

Imposant que $\int_{\mathbb{R}^3} \psi_{nlm}(\vec{r}) \psi_{nlm}^*(\vec{r}) = 1$ i resolent les integrals de la part angular i la part radial per separat trobem que les dues constants de normalització són:

$$N_{nl} = \left[\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} = \left[\frac{4}{n^5 a^3} \frac{1}{(n^2-l^2) \cdots (n^2-1^2)} \right]^{1/2}, \quad (1.56)$$

$$\mathcal{N}_{lm} = \left[\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi(l+m)(l+m-1) \cdots l} \right]^{1/2}. \quad (1.57)$$

Les solucions trobades de l'equació d'Schrödinger són funcions pròpies simultàniament dels operadors \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z . A més, aquestes funcions pròpies formen un conjunt complet, per tant podem escriure un estat qualsevol de l'àtom ψ com:

$$\psi = \sum_{n,l,m} c_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi). \quad (1.58)$$

Els orbitals són els estats estacionaris associats a les funcions d'ona pròpies caracteritzades per la terna (n, l, m) . El concepte d'orbital atòmic és encara avui dia motiu de discussió, és per això que cal discutir-lo i complementar-lo amb diverses explicacions al llarg del treball. El quadrat del mòdul de la funció d'ona s'interpreta com una densitat de probabilitat (fet en el que incidirem més endavant). Si calculem aquesta densitat de probabilitat obtenim

$$\psi_{nlm}\psi_{nlm}^* = |\psi_{nlm}(\vec{r})|^2 = N_{nl}^2 \mathcal{N}_{lm}^2 e^{-\frac{2r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^{2l} \left[L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) \right]^2 [P_{lm}(\cos \theta)]^2. \quad (1.59)$$

Amb les coordenades definides per (1.44) la densitat de probabilitat resulta:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{nlm} &= \psi_{nlm}\psi_{nlm}^* = |\psi_{nlm}(\vec{r})|^2 = |\psi_{nlm}(\sigma, \zeta, \rho)|^2 \\ &= \left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!(2l+1)(l-1)!}{2n(n+l)! 4\pi(l+m)!} e^{-\sigma} \left[L_{n-(l+1)}^{2l+1}(\sigma) \right]^2 [\rho^m \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)]^2. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Utilitzem tant σ com ζ i ρ tot i que no seria necessari ja que podem escriure una variable en funció de les altres dues. Definirem la funció d_{nlm} de manera que $\mathcal{D}_{nlm} = d_{nlm}^2$, així doncs

$$d_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!(2l+1)(l-1)!}{2n(n+l)! 4\pi(l+m)!} e^{-\frac{\sigma}{2}} L_{n-(l+1)}^{2l+1}(\sigma) \rho^m \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}. \quad (1.61)$$

A partir d'ara, en tots els càlculs utilitzem d_{nlm} i l'anomenem *funció de densitat d'ona*. Per saber el valor de la densitat de probabilitat només cal fer el quadrat d'aquesta funció. El motiu de treballar amb d_{nlm} en comptes de \mathcal{D}_{nlm} és el fet que computacionalment i analíticament és molt més fàcil treballar amb els polinomis de Legendre i Laguerre que no pas amb els seus quadrats. A més a més, el signe de la funció de densitat d'ona també aporta informació que aprofitarem per recórrer les corbes de densitat constant en el sentit que ens interressi i aquesta informació es perd quan treballem amb el seu quadrat. L'únic que hem de tenir en compte és que les corbes de densitat de probabilitat constant amb valor $\mathcal{D}_{nlm} = D^2$ són les corbes de valor constant de la funció de densitat d'ona corresponents a $d_{nlm} = -D$ i $d_{nlm} = D$.

2 Estructura dels orbitals.

Un cop definida la funció amb la que treballarem, és clau en el desenvolupament del treball fer un estudi de les seves arrels i els seus punts crítics per tal d'optimitzar els processos de càlcul i poder-la representar de manera eficient. Veurem que les arrels i la distribució dels punts crítics de la funció de densitat d'ona indueixen una estructura en forma de xarxa polar on la densitat és nul·la. Aquesta xarxa delimita unes regions que estan foliades per corbes de densitat constant.

A més, en aquestes regions definides per la xarxa, els punts crítics estan alineats de manera que les corbes de densitat constant en cada regió tallen perpendicularment aquestes rectes que contenen punts crítics. Anem a veure com podem trobar aquesta xarxa polar fixada la terna (n, m, l) .

2.1 Cons nodals.

Primer de tot, volem trobar en quines direccions s'anul·la la funció d'ona. Aquestes direccions combinades amb les simetries del sistema es convertiran en cons (o plans) que anomenarem cons modals. L'equació d'aquests cons és

$$\rho^2 = \lambda^2 \zeta^2, \quad (2.1)$$

per tant cal trobar els valors de λ^2 que no són més que els zeros de la part angular de la funció d'ona. Així doncs, sigui (tenint en compte que estem en la regió on $\zeta, \rho > 0$)

$$A(\zeta, \lambda) = \mathcal{N}_{lm} \lambda^m \zeta^{m+b} h_{lm}(\zeta^2, \lambda^2) = 0 \quad (2.2)$$

té tres tipus de solucions:

- i) Si $m \neq 0$ aleshores $\lambda^2 = 0$ és un pla nodal (con amb pendent zero).
- ii) Si $b \neq 0$ aleshores “ $\lambda^2 = \infty$ ” és una direcció nodal (con amb pendent infinit).
- iii) Els zeros dels polinomis associats de Legendre.

Veiem un exemple de com calcular els cons nodals, després farem una generalització del mètode:

Exemple 2.1. Si prenem $l = 5, m = 1$ aleshores com que $m \neq 0$, $\lambda^2 = 0$ és una direcció nodal. Com que $b = (5 - 1) \% 2 = 0$ el cas ii) no aplica. El polinomi associat de Legendre és

$$h_{51}(\zeta^2, \rho^2) = \frac{15}{8} [-8\zeta^4 + 12\zeta^2\rho^2 - \rho^4]. \quad (2.3)$$

Si fem el canvi de l'equació (2.1), obtenim

$$h_{51} = \frac{5}{6} [-8\zeta^4 + 12\lambda^2\zeta^4 - (\lambda\zeta)^4] = \frac{5}{6}\zeta^4 [-8 + 12\lambda^2 - \lambda^4] \quad (2.4)$$

que té per zeros $\lambda_1^2 = 6 + 2\sqrt{7}$ i $\lambda_2^2 = 6 - 2\sqrt{7}$. Aquesta informació la guardarem en un vector

$$\vec{\lambda}^2 = [0, \lambda_1^2, \lambda_2^2]. \quad (2.5)$$

Per tant, per trobar el vector nodal $\vec{\lambda}^2$ cal mirar si es satisfan les condicions i) i ii) per saber si les direccions 0 i/o ∞ en formen part. Per trobar els zeros del polinomi de Laguerre, que podem escriure com

$$h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) = \sum_{j=0}^g \alpha_j \zeta^{2j} \rho^{2(g-j)}, \quad (2.6)$$

que si combinem amb l'equació (2.1) resulta

$$h_{lm}(\zeta^2, \lambda^2) = \sum_{j=0}^g \alpha_j \zeta^{2(g-j)} (\zeta \lambda)^{2j} = \zeta^{2g} \sum_{j=0}^g \alpha_j \lambda^{2j}. \quad (2.7)$$

Al terme

$$N(\lambda^2) = \sum_{j=0}^g \alpha_j \lambda^{2j} \quad (2.8)$$

l'anomenarem *polinomi nodal* i els seus zeros seran les direccions dels cons nodals. Finalment, ens interessa tenir aquests zeros en el *vector nodal*:

$$\vec{\lambda}^2 = \left[\overbrace{0}^{m \neq 0}, \lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_g^2, \overbrace{\infty}^{b \neq 0} \right]. \quad (2.9)$$

2.2 Esferes nodals

Anàlogament als cons nodals, volem veure quins valors de σ s'anul·len la nostra densitat. Si existexen, aquests valors generaran esferes on la densitat serà zero, que anomenarem *esferes nodals*. Per trobar-les, només cal trobar els zeros dels polinomis de Laguerre com es pot veure a l'equació (1.61). És interessant, abans de fer els càlculs, enunciar dues propietats dels polinomis de Laguerre que ajudaran molt a la part computacional del treball.

Proposició 2.2. *Sigui $L_\beta^\alpha(\sigma)$ un polinomi associat de Laguerre, aquest té α arrels simples.*

Proposició 2.3. *Siguin $L_{\beta-1}^\alpha(\sigma)$ i $L_\beta^\alpha(\sigma)$ dos polinomis associats de Laguerre, els seus zeros estan intercalats.*

Així doncs, per triar els punts inicials en els mètodes iteratius per trobar les arrels del polinomi $L_\beta^\alpha(\sigma)$ sempre agafem els zeros del polinomi $L_{\beta-1}^\alpha(\sigma)$ cosa que ens redueix el nombre d'iteracions a fer abans de trobar-los. En el procés que s'ha implementat en la simulació, per a cada polinomi de Laguerre que es calcula mitjançant les recurrències es troben també els seus zeros, que serveixen de punt de partida per trobar els zeros del polinomi següent i així successivament. Anem a veure un exemple.

