



ESTADOS ELECTRONICOS DE LA SUPERFICIE DE Un cristal en interacción con Una molicula





Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE	
	Págs.
INTRODUCCION.	
CAPITULO I.	
1. La Aproximación Born-Oppenheimer.	2
2. La Molécula de Hidrógeno Ionizada.	S
CAPITULO II.	
1. La Aproximación de Amarre Fuerte y el Método LCAO.	22
2. El Cristal Finito.	28
3. Los Estados de Superficie.	33
4. La Función de Onda de los Estados de Superficie.	40
CAPITULO III.	
1. La Interacción entre un Atomo y una Superficie	
Cristalina.	44
2. El Cristal Semi-infinito. La Solución General.	55
CAPITULO IV.	
1. El Cristal Finito.	59
2. La Función de Onda de los Estados Localizados.	63
CAPITULO V.	
1. La Solución Autoconsistente.	73
2. Un Cristal Especial.	76
Conclusiones.	
Apéndice	
Referencias.	

INTRODUCCION.

Tratar un problema de muchos cuerpos, como el de un cris tal, desde el punto de vista de la mecánica cuántica no es un problema sencillo, ya que resolver la ecuación de Schrodinger que nos describe las partículas que forman el cristal, junto con las condiciones de frontera, implica la solución de una ecuación de muchas partículas. Para resolverla podemos prime ro, separar la parte nuclear de la parte electrónica, utilizan do la aproximación de Born-Oppenheimer (ref.1) y después redu cirla a la ecuación de un solo electrón, suponiendo que cada uno de los electrones se mueve bajo la influencia de un poten cial nuclear estático y el campo promedio de todos los otros electrones, según el modelo de Hartree Fock (ref.2). Dentro de este contexto el modelo más sencillo de un cristal consiste en una larga hilera de iones positivos colocados regularmente a manera de una red cristalina unidimensional, los cuales pro ducen un potencial periódico, con una periodicidad igual a la de la red, donde cada electrón en este cristal experimenta además de este potencial, el potencial de fondo producido por todos los demás electrones. (fig.1)

Fig.1

Kroning y Penney (ref.3) llegaron a la solución exacta de la ecuación de Schrodinger utilizando un potencial periódico infinito de pozos cuadrados. En la solución encontraron que el espectro de energía del cristal está formado por bandas de energía permitidas y prohibidas alternadas. Cuando se toma en cuenta la superficie del cristal, el espectro de energías anterior se modifica y en él aparecen niveles dentro de las bandas de energía prohibidas y a estos niveles corresponden funcio nes de onda que se amortiguan hacia el interior del cristal. A estos estados se les conoce como estados de superficie o localizados. El primero en notar la existencia de los estados de superficie fue Tamm (ref.4), quien consideró que la periodici dad del potencial de un cristal, según el modelo de Kroning-Penney, debía romperse en la superficie, por lo que a estos estados se les denomina también "estados de Tamm."

En este trabajo encontramos la modificación en el espectro de energías de un cristal, en el cual se ha adsorbido un átomo diferente a los átomos que lo componen. Resolver la ecuación de Schrodinger de un solo electrón en este cristal resulta relativamente sencillo si utilizamos la técnica conocida como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (L.C.A.O.) (ref.5), la cual fue utilizada por Goodwin (ref.6) en 1939 para encontrar los estadosde superficie en un cristal finito, por lo que la cuestión más importante se reduce a seleccionar las condiciones de frontera adecuadas que nos reflejen las características físiA fin de entender más claramente el problema se le ha dado al trabajo la siguiente estructura:

Para entender el comportamiento del electrón en el campo cristalino, empezamos estudiando en el Capítulo I, el comportamiento de un electrón en el campo de dos protones (la molé cula de hidrógeno ionizada) utilizando la aproximación de Born Oppenheimer y el método variacional. Mostramos las gráficas de las energías en las cuales tomamos en cuenta: las interacciones atractivas entre núcleo y electrón y la repulsiva entre an bos núcleos; la interacción atractiva entre electrón y núcleo solamente y finalmente la energía del electrón, todas ellas en función de la distancia de separación entre los protones.

En el Capítulo II, describimos el modelo con el que se representa un cristal y aplicamos el método L.C.A.O., y la apro ximación de amarre fuerte a un cristal infinito. Obtenemos así, la modificación del espectro de energías y la función de onda del electrón en el cristal cuando se toma en cuenta la su perficie del cristal.

En el Capítulo III, es donde abordamos el problema del átomo adsorbido, que es el tema principal de esta tesis. Primero reproducimos el trabajo realizado por Grimley (ref.7) y a continu<u>a</u> ción mostramos la solución encontrada por nosotros para un cri<u>s</u> tal semi-infinito. En el Capítulo IV nos ocupamos del cristal finito con un átomo absorbido y analizamos la existencia de los estados localizados.

En el Capítulo V, el cual es el más importante de este trabajo y en él exponemos los resultados que obtenemos al modificar la distancia a la que se encuentra el átomo adso<u>r</u> bido del cristal y mostramos la curva de energía del estado localizado en función de esa distancia. En la literatura no hay antecedentes de este problema, aunque diferentes autores tratan la modificación del parámetro de red en la superficie de un cristal por la ruptura de la periodicidad del potencial, pudiendose considerar este problema como un caso particular del que nosotros tratamos.

Posteriormente, exponemos las conclusiones a las que hemos llegado después de haber discutido y comparado los resultados obtenidos con los diferentes modelos expuestos anteriormente.

Por último, en un apéndice mostramos gráficas que nos r<u>e</u> presentan la densidad de probabilidad del electrón en el cri<u>s</u> tal, para distintas posiciones del átomo adsorbido y describimos la manera como construimos las gráficas.

Las aproximaciones que utilizamos para resolver el proble ma hacen que el modelo sólo sea aplicable a ciertos materiales, y esto va a depender del tipo de enlace predominante que manten ga unidos a los átomos que forman el cristal. Esto nos permite considerar que los electrones están firmemente ligados a sus átomos o bien que los electrones externos de los átomos están casi libres, en cuyo caso las aproximaciones no son ad<u>e</u> cuadas. CAPITULO I.

En este capítulo se resuelve el problema de la molécula de hidrógeno ionizada, utilizando la aproximación de Born -Oppenheimer y el método variacional y se muestran las gráficas que nos describen el comportamiento de la energía del sistema en función de la distancia de separación entre los protones. 1. La Aproximación Born-Oppenheimer.

Un cristal es un cuerpo formado por átomos colocados en el espacio según un arreglo periódico, mantenido por las fuerzas que actúan entre los átomos que lo constituyen.Desde el punto de vista de la mecánica cuántica podemos tratar al cristal como un problema de muchos cuerpos y resolverlo ut<u>i</u> lizando ciertas aproximaciones, algunas de ellas generales y otras adecuadas a cada tipo de cristal en particular.

La primera suposición que haremos será considerar que los núcleos están en reposo, la cual podemos justificar si tomamos en cuenta que los núcleos se mueven más lentamente que el electrón. En efecto, mientras la masa de un protón es de 1.07 x 10^{-27} Kg, la del electrón es de 9.11 x 10^{-31} Kg. Solamente y por lo tanto podemos despreciar su movimiento, y considerar la distancia de separación entre los protones como un parámetro del sistema.

Para ver con más detalle en que consiste la aproximación, tomemos un sistema compuesto de electrones de masa m y núcleos de masa M y sean r y R sus coordenadas con respecto al ce<u>n</u> tro de masas.

El hamiltoniano del sistema será

$$H = T_p + T_r + V(r,R)$$
 (1)

2

donde T_R es la suma de las energías cinéticas de los núcleos y T_r la suma de las energías cinéticas de los electrones y V(r,k) es la energía potencial, la cual incluye interacciones columbianas: electrones-núcleos, núcleo-núcleo y electrón electrón.

Si consideramos al operador T_R , el cual actúa sobre las coordenadas de los núcleos, como una pequeña perturbación, podemos escribir:

$$H = H_{R} + T_{R}$$

con

$$H_{n} = T_{T} + V(r,R)$$
 (2)

Si los núcleos son muy pesados, los estados estacionarios del sistema estarán dados por:

$$\left[H_{o}^{-} E_{n}(R)\right] \Upsilon_{n}(R,r) = 0$$
 (3)

donde $E_n(R)$ es una función continua de R, $\Psi_n(R,r)$ es una función que supondremos varía muy lentamente con las coordenadas de los núcleos R, al menos en la región que nos interesa y para una R fija los subíndices n, corresponden a los números cuánticos.

Una vez conocidas las eigenfunciones del operador H_{eg}las cuales forman un conjunto completo, se puede escribir la solución de la ecuación de ondas del hamiltoniano completo (1), como

$$\Upsilon^{(\mathrm{R},\mathrm{r})} = \sum_{\mathrm{h}} \phi_{\mathrm{n}}(\mathrm{R}) \ \Psi_{\mathrm{n}}^{(\mathrm{R},\mathrm{r})}$$

Los coeficientes $\oint_n(R)$ serán las eigenfunciones de la ecuación de Schedinger para el movimiento nuclear donde la energía electrónica $E_n(R)$ juega el papel de energía potencial. Esta ecuación es

$$\left[T_{R} + E_{n}(R)\right] \not \phi_{nv}(R) = E_{nv} \not \phi_{nv}(R)$$

donde los subíndices v corresponden a los números cuánticos nucleares, una descripción más detallada de la aproximación se puede encontrar en los libros de mecánica cuántica que se dan como referencia. 2. La Molécula de Hidrógeno Ionizada.

El sistema más sencillo que podemos estudiar bajo la apro ximación adiabática es el sistema compuesto por dos núcleos y un protón, el cual nos servirá para entender el comportam<u>i</u> ento que tiene un electrón en el campo eléctrico del cristal. Este sistema corresponde a la molécula de hidrógeno ionizada, Fig.(2), la cual forma cuando el átomo de hidrógeno y el protón se encuentran a una distancia de equilibrio R.



Fig. 2

A pesar de la sencillez del sistema no se ha encontrado la solución de su ecuación de ondas, por lo que seguiremos métodos aproximados, que describen adecuadamente el comportamiento del sistema y que al ser comparados con los experimentos sus resultados, son bastante buenos.

Para esta molécula podemos escribir la ecuación (3) de la siguiente manera:

$$\nabla^{2}\Psi + 2m/\hbar^{2} \left[E + c^{2}/r_{A} + e^{2}/r_{B} - e^{2}/R \right] \Psi = 0 \qquad (4)$$

donde r_A , r_B y k son las distancias de separación entre el protón A y el electrón, el protón B y el electrón y entre ambos protones respectivamente, tal como se muestra en la fig. (2).

Para valores grandes de R, el sistema está compuesto de un protón y un átomo de hidrógeno, con función de onda- ϕ_A o ϕ_B , para valores pequeños de R, de acuerdo a un tratamiento variacional, propondremos una función variacional como solución aproximada de la ecuación (4). La aproximación se basa en un importante teorema de la mecánica cuántica (ref.8) que sostiene que la funcional

$$E = \int \phi^* H \phi d\tau$$
 (5)

es un límite superior de la energía E. del estado más bajo del sistema dado por:

donde γ_{e} es la función de onda verdadera del estado base de tal manera que E \geq E_e y la igualdad se da cuando es exactamente igual a γ_{e}

La función 🔌 debe ser continua y finita en el espacio de configuración y se puede escribir como una combinación lineal de funciones linealmente independiente $X_1, X_2, Y_3, \dots, Y_n$

$$\boldsymbol{\phi} = c_1 \boldsymbol{x}_1 + c_2 \boldsymbol{x}_2 + \ldots + c_m \boldsymbol{x}_m \qquad (\mathbf{e})$$

Los coeficientes C_1 , C_2 , ... C_m son determinados minimizando la energía (5) con respecto a cada uno de los C_R , después de haber sustituido y normalizado la función (6) en la ecuación (5)

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\mathbf{R}}} = 0 \qquad \text{R=1,2} \ldots \mathbf{m}$$

La función variacional que utilizaremos será la combinación simétrica y antisimétrica de las funciones IS, \not{P}_A y \not{P}_B del átomo de hidrógeno alrededor del núcleo A y del núcleo B, en su estado base respectivamente.

$$\mathcal{V}_{S} = c_{A} \phi_{A} + c_{B} \phi_{B}$$

$$\mathcal{V}_{a} = c_{A} \phi_{A} - c_{B} \phi_{B}$$
(7)

Definiremos los siguientes elementos:

