

2ij. 51



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTO DE LA SUPERFICIE EN LOS ESTADOS
ELECTRONICOS DE UN CRISTAL DIATOMICO**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

MARGARITA SANCHEZ Y SANCHEZ

MEXICO, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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 está 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.

Síntesis

En este trabajo se hace un análisis de los estados localizados en la superficie de un cristal diatómico, semi-infinito y unidimensional usando el método MO-LCAO con la aproximación de amarre fuerte. En el primer capítulo se da un resumen de los trabajos hechos en este método para dos diferentes modelos de cristal diatómico. Se presentan varios modelos de imperfección en la superficie discutiendo las técnicas matemáticas que se utilizaron para resolverlos así como también los resultados encontrados para cada uno de ellos. En el segundo capítulo se repiten todos esos trabajos englobándolos en un modelo general de imperfección en la superficie y se resuelve el problema usando el método de las ecuaciones de diferencia, con el propósito de aclarar algunas discrepancias que aparecen en los resultados reportados anteriormente. En el tercer capítulo se propone un nuevo modelo de cristal diatómico y se resuelve un modelo general de imperfección en la superficie utilizando también el método de las ecuaciones de diferencia. Un caso particular de este modelo de imperfección es propuesto para explicar el comportamiento cualitativo de los estados de superficie intrínsecos observados experimentalmente en cristales iónicos.

Contenido

Síntesis. iv

Introducción. x

Capítulo I. Resumen de los estudios sobre el efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones para cristales diatómicos 1

1. Antecedentes de los estados de superficie en el método MO-LCAO en aproximación de amarre fuerte para cristales diatómicos. 4

2. Cálculos de las energías y las funciones propias en el modelo de cristal diatómico de Hoffmann. 7

 2.1 Descripción del cristal perfecto 7

 2.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb ϵ' en el átomo de la orilla. 9

 2.2.1. Método de Davison 9

 2.2.2. Método de Onda Reflejada 19

 2.3 Modelo de superficie que varía la integral de resonancia ρ' entre los dos átomos finales. 24

 2.4 Modelo de superficie variando simul-

táneamente α' y β'	30
2.4.1. Método de Davison	30
2.4.2. Método de la Función de Green.	36
3. Cálculos de las energías y las funciones propias en el modelo de cristal diatómico iónico de Levine y Davison.	41
3.1 Descripción del cristal perfecto y método de solución.	42
3.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α'' en el átomo de la orilla.	46
3.2.1. Método de Davison	46
3.2.2. Método de la Función de Green.	51
4. Conclusiones	52
Capítulo II. Revisión de los estudios sobre el efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones para cristales diatómicos en el método de las ecuaciones de diferencia.	54
1. Objetivos	55
2. Modelo de cristal diatómico de Hoffmann	56

2.1 Modelo de superficie variando simultáneamente α' y β'	56
2.1.1. Método de solución y problema de valores propios.	56
2.1.2. Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α' en el átomo de la orilla.	61
2.1.3. Modelo de superficie que varía la integral de resonancia β' entre los dos átomos finales.	71
2.1.4. Modelo de superficie variando simultáneamente α' y β'	75
3. Modelo de cristal diatómico iónico de -- Levine y Davison	85
3.1 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α' en el átomo de la orilla	85
3.1.1. Método de solución y problema de valores propios.	86
4. Conclusiones.	96

Capítulo III. Estudio sobre el efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones en un nuevo modelo de cristal diatómico usando el método de las ecuaciones de diferencia.	98
1. Introducción	99
2. Modelo de cristal diatómico de Andrade	102
2.1 Descripción del modelo de cristal perfecto	102
2.2 Solución general para el cristal perfecto	111
2.3 Breve discusión del espectro de energía y funciones propias de los estados de volúmen.	113
2.3.1. Espectro de energía	113
2.3.2. Funciones propias	116
3. Modelo de superficie variando simultáneamente α_n y β_n	130
3.1 Método de solución y problema de valores propios.	130
3.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α_n en el átomo de la orilla.	133

3.3	Modelo de superficie que varía la integral de resonancia β_0^n	141
3.4	Modelo de superficie variando simul- táneamente α_0^n y β_0^n	148
4.	Conclusiones	159
	Conclusiones Generales	161
	Referencias	164

Introducción

Los sólidos cristalinos se caracterizan por una periodicidad perfecta o casi perfecta en su estructura atómica, esta regularidad de estructura proporciona la posibilidad de tener un cuadro conceptual más claro de ellos y facilita la tarea de comprender y calcular sus propiedades físicas. La presencia de un número relativamente pequeño de imperfecciones tales como la superficie, átomos impurezas, vacancias en la red ó dislocaciones en un cristal periódico que sería perfecto a no ser por esta -- circunstancia, producen cambios notables en el comportamiento físico del material. Estos cambios se miden experimentalmente a través de los coeficientes macroscópicos que describen al sistema tales como el coeficiente de absorción óptica, la conductibilidad eléctrica y magnética, el calor específico, la susceptibilidad magnética, etc. La existencia de imperfecciones en la red cristalina producen estados localizados, es decir un electrón -- asociado con la imperfección puede tener una energía que está prohibida en el cristal perfecto y su función propia decae exponencialmente en amplitud con la distancia de esta imperfección. Como un sólido cristalino contiene con un gran número de partículas interactuando el problema de calcular las funciones propias electrónicas y sus niveles de energía es extremadamente complicado. En el Hamiltoniano que describe al sistema completo aparecen todas las interacciones entre todas las partículas, es --

decir electrones y núcleos, por lo que es necesario introducir algunas suposiciones que simplifiquen la solución de la ecuación de Schroedinger correspondiente. En primer lugar utilizaremos - la aproximación Born-Oppenheimer⁽³¹⁾ que nos permite separar el estudio de los movimientos electrónicos del de los movimientos nucleares, debido a que la función de onda total puede ser escrita como un producto de la función de onda electrónica, que depende solo de las coordenadas de los electrones con posiciones fijas de los núcleos, por la función de onda nuclear. A pesar de la anterior aproximación aún se trata con un problema de muchos electrones y un camino para reducir éste al problema de un electrón es el método de aproximación de Hartree-Fock⁽³¹⁾. En esta aproximación la función de onda total es un producto de funciones de onda, cada una de las cuales es función de las coordenadas de un sólo electrón. Se supone que el electrón único se encuentra en un potencial efectivo que es el resultado de la distribución de carga asociada a los núcleos más el potencial promedio debido a todos los demás electrones. Para nuestro estudio vamos a tomar en cuenta ambas aproximaciones, la de Born-Oppenheimer porque nos permite resolver el problema electrónico y nos vamos a apoyar en la de Hartree-Fock en el sentido que se puede estudiar el movimiento de cada electrón en un potencial efectivo. Nosotros partiremos con un hamiltoniano para un electrón en un potencial efectivo. Pero además aún así todavía la descripción del sistema resulta muy complicada de manera que para poder enfrentar el problema vamos a hacer uso de sistemas unidimensiona-

les ya que son más fáciles de resolver que los tridimensionales. En algunos casos cuando las propiedades del sistema presentan una simetría importante los cálculos en estos sistemas se pueden comparar, con las debidas reservas, con los cristales reales. Aún con todas las aproximaciones anteriores todavía nos queda el problema de resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón en el cristal por lo que tenemos que seguir algún método desarrollado. Nosotros hemos seleccionado el método del orbital molecular construido como una combinación lineal de orbitales atómicos (MO-LCAO) con la aproximación de amarre fuerte. También al usar el método MO-LCAO desarrollaremos la función propia del electrón en términos de orbitales S únicamente. Para nuestro estudio de los estados de superficie será necesario seguir varias técnicas matemáticas que iremos presentando a lo largo del trabajo. En el capítulo I se hará una revisión histórica seleccionando los trabajos que han utilizado el método MO-LCAO bajo la aproximación de amarre fuerte para estudiar el efecto que produce la superficie de un cristal semi-infinito diatómico en las energías y funciones propias electrónicas. En este capítulo se presentarán dos modelos diferentes de cristal diatómico: el primero introducido por Hoffmann y estudiado ampliamente por Davison y asociados quienes proponen varios modelos de imperfección, el segundo modelo fue introducido por Levine y Davison para estudiar estados de superficie en cristales iónicos. También otros autores retomaron estos modelos de imperfección para resolverlos

por distintos métodos obteniendo en algunos de ellos resultados diferentes a los dados anteriormente por Davison y asociados y no son aclarados por estos últimos. En este capítulo se resumen todos los trabajos mencionados exponiendo brevemente en cada uno el modelo, el método y los resultados.

En el capítulo II se introducirá un nuevo método de solución, el método de las ecuaciones de diferencia, con el cual se resolverán en forma sencilla los mismos modelos de imperfección en los dos diferentes cristales dados en el capítulo I. El propósito que originó hacer nuevamente estos trabajos fue principalmente aclarar algunas diferencias en los resultados dadas por -- los autores. Además, reunir en el caso del cristal de Hoffmann, los modelos de imperfección en un modelo general que incluirá a los otros como casos particulares y en el modelo de Levine y Davison discutir la validez de este modelo de imperfección para explicar la existencia de estados localizados en cristales iónicos.

En el capítulo III se propondrá un nuevo modelo de cristal diatómico más general que los dos anteriores y encontraremos, utilizando el método de las ecuaciones de diferencia introducido en el capítulo anterior, la solución general del cristal perfecto en forma analítica. El modelo de imperfección será propuesto como un problema de valores propios el cual, siguiendo también la misma línea que en el capítulo I, será un modelo de imperfección general que incluirá a otros modelos como casos particulares. Se presentará los resultados obtenidos en cada uno de -

ellos y se discutirá la posibilidad de proponer este nuevo modelo de cristal para explicar cualitativamente la existencia de estados localizados en cristales iónicos. El análisis de los estados localizados en la superficie de este nuevo modelo de cristal diatómico servirá de base para el estudio del problema de -- una doble capa de átomos adsorbidos en su superficie, el cual hemos resuelto matemáticamente en otro trabajo fuera de esta tesis y es de nuestro interés el completarlo.

Capítulo I

Resumen de los estudios sobre el efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones - para cristales diatómicos.

1. Antecedentes de los estados de superficie en el método MO-LCAO en aproximación de amarre fuerte para cristales diatómicos.
2. Cálculos de las energías y las funciones propias en el modelo de cristal diatómico de Hoffmann.
 - 2.1 Descripción del cristal perfecto.
 - 2.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α' en el átomo de la orilla.
 - 2.2.1. Método de Davison
 - 2.2.2. Método de Onda Reflejada
 - 2.3 Modelo de superficie que varía la integral de resonancia β' entre los dos átomos finales.
 - 2.4 Modelo de superficie variando simultáneamente α' y β' .
 - 2.4.1. Método de Davison.
 - 2.4.2. Método de la Función de Green.
3. Cálculos de las energías y las funciones propias en el modelo de cristal diatómico iónico de Levine y Davison.

3.1 Descripción del cristal perfecto y método de solución.

3.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb Δ_n en el átomo de la orilla.

3.2.1. Método de Davison

3.2.2. Método de la Función de Green.

4. Conclusiones

Nuestro objetivo principal es estudiar el efecto que produce la superficie en los niveles de energía y en las funciones propias del electrón en un cristal diatómico, unidimensional -- semi-infinito. Para esto el primer paso es proponer un modelo de cristal diatómico que nos ayude a entender el efecto mencionado. Como ya existen trabajos en los que se han propuesto modelos para el cristal diatómico infinito que incluyen diferentes modelos de imperfección con el mismo fin, empezaremos haciendo una breve revisión de los estudios anteriores que son de importancia como antecedentes del trabajo que se realizará.

En forma general podemos resumir estos trabajos dentro de dos modelos de cristal diatómico diferentes que son: el primero propuesto por Hoffmann para un cristal diatómico puro, estudiado principalmente por Davison y asociados, con el cual construyeron varios modelos de imperfección para ver la existencia de estados de superficie. El segundo de Levine y Davison, que tuvo como propósito explicar el resultado experimental de estados localizados en cristales iónicos.

En este capítulo se resumirán estos trabajos, exponiendo en cada caso el modelo de cristal, las características principales del modelo de imperfección, el método de solución y las conclusiones. Entender primero como se ha estudiado la existencia de estados localizados debido a la presencia de la superficie, caracterizándola en formas distintas, ayudará a explicar los nuevos modelos propuestos y sus resultados.

1. Antecedentes de los estados de superficie en el método MO-LCAO en aproximación de amarre fuerte para cristales diatómicos

Los estudios hechos hasta ahora a los fenómenos de superficie se pueden reunir en varios métodos y autores. Una recopilación completa de ellos hasta 1970, la hacen Davison y Levine⁽¹⁾ tanto en la descripción teórica como en la experimental, dando además una revisión histórica. Aquí solo mencionaremos los trabajos que se consideran más importantes en la estructuración de la teoría de los estados de superficie y los que constituyen -- los antecedentes en el método MO-LCAO en cristales diatómicos.

Entre las primeras aplicaciones de la teoría cuántica a cristales periódicos estuvo el modelo unidimensional de Kronig-Penney⁽²⁾ en 1931, en que supone que la energía potencial de un electrón en una red unidimensional tiene la forma de un arreglo periódico de pozos cuadrados. Un año después, Tamm⁽³⁾ discutió los estados de superficie para un cristal con un modelo truncado de Kronig-Penney. Tamm fue el primero en ver que bajo ciertas condiciones, los estados de superficie aparecen.

En 1939, Goodwin⁽⁴⁾ publicó una serie de tres artículos. El primero fue una generalización de un trabajo hecho por Maue⁽⁵⁾, pero en los otros dos desarrolló ideas que eran nuevas, basadas en el método MO-LCAO. Esencialmente, la discontinuidad por la superficie fue representada de forma distinta, atribuyendo a los

átomos de la orilla diferentes energías de Coulomb y de resonancia de las de los átomos del bulto. Goodwin en su segundo artículo encuentra explícitamente las energías y las funciones propias para una cadena lineal, finita y monoatómica de átomos, bajo la aproximación de amarre fuerte. Este artículo constituye para nosotros un importante apoyo en la formulación de nuestro problema.

En 1951, con el método MO-LCAO Hoffmann⁽⁶⁾ usó la técnica de la función generadora para examinar la densidad y el espectro de energía de los estados electrónicos no localizados en varios sistemas binarios.

El estudio de Davison acerca de los estados localizados debidos a la superficie en cristales unidimensionales diatómicos es extenso. Usando el método MO-LCAO en conjunción con la aproximación de amarre fuerte encuentra los niveles de energía, las condiciones de existencia y las funciones propias en varios modelos de imperfección. Amos y Davison⁽⁷⁾ son los primeros en introducir la superficie en los cristales diatómicos y en 1964 presentan sus resultados para los estados externos localizados, que surgen cuando hacen variaciones en la energía coulombiana del electrón en el átomo de la orilla. Luego Davison y Koutecký⁽⁸⁾ completan el trabajo anterior encontrando los estados internos, aquellos que tienen energías dentro de la brecha prohibida de energía, usando el mismo modelo de imperfección. Davison⁽⁹⁾,⁽¹⁰⁾ posteriormente, analiza con mayor profundidad la existencia de

estados localizados al variar las energías de los átomos más cercanos a la superficie, proponiendo nuevos modelos de imperfección. Para resolver todos estos problemas Davison utiliza un método -- heurístico que a pesar de ser largo y pesado da resultados satisfactorios.

En 1968 Levine y Davison⁽¹¹⁾ estudian las propiedades de los estados de superficie en cristales iónicos por medio del método MO-LCAO, que consiste en simular al cristal iónico asignando orbitales s y p en lugares alternados, y además con el signo de la integral de resonancia alternada también a lo largo de la cadena. Al método que utilizaron para resolver este problema lo llaman "Método de Orilla de Banda LCAO", pero éste es esencialmente el mismo que ha venido utilizando Davison anteriormente.

También Bose y Foo⁽¹²⁾ se interesan en resolver el mismo modelo de imperfección de Levine y Davison para cristales iónicos pero introduciendo un método diferente de cálculo que es el de la función de Green. Nuevamente Bose y Yuan⁽¹³⁾ utilizan el método de la función de Green para estudiar las propiedades electrónicas en un cristal diatómico alterando la superficie, en un modelo ya resuelto por Davison⁽⁹⁾ e introduciendo este método distinto amplían sus resultados.

Estos son los trabajos que servirán de antecedente al nuestro y que enseguida empezaremos a resumir dando los resultados más importantes.

2. Cálculos de las energías y las funciones propias en el modelo de cristal diatómico de Hoffmann.

2.1 Descripción del cristal perfecto

Este modelo de cristal debido a Hoffmann⁽⁶⁾ consiste en una cadena lineal finita con dos clases de átomos que denotaremos -- como A ó B, con integrales de Coulomb α_A y α_B respectivamente e integral de resonancia β . La integral de traslape en este caso la considera cero. Si definimos

$$x = \frac{\alpha_A - E}{\beta}$$

$$y = \frac{\alpha_B - E}{\beta}$$

en donde E es la energía del electrón en este sistema y si tomamos en cuenta solamente el efecto de los vecinos más cercanos, - podemos escribir la ecuación secular de la siguiente forma:

$$\Delta_{2n} = \begin{vmatrix} x & & & & \\ & y & & & \\ & & x & & \\ & & & y & \\ & & & & x \\ & & & & & y \\ & & & & & & x \\ & & & & & & & y \end{vmatrix} = 0$$

Se define un operador Ω que reduce el índice de Δ por 2:

$$\Omega \Delta_k = \Delta_{k-2}$$

Así las fórmulas de recurrencia pueden escribirse como

$$(1 + \Omega) \Delta_{2n} - \chi \Delta_{2n-1} = 0$$

$$y - \Omega \Delta_{2n} + (1 + \Omega) \Delta_{2n-1} = 0$$

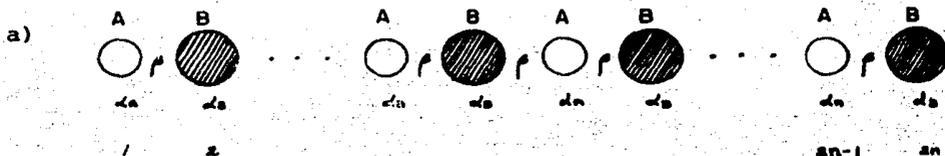
En la solución de este sistema de ecuaciones se usa la función generadora y se obtiene la ecuación para la energía de los estados de volúmen. Las energías de estos estados se encuentran dentro de dos bandas permitidas separadas por una brecha prohibida.

$$E^2 - (d_n + d_b) E + d_n d_b - 4 \beta^2 \cos^2 \frac{\varphi}{2} = 0 \quad (I.1)$$

donde $\varphi = \frac{2k\pi}{2n+1}$ $k = 1, 2, \dots, n$

y $2n$ es el número total de partículas.

En la Fig. I.1 representamos esquemáticamente en a) el modelo de cristal diatómico y en b) el espectro de energía del cristal perfecto. Nótese que en este cristal la energía permitida máxima y mínima se encuentra para el valor de $\varphi = 0$ o sea en el centro de la zona de Brillouin.



b)

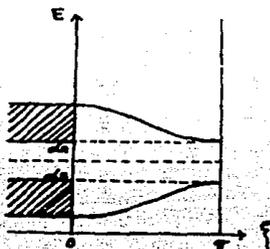


Fig. I.1 a) Modelo de cristal diatómico. b) Niveles de energía de los estados de volumen como función de f y estructura de las bandas para un cristal con $\alpha_s > \alpha_s$.

Este modelo de Hoffmann es el que ha servido de base para los estudios posteriores hechos por Davison y asociados que lo han tomado para analizar la existencia de estados de superficie, utilizando modelos de imperfección logrados al cortar el cristal infinito y caracterizar la superficie en formas distintas.

2.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α' en el átomo de la orilla

2.2.1 Método de Davison

A. Descripción del modelo.

En un cristal finito la presencia de la superficie se toma en cuenta cambiando las integrales de Coulomb, correspondientes a los átomos orilla, que se modifican y las llamaremos α' . En

este primer modelo de imperfección esta integral es la única - que cambia, como se muestra en la Fig. I.2. Al resolver el problema Amos y Davison⁽⁷⁾, quienes fueron los primeros en introducir la superficie, convierten este modelo de cristal finito en semi-infinito. Esto se señalará en el momento apropiado.



Fig. I.2. Modelo de imperfección de un cristal diatómico finito al variar las integrales de Coulomb en los átomos de la orilla

B. Método

La función propia del electrón se construye con orbitales atómicos, en el método MO-LCAO, de la siguiente manera:

$$\Psi = \sum_{n=1}^N C_n \phi_n \quad (I.2)$$

donde ϕ_n es un orbital atómico localizado sobre el n-ésimo átomo del cristal y los C_n son los coeficientes que van a ser determinados.

Introduciendo esta expresión de Ψ en la ecuación de Schroedinger para un electrón y suponiendo que ϕ_n forma un conjunto completo, las ecuaciones que determinan los coeficientes - pueden ser expresadas como:

$$\sum_n \left[H(m,n) - E \delta(m,n) \right] C_n = 0 \quad (1.3)$$

donde

$$H(m,n) = \begin{cases} \alpha_n & m = n & \text{si } n \text{ es impar} \\ \alpha_n & m = n & \text{si } n \text{ es par} \\ \beta & m = n \pm 1 \\ 0 & \text{para otros} \end{cases} \quad (1.4)$$

$$= \int \phi_m^* H \phi_n dz$$

y

$$\delta(m,n) = \int \phi_m^* \phi_n dz = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases} \quad (1.5)$$

La aproximación de amarre fuerte supone que si los orbitales ϕ_n están bien localizados alrededor del átomo n , los elementos de matriz $H(m,n)$ se harán muy pequeños, a menos que m y n sean casi iguales. Introduciendo esta aproximación en la ecuación I.4 se hace $H(m,n) = 0$ si $m \neq n+1, n$. En la ecuación I.5 se ve que el traslape a primeros vecinos, segundos vecinos etc. es igualado a cero.

Con todas estas consideraciones las ecuaciones I.3 toman una forma mucho más simple:

$$(E - \alpha_n) C_n = \beta (C_{n+1} + C_{n-1}) \quad n \text{ impar} \quad (I.6)$$

$$(E - \alpha_n) C_n = \beta (C_{n+1} + C_{n-1}) \quad n \text{ par}$$

Estas relaciones se cumplen para todos los valores de n excepto en los átomos finales $n = 1$ y $n = N$. Si N es grande y se considera el efecto en $n = 1$, el comportamiento en $n = N$ no es de importancia. Entonces las ecuaciones a resolver son I.6 junto con las condiciones de frontera:

$$(E - \alpha') C_1 = \beta C_2 \quad (I.7)$$

$$C_{N+1} = 0 \quad (I.8)$$

donde $\alpha' = H(1,1)$.

Las ecuaciones I.6 son ecuaciones de diferencia con coeficientes constantes y se proponen soluciones en la forma:

$$\begin{aligned} C_n &= x^n & n \text{ impar} \\ C_n &= y^n & n \text{ par} \end{aligned} \quad (I.9)$$

x, y, tienen las dos soluciones $\exp \pm i\theta$ y cuando son tomadas las combinaciones correctas en cada caso y satisfecha la condición de frontera I.8, los coeficientes pueden obtenerse como funciones del parámetro θ

Aparte de un factor de normalización las fórmulas son:

$$\begin{aligned} C_n &= |E - \alpha_0|^{1/2} \operatorname{sen}(m - n)\theta & n \text{ impar} \\ C_n &= |E - \alpha_0|^{1/2} \operatorname{sen}(m - n)\theta & n \text{ par} \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Sustituyendo las expresiones para los coeficientes I.10 en las ecuaciones del cristal impuro I.6 se obtienen los valores de la energía para los estados de volumen cuando θ es real en la siguiente forma

$$E = \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_1) + 2\beta \cos\theta \left[\frac{z_1^2}{16 \cos^2\theta} + 1 \right]^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

$$\text{en donde } z_1 = \frac{(\alpha_0 - \alpha_1)}{\beta} \quad (\text{I.12})$$

Hay que hacer notar que esta ecuación para la energía es la misma que encontró Hoffmann con el método de la función generadora, ecuación I.1. Puede obtener una segunda ecuación de la energía que es como sigue:

$$E = \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_1) + \beta \left[\frac{z_1}{2} + 2z_2 \frac{\operatorname{sen} N\theta}{\operatorname{sen}(N+1)\theta} \cos\theta \right] \quad (\text{I.13})$$

De estas dos ecuaciones y eliminando E se encuentra la ecuación de eigenvalores para determinar los valores de θ :

$$\frac{\sin(N+1)\theta}{\sin N\theta} = z_2 \frac{z_1}{4 \cos\theta} + z_2 \left[\frac{z_1^2}{16 \cos^2\theta} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

donde $z_2 = \frac{e^{i\alpha} - e^{i\alpha_0}}{\rho}$ (1.15)

De las N posibles soluciones de la ecuación 1.14, al menos $N-2$ son reales y son las que originan los estados de volumen, - cuyas energías están dentro de las dos bandas permitidas.

Davison y Koutecký⁽⁸⁾ reacomodan la expresión de la energía 1.11, definiendo la energía "reducida":

$$X = \frac{E - \bar{Z}}{\rho} = \pm \left[\left(\frac{z_1}{2} \right)^2 + 4 \cos^2\theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

con $\bar{Z} = \frac{1}{2} (e^{i\alpha_0} + e^{i\alpha})$ (1.17)

En este nuevo diagrama colocan las dos bandas de energía simétricamente alrededor de $X = 0$ con una separación de z_1 y dividen el plano en regiones. Para los estados localizados que aparezcan por fuera de las bandas usaremos el nombre de estados externos (OP y ON) y a los que se encuentran en la brecha prohibida de energía estados internos (IP e IN). Ver Fig.1.3. Esta nomenclatura la utilizaremos siempre para analizar los estados localizados.

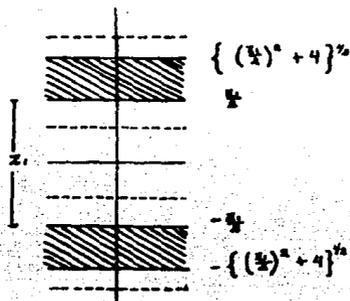


Fig. I.3. Niveles de energía reducida en un cristal mixto. Las regiones sombreadas son las dos bandas principales de los estados - de volumen.

C. Estados Localizados.

Para obtener los estados localizados en la superficie del cristal Amos y Davison hacen

$$\theta = f + i\mu \quad f, \mu \text{ reales y positivas} \quad (I.18)$$

en la ecuación de eigenvalores. Cuando sustituyen en ella este valor de θ y toman el número de átomos muy grande, es decir $N \rightarrow \infty$ (hacen el cristal semi-infinito) encuentran una ecuación cuártica en θ , para la cual debe cumplirse que

$$f = \frac{1}{2} k \pi \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (I.19)$$

al resolver la parte imaginaria, y cumplirse que

$$e^{\gamma} + p e^{-\gamma} - z_1^2 = 0 \quad k = 0 \text{ ó par} \quad (I.20)$$

$$e^{\gamma} - p e^{-\gamma} - z_1^2 = 0 \quad k \text{ impar} \quad (I.21)$$

donde $p = 1 - z_1$, $z_1 = z_1^2$ (I.22)

al resolver la parte real.

Estas ecuaciones cuárticas, son cuadráticas en e^{γ} , y se obtienen dos raíces de cada una, de las cuales se seleccionan aquellas que sean mayores que 1, pues $\mu > 0$.

Cuando k es par se obtienen los estados externos y cuando k es impar los estados internos, siendo así tratados en forma completamente separada, tomando en cuenta que es suficiente considerar sólo las soluciones complejas para $k = 0, 1, 2$, y 3, ya que los demás valores se repiten cíclicamente.

a) Estados Externos

Para $k = 0$, $\theta = i\mu$; para $k = 2$, $\theta = \pi + i\mu$. Tomando m grande, los valores de θ transforman I.10 en:

$$\begin{aligned} C_n &= \pm (E - \epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \exp(-n\mu) & n \text{ impar} \\ C_n &= (E - \epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \exp(-n\mu) & n \text{ par} \end{aligned} \quad (\text{I.23})$$

y I.16 da

$$X = \pm \left\{ \left(\frac{1}{2} z_1 \right)^2 + 4 \cos^2 h^2 \mu \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (\text{I.24})$$

La presencia del factor $\exp(-n\mu)$ en I.23 hace que la magnitud de C_n sea mayor en el átomo de la orilla, entonces el electrón está localizado en la superficie

Los signos más y menos que aparecen en I.23 y I.24 corresponden al primero y segundo valores de θ , respectivamente. Cuando $X > 0$ el estado de superficie que aparece es llamado estado P y cuando $X < 0$, estado N.

Para encontrar la condición de existencia de estados externos se toma en cuenta que μ tiene que ser real y positiva, por lo tanto $e^\mu > 1$. Poniendo $\mu = 0$ en la ecuación I.20 se obtiene

$$(2z_2^2 + z_1 z_2) > -2 \quad (\text{I.25})$$

es decir que para que existan estados externos los parámetros del cristal tienen que cumplir esta desigualdad.

b) Estados Internos.