Notació 2. *Anomenem vector de radis nodals $\vec{\sigma}_{nl}$ el vector de dimensió $n - l - 1$ les components del qual són els radis nodals dels orbitals nl .*

Exemple 2.4. Volem calcular els radis nodals dels orbitals $n = 7$ i $l = 3$. Aleshores $\alpha = 2l + 1 = 7$ i $\beta = n - l - 1 = 3$.

$$L_0^7 = 1, L_1^7 = 8 - \sigma \Rightarrow \sigma_1^0 = 8 \quad (2.10)$$

$$L_2^7 = \frac{1}{2} [(10 - \sigma)L_1^7(\sigma) - 8L_0^7(\sigma)] = \frac{1}{2}\sigma^2 - 9\sigma + 36 \Rightarrow \sigma_1^1 = 6, \sigma_2^1 = 12 \quad (2.11)$$

$$L_3^7 = -\frac{1}{6}\sigma^3 + 5\sigma^2 - 45\sigma + 120 \Rightarrow \sigma_1^2 = 4.89, \sigma_2^2 = 9.32, \sigma_3^2 = 15.78 \quad (2.12)$$

Fixem-nos en l'ordre dels zeros, $\sigma_1^2 < \sigma_1^1 < \sigma_2^2 < \sigma_2^1 < \sigma_3^2$ tal i com indica la proposició (2.3). Per tant, el vector de radis nodals és

$$\vec{\sigma}_{73} = [4.89, 9.32, 15.78].$$

Per trobar els *radis nodals*, doncs, cal resoldre l'equació $L_{n-l-1}^{2l+1} = 0$ que té $n-l-1$ solucions possibles i guardem en un vector, el vector de radis nodals

$$\vec{\sigma}_{nl} = [\sigma_1, \dots, \sigma_{n-l-1}]. \quad (2.13)$$

2.3 Cons modals.

En aquesta secció buscarem les direccions on es troben els extrems de la funció de densitat d_{nlm} . Cal trobar les direccions paral·leles al gradient de la funció de densitat d'ona. Això es tradueix en que

$$(D_\rho d_{nlm}, D_\zeta d_{nlm}) || (a, b). \quad (2.14)$$

Anàlogament al cons nodals, tenim tres casos possibles per als cons modals:

- Si $m = 0$ aleshores $(a, b) = (1, 0)$.
- Si $b = 0$ aleshores $(a, b) = (0, 1)$.
- La resta de casos són les direccions $(a, b) = (1, \mu)$ amb $\mu \neq 0$.

Tenint compte que podem escriure $d_{nlm} = R(\sigma)A(\zeta, \rho)$, aleshores

$$D_\rho d_{nlm} = D_\sigma R(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \rho} A(\zeta, \rho) + R(\sigma) D_\rho A(\zeta, \rho), \quad (2.15)$$

$$D_\zeta d_{nlm} = D_\sigma R(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} A(\zeta, \rho) + R(\sigma) D_\zeta A(\zeta, \rho). \quad (2.16)$$

Calculem ara els termes de la derivada (els índexs dels polinomis associats de Laguerre s'han suprimit per comoditat),

$$D_\sigma R(\sigma)A(\zeta, \rho) = N_{nl}\mathcal{N}_{lm}e^{-\frac{\sigma}{2}}\rho^m\zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) \left[-\frac{1}{2}L'(\sigma) + L(\sigma) \right], \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta} = \frac{\zeta}{\sigma}, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\rho} = \frac{\rho}{\sigma}, \quad (2.18)$$

$$D_\rho A(\zeta, \rho) = \mathcal{N}_{lm} \left[\underbrace{m\rho^{m-1}\zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}_{m \neq 0} + \rho^m \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}{\partial\rho} \right], \quad (2.19)$$

$$D_\zeta A(\zeta, \rho) = \mathcal{N}_{lm} \left[b\rho^m h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) + \rho^m \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}{\partial\zeta} \right]. \quad (2.20)$$

Combinant les equacions anteriors, obtenim els següents resultats:

$$D_\rho d_{nlm} = N_{nl}\mathcal{N}_{lm}e^{-\frac{\sigma}{2}} \left[\frac{\rho}{\sigma} \rho^m \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) \left[-\frac{1}{2}L'(\sigma) + L(\sigma) \right] + \underbrace{L(\sigma)m\rho^{m-1}\zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}_{m \neq 0} + L(\sigma)\rho^m \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}{\partial\rho} \right] \quad (2.21)$$

$$D_\zeta d_{nlm} = N_{nl}\mathcal{N}_{lm}e^{-\frac{\sigma}{2}} \left[\frac{\zeta}{\sigma} \rho^m \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) \left[-\frac{1}{2}L'(\sigma) + L(\sigma) \right] + L(\sigma)b\rho^m h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) + L(\sigma)\rho^m \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \rho^2)}{\partial\zeta} \right]. \quad (2.22)$$

Fent el canvi $\rho^2 = \mu^2\zeta^2$ (tenint en compte que som a la regió on $\rho, \zeta > 0$), que és l'equació d'un con anomenat *con modal* i imposant la condició (2.14) es tradueix en que

$$D_\rho d_{nlm} = \mu D_\zeta d_{nlm} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} & N_{nl}\mathcal{N}_{lm}e^{-\frac{\sigma}{2}} \left[\frac{\mu^{m+1}\zeta^{m+b+1}}{\sigma} h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2) \left[-\frac{1}{2}L'(\sigma) + L(\sigma) \right] + \right. \\ & \left. + \underbrace{L(\sigma)m\mu^{m-1}\zeta^{m+b-1} h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2)}_{m \neq 0} + L(\sigma)\mu^m \zeta^{m+b} \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2)}{\partial\rho} \right] = \\ & = N_{nl}\mathcal{N}_{lm}e^{-\frac{\sigma}{2}} \left[\frac{\mu\mu^m\zeta^{m+b+1}}{\sigma} h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2) \left[-\frac{1}{2}L'(\sigma) + L(\sigma) \right] + \right. \\ & \left. + L(\sigma)b\mu\mu^m \zeta^m h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2) + L(\sigma)\mu\mu^m \zeta^{m+b} \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2)}{\partial\zeta} \right], \end{aligned} \quad (2.24)$$

Veiem que el primer terme és idèntic i que podem eliminar els termes $L(\sigma)$, N_{nl} , \mathcal{N}_{lm} , $e^{-\frac{\sigma}{2}}$, ζ^m i μ^{m-1} de manera que l'equació (2.24) es redueix a

$$m\zeta^{b-1} h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2) + \mu\zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2)}{\partial\rho} = \mu^2 b h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2) + \mu^2 \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \zeta^2\mu^2)}{\partial\zeta}, \quad (2.25)$$

que podem reescriure utilitzant l'expressió del polinomi associat de Legendre i fent la derivada com

$$\begin{aligned} m\zeta^{2g+b-1} \sum_{j=0}^g \alpha_j \mu^{2(g-j)} + \zeta^{2g+b-1} \sum_{j=0}^g 2(g-j) \alpha_j \mu^{2(g-j)} &= \\ &= b\zeta^{2g} \sum_{j=0}^g \alpha_j \mu^{2(g-j+1)} + \zeta^{2g+b-1} \sum_{j=0}^g 2j \alpha_j \mu^{2(g-j+1)}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

on podem treure els termes amb ζ i reordenar els sumatoris per obtenir

$$m \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2k} + \sum_{k=0}^g 2k \alpha_k \mu^{2k} = b \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2(k+1)} + \sum_{k=0}^g 2(g-k) \alpha_k \mu^{2(k+1)} \quad (2.27)$$

$$-m \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2k} - \sum_{k=1}^g 2k \alpha_k \mu^{2k} + b \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2(k+1)} + \sum_{k=0}^{g-1} 2(g-k) \alpha_k \mu^{2(k+1)} = 0 \quad (2.28)$$

$$b\alpha_g \mu^{2(g+1)} + \sum_{k=0}^{g-1} ((-m - 2(k+1))\alpha_{k+1} + (b + 2(g-k))\alpha_k) \mu^{2(k+1)} - m\alpha_0 = 0. \quad (2.29)$$

Definim el *polinomi modal* com

$$\sum_{k=0}^{g+1} \gamma_k \mu^{2k} = b\alpha_g \mu^{2(g+1)} + \sum_{k=0}^{g-1} ((-m - 2(k+1))\alpha_{k+1} + (b + 2(g-k))\alpha_k) \mu^{2(k+1)} - m\alpha_0, \quad (2.30)$$

els zeros del qual ens donen les direccions dels *cons modals* de la forma $\rho^2 = \mu^2 \zeta^2$. Aquestes direccions les guardem en un vector anomenat *vector modal* de manera que

$$\vec{\mu}^2 = \left[\overbrace{0}^{m=0}, \mu_1^2, \dots, \underbrace{\mu_{g+1}^2}_{b \neq 0}, \overbrace{\infty}^{b=0} \right]. \quad (2.31)$$

Hem vist, doncs, que tenim un conjunt de rectes que anul·len la nostra densitat i un altre on es troben els màxims de la densitat.

2.4 Esferes modals

Si bé en la secció anterior hem vist que hi ha certs valors de σ pels quals la densitat de probabilitat és nul·la, voldríem saber també on es troben els extrems de la densitat. Aquests màxims es troben sobre les direccions modals però no hi ha cap motiu per pensar que tots els extrems es troben pels mateixos valors de σ en cada direcció. Demostrarem, però, que efectivament existeixen el que anomenarem *radis modals*, que són valors de σ pels quals existeix un màxim de densitat. El fet que existeixin aquests radis facilita molt la part computacional i resulta molt útil de cara a trobar les corbes de densitat constant. Primer de tot, cal ser conscients que els extrems es troben en les direccions modals, així doncs aquesta és una primera restricció que

imposem pels valors de ζ i ρ (recordem que estem fent els càlculs en la regió on $\rho, \zeta > 0$):

$$\zeta = \frac{\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}}, \quad \rho = \frac{\mu\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}}. \quad (2.32)$$

Per trobar els punts crítics de la densitat cal imposar que $D_\sigma d_{nlm}(\sigma) = 0$. Expressem primer la densitat en funció de σ i per això utilitzem l'equació (2.32).