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \not P_A + e^{i p_A d} z$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \not P_A + e^{i p_B d} z$$

$$s = \int \not P_A + e^{i p_B d} z$$
(8)

y la energía E

$$E^{a} \int \frac{(C_{A A}^{\dagger}C_{B B}) H^{\circ}(C_{A A}^{\dagger}C_{B B}) d\boldsymbol{z}}{(C_{A A}^{\dagger}C_{B B}) (C_{A A}^{\dagger}C_{B B}) d\boldsymbol{z}}$$

queda en términos de las ecuaciones (8) como:

$$E = \frac{c_{A}^{2}H_{AA}^{+} 2c_{A}c_{B}H_{AB} + c_{B}^{2}H_{BB}}{c_{A}^{2} + c_{B}^{2} 2c_{A}c_{B}S}$$

al minimizar la energía con respecto a C_A y C_B se tiene el siguiente sistema de ecuaciones para C_A Y C_B

$$C_A (H_{AA} - E) + C_B (H_{AB} - ES) = 0$$

 $C_A (H_{AB} - SE) + C_B (H_{BB} - E) = 0$
(9)

el cual tiene solución distinta de la trivial si su determinan<u></u> te es igual a cero con que obtenemos

$$(H_{AA} - E)^2 + (H_{AB} - SE)^2 = 0$$

Resolviendo la ecuación cuadrática para E obtenemos las expresiones para la Energía simétrica y antisimétrica en terminos de H_{AA} , H_{AB} , y S resultan ser

$$E_a = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$
(10a)

$$E_{s} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$$
(10b)

sustituyendo (10a) en las ecuaciones (9) podemos mostrar que

 $C_A = -C_B$

y sustituyendo E_s en las mismas ecuaciones resulta que

Las funciones de onda (7) normalizadas son las siguientes:

$$\mathcal{P}_{s} = 1/\sqrt{2} + 2S' (\mathcal{P}_{A} + \mathcal{P}_{B})$$
 (11a)

$$a = 1 / \sqrt{2 - 25} (\phi_A - \phi_B)$$
 (11b)

Para encontrar la energía correspondiente a estos estados calcularemos los elementos H_{AA} y H_{AB} , S.

$$(-\hbar^2/2m\nabla^2 - e^2/r_A \delta_B) \not P_A \delta_B = E_H \not P_A \delta_B$$

donde E_H es la energía del estado base del átomo de hidrógeno entonces podemos escribir la ecuación de ondas para la molécula ionizada como

$$(E_{\rm H} - e^2/r_{\rm B} + e^2/R) \not= E \not=$$

con

$$H = E_{H} - e^{2}/r_{B} + e^{2}/R$$

y utilizando las definiciones dadas en (8), con R constante el término H_{AA} queda como

$$H_{AA} = E_{H} + e^{2}/R - \int A(e^{2}/r_{B})A d\zeta$$
 (12)

La integral por efectuarse recibe el nombre de integral de Coulomb y representa la interacciónColumbiana del electrón situado en el orbital 15 del núcleo A con el núcleo B y la denominaremos con la letra J, explícitamente

$$J = -e^{2}/a \frac{3\pi}{\sigma} \int exp(-2r_{A}/a_{o})/r_{B} d\mathbf{z}$$
(13)

en donde**a.es** igual al radio de Bohr y hemos usado para \mathscr{P}_A y \mathscr{P}_B las funciones de onda del estado base del **Am**o de hidrógeno, a saber:

$$\begin{array}{c} \not P_{A^{\bullet}} & 1 / \sqrt{\pi a_{o}^{3}} \exp\left(-r_{A} / a_{o}\right) \\ \not P_{B^{\bullet}} & 1 / \sqrt{\pi a_{o}^{3}} \exp\left(-r_{B} / a_{o}\right) \end{array}$$

La integral (13) puede hacerse en coordenadas esferoidales prolatas. El resultado es:

$$J = -e^{2}/a_{0} \left[1/D - exp(-2D) (1 + 1/D) \right]$$
(14)

en (14) hemos introducido la variable D= R/a_o. La ecuación (12) queda finalmente como

$$H_{AA} = E_{H} + J + e^{2}/a_{o}D \qquad (15)$$

De la misma manera H_{AR} está dada por:

$$H_{AB} - \oint \phi_{B} (E_{H} - e^{2}/r_{B} + e^{2}/R) \phi_{A} dz$$

$$= SE_{u} + Se^{2} / a_{A}D + K$$
(16)

a K se le conoce como integral de resonancia y representa el intercambio del electrón entre los orbitales 15 del núcleo A y del núcleo B, con el protón A ó B. El valor de la integral K calculado en coordenadas esferoidales prolatas es el siguiente:

$$K = -e^2/a_o(exp(-D)(D+1))$$
 (17)

En el mismo sistema de coordenadas el traslape S (ver ec. (8)) entre orbitales está dado por

S= exp(-D)
$$(1 + D + D^2/3)$$
 (18)

Las energías correspondientes a los estados antisimétrico y simétrico proporcionadas en la ecuación (10a) y (10b) se pueden escribir en términos de las integrales deCoulomb, de resonancia y del traslape como

$$E_s = E_H + e^2/a_o D + (J + K) / (1 + S)$$
 (19a)

$$E_a = E_H + e^2/a_o D + (J - K) / (1-S)$$
 (19b)

De las gráficas de las energías E_s y E_a se pueden determinar la distancia de separación entre los protones, para la cual el sistema es estable. Es claro que la forma de la curva y el mínimo que se determina depende de la función variacional que propusimos como solución de la ecuación de ondas,

por lo que el grado de aproximación de la curva obtenida con el comportamiento real de ésta, está restringido por la "calidad" de la función.

Las gráficas de las integrales de Coulomb y de resonancia, el traslape, los términos H_{AA} y H_{BB} y las energías E_S y E_a , en función de la distancia de separación entre los protones dividida entre el radio deBohr se muestran en las gráficas I, II, III, IV, V y VI respectivamente. En estas se hizo

 $E_{\rm H} = -e^2/2a_0 = -1$





En la integral de Coulomb sólo estamos considerando la interacción atractiva entre el orbital electrónico centrado en uno de los núcleos y el otro núcleo, por lo que J crece cuando los protones se acercan y se hace cero cuando éstos están infinitamente alejados.



GRAFICA II

La resonancia es máxima cuando los orbitales están sobrepuestos y la energía de resonancia tiene su valor mínimo. Cuan do los núcleos se alejan, la resonancia tiende a cero.

14





El elemento H_{AA} resulta ser la suma de la energía del átomo de hidrógeno, la integral de Coulomb y la energía de repulsión entre los protones.Cuando la distancia entre éstos tiende a cero, es el tórmino repulsivo el que domina y H_{AA} tiende a in finito. Cuando los protones se alejan, tanto el tórmino que incluye la interacción atractiva, como el de la interacción repulsiva, se hacen cero y el valor de H_{AA} tiende al valor de la ener<u></u>gía del átomo de bidrógeno





El traslape entre los orbitales atomicos alcanza su valor máximo cuando la distancia entre los núcleos es igual a cero y decae como se muestra en la curva a medida que estos se alejan.

10



El término H_{AB} incluye además de la integral de resonancia 'el término repulsivo y la energía del átomo de hidrógeno multiplicados por el traslape entre los orbitales. Cuando los protones se acercan H_{AB} tiende rápidamente a infinito, ya que domina la interacción repulsiva entre los núcleos. Cuando los protones se alejan, H_{AB} tiende a cero, el máximo que existía en la gráfica de K, a D=0, se desplaza debido a la interacción repulsiva. El que tanto K como H_{AB} tengan un mínimo, nos indica que la molécula se mantiene unida debido a que el electrón se encuentra resonando entre los orbitales de los átomos que la forman.



En la gráfica mostramos las curvas correspondientes a los estados simótircos y antisimótricos, en ellas se puede ver que el estado antisimótrico no es estable y en la curva de la ener gía para el estado simótrico se observa un mínimo, que nos indica que este estado si es estable, la distancia de separación para la cual el sistema está en equilibrio es igual a r=Da_o= 1.32 A° . La función de onda del electrón en esteestado es la (11a) y su energía es E_S= -1.13 e²/2a_o. Cuando la distancia de separación entre los protones aumenta el sistema se descompone en un protón y un átomo de Hidrógeno y el valor de la energía tiende a E_H.

El hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos como el de las cadenas cristalinas, que nos interesa, estará dado por la ecuación (1), sólo que ahora T_p corresponderá a la suma de las energías cinéticas de los núcleos, T, a la suma de las ener gfas cinéticas de los electrones y V(r,R) al potencial que in cluira interacciones: electrones-núcleos, electrón-electrón y núcleo- núcleo. Como los núcleos de los átomos son pesados, T_p podrá ser considerado como una pequeña perturbación y recibir el tratamiento de la aproximación Born-Oppenheimer, ahora bien, si consideramos que los átomos están lo suficientemente alejadosentre sí como para que las interacciones entre segundos vecinos sean débiles, y tomamos el hamiltoniano de un sólo electrón, T_r será la energía cinética de este electrón y $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ solo incluira la interacción entre los primeros vecinos las cuales podemos suponer en el caso de que los átomos sean hidrogenoides, similares a las que presentamos aquí para la mo lécula de hidrógeno ionizada, cuando el sistema sea más compli cado, el tratamiento anteriormente descrito se podría aplicar a los electrones de valencia.

En este capítulo resolvimos la molécula de hidrógeno ionizada, utilizando la aproximación de Born.-Oppenheimer y el método variacional, proponiendo una función L.C.A.O. como solución de la ecuación de ondas. Vimos como la molécula se forma por el efecto de las fuerzas de intercambio y encontramos que de los dos estados posibles, el antisimétrico y el simétrico, sólo éste último da lugar a la molécula estable.

1,1

Aunque el método no da resultados numéricos que coincidan con los experimentales (Rexp=1.06Ű, Dexp =2.79 eV), además de ser muy sencillo, es lo suficientemente poderoso como para explicarnos el tipo de enlace que mantiene unida a la molécula.Esto es muy importante para el problema que nos ocupará en los siguientes capítulos, ya que obtener resultados analíticos,que nos expliquen cualitativamente el comportamiento del sistema, con un método sencillo, nos acorta enormemente el camino a soluciones más apegadas a la realidad. Por otra parte, el m<u>é</u> todo L.C.A.O. en algunos cálculos para semiconductores compite con los mejores cálculos autoconsistentes en la reproducción de los resultados experimentales. CAPITULO II.

En este capítulo mostramos el modelo con que se representa un cristal y se discuten, el método LCAO y la aproximación de amarre fuerte y se aplican primero al cristal infinito y después a un cristal finito, encontrándose la existencia de los estados localizados. 1. La Aproximación de Amarre fuerte y el Método LCAO.

Los modelos que trataremos en este trabajo consisten de un gran número de átomos hidrogenoides combinados en una red cristalina.

En el modelo separamos el movimiento de los núcleos del movimiento electrónico y de este tomaremos en cuenta uno de los electrones sumergido en un potencial efectivo V producido por la presencia de los núcleos y los demás electrones. Supondremos que al describir el comportamiento de este electrón, estaremos describiendo el comportamiento de los demás el cual es similar (ref.2).

La ecuación de ondas del electrón es la siguiente:

$$\nabla^2 \Psi + 2m/\hbar^2 (E-V) \not= 0$$
 (1)

Para encontrar la función de onda Ψ y la energía E del electrón en el cristal dados por la ecuación (1), es necesario utilizar una técnica aproximada. Consideremos primero, un electrón moviéndose en el campo de un átomo aislado, la ecuación de ondas del electrón es:

$$\nabla^2 \phi(\rho) + 2\pi/\hbar^2 (E_{\rho} - U(\rho)) \phi(\rho) = 0$$
 (2)

donde $U(\rho)$ es el potencial al que está sujeto, $\phi(\rho)$ es la

función de onda asociada a un estado de energía E_{p} y f es el vector de posición del electrón desde un sistema de referencia centrado en el átomo.

La aproximación de amarre fuerte consiste en suponer que el electrón está muy ligado a su átomo en el cristal. Además se considera que los átomos del cristal están tan separados entre sí, que las interacciones entre átomos ce<u>r</u> canos son relativamente débiles, por lo que solo se toman en cuenta aquellas que se llevan a cabo entre los vecinos más cercanos, en este caso serán los primeros vecinos.

En estas condiciones se espera, que la energía del electrón en el cristal no difiera mucho de la energía E del electrón en el átomo aislado, de tal manera que E-E_o« y que la función de ondas del electrón en el cristal esté estrechamente relacionadas con las funciones de onda de los átomos aislados.

Como no hay manera de encontrar la solución exacta de la ecuación (1), se propone como solución una combinación de los orbitales atómicos centrados en los átomos que forman el cristal.

A este método se le conoce como L.C.A.O.

$$\Psi = \sum_{j} a_{j} \varphi(P_{j}) \tag{3}$$

23

En la expresión (3) los $\phi(e_j)$ no necesa: man una base. Este método se empezó a util: todo para resolver problemas de física molec.. obteniéndose buenos resultados como ya se mocaso de la molécula de hidrógeno ionizada, e: propone como función variacional, una combin.. de orbitales atómicos 1s solamente.

Tomando en cuenta la aproximación desc: remos lo siguiente:

• . .