Para $k = 1$, $\theta = \frac{1}{2}\pi + i\mu$; para $k = 3$, $\theta = \frac{3}{2}\pi + i\mu$ quedando:

$$C_n = (E - \epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen} (1,3) \left(\frac{1}{2} n\pi\right) \exp(-n\mu) \quad n \text{ impar} \quad (\text{I.26})$$

$$C_n = (E - \epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \operatorname{cos} (1,3) \left(\frac{1}{2} n\pi\right) \exp(-n\mu) \quad n \text{ par}$$

y

$$X = \frac{1}{4} \left| \left(\frac{1}{2}z\right)^2 - 4 \operatorname{sen}^2 \mu \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.27})$$

para dar la condición de existencia de estados localizados internos se procede con los mismos criterios que para encontrar los anteriores, poniendo $\mu = 0$ en la ecuación correspondiente I.21

$$z, z_2 < 0 \quad (\text{I.28})$$

D. Conclusiones

En el primer trabajo Amos y Davison obtienen la energía de los estados de superficie externos en términos de los parámetros del cristal perfecto y de la integral de Coulomb del átomo de la orilla. Con esta energía se pueden obtener los coeficientes de la función propia la cual también queda determinada y finalmente las condiciones de existencia de estos estados. Davison y Koutecký añaden a este cálculo el de los estados internos.

La conclusión general que se puede obtener de estos dos trabajos en este modelo de imperfección variando ϵ' en el átomo de la orilla es que 0, 1 o 2 estados de superficie pueden aparecer dependiendo del valor de los parámetros del sistema.

2.2.2 Método de Onda Reflejada

Los estados de superficie también han sido estudiados por el método de la onda reflejada⁽¹⁴⁾. Este método es muy adecuado para resolver el problema de cristales semi-infinitos como el que mencionamos en la sección anterior 2.2.1 y lo vamos a exponer en forma breve.

A. Descripción del modelo.

Se considera un cristal semi-infinito diatómico que consiste en dos tipos de átomos A y B como se ve en la Figura I.3 que si se compara con la Fig.I.2 sólo difiere en el hecho de que éste es semi-infinito desde el principio



Fig. I.3 Modelo de cristal diatómico semi-infinito

B. Método.

La formulación del problema es la misma que ya fue descrita en la sección anterior. Esta formulación se realiza en el

método MO-LCAO bajo la aproximación de amarre fuerte y nos conduce a las relaciones de recurrencia que satisfacen los coeficientes del desarrollo de la función de ondas, a saber

$$\begin{aligned} (E - \alpha_n) C_n &= \beta (C_{n+1} + C_{n-1}) & n \text{ impar} \\ (E - \alpha_s) C_n &= \beta (C_{n+1} + C_{n-1}) & n \text{ par} \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

En este caso tenemos la condición de frontera que es proporcionada por el átomo que está en la superficie

$$(E - \alpha') C_1 = \beta C_2 \quad (\text{I.29})$$

Se ha demostrado que cuando queremos obtener la solución del problema para los estados localizados en la superficie del cristal, ésta la podemos obtener si consideramos como solución de la pareja de ecuaciones I.6 a:

$$\begin{aligned} C_n &= A e^{i n \theta} & n \text{ impar} \\ C_n &= B e^{i n \theta} & n \text{ par} \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Al sustituir la solución I.30 en I.6 se obtiene la ecuación para la energía de los estados del bulto

$$E^2 - E(\alpha_n + \alpha_s) + \alpha_n \alpha_s - \beta^2 \cos^2 \theta = 0 \quad (\text{I.31})$$

misma que obtiene Davison ecuación I.11 y Hoffmann por el método de la función generadora.

Al sustituir la solución I.30 en la condición de frontera I.29 y con ayuda de la ecuación I.31 se obtiene la ecuación para la energía de los estados de superficie

$$E = \alpha' + e^{d_0} (\alpha' - \alpha_n) \quad (I.32)$$

C. Estados localizados

Como antes, para obtener los estados localizados hacemos

$$\phi = \gamma + i\mu$$

de manera que la ecuación para la energía de los estados localizados la escribimos como

$$E = \alpha' + (\alpha' - \alpha_n) (-1)^n e^{-2\gamma} \quad (I.33)$$

a) Estados externos.

Al sustituir ϕ en la ecuación I.31 y con ayuda de la ecuación I.33 para n par obtenemos el valor de la μ de la siguiente manera

$$x^3 + x^2 (\lambda - \epsilon_n^2 - \epsilon_1 \epsilon_n) + x (1 - \epsilon_n^2 - \epsilon_1 \epsilon_n) - \epsilon_n^2 = 0 \quad (I.34)$$

en donde hemos usado las definiciones de ϵ y ϵ_n dadas por las ecuaciones I.12 y I.15 respectivamente y

$$\chi = e^{\mu} \quad (\text{I.35})$$

Es trivial probar que una raíz de I.34 es $\chi = -1$ lo que significa que μ está indeterminada y no se tomará en cuenta. Sabemos que tanto μ como μ deben ser reales positivas, μ para que la solución sea convergente conforme nos alejamos de la superficie y μ para mantener la dirección de nuestra onda.

Con lo anterior podemos escribir la ecuación reducida en χ como sigue

$$\chi^2 + \chi (1 - \epsilon_1 \epsilon_2 - \epsilon_1^2) - \epsilon_1^2 = 0 \quad (\text{I.36})$$

Esta ecuación es exactamente la misma que la que obtiene Davison I.20. Es fácil darse cuenta que esta ecuación tiene ambas raíces reales, una positiva y otra negativa pero para nuestro caso solo la raíz positiva debe ser tomada.

La condición de existencia para el estado localizado estará dada para $\chi > 1$ de la cual obtenemos en forma inmediata la relación encontrada por Amos y Davison I.25 a saber

$$\epsilon_1 \epsilon_2 + 2 \epsilon_1^2 > 2 \quad (\text{I.37})$$

Al sustituir el valor de μ en la ecuación I.33 obtenemos la energía para los estados externos en forma explícita en términos de los parámetros del cristal

$$E = \epsilon_0 + \frac{\beta}{z_2} \left\{ \frac{z_2^2 + z_1 z_2 + 1 + \sqrt{(1 - z_1 z_2 - z_2^2)^2 + 4 z_2^2}}{2} \right\} \quad (\text{I.38})$$

b) Estados internos.

Para los estados internos tenemos el caso n impar en la ecuación I.33 y sustituimos θ en la ecuación I.31 y de manera análoga a la explicada para los estados externos encontramos la energía en este caso como

$$E = \epsilon_0 + \frac{\beta}{z_2} \left\{ \frac{1 + z_1 z_2 + z_2^2 - \sqrt{(z_2^2 + z_1 z_2 - 1)^2 + 4 z_2^2}}{2} \right\} \quad (\text{I.39})$$

con la condición de existencia para el estado localizado

$$z_1 z_2 < 0 \quad (\text{I.40})$$

estos resultados son los ya descritos en la sección anterior y encontrados por Davison y Koutecký (ecuación I.28)

D. Conclusiones.

El método de la onda reflejada permite calcular en forma sencilla los resultados obtenidos por Amos, Koutecký y Davison. La contribución adicional en este caso es la forma explícita para las energías, ecuaciones I.38 y I.39, en términos de los parámetros del sistema y la demostración analítica de que coinci-

de con los resultados de Davison et.al está hecha en el trabajo de Andrade ⁽¹⁴⁾.

2.3 Modelo de superficie que varía la integral de resonancia ρ' entre los dos átomos finales.

A. Descripción del modelo

Davison ⁽¹⁰⁾ propone como un segundo modelo de imperfección suponer que la energía de amarre, debida a la resonancia del electrón entre los átomos de la orilla, cambia la ρ a ρ' . Su propósito es estudiar la existencia de estados localizados debidos exclusivamente a la variación de esta integral de resonancia.

Puede observarse en la Figura I.4 que el modelo de imperfección ρ' tiene una diferencia con el modelo de imperfección que varía la energía de Coulomb en el átomo de la orilla y es que el cristal semi-infinito empieza con un átomo diferente en la superficie. Sin embargo en este problema específico esto no causa cambio en los valores de la energía como veremos más adelante.



Fig. I.4. Modelo de imperfección dado por Davison para estudiar la existencia de estados localizados variando solo la integral de resonancia en los primeros átomos del cristal.

B. Método.

Usando la teoría de los orbitales moleculares en cristales diatómicos, la ecuación de valores propios de Schroedinger puede ser reescrita como un conjunto de ecuaciones de diferencia ecuación 1.6. Para el presente caso las condiciones de frontera que determinan el problema de eigenvalores y la expansión de los coeficientes C_n son

$$C_m = 0 \quad m = N + 1 \quad (\text{I.41})$$

$$(E - \alpha_0) C_1 = \rho' C_2 \quad (\text{I.42})$$

$$(E - \alpha_N) C_2 = \rho' C_1 + \rho C_3 \quad (\text{I.43})$$

en donde N es el número de átomos en el cristal y ρ' la integral de resonancia de la imperfección.

Las soluciones de las ecuaciones 1.6 ahora serán para los coeficientes

$$C_n = (E - \alpha_{n,n})^{1/2} \sin (m - n) \theta \quad n \in A, B \quad (\text{I.44})$$

$$C_1 = \frac{\rho' \sin (N - 1) \theta}{(E - \alpha_0)^{1/2}} \quad (\text{I.45})$$

y para la energía obtenemos

$$E = \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_N) \pm \left[\frac{1}{4} (\alpha_0 - \alpha_N)^2 + 4 \rho'^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2} \quad (\text{I.46})$$

En 1.46 θ es un parámetro desconocido, que se determina a través de la siguiente ecuación:

$$\sin (N + 1) \theta = (\rho'^2 - 1) \sin (N - 1) \theta \quad (\text{I.47})$$

donde $\gamma = \frac{\beta'}{\rho}$ (I.48)

Los valores reales de θ en I.47 dan los eigenestados cuyos coeficientes I.44 son no localizados con amplitudes alternadas sobre los átomos A y B. Las energías I.46 de esos estados están en dos bandas separadas por una brecha prohibida de energía.

C. Estados Localizados.

Como antes, para calcular las energías y las funciones propias asociadas a los estados de superficie θ será compleja, de manera que la escribiremos como

$$\theta = \xi + i\mu \quad (I.49)$$

donde ξ y μ son reales y positivas. En este caso para N muy grande de I.47 se reduce a

$$\mu^2 - 1 = \exp \left[2 (\mu - i\xi) \right] \quad (I.50)$$

cuyas partes reales e imaginarias dan

$$\xi = \frac{1}{2} k\pi \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (I.51)$$

$$\mu^2 - 1 = (-1)^k \exp (2\mu) \quad (I.52)$$

Tenemos que hacer notar aquí que cuando tomamos el límite $N \rightarrow \infty$ pasamos al cristal semi-infinito

a) k par origina los estados externos localizados bastando hacer $k = 0$ donde $\theta = i\mu$ y $k = 2$ donde $\theta = \pi + i\mu$, para ob

tener las siguientes expresiones:

$$C_n = (-1)^{kn/2} (E - \alpha_{n,n})^{1/2} \exp(-n\mu); \quad n \in A, B \quad (\text{I.53})$$

$$C_1 = \pm \frac{\beta'}{(E - \alpha_0)^{1/2}} \quad (\text{I.54})$$

Aquí señalaremos que si se sigue rigurosamente el álgebra del artículo de Davison⁽¹⁰⁾, falta el factor $e^{-2\mu}$ multiplicando a β' en el coeficiente C_1 . Esto es importante ya que omitiendo este factor no se cumplen las condiciones de frontera. También tiene que tomarse en cuenta la duplicidad en los signos de los coeficientes C_n debido a la raíz cuadrada de la diferencia $(E - \alpha_{n,n})$.

La expresión de la energía para los estados de superficie resulta ser

$$E = \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_1) \pm \left[\frac{1}{4} (\alpha_1 - \alpha_0)^2 + 4 \beta^2 \cos^2 \mu \right]^{1/2} \quad (\text{I.55})$$

o en términos únicamente de los parámetros que definen al cristal:

$$E = \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_1) \pm \left[\frac{1}{4} (\alpha_1 - \alpha_0)^2 + \frac{\beta^2 \mu^2}{(\mu^2 - 1)} \right]^{1/2} \quad (\text{I.56})$$

Para encontrar las condiciones de existencia de los estados localizados externos Davison se limita a cumplir las restricciones preestablecidas. Se pidió que μ sea real y positiva, entonces $e^{\mu} > 1$, lo cual implica en la ecuación I.52 que

$$\mu^2 \geq 2 \quad (\text{I.57})$$

b) k impar en cambio origina los estados localizados internos, pero usando la misma restricción anterior $e^{\mu} \geq 1$ en la ecuación I.52 tenemos que

$$\mu^2 \leq 0 \quad (I.58)$$

que dice que μ es imaginaria. Sin embargo como μ tiene que ser real por razones físicas, es claro que k impar no causa estados de superficie internos o sea aquellos que tienen energías que están en la brecha prohibida.

D. Conclusiones.

Para terminar el estudio de este modelo de imperfección exponaremos las conclusiones, las cuales pondremos entre comillas ya que las transcribimos directamente:

i) "Las posiciones de las orillas de las bandas de volúmen no están afectadas por la sustitución de una perturbación de su superficie por una deformación, porque dependen de la composición del cristal, que no ha sido alterada"

Davison utiliza el término de perturbación de superficie para indicar que sólo se modifica la integral de Coulomb en el átomo de la orilla y el de deformación para indicar que se modifica la integral de resonancia entre los átomos de la orilla.

ii) "De las N posibles soluciones de I.47 ($N - 2$) siempre son reales, las restantes 2 raíces pueden ser reales o comple-

jas dependiendo de δ . Por lo tanto, como en el caso del cristal puro, dos, uno o cero estados de superficie pueden existir^{*}.

iii) "Los estados internos no ocurren cuando únicamente una deformación de superficie está presente (por lo tanto sólo existen estados externos)".

iv) "Estados internos son producidos solamente por una perturbación de superficie, mientras que estados externos son producidos por una perturbación de superficie o deformación"

v) "Si ambas, una perturbación de superficie y una deformación están presentes, entonces las posiciones de los niveles de energía de los estados internos son insensibles al efecto de deformación y están determinados solamente por el efecto de perturbación mientras que las localizaciones de los niveles externos dependen tanto del efecto de deformación como del de perturbación".^{**}

^{*},^{**} Estos resultados no coinciden con los encontrados en el capítulo II por lo que serán discutidos ahí.

2.4 Modelo de superficie variando simultáneamente α' y β' .

A diferencia de los problemas anteriores en que nada más se ha empleado un método para resolverlos, en este modelo de imperfección se tienen dos métodos de solución. Uno de ellos es el de Davison ya expuesto anteriormente y el otro es el de la Función de Green. Empezaremos esta parte resumiendo brevemente la solución de este modelo de imperfección por el método de Davison.

2.4.1 Método de Davison

A. Descripción del Modelo.

El modelo que propone Davison⁽⁹⁾ en este caso es una cadena lineal diatómica con un átomo B diferente en la orilla que causa un cambio tanto en la integral de Coulomb como en la integral de resonancia que denotaremos como α' y β' . Esto lo representamos en la siguiente figura:

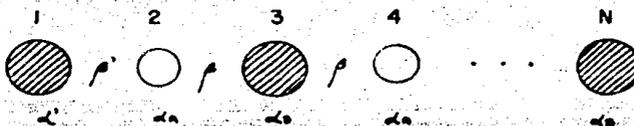


Fig. 1.5. Modelo de imperfección de un cristal diatómico del tipo A,B variando ambas integrales, la de Coulomb y resonancia.

B. Método.

Para este modelo de imperfección, las correspondientes condiciones a la frontera que determinan el problema de valores propios son:

$$(E - \alpha') C_1 = \beta' C_2 \quad (I.59)$$

$$(E - \alpha_n) C_2 = \beta' C_1 + \beta C_3$$

Los estados de volúmen tienen coeficientes sin normalizar que escribiremos como

$$C_n = |E - \alpha_{n,n}|^{1/2} \text{sen } (m - n) \theta \quad n \in A, B \quad (I.60)$$

$$C_1 = \frac{\beta |E - \alpha_n|^{1/2} \text{sen } (N - 1) \theta}{(z_2 + 2 K \cos \theta)} \quad (I.61)$$

donde $\beta = \frac{\beta'}{\beta}$, $z_2 = \frac{(\alpha_n - \alpha')}{\beta}$ (I.62)

y $K = \left[\frac{(E - \alpha_n)}{(E - \alpha')} \right]^{1/2}$ (I.63)

La ecuación de valores propios para estos estados como función del parámetro θ está dada por

$$\lambda \left[K (z_2 - z_1) + 2 \cos \theta \right] = \beta^2 \quad (I.64)$$

con $\lambda = \frac{\text{sen } N \theta}{\text{sen } (N-1) \theta}$ (I.65)

El parámetro z , fue definido antes, ecuación I.12.

Las soluciones reales para θ producen coeficientes periódicos propagados por todo el bulto del cristal. El coeficiente en el primer átomo difiere del de los átomos internos porque - hay deformación en la superficie.

A pesar de que las orillas de las bandas son las mismas que las del cristal limpio mixto, las posiciones de los niveles individuales de energía dentro de las bandas son distintas porque

los valores de θ están determinados por una ecuación de valores propios diferentes. Entonces, la deformación de la superficie - afecta los coeficientes y las energías de los estados de volumen vía su dependencia con θ que está determinada por la ecuación I.64.

C. Estados localizados.

Los estados de superficie están dados por las soluciones complejas

$$\theta = \eta + i\mu \quad \text{con } \eta, \mu \text{ reales} \quad (\text{I.66})$$

dando, para N muy grande (cristal semi-infinito) en la ecuación I.65

$$\lambda = \exp(-i\eta + |\mu|)$$

Con estas consideraciones se llega a una ecuación en λ :

$$\lambda^6 + p \lambda^4 + q \lambda^2 + r^2 = 0 \quad (\text{I.67})$$

donde los coeficientes están en términos de los parámetros siguientes

$$p = 1 + 2r - z_2 z_3 \quad (\text{I.68})$$

$$q = r(r + 2) - z_3(z_3 + r z_1) \quad (\text{I.69})$$

$$r = 1 - \mu^2 \quad (\text{I.70})$$

y se define

$$z_3 = z_2 - z_1 = \frac{(\alpha_0 - \alpha')}{\rho} \quad (\text{I.71})$$

Esta ecuación de sexto grado en $\lambda = e^{\mu} - i\theta$ se resuelve primero igualando a cero las partes imaginarias de θ , obteniendo así el valor de θ

$$|\theta| = \frac{k\pi}{2} ; \quad k = 0, 1, \dots \quad (\text{I.72})$$

quedando entonces

$$\pm e^{6\mu} + p e^{4\mu} \pm q e^{2\mu} + r^2 = 0 \quad (\text{I.73})$$

o haciendo los siguientes cambios

$$x = e^{2\mu} \quad (\text{I.74})$$

$$a = z_1 + z_2, r \quad (\text{I.75})$$

se reduce a una de tercer grado

$$(1 \pm x)(x \pm r)^2 = z_1 x (z_2 x \pm a) \quad (\text{I.76})$$

Los signos positivos corresponden a los valores pares de k , originando los estados externos y los signos negativos, correspondientes a los valores impares de k , causan los estados internos.

a) Para los estados externos se tienen las relaciones:

$$C_n = (-1)^{kn/2} |E - \alpha_{n,n}|^{1/2} e^{-n\mu} \quad n \in A, B \quad (\text{I.77})$$

$$C_1 = \frac{\pm \mu |E - \alpha_{1,1}|^{1/2}}{(z_2 \pm 2K \cos h \mu)} \quad (\text{I.78})$$

$$K = \pm \left| (z_1 / 2)^2 + 4 \cosh^2 \mu \right|^{1/2} \quad (I.79)$$

Aquí K es la energía "reducida".

En el coeficiente C_1 hace falta el factor $e^{-2\mu}$ y aunque -- Davison lo omite es un resultado que aparece al hacer su algebra correspondiente. Esto mismo sucedió en el modelo anterior para la expresión de C_1 y sin este factor las condiciones de frontera no son satisfechas.

Los signos de los coeficientes pueden ser diferentes a los que están explícitos y esto se debe a que al extraer la raíz cuadrada puede tomarse la raíz positiva o la negativa.

Otra observación que debemos hacer aquí es que en este trabajo el autor toma valores absolutos en las diferencias ($E - \epsilon_n$) lo cual difiere de otros de sus artículos (8) (10)

Las condiciones de existencia para que aparezcan estados localizados externos son

$$2(1+r)^2 > z_2(z_2 + a) \quad (I.80)$$

b) Para k impar y N muy grande, las expresiones para los estados internos son;

$$C_n = \phi \left| E - \epsilon_n \right|^{1/2} e^{-n\mu} \quad n \in A, B \quad (I.81)$$

$$\phi = \begin{cases} \text{sen } (kn\pi/2) & n \in A \\ \text{cos } (kn\pi/2) & n \in B \end{cases} \quad (I.82)$$

$$C_1 = \frac{-\mu \left| E - \epsilon_0 \right|^{1/2}}{(z_2 \pm 2iK \sinh \mu)} \quad (I.83)$$

$$x = \mp \left| (z_1/2)^2 - 4 \operatorname{sen}^2 \mu \right|^{1/2} \quad (\text{I.84})$$

Nuevamente a C, le falta el factor $e^{-2\mu}$ y los signos hay que ensayarlos cada vez que se encuentre una raíz cuadrada.

Para los estados externos, K es real porque los valores de la energía están fuera de las dos bandas permitidas, siendo siempre positiva la razón $(E - \epsilon_2)/(E - \epsilon_1)$.

Para los estados internos K es imaginaria porque los niveles de energía están dentro de la brecha prohibida, o sea entre los valores de ϵ_1 y ϵ_2 , siendo entonces la razón $(E - \epsilon_2)/(E - \epsilon_1)$ negativa. Es por esto que en el denominador de C, aunque aparece una parte imaginaria, el coeficiente se hace un número real.

Por último, las condiciones de existencia de los estados localizados internos son

$$z_1 (z_1 - a) < 0 \quad (\text{I.85})$$

D. Conclusiones.

La conclusión con respecto al número total de estados N está dividida en tres categorías:

- a) "N estados de volumen".
- b) "(N - 2) estados de volumen con 2 estados internos o externos".
- c) "(N - 4) estados de volumen con 2 estados externos y 2 estados internos".*

* Estos resultados serán discutidos nuevamente en el capítulo II porque son diferentes a los encontrados por el método de la función de Green.

2.4.2 Método de la Función de Green.

Las propiedades de la superficie han sido estudiadas en varios modelos usando diferentes técnicas de solución, una de ellas es la de la función de Green introducida por Kalkstein y Soven⁽¹⁵⁾ que es bastante poderosa y ha sido usada por muchos autores para calcular dichas propiedades electrónicas de la superficie y el bulto en cristales finitos y semi-infinitos.

A. Descripción del modelo.

Se considera un cristal semi-infinito diatómico que consiste en dos tipos de átomos A y B como se ve en la Figura I.6 y que si se compara con la Figura I.5 sólo difiere del modelo de imperfección de Davison en el hecho de que éste empezaba el cristal con un átomo B en la orilla.

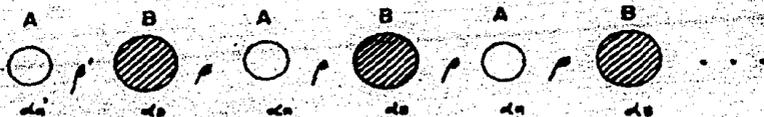


Fig. I.6. Modelo de imperfección de Davison tomado por Bose y Yuan para estudiar el efecto de la superficie al variar la integral de Coulomb y de resonancia simultáneamente en los átomos de la orilla.

Las integrales de Coulomb de esos átomos son representadas por α_n y α_{n+1} respectivamente y la integral de resonancia entre ellos es β .

B. Método.

Kalkstein y Soven consideran que al principio tenemos un cristal infinito al que se le corta en un plano imaginario entre el lugar del átomo número 0 y el del número -1. Entonces la integral de resonancia que acopla esos dos átomos del cristal cortado es igual a cero. Se considera que el átomo de la superficie sufre deformación, así que sus integrales de Coulomb y resonancia toman los valores de α' y β' , siendo diferentes que las del bulto.

Usando la aproximación de amarre fuerte para describir las propiedades electrónicas del cristal, el Hamiltoniano del cristal cortado puede escribirse como

$$H = \alpha' |0\rangle\langle 0| + \beta' |0\rangle\langle 1| + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n |n\rangle\langle n+1| \quad (I.86)$$

El Hamiltoniano del cristal infinito diatómico está dado - por

$$\bar{H} = \sum_{\substack{n=-\infty \\ \text{impar}}}^{\infty} \alpha_n |n\rangle\langle n| + \sum_{\substack{n=-\infty \\ \text{par}}}^{\infty} \alpha_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \beta |n\rangle\langle n+1| \quad (I.87)$$

La diferencia entre los Hamiltonianos del cristal cortado y el cristal infinito perfecto puede ser tratada como el potencial dispersivo en la evaluación de la función de Green del sistema, o sea

$$V = H - \bar{H} \quad (\text{I.88})$$

La función de Green para el cristal cortado G , puede ser expresada en términos de la función de Green para el cristal infinito perfecto \bar{G} y el potencial dispersivo V , usando la ecuación de Dyson

$$G = \bar{G} + \bar{G} V G \quad (\text{I.89})$$

donde G y \bar{G} satisfacen las ecuaciones de la forma

$$G = (E - H)^{-1} \quad (\text{I.90})$$

$$\text{y} \quad \bar{G} = (E - \bar{H})^{-1} \quad (\text{I.91})$$

H , \bar{H} y V están definidas por las ecuaciones anteriores.

C. Estados localizados.

En la representación localizada, la ecuación de operadores I.89 puede ser expresada como un conjunto de ecuaciones de diferencia y resueltas por medio de las funciones de Green. Entonces las energías de los estados de superficie están determinadas por los polos de la función de Green. Como este método es ampliamente conocido no lo vamos a reproducir aquí sino so-

lamente daremos los resultados.

La ecuación para la energía de los estados de superficie del cristal semi-infinito diatómico resulta ser una ecuación polinomial de tercer orden:

$$(1 - \gamma^2) Ee^3 + \left[(1 - \gamma^2) \Delta + (2 - \gamma^2) \Delta' \right] Ee^2 + \left[(2 - \gamma^2) \Delta \Delta' + \Delta'^2 + \gamma^2 \beta'^2 \right] Ee + \Delta'^2 \Delta = 0 \quad (\text{I.92})$$

donde $Ee = (E - \alpha_n)$, $\Delta = (\alpha_n - \alpha_b)$, $\Delta' = (\alpha_n - \alpha'_n)$

y $\gamma = \frac{\beta'}{\beta}$ (I.93)

Los autores afirman que puede comprobarse fácilmente que en ausencia de la deformación de la superficie causada por la integral de resonancia, o sea para $\beta' = \beta$ la ecuación I.92 se reduce a la ecuación 13 de la referencia (12) y que esto confirma el hecho de que los estados de superficie de los cristales iónicos y los cristales mixtos estudiados en la sección 2.2 tienen energías idénticas aunque en las funciones de onda hay una diferencia de fase.

La ecuación I.92 indica que en la presencia de la deformación de la superficie, tres diferentes estados localizados pueden existir en un cristal mixto, mientras que en la ausencia de la deformación pueden ser al más dos estados de superficie. Sin embargo los tres estados pueden no existir simultáneamente, sino que la existencia de ellos está determinada por los valores relativos de $\alpha_n, \alpha_b, \beta, \beta'$ y α'_n .

D. Conclusiones.

"Las propiedades en la superficie de un cristal mixto semi-infinito unidimensional han sido estudiadas por el método de la función de Green de Kalkstein y Soven, que nos permite investigar el comportamiento de los estados localizados en presencia de deformación en la superficie. Se observa que como máximo se tienen tres estados de superficie para este sistema.

Las localizaciones e intensidades de esos estados de superficie están determinadas por la integral de Coulomb ϕ y la integral de resonancia μ' del átomo de la orilla. Nosotros decimos que, dependiendo de los valores de esos parámetros, pueden ser 0, 1, 2 ó 3 estados de superficie permitidos..."

Aquí hacemos notar que los resultados obtenidos para este modelo de imperfección por el método de la función de Green son diferentes a los obtenidos por el método de Davison. Esto será revisado con todo detalle en el siguiente capítulo.

3. Cálculos de las energías y las funciones propias en el modelo de cristal diatómico iónico de Levine y Davison.

El estudio de las propiedades de los estados de superficie de cristales iónicos o parcialmente iónicos tales como NaCl, CdS y GaAs ha dado una característica interesante de ellos y es que al cortar un cristal la superficie no sufre reconstrucción, es decir conserva una periodicidad idéntica a la del bulto debido aparentemente a que las fuerzas electrostáticas laterales estabilizan la superficie contra la reconstrucción. Esto da un punto a favor en la comparación entre los experimentos y la teoría de los estados de superficie representada por modelos sencillos.

Se ha encontrado experimentalmente que los estados de superficie en cristales iónicos tienen las siguientes dos propiedades:

a) Aparecen frecuentemente en pares, uno de ellos por debajo de la banda de conducción y el otro por arriba de la banda de valencia, dentro de la brecha prohibida y con energías muy cercanas a las que tienen las orillas internas de las bandas antes mencionadas.

b) Los estados de superficie actúan como trampas compensadoras en los cristales más aislantes y causan doblamiento de -- bandas en los cristales altamente envenenados.

Aún cuando Davison ya había estudiado varios modelos de imperfección en cristales diatómicos, como vimos en la sección 2., ninguno de los resultados encontrados ahí es capaz de explicar esta parte experimental. Por lo tanto junto con Levi--

ne⁽¹¹⁾ vió la necesidad de proponer un modelo de cristal diferente para entender teóricamente la aparición de los estados de superficie en cristales iónicos.