$$\begin{aligned} d_{nlm}(\sigma) &= N_{nl} \mathcal{N}_{lm} e^{-\frac{\sigma}{2}} L(\sigma) \left(\frac{\mu\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}} \right)^m \left(\frac{\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}} \right)^b h_{lm}(\sigma) \\ &= N_{nl} \mathcal{N}_{lm} e^{-\frac{\sigma}{2}} L(\sigma) \frac{\mu^m \sigma^{m+b}}{(1 + \mu^2)^{\frac{m+b}{2}}} h_{lm}(\sigma) \\ &= N_{nl} \mathcal{N}_{lm} e^{-\frac{\sigma}{2}} L(\sigma) \frac{\mu^m \sigma^{m+b}}{(1 + \mu^2)^{\frac{m+b}{2}}} \frac{\sigma^{2g}}{(1 + \mu^2)^g} \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2k} \\ &= N_{nl} \mathcal{N}_{lm} e^{-\frac{\sigma}{2}} L(\sigma) \sigma^l \frac{\mu^m}{(1 + \mu^2)^{\frac{l}{2}}} \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2k}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Si definim

$$\delta(\mu) := \begin{cases} \frac{\mu^m}{(1 + \mu^2)^{l/2}} \sum_{k=0}^g \alpha_k \mu^{2k} & \text{si } \mu \neq \infty \\ \alpha_g & \text{si } \mu = \infty \end{cases}, \quad (2.34)$$

aleshores l'equació de la densitat en funció de σ resulta

$$d_{nlm}(\sigma) = N_{nl} \mathcal{N}_{lm} e^{-\frac{\sigma}{2}} L(\sigma) \sigma^l \delta(\mu) \quad (2.35)$$

i com podem observar, la dependència amb μ queda separada de manera que si calculem la derivada:

$$D_\sigma d_{nlm} = N_{nl} \mathcal{N}_{lm} \delta(\mu) e^{-\frac{\sigma}{2}} \left[-\frac{1}{2} \sigma^l L(\sigma) + \sigma^l L'(\sigma) + l \sigma^{l-1} L(\sigma) \right] \quad (2.36)$$

i com $D_\sigma d_{nlm} = 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{2} \sigma^l L(\sigma) + \sigma^l L'(\sigma) + l \sigma^{l-1} L(\sigma) = 0$ trobem que els *radis modals* són les solucions de l'equació

$$2\sigma L'(\sigma) + (2l - \sigma)L(\sigma) = 0. \quad (2.37)$$

De manera anàloga a com hem procedit amb els *radis nodals* guardem aquesta informació en un vector que anomenem *vector de radis modals*

$$\vec{\sigma}_{nl} = [\hat{\sigma}_1, \dots, \hat{\sigma}_{n-l}]. \quad (2.38)$$

Exemple 2.5. Sigui la terna $(n, l, m) = (7, 3, 1)$, volem trobar el vector de radis nodals corresponents. El primer que cal és saber els valors de $\alpha = 2l + 1 = 7$ i $\beta = n - l - 1 = 3$. En l'apartat anterior hem utilitzat el polinomi $L_3^7(\sigma)$, la seva expressió i la de la seva derivada són:

$$L_3^7(\sigma) = -\frac{1}{6} \sigma^3 + 5\sigma^2 - 45\sigma + 120, \quad (2.39)$$

$$L_3^7(\sigma) = -\frac{1}{2} \sigma^2 + 10\sigma - 45. \quad (2.40)$$

Aleshores, l'equació (2.37) resulta:

$$\begin{aligned} 2\sigma L'(\sigma) + (2l - \sigma)L(\sigma) &= -\sigma^3 + 20\sigma^2 - 90\sigma + (6 - \sigma)\left(-\frac{1}{6}\sigma^3 + 5\sigma^2 - 45\sigma + 120\right) = \\ &= \frac{1}{6}\sigma^4 - 7\sigma^3 + 95\sigma^2 - 480\sigma + 720 = 0. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Les solucions d'aquesta equació són els radis modals. Si les ordenem, el vector de radis modals resulta:

$$\vec{\sigma}_{73} = [2.589, 6.718, 12, 20.692]. \quad (2.42)$$

2.5 Orbitals amb $l = 0$ i $m = 0$.

Acabem de veure que els orbitals tenen una mena d'estructura formada per les regions on s'anul·la la funció d'ona. Els orbitals amb $l = 0$ i $m = 0$, però, mereixen una atenció especial ja que la seva estructura és diferent de la de la resta. És per això que en aquesta secció tractarem aquestes excepcions ja que també s'han hagut de contemplar al llarg de tot el treball computacional.

Per entendre quin és el problema amb aquests orbitals, cal notar que la part angular de la funció d'ona és:

$$A_{00}(\theta, \varphi) = P_{00}(\cos \theta)e^{i0\varphi} = 1. \quad (2.43)$$

Veiem que la part angular de la funció d'ona és una constant (ja que només ens falta el valor de la constant de normalització per tenir completa la part angular). La conseqüència d'aquest fet és que el nostra orbital no té cap con nodal ni modal i té simetria esfèrica així que l'únic que hem de calcular són les expressions per poder trobar les esferes nodals i modals que sí que existeixen i que seran lleugerament diferents a les de la resta d'orbitals. Tindrem en compte, doncs, que la nostra funció de densitat ara té la forma

$$d_{n00} = N_{n0}\mathcal{N}_{00}e^{-\frac{\sigma}{2}}L_{n-1}^1(\sigma). \quad (2.44)$$

Esferes nodals.

Les esferes nodals ja sabem que corresponen a valors de σ pels quals la funció de densitat és nul·la, aquesta part resulta idèntica al que hem fet amb la resta d'orbitals per tant les esferes nodals segueixen sent les arrels del polinomi associat de Laguerre corresponent, així, l'equació

$$L_{n-1}^1(\sigma) = 0 \quad (2.45)$$

dóna les $n - 1$ solucions corresponents als radis de les *esferes nodals*.

Esferes modals.

Per trobar els radis de les *esferes modals* ara l'únic que cal és trobar els punts

crítics de la funció de densitat d'ona que ara només depèn de la variable σ , així doncs els radis de les *esferes modals* venen donats per les solucions de

$$D_\sigma d_{n00} = N_{n0} \mathcal{N}_{00} e^{-\frac{\sigma}{2}} \left[-\frac{1}{2} L_{n-1}^1(\sigma) + L'_{n-1}(\sigma) \right] = 0, \quad (2.46)$$

o bé, de manera equivalent

$$L_{n-1}^1(\sigma) - 2L'_{n-1}(\sigma) = 0. \quad (2.47)$$

L'equació (2.47) té $n - 1$ solucions, a la qual hem d'afegir la solució amb $\sigma = 0$ que representa un màxim local de la funció que està representada en l'interval $[0, \infty)$ per tant, com abans, tenim n radis modals.

2.6 Estructura: zones radials i angulars.

Hem vist que els cons nodals i les esferes nodals formen una xarxa polar on la densitat d'ona és nul·la. A més a més, dins de cada regió de la xarxa les corbes de densitat constant estan estructurades d'una forma molt particular. Cada zona està foliada per corbes de densitat constant que van des de la vora de la xarxa fins al punt crític on la densitat de probabilitat és màxima. Aquests punts crítics són la intersecció entre les esferes modals i els cons modals i podem saber quin és el seu valor a cada regió de la xarxa. Indexem les zones de la xarxa amb dos valors (i, k) on i serà la regió compresa entre les rectes de pendent μ_{i-1} i μ_i i k la regió delimitada per les esferes de radi σ_{k-1} i σ_k .

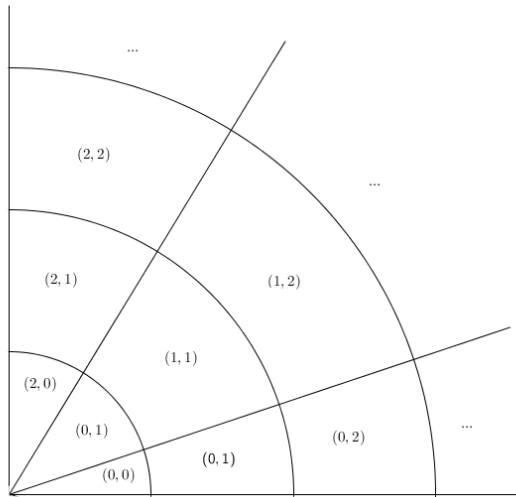


Figura 4: Estructura de la xarxa polar en el primer quadrant amb les indexació.

Exemple 2.6. Volem representar l'estructura de es zones radials i angulars per a la terna $(7, 3, 1)$. En apartats anteriors hem calculat quins són els vectors de radis modals i nodals d'aquesta terna.

$$\vec{\sigma}_{73} = [2.589, 6.718, 12, 20.692], \quad (2.48)$$

$$\vec{\sigma}_{73} = [4.89, 9.32, 15.78]. \quad (2.49)$$

El polinomi associat de Legendre d'aquesta terna és $h_{3,1} = -\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \rho^2)$, el cons nodals són les solucions de

$$-\frac{3}{2}(4\zeta^2 - \lambda^2\zeta^2) = 0, \zeta \neq 0 \Leftrightarrow 4 - \lambda^2 = 0 \Leftrightarrow \lambda^2 = 4. \quad (2.50)$$

A més cal afegir el valor $\lambda^2 = 0$ ja que $m \neq 0$. El vector nodal és, doncs:

$$\vec{\lambda}^2 = [0, 4]. \quad (2.51)$$

El polinomi modal és:

$$\gamma_1\mu^2 + \gamma_0 = -\frac{33}{2}\mu^2 + 6. \quad (2.52)$$

La seva arrel és $\mu^2 = \frac{11}{4}$, a més cal afegir el terme corresponent a $b = 0$ i aleshores el vector modal resulta:

$$\vec{\mu}^2 = \left[\frac{11}{4}, \infty \right]. \quad (2.53)$$

Si representem les corbes de densitat constant juntament amb les equacions de les esferes nodals, modals i els cons nodals i modals en dues dimensions, obtenim:

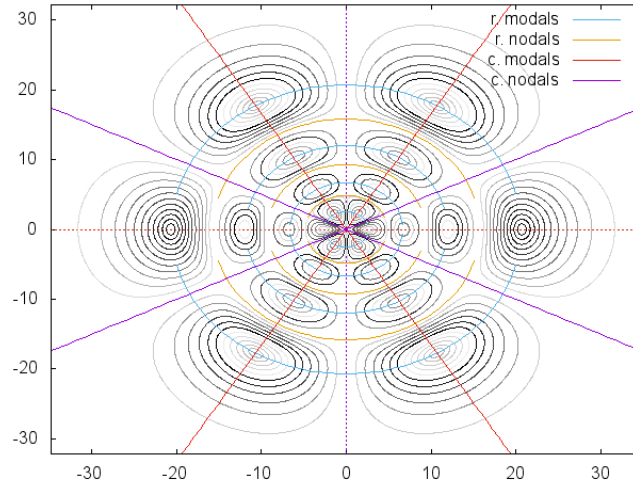


Figura 5: Representació de corbes de densitat constant per diferents densitats corresponents a l'orbital $(7, 3, 1)$ juntament amb la seva estructura de zones radials i angulars. Les línies discontinües també formen part dels cons modals o nodals segons els colors de la llegenda. Podem observar de manera molt clara la xarxa polar així com la foliació de les diferents regions i la posició dels extrems.