COS

27 19 74 27 19 74

Sjj=1 Sjj±1 - S +a) • es otre gaso Njj= - e 4b) • es otro caso

La primera integral nos determina el tra ay eatre las funciones de onda centradas en dos con tes m y j. En la aproximación se considera a ay premeña con respecto a l y que el traslane er: ye cinos es tan gequeño que se desprecia.

La segunda integral es una corrección a la energía, cuando pen nos da la energía coulombiana, y cuando $m=j^+1$ es la integral de resonancia, la cual nos determina el efec to producido por el hecho de que el electrón se encuentra resonando entre los átomos vecinos, debide a que no pertenece en forma exclusiva a ninguno de los dos.

Si sustituinos la función de onda (3) y el valor de $\nabla \phi(\rho)$, despejado de la ecuación (2), en la ecuación diferencial (1) se obtiene la siguiente relación

y multiplicando ésta por $\oint(f_n)$ e integrando sobre todo el espacio, la ecuación se transforme en una ecuación de diferencias de segundo erden,

ya que de todos los elementos de la sumateria sólo serán diferentes de cero los dades en la definición (4). Esta ecuación de diferencias se puede reducir si tonamos en cuenta que $(E-E_o)$ \mathcal{J} es una cantidad aún más pequeña que $(E-E_o)$ y \mathcal{J} las que habíamos supuesto muy pequeñas con respecto a 1. Finalmente obtenenos que:

25

$$\left(U - E_{0}\right) - \mathcal{A} = \frac{1}{2}a_{n-1} - \frac{1}{2}a_{n+1} = 0$$
(5)

la solución más general de la ecuación de diferencias (5) es:

$$a_n = Ae^{in\theta} + Be^{-in\theta}$$
 (6)

donde A y B no dependen de la variable n. Como la función de onda debe satisfacer el teorema de Bloch (ref.9), resul ta que θ es una constante conocida como el momento del cristal.

Si substituimos la solucióné) en (5) obtenemos la ban da 1s del espectro de energía del cristal infinito

$$E=L_{a}^{a}+\alpha + 2\rho \cos \theta \qquad (7)$$

donde 0 varía en el intervalo (0,**T**) de una manera continua, por lo que el número de niveles dentro de la banda es infinito, y los límites de la banda están dados por:

$$E = E + \alpha f + 2\beta$$
 y $E = E + \alpha f - 2\beta$

Cualquier valor de energía que esté fuera de esta banda está prohibido para el electrón, ya que implica cos9>1o cos 9 < -1, las cuales solo se satisfacen para valores com plejos de 9 que nos darían divergencias en a_n y por lo tan to funciones de onda no bien comportadas físicamente. La bunda 1s de energía (7), tiene una anchura de 4 (3 la cual se va reduciendo a medida que la integral de resonancia ρ disminuye en valor absoluto, hasta llegar a E=E cua<u>n</u> do v=0 y (3=0, que corresponden al caso en que los átomos están infinitamente alejados unos de otros, suponiendo que el comportamiento de v y (3 con la separación entre átomos es similar al que se muestra en las curvas de las gráficas I y II.

Fuera del intervalo $(0, \mathbf{w})$, los valores de la energía se repiten con una periodicidad y la zona definida por este intervalo es conocida como la primera zona de Brillouin. 2. El Cristal Finito.

Hasta ahora hemos representado el cristal como una cadena infinita de átomos, por lo que un electrón en este cris tal estará bajo la influencia de un potencial periódico pro ducido por los núcleos iónicos, que se extiende a lo largo de la cadena con una periodicidad igual a la de la red y un potencial promedio producido por todos los demás electro nes del cristal. La solución de la ecuación de ondas se pro puso como una combinaciónlineal de orbitales atómicos esfé ricamente simétricos, localizados en cada uno de los iones, de tal manera, que la densidad de probabilidad se encuentra distribuida uniformemente en todo el cristal.. Este corres ponde al hecho de que la solución de la ecuación (5) sea una función oscilante, o sea que el producto a en es igual para cualquier n. Una modificación en la estructura cristalina anteriormente descrita, producirá una ruptura en laperiodicidad del potencial, lo que modificará necesariamente los resultados que obtenganos al aplicar el método de solución mostrado. En principio, podemos esperar que la distribución de la densidad de probabilidad varíe y que el espectro de energías del cristal no sea el mismo.

En 1939 selió publicado un trabajo en el que Goodwin (ref.6) presentó fórmulas explícitas para la energía y las funciones de onda de los estados de un cristal finito un<u>i</u> dimensional. El modelo propuesto por Goodwin consiste en una cadena finita de N átomos similares separados entre sí

28
una distancia c, situados en los puntos cuyos vectores de posición, tomando el primer átomo del cristal (átomo cero) como origen, están dados por la relación siguiente :

y si denotamos por ∇ el vector de posición del electrón, entonces $\tilde{v} - \tilde{v}_j = P_j$ es la distancia del electrón al j-ésimo núcleo. (Fig.3).



Fig. 3

La ecuación de onda del electrón en este cristal y su solución tienen la misma forma que la ecuación (1) y (3), pero habrá una ruptura del potencial en las orillas del cristal, debido a lo cual, las integrales de Coulomb (4b) de los átomos de los extremos serán modificadas de la siguiente manera:

H_ia=≪ j≠10N..

$$H_{11} = H_{NN} = \mathbf{X}^{\prime}$$
 (8)

Donde suponemos que la presencia de la superficie solo afecta a los fitomos de los extremos, como corresponde a una aproximación a primeros vecinos. Dos de la N ecuaciones (5) se verán afectadas por esta modificación, siendo éstas para n=1 y n=N de la siguiente manera:

$$a_1((E-E_o) - \alpha') - a_2(2 = 0$$

 $a_N(E-E_o) - \alpha') - (2a_{N-1} = 0$
(9)

y la ecuación (5) será válida para N=2,3,...N-1.

Si escribimos:

podemos escribir las ecuaciones (5) y (9) como:

$$\mathbf{E}\mathbf{a}_{n} - \mathbf{e}\mathbf{a}_{n-1} - \mathbf{e}\mathbf{a}_{n+1} = 0$$
 N-1 n 2 ... (10a)

$$(\mathbf{e} - \mathbf{6}_{n})\mathbf{a}_{n} - \mathbf{\rho}\mathbf{a}_{n-1} = 0$$
 (10c)

La solución de (10a) y el espectro de energías del cris tal están dadas por las ecuaciones (6) y (7) respectivamente, solo que ahora el espectro de energías es discreto y los valores de θ van a ser seleccionados por las ecuaciones frontera.

Substituyendo (6) en (10b) y en (10c), obtenemos el sistema de ecuaciones siguientes para A y B:

$$A(\boldsymbol{\varepsilon}_{e} e^{\boldsymbol{i}\boldsymbol{\theta}} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\phi}) + \boldsymbol{B}(\boldsymbol{\varepsilon}_{e} e^{-\boldsymbol{i}\boldsymbol{\theta}} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot}) = 0$$
(11a)

$$Ae^{iN\theta}(\boldsymbol{\epsilon}_{\circ}^{-}\boldsymbol{e}^{e^{i\theta}}) + Be^{-iN\theta}(\boldsymbol{\epsilon}_{\circ}^{-}\boldsymbol{e}^{e^{-i\theta}}) = 0 \qquad (11b)$$

si A y B son distintos de cero, el sistema tiene solución distinta de la trivial si su determinante es cero, de donde resulta después de hacer un poco de álgebra que:

sen (N+1)0 - 2 (
$$\frac{\epsilon_0}{c}$$
) sen N0 + ($\frac{\epsilon_0}{c}$)² sen (N-1)0=0

Esta ecuación se puede desarrollar como un polinomio en θ , de grado N+2, por lo que existen N+2 raíces para θ . Cuando tomamos la raíz $\theta=0$ en la ecuación (12), se puede ver en la ecuación (11a) que para toda $(\frac{\epsilon_0}{\epsilon})\neq 1$, los coeficientes de los orbitales atómicos a =A+B se hacen cero, ya que A=-B y debido a esto la función de onda se desvanece. Como esto carece de sentido físico, y cuando $\theta = \pi$ sucede lo mismo, unicamente tomaremos en cuenta las N raíces comprendidas en el intervalo abierto $(0,\pi)$. Si $\frac{\epsilon_0}{\epsilon}=1$ la ecuación 12 se reduce a la ecuación siguiente:

sen N
$$\theta$$
 (1- cos θ) =0

 θ_{-0} y $\theta = \overline{H}_{1}$ También son raíces de esta ecuación, pero en este caso la raíz $\theta=0$ no nos conduce a un absurdo, por lo que seguiremos teniendo N raíces que son relevantes para nuestro problema y corresponden a los grados de libertad del cristal unidimensional. 3. Los Estados de Superficie.

La ecuación (12) es una ecuación desegundogrado para $\frac{\epsilon_i}{\epsilon}$, la cual tiene dos raíces que pueden ser escritas como:

$$\frac{6}{6} \frac{1}{4} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$$
(13a)

$$\frac{\epsilon_{N-1}}{\epsilon_{N}} = - \operatorname{Tan} \frac{1}{2} \operatorname{NO} \operatorname{Tan} \frac{1}{2} \operatorname{O}$$

$$\epsilon_{N} + 1 \qquad (13b)$$

بلايار و

con 6. 4 - 1

Para $\frac{5}{2}$ % la razón (13) va desde -1 para $\frac{5}{2}$ 2 0 cuando no se consideran los efectos de superficie y $d \sim d'$, hasta valores positivos, pasando por cero cuando $\frac{6}{6}$ =1.

El número de niveles de energía comprendido dentro de los límites de la banda (7) será igual al número de raíces reales de las ecuaciones (13a) y (13b), las cuales podemos contar para distintos valores del cociente juiente manera:

Cuando
$$\frac{6}{2}$$
 =0 la ecuación (13a) queda como
sen $\frac{1}{2}N\theta$ cos $\frac{1}{2}\theta$ + cos $\frac{1}{2}N\theta$ sen $\frac{1}{2}\theta$ = 0

que es igual a:

 $\operatorname{sen} \frac{1}{2}(N+1)\theta = 0 = \operatorname{sen} v$

У

$$\frac{1}{2}(N+1)\theta = x$$

de donde

$$\theta = \frac{2\sqrt{\pi}}{N+1}$$

Cuando N es par, los valores que tomamos para $\boldsymbol{\theta}$ son

$$\theta = \frac{2\pi}{N+1}$$
, $\frac{4\pi}{N+1}$, $\frac{N\pi}{N+1}$

y el número total de raices de esta ecuación será

$$\frac{N}{N+1} = \frac{2v}{N+1} \qquad v = \frac{1}{2}N$$

SiN es impar,

у

$$\theta = \frac{2}{N+1} , \frac{4}{N+1} , \dots \frac{(N-1)}{N+1}$$

$$v = \frac{1}{2}(N-1)$$

De una manera similar se pueden calcular las raices para la ecuación (13b) y para distintos valores de $\frac{\epsilon_a}{e}$. Los resultados que se obtienen se muestran en la tabla T-1. Las gráficas de (32a) y (13b) para N par e impar, se muestran en las gráficas VII-a,b y VIII-a,b, respectivamente. TABLA T-1

en s	NUNSRO DE Raices DEALOS EN LA ECUACION 13 Q		NUMERO DE QNICES REALES GUIA ECUACION 136		NUMERO DE CAICES BEALES	uudheri Ce Caices Annore-	total De Quices Deanes V
	N pay	Numper	Nper	Uimper	TOTAL	ZAL	JAS
٥	N/2	(4-1)/2	N/2	w+yz	N	0	N
1	N/2	(N-1¥2	1-1	(14-)/2	N	٥	N
>1	U-2/2	¢ 1-3 ∕2	(u=2)/2	(u-1)/2	N-2	2	N
= 1	4-2/2	UL 3/2	(11-2)/2	WH)/2	N-2	2	N
2-1	#-2/2	(4-3)∕Z	(1-2)/2	(1)/2	N-Z	2	N





Las raices de la ecuación (13a), para N par dependen del valor de $\frac{6}{\beta}$: cuando este es igual a $0,F(\theta)=-1$ y hay N/2 raices, para $\frac{6}{\beta}=1,F(\theta)=0$ y el número de raices es N-2, cuando la razón es igual a (N+1)/(N-1),F(θ)=1/N hay (N-2)/2 raices. El caso en que $\frac{6}{\beta}$, =-1, será analizado posteriormente.





N par



La ecuación (13b) tiene N/2 raices cuando \leftarrow_{1} =0, (N-2)/2 si la razón es igual a 1 y (N-2)/2 raices si \leftarrow_{1} =(N+1)/(N-1): en el caso en que N es par.