3.1 Descripción del cristal perfecto y método de solución.

En la Figura I.7 tenemos representado un cristal iónico - del tipo MX. Los átomos M (metálicos) están localizados en los lugares impares y sus orbitales atómicos tienen simetría del tipo s ó d, los átomos X (no metálicos) están localizados en los lugares pares y sus orbitales atómicos tienen simetría del tipo p. La alternación en el tipo de simetría de los orbitales atómicos a lo largo de la cadena es la principal característica de los cristales iónicos o parcialmente iónicos.

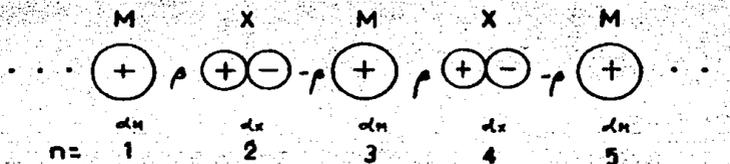


Fig. I.7. Modelo de cristal diatómico iónico de Levine y Davison.

Las funciones de onda se expresan en términos de orbitales atómicos sobre los lugares M y X usando el método MO-LCAO:

$$\psi_M = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \phi_M(z - n) \quad (I.94)$$

$$\psi_X = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \phi_X(z - n) \quad (I.95)$$

con coeficiente del tipo

$$a_n = \exp(in\theta) \quad (\text{I.96})$$

donde $\theta = \xi + i\mu$ ξ, μ reales (\text{I.97})

En particular para encontrar las energías del bulto se --
hace $\mu = 0$.

Una representación adecuada de los estados de superficie dentro de la brecha prohibida o estados de volumen cerca de los bordes de las bandas de conducción o valencia puede hacerse formando una función de onda híbrida

$$\Psi = \Psi_M + R \Psi_A \quad (\text{I.98})$$

donde R es un parámetro de hibridización.

La energía E en el cristal es obtenida al resolver la ecuación de Schroedinger.

$$(H - E)\Psi = 0 \quad (\text{I.99})$$

que nos conduce como vimos en la sección anterior a integrales de la forma

$$H_{nn'} = \int \phi_n^* (z - n) H \phi_n (z - n') dz \quad (\text{I.100})$$

definidas como sigue

$$H_{nn} = \begin{cases} \alpha_n & n \text{ impar} \\ \alpha_x & n \text{ par} \end{cases} \quad (\text{I.101})$$

α_n y α_x son llamadas integrales de Coulomb y

$$H_{n,n+1} = -H_{n,n-1} = \begin{cases} \beta & n \text{ impar} \\ -\beta & n \text{ par} \end{cases} \quad (\text{I.102})$$

son las integrales de resonancia que en este modelo alternan su signo a lo largo de la cadena. Las demás integrales en la aprox. de amarre fuerte se hacen cero.

Tomando en cuenta estas definiciones y la aproximación correspondiente al resolver la ecuación de Schroedinger, se encuentran las relaciones de recurrencia para los coeficientes del desarrollo de la función propia en el cristal infinito

$$\beta a_{n+1} - \beta a_{n-1} + R(\alpha_n - E)a_n = 0 \quad n \text{ impar} \quad (\text{I.103})$$

$$(\alpha_n - E)a_n - R\beta a_{n+1} + R\beta a_{n-1} = 0 \quad n \text{ par} \quad (\text{I.104})$$

Usando la ecuación I.96 al sustituirla en las ecuaciones I.103 y I.104 se obtiene la matriz para los estados del bulto

$$\begin{bmatrix} \alpha_n - E & 2i\beta \sin\theta \\ -2i\beta \sin\theta & \alpha_n - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ 1 \end{bmatrix} = 0$$

De la solución de la ecuación secular se obtiene la energía

$$E = \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_n + \alpha_n) \pm \left[(\alpha_n - \alpha_n)^2 + 16\beta^2 \sin^2\theta \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{I.105})$$

Vamos ahora a redefinir los siguientes parámetros

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2} (\alpha_M + \alpha_X)$$

$$\chi = \frac{(E - \bar{\alpha})}{\rho} \quad (I.106)$$

$$z = \frac{(\alpha_M - \alpha_X)}{2\rho}$$

para escribir la ecuación de la energía en términos de la energía "reducida" χ en la siguiente forma:

$$\chi = \pm (z^2 + 4 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (I.107)$$

Esta forma es la que ha utilizado Davison en trabajos anteriores (ver ecuación I.16) y parecida a la encontrada en este trabajo excepto porque la alternación de signo en ρ en las ecuaciones I.103 y I.104 cambia $\cos^2 \theta$ por $\sin^2 \theta$. El espectro de energía del cristal infinito que se obtiene de la ecuación I.107 se muestra en la Figura I.8. Si se compara con el del cristal perfecto de Hoffmann (Figura I.1b), se notará que en aquél la energía máxima y mínima de los estados de volumen se encuentra en $f = 0$ mientras que en el modelo de Levine y Davison en $f = \pi/2$.

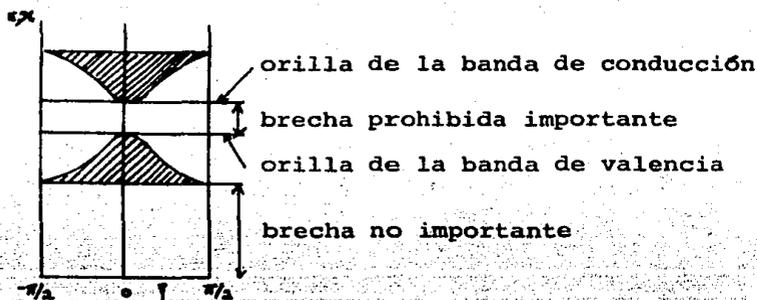


Fig. 1.8. Espectro de energías para un cristal diatómico iónico

3.2. Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb ϵ_n en el átomo de la orilla.

Aquí como en la sección 2.4 se han publicado dos trabajos que resuelven este modelo de imperfección por métodos matemáticos diferentes. Se expone primero la resolución por el método de Levine y Davison porque ellos fueron quienes propusieron el modelo y ya se ha empezado a exponer su trabajo con el cristal infinito iónico.

3.2.1 Método de Davison.

A. Descripción del modelo.

El modelo de cristal semi-infinito iónico se puede visualizar fácilmente en la Figura 1.7 al quitar los átomos que están a la izquierda del átomo colocado en $n=1$ y cambiar la integral de Coulomb del átomo que está en la orilla, de ϵ_n a ϵ_n' para caracterizar la perturbación en la superficie.

B. Estados localizados.

Para que existan estados localizados se necesita que $\theta = \bar{\gamma} + i\mu$ poniendo como restricción que $\mu > 0$ para que la función de onda sea exponencialmente decreciente hacia adentro del cristal. Además para que la energía sea real es necesario que $\text{Im}(\text{sen}^2\theta) = 0$

$$\text{sen } 2\bar{\gamma} \sinh 2\mu = 0 \quad (\text{I.108})$$

cumpléndose esto para dos valores de $\bar{\gamma}$:

$$\bar{\gamma} = 0, \quad \mu > 0 \quad (\text{I.109})$$

$$a_n = \exp(-n\mu)$$

y sus energías I.107 son las correspondientes a los estados de superficie internos

$$\chi = \pm (z_i^2 - 4 \text{senh}^2\mu)^{1/2} \quad (\text{I.110})$$

El otro valor de $\bar{\gamma}$ que cumple la condición de que la energía sea real es:

$$\bar{\gamma} = \pm \frac{1}{2}\pi, \quad \mu > 0 \quad (\text{I.111})$$

$$a_n = (-1)^{n/2} \exp(-n\mu)$$

y sus energías son las de los estados de superficie externos

$$\chi = \pm (z_i^2 + 4 \cosh^2\mu)^{1/2} \quad (\text{I.112})$$

En el caso de los cristales iónicos estos estados exter-

nos no tienen tanto interés, debido a que experimentalmente se detectan únicamente los estados internos y por ello en este trabajo no se estudiarán.

Como el modelo de imperfección de Levine y Davison no da nunca dos estados internos que aparezcan simultáneamente pegados a las orillas de las bandas de conducción y de valencia, los autores los encuentran en forma separada: un estado interno al colocar un átomo metálico en la orilla y el otro estado al cambiarlo por un átomo no metálico. Los problemas de valores propios que resuelven son dos y cada uno se determina dando una condición de frontera adecuada al átomo que se encuentra en la orilla,

a) Atomo metálico en la orilla

Este problema se caracteriza con la condición de frontera en el átomo $n=1$

$$R(\alpha_n - E) a_1 + \beta a_2 = 0 \quad (\text{I.113})$$

Si se recuerda la expresión para los coeficientes de los estados internos y se despeja la energía en la condición de frontera I.113 obtenemos

$$E = \alpha_n + \frac{\beta}{R} e^{-\gamma} \quad (\text{I.114})$$

como $R/\beta > 0$ se tiene

$$\alpha_n < E < \alpha_M \quad (\text{I.115})$$

que es la condición de existencia para un estado de superficie cuando un átomo M está en la orilla y su energía puede ser calcu

lada por la siguiente relación

$$E = \alpha_n' + (\alpha_n - \alpha_n') \exp(-2\mu) \quad (I.116)$$

en donde μ a su vez está relacionada con el parámetro L:

$$L = \exp(-2\mu) \quad (I.117)$$

y L está expresado como función de los parámetros del cristal, de la siguiente forma:

$$L = \frac{1}{q_n} \left[\frac{-1 + (1 + 4r_n)^{1/2}}{2r_n} \right] \quad (I.118)$$

en donde

$$\begin{aligned} r_n &= p_n q_n^{-2} \\ q_n &= 1 + z_1^2 - z_{2n}^2 \\ p_n &= (z_1 - z_{2n})^2 \end{aligned} \quad (I.119)$$

Por último solo basta para resolver el problema, determinar el valor de R, que se obtiene de la relación siguiente:

$$\frac{\rho}{R} e^{\mu} = \alpha_n - \alpha_n' \quad (I.120)$$

b) Atomo no metálico en la orilla.

Este problema se determina con la condición de frontera en el átomo $n=2$:

$$(\alpha_2 - E) a_2 - \rho R a_3 = 0 \quad (I.121)$$

Sustituyendo el valor de los coeficientes para los estados internos y despejando la energía

$$E = \alpha_x' - \beta R \exp(-\mu) \quad (\text{I.122})$$

obtenemos la condición de existencia para el estado de superficie con un átomo X en la orilla

$$\alpha_x < E < \alpha_x' \quad (\text{I.123})$$

Llevando el procedimiento en forma análoga al caso anterior se encuentra la energía

$$E = \alpha_x' - (\alpha_x' - \alpha_x) \exp(-2\mu) \quad (\text{I.124})$$

y el parámetro de hibridización R de la relación:

$$\beta R \exp(\mu) = \alpha_x' - \alpha_x \quad (\text{I.125})$$

μ y L tienen las mismas ecuaciones, sólo debe tomarse en cuenta el cambio de la integral de Coulomb α_x' en el átomo X en la orilla en lugar de α_x' cuando se encuentra un átomo metálico.

C. Conclusiones.

En un cristal iónico del tipo MX, un estado interno del tipo M aparece abajo de la banda de conducción cuando la red es terminada en un átomo M. Similarmente, un estado interno del tipo X aparece arriba de la banda de valencia cuando la red termina en un átomo X. Uno de los autores (J.D.L.) menciona que ha probado que el problema de los estados de superficie iónicos y los problemas que considera antes en la sección 2.2 tienen idénticas energías, a pesar de que en las funciones de onda hay un corrimiento de fase.

3.2.2 Método de la Función de Green.

Este método fue propuesto por S.M.Bose y E.N.Foo⁽¹²⁾

A. Descripción del modelo

El modelo de cristal semi-infinito iónico es el mismo que describimos en la sección 3.2.1.

B. Método

El método matemático para resolver las ecuaciones de diferencia ya fué descrito en la sección 2.4.2 y no lo vamos a repetir.

C. Estados localizados

El resultado que se obtiene para la energía de los estados de superficie cuando un átomo M está en la orilla es el siguiente

$$(E - \epsilon_0)(E - \epsilon_1)(\epsilon_1 - \epsilon_0) - \mu^2(E - \epsilon_0) = 0 \quad (I.126)$$

Este resultado es el mismo que el obtenido por Levine y Davison y en este trabajo corresponde a la ecuación I.116 de la sección 3.2.1.

D. Conclusiones

Los autores concluyen que obtienen los mismos resultados usando la técnica de la función de Green que los obtenidos por el método de Davison.

4. Conclusiones

La finalidad en este capítulo fue el hacer una recopilación y exposición de los trabajos realizados sobre el efecto que produce la superficie en los niveles y funciones de onda electrónicos en el método MO-LCAO bajo la aproximación de amarre fuerte. El resumen de cada uno de los trabajos ha sido realizado y se pueden hacer las siguientes observaciones generales sobre ellos: Davison obtiene la ecuación de valores propios para la energía - en términos de los parámetros que definen el cristal y su imperfección, solo en el modelo que varía la integral de resonancia entre los átomos finales. En todos los demás casos tiene una ecuación para la energía como función del ángulo θ por lo que la comparación de las ecuaciones para la energía dadas por otros - autores que resuelven en términos de los parámetros del cristal sus mismos modelos no es explícita. En el modelo de cristal de Hoffmann con el tipo de imperfección que varía la integral de Coulomb en el átomo de la orilla, L. Andrade resuelve este problema utilizando el método de la Onda Reflejada y muestra en su trabajo que los resultados encontrados por él son iguales a los de Davison. En el modelo de imperfección que varía simultáneamente α' y β' los resultados con respecto al número de estados localizados posibles que obtiene Davison con su método heurístico y Bose y Yuan en el método de la función de Green son diferentes y a pesar de esto la diferencia no es aclarada por estos últimos.

Utilizando el cristal de Levine y Davison, el modelo de imperfec

ción que varía la integral de Coulomb en el átomo de la orilla - es resuelto por dos métodos: el de Davison y el de la función de Green, éste último utilizado por Bose y Foo, quienes dicen en su trabajo que la ecuación de valores propios en la energía encontrada por ellos es igual a la de Levine y Davison aunque no lo exhiben explícitamente en su cálculo.

Por todo lo anterior creemos que es necesario repetir en ambos modelos de cristal los cálculos para los distintos tipos de imperfección con la finalidad de aclarar todos estos resultados para las energías y las funciones propias de los estados de superficie, así como para el número de estados y las condiciones para su existencia.

Capítulo II

Revisión de los estudios sobre el efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones para cristales diatómicos en el método de las ecuaciones de diferencia

1. Objetivos

2. Modelo de cristal diatómico de Hoffmann.

2.1. Modelo de superficie variando simultáneamente

2.1.1. Método de solución y problema de valores propios

2.1.2. Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb ϵ en el átomo de la orilla.

2.1.3. Modelo de superficie que varía la integral de resonancia ρ entre los dos átomos finales.

2.1.4. Modelo de superficie variando simultáneamente

3. Modelo de cristal diatómico iónico de Levine y Davison

3.1. Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb ϵ en el átomo de la orilla.

3.1.1. Método de solución y problema de valores propios.

4. Conclusiones.

1. Objetivos

En el capítulo anterior hicimos un resumen de los estudios acerca del efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones para cristales diatómicos en el método MO-LCAO con la aproximación de amarre fuerte. En este resumen incorporamos las diferentes técnicas matemáticas utilizadas por los diversos autores. También se determinaron el número de estados de superficie y las condiciones para su existencia. Sin embargo fuimos señalando la similitud en resultados para algunos modelos de imperfección pero también las diferencias en otros casos. Este resumen de la literatura no permite aclarar en forma definitiva algunas conclusiones diferentes, de manera que en este capítulo nos proponemos resolver el problema antes señalado con los dos modelos de cristal diatómico utilizados que son el de Hoffmann y el de Levine y Davison. Para el cristal de Hoffmann el modelo de imperfección que vamos a utilizar en la superficie será el que incluye cambios tanto en la integral de Coulomb como en la de resonancia, ya que este modelo contiene a los anteriores como casos particulares. Para el modelo de cristal de Levine y Davison solo reproduciremos el cálculo con el modelo de imperfección que cambia la integral de Coulomb en el átomo de la superficie como lo hicieron los autores antes mencionados. En nuestro trabajo incorporaremos una técnica matemática nueva que llamamos el método de las ecuaciones de diferencia⁽¹⁶⁾ la cual fue construida para resolver los modos lo-

calizados con imperfecciones y posteriormente extendida para resolver problemas de estados localizados en cristales con interacciones a primeros y segundos vecinos^{(17) (18)}. Esta técnica tiene la ventaja de ser muy sencilla y lo suficientemente poderosa de manera que nos permite obtener la solución en forma analítica.

2. Modelo de cristal diatómico de Hoffmann.

2.1. Modelo de superficie variando simultáneamente α' y β' .

Como ya mencionamos vamos a utilizar el modelo de cristal de Hoffmann descrito en el capítulo anterior sección 2.1 y también empezaremos con el modelo de imperfección más general que cambia tanto la integral de Coulomb como la de resonancia en la superficie y que fue descrito en la sección 2.4.

2.1.1. Método de solución y problema de valores propios.

Se ha visto anteriormente que en el método MO-LCAO con aproximación de amarre fuerte la ecuación de Schroedinger para el cristal perfecto conduce a un sistema de ecuaciones de diferencia finita acopladas para los coeficientes del desarrollo de las funciones propias, ecuaciones I.6 del capítulo anterior.

Estas ecuaciones en la notación de un artículo reciente⁽¹⁹⁾ las vamos a reescribir de la siguiente forma

$$\begin{aligned} (E - \alpha_n) a_l - \beta (b_l + b_{l-1}) &= 0 \\ (E - \alpha_0) b_l - \beta (a_l + a_{l+1}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

En la Fig. II.1 se ve una representación de los elementos esenciales del cristal diatómico.

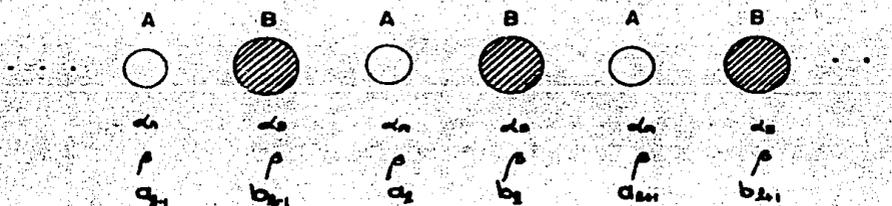


Fig. II.1. Representación diagramática y notación utilizada en el cristal diatómico unidimensional infinito.

En el último artículo mencionado se obtiene usando la técnica de operadores la solución general para los coeficientes del desarrollo de las funciones propias. Una de las soluciones cuya energía se localiza en las regiones de energía prohibidas para los estados de energía del cristal perfecto es la siguiente:

$$a_1 = C_1 D_1^2 + C_2 D_2^2 \quad (\text{II.2})$$

$$b_1 = \frac{\beta (D_2 + 1)}{(E - \alpha_0)} C_1 D_1^2 + \frac{\beta (D_2 + 1)}{(E - \alpha_0)} C_2 D_2^2$$

en donde

$$D_{1,2} = \frac{(x-a) \pm \sqrt{(x-a)^2 - 4}}{2} \quad (\text{II.3})$$

y

$$X = \frac{(E - \alpha_0)(E - \alpha_1)}{\beta^2} \quad (\text{II.4})$$

En este tipo de solución C_1 y C_2 son constantes arbitrarias, D_1 y D_2 además de ser recíprocas son números reales por lo que la solución II.2 representa sucesiones crecientes o decrecientes. Evidentemente esta solución está asociada a los estados localizados en este sistema.

Vamos a proponer ahora el modelo de imperfección que nos interesa resolver y que en la notación actual está representado en la Fig. II.2:

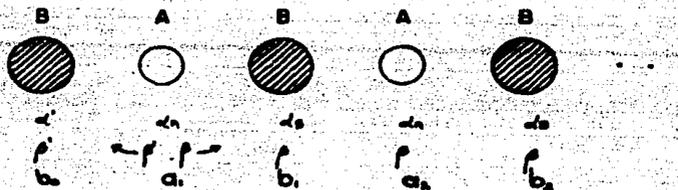


Fig.II.2. Modelo de imperfección general que cambia la integral de Coulomb y de resonancia dado por Davison.

Con este modelo como en el capítulo anterior podemos definir las condiciones de frontera para el cristal semi-infinito las

cuales se escriben como:

$$\begin{aligned} (E - \alpha') b_0 &= \beta' a_1 \\ (E - \alpha) a_1 &= \beta' b_0 + \beta b_1 \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

La condición de localización del estado de superficie hacia la parte interna del cristal introduce una condición de frontera y entonces nosotros tenemos un problema de valores propios. Debemos encontrar todas las soluciones de la pareja de ecuaciones II.1 que satisfagan simultáneamente esta condición de localización o condición de frontera. Claramente esta condición puede ser usada para determinar uno de los coeficientes de la solución para estados localizados ecuación II.2 seleccionando la que es convergente y esto hace que $C_2 = 0^*$. Con esta parte de la solución y siguiendo un artículo reciente⁽²⁰⁾ para vibraciones con un problema análogo construimos la solución la cual vamos a proponer como la solución del problema de valor característico, ésta la podemos escribir como sigue.

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= C_0 & l &= 0 \\ a_l &= C_1 D_l^l & & \\ b_l &= \frac{\beta (D_l + 1)}{(E - \alpha)} a_l & & \end{aligned} \right\} \quad l \geq 1 \quad (\text{II.6})$$

* Llamaremos genéricamente D_1 a la solución que sea convergente hacia el interior del cristal, ya que en una región de energía prohibida es D_1 , y en otra corresponde a D_2 .

Los coeficientes C_0 y C_1 en II.6 estarán determinados al enlazar adecuadamente esta solución en la región de la superficie de la red. Las condiciones de acoplamiento necesarias son las -- condiciones a la frontera II.5. Si nosotros sustituimos la solución propuesta ecuación II.6 en las condiciones de frontera II.5 obtenemos una pareja de ecuaciones homogéneas para los coeficientes C_0 y C_1 que es la siguiente

$$(E - \alpha') C_0 - \rho' C_1 D_1 = 0 \quad (\text{II.7})$$

$$\rho' C_0 - \left[(E - \alpha_n) - \frac{\rho^2 (D_1 + 1)}{(E - \alpha_0)} \right] C_1 D_1 = 0$$

Las ecuaciones II.7 tendrán una solución diferente de la trivial cuando el determinante del sistema sea cero de manera que al expandir este determinante fácilmente vemos que

$$D_1 = -\mu^2 \left(\frac{E - \alpha_0}{E - \alpha'} \right) + X - 1 \quad (\text{II.8})$$

donde μ fue definida anteriormente ecuación I.48. Si sustituimos el valor para D_1 ecuación II.3 en términos de los parámetros del sistema ecuación II.4 en II.8 obtenemos la ecuación que determina la energía de los estados localizados

$$\left\{ 1 - \mu^2 \right\} E^3 + \left\{ - (1 - \mu^2) \alpha_n - (2 - \mu^2) \alpha' + \alpha_0 \mu^2 \right\} E^2 + \left\{ (2 - \mu^2) \alpha_n \alpha' - (\alpha_n + \alpha') \alpha_0 \mu^2 + \alpha'^2 + \rho^2 \mu^4 \right\} E + \left\{ \alpha_n \alpha_0 \alpha' \mu^2 - \alpha_0 \rho^2 \mu^4 - \alpha_n \alpha'^2 \right\} = 0 \quad (\text{II.9})$$

De la ecuación anterior se obtiene la energía del estado localizado en términos de los parámetros del sistema. Con este valor de la energía podemos calcular una relación entre los coeficientes C_0 y C_1 con ayuda de alguna de las ecuaciones II.7. También el valor correspondiente de D , ecuación II.8 y al sustituir todos estos resultados en la ecuación II.6 obtenemos los coeficientes del desarrollo de la función propia del electrón.

Tenemos que hacer notar que esta solución queda indeterminada - hasta una constante, la cual usamos para la normalización de la función propia. Con lo anterior el problema que nos propusimos queda totalmente resuelto en una forma muy sencilla. Ahora analizaremos cada uno de los modelos de imperfección en detalle para comparar los resultados obtenidos con los expuestos en el capítulo anterior.

2.1.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α' en el átomo de la orilla.

Este modelo de superficie puede recuperarse fácilmente del modelo de imperfección general quitando la variación de la integral de resonancia entre los átomos de la orilla en la ecuación de valores propios. Esto es, haciendo la simplificación $\beta' = \beta \cdot \frac{d_0}{d_1}$ en la ecuación II.9 queda la siguiente expresión para la energía

$$\left\{ -\alpha' + \alpha_0 \right\} E^2 + \left\{ \alpha_0 \alpha' - (\alpha_0 + \alpha') \alpha_0 + \alpha'^2 + \beta^2 \right\} E + \left\{ \alpha_0 \alpha_0 \alpha' - \alpha_0 \beta^2 - \alpha_0 \alpha'^2 \right\} = 0 \quad (\text{II.10})$$

En el modelo de imperfección en que se varía simultáneamente α' y β' en los átomos de la orilla, Davison consideró un átomo B en la superficie, pero en el modelo de imperfección α' consideró que un átomo A está en la superficie, por esta razón vamos a cambiar α_0 por α_0 en la ecuación anterior con el propósito de comparar fácilmente con el modelo de Davison para α' .

$$\left\{ \alpha_0 - \alpha' \right\} E^2 + \left\{ \alpha_0 \alpha' - (\alpha_0 + \alpha') \alpha_0 + \alpha'^2 + \beta^2 \right\} E + \left\{ \alpha_0 \alpha_0 \alpha' - \alpha_0 \beta^2 - \alpha_0 \alpha'^2 \right\} = 0 \quad (\text{II.11})$$

Vamos a mostrar que la ec. II.11 es la misma que obtuvieron los autores de quienes expusimos sus trabajos en el capítulo I. Recordando las definiciones de Z_1 y Z_2 dados por Davison y escribiendo la ecuación de valores propios en términos de estas variables, tenemos

$$\left\{ \frac{z_2}{\rho} \right\} E^2 - \left\{ z_1 z_2 + 2 \alpha_0 \frac{z_2}{\rho} + z_2^2 + 1 \right\} E + \left\{ \alpha_0 z_2^2 + z_1 z_2 \alpha_0 + \alpha_0^2 \frac{z_2}{\rho} + \alpha_0 \right\} = 0$$

Resolviendo para E y simplificando términos llegamos a la siguiente ecuación

$$E = \alpha_0 + \frac{\rho}{2z_2} \left\{ (z_2^2 + z_1 z_2 + 1) \pm \sqrt{(z_2^2 + z_1 z_2 - 1)^2 + 4z_2^2} \right\}$$

que es idéntica a la que encontró Andrade⁽¹⁴⁾ en el método de la onda reflejada (ecuaciones I.38 y I.39), donde el signo más y menos corresponde a los estados externos e internos respectivamente.

Solo falta encontrar la equivalencia de esta ecuación con la de Davison y aunque él no tiene una expresión para la energía en términos de los parámetros del cristal se verá que puede hallarse por medio de su dependencia con θ . Recordemos que una de las expresiones para la energía encontrada por Davison ecuación I.13 del capítulo anterior es

$$E = \frac{1}{\lambda} (\alpha + \alpha_0) + \rho \left[\frac{z_1}{2} + z_2 \frac{\sin N\theta}{\sin(N+1)\theta} \cos \theta \right]$$

Haciendo $\theta = \frac{\pi}{2} + i\mu$ y tomando el límite cuando $N \rightarrow \infty$, que es equivalente a hacer el cristal semi-infinito, obtenemos que

$$\frac{\sin N\theta}{\sin(N+1)\theta} \cos \theta = \frac{1 + e^{-2\mu}}{2}$$

De la ecuación I.20 puede obtenerse $e^{2\mu}$ resolviéndola como --

$$e^{i\eta} = \frac{1}{2} \left[z_2^2 + z_1 z_2 - 1 \pm \sqrt{(z_2^2 + z_1 z_2 - 1)^2 + 4z_2^2} \right]$$

Sustituyendo estas dos últimas expresiones en I.13, y escribiendo en términos de z_1 y z_2 llegamos a la relación deseada:

$$E = \alpha_0 + \frac{\rho}{z_1 z_2} \left[(z_2^2 + z_1 z_2 + 1) \pm \sqrt{(z_2^2 + z_1 z_2 - 1)^2 + 4z_2^2} \right]$$

que es la ecuación para la energía encontrada antes en el método de la onda reflejada y en la página anterior se demostró su equivalencia con la ecuación II.11 hallada por el método de las ecuaciones de diferencia.

Recapitulando esta sección se concluye que la ecuación para la energía en el modelo de imperfección que cambia la integral de Coulomb en el átomo de la superficie, encontrada por el método de las ecuaciones de diferencia es idéntica a la dada por Davison como función de θ y por L. Andrade en el método de la onda reflejada. Entonces el método de las ecuaciones de diferencia es adecuado para resolver este tipo de problemas y reproducir los resultados encontrados por otros autores, en forma analítica y más sencilla.