3 Càlcul de les corbes i superfícies.

En aquesta secció explicitem els mètodes que s'han seguit per calcular les corbes de densitat constant. Desenvoluparem tant la part analítica com la part numèrica que ha servit per resoldre les diferents equacions que han anat apareixent al llarg del procés.

3.1 Mètode de Davidenko.

El mètode de Davidenko és útil per trobar l'equació diferencial que descriu el camp de les nostres corbes. Fixats n, l i m i sigui d_i un valor donat de la densitat, busquem tots els punts on es satisfaci $d_{nlm} = d_i$. Per trobar l'equació diferencial la solució de la qual siguin aquestes corbes utilitzarem el paràmetre d'arc s de manera que:

$$d_{nlm}(\zeta(s), \rho(s)) = d_i \quad \Rightarrow \quad d'_{nlm}(\zeta(s), \rho(s)) = 0 \quad (3.1)$$

i tenint en compte que

$$\zeta'(s)^2 + \rho'(s)^2 = 1, \quad (3.2)$$

i que

$$d'_{nlm}(\zeta(s), \rho(s)) = D_\zeta d_{nlm} \zeta'(s) + D_\rho d_{nlm} \rho'(s) = 0, \quad (3.3)$$

podem escriure l'equació del camp com

$$\zeta'(s) = S \frac{D_\rho d_{nlm}}{\sqrt{(D_\zeta d_{nlm})^2 + (D_\rho d_{nlm})^2}} \quad (3.4)$$

$$\rho'(s) = -S \frac{D_\zeta d_{nlm}}{\sqrt{(D_\zeta d_{nlm})^2 + (D_\rho d_{nlm})^2}}. \quad (3.5)$$

Observació 3.1. Hi ha una elecció de signe arbitrària que hem volgut reflectir amb el paràmetre S que només pot prendre els valors $\{1, -1\}$. Aquest paràmetre és molt important a l'hora de decidir en quin sentit es calculen les corbes i caldrà tenir-lo en compte més endavant.

Al sistema d'equacions anterior cal donar-li un punt inicial per determinar cada solució. És aquí on juguen un paper important les diferents regions angulars i radials definides en apartats anteriors ja que com tenim la informació de quin és el màxim valor de la densitat en cada regió, podem anar recorrent-les i mirar si el nostre valor d_i és major o menor que el màxim de la regió (j, k) , $\max(d_{nlm})_{jk}$ i en el cas en que $\max(d_{nlm})_{jk} < d_i$ ja no farem cap càlcul en aquella regió. És per això que l'existència de les regions radials i angulars estalvia molts càlculs a nostre programa i permet determinar fàcilment on s'han de buscar les solucions.

Així doncs, cada corba és la solució del sistema d'equacions diferencials format per (3.3) i (3.5) i un punt inicial (ζ_0, ρ_0) de manera que $(\zeta(0), \rho(0)) = (\zeta_0, \rho_0)$.

3.2 Mètode de Runge-Kutta-Fehlberg

Com que el sistema d'equacions diferencials format per (3.3) i (3.5) no té una solució analítica, per tal de trobar les corbes ens veiem obligats a trobar la solució de manera numèrica. El mètode que s'utilitza en el programa és el de Runge-Kutta-Fehlberg 7(8) que notarem RKF78. Aquest és un mètode de pas variable, és a dir, en cada iteració el valor del pas es pot modificar segons un criteri per tal de reduir l'error. En general, donat un problema de valor inicial donat per les equacions

$$y' = f(t, y) \quad y(t_0) = y_0, \quad (3.6)$$

el mètode RKS (considerant un pas h) consisteix en trobar el següent punt com

$$y_n = y_{n+1} + h \sum_{i=1}^s k_i b_i \quad (3.7)$$

on

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t_n, y_n), \\ k_2 &= f(t_n + c_2 h, y_n + h(a_{21} k_1)), \\ &\vdots \\ k_s &= f(t_n + c_s h, y_n + h(a_{s1} k_1 + a_{s2} k_2 + \dots + a_{s,s-1} k_{s-1})). \end{aligned} \quad (3.8)$$

El mètode serà consistent si

$$\sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} = c_i \quad (3.9)$$

per $i = 2, \dots, s$. A més a més hi pot haver altres restriccions entre els coeficients per assegurar un cert ordre en aquest mètode. Cal dir que els valors d'aquests coeficients no estan completament determinats i ofereixen un cert grau de llibertat a l'hora de triar-los.

Els mètodes de Runge-Kutta-Fehlberg utilitzen un pas variable, és a dir, el valor de h pot canviar en cada iteració fent-se menor si es necessita més precisió o més gran si la precisió és major que la demanada. Aquest mètode combina dos mètodes RK, un RKS i RKS+1 i es pren com a solució exacta el mètode d'ordre major. D'aquesta manera, a cada pas comparem la solució del mètode d'ordre menor amb la d'ordre major i en funció de la tolerància desitjada es modifica el pas h o es deixa igual.

3.3 Emplenament de les corbes.

Una de les millores que se li han fet al programa és que s'ha creat un nou procediment que permet visualitzar unes superfícies amb un gradient de tonalitat grises que donen una idea de la probabilitat de trobar l'electró en aquella regió. A aquest nou procés l'hem anomenat "FILL" (omplir en anglès) i resulta molt útil ja que és el que permet fer-se una idea clara del com és cada orbital. Explicarem quin és el

procediment que s'ha seguit per representar aquestes superfícies.

Suposem que tenim tota la informació corresponent a un orbital, cons nodals, modals, esferes nodals i modals i que hem calculat les corbes de l'orbital per una densitat de probabilitat donada. La corba és guarda com un vector de parelles de punts on el primer terme correspon a la coordenada ζ i el segon a ρ . Suposem també que la corba té el màxim en un con modal $\mu \neq 0, \infty$.

Primer prenem un punt de la corba (ζ_0, ρ_0) i calculem la distància d'aquest punt a la recta modal r_μ . Calculem també en quantes parts p es divideix el segment que va des del nostre punt fins al punt de tall entre la recta r_μ i la seva perpendicular que passa per (ζ_0, ρ_0) fixada una separació h . Fem el mateix pel següent punt de la corba (ζ_1, ρ_1) . Amb aquesta construcció podem anar obtenint punts en la direcció perpendicular al con modal amb la separació que hem definit. La biblioteca *OpenGL* disposa d'una funció anomenada *GL QUAD STRIP* que crea quadrilàters per cada quatre punts que se li donen a la funció. Així doncs nosaltres anem donant-li aquests vèrtexs i aquesta funció anirà creant els quadrilàters que "ompliran" la nostra corba. En el procés ja s'han tingut en compte les simetries del sistema inclosa la simetria de la pròpia corba respecte el con modal. Per calcular el degradat s'ha assignat un to gris a cada vèrtex en funció del valor de la densitat en el punt respecte la densitat inicial donada.

3.4 Revolució de les corbes.

Per tal d'optimitzar al màxim el procés de càlcul de les corbes s'han aprofitat totes les simetries del sistema i només s'han hagut de calcular corbes en dues dimensions i en el primer quadrant ($\rho, \zeta > 0$). No obstant, per representar els orbitals en tres dimensions s'ha de procedir a calcular la superfície de revolució al voltant de l'eix ζ de les corbes obtingudes. A més a més d'aquestes superfícies es calcularà també una camp vectorial normal. El vector normal es necessita a l'hora d'introduir la il·luminació de la superfície ja que una de les funcions de la biblioteca *OpenGL* necessita aquest vector per tal de poder calcular l'angle de reflexió de la llum.

Com la corba es té en forma d'un conjunt de punts discret, la manera d'aplicar aquesta revolució també és discretitzant-la. Per això, farem N rotacions d'angle $\frac{2\pi}{N}$ al voltant de l'eix ζ . Aquest cop també utilitzarem la funció *GL QUAD STRIP* per crear els quadrilàters que conformaran la superfície. El procés que segueix el programa és el següent:

- Prenem dos punts consecutius de la corba (ζ_0, ρ_0) i (ζ_1, ρ_1) .
- Apliquem una rotació d'angle $\varphi = \frac{2\pi}{N}$ al voltant de ζ de manera que els nous punts tenen coordenades $(\rho_i, 0, \zeta_i)$ i $(\rho_i \cos(\varphi), \rho_i \sin(\varphi), \zeta_i)$ per $i = 1, 2$.
- Creem el quadrilàter format pels quatre punts anteriors. Apliquem una altra rotació d'angle φ .

- Un cop fetes les N rotacions i creats els quadrilàters corresponents, comencem una nova iteració amb (ζ_1, ρ_1) i (ζ_2, ρ_2) .