GRAFICA VIII-b



En el caso n impar la ecuación(13b) tiene (N+1)/2 raices si ϵ_0/β es igual a 0, (N-1)/2 si la razón es iguala 1 y (N-1)/2 si es

Las ecuaciones (13a) y (13b) sólo son válidas en caso de que $\frac{\epsilon_s}{c_s}$ -1. Cuando $\frac{\epsilon_0}{3}$ =-1 las ecuaciones se deben es cribir de la siguiente manera:

$$\operatorname{scn} \frac{1}{2} (N+1)\theta = \frac{\epsilon}{6} \operatorname{scn} \frac{1}{2} (N-1)\theta$$
$$\operatorname{cos} \frac{1}{2} (N+1)\theta = \frac{\epsilon}{6} \operatorname{cos} \frac{1}{2} (N-1)\theta$$

El número total de raices reales de estas ecuaciones, es de N-2, tanto para N par como para N impar. Por otra parte, cuando $\frac{\epsilon_0}{2} = -1$ o $\frac{\epsilon_0}{2} = -\frac{(N+1)}{(N-1)}$, la razón (13) es menor que N, en cuyo caso, también se pierden dos raices. En conclusión podemos decir que cuando $\frac{\epsilon_0}{2} > 1$ ó $\frac{\epsilon_0}{2} = -1$, hay N-2 raices reales relacionadas con los estados de energías permitidas del cristal infinito (7). Las otras dos raices de la ecuación (12) deben ser complejas, que θ , el momento del cristal, sea complejo, tiene sentido siempre y cuando sigan sucediendo dos cosas: primero, que la energía resulta<u>n</u> te sea real y sogundo, que los coeficientes a_n no divergan para N muy grande. Un número complejo de la forma m $M + \frac{1}{2}$ satisface ambas condiciones si $\frac{1}{2} > 0$. La energía correspondiente a estos estados está fuera de los límites de la banda permitida definida en (7) y está dada por

$$E = E_{0} + \alpha + (-1)^{m} 2 \alpha \cosh \gamma \qquad \dots (14)$$

que como se puede ver corresponde a un estado más ligado que los de la banda permitida, para m par, y menos ligado que estos para m impar. A estos estados con energías fuera de la banda permitida co los conece como estados de superficie Haciendo 0 compleja y N muy grande en la ecuación (12) se puede encontrar el valor de 🗲 y éste es:

$$\exp({e^{x}}) = (-1)^{m} = (-1)^{m}$$
 (15)

(-1)^m €/, debe ser siempre positivo por lo que en caso de que ←→ 1 el estado tiene energía

$$E = E_1 + K + 2 \cos k \xi$$

y si $\frac{50}{2} \leq -1$ la energía del estado es. E = E $e^{-\alpha} - 2 (3\cos^{\alpha})^{\alpha}$

la cual corresponde a un estado menos ligado.

Goodwin solo consideró el caso en que $\frac{\epsilon_{\bullet}}{\Theta}$ 1 y el caso $\frac{\epsilon_{\bullet}}{\Theta} \leq -1$ fue encontrado por L. Andrade (22).

4. La Función de Onda de los Estados Localizados.

Los coeficientes de la función de onda pueden determinarse si escribimos el coeficiente B en términos de A utilizando las ecuaciones (11a) y (11b). Sustituyendo en estas los valores de $\frac{6}{4}$ / obtenidos de la ecuación cuadrática (12), éstos son:

$$a_{n} \propto \operatorname{sen} \left(\frac{1}{2}N + \frac{1}{2} \cdot n\right) \theta \qquad (16a)$$
$$a_{n} \propto \cos \left(\frac{1}{2}N + \frac{1}{2} \cdot n\right) \theta \qquad (16b)$$

Las funciones de onda que resultan, salvo un factor de normalización son:

$$\Psi_{a} = \sum_{n=1}^{N} \phi(\rho_{n}) \operatorname{sen} \left(\frac{1}{2}N + \frac{1}{2} \cdot n\right) \theta \qquad (17a)$$

$$\Psi_{b}^{-} = \sum_{n=1}^{N} \phi(\rho_{n}) \cos\left(\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}-n\right)\theta$$
(17b)

Los θ correspondientes a las funciones \mathcal{V}_a son las raices de la ecuación (13a), de la misma manera las θ corresponden a (17b) serán las raíces de la ecuación (13b) y las energías correspondientes a estos estados, están dados por la relación (7).

Las funciones de onda de los estados localizados se obtienen haciendo $\theta = m\pi + i\gamma$ en las ecuaciones (17) y resultan

$$\Psi_{\mu}(r) = \left[\phi(r, 1 + \phi(r, 1)] + (-1)^{m} e^{T} \left[\phi(r, 1) + \phi(r, 1) \right] + (18b) \right]$$

Como se ve la función de onda _a() es antisimétrica y b() es simétrica con respecto al contro del cristal, o sea par o impar el número de átomos del cristal. Ambas funciones decrecen hacia la parte interior del cristal en potencias de e⁻ por lo que se puede decir que la probabilidad de encontrar al electrón es mayor en la superficie, que en la parte interna del cristal. En la figura 4 se muestra un esquema de la densidad de probabilidad de los estados localizados.



Fig. 4

A las funciones (18a) y (18b) corresponde la energía dada en la ecuación (14), por lo que los estados de superficie son estados degenerados. En este capítulo representamos un cristal infinito con una cadena de átomos semejantes, que se extiende en una sola dirección. Encontramos el espectro de energías del electrón sin resolver la ecuación de ondas, para ello utilizamos un método conocido en la literatura como L.C.A.O. Luego vimos que se modifica el espectro cuando hacemos finito el cristal. En un cristal infinito, los niveles energét<u>i</u> cos se encuentran en un continuo dentro de bandas permitidas, separadas por bandas prohibidas. En el cristal finito, los niveles dentro de las bandas permitidas son discretos y en las bandas prohibidas aparecen estados a los que corresponden funciones de onda que se localizan en la superficie del cristal.

CAPITULO III.

T.B.Grimley (ref.7) aplica el método L.C.A.O. para resolver el problema de un átomo adsorbido a una cadena unidimensio nal semi-infinita. En este capítulo discutiremos este trabajo y presentaremos la solución de este mismo problema con la técnica de onda reflejada, desarrollada por L. Andrade B. (Ref.10) 1. La Interacción entre un Atomo y una Superficie Cristalina.

Grimley publicó en 1958 un trabajo en el que calcula las expresiones para los niveles de energíay las funciones de onda de un electrón en un sistema formado por un átomo y un cristal semi-infinito en interacción mutua, utilizando el método L.C.A.O. y la aproximación de amarre fuerte. En este tr<u>a</u> bajo demuestra la existencia de estados localizados debidos a la presencia del átomo adsorbido, cuyas energías están fuera de la banda permitida y fuera de la banda de los estados de superficie.

El modelo consiste en un átomo A que se encuentra en uno de los extremos de una cadena unidimensional de átomos de tipo C. Si tomamos el origen del sistema en ese extremo, los vectorres de posición de estos átomos serán:

 $\bar{v}_{1} = (la, 0, 0)$ con l = 0, 1, 2...

y el vector de posición del átomo A será:

$$\bar{v}_{\lambda} = (\lambda a, 0, 0) \quad \text{con } \lambda < 0.$$

Sea \bar{v} el vector de posición del electrón, entonces definamos

$$P_g = 1 \overline{v} = \overline{v}_g 1$$

que será como en el caso anterior, la distancia del electrón al Ø-ésimo átomo.

De acuerdo con el método L.C.A.O., la función de onda será:

$$\mathcal{Y}_{=a_{\lambda}}\phi(f_{\lambda}) + \underset{\ell=0}{\leq} \phi(f_{\ell})a_{\ell} \qquad (1)$$

si se sustituye ésta en la ecuación de onda del sistema:

$$H\Upsilon = E\Upsilon$$
 (2)

se multiplica por $\phi'(\rho_m)$ y se integra sobre todo el espacio, la ecuación (2) queda como:

$$\left[H_{m, \ell} - \delta_{m, \ell} E \right] = 0$$
 (3)

donde

En este caso hemos considerado que el traslape entre orb<u>i</u> tales atómicos vecinos es lo suficientemente pequeño como para ser despreciado. Además es necesario hacer notar que el elemen to H_{mQ} , no es exactamente igual al definido en la ecuación (4) del capítulo dos, ya que aquí, el operador que actúa sobre $\phi(\ell_a)$ es el hamiltoniano completo, mientras que en la ecuación (4) del capítulo anterior es la diferencia entre el potencial efectivo y el potencial delátomo aislado. Sin embargo, seguiremos denominando a H_{m 2} como integral de Coulomb o de resonan cia, ya que nos describen los mismos efectos ya discutidos.

El operador hamiltoniano puede escribirse como:

$$H = H + V$$

donde H° es el hamiltoniano cuando las interacciones entre el átomo adsorbido y el cristal se desprecian y V es el hamiltoniano de interacción. Tomando esto en cuenta y de acuerdo a la aproximación de amarre fuerte, podemos definir lo siguiente:

H°mm = ∝	m=1,2,	N-1
H° ₀₀ = X' = H° _{NN}		
Н° ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		(\$)
		N-1

En las ecuaciones (5) estamos considerando el hamiltonia no cuando las interacciones entre átomo y cadena son despreciables, α es la parte correspondiente a la energía Coulombia na para un átomo en el interior de la cadena, α ' es la integral de Coulomb de los átomos que están en la superficie. Has ta ahora hemos supuesto que el cristal es finito y por lo tan

" m.m+1 -

to, de acuerdo con el modelo de Goodwin, la integral de Coulomb del fitomo N, también debe ser modificada, €a es la integral Coulombiana de 1 fitomo adsorbido separado de la cadena y finalmente, & es la integral de resonancia.

Por otra parte, tenemos que los términos de interacción serán:

$$V_{o,o} = V_{c}$$

$$V_{Aa, Aa^{*}} = V_{A} \qquad (6)$$

$$V_{Aa, o} = V_{o, Aa^{*}} Q'$$

En las ecuaciones (6), se toma en cuenta la interacción entre el cristal yel átomo A, los dos primeros términos correspo<u>n</u> den a integrales de Coulomb y el tercero a la integral de resonancia.

Utilizando las definiciones (5) y (6) en la ecuación (2) podemos transformarla en una ecuación de diferencias:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E} - \boldsymbol{\alpha} \end{bmatrix} \mathbf{d}_{\mathbf{m}} = \left(\mathbf{S} \begin{bmatrix} \mathbf{d}_{\mathbf{m}+1} + \mathbf{d}_{\mathbf{m}-1} \end{bmatrix} \right)$$
(7)

y las condiciones a la frontera cuando m=0 y m= λ

$$a_{o}\left(E_{c} + \mathbf{x}' + V_{c}\right) + \beta a_{i} + \beta 'a_{i} = 0 \qquad (8a)$$

$$a_{A}(E - \epsilon_{A} - V_{A}) - (\delta'a_{B})$$
^(8b)

Grimley supone que si N es muy grande, entonces la condición de frontera del extremo lejano al átomo absorbido no puede afectar de alguna manera significativa al problema que se desea tratar por lo que asume que la contribución del N- ésimo áto uo a la función de onda puede ser considerada despreciable, ésto es:

La solución de la ecuación (7) que satisface la condición impuesta cuando m=N es:

Más adelante veremos que el imponer la condición (8c) es equivalente a hacer el cristal semi-infinito y extender el dominio de la ecuación (7) al intervalo 1≤m∠∞o

Sustituyendo la solución (9) en la ecuación de diferen-

$$E = \cancel{4} + 2 \operatorname{(3cos)\theta}$$
(10)

De la ecuación (8b) se puede despejar el coeficiente a

$$a_{\Lambda} = \frac{(\lambda' a_{\circ})}{E - \epsilon_{\Lambda} - V_{\Lambda}}$$

la cual sustituída en (8a) nos da:

$$\left[E - \alpha' - V_{c}\right] u_{o} = \beta a_{1} + \frac{\beta'^{2}a_{o}}{E - \epsilon_{A} - V_{A}}$$

tomando en cuenta (10), (9) y las siguientes definiciones:

$$\frac{(\omega - \omega)}{2} = 2, f = -V_{c}/3, 2' = (\omega - \varepsilon_{A} - V_{A})/3,$$

$$\frac{\eta^{2}}{2} = (e^{2})/6^{2}$$

podemos obtener después de un poco de álgebra la siguiente ecuacién

$$(Z + f + \cos\theta + \sin\theta - \operatorname{ctgN}\theta)(Z' + 2\cos\theta) = \gamma^{2}$$
(11)

con θ ę (0, **π**)

Las raices reales de (11) seleccionan los niveles de ener gía dentro de la banda (10) y dependerán del valor de η^2 y Z'. Para contarlas tomemos por simplicidad el caso (Z+f)=0 de donde:

$$F(\theta) = (\cos\theta + \sin\theta - \cot \theta N\theta) (Z' + 2\cos\theta)$$
(12)

Las raices de $F(\theta)$ estarán dadas por

 $\cos\theta = -Z'/2$ $\cos Z' \in (-2,2)$ y $\cos\theta$ sen N θ + sen θ cos N θ = sen $(N+1)\theta$ = 0, de donde:

$$(N+1)\theta = N'\Pi$$
 n=1,2,...N-1,N.

y los valores de θ serán

$$\theta = \frac{\widehat{\Pi}}{N+1}, \frac{2\,\overline{\Pi}}{N+1}, \dots, \frac{N\,\overline{\Pi}}{N+1}$$

Esto nos da un total de N+1 raíces, que no coinciden con los N+2 grados de libertad del sistema; pero que es un resultado que ya esperábamos obtener, ya que eliminamos uno de los grados de libertad al hacer $a_N=0$.