Ahora se va a mostrar que las condiciones de existencia de los estados localizados dadas para este modelo de imperfección son equivalentes en todos los métodos. Primero, en el método de las ecuaciones de diferencia dividimos en tres las regiones en donde pueden existir estados localizados, seguiremos llamando estados externos a los que tienen energías fuera de las bandas permitidas de energía y estados internos a los que

las tienen dentro de la brecha prohibida. Entonces para encontrar el límite en el cual empiezan a existir estados de superficie por encima de las dos bandas permitidas se pide que la energía asociada a este estado sea mayor o igual que el valor de la energía de la orilla externa de la banda de conducción, que denominaremos en adelante E_1 . Esta condición puede escribirse como

$$E = E_1$$

donde E es una solución de la ecuación de valores propios II.11. E_1 es función solamente de los parámetros que definen al cristal como se ve enseguida

$$E_1 = \frac{1}{2} \left[(d_n + d_s) + \sqrt{(d_n - d_s)^2 + 16 \rho^2} \right] \quad (\text{II.12})$$

y resulta de sustituir $\theta = 0$ en la ecuación I.11.

Si escribimos E_1 en términos del parámetro Z_1 queda como

$$E_1 = \frac{1}{2} \left[(d_n + d_s) + \rho \sqrt{Z_1^2 + 16} \right]$$

la cual sustituimos en la ecuación de valores propios II.11. - Haciendo el algebra correspondiente para simplificar la expresión resultante obtenemos que

$$Z_1 = \frac{-2(Z_2^2 - 1)}{Z_2}$$

de donde se encuentra la condición de existencia del estado de superficie buscado;

$$2\kappa_1^2 + \kappa_1 \kappa_2 = 2 \quad (\text{II.13})$$

Para encontrar la condición de existencia del otro estado externo, ahora por debajo de las dos bandas permitidas de energía, se procede de manera análoga pidiendo que el valor de la energía de este estado sea menor o igual que la energía correspondiente a la orilla externa de la banda de valencia que se denominará E_2 y que corresponde a la segunda solución de la energía para $\theta = 0$ en la ecuación I.11:

$$E_2 = \frac{1}{2} \left[(d_n + d_s) - \sqrt{(d_n - d_s)^2 + 16\rho^2} \right] \quad (\text{II.14})$$

Esta condición puede ser escrita en la siguiente forma:

$$E = E_2$$

donde E está dada por la ecuación de valores propios II.11.

Sustituyendo E_2 en esta ecuación se obtiene otra vez la condición anterior II.13, con la cual vemos que ambas condiciones de existencia para los estados externos pueden expresarse con una sola relación. Si comparamos esta ecuación con la que dió Davison ecuación I.25 y con Andrade ecuación I.37 se puede comprobar que son exactamente las mismas, solo que en nuestro método hemos encontrado el límite de la condición de existencia.

Aún cuando la forma analítica de la condición de existencia en-

contrada es clara y sencilla, nosotros daremos ésta en términos de los parámetros del cristal explícitamente, resolviendo para α' que es el parámetro que caracteriza la imperfección en la superficie

$$\alpha' = \frac{1}{4} \left[3\alpha_n + \alpha_0 \pm \sqrt{(\alpha_n - \alpha_0)^2 + 16\rho^2} \right] \quad (\text{II.15})$$

y aún más compacto en términos de E_1 y E_2 que son valores constantes una vez que se ha definido el cristal:

$$\alpha'_{1,2} = \frac{E_{1,2} + \alpha_0}{\lambda} \quad (\text{II.16})$$

La primera expresión es para encontrar el límite en el que aparecen los estados localizados externos por arriba de las dos bandas permitidas de energía y la segunda condición para hallar un estado externo por debajo de ellas.

La tercera región en donde pueden existir estados localizados es dentro de la brecha prohibida de energía y para obtener la condición de su aparición vamos a pedir que la energía asociada al estado sea

$$E = \alpha_n \quad \text{ó} \quad E = \alpha_0$$

Se sabe que α_n y α_0 son los valores de la energía correspondientes a las orillas internas de las bandas de energía, entonces sustituyendo en la ecuación II.11 estos valores encontramos que

$$(\alpha' - \alpha_n)^2 (\alpha_n - \alpha_0) = 0 \quad (\text{II.17})$$

como $\alpha_n < \alpha_0$ por ser cristal diatómico entonces $\alpha' = \alpha_n$. Este es el límite para la condición de existencia de los estados localizados internos.

Davison en la ecuación I.28 y Andrade en la I.40 expresan su condición de existencia para los estados internos que es igual a

$$2, \alpha_n < 0$$

y sustituyendo en términos de los parámetros del cristal obtenemos

$$(\alpha_n - \alpha_0)(\alpha' - \alpha_n) < 0$$

de esta desigualdad se encuentran dos posibilidades

$$\begin{array}{lll} \text{si} & \alpha_n > \alpha_0 & \Rightarrow \alpha' < \alpha_n \\ \text{si} & \alpha_n < \alpha_0 & \Rightarrow \alpha' > \alpha_n \end{array}$$

Con ayuda de otras consideraciones algebraicas y numéricas recopilamos toda la información sobre la existencia de los estados localizados y la expresamos en las gráficas Figs. II.3 y II.4 - para los casos $\alpha_n > \alpha_0$ y $\alpha_n < \alpha_0$ respectivamente. De las gráficas se ve que hay valores de los parámetros en los que no existen estados localizados y para otros valores existen 1 o 2.

Solo falta para terminar el análisis de este problema, dar las funciones propias del electrón, las cuales ya pueden ser en este momento calculadas.

Los coeficientes del desarrollo están dados por las ecuaciones

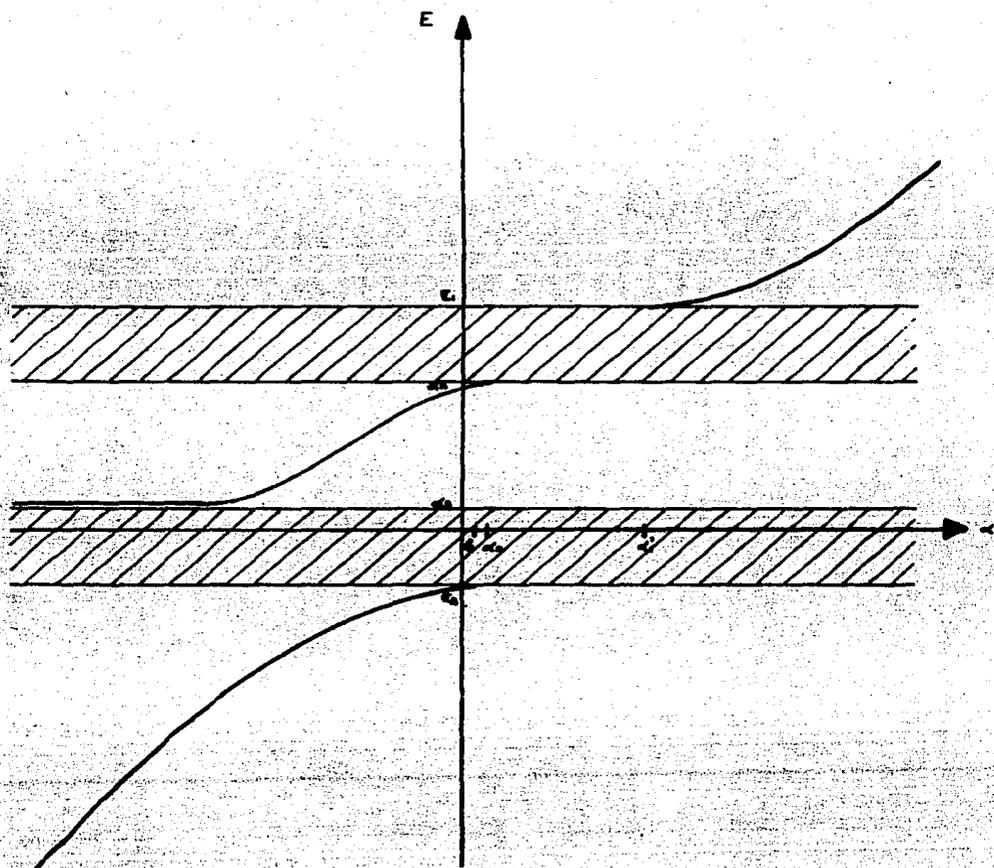


Fig. II.3 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb con un átomo A en la orilla.
Caso $\alpha_a > \alpha_s$.

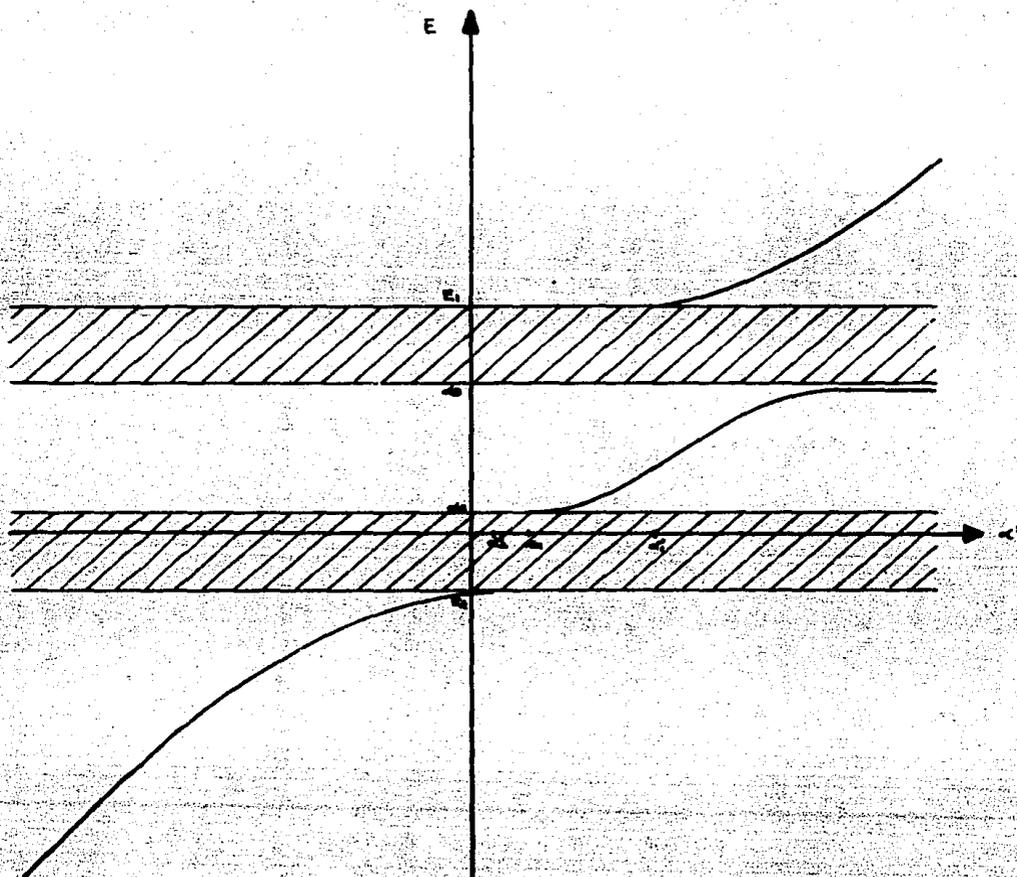


Fig. II.4 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb con un átomo A en la orilla.

Caso $\epsilon_1 < \epsilon_2$.

II.6 y son función de D , la cual por medio de la ecuación II.8 está relacionada con la energía. Entonces en la ecuación de valores propios II.11 se encuentra el valor de la energía, con ella X , D , y por último los coeficientes de la función propia.

Los resultados encontrados, usando el método de las ecuaciones de diferencia para resolver el modelo de imperfección variando la integral de Coulomb en el átomo de la orilla, son idénticos a los dados por Davison y por Andrade quienes anteriormente resolvieron este problema. La ecuación de la energía es la misma en los tres casos, también las condiciones de existencia de los estados localizados y el número posible de ellos que es 0, 1 ó 2.

2.1.3. Modelo de superficie que varía la integral de resonancia ρ' entre los dos átomos finales.

Para encontrar la ecuación de valores propios en la energía de los estados localizados se hace la simplificación $\alpha' = \alpha_0$ en la ecuación II.9 y así se toma en cuenta sólo la variación de la integral de resonancia entre los átomos de la orilla que es la que nos interesa analizar aquí. La ecuación II.9 se transforma en la siguiente:

$$\left\{1 - \mu^2\right\} E^2 + \left\{- (1 - \mu^2) \alpha_n - (2 - \mu^2) \alpha_0 + \alpha_0 \mu^2\right\} E + \left\{(2 - \mu^2) \alpha_n \alpha_0 - (\alpha_n + \alpha_0) \alpha_0 \mu^2 + \alpha_0^2 + \rho^2 \mu^4\right\} E + \left\{\alpha_n \alpha_0^2 \mu^2 - \alpha_0 \rho^2 \mu^4 - \alpha_n \alpha_0^2\right\} = 0$$

Como α_0 es raíz del polinomio, éste puede reducirse a una ecuación de segundo grado como se ve enseguida:

$$\left\{1 - \mu^2\right\} E^2 + \left\{- (1 - \mu^2) (\alpha_n + \alpha_0)\right\} E + \left\{(1 - \mu^2) \alpha_n \alpha_0 + \rho^2 \mu^4\right\} = 0$$

Dividiendo entre $(1 - \mu^2)$ y resolviendo la cuadrática obtenemos la expresión para la energía de los estados localizados:

$$E = \frac{(\alpha_n + \alpha_0)}{2} \pm \sqrt{\frac{(\alpha_n - \alpha_0)^2}{4} + \frac{\rho^2 \mu^4}{(\mu^2 - 1)}} \quad (\text{II.18})$$

misma que encontró Davison ecuación I.56.

Las condiciones de existencia de los estados localizados se van a deducir buscando su aparición al tocar las orillas de las bandas como se hizo en el modelo anterior. Los estados externos - deben tocar las dos orillas externas de las bandas permitidas y empezamos pidiendo que:

$$E = E_1 \quad \text{y} \quad E = E_2$$

donde E está dada por II.18. Sustituyendo el valor de E_1 y enseguida de E_2 reducimos la expresión que nos conduce en ambos casos al mismo límite:

$$\begin{aligned} \mu^2 &= 2 \\ \rho_{1,2} &= \sqrt{2} \rho \end{aligned} \quad \text{(II.19)}$$

Este límite también es el encontrado por Davison ecuación I.57 del capítulo anterior. Aplicando un razonamiento análogo para los estados internos se llega a la conclusión de que no existen para este modelo de imperfección, misma conclusión a la que llegó Davison. Presentamos en la Fig.II.5 la gráfica de la energía de los estados de superficie como función de la integral de resonancia entre los dos átomos de la orilla. Como puede verse hay una región en que no existen estados localizados y otra en que existen dos externos. Estos últimos aparecen simultáneamente y son simétricos con respecto al centro de la brecha prohibida de energía y al eje de las energías.

Si se repasan las conclusiones de Davison obtenidas para éste modelo de imperfección podrá encontrarse la primera discre

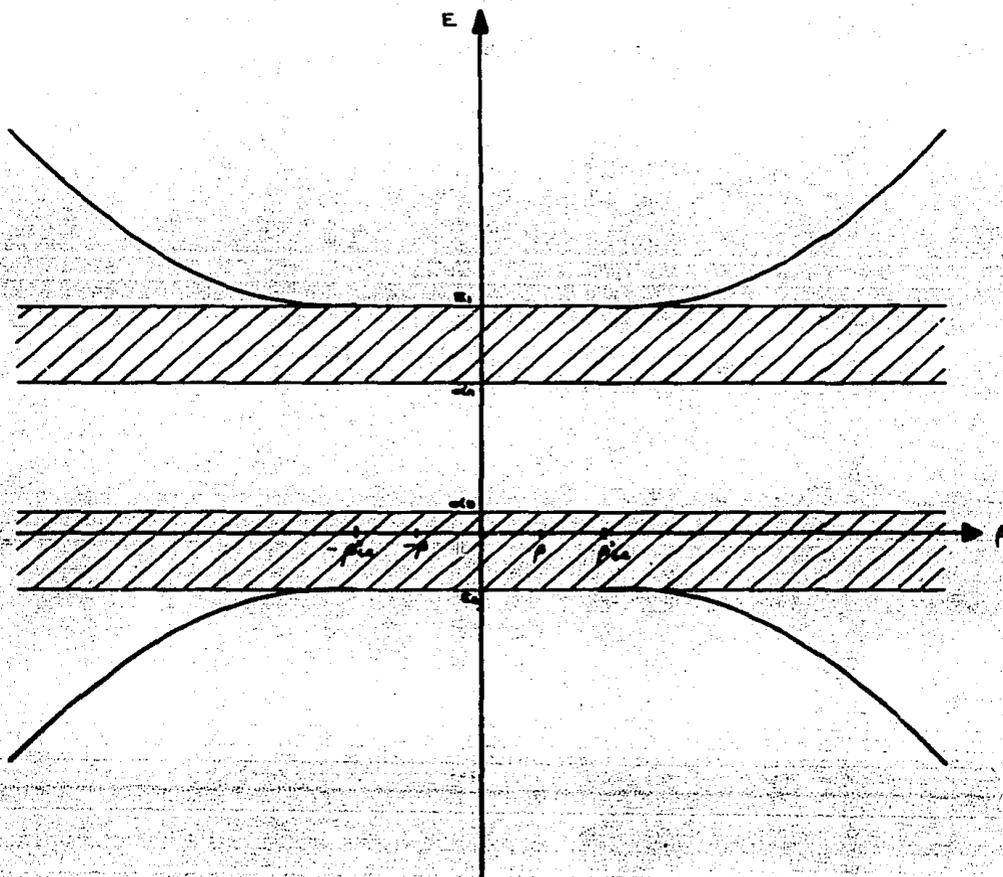


Fig. II.5 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de resonancia entre los dos átomos finales. Esta gráfica es igual si cambiamos el valor de α_0 por el de $-\alpha_0$.

pancia, ya que él dice que pueden existir 0, 1 ó 2 estados de superficie. Es claro de nuestro análisis que hay un sólo valor μ' en el que aparecen estados externos por arriba y por debajo de las dos bandas permitidas de energía, comprobando con ello que ambos estados externos aparecen simultáneamente. Por lo tanto no existe región alguna en que se tenga un solo estado. Para calcular los coeficientes de la función propia se procede siempre de igual forma, solo que en cada caso la energía es obtenida de la ecuación de valores propios correspondiente al modelo de imperfección que se estudia.

Podemos resumir los resultados obtenidos de la siguiente forma:

La ecuación de valores propios para la energía encontrada usando el método de las ecuaciones de diferencia y las condiciones de existencia de los estados localizados son iguales a las obtenidas por Davison. El número de estados localizados que reporta Davison es 0, 1 ó 2. Hay que excluir el caso de 1, ya que no existe ninguna región en la cual aparezca un estado de superficie. Coincidimos con Davison en que este modelo de imperfección variando la integral de resonancia entre los dos átomos de la orilla no produce estados internos sino solo estados externos que como ya mencionamos antes aparecen simultáneamente y tienen simetría tanto con el eje de la energía como con el centro de la brecha prohibida. Nótese que en el modelo de imperfección en que se varía sólo la integral de Coulomb en el átomo de la orilla, los estados localizados dependen de qué --

tipo de átomo esté en la superficie, es decir, tienen diferentes energías para el caso en que sea un átomo A o un átomo B. Ahora en el modelo de imperfección en que variamos sólo la integral de resonancia entre los dos átomos finales, tenemos que los valores de la energía de los estados localizados son iguales si cambiamos el átomo A de la orilla por uno del tipo B. Esto puede verse en la ecuación de valores propios II.18 al no alterarse cuando se intercambia α_n por α_s .

2.1.4. Modelo de superficie variando simultáneamente α' y β' .

Para este caso la ecuación de valores propios para la energía ya ha sido calculada

$$\left\{ 1 - \mu^2 \right\} E^3 + \left\{ - (1 - \mu^2) \alpha_n - (2 - \mu^2) \alpha' + \alpha_0 \mu^2 \right\} E^2 + \left\{ (2 - \mu^2) \alpha_n \alpha' - (\alpha_n + \alpha') \alpha_0 \mu^2 + \alpha'^2 + \beta^2 \mu^2 \right\} E + \left\{ \alpha_n \alpha_0 \alpha' \mu^2 - \alpha_0 \beta^2 \mu^4 - \alpha_n \alpha'^2 \right\} = 0 \quad (\text{II.9})$$

Podemos empezar a hacer las comparaciones pertinentes. Hemos visto en el primer capítulo que Davison al resolver este problema encuentra la ecuación de la energía en términos del parámetro μ y al mandarlo al plano complejo obtiene una ecuación en términos de μ . Para comparar su ecuación con la nuestra hay que resolver analíticamente primero la que está en términos de μ , una ecuación de sexto grado que puede reducirse a una cúbica, para después sustituir la solución en la expresión de la energía. Nosotros por razones de facilidad hemos hecho la comparación en forma numérica, es decir dando valores arbitrarios

a los parámetros que definen el cristal y la deformación en la superficie y encontramos que el valor de la energía en ambos métodos es idéntico.

Para comparar con Bose y Yuan tomamos su ecuación de valores propios en la energía I.92, con sus respectivas definiciones I.93, como sigue:

$$(1-\mu^2)E_e^3 + \left[(1-\mu^2)\Delta + (2-\mu^2)\Delta' \right] E_e^2 + \left[(2-\mu^2)\Delta\Delta' + \Delta'^2 + \mu^2\rho'^2 \right] E_e + \Delta^2\Delta = 0 \quad (\text{I.92})$$

$$\text{donde } E_e = (E - \alpha_0), \quad \Delta = (\alpha_0 - \alpha_0'), \quad \Delta' = (\alpha_0 - \alpha_1')$$

$$\text{Y } \mu = \frac{\beta'}{\rho} \quad (\text{I.93})$$

Sustituyendo estas últimas en la ecuación para la energía E_e , obtenemos una cúbica en E , como se ve enseguida:

$$\left[1 - \mu^2 \right] (E^3 - 3E^2\alpha_0 + 3E\alpha_0^2 - \alpha_0^3) + \left[(1-\mu^2)(\alpha_0 - \alpha_0') + (2-\mu^2)(\alpha_0 - \alpha_1') \right] (E^2 - 2E\alpha_0 + \alpha_0^2) + \left[(2-\mu^2)(\alpha_0 - \alpha_0')(\alpha_0 - \alpha_1') + (\alpha_0 - \alpha_1')^2 + \mu^2\rho'^2 \right] (E - \alpha_0) + (\alpha_0 - \alpha_1')(\alpha_0 - \alpha_0') = 0$$

rearrreglando términos y simplificándola llegamos a la ecuación deseada:

$$\left\{ 1 - \mu^2 \right\} E^3 + \left\{ - (1 - \mu^2)\alpha_0 - (2 - \mu^2)\alpha_1' + \alpha_0\mu^2 \right\} E^2 + \left\{ - (\alpha_0 + \alpha_1')\alpha_0\mu^2 + (2 - \mu^2)\alpha_0\alpha_1' + \alpha_1'^2 + \rho'^2\mu^2 \right\} E + \left\{ \alpha_0\alpha_0\alpha_1'\mu^2 - \alpha_0\rho'^2\mu^2 - \alpha_0\alpha_1'^2 \right\} = 0 \quad (\text{II.20})$$

Tomando en consideración que Bose y Yuan en su modelo de imperfección tienen un átomo A en la orilla y Davison uno del tipo B, en la ecuación de valores propios hay que intercambiar α_0 por α_1 . Si además notamos que $\rho^{2n} \mu^{2n} = \rho^{2n} \frac{\rho^{2n} \mu^{2n}}{\rho^{2n}} = \rho^{2n} \mu^{2n}$ entonces la ecuación dada por Bose y Yuan es idéntica a la que obtuvimos nosotros utilizando el método de las ecuaciones de diferencia -- (ecuación II.9).

Vamos ahora a obtener las condiciones de existencia para los estados localizados externos, siguiendo las mismas consideraciones que en los modelos anteriores encontramos los límites en los cuales aparecen, que son los siguientes:

$$\mu^2 = \alpha \left[1 + \frac{(\alpha_0 - \alpha_1)}{(E_{1,2} - \alpha_0)} \right] \quad (\text{II.21})$$

y pueden ser expresadas en términos de la integral de Coulomb α' o de la integral de resonancia ρ' de los átomos de la orilla

$$\alpha_{1,2} = \alpha_0 - \left(\frac{\mu^2 - 1}{2} \right) (E_{1,2} - \alpha_0) \quad (\text{II.21a})$$

$$\rho'_{1,2} = \sqrt{\alpha} \rho \left[1 + \frac{(\alpha_0 - \alpha_1)}{(E_{1,2} - \alpha_0)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.21b})$$

Si se sustituye el valor de E_1 se encuentra la condición para que aparezcan los estados de superficie por encima de las dos bandas permitidas de energía y si sustituimos el valor E_2 , la

condición para que aparezcan por debajo de éstas. En seguida se mostrará que esta condición de existencia es igual a la propuesta por Davison, la cual es:

$$a(1+r)^2 > z_3(z_1 + a) \quad (I.80)$$

por comodidad se hace el cambio, de $\mu^2 = \mu_1$ y se substituyen los valores de r (ecuación I.70) y a (ecuación I.75) quedando una ecuación cuadrática en μ_1 :

$$\mu_1^2 - \left(4 - \frac{E_1 E_2}{2}\right) \mu_1 + 4 - z_3^2 - z_1 z_3 > 0$$

cuya solución es la siguiente:

$$\mu_1 > \frac{1}{2} \left\{ 4 - \frac{E_1 E_2}{2} \pm z_3 \sqrt{\frac{E_1^2}{4} + 4} \right\}$$

$$\mu_1 > \frac{1}{2} \left\{ 4 - \frac{E_1 E_2}{2} + z_3 \left[\frac{E_{1,2} - \frac{1}{2}(d_0 + d_1)}{\rho} \right] \right\}$$

$$\mu_1 > 2 + \frac{(d_0 - d_1)(E_{1,2} - d_0)}{2\rho^2}$$

y usando la relación

$$(E_{1,2} - d_0)(E_{1,2} - d_0) = 4\rho^2$$

$$\mu_1 > 2 + \frac{2(\alpha_0 - \alpha')}{(E_{1,2} - \alpha_0)}$$

$$\mu^2 > 2 \left[1 + \frac{(\alpha_0 - \alpha')}{(E_{1,2} - \alpha_0)} \right] \quad (\text{II.22})$$

el límite de esta igualdad es II.21 encontrada por medio del método de las ecuaciones de diferencia.

Para obtener la condición de existencia de los estados localizados internos analizamos los dos casos en que se pueden tocar las bandas internas y se llega a la siguiente expresión:

$$(\alpha_0 - \alpha')^2 (\alpha_0 - \alpha_0) = 0 \quad (\text{II.23})$$

siendo la misma que para el modelo de imperfección variando la integral de Coulomb α' . Recordemos que en ese modelo Davison utilizó una cadena lineal con un átomo A en la orilla por lo que tiene que intercambiarse α_0 por α_0 para recuperar la relación II.17. Entonces el límite en que aparecen los estados internos es α_0 para el modelo que varía simultáneamente α' y ρ' . Davison propone la siguiente condición de existencia para los estados localizados internos, ecuación

$$z_3 (z_2 - \alpha) < 0 \quad (\text{I.85})$$

que simplificando la llevamos a:

$$\frac{(\alpha_0 - \alpha_0)}{\rho} \frac{(\alpha_0 - \alpha')}{\rho} \mu^2 < 0$$

esta desigualdad puede satisfacerse en dos casos:

$$\text{Si } \alpha_n > \alpha_n \quad \Rightarrow \quad \alpha' > \alpha_n$$

$$\text{Si } \alpha_n < \alpha_n \quad \Rightarrow \quad \alpha' < \alpha_n$$

Si intercambiamos α_n por α_n vemos que es la misma condición que en el modelo que varía la integral de Coulomb α' en el átomo de la orilla. Esto quiere decir que la existencia de los estados localizados internos sólo está gobernada por la variación de la integral de Coulomb, comprobando lo dicho antes con respecto a que el cambio en la integral de resonancia en los átomos de la orilla no introduce estados internos en los modelos de imperfección de Davison.

Las condiciones de existencia dan resultados iguales en el método de las ecuaciones de diferencia y en el método de Davison. Con Bose y Yuan no compararemos dado que sus condiciones de existencia no están en forma explícita o sea en términos de los parámetros del cristal y de las imperfecciones.

En el capítulo I hicimos notar, cuando expusimos los trabajos que resuelven el modelo de imperfección variando α' y β' , las diferencias en los resultados encontrados por sus autores. Davison reportó que podían haber hasta 4 estados localizados y Bose y Yuan hasta 3. En las páginas anteriores se ha mostrado que numéricamente con Davison y algebraicamente con Bose y Yuan, la ecuación de valores propios para la energía encontrada por el método de las ecuaciones de diferencia es igual a la de ellos. Entonces teniendo ecuaciones equivalentes han llegado a conclu-

siones diferentes. Para tratar de aclarar estas discrepancias presentamos las gráficas Figs. II.6 y II.7 en las cuales hemos reunido la información sobre la existencia de los estados localizados. En ellas se nota que el número posible es 0, 1, 2 ó 3 dependiendo del valor de los parámetros. Para Bose y Yuan y para nosotros que encontramos una ecuación cúbica para la energía en términos de los parámetros del cristal, la deducción del número máximo de estados localizados es obvia, pero no para Davison que trata por separado estados internos y externos con ecuaciones diferentes. Entonces él tiene 3 raíces posibles para cada tipo de estado localizado con lo cual se introducen soluciones espurias, o sea aquellas soluciones falsas con las que no se confirman las condiciones de frontera.