Cada cop que es genera un quadrilàter se li assigna un vector normal a cada vèrtex, d'aquesta manera es crea el camp normal a la superfície per tal de poder-hi aplicar il·luminació i millorar-ne la visualització. Per obtenir les components d'aquest vector, s'ha considerat la superfície $\gamma(t, \varphi)$ parametritzada per t i φ com

$$\gamma(t, \varphi) = (\rho(t) \cos(\varphi), \rho(t) \sin(\varphi), \zeta(t)) \quad (3.10)$$

i s'ha fet el producte vectorial respecte les dues direccions tangents a aquesta superfície, que s'obtenen fent la derivada parcial respecte cada paràmetre:

$$D_t \gamma(t, \varphi) = (\rho'(t) \cos(\varphi), \rho'(t) \sin(\varphi), \zeta'(t)) \quad (3.11)$$

$$D_\varphi \gamma(t, \varphi) = (-\rho(t) \sin(\varphi), \rho(t) \cos(\varphi), 0). \quad (3.12)$$

Per tant el vector normal el podem obtenir amb

$$N\gamma = D_t \gamma(t, \varphi) \times D_\varphi \gamma(t, \varphi) = (-\rho(t)\zeta'(t) \cos(\varphi), -\rho(t)\zeta'(t) \sin(\varphi), \rho(t)\rho'(t)), \quad (3.13)$$

que quan passem a discretitzar la nostra superfície (i ens desfem del terme $\rho(s)$ ja que només ens interessa la direcció de vector) pren la forma

$$N_{i\gamma} = (-(\zeta_i - \zeta_{i+1}) \cos(\varphi), -(\zeta_i - \zeta_{i+1}) \sin(\varphi), (\rho_i - \rho_{i+1})). \quad (3.14)$$

En una parametrització contínua, el paràmetre t seria el que recorre les corbes $(\zeta(t), \rho(t))$, és a dir, les que s'obtenen com a solució del camp trobat pel mètode de Davidenko. Per tal que el vector normal assignat a cada punt tingui un sentit exterior al volum que tanca la nostra superfície, s'han de recórrer totes les corbes en el mateix sentit. En el nostre cas hem fet el producte vectorial de manera que hem triat el sentit antihorari. Les equacions del mètode de Davidenko porten implícit un sentit del camp que no té perquè ser en el que estem interessats, és precisament per aquest motiu que, tal com hem puntualitzat en l'observació (3.1), hem afegit un terme $S \in \{1, -1\}$ que és el que ens permet donar-li el sentit que ens interessi al camp. Ara bé, per trobar el valor d' S per tal de recórrer les corbes en sentit antihorari sempre, cal saber quan el camp té una direcció intrínseca diferent de la que ens interessa i en aquests casos assignar el valor $S = -1$. Fent diverses proves s'ha assignat el valor de S segons el valor de m i els índexs radial i angular de manera que

$$S = (-1)^{(m+i+k)\%2}. \quad (3.15)$$

4 Concepte d'orbital.

4.1 Representacions dels orbitals.

En el cas de l'hidrogen cada orbital té associats tres nombres quàntics n, l i m que estan relacionats amb l'energia i el moment angular de l'electró i una funció d'ona pròpia ψ_{nlm} el quadrat del mòdul de la qual representarà una densitat de probabilitat de trobar l'electró a una certa posició. Ara bé, com es poden representar els orbitals a partir de la seva densitat de probabilitat? O més aviat, quina és la manera més representativa de visualitzar un orbital atòmic?

Podem trobar diferents formes de representar els orbitals de l'hidrogen en la literatura: la manera més habitual és la representació de figures tridimensionals corresponents a superfícies de densitat de probabilitat constant. Tambés es poden representar com a corbes de nivell de la funció de densitat en dues dimensions. Una altra possibilitat són les representacions de les superfícies de densitat constant però amb una secció que permeti veure el comportament de la densitat en l'interior del volum tancat per aquestes superfícies. En el treball computacional s'ha millorat les formes de visualització existents i se n'han afegit de noves per tal que l'usuari pugui tenir una visió exhaustiva de l'orbital.

Val la pena incidir en les diferents formes de representar els orbitals que existeixen i valorar quin tipus d'informació aporta cadascuna però aquest anàlisi el farem a les conclusions del treball.

4.2 Notació i representació habitual del orbitals

De la mateixa manera que s'ha fet en aquest estudi, la manera més habitual d'obtenir la funció d'ona és utilitzar coordenades esfèriques que donen pas de manera natural a l'aparició dels harmònics esfèrics. No obstant, la representació dels orbitals (entesa com superfícies de densitat constant) que s'ha triat en aquest treball és diferent de l'habitual. En aquest projecte s'ha triat treballar amb coordenades cilíndriques ja que les funcions de densitat que s'han utilitzat guadien de simetria cilíndrica en desaparèixer el terme relatiu a la coordenada esfèrica φ .

S'ha de tenir en compte que el fet d'haber triat una certa base ha particularitzat molt aquest estudi i s'han aprofitat al màxim les característiques de la nostra funció per passar a treballar en dues dimensions i en un sol quadrant i després aprofitar aquesta informació per extrapolar els resultats a la resta de quadrants mitjançant simetries i passar a la representació tridimensional aplicant la rotació al voltant d'un eix.

No obstant, la manera habitual de representar-los en la literatura implica triar com a nova base dels nostres estats combinacions lineals dels polinomis de Legendre amb nombre quàntic m i $-m$ de manera que la funció d'ona associada a un

estat sigui real. A partir d'aquestes combinacions lineals, quan es vol calcular el quadrat del mòdul no és possible eliminar la coordenada φ i per tant la manera més habitual de representació no gaudeix de simetria cilíndrica.

Representació habitual.

En l'equació de la densitat de probabilitat (1.59) hem vist que es perdia la dependència en la coordenada φ i per tant passàvem a tenir simetria de revolució respecte aquesta coordenada. En la representació habitual, en comptes d'utilitzar els polinomis de Legendre tal i com apareixen en l'equació, es fa un canvi de base i es trien combinacions lineals dels harmònics esfèrics amb mateix valor de l i valors de m oposats (sempre que $m \neq 0$) que segueixen sent solució de l'equació d'Schrödinger i, per tant, segueixen descrivint diferents estats propis de l'àtom d'hidrogen. Les combinacions lineals que es trien normalment fixats l i $m > 0$ tenen la forma:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^m(\theta, \varphi) + (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi)] \quad (4.1)$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}} [Y_l^m(\theta, \varphi) - (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi)] \quad (4.2)$$

Aquestes combinacions lineals passen a ser ara funcions reals i són les més habituals a l'hora de representar els orbitals. Cal dir que en el treball computacional que s'ha practicat si volem representar la densitat de probabilitat associada a aquestes combinacions hauríem de modificar gairebé tot el nostre programa ja que no podríem aprofitar fer els càlculs en dues dimensions ni tampoc seguiríem tenint l'estructura de cons modals i cons nodals d'abans (perquè els zeros de cada harmònic esfèric per separat no tenen per que ser els mateixos que els de la seva combinació lineal) que permet definir les zones radials i zones angulars on calcular les corbes de densitat constant.

Existeix una notació molt característica pels orbitals provinent de l'espectroscopia. Com ja sabem, cada estat es caracteritza pels seus nombres quàntics n, l i m , la diferència ara és que si representem les combinacions lineals aleshores per cada valor de m tenim dos possibles orbitals corresponents a les dues combinacions lineals de les equacions (4.1) i (4.2). Aquesta ambigüitat es resol utilitzant com a subíndex les coordenades cartesianes que representen aquestes combinacions lineals. A més d'això, el nombre l no s'escriu com a tal si no que s'indica amb una lletra de manera que:

- $l=0$ correspon a la lletra *s* de *sharp* en anglès.
- $l=1$ correspon a la lletra *p* de *principal* en anglès.
- $l=2$ correspon a la lletra *d* de *diffuse* en anglès.
- $l=3$ correspon a la lletra *f* de *fundamental* en anglès.
- a partir d'aquí es segueix l'ordre alfabètic però evitant la lletra *j*.

Exemple 4.1. Donats els nombres $n = 4$, $l = 2$ i $m = 1$ volem escriure els orbitals en notació espectroscòpica. El valor de l correspon a la lletra d , el valor de n s'indica com a tal per tant els orbitals seran del tipus $4d$. Les combinacions lineals d'harmònics esfèrics per a aquest nivell són

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^1(\theta, \varphi) - Y_2^{-1}(\theta, \varphi)] = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \frac{xz}{r^2} \quad (4.3)$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}} [Y_2^1(\theta, \varphi) - Y_2^{-1}(\theta, \varphi)] = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \frac{yz}{r^2}, \quad (4.4)$$

on en la última igualtat hem expressat el resultat en coordenades cartesianes tenint en compte que $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Així doncs, els orbitals en notació espectroscòpica correspondrien als termes $4d_{xz}$ i $4d_{yz}$.

l	$ m $	Coordenades esfèriques.	Coordenades cartesianes.	Notació.
1	1	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \frac{x}{r}$	p_x
		$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \frac{y}{r}$	p_y
2	1	$\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \frac{xz}{r^2}$	d_{xz}
		$\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \frac{yz}{r^2}$	d_{yz}
2	2	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$	$d_{x^2 - y^2}$
		$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \frac{xy}{r^2}$	d_{xy}
3	1	$\frac{1}{8} \left(\frac{21}{2\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{21}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{x(r^2 - 5z^2)}{r^3}$	$f_{x(r^2 - 5z^2)}$
		$\frac{1}{8} \left(\frac{21}{2\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{21}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{y(r^2 - 5z^2)}{r^3}$	$f_{y(r^2 - 5z^2)}$
3	2	$\frac{1}{8} \left(\frac{105}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{105}{\pi} \right)^{1/2} \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3}$	$f_{z(x^2 - y^2)}$
		$\frac{1}{8} \left(\frac{105}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\varphi$	$\frac{1}{2} \left(\frac{105}{\pi} \right)^{1/2} \frac{xyz}{r^3}$	f_{xyz}
3	3	$\frac{1}{8} \left(\frac{35}{2\pi} \right)^{1/2} \sin^3 \theta \cos 3\varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{35}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3}$	$f_{x(x^2 - 3y^2)}$
		$\frac{1}{8} \left(\frac{35}{2\pi} \right)^{1/2} \sin^3 \theta \sin 3\varphi$	$\frac{1}{4} \left(\frac{35}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{y(3x^2 - y^2)}{r^3}$	$f_{y(3x^2 - y^2)}$

Taula 1: Taula amb combinacions lineals d'harmònics esfèrics en coordenades esfèriques, cartesianes i notació espectroscòpica.