Al construir la gráfica de la ecuación (12) (gráfica IX) se observa que para ciertos valores de m^2 con Z'=-1.5 únicame<u>n</u> te existen N-1 raíces reales, de la misma manera podemos perder una de las raices reales si tomamos al valor de Z' fuera del intervalo (-2,2) ya que en este caso el cos θ es un número mayor que 1 o menor que -1. Las raices reales corresponden a funciones de onda periódicas y energías dentro de la banda permitida (10). La forma de las raíces complejas es:

$$\theta = \mathbf{n} \mathbf{T} \mathbf{i} + \mathbf{i} \mathbf{g}$$

de donde la energía correspondiente a los estados localicados es:

$$E = \mathbf{K} + (-1)^n \quad 2 \operatorname{cosh} \mathbf{X} \quad (13)$$

Haciendo θ compleja y N muy grande en la ecuación (11) obtenemos la ecuación que nos determina los valores de

$$(2 + f + (-1)^{n} e^{f}) (2' + (-1)^{n} 2 \cos h e^{f}) = n^{2}$$
(14)

y de la misma manera los coeficientes de la función de onda de los estados localizados serán

$$a_{m} = sen(N-m) (m T + i \gamma) = i(-1)^{(N-m)n} sen h(N-m) \varsigma$$

 $a_{0} = sen N(m T + i \gamma) = i(-1)^{N} sen - h \varsigma$.

٠

De estas dos expresiones, obtenemos que

$$a_{\mathbf{n}} = \frac{(-1)^{\mathbf{n}\mathbf{n}}}{\operatorname{sen} \cdot \mathbf{h}} \quad a_{\mathbf{n}} \operatorname{sen} \cdot \mathbf{h} \quad (\mathbf{N}-\mathbf{n})$$

y por lo tanto la función de onda será:

$$\Psi = \frac{a}{\operatorname{senh}\Psi} \left[(-1)^{m\lambda} \operatorname{sen-h}(N-\lambda) \phi(P_{\lambda}) + \operatorname{senh} N \mathbf{1} \phi(0) \right]$$
$$+ (-1)^{m\lambda} \operatorname{sen-h}(N-1) \mathbf{1} \phi(1) +$$

Esta es una función que se amortigua hacia el interior de la cadena, siendo la máxima contribución la del átomo adsorbido y la mínima la del átomo N. Grimley presenta en su trabajo el caso 2+f=0, 2'=-1.5y $n_{s}^{2}=1$ y encuentra que existe un estado localizado con n par que nos da s=.405. Con estos valores de los parámetros calcula los coeficientes de la función de onda, los cuales se muestran en la siguiente Tabla.

	>	0	1	2	3	4	5	6
a .	-1.5	1	.666 _.	.444	. 296	.197	.132	.088

Tabla 2.

De los valores de los coeficientes se puede ver que el electrón tendrá mayor probabilidad de encontrarse en el átomo aĝsorbido que en el cristal.

Para encontrar la condición de existencia de los estados localizados, Grimley sustituye el mínimo valor real de , $\sqrt[3]{}=0$, y lo sustituye en la ecuación (14) con la que obtiene la siguiente expresión

$$(2 + f + (-1)^{n}) (2^{i} + (-1)^{n}2) = M^{2}$$
(17)

que define un hiperboloide (gráfica X), el cual divide al plano (Z + f) - Z' en 7 regiones. En 6 de ellas están determinados los valores de los parámetros que permiten la existencia de 🕇 reales mayores que cero y en la otra región del plano los estados localizados están prohibidos.





La gráfica de la ecuación $(Z+f+(-1)^n)$ $(Z' + (-1)^n Z) = M^2$ corresponde a un hiperboloide. Las curvas con línea punteada corresponden al caso en el que m²=1, la región achurada del plano corresponde a los valores de $2 + f y d^2$ que no permiten valores reales de §, mayores que cero. La línea cont²nua se obtiene tomando $\sqrt{2}=2$ y en este caso la región prohibida desaparece. Las líneas discontinuas son las asínt tas de las curvas y el número de estados localizados ocurrentes en cada región está encerrado en un círculo.

A continuación presentamos la solución al $a_1 \sin a_1 = b_1 e_1$ ma con el método de onda reflejada. 2. El Cristal Semi-infinito. La solución general.

En el cristal semi-infinito, solo estamos considerando una de las superficies del cristal a la cual se ha adsorbido un átomo A, ajeno a la cadena, por lo que el número de condiciones a la frontera que será necesario considerar se reduce a las ecuaciones (8a) y (8b) del inciso anterior.

Si tratamos al sistema cristal-átomo adsorbido como un cristal en el cual hemos modificado el parámetro de red en el átomo de la superficie, podemos decir que la ecuación (8b) es la condicion de frontera de la superficie, mientras que la ecuación (8a) es la condición de frontera de la subsupe<u>r</u> ficie.

Visto de esta manera el problema, podemos obtener una solución general si proponemos como solución de la ecuación del cristal infinito (7) la siguiente:

La ecuación (18) está plenamente justificada, ya que si consideramos que θ puede ser tanto real como compleja, el tórmino Be^{-Îmθ} haría diverger la función de onda cuando θ fuera un complejo, por lo que hacemos B=0. Por otra parte, debemos tomar en cuenta que la contribución del átomo A a la

función de ondas del electrón no es la misma forma que la de los demás átomos, lo cual es de esperarse ya que el átomo A es un átomo diferente a los de la cadena. Consecuenteme<u>n</u> te proponemos que:

$$a = Ce^{i\lambda\theta}$$
(19)

si sustituímos (18) en (7) obtenemos el espectro de energías del cristal infinito:

$$E = \alpha + 2 \rho \cos \theta$$

y sustituyendo (18) y (19) en (8a) y (8b) obtenemos un sist<u>e</u> ma de dos ecuaciones homogeneas para A y C, cuyo determinante igualado a cero nos da la ecuación siguiente:

$$(2 + f + e^{-i\theta}) (2' + 2\cos\theta) = M^2$$

y con $\theta = \mathbf{A} \mathbf{P}$ is se tiene que:

$$(2 + f + (-1)^{n}e^{t}) (2' + 2(-1)^{n} \cosh t) = \eta^{2}$$

que es la misma ecuación obtenida por Grimley. Haciendo e¹ = x,6sta se reduce a la ecuación de tercer grado siguiente:

$$x^{3}$$
 + (-1)ⁿ (Z+f+Z')x² + ((Z+f)Z' +1-m²)x + (-1)ⁿ(Z+f)=0 (20)

Con el método de onda reflejada estamos en posibilidades de determinar únicamente las raíces complejas correspondientes a los estados localizados y las funciones de onda y energías asociadas a estos estados, debido a que eliminamos una de las exponenciales. Esto no es importante ya que como estamos tratando cadenas que tienen un número infinito de átomos y entre los límites de las bandas, que son los que nos interesan y los que podemos conocer, hay un número infinito de niveles de energía correspondientes a un número infinito de θ reales. Las raíces reales mayores que 1, de la ecuación (2), nos darán las energías de los estados localizados que se encuentran fuera de los límites de esta banda, por lo que tendremos un esquema completo del espectro de energías del cri<u>s</u> tal.

En el primer inciso de este capítulo hemos reproducido parte del trabajo que Grimley publicó en 1958 a cerca del átomo absorbido a una cadena unidimensional y discutimos algunas de las limitaciones a las que lo conduce el enfoque con el que resuelve el problema. En la segunda parte, resolvemos el problema de una manera mucho más sencilla que Grimley, utilizando el método de onda reflejada.

Más adelante resolveremos el problema de una manera más completa y veremos como ésta solución rebasan y contradicen algunos de los resultados obtenidos por Grimley.

CAPITULO IV.

٠

En este capítulo presentamos el espectro de energías y la función de ondas del electrón en un cristal finito con un átomo adsorbido. Hacemos también un análisis del número posible de estados localizados. 1. El Cristal Finito.

En esta parte del trabajo resolvemos el problema sin utilizar la condición del desvanecimiento de la función de onda en el extremo donde no se encuentra el átomo absorbido. Como el átomo de esta orilla es un átomo de superficie, su integral de Coulomb es igual a la del átomo cero, cuando no estamos considerando la interacción entre éste y el átomo adsorbido, entonces

 $H^{\circ}(0,0) = \alpha' = H^{\circ}(N,N)$.

Con esta condición se modifica la ecuación de frontera del átomo N y queda como:

$$(E - \alpha') a_{N} - \beta a_{N-1} = 0$$
 (1)

sea

$$a_{m} = (A + Bi)e^{im\theta} + (A-Bi)e^{-im\theta}$$
 (2)

la solución de la ecuación de diferencias de segundo orden del cristal infinito:

$$(E - \alpha) a_{m}^{n} (3(a_{m+1} + a_{m-1}))$$

y las condiciones a la frontera

$$a_{\mu}(k - \alpha + V_{c}) - 3a_{1} + 6^{+}a_{\lambda} = 0$$

(k - \alpha^{+})a_{N} - (5a_{N-1}) = 0

donde las constantes A,B y a $_{\lambda}$ están indeterminadas.

Al sustituir la solución (2) en la ecuación de diferencias del cristal infinito, obtenemos el espectro de energías del cristal

$$E = K + 2\beta \cos \theta$$

donde 0 son las raices reales de la siguiente ecuación

$$(Z' + 2\cos \theta) (Z + i + \cos \theta + \frac{2\cos N\theta + \cos (N+1)\theta}{2 \operatorname{sen} N\theta + \operatorname{sen} (N+1)\theta} = \sqrt{2}$$

la cual se obtiene de igualar a cero el determinante del sistema de ecuaciones para A,B y a, formado por las ecuaciones de frontera del problema.

El número de raices de (3) debe coincidir con el número de niveles del espectro y este debe ser igual al número de grados delibertad del sistema. Para simplificar, consideremos el número de raíces cuando la ecuación (3) es igual a cero y los parámetros Z + f =0 y Z=1.

La primera raíz la obtendremos cuando

 $Z' + 2 \cos \theta = 0$ $y \cos \theta = -Z^{1/2}$

de donde

 $con \theta$ real.

Las otras raíces las obtendremos igualando a cero el tér mino en el segundo paréntesis de la ecuación (3). Esta expresión se roduce si tomamos el caso en que Z+f=0 y Z=1 y queda omo

 $sen(N+1)\theta + sen(N+2)\theta = 0$

la cual se satisface si:

$$(N+1)\theta = -(N+2)\theta = 2n\pi$$

 $y \theta = 2n\pi/(2N+3)$ y las raices son:

 $\theta = 2 \sqrt{(2N+3)}, 4 \sqrt{(2N+3)}, \dots 2 (N+1) \sqrt{(2N+3)}$

y en total la ecuación (3) tiene N+2 raíces, tal como esperábamos.

El número de singularidades de la ecuación (3) está dado por la siguiente ecuación:

$$senN\theta + sen(N+1)\theta = 0$$

de donde $\theta = 2n \sqrt[3]{(2N+1)}$ y hay N singularidades dado por:

$$\theta = \frac{2}{2N+1} + \frac{4\pi}{2N+1} + \frac{2N\pi}{2N+1}$$

ica XI es la gráfica de la ecuación (3) y en ella c que el número de raíces reales de esta dependerán de los sres de η^2 y Z'.

Si hacemos θ un complejo de la forma m**H**+ $i \varphi$ en la ecuación (3) y consideramos que N es muy grande, esta ecuación se transforma, después de hacer el cambio de variable $x=e^{i}$, en:

$$x^{3}+(-1)^{n}(Z+f+Z')x^{2}+((Z+f)Z'+1-\eta^{2})x+(-1)^{n}(Z+f)=0$$
..(14)

que ya conocíamos y que debe tener, en cada uno de los casos n par o impar, tres o una raíz real dependiendo de los valores de los parámetros. Como se puede ver, esta ecuación es la mis ma que se obtiene en la solución general del cristal semi-infinito(ec.(20)), por lo que resolver el problema considerando la otra orilla del cristal como una verdadera superficie no añade un estado localizado diferente y lo único nuevo es que se recupera una de las raíces reales, la cual se había perdido en la solución presentada por Grimley. Además hay un corrimiento general en todos los niveles de energía dentro de la banda pe<u>r</u> mitida. Esto lo que demuestra es que la presencia del átomo aúsorbido modifica totalmente los estados del cristal, la ene<u>r</u> gía de los estados localizados es:

donde **f** está determinado, como sabemos, por la ecuación cúbica en x e .