Hemos resuelto este problema por los dos métodos, primero por el de Davison en donde aparecen realmente muchos más niveles de energía, pero al imponer las restricciones de estado localizado y pedir que cumplan las condiciones de frontera se descartan varios de ellos quedando sólo los que aparecen en las gráficas correspondientes y que son idénticos a los encontrados por el segundo método, el de las ecuaciones de diferencia. Es por esto que creemos que Davison ha dado sus conclusiones sin haber comprobado que todas las soluciones cumplieran ambas condiciones de frontera.

Vamos a resumir los resultados obtenidos en esta sección de la siguiente forma. En el modelo de imperfección variando α' y ρ' propuesto por Davison pueden existir 0, 1, 2 ó 3 estados

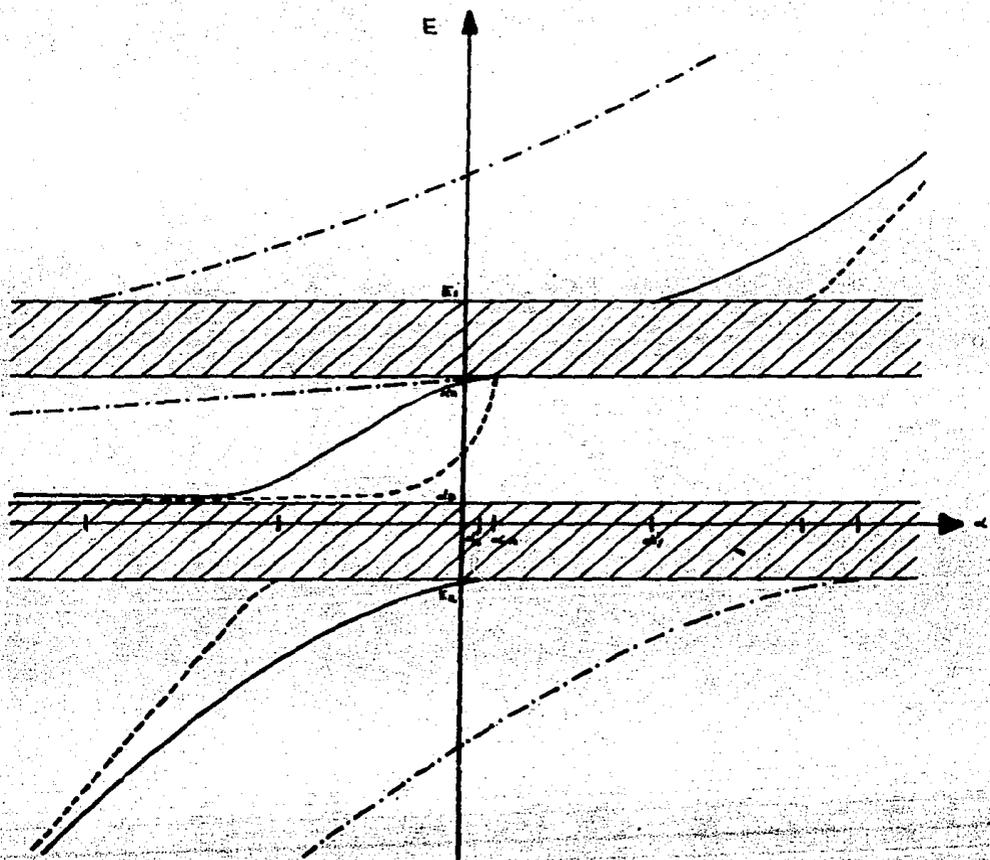


Fig. II.6 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb con un átomo A en la orilla para varios valores de β' positivos. Caso $\alpha_1 > \alpha_2$.

————— $\beta' = \beta$
 - - - - - $\beta' < \beta$
 - · - · - $\beta' > \beta$

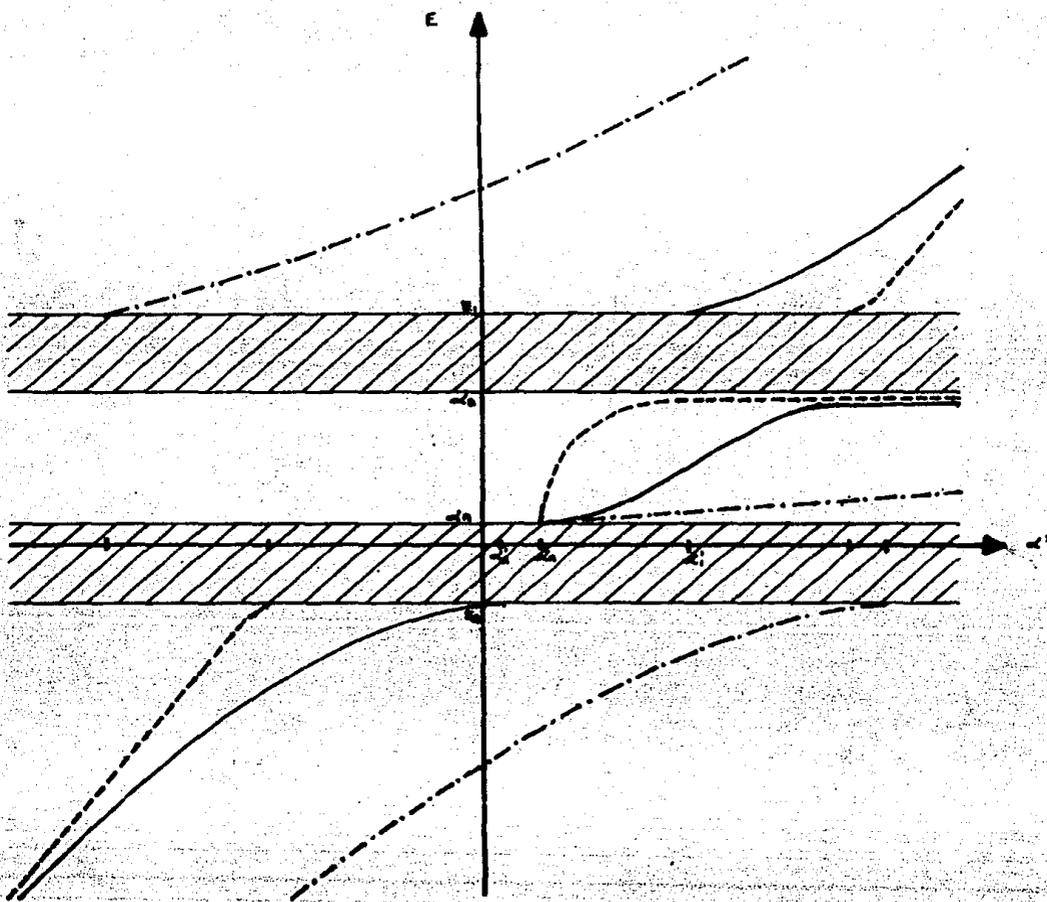


Fig. II.7 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb con un átomo A en la orilla para varios valores de β positivos. Caso $\alpha_4 < \alpha_3$.

————— $\beta = \beta_0$
 - - - - - $\beta < \beta_0$
 - · - · - $\beta > \beta_0$

localizados, dependiendo del valor de los parámetros que caracterizan la alteración de ambas energías en los átomos de la superficie. Con respecto a las comparaciones hechas con los autores que resolvieron este problema anteriormente tenemos lo siguiente:

La ecuación de valores propios de Davison fue comparada numéricamente con la nuestra encontrada por el método de las ecuaciones de diferencia y para valores arbitrarios de los parámetros da los mismos niveles de energía. Con Bose y Yuan la comparación fue analítica dando iguales tanto la ecuación para la energía como los resultados.

Las condiciones de existencia sólo se compararon con Davison y conducen a los mismos resultados. Bose y Yuan no las tienen explícitamente por lo que no se compararon con ellos.

El número de estados de superficie que reporta Davison es incorrecto y el que reportaron Bose y Yuan es correcto.

El valor de la integral de Coulomb del tipo de átomo que se encuentra en la orilla, α si es un átomo A o α' si es uno B, es el límite para la existencia de los estados internos. Como se ve en las gráficas de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb α' del átomo de la orilla, en el punto $\alpha' = \alpha$ aparece el estado de superficie interno y para valores mayores o menores de α' (dependiendo si $\alpha < \alpha_0$ ó $\alpha > \alpha_0$) siempre existirá este estado con energías que tienden a α_0 . En ambos casos en el punto $\alpha' = \alpha$ la energía vale α_0 .

Los niveles de energía en este modelo dependen de qué tipo de átomo se encuentra en la orilla. Al cambiar un tipo de átomo por el otro, los valores de la energía en los estados externos se alteran levemente y su existencia tiene el mismo comportamiento, pero en los estados internos la diferencia es notable porque cambia la región de su existencia.

Con respecto a la última conclusión hecha por Davison en la sección 2.3 del capítulo I y que dejamos pendiente para discutir ahora, diremos que al ver las gráficas de las figuras II.6 y II.7 queda demostrado que la posición de los niveles de energía depende tanto de la variación de la integral de Coulomb como de la de resonancia, ya que si las posiciones en los niveles de energía de los estados internos fueran insensibles al variar la integral de resonancia, como propone Davison, se tendría la misma línea para los diferentes valores de ρ' en las gráficas anteriores y esto no ocurre, con lo cual concluimos que la variación en la integral de resonancia no introduce estados internos pero sí modifica su energía en el caso de que existan.

La gráfica de la energía de los estados localizados internos al variar la integral de Coulomb ϵ' sólo cambia de forma para diferentes ρ' pero esta misma gráfica en los estados externos además de cambiar su forma da límites de aparición distintos.

3. Modelo de cristal diatómico iónico de Levine y Davison.

3.1 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb ϵ' en el átomo de la orilla.

3.1.1 Método de solución y problema de valores propios.

En el modelo de cristal que propusieron Levine y Davison (véase sección 3 del capítulo I) con el objeto de estudiar los cristales iónicos, la integral de resonancia ρ alterna su signo a lo largo de la red lineal de átomos como se esquematiza en la Fig.II.8:

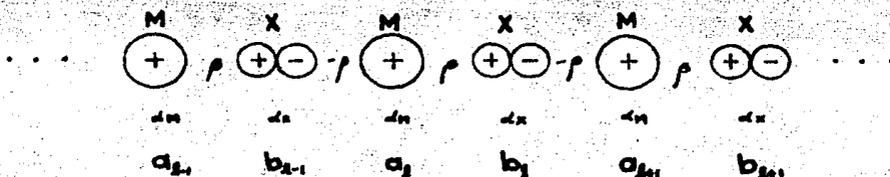


Fig.II.8. Modelo de cristal diatómico iónico infinito en la notación usada por el método de las ecuaciones de diferencia

Tomando en cuenta esta diferencia, las relaciones para los coeficientes de la función propia en el cristal infinito tienen la siguiente forma, escritos en la notación utilizada en el método de las ecuaciones de diferencia

$$\begin{aligned} (E - \epsilon_M) a_n - \rho b_n + \rho b_{2n-1} &= 0 \\ (E - \epsilon_X) b_n - \rho a_n + \rho a_{2n} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

donde α_M y α_X son las integrales de Coulomb de los átomos metálicos (M) y iónicos (X) respectivamente, c_1 los coeficientes del desarrollo de la función propia para los átomos M y b_1 los coeficientes para los átomos X.

Usando el método de las ecuaciones de diferencia se puede obtener por medio del método de operadores la solución general para las ecuaciones de diferencia finita acopladas II.24⁽²¹⁾. Aquí usaremos la solución asociada a los estados localizados la cual vamos a escribir como

$$a_1 = C_1 D_1^l + C_2 D_2^l \quad (\text{II. 25})$$

$$b_1 = \frac{-\beta (D_1 - 1) C_1 D_1^l}{(E - \alpha_X)} - \frac{\beta (D_2 - 1) C_2 D_2^l}{(E - \alpha_X)}$$

en donde

$$D_{1,2} = \frac{(2-X) \pm \sqrt{(X-2)^2 - 4}}{2} \quad (\text{II. 26})$$

$$X = \frac{(E - \alpha_M)(E - \alpha_X)}{\beta^2} \quad (\text{II. 27})$$

Para obtener los estados de superficie en un cristal iónico Levine y Davison proponen el modelo de imperfección que se muestra en la Fig.II.9. Este consiste en un cristal unidimensional semi-infinito en el cual se varía la integral de Coulomb en el átomo de la orilla,

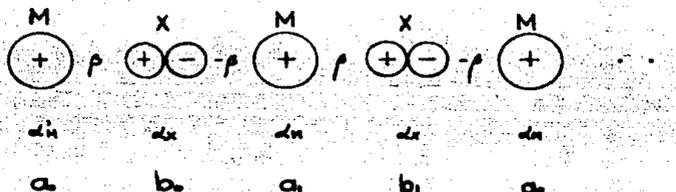


Fig. II.9. Modelo de imperfección que varía la integral de Coulomb en el átomo de la orilla para estudiar los estados de superficie en -- cristales iónicos.

La condición de frontera que determina el problema como problema de valores propios se expresa como sigue:

$$(E - \epsilon_n) a_n - p b_n = 0 \quad (\text{II.28})$$

Para que la solución represente adecuadamente el comportamiento de estado localizado se elige la parte de ella que se haga convergente hacia el interior del cristal, la que llamaremos siempre D_1 y la otra parte la eliminamos haciendo $C_2 = 0$. Entonces la solución que se propone para este problema será la siguiente:

$$a_1 = c D_1^{\frac{1}{2}}$$

(II.29)

$$b_1 = -\frac{\rho (D_1 - 1)}{(K - \alpha x)} a_1$$

Sustituyendo la solución en la condición de frontera II.28 junto con el valor de D_1 (usando II.26 y II.27), se obtiene la ecuación de valores propios para la energía de los estados de superficie

$$(E - \alpha x)(E - \alpha_1^2)(\alpha_1^2 - \alpha x) - \rho^2 (E - \alpha x) = 0 \quad (\text{II.30})$$

la cual también se puede escribir como

$$\{\alpha x - \alpha_1^2\} E^2 + \{\alpha x \alpha_1^2 - (\alpha x + \alpha_1^2) \alpha x + \alpha_1^4 + \rho^2\} E + \{\alpha_1^2 \alpha x \alpha_1^2 - \alpha x \rho^2 - \alpha_1^2 \alpha_1^4\} = 0 \quad (\text{II.31})$$

Para hacer las comparaciones con los autores que resolvieron este problema se va a dividir el estudio de los estados de superficie en dos partes como lo hicieron Levine y Davison, primero con un átomo M en la orilla del cristal que es el caso que acabamos de plantear y después se hará con uno del tipo X, aunque nosotros vamos a mostrar al final que es un sólo problema.

a) Estados de Superficie con un átomo M en la orilla.

Levine y Davison no dan en términos de los parámetros del cristal explícitamente su ecuación de valores propios, por lo

que mostraremos la igualdad de nuestra expresión con la de ellos que es la ecuación I.116 del capítulo anterior:

$$E = \alpha_n + (\alpha_n - \alpha_n') \exp(-\alpha \mu)$$

y que fue dada junto con las siguientes definiciones

$$L = \exp(-\alpha \mu) \quad (\text{I.117})$$

$$L = \frac{-1 + (1 + 4r_n)^{1/2}}{2q_n r_n} \quad (\text{I.118})$$

$$p_n = (\bar{z}_1 - z_{an})^2$$

$$q_n = 1 + \bar{z}_1^2 - z_{an}^2 \quad (\text{I.119})$$

$$r_n = p_n q_n^{-2}$$

$$\bar{z}_1 = \frac{(\alpha_n - \alpha_n')}{\alpha \beta} \quad (\text{I.106})$$

$$\bar{z} = \frac{(\alpha_n + \alpha_n')}{\alpha}$$

y

$$z_{an} = \frac{(\alpha_n - \bar{z})}{\beta} \quad (\text{II.32})$$

Si en la expresión de la energía se introduce la definición de L, ecuación I.118, se obtiene lo siguiente

$$q_n^2 \tau_n (E - \alpha_n^2)^2 + q_n (E - \alpha_n^2)(\alpha_n - \alpha_n) - (\alpha_n - \alpha_n)^2 = 0$$

Luego, usando las definiciones I.119 se llega a expresar en términos de Ξ_1 y Ξ_{2n} en la forma

$$(\Xi_1 - \Xi_{2n})^2 (E - \alpha_n^2)^2 + (1 + \Xi_1^2 - \Xi_{2n}^2) (E - \alpha_n^2)(\alpha_n - \alpha_n) - (\alpha_n - \alpha_n)^2 = 0$$

Por último, usando I.106 y II.32 se puede obtener la ecuación de la energía para los estados localizados

$$(E - \alpha_n)(E - \alpha_n^2)(\alpha_n - \alpha_n) - \beta^2 (E - \alpha_n) = 0$$

que es la ecuación II.30 encontrada usando el método de las ecuaciones de diferencia. Esto demuestra que la ecuación es la misma de Levine y Davison.

Para comparar con Bose y Foo solo se necesita cambiar de notación, es decir α_n por α_n y α_n por α_n :

$$(E - \alpha_n)(E - \alpha_n^2)(\alpha_n - \alpha_n) - \beta^2 (E - \alpha_n) = 0$$

dando la ecuación que obtuvieron ellos por medio del método de la función de Green ecuación I.126 del capítulo anterior.

b) Estados de superficie con un átomo X en la orilla.

Ahora la condición de frontera que define el problema es la siguiente:

$$(E - \alpha'_x) b_0 + \rho a_1 = 0 \quad (\text{II.33})$$

Como las soluciones son las mismas que en el inciso anterior donde colocamos un átomo M en la orilla, se sustituyen en la condición de frontera junto con el valor de D_1 obteniéndose una ecuación cúbica en la energía que tiene como raíz a α_x . Al reducir esta ecuación obtenemos la ecuación de valores propios en la forma siguiente

$$(E - \alpha_M)(E - \alpha'_x)(\alpha'_x - \alpha_x) - \rho^2 (E - \alpha_x) = 0 \quad (\text{II.34})$$

Esta también puede ser expresada como

$$\{\alpha_x - \alpha'_x\} E^2 + \{\alpha_M \alpha'_x - (\alpha_M + \alpha'_x) \alpha_x + \alpha_x^2 + \rho^2\} E + \{\alpha_M \alpha_x \alpha'_x - \alpha_x \rho^2 - \alpha_M \alpha_x^2\} = 0 \quad (\text{II.35})$$

Para comparar con la expresión que dan Levine y Davison se procede en forma análoga al caso en que se tenía un átomo M en la orilla. Tomando su ecuación para la energía I.124 del capítulo anterior:

$$E = \alpha'_x - (\alpha'_x - \alpha_x) \exp(-\alpha \mu)$$

y las definiciones I.118, I.119 y I.106 que se aplican también cuando un átomo X está en la orilla pero debe sustituirse Z_{MX} por Z_{MX} , que está definida como:

$$Z_{2N} = -\frac{(\alpha'_N - \bar{\alpha})}{\beta} \quad (\text{II.36})$$

Entonces sustituyendo I.118 en la ecuación de la energía se tiene lo siguiente:

$$q_H^2 \bar{r}_H (E - \alpha'_N)^2 - q_H (E - \alpha'_N)(\alpha'_N - \alpha_N) - (\alpha'_N - \alpha_N)^2 = 0$$

la cual al introducir las definiciones I.119 se transforma en:

$$(Z_1 - Z_{2N})^2 (E - \alpha'_N)^2 - (1 + Z_1^2 - Z_{2N}^2)(E - \alpha'_N)(\alpha'_N - \alpha_N) - (\alpha'_N - \alpha_N)^2 = 0$$

Para encontrar la ecuación de la energía solo falta utilizar las definiciones II.06 y II.36:

$$(E - \alpha_H)(E - \alpha'_N)(\alpha'_N - \alpha_N) - \beta^2 (E - \alpha_N) = 0$$

esta es la ecuación II.34 encontrada por el método de las ecuaciones de diferencia e igual a la dada por Levine y Davison. Bose y Foo no resolvieron este caso.

Es necesario hacer notar que la ecuación de valores propios en la energía obtenida utilizando el método de las ecuaciones de diferencia no sólo es igual a la encontrada por Levine y Davison usando un método heurístico y a la dada por Bose y Foo usando el método de la función de Green, sino también es igual a la ecuación de valores propios que se encontró para el modelo de imperfección α' en el cristal de Hoffmann en la sección 2.1.2

de este capítulo. Entonces la conclusión hecha por Levine y Davison respecto a que las energías son idénticas para los cristales mezclados ordenados y para los cristales iónicos en este modo de imperfección está probada.

Asociando las integrales de Coulomb ϵ_s y ϵ_s de los cristales mezclados con ϵ_s y ϵ_s de los cristales iónicos compárese las ecuaciones II.11 y II.31 si se tiene un átomo M o A en la orilla del cristal y compárese las ecuaciones II.10 y II.35 si se tiene un átomo X o B en la orilla: son idénticas.

Realmente ambos casos es un solo problema y en la ecuación de valores propios basta intercambiar ϵ_s por ϵ_s para obtener la ecuación correspondiente al hecho de cambiar el tipo de átomo de la superficie.

Para el análisis de los resultados, las condiciones de existencia, el número de estados localizados y las funciones de onda remitimos al lector a la sección 2.1.2 de este capítulo dado que hemos mostrado que son los mismos para ambos modelos de cristal.

Respecto a los hechos experimentales que motivaron a Levine y Davison a proponer un modelo de cristal diferente para explicar el comportamiento de los estados de superficie internos en los cristales iónicos, cuyas características principales son que aparecen en pares y son simétricos al centro de la brecha prohibida, concluimos que eligieron un modelo de imperfección equivocado debido a que llegan a los mismos resultados que ya tenían con el cristal de Hoffmann cuando se varía la integral

de Coulomb en el átomo de la orilla y en ese modelo no aparecen nunca dos estados localizados internos. Ver Figs. II.3 y II.4.

La ecuación de valores propios en la energía para el modo de imperfección que varía la integral de Coulomb en el átomo de la superficie fue obtenida por el método de las ecuaciones de diferencia en forma sencilla, siendo la misma que dieron Levine y Davison en el método "Orilla de Banda" y Bose y Foo en el método de la función de Green. Queremos señalar que este método nuevo "Orilla de Banda" usado por Davison y Levine es idéntico al método heurístico usado antes por Davison para resolver otros problemas, ya que fue demostrado⁽¹⁴⁾ que la solución de Grimley⁽²²⁾ en el cristal finito usada por Davison al tomar el límite del cristal semi-infinito es exactamente igual al método de la onda reflejada. Y este método "Orilla de Banda" es el mismo de la onda reflejada.

4. Conclusiones

Al iniciar este capítulo nos propusimos aclarar algunas diferencias en las conclusiones hechas por autores que habian resuelto modelos de imperfección iguales y para simplificar la solución de estos problemas introdujimos una nueva técnica: el método de las ecuaciones de diferencia. Con este método se encontró en cada modelo de cristal la solución general por los coeficientes del desarrollo de la función propia en forma analítica y los modelos de imperfección se plantearon como problemas de valores propios. La forma de solución fue mucho más directa y sencilla.

En el modelo de cristal de Hoffmann se resolvió el modelo general de imperfección que cambia tanto la integral de Coulomb como la de resonancia en los átomos de la orilla y por medio de las reducciones correspondientes se llegó a los casos particulares que son el variar cada vez sólo una de las integrales mencionadas. Hemos probado en todos estos modelos de imperfección que la ecuación de valores propios para los estados localizados y sus condiciones de existencia, encontradas utilizando el método de las ecuaciones de diferencia, son iguales a las que dan los autores que resolvieron antes estos problemas. Sólo en el modelo de imperfección en que se varía la integral de resonancia ρ' y en el modelo general variando ρ' y ρ'' entre los átomos de la superficie, Davison ha inferido conclusiones erróneas en el número de estados localizados, en el primero diciendo que pueden existir 0, 1 ó 2 siendo que nunca hay sólo 1 y en el segundo di-

ciendo que pueden aparecer hasta 4 estados siendo que solo existen 0,1,2 ó 3. Es importante decir que de sus ecuaciones para la energía y sus condiciones de existencia para los estados de superficie puede concluirse el número correcto de estados. También en estos dos modelos de imperfección Davison omite un factor en los coeficiente C_1 y sin éste no se checan las condiciones de frontera, pero igual que para el número de estados, puede ser obtenido de su mismo cálculo. Se presentan para todos los modelos de imperfección las gráficas de la energía como función de la integral de Coulomb o resonancia en los átomos de la orilla y los límites analíticos de la aparición de los estados localizados.

En el modelo de cristal de Levine y Davison, propuesto por ellos para explicar el comportamiento de los estados localizados internos en cristales iónicos, se resolvió el modelo de imperfección variando la integral de Coulomb en el átomo de la superficie y se obtuvo la misma ecuación de valores propios en la energía que habían dado anteriormente otros autores. Se probó también que esta ecuación es igual a la que se encontró al resolver el mismo modelo de imperfección en el cristal de Hoffmann. Esto quiere decir que los resultados obtenidos con respecto al número de estados localizados, las condiciones de existencia y las funciones de onda son iguales en ambos modelos de cristal. La intención que originó que Levine y Davison propusieran un nuevo modelo de cristal, o sea, el explicar la existencia de los estados internos en los cristales iónicos queda pendiente todavía.

Capítulo III

Estudio sobre el efecto de la superficie en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones en un nuevo modelo de cristal diatómico usando el método de las ecuaciones de diferencia.

1. Introducción

2. Modelo de cristal diatómico de Andrade.

2.1 Descripción del modelo de cristal perfecto

2.2 Solución general para el cristal perfecto

2.3 Breve discusión del espectro de energía y funciones propias de los estados de volumen.

2.3.1 Espectro de energía

2.3.2 Funciones propias

3. Modelo de superficie variando simultáneamente α_n y β_n .

3.1 Método de solución y problema de valores propios

3.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb α_n en el átomo de la orilla.

3.3 Modelo de superficie que varía la integral de resonancia β_n .

3.4 Modelo de superficie variando simultáneamente α_n y β_n .

4. Conclusiones

1. Introducción.

La formación de estructuras en las capas adsorbidas de las superficies cristalinas ha motivado un gran interés por estudiar el proceso de adsorción. Diferentes técnicas experimentales ⁽²³⁾ se han utilizado para medir entre otras cosas las -- energías de los electrones y las densidades de estados ⁽²⁴⁾. Teóricamente ⁽²⁵⁾ la atención actual está centrada en hacer cálculos realistas, por ejemplo, H adsorbido en Si (111) y O sobre Ni (100) usando los métodos de Campo Autoconsistente ⁽²⁶⁾, Amarre Fuerte Semi empírico, Combinación Lineal de Orbitales "Muffin-Tin" ⁽²⁷⁾, etc. Sin embargo desde hace ya varios años se han introducido modelos ⁽¹⁾ muy sencillos que ayudan a dar una respuesta al menos cualitativa al problema de las capas adsorbidas, ya que este problema es suficientemente complicado. Dentro de este esquema en el capítulo I hicimos un resumen de algunos de estos modelos y en el capítulo II una revisión de los cálculos de los mismos. Los modelos de cristal diatómico utilizados fueron el de Hoffmann y el de Levine y Davison, no obstante ahí señalamos que al ser construidos dentro de la aproximación de amarre fuerte en el método MO-LCAO, estos modelos no son consistentes con la misma aproximación, puesto que no consideran diferentes las integrales de resonancia en cada uno de los átomos. El hecho de tener integrales de resonancia diferentes para cada uno de los dos tipos de átomos nos permite introducir un nuevo modelo de cristal, en el cual se modifican los resultados que

se tengan al introducir otros modelos de imperfección en este sistema. Este modelo de cristal fue muy brevemente usado para resolver el problema de la superficie con un modelo de imperfección muy simple⁽²⁸⁾ y después utilizado para resolver el problema de la doble capa adsorbida⁽¹⁷⁾ con ayuda del método de las ecuaciones de diferencia, mencionado en el capítulo anterior. El problema de la doble capa presentado en este nuevo modelo de -- cristal incorporó, debido a que el modelo de imperfección tiene muchos parámetros, dificultades para su análisis ya que el cálculo en este caso es bastante complicado. Sin embargo, debe mencionarse que se obtuvo la solución analítica del problema porque se calculó la ecuación para la energía de los estados de superficie en términos de los parámetros del sistema que resultó ser un polinomio de séptimo grado. También los coeficientes del desarrollo de la función propia fueron calculados pero no se obtuvieron conclusiones sobre el número total de estados de superficie ni de sus condiciones de existencia. Puesto que en este modelo de cristal no existía ningún cálculo para modelos de imperfección más sencillos y tampoco se había analizado el problema del cristal perfecto se hicieron ambos trabajos posteriormente. Un estudio sobre los niveles electrónicos de energía y la forma de sus funciones propias en el cristal perfecto fue realizado y se presentará en la siguiente sección 2.3. También el problema de la deformación y perturbación en la superficie fue resuelto en este modelo de cristal⁽¹⁸⁾ y será presentado en la sección 3.

Este último puede ser visto además como un problema de átomo adsorbido.