La taula anterior mostra alguns exemples de les funcions que s'utilitzen per representar els orbitals de l'àtom d'hidrogen així com la notació habitual. En la seva

expressió en coordenades esfèriques podem veure com desapareix la simetria respecte la coordenada φ . Per tant, si volguéssim representar aquests orbitals hauríem de replantejar la manera de trobar les corbes i superfícies de densitat constant. A continuació, presentarem una imatge que mostra la representació habitual d'aquests orbitals com a superfícies de densitat constant. Els orbitals que sí que gaudeixen de simetria respecte la coordenada φ són aquells amb $m = 0$, ja que en la representació habitual es prenen els mateixos harmònics esfèrics que en aquest treball per tant aquests orbitals coincidirán amb la nostra representació.

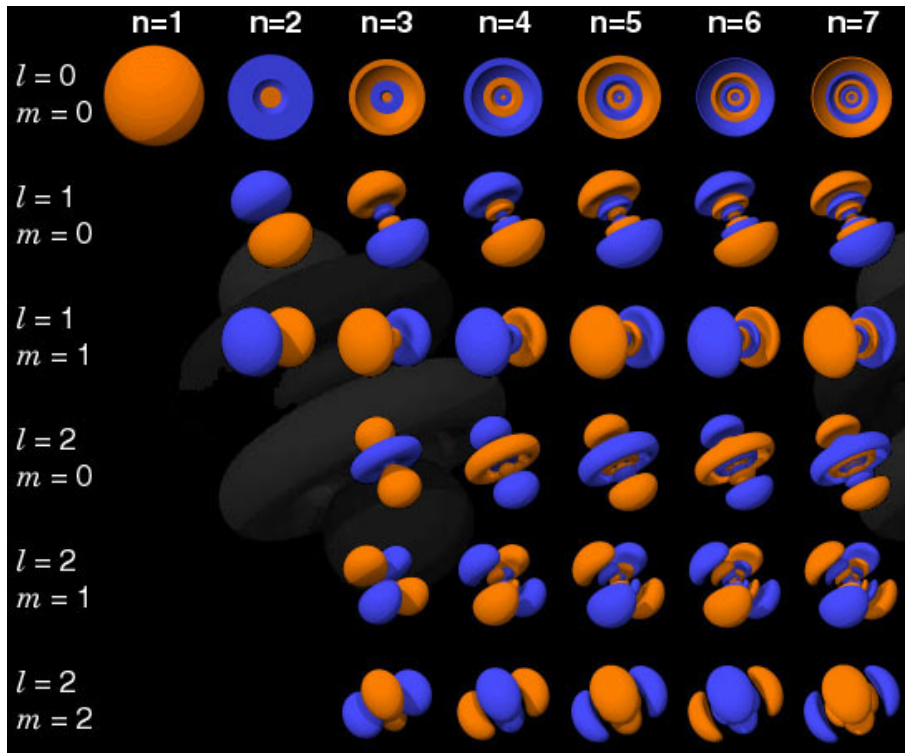


Figura 6: Representació gràfica d'alguns orbitals de l'àtom d'hidrogen en funció dels seus nombres quàntics. En els orbitals amb $l, m = 0$ apareix també la seva secció.

Observació 4.2. Els orbitals amb $l, m = 0$ estan representats per esferes concèntriques.

5 Interfície i funcionalitats del programa.

En aquesta secció descriurem la interfície del nostre programa de visualització amb el suport gràfic d'imatges per complementar les explicacions. La idea és que després de llegir aquesta part, l'usuari estigui familiaritzat amb el software, tingui idea de com manipular-lo i de quin procés es segueix internament per calcular el que es demana així com quin resultat esperar de cada funcionalitat i com combinar-les per veure les diferents representacions.

5.1 Interfície.

Quan s'executa el programa és mostra la finestra on es veuen una sèrie de botons i al centre un espai blanc que serà allà on es mostrin els gràfics interactius. A la part superior dreta d'aquesta finestra trobarem tres quadres de text amb un botó a cada banda amb forma de fletxa (1), aquests serveixen per augmentar o disminuir els valors de n , l i m en funció d'amb quin orbital es vulgui treballar. Aquests botons tenen incorporades les restriccions adients per cada valor en funció de l'anterior, que si recordem són:

- Fixat n , aleshores l pot prendre els valors $0, 1, \dots, n - 1$.
- Fixat l , aleshores m pot prendre els valors $-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$.

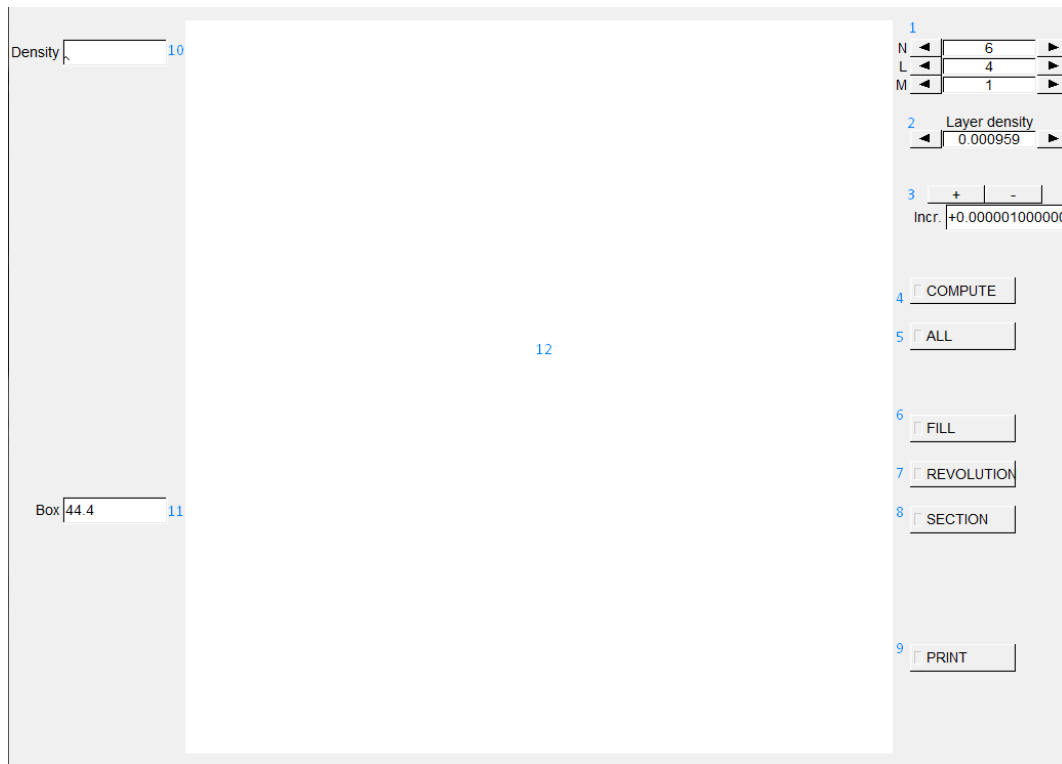


Figura 7: Imatge de la finestra principal del programa amb numeració de cada element

Cal dir, però, que el programa només deixa triar valors on $m \geq 0$ ja que hem pogut veure que no hi ha diferència respecte els valors m i $-m$ per a les funcions pròpies que s'han triat.

Sota la tria dels nombres quàntics es troban una altra casella que permet augmentar o disminuir el valor de la densitat de probabilitat que s'està buscant utilitzant les fletxes que hi ha a banda i banda del quadre de text (2). Sota aquesta densitat apareix un altre quadre de text amb uns botons amb els símbols + i - que serveixen per poder regular el valor de l'increment de la densitat. D'aquesta manera podem precisar més la tria del valor de la densitat de probabilitat que es vol (3).

A la part dreta de la finestra, es poden veure una sèrie de botons amb un requadre dins d'ells, aquests botons activen o desactiven les diverses funcionalitats d'aquest programa. Quan la funció està activada el petit quadrat al costat del text es torna groc i s'hi es torna a premer la funcionalitat es torna a desactivar (4,5,6,7,8,9). A la part esquerra hi ha dos quadres de text que serveixen per informar quin és el valor actual de la densitat de probabilitat que està utilitzant el programa (10), així com el tamany de la part gràfica que s'inicialitza amb un cert valor però es pot anar modificant per fer augments o disminucions a la pantalla i visualitzar el contingut amb més o menys nivell de detall utilitzant les tecles Z o $SHIFT + Z$ per augmentar o disminuir el tamany de la part gràfica(11). Per últim, el requadre blanc del centre de la pantalla és on es mostraran totes les imatges, aquesta part de suport gràfic és interactiva i permet rotar el contingut 360 graus per veure'l des de diferents posicions utilitzant el ratolí (12).

A més a més de la finestra interactiva del programa, alhora que es manipula també es mostra un altre tipus d'informació per pantalla a través de la consola de l'ordinador. Cada cop que es fa una tria dels nombres quàntics de l'orbital que es vol representar, el programa calcula automàticament els polinomis associats de Legendre i de Laguerre així com els *cons nodals*, *cons modals*, *radis nodals* i *radis modals* i es mostren al terminal de l'ordinador juntament amb els valors de n, l i m triats.

```

=====
N=6      L=4      M=1
-----
MODAL CONES
Homogeneous polynomial
-10(z2)+7.5(r2)
Homogeneous polynomial (normalized except 4Pi)
-6.7002(z2)+5.03115(r2)
Square slopes
[0.133333,001]
-----
MODAL CONES
Square slopes
[0.195962,6.80404]
-----
MODAL SPHERES
Laguerre polynomials and their zeros: [nodal radii]
1
10-s: [ 10]
-----
MODAL SPHERES
Modal radii
[5.52786,14.4721]

```

Figura 8: Exemple del que mostra la consola de l'ordinador cada cop que es fa la tria dels nombres quàntics.