2. La Función de Onda de los Estados Localizados.

La función de onda de los estados localizados se puede obtener a partir de las ecuaciones de frontera para m=0 y m= de los cuales se tiene

$$a_{\lambda} = \frac{2 \{ A \}}{(E - \epsilon_{A} - V_{A})}$$

S. L.

0

ŧ

3

4

ę

4

Despejando en la ecuación (3) la expresión que está en el numerador de B y sustituyendolo en esta expresión, se obtiene finalmente, que los coeficientes de la función de onda serán de la forma:

$$\frac{2 \text{ Sen}(N-m)\theta + \text{ Sen}(N+1-m)\theta}{2 \text{ Sen}N\theta + \text{ Sen}(N+1)\theta}$$

y la función de onda de los estados localizados, tendrá coeficientes a_m con θ complejas:

y la función de onda

$$= \frac{2n A \phi(e_{\lambda})}{2^{1} + 2\cosh x} + A \sum_{m=0}^{N} (-1)^{mn} e^{-m x} \phi(e_{m})$$
(5)

la cual es una función que decrece exponencialmente hacia el cristal, lo cual es consecuente con lo que mencionábamos anteriormente, ya que los estados localizados posibles se deben a la presencia del átomo absorbido.

La función de onda de los estados no localizados será

Si el átomo adsorbido está muy alejado del cristal las interacciones entre ellos son despreciables y las funciones de onda localizadas y no localizadas deberán ser como las que obt<u>u</u> vimos en el capítulo dos. Para ver esto podemos escribir Z en términos de las ecuaciones de frontera modificadas siguientes:

$$(E - \kappa')a_{0} - \varphi a_{1} = 0$$

 $(E - \kappa')a_{N} - \varphi a_{N-1} = 0$

de las cuales, después de sustituir las correspondientes a_m y la expresión para E en términos de Z y θ , se obtiene una ecuación cuadrática para Z:

$$Z^2$$
sen N0 + 2Zsen(N+1)0 + sen(N+2)0 =0

con raices

.

$$Z_1 = -\frac{\operatorname{sen}(N+1)\theta + \operatorname{sen}\theta}{\operatorname{sen}N\theta}$$
$$Z_2 = \frac{-\operatorname{sen}(N+1)\theta}{\operatorname{sen}N\theta}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (6) resulta que las funciones de onda de los estados no localizados son:

$$\Psi_{1} = \prod_{m=0}^{N} \cos(m - N/2) \theta \phi(\ell_{m})$$
$$\Psi_{2} = \sum_{m=0}^{N} \sin(N/2 - m) \theta \phi(\ell_{m})$$

Estas son las mismas que obtiene Geodwin, solo que ahora la sumatoria corre desde cero hasta N.

Las funciones de onda de los estados localizados, son funciones que decrecen hacia la parte interna del cristal, como era de esperarse.

$$\begin{split} \Psi_{1} &= \left[\phi(\boldsymbol{\rho}_{0}) + (-1)^{N} \psi(\boldsymbol{\rho}_{N}) \right] + (-1)^{m} \left[\phi(\boldsymbol{\rho}_{1}) + (-1)^{(N-1)} (\boldsymbol{\rho}_{N-1}) \right] e^{-\tilde{\boldsymbol{\gamma}}} \\ \Psi_{2} &= \left[\phi(\boldsymbol{\rho}_{0}) - (-1)^{N} \psi(\boldsymbol{\rho}_{N}) \right] + (-1)^{m} \left[\phi(\boldsymbol{\rho}_{1}) - (-1)^{(N-1)} \psi(\boldsymbol{\rho}_{N-1}) \right] e^{-\tilde{\boldsymbol{\gamma}}} \end{split}$$

Por lo que podemos suponer que, cuando la distancia de se paración entre el cristal y el átomo absorbido es lo suficientemente grande como para que las interacciones entre ambos puedan considerarse despreciables, los estados localizados debidos a la presencia del átomo adsorbido desaparezcan y los estados localizados debidos a la superficie del cristal se recuEn las gráficas XI-a,b,c y d se puede observar, que dependiendo de los valores de los parámetros Z', Z+f y n^2 , se pueden tener a lo más dos estados localizados, dados por las raí ces complejas de la ecuación (3), las cuales tienen una parte imaginaria \hat{b} , que es proporcionada por las raíces de la ecua ción cúbica (4). Las raíces de esta ecuación que esten asociadas con estados localizados, deben ser positivas mayores que l, a fin de que las \hat{b} sean mayores que cero y las funciones de onda no divergan en el infinito. Las otras raíces de la ecua ción cúbica no nos dan estados localizados.



Cuando 2' > 2 por lo menos habrá un estado localizado y puede haber otro más si $a_1 2 > (2'+2) (2+f+1) \delta (2'-2) (2+f-1) > q^2$. Ambas condiciones se excluyen si entre sí, ya que:

(2'-2) (Z-f-1)>(Z'+2)(Z+f+1)

evidentemente no se cumple debido a que:

(Z'-2)(Z+f-1) 0 con Z'> 2 implica que[●] (Z'-2)>0 y (Z+f-1)>0 y Z+f>1

ω7

GRAFICA XI - a Z'> 2



En el caso en que 2'< -2, pueden existir hasta dos estados localizados si además se satisface (2'-2) (2+f-1) $< \eta^2$ 6 (2'+2) (2+f+1)> η^2 ; nuevamente la desigualdad:

(Z'+2) $(Z+f+1) > (Z^{3}-2)(Z+f-1)$

no se satisface ya que:

(z'+2)(z+f+1) >0 con z' ∠ -2 implica que . (z'+2) > 0 y (z+f+1) < 0 y z+f < -1

GRAFICA XI - b $Z' \leq -2$



Pueden existir hasta dos estados localizados si se satisface que:

$$n_{1}^{2} > (z^{+2}) (z^{+f^{\pm}1})$$

69

GRAFICA X1 - c



tendremos hasta dos estados localizados si

$$\frac{1}{2} (Z^{+2}) (Z^{+}f^{+}1)$$

GRAFICA XI - d 0 > $Z' \ge -2$ En el presente capítulo encontramos que los estados localizados de un cristal finito con un átomo adsorbido, coinciden con los del cristal semi-infinito con átomo adsorbido estudiados en el capítulo anterior, debido a que la presencia del átomo adsorbido hace que la densidad de probabilidad electrónica se localice en la orilla donde éste se encuentra y por lo tanto no importa que el cristal tenga otra superficie. Estos estados localizados tienen características diferentes a los estados de superficie, son estados no degenerados con funciones de onda que se amortiguan hacia la parte lejana a la orilla donde se encuentra el átomo adsorbido. Además mostramos que cuando el átomo adsorbido se aleja del cristal se recup<u>e</u> ran los estados de superficie.

71

CAPITULO V.

En este capítulo mostramos una solución, a la que hemos llamado solución autoconsistente, que es más completa y se<u>n</u> cilla que la obtenida con los métodos expuestos anteriormente. Discutimos la variación de la energía y la función de onda del estado localizado con la distancia de separación entre el cristal y el átomo adsorbido. 1. La Solución Autoconsistente.

Hasta ahora no hemos especificado el valor del parámetro λ en ningún momento y los resultados que hemos obtenido son in dependientes de este parámetro, aunque la dependencia se encuentra implícita en las integrales de Coulomb y de resonancia modificadas por la interacción cristal-átomo absorbido. La solución que presentamos a continuación resulta ser dependiente explícitamente del valor de λ , el cual sólo ha aparecido antes como un subíndice en las condiciones a la frontera.

Las ecuaciones de diferencias son expresiones que involucran diferencias sucesivas U_x , V_{x+1} ... U_{x+n} de una variable U_y que es función de la variable independiente x.

$$F(U_x, U_{x+1}, \dots, U_{x+n}, x) = 0$$
 (1)

El orden de la ecuación de diferencias (1) está determinado por el orden de su diferencia más grande.

La ecuación de diferencias del cristal infinito, (ec.(7) del capítulo III) es una ecuación de segundo orden, que como habíamos dicho tiene como solución más general, una combinación de ondas entrantes y salientes con dos constantes arbitrarias.

$$a_m = Ae^{im\theta} + Be^{-im\theta}$$

73

En ésta la variable independiente m corre entre los números naturales. En las condiciones a la frontera (8a) y (8b) del capítulo tres, encontramos que a χ es función de la variable λ , que no es un natural. El proble^{2,2} que esto representa queda resuelto si consideramos que el coeficiente a es una inhomogeneidad en las ecuaciones.

Escribamos las ecuaciones (8a) y (8b) del capítulo III de la siguiente manera:

$$(E - \alpha' - V_c)a_{\rho} - \delta a_1 = \beta'a_{\lambda}(1-X)$$

$$\beta'a_{\rho} = (E - \epsilon_A - V_A)a_{\lambda}(1-X)$$

$$\lambda = 1-X$$
(2)

donde χ es una variable que nos determina la desviación de λ de una posición igual a un parámetro de red.

Si resolvemos el sistema formado por ambas ecuaciones, para las constantes de la solución general, podemos determinar el valor de A y B.

$$A^{-} \frac{a_{\lambda}(1-X) ((2+f+e^{1\theta}) (2'+2\cos\theta) - \sqrt{2})}{(e^{\theta} - e^{-4\theta})}$$
(3)

$$B = \frac{a_{\lambda}(1-\lambda) ((4)^{2} - (2+f+e^{-1\theta}) (2' + 2\cos\theta))}{(e^{\frac{1}{2}\theta} - e^{-\frac{1}{2}\theta})}$$
(4)

Los estados localizados corresponden a los momentos

complejos del cristal de la forma $\theta = m\pi + i\beta$, por lo que los coeficientes a_m ,

$$a_m = A(-1)^{mn} e^{-m} + B(-1)^{mn} e^{m}$$

divergen cuando m tiende a infinito en el término que contiene a la exponencial creciente, y B tiene que ser necesariamen te igual a cero. Si igualamos la ecuación (4) a cero podemos obtener, haciendo θ compleja y e¹ =x, la siguiente ecuación

$$x^{3}$$
 + (-1)ⁿ (Z+f+Z') x^{2} + ((Z+f)Z' + 1- h^{2})x + (-1)ⁿ(Z+f)=0
..(5)

que es igual a la ecuación (4) del capítulo IV. Por otra parte, no perdemos generalidad, si hacemos A=1 en la ecuación (3), de donde obtenemos el valor del coeficiente del orbital atómico del átomo adsorbido:

$$a_{\lambda} = \frac{(x-x^3)}{(1-x)((z+f)x^3+(-1)^n((z+f)z^2+(1-n^2)x^2+(z+f+2^2)x+(-1)^n)}$$
...(6)

que como podemos ver depende explícitamente de la distancia de separación , de los parámetros del sistema y de la energía del estado localizado. 2. Un Cristal Especial.

Para observar la dependencia que tienen, el número de estados localizados, el valor de su energía y su función de onda respecto a los parámetros característicos del cristal, cons truímos gráficas de la energía contra la distancia de separación del átomo adsorbido y calculamos los valores de los coeficientes de los orbitales atómicos, suponiendo que los pará metros que tomanen cuenta la interacción entre el cristal y el átomo absorbido son funciones de la distancia de separación entre las dos. Como las fuerzas que mantienen unido el átomo A a la superficie del cristal son las mismas fuerzas que operan entre dos átomos o dos moléculas, podemos esperar que la dependencia de los parámetros con la distancia de separación sea similar a la de los parámetros de dos átomos. Tomando en cuenta esto supusimos, por sencillez, que la dependencia con es semejante a la mostrada en las curvas de las gráficas V y VI del capítulo I. Además, tomamos como constantes los parámetros en los cuales no se considera la interacción entre el átomo A y la superficie, con la condición de que cuaplieran el requisito encontrado por L. Andrade para la existencia de los estados de superficie

El caso en que (3) 1 , no lo analizamos en este trabajo aunque como vimos en el capítulo II, también hay e<u>s</u>

76

tados localizados.

Los parámetros dependientes de \lambda fueron los siguientes:

$$c_{s}^{(s)} = -3*6 \ s + 2 \ s / \rho \qquad -2e^{-3} \ (g+1)$$

$$s = e^{-3} \ (1+3+3^{2}/3)$$

$$V_{A} = 2e^{-23} \ (1 + \frac{1}{3})$$

$$V_{c}^{(s)} = 1 + 1 \ V_{A}$$
donde $d = |\lambda|$

Los parámetros constantes fueron:

$$\alpha'^{=-2} \alpha'^{=-1.1}$$
, $\beta^{=-.8}$, $\epsilon_{A}^{=-1}$

 $y e^{2}/2a = 1$, nos define las unidades.