En el capítulo I mencionamos que Levine y Davison habían propuesto un nuevo modelo de cristal para explicar la existencia de los estados internos en cristales iónicos o parcialmente iónicos como el NaCl, CdS y GaAs. Dijimos que al cortar un cristal de este tipo la superficie prácticamente no sufre reconstrucción, de manera que un modelo sencillo de cristal debiera ser razonable para explicar estos sistemas. Dijimos también que los estados de superficie aparecen por pares de acuerdo al experimento, (29) uno por debajo de la banda de conducción y otro por encima de la banda de valencia dentro de la brecha prohibida y con -- energías muy cercanas a las que tienen las orillas internas de las bandas antes mencionadas. Sin embargo el resultado obtenido por Levine y Davison (11), Bose y Foo (12) o el que obtuvimos nosotros en la sección 3 del capítulo II, no explica la existencia de los estados internos en la forma como aparecen en los experimentos en cristales iónicos. Es el propósito de este capítulo usar el modelo de cristal de Andrade con el modelo de imperfección para átomo adsorbido mencionado antes, con el objeto de explicar los resultados experimentales en cristales iónicos. Para ello presentaremos la solución general del cristal perfecto siguiendo el método de operadores y después mostraremos el análisis del problema del átomo adsorbido como un problema de valores propios. La discusión respecto a los resultados obtenidos en este modelo será diferente y más general que la que se

presentó antes⁽¹⁰⁾. Al final haremos una breve discusión de la posibilidad de comparar los resultados obtenidos en este nuevo modelo con los experimentales antes mencionados.

2. Modelo de cristal diatómico de Andrade.

2.1 Descripción del modelo de cristal perfecto.

Este modelo de cristal consiste en una cadena lineal infinita como el descrito en el capítulo I por Hoffmann con dos clases de átomos A y B, con integrales de Coulomb ϵ_A y ϵ_B e integrales de resonancia β_s y β_A como puede verse en la Fig. -- III.1

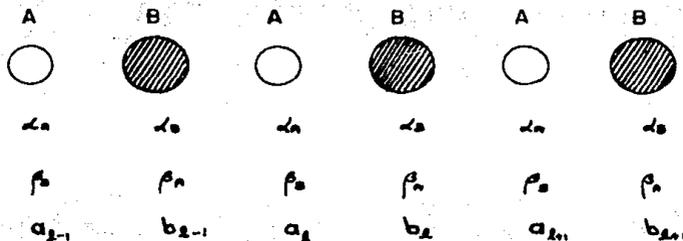


Fig. III.1. Modelo de cristal diatómico infinito propuesto por Andrade

Dentro de la aproximación de un solo electrón, en un cristal infinito, las energías E del electrón y las funciones de onda ψ están dadas por las soluciones de la ecuación de Schroedinger. La ecuación de onda correspondiente al movimiento de un electrón en cada átomo A ó B es:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi_A + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E^0 - U_A(r_A^0) \right] \phi_A &= 0 \\ \nabla^2 \phi_B + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E^0 - U_B(r_B^0) \right] \phi_B &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

donde E_A^0 , E_B^0 son las energías del electrón en el estado base para los átomos A y B, $r_{l,0}^{A,B}$ es la distancia del electrón al l -ésimo átomo considerado, o sea $r_{l,0}^{A,B} = |\vec{r} - \vec{r}_{l,0}^{A,B}|$ y \vec{r} es el vector de posición de un electrón moviéndose en el campo del

* Debido a que hay dos átomos, uno A y otro B, para cada índice l , se escribirá explícitamente $r_{l,0}^{A,B}$ a la distancia del electrón al l -ésimo átomo A ó B. También se usa la notación $l(A)$ ó $l(B)$ para señalar a qué átomo nos referimos.

átomo aislado ϕ son las funciones propias de un solo electrón, llamadas orbitales, que denotan la solución correspondiente a un estado S de energía E_0 .

Considerando al electrón dentro del cristal, la ecuación de Schoedinger debe escribirse como sigue

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r})] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{III.2})$$

En el método MO-LCAO se construye a $\Psi(\vec{r})$ como una combinación lineal de orbitales atómicos A y B:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \phi_{\alpha}(r_{\alpha}^0) + \sum_{\beta} b_{\beta} \phi_{\beta}(r_{\beta}^0) \quad (\text{III.3})$$

y luego se introduce en la ecuación de Schoedinger del cristal.

$$\nabla^2 \left[\sum_{\alpha} a_{\alpha} \phi_{\alpha}(r_{\alpha}^0) + \sum_{\beta} b_{\beta} \phi_{\beta}(r_{\beta}^0) \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r})] \left[\sum_{\alpha} a_{\alpha} \phi_{\alpha}(r_{\alpha}^0) + \sum_{\beta} b_{\beta} \phi_{\beta}(r_{\beta}^0) \right] = 0$$

Para escribir esta ecuación tomando en cuenta las funciones de onda del electrón en cada átomo, utilizamos la ecuación III.1:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{r}_2} \left\{ a_1 \left[U_n(\mathbf{r}_2^0) - E_0^0 \right] \phi_n(\mathbf{r}_2^0) + b_1 \left[U_o(\mathbf{r}_2^0) - E_0^0 \right] \phi_o(\mathbf{r}_2^0) + \left[E - V(\mathbf{r}) \right] \left[a_1 \phi_n(\mathbf{r}_2^0) + b_1 \phi_o(\mathbf{r}_2^0) \right] \right\} = 0 \\ & \sum_{\mathbf{r}_2} \left\{ a_1 \left[\left(U_n(\mathbf{r}_2^0) - E_0^0 \right) + \left(E - V(\mathbf{r}) \right) \right] \phi_n(\mathbf{r}_2^0) + b_1 \left[\left(U_o(\mathbf{r}_2^0) - E_0^0 \right) + \left(E - V(\mathbf{r}) \right) \right] \phi_o(\mathbf{r}_2^0) \right\} = 0 \\ & \sum_{\mathbf{r}_2} \left\{ a_1 \left[\left(E - E_0^0 \right) + \left(U_n(\mathbf{r}_2^0) - V(\mathbf{r}) \right) \right] \phi_n(\mathbf{r}_2^0) + b_1 \left[\left(E - E_0^0 \right) + \left(U_o(\mathbf{r}_2^0) - V(\mathbf{r}) \right) \right] \phi_o(\mathbf{r}_2^0) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

Multiplicando por $\phi^0(\mathbf{r}_m)$, integrando sobre todo el espacio y - cambiando a notación matricial, queda:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{r}_2} \left\{ a_1 \left[\left(E - E_0^0 \right) \langle \phi(\mathbf{r}_m) | \phi_n(\mathbf{r}_2^0) \rangle + \langle \phi(\mathbf{r}_m) | U_n(\mathbf{r}_2^0) - V(\mathbf{r}) | \phi_n(\mathbf{r}_2^0) \rangle \right] + \right. \\ & \left. + b_1 \left[\left(E - E_0^0 \right) \langle \phi(\mathbf{r}_m) | \phi_o(\mathbf{r}_2^0) \rangle + \langle \phi(\mathbf{r}_m) | U_o(\mathbf{r}_2^0) - V(\mathbf{r}) | \phi_o(\mathbf{r}_2^0) \rangle \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Los elementos de matriz de la ecuación III.5 tienen su interpretación física que se dará previamente a su definición.

Los elementos de matriz de la forma $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ son las integrales de traslape y nos proporcionan una medida del grado de no-ortogonalidad de las funciones. Si se deseara hacer un cálculo riguroso en este problema, tendría que tomarse funciones de Wannier que constituyen un conjunto completo ortonormal. Aquí por simplicidad suponemos que los orbitales atómicos ϕ de átomos adyacentes se traslapan "sólo suavemente", así que las co-

rrespondientes integrales de traslape son muy pequeñas y los orbitales atómicos aproximadamente ortogonales.

Por lo tanto, definimos:

$$\langle \phi(r_m) | \phi_a(r_a^0) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } m = l(a) \\ 0 & \text{otros casos} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

$$\langle \phi(r_m) | \phi_b(r_b^0) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } m = l(b) \\ 0 & \text{otros casos} \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Los elementos de matriz restantes pueden ser de dos tipos y ambos se definen con interacciones sólo a primeros vecinos:

$$\langle \phi(r_m) | V(r) - u_a(r_a^0) | \phi_b(r_b^0) \rangle = \begin{cases} -d_n & m = l(a) \\ -\rho_n & \begin{cases} m = l(b) \\ m = l-1(b) \end{cases} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

$$\langle \phi(r_m) | V(r) - u_b(r_b^0) | \phi_a(r_a^0) \rangle = \begin{cases} -d_b & m = l(b) \\ -\beta & \begin{cases} m = l(a) \\ m = l+1(a) \end{cases} \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Uno de ellos es cuando $\langle \phi_i | \bar{H} | \phi_j \rangle = \epsilon_i$, llamadas integrales de Coulomb y nos dan la interacción entre un electrón en un orbital del átomo A y los núcleos de los átomos B vecinos (o viceversa).

El segundo tipo es $\langle \phi_i | \bar{H} | \phi_j \rangle = \beta_{ij}$, llamadas integrales de resonancia y describen la interacción de los orbitales atómicos de diferentes pares de átomos en el cristal.

En una molécula diatómica se habla de un "fenómeno" de resonancia, diciendo que el electrón resuena entre el orbital ψ_A situado sobre el núcleo A y el orbital ψ_B situado sobre el núcleo B.

Dentro de un cristal, el electrón situado sobre el núcleo de un átomo A oscila entre su orbital y los orbitales de los átomos B vecinos.

Entonces puede considerarse la integral de resonancia como el cambio de energía resultante del intercambio de posiciones del electrón.

En la literatura se usa indistintamente el término intercambio o resonancia aunque hay que notar que la integral de intercambio implica dos funciones que difieren entre sí en el intercambio de dos electrones y una integral de resonancia implica sólo un electrón y dos funciones que difieren entre sí en la situación espacial de este electrón.

Antes de continuar con el desarrollo del problema queremos enfatizar lo siguiente:

El hamiltoniano como la suma de los potenciales de todos los

átomos que componen al cristal y el potencial de un electrón moviéndose en el campo de un átomo A es diferente al que tiene en un átomo B, esto nos conduce al hecho de que $\beta_a \neq \beta_b$ (ver ecuaciones III.8 y III.9. Claramente lo podemos observar al escribir otra vez los elementos de matriz explícitamente:

$$\beta_a = - \langle \phi_a(\rho_a^0) | V(r) - U_a(\rho_a^0) | \phi_a(\rho_a^0) \rangle \quad (\text{III.10})$$

$$\beta_b = - \langle \phi_b(\rho_b^0) | V(r) - U_b(\rho_b^0) | \phi_b(\rho_b^0) \rangle$$

En las ecuaciones III.10 vemos que debido a los diferentes potenciales como mencionamos antes pero también a los distintos orbitales atómicos estos elementos de matriz serán diferentes y deberemos tomarlos así para ser consistentes con la aproximación de amarre fuerte.

Regresando a la ecuación III.5 y considerando lo anterior:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \left\{ - \langle \phi(\rho_m) | V(r) - U_m(\rho_m^0) | \phi_l(\rho_m^0) \rangle a_l + (E - E_l^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_a(\rho_a^0) \rangle a_l - \right. \\ \left. - \langle \phi(\rho_m) | V(r) - U_b(\rho_b^0) | \phi_b(\rho_b^0) \rangle b_l + (E - E_b^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_b(\rho_b^0) \rangle b_l \right\} = 0$$

Haciendo la suma sobre l , tenemos:

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_n(\rho_n^0) | \phi_n(\rho_n^0) \rangle a_1 + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_n(\rho_n^0) \rangle a_1 -$$

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_0(\rho_0^0) | \phi_0(\rho_0^0) \rangle b_1 + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_0(\rho_0^0) \rangle b_1 -$$

-

⋮

-

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_n(\rho_{2n}^0) | \phi_n(\rho_{2n}^0) \rangle a_{2n} + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_n(\rho_{2n}^0) \rangle a_{2n} -$$

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_0(\rho_{2n}^0) | \phi_0(\rho_{2n}^0) \rangle b_{2n} + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_0(\rho_{2n}^0) \rangle b_{2n} -$$

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_n(\rho_2^0) | \phi_n(\rho_2^0) \rangle a_2 + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_n(\rho_2^0) \rangle a_2 -$$

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_0(\rho_2^0) | \phi_0(\rho_2^0) \rangle b_2 + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_0(\rho_2^0) \rangle b_2 -$$

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_n(\rho_{2m}^0) | \phi_n(\rho_{2m}^0) \rangle a_{2m} + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_n(\rho_{2m}^0) \rangle a_{2m} -$$

$$-\langle \phi(\rho_m) | \nabla(\tau) - U_0(\rho_{2m}^0) | \phi_0(\rho_{2m}^0) \rangle b_{2m} + (E - E_0^0) \langle \phi(\rho_m) | \phi_0(\rho_{2m}^0) \rangle b_{2m} -$$

-

⋮

-

= 0

(III.11)

Ahora para $m = l(n)$, debido a que sólo se toma interacción a primeros vecinos, se reduce a:

$$\begin{aligned}
& - \langle \phi(p_2^0) | V(r) - U_0(p_{2-1}^0) | \phi_n(p_{2-1}^0) \rangle b_{2-1} + (E - E_0^0) \langle \phi(p_2^0) | \phi(p_{2-1}^0) \rangle b_{2-1} - \\
& - \langle \phi(p_2^0) | V(r) - U_n(p_2^0) | \phi_n(p_2^0) \rangle a_2 + (E - E_0^0) \langle \phi(p_2^0) | \phi_n(p_2^0) \rangle a_2 - \\
& - \langle \phi(p_2^0) | V(r) - U_0(p_2^0) | \phi_0(p_2^0) \rangle b_2 + (E - E_0^0) \langle \phi(p_2^0) | \phi(p_2^0) \rangle b_2 = 0
\end{aligned}$$

Usando las ecuaciones III.6, III.7, III.8 y III.9, se obtiene la siguiente relación:

$$(E - E_0^0 + \alpha_n) a_1 + \beta_n (b_2 + b_{2-1}) = 0 \quad (\text{III.12})$$

Para $m=1(0)$, siguiendo el mismo razonamiento y usando las mismas definiciones, se obtiene la segunda relación:

$$\begin{aligned}
& - \langle \phi(p_2^0) | V(r) - U_n(p_2^0) | \phi_n(p_2^0) \rangle a_2 + (E - E_0^0) \langle \phi(p_2^0) | \phi_n(p_2^0) \rangle a_2 - \\
& - \langle \phi(p_2^0) | V(r) - U_0(p_2^0) | \phi_0(p_2^0) \rangle b_2 + (E - E_0^0) \langle \phi(p_2^0) | \phi_0(p_2^0) \rangle b_2 - \\
& - \langle \phi(p_2^0) | V(r) - U_n(p_{2+1}^0) | \phi_n(p_{2+1}^0) \rangle a_{2+1} + (E - E_0^0) \langle \phi(p_2^0) | \phi_n(p_{2+1}^0) \rangle a_{2+1} =
\end{aligned}$$

$$(E - E_0^0 + \alpha_n) b_2 + \beta_n (a_2 + a_{2+1}) = 0 \quad (\text{III.13})$$

La pareja de ecuaciones III.12 y III.13 forman el nuevo sistema de ecuaciones de diferencia para los coeficientes del desarrollo de la función propia en este modelo de cristal. Si comparamos con las ecuaciones I.6 del capítulo I para el modelo de cristal de Hoffmann o las I.103 y I.104 para el modelo de cristal de Levine y Davison notamos algunas diferencias que volveremos a mencionar. En aquellos modelos de cristal no aparecen las energías de los estados base de los átomos A y B. Esto no da un cambio esencial, pero físicamente es más conveniente incorporar estas energías puesto que estamos estudiando estados ligados. Por lo que se refiere al hecho de considerar una integral de resonancia para cada átomo, la diferencia es clara y esto se observa en la forma de las ecuaciones.

2.2 Solución general para el cristal perfecto.

Para resolver la pareja de ecuaciones del cristal perfecto vamos a utilizar las soluciones obtenidas por el método de operadores en un artículo reciente (30). Para el cristal perfecto la solución general la podemos escribir como

$$c_l = A \cos (l\theta + B) \quad (\text{III.14})$$

$$b_l = -A \sqrt{\frac{\beta_n (E - E_0^n + d_n)}{\beta_b (E - E_0^b + d_b)}} \cos \left[(l + \frac{1}{2})\theta + B \right]$$

en donde θ está determinado por la ecuación para la energía - del cristal perfecto que es

$$E^2 + \left[(d_n + d_b) - (E_0^2 + E_b^2) \right] E + (d_n - E_0^2)(d_b - E_b^2) - \frac{1}{\rho_n \rho_b} \cos^2 \frac{\theta}{2} = 0 \quad (\text{III.15})$$

las constantes A y B en la ecuación III.14 quedan determinadas por las condiciones a la frontera del problema. A la solución anterior cuando se incorpora en la función propia se le conoce como las ondas de Bloch.

El otro tipo de solución que vamos a utilizar es la que está asociada a los estados localizados y la podemos escribir como:

$$c_2 = C_1 D_1^L + C_2 D_2^L \quad (\text{III.16})$$

$$b_2 = \frac{-(D_1 + 1)}{E - E_0^2 + d_b} C_1 D_1^L - \frac{(D_2 + 1)}{E - E_0^2 + d_b} C_2 D_2^L$$

en donde

$$D_{1,2} = \frac{(X-2) \pm \sqrt{(X-2)^2 - 4}}{2} \quad (\text{III.17})$$

$$y \quad X = \frac{(E - E_0^2 + d_n)(E - E_0^2 + d_b)}{\rho_n \rho_b} \quad (\text{III.18})$$

En la ecuación III.16 D_1 y D_2 son reales y cumplen que $D_1 D_2 = 1$.

2.3 Breve discusión del espectro de energía y funciones propias de los estados de volumen.

2.3.1 Espectro de energía.

El espectro de energía del cristal infinito que se obtiene de la ecuación III.15 se muestra en la Fig. III.2. Este espectro es muy parecido al obtenido por Hoffmann, Fig. I.1b del capítulo I, la diferencia radica únicamente en el hecho de que nosotros incorporamos la energía de los estados base de los átomos. Además como las integrales de Coulomb y de resonancia fueron definidas por Hoffmann como positivas entonces los resultados serán estrictamente diferentes aunque cualitativamente son iguales.

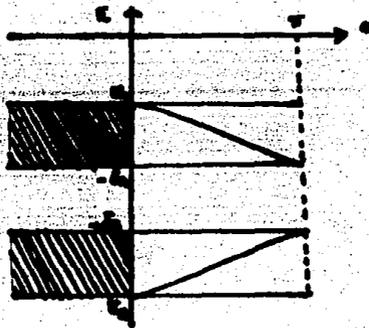


Fig. III.2 Niveles de energía de los estados de volumen como función del ángulo θ para un cristal diatómico infinito con $\epsilon_A < \epsilon_B$.

La construcción del espectro de energía se hace al analizar el hecho de que $D_{1,2}$ pueden ser reales o complejas. Si $D_{1,2}$ son complejas la solución III.16 representa una onda de Bloch y los niveles de energía de los estados correspondientes se localizan dentro de las bandas permitidas de energía dando los estados de volúmen. Si $D_{1,2}$ son reales entonces los niveles de energía están en las brechas prohibidas y representan estados localizados. Consideremos D_1 real, esto implica que $(X-2)^2 > 4$. Como se trata de una desigualdad cuadrática se estudiarán sus dos casos

$$a) \quad X-2 > 2 \quad \text{ó} \quad X-4 > 0$$

Sustituyendo el valor de X de la ecuación III.18:

$$\frac{(E - E_n^0 + \alpha_n)(E - E_n^0 + \alpha_n)}{\beta_n \beta_n} - 4 > 0$$

$$E^2 + (-E_n^0 + \alpha_n - E_n^0 + \alpha_n)E + (-E_n^0 + \alpha_n)(-E_n^0 + \alpha_n) - 4\beta_n \beta_n > 0$$

Para abreviar definimos

$$\delta_n = -E_n^0 + \alpha_n \tag{III.19}$$

$$\delta_n = -E_n^0 + \alpha_n$$

$$\tilde{h}(E) = E^2 + (\delta_n + \delta_n)E + \delta_n \delta_n - 4\beta_n \beta_n > 0 \tag{III.20}$$

Esta ecuación es la III.15 para $\theta = 0$ y sus dos soluciones E_1 , E_2 son las orillas externas de las bandas permitidas de energía. Si graficamos $f_{\pm}(E)$ tenemos una parábola (ver Fig.III.3). Para que se cumpla $f_{\pm}(E) > 0$, los valores de la energía tienen que estar por fuera de esta parábola o sea que $E > E_1$ ó $E < E_2$. Estos estados localizados son los estados externos.

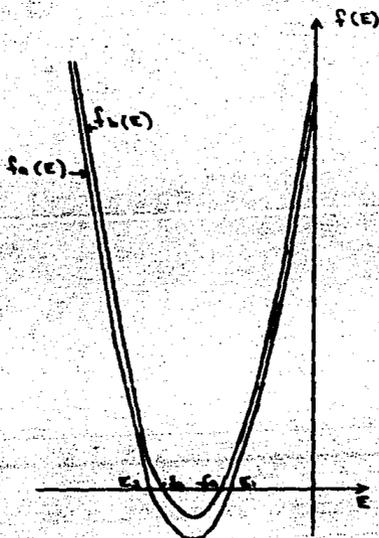


Fig.III.3 Gráficas de las funciones de la energía que nos dan las condiciones de existencia de los estados localizados

$$b) \quad X - 2 < -2 \quad \text{y} \quad X < 0$$

$$(E + \delta_a)(E + \delta_b) < 0$$

$$f_b(E) = E^2 + (\delta_a + \delta_b)E + \delta_a \delta_b < 0 \quad (\text{III.21})$$

Para que $f_b(E) < 0$ se necesita que los valores de la energía estén por dentro de esta parábola o sea que $E > -\delta_b$ y $E < -\delta_a$. Como $-\delta_a$ y $-\delta_b$ corresponden a las orillas internas de las bandas permitidas de energía, entonces los valores de la energía estarán en la brecha prohibida y son los estados localizados internos. Para terminar nuestra discusión sobre el espectro de energía diremos que de la ecuación III.15 encontrada para la energía en el nuevo modelo de cristal, puede recuperarse la dada por -- Hoffmann y Davison (ecs. I.1 y I.11 del capítulo I) al hacer las simplificaciones correspondientes que son $E_a^0 = E_b^0 = 0$, $\beta_a = \beta_b$ y hacer los valores de los parámetros negativos. Esto quiere decir que el modelo de cristal diatómico de Hoffmann es un caso particular del propuesto por Andrade.

2.3.2 Funciones propias

Mientras que el esquema de niveles de energía en los átomos y moléculas da información acerca de las propiedades ópticas de éstos y en el caso de un cristal también puede dar información

acerca de las propiedades eléctricas, la densidad de probabilidad nos permite deducir conclusiones concernientes a la distribución de la densidad de electrones en estos sistemas. Este efecto está asociado con el significado físico de la función de onda, así llamada debido a que la función propia Ψ de la ecuación de -- Schroedinger representa de algún modo el comportamiento de ondas.

Aunque Ψ sea una función compleja, $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ es una cantidad real y se le puede asociar entonces un significado físico. Supongamos una gráfica de $|\Psi|^2$ contra x , representando una partícula con dependencia de x (ver Fig.III.4). Como vemos $|\Psi(x)|^2$ tiene un valor máximo en $x=x_0$, un valor decreciente para valores de x mayores o menores que x_0 , un valor pequeño para valores muy lejanos de x_0 . Como la localización de la partícula está descrita en términos de $\Psi(x)$, nosotros suponemos que en regiones del espacio donde $|\Psi(x)|^2 \approx 0$, hay muy poca probabilidad de encontrar a la partícula en una medida experimental, mientras en regiones del espacio donde $|\Psi(x)|^2 > 0$ hay una probabilidad finita de encontrar a la partícula. Nosotros entonces, seguimos la definición de la magnitud $|\Psi|^2 dx$ como la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x + dx$.

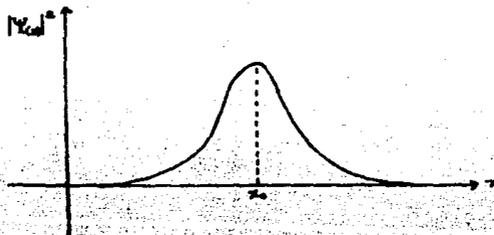


Fig.III.4 Variación del cuadrado de la amplitud de la función de onda en una dimensión con el valor de x . La partícula que está siendo descrita es más probable ser hallada en $x = x_0$ por una medición apropiada

Debido a la interpretación de $|\Psi|^2$ como una probabilidad, la eigenfunción tiene que ser matemáticamente bien comportada y una condición adicional es que sea cuadráticamente integrable, es decir:

$$\int \Psi^* \Psi dx = c$$

Cuando la función de onda es multiplicada por una constante apropiada tal que

$$C_1^2 \int \Psi^* \Psi dx = 1$$

se dice que la función de onda está normalizada y C_1 es la constante de normalización.

Recordando que la ecuación III.3 la función de onda en --

nuestro caso es:*

$$\Psi = C_1 \sum (a_1 \phi_n^1 + b_2 \phi_n^2)$$

explícitamente

$$\Psi = C_1 (a_0 \phi_n^0 + b_0 \phi_n^0 + a_1 \phi_n^1 + b_1 \phi_n^1 + a_2 \phi_n^2 + b_2 \phi_n^2 + \dots)$$

$$\Psi^* = C_1 (a_0^* \phi_n^{0*} + b_0^* \phi_n^{0*} + a_1^* \phi_n^{1*} + b_1^* \phi_n^{1*} + a_2^* \phi_n^{2*} + b_2^* \phi_n^{2*} + \dots)$$

$$\int \Psi^* \Psi dx = C_1^2 \int (a_0 \phi_n^0 + b_0 \phi_n^0 + a_1 \phi_n^1 + \dots) (a_0^* \phi_n^{0*} + b_0^* \phi_n^{0*} + a_1^* \phi_n^{1*} + \dots)$$

Al hacer el producto de $\Psi^* \Psi$ se toman únicamente los términos que dan la suma de las probabilidades individuales de cada estado, los otros términos de solapamiento no serán tomados en consideración:

$$C_1^2 \left\{ \int a_0 a_0^* \phi_n^0 \phi_n^{0*} dx + \int b_0 b_0^* \phi_n^0 \phi_n^{0*} dx + \int a_1 a_1^* \phi_n^1 \phi_n^{1*} dx + \dots \right\} = 1$$

Pedimos que ϕ_n y ϕ_n^* sean funciones normalizadas, por lo que

* Para abreviar la notación, denotaremos $\phi_n (r_2^0) = \phi_n^0$ y $\phi_n (r_2^1) = \phi_n^1$

$$C_i^2 (a_0 a_0^* + b_0 b_0^* + a_1 a_1^* + b_1 b_1^* + \dots) = 1$$

$$C_i^2 (|a_0|^2 + |b_0|^2 + |a_1|^2 + |b_1|^2 + \dots) = 1$$

$$C_i = 1 / \sqrt{|a_0|^2 + |b_0|^2 + |a_1|^2 + |b_1|^2 + \dots} \quad (\text{III.22})$$

dando esta expresión la constante de normalización deseada.

El siguiente punto es ver como será elegida la forma de los orbitales atómicos ϕ . En la práctica se usan funciones - que tienen parte radial especificada en forma analítica tomando un exponente $\alpha e^{-\alpha r}$ o la suma de varios de tales exponentes, - donde los coeficientes y los exponentes se cambian para dar la mejor aproximación posible. Estas son llamadas funciones radiales de Slater y conducen a una rápida convergencia. (32) (33)

Como las funciones atómicas de Slater decrecen muy rápidamente con la distancia de los núcleos, entonces en la vecindad de cada átomo la contribución de los orbitales atómicos de átomos adyacentes es pequeña y la forma de cada función se reduce principalmente al orbital atómico correspondiente.

Los orbitales atómicos han sido elegidos de la siguiente manera

$$\phi_a = e^{-\alpha r}$$

$$\phi_b = e^{-\beta r}$$

(III.23)

Con esto tenemos todos los elementos necesarios para indicar en forma definitiva la expresión del cuadrado del módulo de la función de onda de un cristal unidimensional infinito con origen en cero:

$$|Y|^2 = C_1^2 e^{-2\theta r} |a_1|^2 + C_2^2 e^{-2i\theta r} |b_1|^2 + C_1 e^{-\theta r} |a_1|^2 + \dots \quad (\text{III.24})$$

En general el cristal infinito siempre ha sido estudiado exhaustivamente en otros modelos de cristal, aquí se hará explícita la forma de las funciones propias en el nuevo modelo de -- cristal que hemos introducido, estudiando la estructura periódica de ellas y se notarán ciertas características que serán útiles para comprender el comportamiento de las funciones propias correspondientes a los estados localizados.

El análisis hecho aquí corresponde a una red lineal de 22 átomos y empezamos variando el ángulo θ en la ecuación para la energía III.15. Como hemos mencionado ya, los niveles de -- energía del cristal perfecto están dentro de las bandas permitidas de energía y corresponden a valores de $0 < \theta < \pi$. Entonces damos valores arbitrarios a los parámetros que caracterizan el cristal, que son los siguientes:

$$E_0^0 = -3 \quad E_0^1 = -5 \quad d_{12} = 0.2 \quad d_{13} = 0.3 \quad \rho_{12} = 0.4 \quad \rho_{13} = 0.5$$

y a θ lo hacemos variar de $(0.1)\pi$ hasta $(0.9)\pi$ en la ecuación III.15 indicada anteriormente. Una vez obtenida la energía, con ayuda de las ecuaciones III.18, III.17, III.16, III.22 y III.24 para calcular X , $D_{1,2}$, a_1 y b_1 , C_1 y $|Y|^2$ respectivamente,

encontramos que las densidades de probabilidad para que el electrón esté dentro del cristal limpio son parecidas a las que tiene una partícula en una caja de potencial unidimensional. Aumentando θ , de 0 a $\pi/2$, se encuentra mayor número de nodos que disminuyen simétricamente al centro de las bandas, cuando θ va de $\pi/2$ a π . Esto puede observarse en las Figs. III.5 y III.6 en las cuales se presentan las densidades de probabilidad de encontrar al electrón en el cristal diatómico en la banda de conducción y en la de valencia para diferentes valores de θ y consecuentemente de E.