5.2 Funcionalitats.

El més important del programa són les diferents funcionalitats que s'han incorporat i millorat respecte la versió anterior. En aquest apartat es detallarà que és el que fa cada funcionalitat i com combinar les diferents opcions per poder visualitzar el contingut de manera exhaustiva i aprofitant al màxim tota la implementació.

COMPUTE. (4)

El botó “COMPUTE” és el que activa o desactiva els càlculs de les altres funcions. Si aquest botó no està marcat es podran anar variant els valors dels nombres quàntics, activant o desactivant les altres funcionalitats i el programa no executarà cap càlcul més que la mostra a la consola que fa cada cop que s'escull un orbital.

Aquest botó s'ha incorporat per millorar el rendiment del programa ja que si volem fer canvis d'orbital, canvis en el valor de la densitat, activar i desactivar la resta de funcions cada cop que féssim un petit canvi s'haurien de recalculer totes les corbes i/o superfícies. Si, en canvi, tenim aquest botó que controla quan fer els càlculs i quan no podem anar navegant per la resta d'elements del programa sense col·lapsar l'ordinador.

Si el botó “COMPUTE” és l'únic que està activat, a la part gràfica es mostren les corbes de densitat constant corresponents al valor de la densitat que hi ha a (2). Per fer això, donada una densitat de probabilitat d i tenint en compte que com a punt de partida el valor del màxim de la densitat de probabilitat en cada zona és conegut, el programa recorre totes les zones i mira si el valor del màxim és més gran o més petit que el valor donat. Si és més petit aquella zona queda descartada, en canvi, si és menor es calcula en aquella zona la corba amb densitat d .

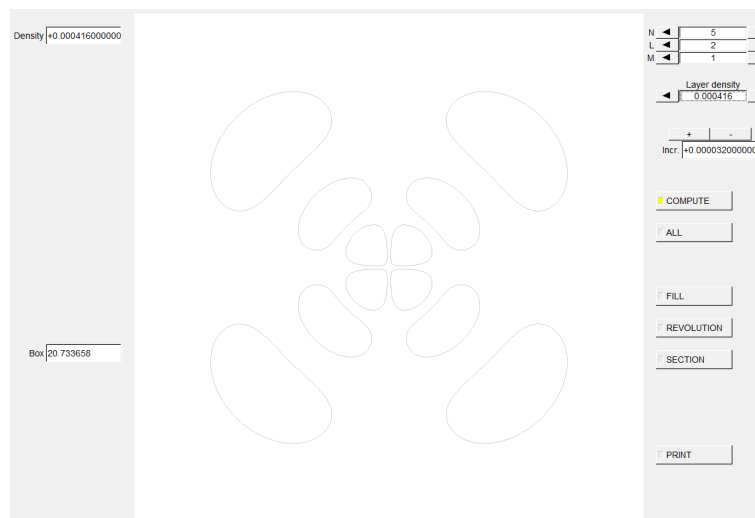


Figura 9: Representació gràfica de l'orbital (5, 2, 1) amb únicament el botó “COMPUTE” activat i amb un valor de densitat $d = 0.000416$.

ALL. (5)

El botó “ALL” activa el procediment que calcula les corbes amb densitat constant igual més petites que el màxim separades per un valor h (que s’ha triat de manera que la visualització sigui la millor possible a base de prova i error). Es calculen, doncs, les corbes que tenen densitat $d, d - h, d - 2h, \dots, d - nh$ on n és el nombre de parts en que es pot dividir el segment que va des del radi nodal al radi modal de cada regió. Amb aquesta funcionalitat podem apreciar la foliació de les regions.

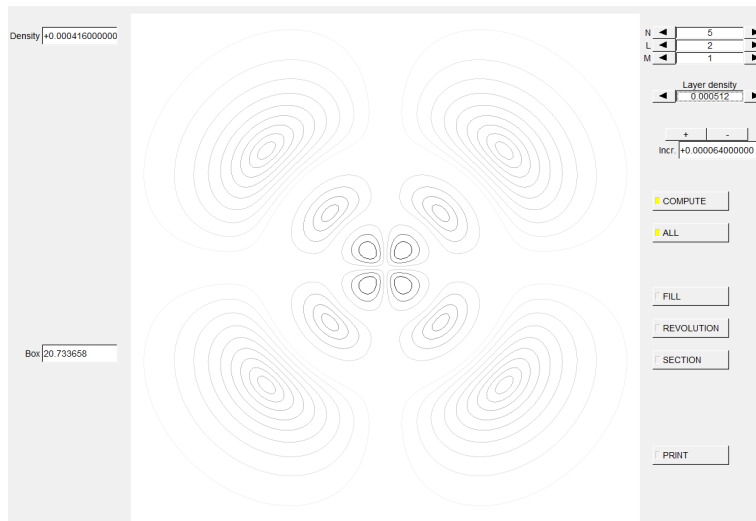


Figura 10: Representació gràfica de l’orbital (5, 2, 1) amb els botons “COMPUTE” i “ALL” activats. En aquesta combinació de botons el valor de la densitat és irrellevant ja que es comencen a dibuixar corbes fins al valor màxim de densitat.

Aquestes corbes es representen amb una tonalitat més clara o més fosca en funció del valor de densitat que tinguin respecte el màxim. Podem observar que en general a mesura que ens acostem al centre les corbes són més fosques.

FILL. (6)

Si activem el botó “FILL”, aleshores es calcularan les corbes amb densitat igual al valor donat d i es procedirà a omplir aquestes corbes amb una superfície que recobreix cada corba i té incorporada una graduació de color en funció de quin és el valor de la densitat la regió respecte el màxim trobat per aquell orbital sent negre els valor on aquesta densitat és igual a la màxima, tons grisos a regions intermitges i blanc allà on la densitat té el valor més petit. Cal dir que aquesta funció és completament exclusiva d’aquesta versió del programa i a més resulta de molta utilitat a l’hora de representar el concepte d’orbital.

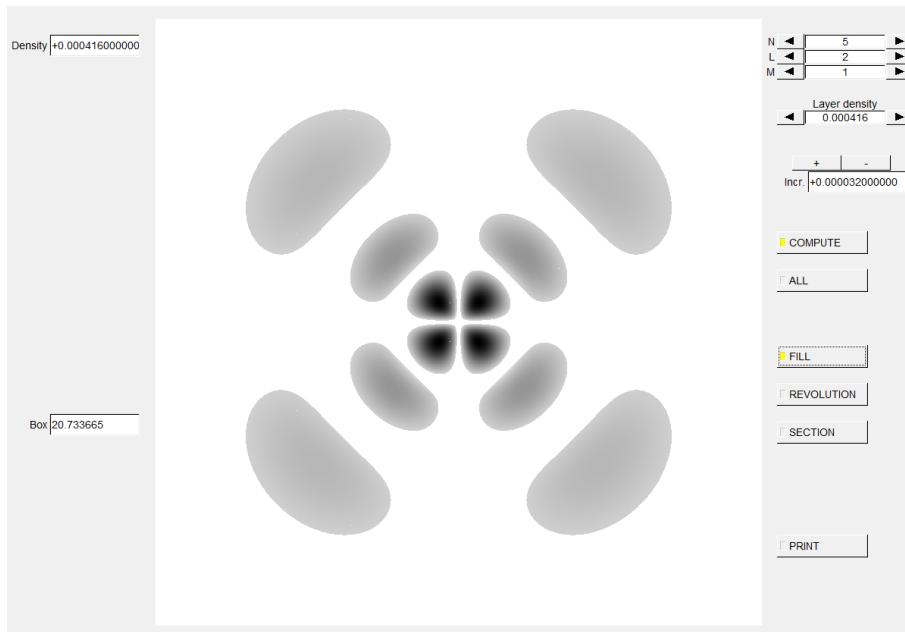


Figura 11: Representació gràfica de l'orbital $(5, 2, 1)$ amb els botons “COMPUTE” i “FILL” activats i amb un valor de densitat $d = 0.000416$.

REVOLUTION. (7)

Si el botó “REVOLUTION” s’activa, aleshores es farà la rotació respecte l’eix ζ i aleshores tindrem una representació tridimensional del nostre orbital. Aquesta figura tridimensional es pot rotar i veure’s des de diferents perspectives utilitzant el ratolí.

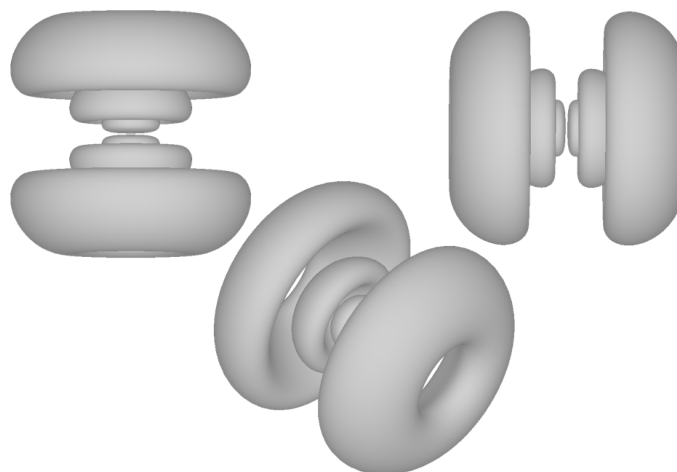


Figura 12: Visualització tridimensional de l'orbital $(5, 2, 1)$ amb diferents perspectives. La densitat utilitzada ha sigut $d = 0.000416$.

SECTION. (8)

Aquesta funcionalitat s'ha d'activar a l'hora que està activat el botó “REVOLUTI-ON” ja que el que fa és permetre que es visualitzi l'orbital seccionat per la meitat. D'aquesta manera és possible veure tant la part tridimensional com les corbes que l'han generada. A més a més, s'activa juntament amb la funció fill es pot veure a més més la gradació de color per tenir una idea de com varia la densitat a l'interior del volum que es representa.