Como se puede ver los resultados que obtenemos solo tienen un valor cualitativo, ya que al suponer estas variaciones consideramos el átomo A igual o del mismo tipo que los demás átomos del cristal. Sin embargo, nos proporcionan la variación de la energía con la distancia de separación que es lo que desea mos obtener. Este problema, en el que el último atomo de una cadena cristalina de átomos semejantes se encuentra a una dis tancia diferente a la del parámetro de red, por efecto de la superficie, ha sido tratado de una manera diferente por distin tos autores.

J. Kouteck y (ref.12) trata con funciones de Wannier, en la aproximación de amarre fuerte, a los estados de superficie producidos por un potencial que es función de su penetración en el cristal.

Phariseau (ref.13) discute los estados que llama de sub superficie en un cristal, unidimensional semi-infinito, con el método de la función de Green; que se deben al desplazamiento de los primeros n átomos del cristal, de sus posiciones de equilibrio en un cristal infinito.

M. Steslicka y K.F.Wojciechowski (ref.14), investigan la influencia de la deformación de la latiz en la condición de existencia de los estados de superficie en la aproximación de electrón casi libre.

S.G.Davison (ref.15) discute la existencia de estados de superficie en un cristal diatómico deformado, usando la teoría del orbital molecular y la aproximación de amarre-fue<u>r</u> te.

M.Steslicka (ref.16) estudia los estados de superficie de un cristal de d deformado, cambiando la integral de resonancia entre el átomo de la superficie y en átomos vecinos por efecto de la deformación en la superficie.

78

S.G.Davison y M.Steslicka escribieron un artículo en el que resumen los estudios que se han realizado en este t<u>i</u> po de cristales, desde los modelos monoatómicos lineales, nasta los sofisticados modelos de cristales tridimensionales. (ref.17).

Joel A.Appelbaum y D.Ramann construyeron un potencial realista para la superficie del Si(111), considerando la relajación de éste, (ref.18) y presentaron gráficas de la densidad de carga en la superficie. Nosotros buscamos las raíces de la ecuación (5) para distintas posiciones del átomo ad sorbido y encontramos que existen hasta dos estados localizados. Ambos, con energías por arriba de la banda permitida, cuando el átomo absorbido está alejado del cristal, una distancia menor que,54 parámetros de red. Para distancias mayores que .9 y menores que 2.2 parámetros de red, uno de los estados está por debajo de la banda permitida y el otro continúa por arriba de la banda. Para distancias mayores que 2.2 parámetros de red. sólo existe un estado localizado y a medida que el átomo adsorbido se aleja del cristal, la energía del estado tiende a la energía del estado de superficie. Los resultados que obtuvimos están de acuerdo con las predic ciones hechas, tomando en cuenta las gráficas XI del capítulo anterior, ya que a lo más obtuvimos dos estados localizados, como esperábamos.

En la gráfica XII mostramos los límites de la banda de energías permitida del cristal limpio.

79

En la gráfica XIII mostramos los límites de la banda permitida con línea discontinua, y con línea continua, la variación de la energía en función de la distancia de separación obtenida de:

$$E = \alpha + 2\rho \cosh \xi$$
 (7)

donde se obtiene de las raíces de la ecuación (5). Cuando el átomo adsorbido se encuentra alejado a una distancia de 1.4 parámetros de red de la cadena cristalina, podemos observar un mínimo en la curva que corresponde a la posición de equilibrio estable del átomo adsorbido en el sistema. A medida que el átomo A se acerca al cristal, la energía aumen ta y el estado se encuentra menos ligado. Cuando el átomo a sorbido se aleja tanto de la superficie que podemos cons<u>i</u> derar las interacciones entre ambos despreciables, la energía del estado localizado tiende al valor de la energía del estado de superficie del cristal puro.

GRAFICA XII



En la gráfica se muestra la banda permitida definida por la ecuación:

donde $\hat{\Theta}$ es real, y corresponde a las raíces reales de la ecuación (3) del capítulo IV.



En la gráfica se puede observar, con línea discontínua los límites de la banda permitida y con línea continua la ener gía en función de la distancia de separación obtenida de las ecuaciones (5) y (7). Los momentos del cristal de la forma m n + i, con m un entero par nos dan estados ligados con energías por debajo de la banda permitida, mientras que los estados con m impar, nos dan estados con energías por arriba de la banda permitida, correspondientes a estados ligados,sólo cuando el átomo adsorbido está muy lejos del cristal. La función de onda de los estados localizados será salvo un factor de normalización

$$\mathcal{Y} = a_{\lambda} \phi(\rho_{\lambda}) + \sum_{m=0}^{m} (-1)^{mn} e^{-m \frac{p}{2}} \phi(\rho_{m})$$

donde a λ está dada por la ecuación(6) y las raíces de la ecuación (5).

Calculamos la densidad de carga alrededor del átomo j utilizando la siguiente ecuación

$$Q_{j} = \frac{\left| a_{j} \right|^{2}}{\left| a_{\lambda} \right|^{2} + \sum_{m} \left| a_{m} \right|^{2}}$$

con lo cual podemos determinar alrededor de qué átomo se encuentra distribuida la mayor densidad de carga. El valor de los coeficientes de los 6 primeros orbitales atómicos, así como de la densidad de carga electrónica alrededor del átomo cero (Q), y del átomo A (Q_{λ}), se muestran en la Tabla T-3, donde observamos que la densidad de carga es siempre mayor en el átomo de la superficie del cristal cuando los estados son ligados, a diferencia de lo encontrado por Grimley, quien como vimos en el capítulo tres, muestra que la densidad de carga es mayor en el átomo adsorbido. Además podemos motar que cuando A se acerca al cristal, la densidad de carga alrededor de este átomo crece, pero la energía corresponde a la de a la de un estado no ligado, por el contrario, a medida que el âtomo adsorbido se aleja del cristal, la densidad de carga alrede.or de el âtomo adsorbido disminuye y aumenta en el âtomo de la superficie. Cuando la separación entre el âtomo A y el cristal aumenta, la densidad Q_A se hace cero y la energía del estado tiende a la energía del estado de superficie.

Los cálculos se hiciøron en su mayoría para un total de seis átomos, lo cual fue suficiente para un gran número de casos, en los que los coeficientes de los orbitales atómicos tienden rápidamente a cero.

En este capítulo calculamos la energía y la función de onda de los estados localizados, debidos a la presencia de un átomo adsorbido, estos estados, como demostramos en el capítulo IV, son iguales a los estados del caso en que el cristal es f<u>i</u> nito. La solución que mostramos depende explícitamente de la posición del átomo adsorbido y es autoconsistente en el cálculo de las energías y las funciones de onda de los estados localizados. Encontramos que cuando el átomo adsorbido está muy cerca del cristal, la densidad de carga alrededor del átomo adsor<u>b</u> bido es muy grande, por lo que el sistema no está amarrado y la energía corresponde a la de un estado no ligado.

De la misma manera, cuando el átomo adsorbido se encuen-

84

de A es muy pequeña, ambos constituyen dos sistemas independientes entre sí, y la energía del estado es la energía del e<u>s</u> tado de superficie. Encontramos además que existe una dista<u>n</u> cia de separación entre el átomo adsorbido y el cristal, en la que el sistema se encuentra en equilibrio estable y en este la densidad de carga es mayor en la superficie del cristal.

Т	3
	Г

الم	a	a,	a	مر	٩,	Cl.y	Q,	Q.	E
9	001	.460	408	.363	355	.286	0	212	388
4.3	141	.806	468	.272	158	.092	.020	.650	159
2.2	.141	.383	.380	.377	.374	.371	.020	.147	- 3. 6
1.4	570	.804	-165	.034	007	100.	.385	.646	2.069
1.4	.474	.733	.407	655.	.125	.070	.225	.539	-3,886
1	704	.698	131	.024	- 005	.001	.495	.487	2.438
1	.495	.566	.433	.331	.253	.194	.241	.320	-3.658
.93	728	.675	-154	.023	004		.529	.455	2.493
.93	.338	.366	,362	.359	.355	,351	.114	. 34	-3.6
.5	-903	.424	-073	.013	.002		.815	. 180	2,775
.5	871	.426	- 508	.102	050	.024	.758	.181	.027
.2	, 9 84	.178	010	.001			.968	.032	11.83
.2	.976	.213	-033	.006	-001		.952	.045	3.051
2.2	-:384	.887	- 234	. 062	016	.004	.147	.787	1.238

CONCLUSIONES.

Aquí exponemos las conclusiones a las que llegamos después de comparar los resultados obtenidos, a partir de los modelos que presentamos en los capítulos III, IV y V.

El modelo que utilizamos para resolver el problema del átomo absorbido, en lo fundamental es el mismo que Grimley usó en su trabajo, al cual nos hemos referido anteriormente. Las aproximaciones que utilizamos son las que él utiliza, a excep ción de algunas, como la de extremo lejano, que se mencionan en el trabajo. Pero Grimley concluye su trabajo una vez que de fine ciertas zonas en el plano Z + f - Z' (gráfica X) en el que existen zonas prohibidas y zonas permitidas para los estados localizados, encontrando el valor de la energíadel estado localizado y la densidad de carga para un punto de la zona per mitida. Para estos valores de los parámetros, Grimley calcula los coeficientes de la función de onda del estado y encuentra que la mayor contribución a esta se debe al orbital del átomo adsorbido y que la densidad de carga electrónica es mayor alrededor de este átomo, y considera que este resultado particular tiene un carácter general. Por nuestro lado, encontramos que la solución del cristal semi-infinito coincide con la solución del finito, de donde concluímos que los estados localizados existentes son debidos a la presencia del átomo adsorbido. Esto lo confirmamos al ver que las funciones de onda asociadas a dichos estados se amortiguan exponencialmente hacia el extremos lejano a la orilla donde se encuentra el átomo adsorbido, mientras que las de los estados de superficie se amor tiguan hacia la parte interna del cristal, desde ambas super-Einian

Además probamos que cuando el átomo adsorbido está lo suficientemente lejos de la superficie del cristal, como para que las interacciones entre ellos sean despreciables, la función de onda del estado localizado recupera la forma de la función de onda del estado de superficie. Buscando una so lución que dependiera explícitamente del parámetro λ , modif<u>i</u> camos las condiciones a la frontera tal como mostramos en el capítulo V, con lo que encontramos dos ecuaciones, una de **e**las resultó ser igual a la ecuación que habíamos encontrado anteriormente para los cristales semi-infinito y finito y que nos proporcionó la parte imaginaria del momento del cristal, y con ella la energía de los estados localizados.

La otra ecuación nos mostró una dependencia explícita con respecto a λ del coeficiente del orbital atómico del átomo A . Varíamos los parámetros del sistema, suponiendo que las fuerzas que mantienen unidos al átomo A y al cristal son las mismas fuerzas que mantienen ligados a dos átomos o a dos moléculas, y encontramos que de los dos estados posibles, con n par y n impar, sólo los estados con n par dan lugar a un es tado estable del sistema. Observamos que cuando el átomo adsorbido está muy cerca de la superficie del cristal, las fue<u>r</u> zas repulsivas dominan entre ellos y el sistema no se liga y la densidad de carga está centrada alrededor del átomo A.

Encontramos que existe una distancia de separación para la cual las fuerzas atractivas y las repulsivas se equilibran y dan lugar a un mínimo en la energía, y es a esta distancia de separación cuando tiene lugar la adsorción. En la posición de equilibrio estable, la densidad de carga es mayor en la superficie del cristal y no en el átomo adsorbido, como Grimley había supuesto quesiempre debía ocurrir. Además encontramos que a grandes distancias de separación el sistema se desliga y la energía del estado tiende a la energía del estado de superficie, consecuentemente con esto, la densidad de carga alrededor del átomo adsorbido se hace cero y la función de onda del estado tiene la forma de la función de onda del estado de superficie.

Las gráficas de la densidad de probabilidad para diferentes posiciones del átomo adsorbido, incluyendo la posición de equilibrio se muestran en el apéndice de este trabajo.