Del análisis de la Fig III.5 podemos obtener varias conclusiones importantes para la banda de conducción que enumeramos enseguida:

- i) La densidad de probabilidad de encontrar al electrón es predominantemente mayor en los átomos A, que corresponden a los átomos pares.
- ii) La densidad de probabilidad se desfasa al aumentar θ en los átomos A y no varía su fase en los átomos B.
- iii) La amplitud máxima de $|\Psi|^2$ en los átomos A es igual en las orillas de las bandas.
- iv) La amplitud máxima de $|\Psi|^2$ en los átomos B disminuye al aumentar θ .

De igual manera para la banda de valencia, analizamos la Fig. III.6 y concluimos lo siguiente:

- i) La densidad de probabilidad de encontrar al electrón es predominantemente mayor en los átomos B que son los áto-

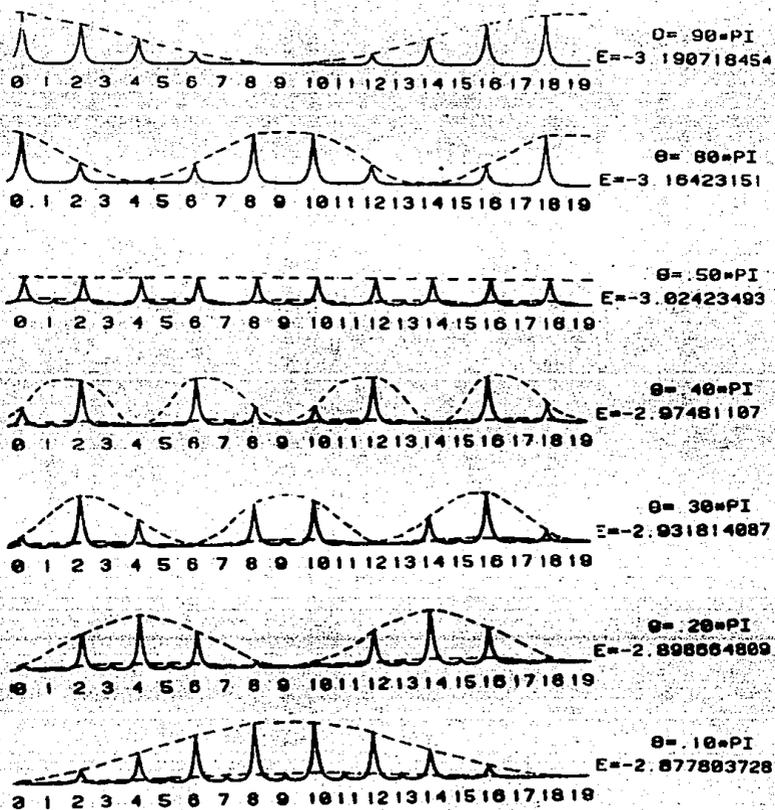


Fig. III.5 Densidades de probabilidad de encontrar al electrón en un cristal diatómico infinito variando el ángulo θ . Banda de conducción.

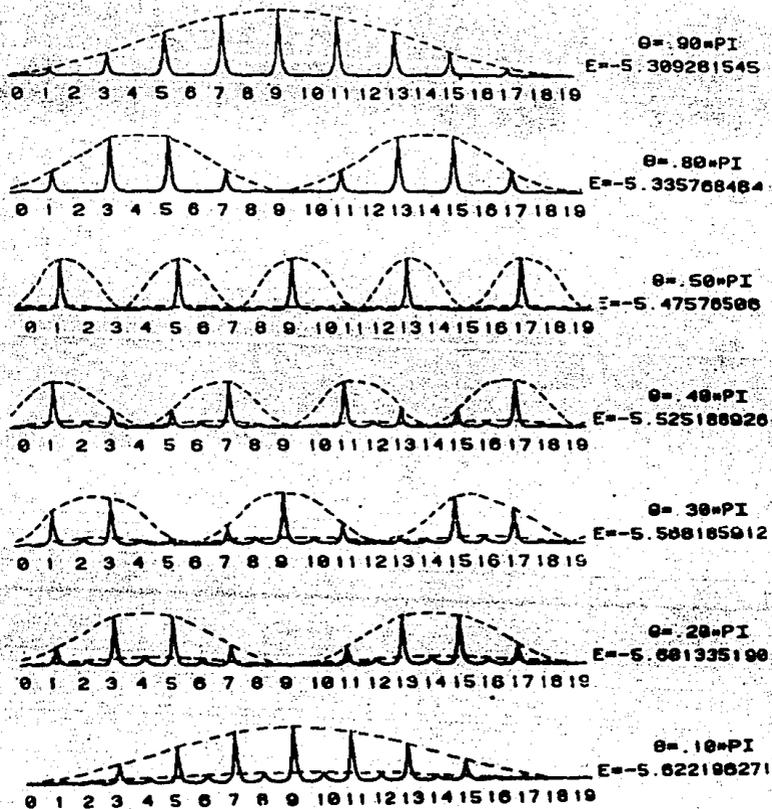


Fig. III.6 Densidades de probabilidad de encontrar al electrón en un cristal diatómico infinito variando el ángulo θ . Banda de valencia.

mos impares.

- ii) La densidad de probabilidad se desfasa al aumentar θ en los átomos A y no varía de fase en los átomos B.
- iii) La amplitud máxima de $|\Psi|^2$ en los átomos A es igual en las orillas y en ambas bandas de energía.
- iv) La amplitud máxima de $|\Psi|^2$ en los átomos B aumenta al aumentar θ .

Una vez que se ha estudiado la forma de la función densidad de probabilidad para un cristal específico variando el ángulo θ , el segundo paso es mantener fijo un ángulo y variar los parámetros que caracterizan al cristal para ver qué influencia tiene cada uno de ellos sobre el comportamiento del electrón.

Se toma como patrón el cristal estudiado antes al variar los ángulos y se va cambiando cada parámetro. Las conclusiones a las que se puede llegar al analizar las gráficas de cambios en los parámetros (Figs. III.7 y III.8) son las siguientes:

- i) En ambas bandas de energía, la máxima amplitud de $|\Psi|^2$ en los átomos A es constante para los distintos cristales, excepto en el caso de que $\alpha_1 > \alpha_2$, en que varía ligeramente.
- ii) Con respecto a la fase de $|\Psi|^2$ es también igual para todos los cristales excepto en el caso de $\alpha_1 > \alpha_2$ y sólo en la banda de conducción.

Entonces una vez fijado el ángulo θ queda constante la máxima amplitud de $|\Psi|^2$ en los átomos A y la fase para ambos tipos de átomos.

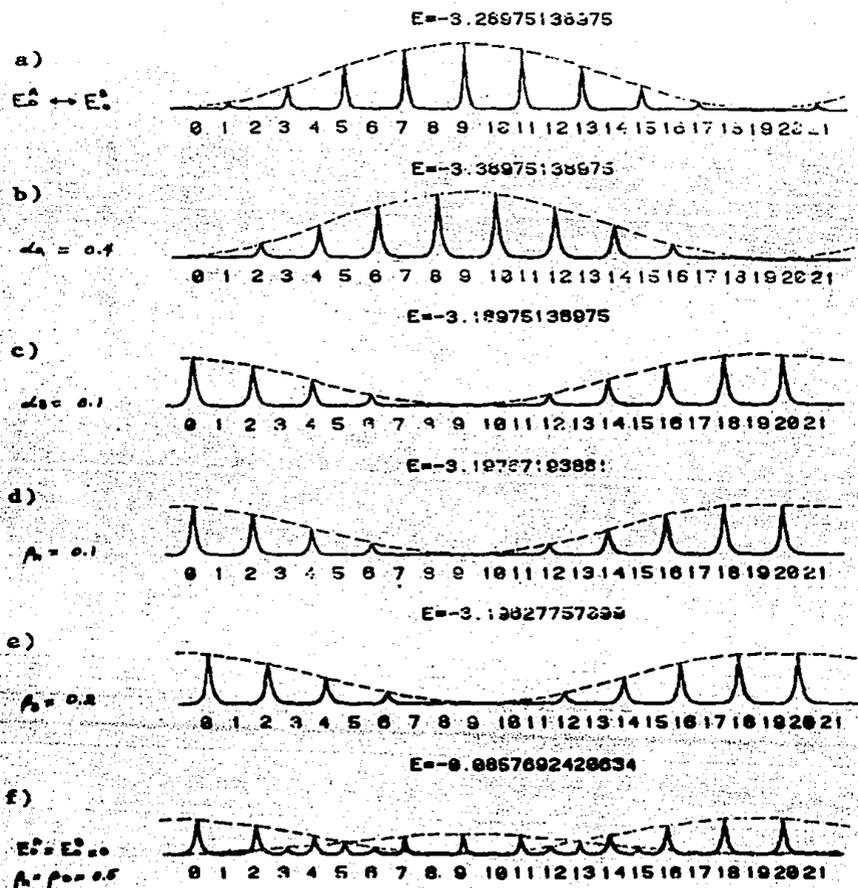


Fig. III.7 Densidades de probabilidad de encontrar al electrón en varios cristales diatómicos infinitos. Se indican sólo los valores de los parámetros que se cambian con respecto al cristal de las Figs. III.5 y III.6. El ángulo está fijo en $\theta = 90^\circ$. Banda de conducción.

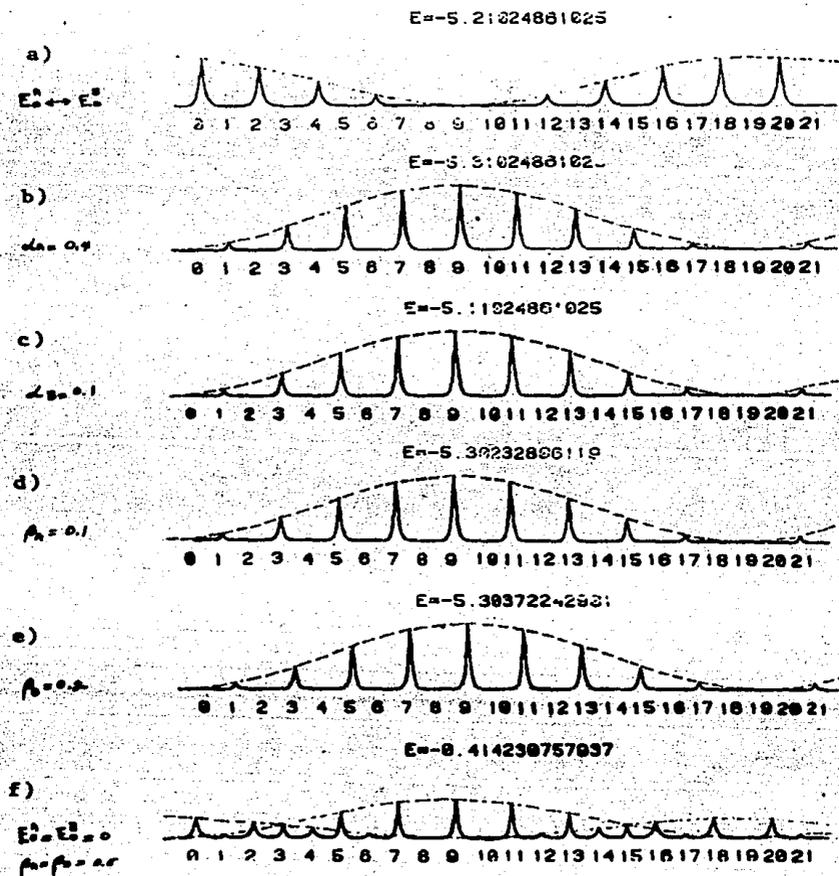


Fig. III.8 Densidades de probabilidad de encontrar al electrón en varios cristales diatómicos infinitos. Se indican sólo los valores de los parámetros que se cambian con respecto al cristal de las Figs. III.5 y III.6. El ángulo está fijo en $\theta = .10\pi$. Banda de valencia.

Cabe notar que al intercambiar las energías de los estados base de los átomos A por la de los átomos B, o sea al hacer $\delta_A > \delta_B$, no cambia la fase (Figs. III.7a y III.8a), sino el predominio de la densidad de probabilidad de los átomos A a la banda de valencia y el de los átomos B a la banda de conducción.

En el caso del cristal de Hoffmann (Figs. III.7f y III.8f) en que las energías de los estados base son iguales a cero, se nota mejor la relación entre las fases de los dos tipos de átomos.

Del análisis realizado al variar cada uno de los parámetros del cristal podemos concluir que la relación entre los valores de α_A y α_B es importante, ya que produce modificaciones en la fase y amplitud máxima de $|\Psi|^2$ en los átomos de la banda de conducción. Este hecho se verá reflejado en la forma en que aparecen los estados localizados cuando estudiemos un modelo de imperfección que varíe la integral de Coulomb en el átomo de la orilla. También en el modelo correspondiente de Davison et al. (7) (8) se encuentra que al cambiar la relación entre las integrales de Coulomb, las energías de los estados localizados internos cambian su región de existencia (Ver Figs. II.3 y II.4). Otro aspecto importante es referente al predominio de la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en un tipo de átomo en cada banda permitida de energía. El que en la banda de valencia este predominio sea en los átomos B, explicará más adelante el hecho de que cuando las energías de los estados localizados sean parecidas a las de la orilla externa de la banda de valencia, -

estos estados sean de subsuperficie. De manera análoga cuando la energía de los estados de superficie sea muy cercana a la que tiene la orilla externa de la banda de conducción, en donde el predominio, es mayor en los átomos A, los estados correspondientes serán de superficie. Esto será señalado nuevamente cuando estudiemos las densidades de probabilidad de encontrar al electrón en los estados localizados.

3. Modelo de superficie variando simultáneamente α_n y β_n .

3.1 Método de solución y problema de valores propios

Empezaremos aquí como en el capítulo II resolviendo el modelo de imperfección más general que hace diferente tanto la integral de Coulomb como la de resonancia en el átomo de la orilla y estudiando sus modelos particulares al hacer las simplificaciones correspondientes. El modelo de imperfección propuesto se muestra en la Fig. III.9, el cual caracteriza la superficie del nuevo cristal diatómico cambiando ambos valores de la energía en los átomos de la orilla como dijimos anteriormente.

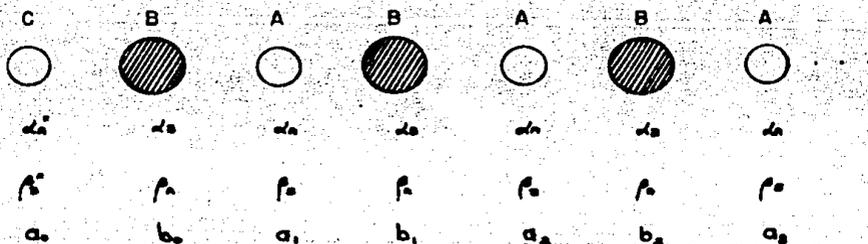


Fig. III.9 Modelo de imperfección general que cambia la integral de Coulomb y de resonancia en el átomo de la orilla.

En la sección 2.2 de este capítulo encontramos la solución general del cristal perfecto en forma analítica y ahí dijimos que para que esta solución represente a los estados localizados D_1 y D_n deben ser números reales con lo cual se obtienen sucesiones crecientes o decrecientes. Además la condición de localización de los estados de superficie introduce una con-

dición de frontera y entonces tenemos un problema de valores propios. Usando esta condición podemos determinar uno de los coeficientes de la solución para estados localizados ecuación III.16 quitando la parte divergente al hacer $C_2 = 0$. Debido a que D_1 y D_2 son recíprocas, alguna de las dos es menor que uno, siendo ésta la parte convergente a la cual elegimos para escribir la solución y la llamamos siempre D_1 :

$$a_1 = C_1 D_1^k \quad (III.25)$$

$$b_1 = \frac{-\rho_2 (D_1 + 1)}{(E - E_2^0 + \Delta_2)} a_1$$

El coeficiente C_1 en la ecuación III.25 estará determinado al normalizar la función propia del electrón.

Para el modelo de imperfección en la superficie representado en la Fig.III.9 la condición de frontera para el cristal semi-infinito puede escribirse como:

$$(E - E_2^0 + \Delta_2^0) a_0 + \rho_2^0 b_0 = 0 \quad (III.26)$$

Nótese que el hecho de tener integrales de resonancia distintas para cada tipo de átomo introduce la primera diferencia, con respecto al modelo de imperfección equivalente a éste propuesto por Davison, ya que aquí nosotros tenemos una sola condición de frontera debido a que la integral de resonancia del segundo átomo no se considera alterada.

La ecuación de valores propios para la energía de los estados

localizados se encuentra al sustituir en la condición de frontera III.26, las expresiones para los coeficientes a_n y b_n dadas por la ecuación III.25 con ayuda de las ecuaciones III.17 y III.18 para D_1 . Damos entonces la ecuación para la energía como sigue:

$$\begin{aligned} & \left\{ 1 - \rho \right\} E^3 + \left\{ (1 - \rho)(2\delta_n + \delta_0) + z'(2 - \rho) \right\} E^2 + \left\{ (1 - \rho)(2\delta_n\delta_0 + \delta_n^2) + \right. \\ & + \rho_n \rho_0 \rho^2 + z'(2 - \rho)(\delta_n + \delta_0) + z'^2 \left. \right\} E + \left\{ (1 - \rho)\delta_n^2 \delta_0 + \rho_n \rho_0 \delta_n \rho^2 + \right. \\ & \left. + \delta_n \delta_0 z'(2 - \rho) + \delta_0 z'^2 \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

donde hemos definido a

$$\rho = \frac{\rho_n}{\rho_0} \quad (\text{III.28})$$

$$y \quad z' = (\alpha_n^2 - \alpha_n) \quad (\text{III.29})$$

como los parámetros que caracterizan las alteraciones de las energías en la superficie.

Una vez obtenido el valor de la energía podemos encontrar D_1 y con éste los valores de los coeficientes del desarrollo de la función propia a_1 y b_1 . Esta solución queda indeterminada

hasta una constante C_1 la cual usamos para la normalización de la función propia. El problema está entonces totalmente resuelto y pasaremos ahora a analizar cada uno de los modelos de imperfección en la superficie.

3.2 Modelo de superficie que cambia la integral de Coulomb ϵ_n en el átomo de la orilla.

Antes de comenzar el estudio de este modelo de imperfección - creemos importante ver qué resultado produce cortar simplemente el cristal sin alterar los valores de las integrales de Coulomb y de resonancia para entender el efecto de superficie desde su inicio. Esto es fácil de deducir si en la ecuación de valores propios III.27 quitamos dichas alteraciones haciendo $p = 1$ y $z' = 0$. Con ello obtenemos lo siguiente

$$E = -\epsilon_n$$

pero esta energía corresponde al valor de la orilla interna de la banda de conducción. Como además $-\epsilon_n$ se obtuvo como raíz - del polinomio de 4° grado del cual se simplificó la ecuación - III.27, se puede ver que las únicas soluciones son las orillas internas de las bandas permitidas de energía y concluimos que no hay estados localizados debidos a la superficie en un cristal limpio.

Tomando en cuenta esta primera conclusión vamos a analizar el modelo de imperfección que cambia únicamente la integral de Coulomb

α_n en el átomo de la orilla presentado en la Fig. III.10

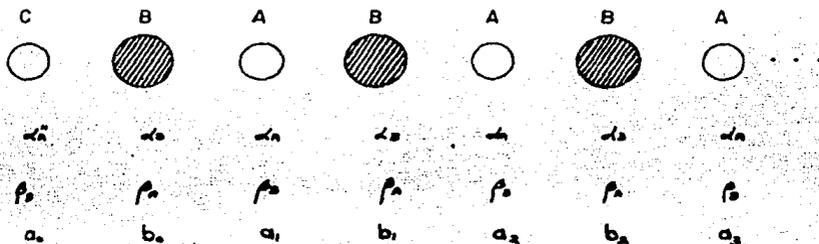


Fig. III.10 Modelo de imperfección que cambia la integral de Coulomb en el átomo de la orilla.

Para obtener la ecuación de valores propios en la energía de los estados localizados se hace $\rho = 1$ en la ecuación - III.27:

$$\{z'\} E^2 + \left\{ (\delta_{n+1} \delta_n) z' + \beta_n \beta_n + E'^2 \right\} E + \left\{ \delta_n \delta_n z' + \beta_n \beta_n \delta_n + \delta_n z'^2 \right\} = 0 \quad (\text{III.30})$$

Debemos notar que si en la ecuación III.30 se hacen las energías de los estados base $E_n^0 = E_n^0 = 0$, las integrales de resonancia $\beta_n = \beta_n = \beta$ y se toman negativos los valores de los parámetros del cristal, se encuentra la ecuación de valores propios obtenida por nosotros en el método de las ecuaciones de diferencia, ecuación II.11 del capítulo II, para el modelo de imperfección que cambia α' en el átomo de la orilla y que fue propuesto por Davison et al. Con lo cual concluimos que el modelo

de imperfección α' estudiado por Davison es un caso particular del propuesto en esta sección.

Vamos ahora a encontrar las condiciones de existencia de los estados localizados. Como se vió anteriormente en la sección 2.3.1 de este capítulo, la condición para que exista un estado localizado por encima de la banda de conducción, es que la energía del electrón sea mayor que la energía de su orilla externa, o sea

$$E > E_1$$

siendo E la energía dada en la ecuación de valores propios III.30 y E_1 por la ecuación III.20:

$$E_1 = \frac{1}{2} \left\{ -(\delta_n + \delta_0) + \sqrt{(\delta_n + \delta_0)^2 - 4\delta_n\delta_0 + 16\beta_n\beta_0} \right\}$$

resolviendo esta desigualdad encontramos la condición deseada:

$$\alpha' < -\frac{(E_1 + \delta_0)}{2}$$

(III.31)

$$\alpha_n' < -\frac{(E_1 + \delta_n)}{2} + \alpha_n$$

Ahora, si queremos que exista un estado localizado por debajo de la banda de valencia, entonces tenemos que pedir que

$$E < E_2$$

donde E está dada otra vez por la ecuación III.30 y E_2 reciproca de E_1 por la ecuación III.20:

$$E_2 = \frac{1}{2} \left\{ -(\delta_n + \delta_s) - \sqrt{(\delta_n + \delta_s)^2 - 4\delta_n\delta_s + 16\rho_0\rho_s} \right\}$$

de esta segunda desigualdad obtenemos la condición de existencia

$$z' > -\frac{(E_2 + \delta_n)}{2} \tag{III.32}$$

o

$$z_{ns} > -\frac{(E_2 + \delta_n)}{2} + \alpha_n$$

Procediendo de igual manera, para que existan estados localizados internos pedimos que

$$E > -\delta_s \quad \text{y} \quad E < -\delta_n$$

de las dos desigualdades anteriores se llega a:

$$z' (\delta_n - \delta_s) < 0 \tag{III.33}$$

$$\text{Si } \delta_n < \delta_s \quad \rightarrow \quad \alpha_n > \alpha_n$$

$$\text{Si } \delta_n > \delta_s \quad \rightarrow \quad \alpha_n < \alpha_n$$

Notemos también que haciendo las reducciones correspondientes ob-
tenemos las mismas condiciones de frontera que en el caso de --

Davison ecuaciones II.16 y II.17 del capítulo II.

En las Figs.III.16 y III.17 se presentan con raya continua las gráficas de la energía como función de la integral de Coulomb en el átomo de la orilla para los casos en que $\delta_a < \delta_b$ ó $\delta_a > \delta_b$ y es el resultado de un análisis hecho a la ecuación de valores propios para la energía de los estados localizados -- donde la aparición de ellos está dada en forma analítica por las condiciones de existencia antes encontradas. Después en las -- Figs.III.11, y III.12 se muestran otra vez los mismos casos pero para valores específicos de los parámetros y se dibujan las densidades de probabilidad de encontrar al electrón para algunos estados localizados.

Para la Fig.III.11 los valores dados a los parámetros son los siguientes:

$$E_a^0 = -3 \quad E_b^0 = -5 \quad \alpha_a = 0.2 \quad \alpha_b = 0.8 \quad \beta_a = 0.4 \quad \beta_b = 0.5$$

y en la Fig.III.12 únicamente se intercambia E_a^0 por E_b^0 .

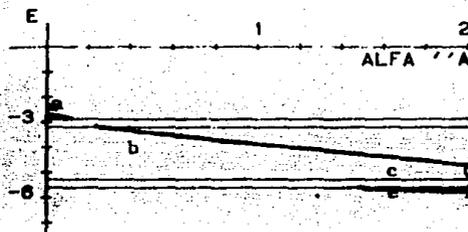


FIGURA (11)

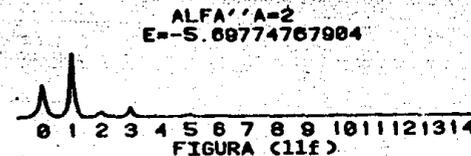
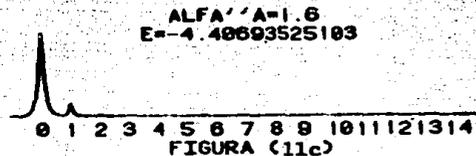
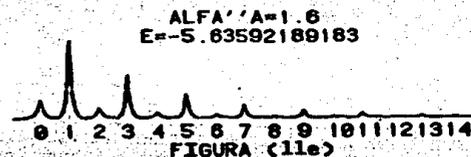
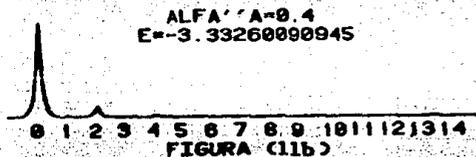
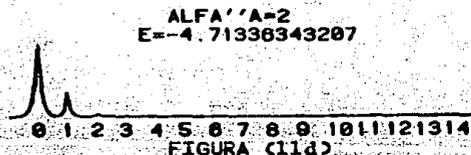
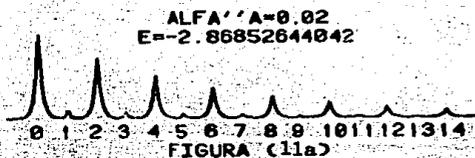


Fig.III.11 Gráfica de la energía al variar sólo la integral de Coulomb en el átomo de la orilla en el caso $\delta_A < \delta_s$ y el cuadrado de varias funciones propias.

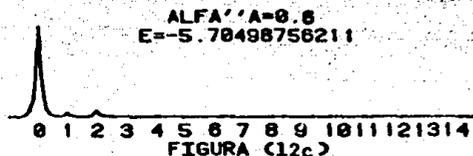
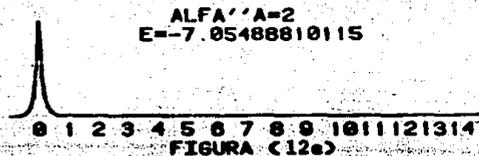
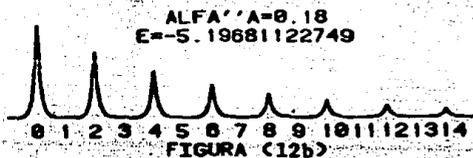
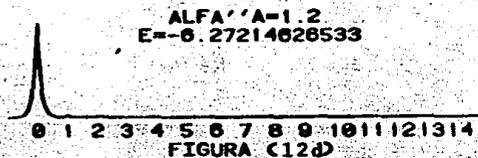
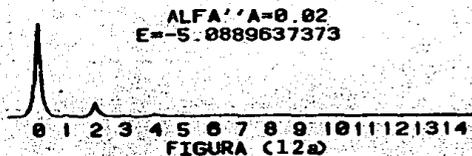
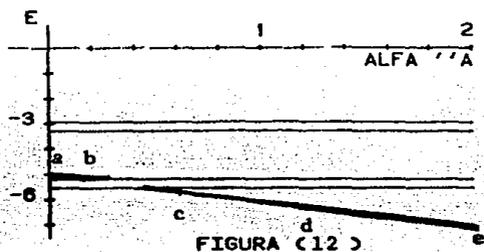


Fig.III.12 Gráfica de la energía al variar sólo la integral de Coulomb en el átomo de la orilla en el caso $s_a > s_b$ y el cuadrado de varias funciones propias.

La expresión algebraica del cuadrado de la función de onda es la misma que la ecuación III.24, con la diferencia que en este caso los coeficientes son reales.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos del análisis del problema, tanto para la energía como para sus funciones de onda.

- i) La superficie caracterizada por el cambio de la energía coulombiana en el átomo de la orilla, no origina estados localizados ó da 1 ó 2, dependiendo del valor de la integral α'' .
- ii) Si la energía del electrón está muy cerca de las bandas, el estado correspondiente es poco localizado y la densidad de probabilidad de encontrar al electrón se parece a la de los estados de volumen.
- iii) Si la energía del electrón se aleja de las bandas, el estado electrónico correspondiente se localiza cada vez más y su densidad de probabilidad decae rápidamente en los átomos internos del cristal.
- iv) Para el caso en que $\alpha < \delta$, las densidades de probabilidad de los estados localizados con energías cerca de la banda de conducción predominan en los átomos A, -- como en los estados de volumen. Para energías dentro de la brecha prohibida, la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en los átomos B aumenta a medida que la energía se acerca a la banda de valencia, hasta encontrarse estados de subsuperficie para

energías por debajo de ésta. Ver Fig.III.11.