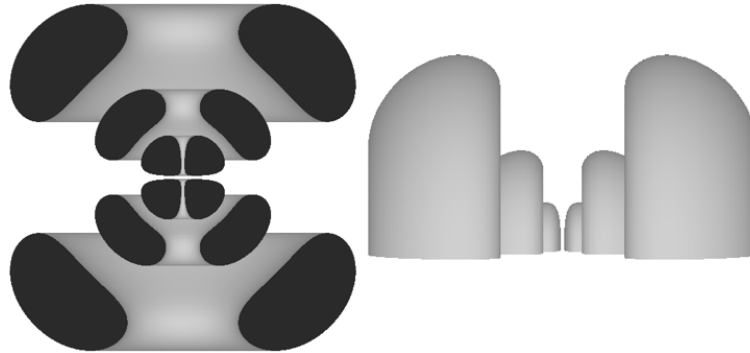


Figura 13: Visualització tridimensional de l'orbital $(5, 2, 1)$ amb les funcionalitats “SECTION” i “REVOLUTION” activades alhora. La densitat utilitzada ha sigut $d = 0.000416$.

PRINT. (9)

La funcionalitat “PRINT” no té cap efecte a nivell de visualització però s'ha incorporat per tal que el programa retorni un arxiu de text amb les coordenades de tots els punts de les corbes que s'estan visualitzant en aquell moment. A més a més aquesta funció crea un arxiu *.plt* propi del programa *gnuplot* que permet graficar l'arxiu de text que s'ha processat.

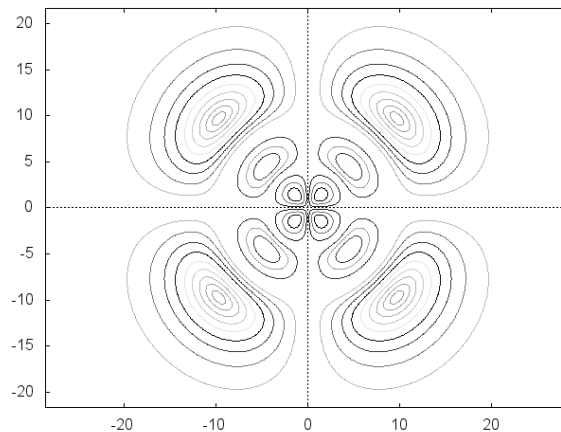


Figura 14: Gràfic de l'orbital $(5, 2, 1)$ elaborat amb *gnuplot* a partir de l'arxiu que crea la funció “PRINT”.

6 Conclusions

Els orbitals de l'hidrogen són entesos com a funcions pròpies d'operadors diferencials lligats a l'energia i el moment angular. La separació de les variables temporal, radial i angulars impliquen la quantització del problema que es tradueix en què els orbitals estiguin associats als tres nombres quàntics n, l i m . Les funcions pròpies que caracteritzen els orbitals ψ_{nlm} tenen sentit físic només per a valors enters que compleixen $n \geq 0$, $0 \leq l \leq n$ i $-l \leq m \leq l$.

L'estudi analític i computacional de les funcions de densitat permet conèixer l'estructura d'aquests orbitals i els cons i les esferes nodals trobats donen un esquelet en forma de xarxa polar en què la densitat s'anulla. En cada zona definida per la xarxa, els cons modals i les esferes modals permeten trobar-ne la foliació per corbes de densitat constant. Els diferents tipus de representació fan servir tota aquesta estructura juntament amb tècniques numèriques de càlcul de corbes de nivell.

L'objectiu del treball era poder donar una eina que permetés visualitzar els orbitals de l'àtom d'hidrogen i el nostre software incorpora sis maneres diferents de visualització algunes de les quals es poden combinar. El software realitzat permet visualitzar de forma interactiva els orbitals i facilitar detalls qualitius i quantitatius de la forma de cadascun dels orbitals.

La manera més habitual de representar els orbitals que es troba en la literatura és la d'utilitzar superfícies de densitat constant que formen figures tridimensionals amb un volum limitat. Aquesta representació pot donar una idea equivocada de que els orbitals tenen un volum finit i ben delimitat en l'espai quan en realitat es tracta d'una densitat de probabilitat que s'estèn per tot l'espai i no té límit. A més a més, aquestes figures tridimensionals amaguen el comportament d'aquesta densitat de probabilitat al seu interior. Si el que es representa és l'orbital en dues dimensions utilitzant corbes de densitat constant, aleshores es pot apreciar bé el canvi de probabilitat en funció de la distància al nucli però es perd la profunditat. La solució aquest problema pot ser representar les superfícies amb una secció per tal de mostrar l'interior. Tot i així, es pot seguir tenint la idea equivocada de la finitud dels orbitals.

El software que s'ha creat incorpora una funcionalitat que, donada una densitat, es dibuixen les corbes de densitat constant corresponents a aquell valor i després s'omplen amb una escala de tonalitats grises que indiquen si la probabilitat és major o menor a l'interior d'aquestes corbes. Si aquest valor de densitat es fa molt petit, les corbes de densitat seran cada cop més grans i més difuses i quan s'arriba a zero es pot apreciar la no finitud de l'orbital així com l'evolució de la probabilitat al llarg de tot l'espai. Malauradament, això només es pot fer en dues dimensions però tot i la manca de tercera dimensió, crec que aquesta pot ser la forma més clara de representar l'orbital ja que permet apreciar la no finitud així com l'evolució de la probabilitat al llarg de la separació respecte el nucli, a més a més de les zones nodals, on no hi ha probabilitat de trobar l'electró.

En el treball, la tria adient d'una base de funcions pòpies concreta ha permès simplificar moltes parts de l'estudi, sobretot pel fet d'haver reduït el problema a dues dimensions. Les nostres representacions es poden conciliar amb les que es troben habitualment a la literatura si es mira una secció d'aquestes, ja que la gran diferència entre ambdues radica en la coordenada φ . A part d'això, els orbitals amb $m = 0$ també coincideixen amb els representats habitualment.

Tot i que es considera que els resultats de visualització aconseguits són prou bons, encara es poden millorar diversos aspectes tant de la part analítica com computacional. El primer que cal dir és que el fet d'utilitzar la coordenada $\sigma = \frac{2r}{na}$ provoca que no puguem comparar distàncies entre orbitals amb diferent valor de n ja que sigma depèn clarament d'aquest valor. Encara hi ha aspectes que, tot i que s'ha comprovat que funcionen bé de la manera que s'han implementat, manquen d'una demostració analítica que els doni suport. És el cas de la unicitat dels màxims de probabilitat en les regions delimitades pels cons i esferes nodals. Una manera de demostrar que només n'hi ha un a cada zona seria veient que la derivada segona de la densitat d'ona és sempre positiva o sempre negativa excepte en el punt crític, on s'anul·la. No s'ha pogut trobar la manera de fer-ho de forma general per tots els orbitals i per totes les zones. També és el cas de sentit de gir intrínsec de les corbes de densitat constant. En el programa s'ha incorporat un paràmetre que permetia modificar el sentit del gir segons el que resultava més convenient (que era recórrer les corbes en el mateix sentit sempre) i a base de diferents proves s'ha vist que el sentit canvia cada cop que canviem de zona radial i/o angular de manera que es va alternant, mancaria una demostració sòlida d'aquest fet. Respecte la versió que existia anteriorment d'aquest software, s'ha aconseguit millorar l'eficiència dels càlculs, s'han incorporat noves funcionalitats com és el cas de la funcionalitat "FILL" i s'han fet petites correccions als algorismes ja existents.

Un altre aspecte que es podria millorar del programa és el del color de la visualització. Tot i que es mostren sempre tonalitats grises en funció de si la densitat és alta o baixa, aquesta comparació es fa respecte la màxima densitat per aquell orbital concret així que quan s'analitzen dos orbitals diferents, el mateix to de gris no indica la mateixa densitat de probabilitat sinó que indica la mateixa respecte la màxima, això dificulta la comparació entre orbitals i podria ser bo establir tonalitats absolutes.

Per acabar, es mostren tres imatges corresponents a la visualització dels orbitals $(5, 2, 1)$, $(5, 1, 1)$ i $(5, 1, 0)$ amb el format que es creu que representa millor el concepte d'orbital i aporta més informació, fruit d'aquest treball que ha servit per aprendre i entendre quin és el tractament matemàtic que hi ha darrere de l'hidrogen, descobrir gràcies a aquest tractament l'estructura que tenen els orbitals i aprofitar la programació per acabar de mostrar allò que s'ha trobat de forma analítica d'una manera interactiva per tal que resulti el més pedagògica possible.



Figura 15: Orbital (5, 2, 1) amb la funció “FILL” activada i valor de densitat $d \sim 0$.



Figura 16: Orbital (5, 1, 1) amb la funció “FILL” activada i valor de densitat $d \sim 0$.



Figura 17: Orbital (5, 1, 0) amb la funció “FILL” activada i valor de densitat $d \sim 0$.

Referències

- [1] Griffiths, D.J. : Introduction to Quantum Mechanics, Pearson Education Limited, 2004.
- [2] Messiah,A: Quantum Mechanics, volume II. (2000) Dover.
- [3] Spherical Harmonic: <http://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html>
- [4] Associated Legendre Polynomial:
<http://mathworld.wolfram.com/AssociatedLegendrePolynomial.html>
- [5] Fehlberg, E : Low-order classical Runge-Kutta formulas with step size control and their application to some heat transfer problems. NASA Technical Report 315. 1969:
<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19690021375.pdf>
- [6] García, J: Curso de introducción a OpenGL (v1.0), 2003:
<http://www.elai.upm.es/webantigua/spain/Asignaturas/InfoInd/teoria/Manual-opengl.pdf>
- [7] Roig, M: Treball de fi de grau: Anàlisi i visualització interactiva d'orbitals de l'àtom d'hidrogen.