Hasta aquí el problema que hemos resuelto sólo tiene un interés académico, pero estudiar el problema de un átomo que se adsorbe a una cadena cristalina, aún con todas las aproximaciones que se hacenpara atacarlo, es una buena manera de introducirse al estudio de la catálisis. Este fenómeno se puede entender como un fenómeno de adsorción en el cual dos sustancias químicas no reaccionan si no es bajo la presencia de una tercera, pero que en principio se supone no participa en la reacción. Podemos pensar que la tercera sustancia se adsorbe a una de ellas, aumentando la densidad electrónica en la superficie y con esto la probabilidad de colisiones entre ele<u>c</u> trones, hasta que se efectúa la reacción química. En la lite-

ratura, se encuentran trabajos que se ocupan de la adsorción de dos sustancias químicas entre sí (ref.19) y nosotros pensamos en un trabajo posterior, tomar en cuenta esos antecedentes y darle una mayor realidad a nuestro modelo, tomando en consideración que la aproximación de amarre fuerte sólo es aplicable a cristales de tipo iónico-covalente, pues está suponiendo que el electrón se encuentra muy ligado a su átomo dentro del cristal. En este trabajo los resultados finales que obtuvimos solo son aplicables a cristales de este tipo con átomo que tengan un electrón fuera de capa cerrada ya que pusimos funciones de átomos hidrogenoides como orbitales, pero en general el método es aplicable a cristales con átomos que tengan dos electrones fuera de capa cerrada por átomo, ya que de acuerdo al principio de exclusión de Pauli en la banda 1S pueden haber hasta dos electrones con espines contrarios por nivel. El método L.C.A.O. que se utiliza aquí restringe aún más la aplicabilidad del modelo a cristales que tengan un parámetro de red lo suficientemente grande como para considerar despreciable el traslape entre orbitales. Dentro de la a proximación de amarre fuerte, este problema puede ser resuelto, utilizando funciones que forman una base ortonormal, con los cuales el traslape entre dos orbitales diferentes es cero, como las funciones de Wannier (ref.20).

La extensión al cristal tridimensional es relativamente sencilla. Goodwin trata la superficie de un cristal tridimensional y Grimley también extiende su trabajo a un cristal tridimensional (ref.6 y 7). Recientemente, J.M.Velázquez (ref. 21) terminó su trabajo de tesis, bajo la dirección de L.Andrade en el que trata el problema del átomo adsorbido a un cristal tridimensional con funciones de Wamnier y el método de onda reflejada. APENDICE

En el siguiente apéndice se muestran las gráficas de la densidad de probabilidad para un cristal semi-infinito al cual no ha adsorbido un átomo a distintas distancias y se explica la manera como se construyen las gráficas. Podemos graficar de una manera aproximada la densidad de probabilidad para distintas posiciones del átomo absorbido si vemos a la ecuación

como una suma de orbitales atómices centrados en átomos diferentes. El problema consiste en hacer esta suma de una manera adecuada. La forma en que la realizamos fue tomando los orbitales de dos en dos en coordenadas esferoidales prolatas y transladando e origen de esta; 5 lo largo de la cadena de la menera siguiente:

$$\Psi = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_{0-a\lambda(r,\lambda)} + a_{b}\phi(r,0)$$

$$\chi_{m}^{\mu} = a_{m}\phi(r.m.) + a_{m+1}\phi(r,m-1)$$

donde las (r,m) son orbitales 1S de átomos hidrogenoides.

En coordenadas esferoidales prolatas, en términos de (u, v, ϕ) las ecuaciones de transformación de un sistema de coo<u>r</u> denadas cartesianas rectangulares son:

En el plano X-Z con Y=0 (fig.4) se puede ver que

 $r_{1} = \left(\left(\frac{R}{2} + z \right)^{2} + x^{2} \right)^{\frac{1}{2}}$ $r_{2} = \left(\left(\frac{R}{2} + z \right)^{2} + x^{2} \right)^{\frac{1}{2}}$



F - 4

 $r_1 + r_2 = cte$ $r_1 - r_2 = cte$

y utilizando las ecuaciones de transformación tendremos que

$$r_{1} = R/2(\rho_{1} + \rho_{2}) \qquad 1 \neq \rho_{1} < \infty$$

$$r_{2} = R/2(\rho_{1} - \rho_{2}) \qquad -1 \neq \rho_{2} \neq 1$$

$$z = R/2\rho_{1}\rho_{2} \qquad 0 \neq \phi \neq 2$$

 $con \varphi_1 = coshu y \varphi_2 = cos v$

En estas coordenadas:

$$\chi_{n} = a_{m}e^{-\alpha R/2}(\rho_{1} + \rho_{2}) + a_{m+1}e^{-\alpha R/2}(\rho_{1} - \rho_{2})$$
$$= e^{-\alpha R/2}\rho_{1}(a_{m}e^{-\alpha R/2}\rho_{2} + a_{m+1}e^{\beta R/2}\rho_{2})$$

donde R es el cociente de la distancia de separación de los átomos m y m+1, entre el radio de Bohr.

En un punto de la línea que une a los dos núcleos:

$$r_1 + r_2 = R$$
 $y \rho_1 = cte = 1$

de donde tenemos que:

$$R/2(1 + Q_2) + R/2(1 - Q_2) = R$$

 $Q_2 = \frac{2r}{R} 1 - 1$ varia desde -1 a 1
 $z = \frac{R}{2} Q_2$

La suma se realizó tomando en cuenta la translación que se hizo del origen del sistema de coordenadas y las gráficas de la densidad de probabilidad para distintas posiciones del átomo absorbido se muestran a continuación.

Joel A.Appelbaum y D.R.Hamann, proponen un potencial rea

lista para la superficie del Si (111) y resuelven con métodos computacionales la ecuación de Schroedinger. En su trabajo muestran gráficas de la densidad electrónica, graficadas a través de una línea normal a la superficie (eje z) y que pasa a través del átomo de la superficie (ref.18) como se muestra en la figura F-5.



F(0, 2. Plasar or s-y average charge density plotted along the s axis ((111) directical for the (a) Γ and (b) Jsurface states for all three surface bands of the relaxed structure. The heavy data on the s axis locate the storn places and the origin is at the matching plane (ace text for definition). Note that average volume per valence electron in bulk S1 is 5 \overline{A}^2 .

Como se puede ver sus gráficas son parecidas a las que nosotros obtenemos de una manera sencilla.

Las siguientes gráficas fueron obten'das con los datos pra norcionados por la solución encontrada con el modelo autoconsi<u>s</u> tente. y como se verá en estas la densidad de probabilidad n<u>o</u> siempre es mayor al rededor de' átomo adsorbido como teníamos en el modelo anterior, sino que depende de la posición del átomo adsorbido y de la energía del estado, y se puede dar el caso que en une misma posición del átomo adsorbido, existan dos estados con energías diferentes, en uno de los cuales la densidad de probabilidad sea mayor en el átomo adsorbido y en el otro sea mayor en el átomo de la superficie del cristal.

XIV



Cuando la distancia de separación f = .5, existen dos estados localizados, en el que se muestra aquí la energía E = .027 y la densidad de probabilidad está fuertemente localizada en el átomo A y en la superficie del cr stal v = .758



probabilidad aumenta en el átomo \blacktriangle y disminuye en el átomo de la superficie, $\mathbf{E} = 2.775$, $\forall \lambda = .815$, ambos estados tienen energías que corresponden a estados no ligados.

XYII.



A une distancia igual al parémetro de red , existen dos estados localizados, en este B = 2.438 y Q_{λ} = .495 . La densidad de prob<u>a</u> bilidad sumenta en el átomo de l' superficie, no o es ligeramente-mayor en el átomo A.



Le energía de este estado morresponde a la de un estado ligado E = -3.658 y la densidad de probabilidad se encuentra distribuída en el átomo A y en los primero átomos del cristal



Cuando $\pounds = 1.4$ el sistema se encuentra en equilibrio , $\mathbf{E} = -3.886$ y la densidad de probabilidad es mayor en el átomo de a superficie la densidad de carga al rededorde este átomo es máxima y disminuye si el átomo adsorbido se aleja o se acerca al cristal.


En la posición de equilibrio existe otro estado no ligado con una energía B = 2.069, en el cual la densidad de probabilidad es mayor en el átomo A



Cuando $\chi = 2.2$ 1' energía del estado localizado es muy cercana al límite inferior de la banda permitida y la densidad de probabi lidad se deslocalizas y se dist ituye a lo largo del crist l, ha ciendose casi cevo en el átomo adsorbido B = -3.6



En la misma posición existe otro estado con una energía por arriba de la banda permitida, $\mathbf{I} = 1.238$, en esta la densidad de probabilidad se localiza en el átomo de la superfi ie, crece en el átomo adsorbido y disminuye en el resto del cristal

XXII



Esta gráfica corresponde a. caso en el que el átomo \wedge está muy alejado del cristal, $\mathbf{L} = 4.3$ parámetros de red, y la energía del estado tiende a la energía del estado de sunerficie, $\mathbf{E} = -...59$.

En las gráficas XIV a XXI, encontramos la densidad de probabilidad de los estados localizados comprendidos en la tabla T-3. En éstas vemos que cuando el átomo absorbido está muy ce<u>r</u> cano al cristal(gráficas XIV y XV), la densidad de probabilidad esta distribuída principalmente en el átomo adsorbido, a e<u>s</u> tos estados corresponden energías muy altas y no son estados ligados.

A una distancia igual al parámetro de red, existen dos estados localizados, uno con energía muy alta, por arriba de la banda permitida, tiene una densidad de probabilidad mayor en el átomo « adsorbido (gráfica XVI) y otro con una energía que corresponde a un estado más ligado y con una densidad de probabilidad mayor en el átomo de la superficie que en el átomo A y que se amortigua más lentamente hacia la parte interna del cristal que en el caso anterior (gráfica XVI).

En la posición de equilibrio también existen dos estados localizados, uno de ellos corresponde al mínimo de la energía (gráfica XVIII) y en éste, la densidad de probabilidad es más alta en el átomo de la superficie y decrece en este átomo si el átomo A se mueve de esta posición y la curva de energía del estado localizado es la línea continua debajo de la banda pe<u>r</u> mitida en la gráfica XIII. El otro tiene una energía muy alta y una densidad de probabilidad más localizada en el átomo adsorbido. (gráfica XIX).

En la gráfica XX, la energía del estado es muy cercana al límite inferior de la banda permitida y la densidad de pro babilidad se deslocaliza y se distribuye a lo largo del cristal, haciéndose casi cero en el átomo adsorbido. La gráfica XXI, representa la densidad de probabilidad cuando el átomo absorbido está en la misma posición y la energía del estado es mucho más alta, en ésta se puede ver que la densidad de probabilidad se lo caliza en el átomo de la superficie, crece en el átomo adsorbido y disminuye en el resto del cristal.

La gráfica XXII corresponde al caso en que el átomo A está muy alejado del cristal y la energía del estado tiende a la ene<u>r</u> gía del estado de superficie, como se puede ver la densidad de probabilidad se hace muy pequeña en el átomo adsorbido y decrece ligeramente en el átomo de la superficie, aumentando en el interior del cristal.

Referencias

- A.S.Davydov. Quantum Mechanics. Addison-Wesley Publishing Co.Inc. 1965.
- 2.- S.L.Altmann.Band Theory of Metals.
- 3.- R. de L. Kroning and W.G.Penney.Prec.Roy.Soc.A130 499 (1931).
- 4.- I.Tamm.Z.Physic 76,849(1932).
- 5.- J.C.Slater.Quantum Theory of Molecules and Solids.
- 6.- E.T.Goodwin.Pro.Cam.Phil.35,221 (1939).
- 7.- T.B.Grimbley.Adv.Catalysis.12,1 (1960).
 T.B.Grimbley.Proc.Phys.Soc.London 72, 103 (1958).
- 8.- L.Pauling and E.W.Wilson.Introduction to Quantum Mechanics
- 9.- J.P.Mckelvey.Solid State and Semiconductor Physics. Harper
 & Row. 1966.
- 10.- L.Andrade y J.Borau.Bull.Am.Phys.Soc.21,794 (1976). L.Andrade.Bol.S.M.F.Congreso Pto.Vallarta.Jal.Mex.Nov.1974
- 11.- J.Koutecky.Phys.Rev.1,13 (1957).
- 12.- P.Phariseau.Physica 26, 1192 (1960).
- M.Steslicka and K.F.Wojciechowski. Physica 32, 1274 (1966).
- 14.- S.G.Davison.Surface Science.10,369 (1968). S.G.Davison.Physica 37, 539(1967).

- 15.- M.Steslicka.Acta Phys.Pol.34,875 (1908).
- 16.- M.Steslicka.Surface Science. 19, 318 (1970).
- S.G.Davison and M.Steslicka. Int.Jour.Quantum Chem.4,455 (1971).
- 18.- J.A.Appelbaum and D.R.Hamann.Phys.Rev.Let.31,106 (1973).
- 19.- J.W.Gadzuk.Surface Science.18,193 (1969).
 M.Henzler.Surface Science.25,650 (1971).
 S.G.Davison and Y.S.Huang.Sol.State.Com.15,863(1974).
 E.N.Foo and S.G.Davison.Surface Science.55,274(1976).
 J.A.Appelbaum and D.R.Hamann.Rev.of Mod.Phy.48 3, 479 (1976).
 S.Andersson.Solid State Commun.20,229 (1976).
 - S.Andersson. Solid State Commun.21, 75 (1977).
- 20.- G.Wannier.Phys.Rev.52, 191 (1937)
- 21.- J.M.Velázquez. Tesis Licenciatura. Fac.Ciencias.UNAM (1979).
- 22.- L. Andrade. (Sin publicar).