- v) En el caso en que $\delta_A > \delta_B$ la densidad de probabilidad de encontrar al electrón es siempre predominante en los átomos A, porque las energías están más cercanas a la banda de valencia y como vimos en la sección 2.3.2 anterior, cuando $\delta_A > \delta_B$ se intercambia el predominio de la densidad de probabilidad en las bandas, dando el predominio en la banda de valencia a los átomos A. Por esta razón no aparecen estados de subsuperficie. Ver Fig.III.12.

3.3. Modelo de superficie que varía la integral de resonancia β_0' .

El modelo de imperfección que varía la integral de resonancia β_0' en el átomo de la orilla se presenta en la Fig.III.13 y se obtiene haciendo $\alpha_n'' = \alpha_n$ en el modelo general de imperfección.

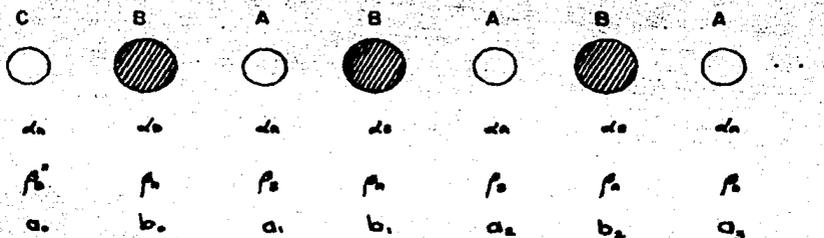


Fig.III.13. Modelo de imperfección variando sólo la integral de resonancia en el átomo de la orilla.

Al hacer esta misma simplificación en el ecuación III.27 encontramos una ecuación de tercer grado, donde una raíz de ella es - la orilla interna de la banda de conducción $-\delta_n$ y puede ser reducida a la siguiente ecuación de valores propios.

$$\{1-\rho\} E^3 + \{(1-\rho)(\delta_n + \delta_s)\} E + \{(1-\rho)\delta_n\delta_s + \rho^2 \beta_0/\beta_s\} = 0 \quad (\text{III.34})$$

Con ayuda de esta ecuación para la energía se van a investigar las condiciones para que existan estados localizados imponiendo las mismas restricciones que en problemas anteriores. Primero - pedimos que $E > E_1$ para la condición de existencia de un estado localizado con energía por encima de la banda de conducción.

De esto obtenemos la relación siguiente

$$\rho > 2$$

(III.35)

$$\beta_0^* > 2\beta_0$$

La restricción para que exista otro estado externo es que $E < E_2$ y con ella obtenemos la misma condición de existencia anterior, lo cual quiere decir que aparecerán simultáneamente -- dos estados localizados para valores β_0^* mayores que $2\beta_0$, uno por encima de la banda de conducción y el otro por debajo de la banda de valencia. Para la existencia de estados localizados internos la ener

gía E dada por la ecuación III.34 debe tener un valor dentro de la brecha prohibida, es decir

$$E > -\delta_0 \quad \text{y} \quad E < -\delta_n$$

esto nos conduce a la condición de existencia de estados localizados internos que es la siguiente

$$\beta_0'' < 0 \quad \text{(III.36)}$$

con lo cual concluimos que no existen estados localizados internos, causados por el cambio de la energía de amarre en los átomos de la orilla, que tengan valores positivos para la integral de resonancia β_0'' pero para valores negativos aparecen simultáneamente dos estados internos junto a las bandas de energía, que se van localizando hacia el centro de la brecha en forma simétrica, conforme disminuye el valor de β_0'' . Esto puede verse en la Fig. III.14

El modelo de imperfección que hemos propuesto es entonces realmente distinto al estudiado por Davison al variar la integral de resonancia entre los átomos de la orilla y esto se debe a que nosotros tomamos diferentes integrales de resonancia para cada tipo de átomo. Sin embargo si observamos las ecuaciones de valores propios para la energía, ecuación II.18 de Davison y ecuación III.34 para nosotros; tomamos además en cuenta que las definiciones de ρ y β son equivalentes y hacemos las reducciones correspondientes, vemos que el hecho de tomar $\beta_n = \beta_0$ conduce a -

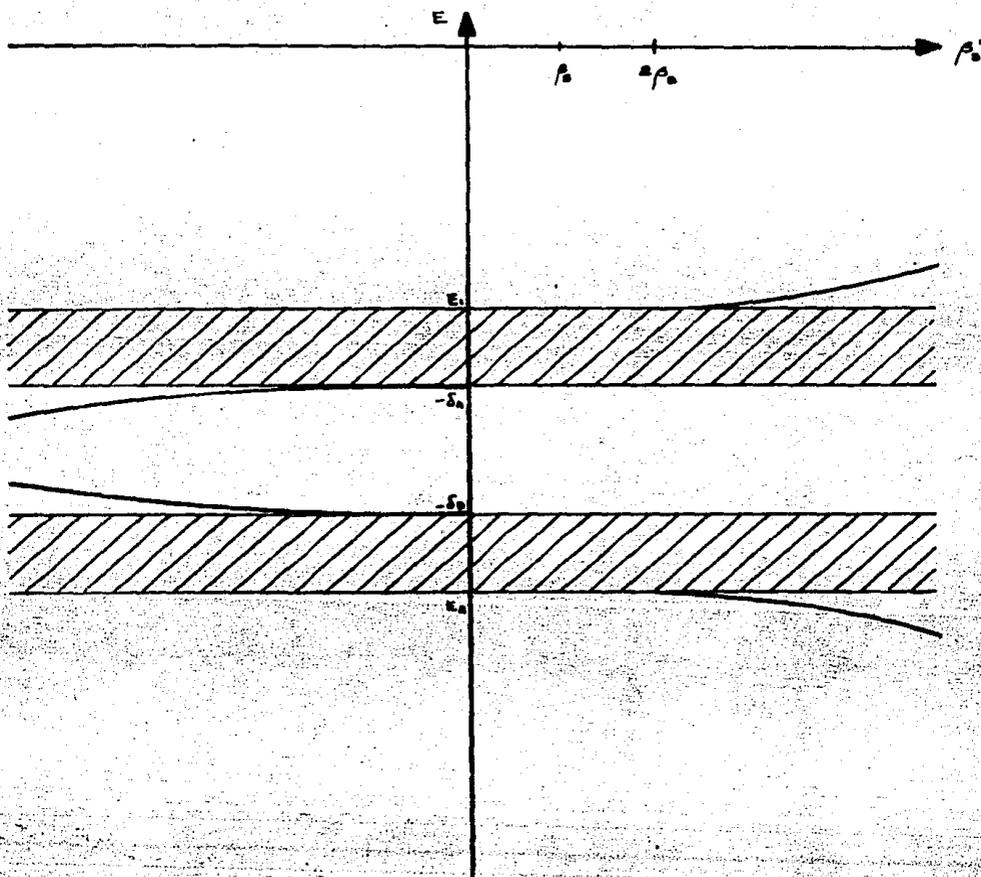


Fig.III.14 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de resonancia β_0'' del átomo de la orilla. Esta gráfica es igual si cambiamos el valor de E_1 por el de E_2 .

una ecuación de valores propios de la energía en la cual la razón β va siempre al cuadrado de como aparece en el modelo en que se toman distintas. Este resultado nos da diferencias básicas tanto en el valor de los niveles de energía (se ve en el modelo de Davison una localización mucho más rápida) como en que en el modelo de Davison no aparecen nunca estados internos y en el modelo nuestro si existen para valores negativos de β . Si recordamos la sección 3 del capítulo I donde expusimos las características experimentales que presentan los estados de superficie internos en los cristales iónicos o parcialmente iónicos nos damos cuenta que son exactamente las mismas que los resultados obtenidos en el modelo de imperfección β . Esto quiere decir que este modelo de imperfección explica satisfactoriamente la aparición en pares de los estados internos, con energías simétricas al centro de la brecha prohibida y con valores muy próximos a los que tienen las orillas internas de las bandas permitidas de energía. El hecho de que al cortar un cristal de este tipo la superficie no sufre prácticamente reconstrucción se hace notar en que la integral de Coulomb en el átomo de la orilla no es alterada a comparación de la integral de resonancia en la cual la falta de simetría es más importante.

En la Fig.III.15 se presenta la gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de resonancia para los siguientes valores de los parámetros

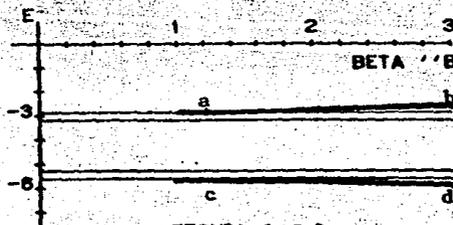
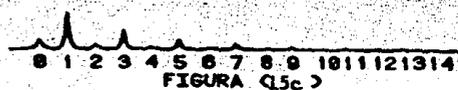


FIGURA (15)

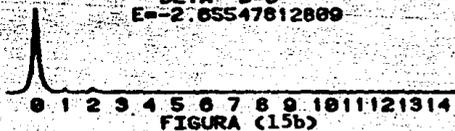
BETA''B=1.2
E=-2.88242788886



BETA''B=1.2
E=-5.83757239193



BETA''B=3
E=-2.85547612809



BETA''B=3
E=-5.84452187191



Fig.III.15 Gráfica de la energía de los estados localizados al variar la integral de resonancia en el átomo de la orilla y los cuadrados de varias funciones propias.

$$E_1^0 = -3 \quad E_2^0 = -5 \quad \epsilon_1 = 0.4 \quad \epsilon_2 = 0.5 \quad \beta_1 = 0.4 \quad \beta_2 = 0.5$$

y se dibujan las densidades de probabilidad de encontrar al electrón de algunos estados de superficie.

Terminamos esta sección presentando los resultados obtenidos más importantes:

- i) El número de estados localizados que aparecen al alterar la superficie únicamente por la integral de resonancia del átomo de la orilla son 2-6 no aparecen, dependiendo del valor de β_1^0 .
- ii) Si β_1^0 es positiva los dos estados localizados son externos y aparecen simultáneamente para valores mayores que $2\beta_1^0$. Próximos a las bandas de energía y se van localizando más, simétricamente al centro de la brecha, conforme aumenta el valor de la energía β_1^0 .
- iii) No existen estados localizados internos para valores de β_1^0 positivos pero para valores negativos aparecen simétricamente al centro de la brecha dos estados internos que se van localizando más conforme disminuye el valor de β_1^0 .
- iv) En el caso $\epsilon_1 < \epsilon_2$ los estados localizados que se encuentran por encima de la banda de conducción son

estados de superficie, o sea la densidad de probabilidad de encontrar al electrón está más localizada en el átomo de la orilla a medida que su energía se separa de la banda.

Los estados localizados que se encuentran por debajo de la banda de valencia y que sus energías correspondientes están muy cerca de su orilla, tienen una densidad de probabilidad mayor en los átomos B, por lo que son estados de subsuperficie. A medida que la energía se separa de la banda se transforman en estados de superficie.

- v) En el caso $\delta_a > \delta_b$ los resultados anteriores no se modifican en este modelo de imperfección, inclusive puede permutarse δ_a por δ_b sin que exista ningún cambio. Véase ecuación III.34.

vi) Proponemos este nuevo modelo de imperfección variando la integral de resonancia en el átomo de la orilla para explicar los resultados dados experimentalmente sobre la aparición de los estados internos de superficie en cristales iónicos o parcialmente iónicos utilizando valores negativos de β_0'' .

3.4 Modelo de superficie variando simultáneamente δ_n y β_0'

La ecuación de valores propios para la energía ha sido obtenida antes y es la siguiente:

$$\begin{aligned} & \left\{ 1-\rho \right\} E^2 + \left\{ (1-\rho)(2\delta_n + \delta_0) + \varepsilon'(2-\rho) \right\} E + \left\{ (1-\rho)(2\delta_n\delta_0 + \delta_n^2) + \right. \\ & \left. + \beta_n\beta_0\rho^2 + \varepsilon'(2-\rho)(\delta_n + \delta_0) + \varepsilon'^2 \right\} E + \left\{ (1-\rho)\delta_n^2\delta_0 + \beta_n\beta_0\delta_n\rho^2 + \right. \\ & \left. \delta_n\delta_0\varepsilon'(2-\rho) + \delta_0\varepsilon'^2 \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

Este modelo de superficie es diferente al propuesto por Davison en que varía simultáneamente ambas integrales en los átomos de la orilla, sin embargo como en el modelo de superficie que cambia sólo la integral de resonancia, si comparamos la ecuación obtenida por nosotros III.27 con la obtenida por Bose y Yuan ecuación II.20 del capítulo II y equivalente a la encontrada por el método de las ecuaciones de diferencia ecuación II.9,

haciendo las reducciones adecuadas, observamos que son diferentes en el hecho que ρ (σ ν) aparece siempre al cuadrado para el modelo de superficie de Davison de como aparece en el modelo presentado en esta sección. Esto obviamente marca la diferencia para los valores en los niveles de energía y como veremos enseña para los límites de existencia de los estados localizados.

Las condiciones de existencia de estados localizados externos se encuentran bajo los mismos lineamientos que en los casos anteriores. Para estados localizados por encima de la banda de conducción es la siguiente:

$$\rho = \alpha \left[1 + \frac{\alpha'}{(\epsilon_1 + \delta_n)} \right] \quad (\text{III.37})$$

y para los estados localizados por debajo de la banda de valencia:

$$\rho = \alpha \left[1 + \frac{\alpha'}{(\epsilon_2 + \delta_n)} \right] \quad (\text{III.38})$$

Para encontrar los límites en que aparecen los estados localizados internos vamos a dividir el análisis en dos partes. Primero haciendo $\epsilon = -\delta_n$ en la ecuación III.27 con lo que encontramos la condición para que existan tocando la orilla interna de la banda $-\delta_n$. Esto conduce a lo siguiente:

$$z'^2 (\delta_0 - \delta_n) = 0$$

y como nos interesa el caso en que haya brecha prohibida pedimos que $\delta_0 \neq \delta_n$, entonces

$$z'^2 = 0$$

$$\alpha_n'' = \alpha_n$$

(III.39)

Este límite se reduce al caso en que sólo variábamos la integral de Coulomb en el átomo de la orilla y es válido para toda ρ^0 con valor positivo o negativo. En las Figs. III.16 y III.17 presentamos las gráficas de las energías de los estados localizados para los casos en que $\delta_n < \delta_0$ y $\delta_n > \delta_0$ respectivamente. En ambas gráficas se ve que en $\alpha_n'' = \alpha_n$ aparece un estado de superficie interno y que a medida que α_n'' crece (ó decrece) la energía de este estado se hace más cercano a $-\delta_0$. Para diferentes valores de ρ^0 constantes, la forma de las curvas es distinta pero tanto los límites de aparición como al que tienden cuando $|\alpha_n''|$ crece mucho son los mismos.

Para encontrar los límites en los estados externos basta despejar z' que involucra α_n'' , de las ecuaciones III.37 y III.38 los cuales son diferentes para cada ρ^0 y también la forma que tienen las curvas.

Vemos que el número de estados de superficie que pueden existir son 1, 2 o 3 o pueden no existir, dependiendo del valor que tienen los parámetros del cristal y los que caracterizan la deformación en la superficie.

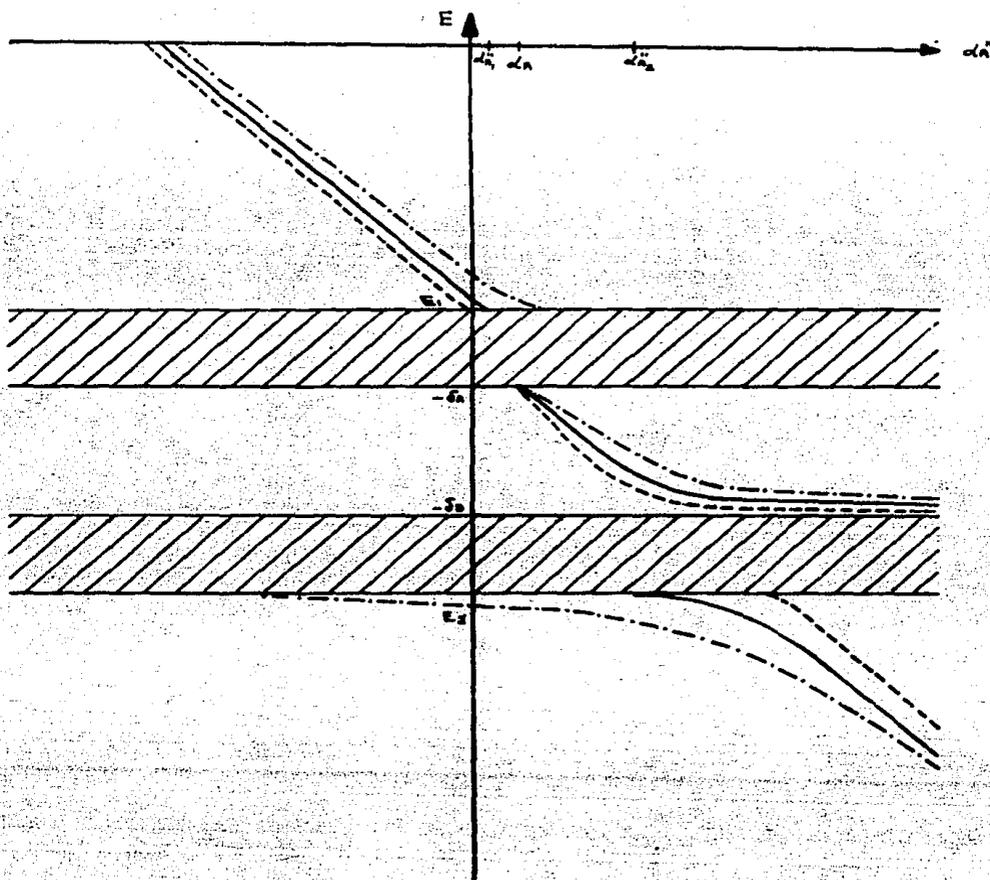


Fig. III.16 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb para distintos valores de β_n^+ positivos. Caso en que $\delta_n < \delta_0$.

————— $\beta_n^+ = \beta_0$
 - - - - - $\beta_n^+ < \beta_0$
 - · - · - $\beta_n^+ > \beta_0$

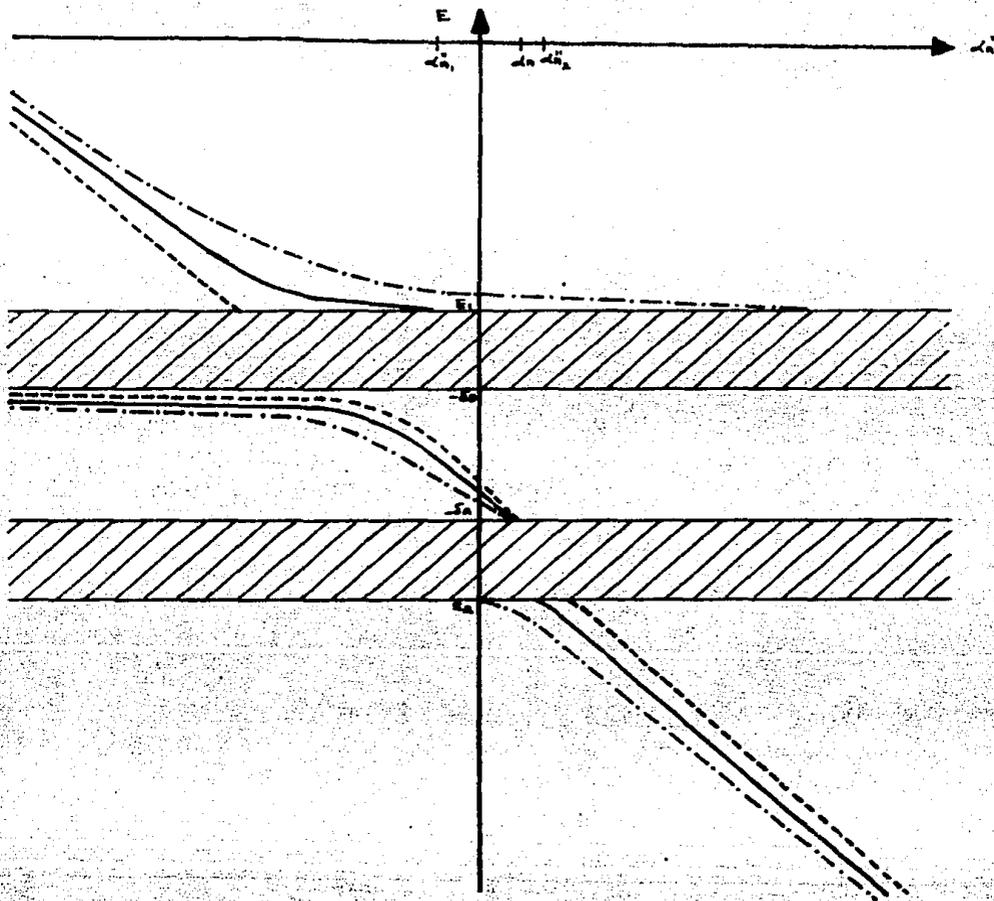


Fig. III.17 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb para distintos valores de β^0 positivos. Caso en que $\delta_a > \delta_b$.

————— $\beta^0 = \beta_0$
 - - - - - $\beta^0 < \beta_0$
 - · - · - $\beta^0 > \beta_0$

El segundo caso que analizaremos en los estados internos es cuando la energía es igual a $-\delta_0$ en la ecuación III.27 de lo cual se obtiene la siguiente relación

$$\beta_n \beta_0 \rho^2 (\delta_n - \delta_0) = 0$$

con las mismas consideraciones anteriores $\delta_n + \delta_0$, β_n y β_0 diferentes de cero y se llega a que

$$\beta_0^2 = 0 \quad (\text{III.40})$$

Este límite de existencia de los estados internos es analizado en las Figs. III.18 y III.19 en que se presentan las gráficas de la energía como función de la integral de Coulomb en el átomo de la orilla para valores negativos de β_0^2 . Se nota que estas gráficas son diferentes a la dadas anteriormente sobre todo por el número de estados en cada región prohibida. Para β_0^2 con valores negativos pueden aparecer hasta tres estados internos o dos externos en cada una de las regiones externas a las bandas.

En estas gráficas la línea punteada corresponde a un valor de $\beta_0^2 = -2$ y la línea continua a $\beta_0^2 = -0.5$. En la III.18 los otros valores de los parámetros son los siguientes:

$$E_0^A = -3 \quad E_0^B = -5 \quad \alpha_n = 0.2 \quad \alpha_0 = 0.3 \quad \beta_n = 0.4 \quad \beta_0 = 0.5$$

y en la Fig. III.19 sólo cambiamos δ_n por δ_0 .

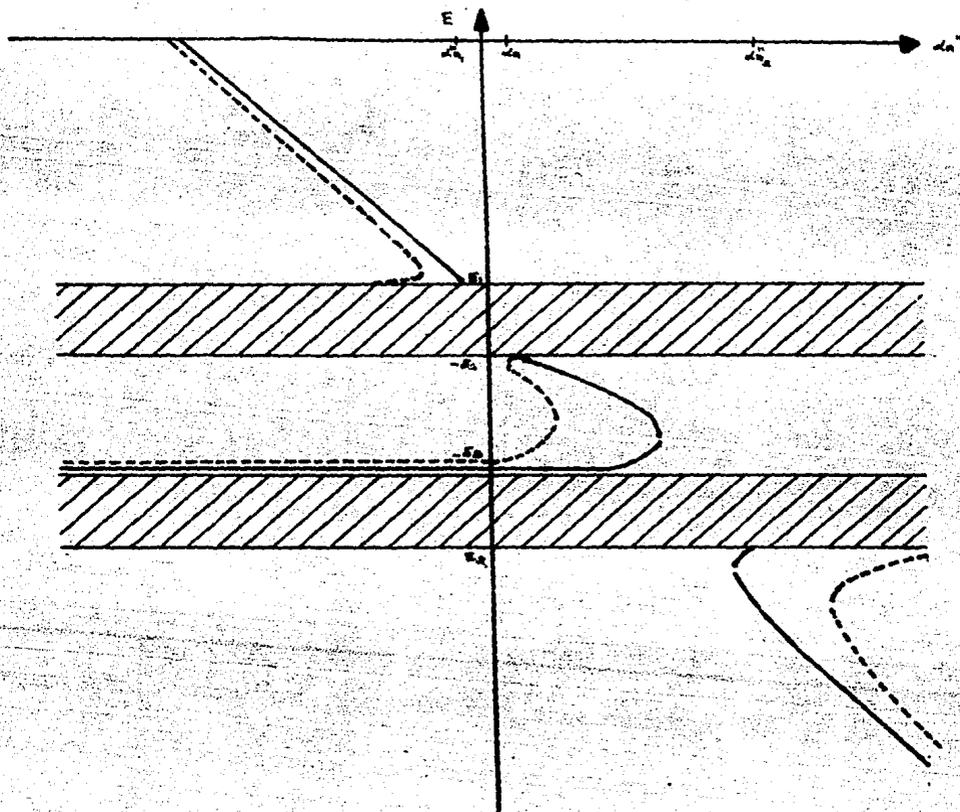


Fig.III.18. Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb para dos valores negativos de I_n . La línea punteada corresponde a un valor de I_n cuatro veces menor que el de la línea continua. Caso en que $s_1 < s_2$.

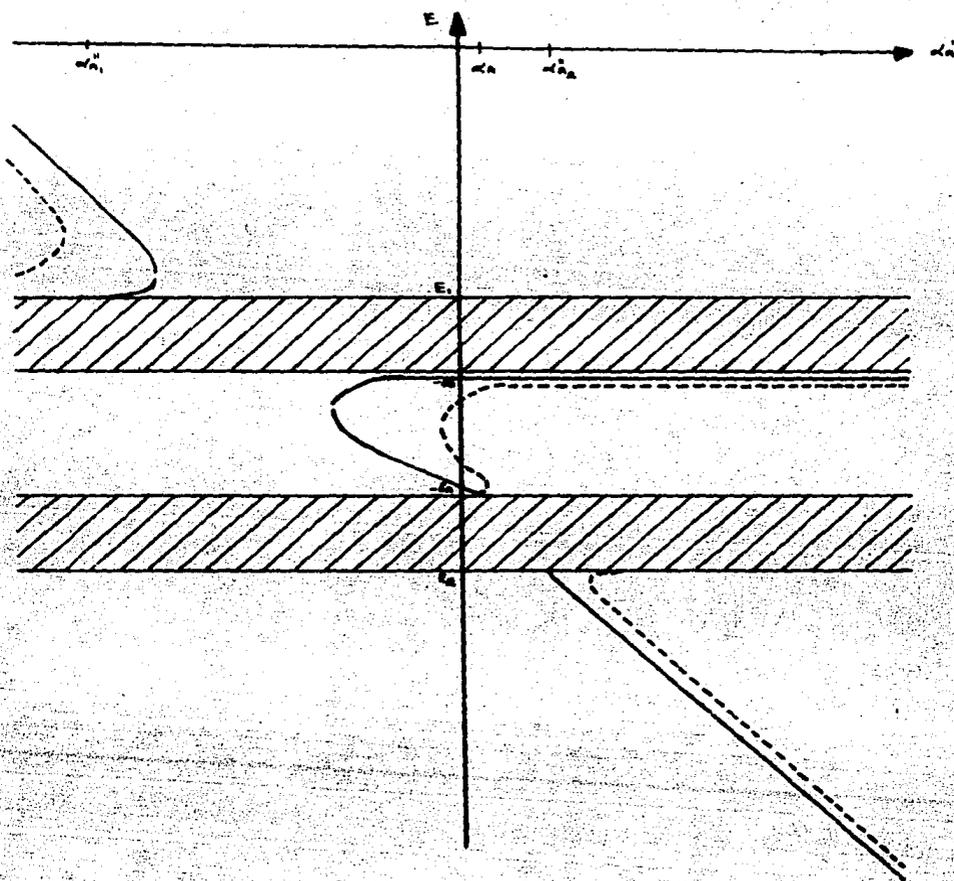
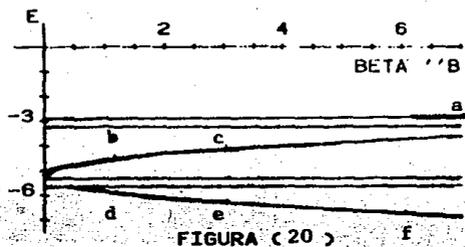


Fig.III.19 Gráfica de la energía de los estados localizados como función de la integral de Coulomb para dos valores negativos de J_0^0 . La línea punteada corresponde a un valor de J_0^0 cuatro veces menor que el de la línea continua. Caso en que $\delta_1 > \delta_2$.

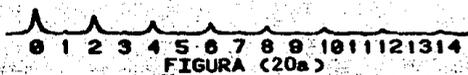
Por último un análisis sobre la energía de los estados localizados como función de la integral de resonancia es hecho en la -- Fig.III.20 con los mismos valores del cristal limpio y con $\alpha_n'' = 2$. Se dibujan también los cuadrados de las funciones propias para algunos estados de superficie, la forma de los cuales es una combinación de los encontrados en los dos modelos particulares de éste.

Los resultados obtenidos en esta sección son los siguientes:

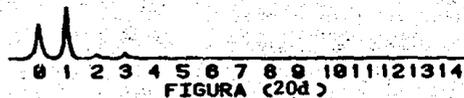
- i) El número de estados localizados que aparecen debido a la alteración de las integrales de Coulomb y de resonancia en el átomo de la orilla son 0, 1, 2 ó 3 dependiendo de los valores que éstas tomen. La región prohibida en donde aparecen depende del valor de β_n'' , si es positiva parece que sólo un estado existe en cada región externa y uno también en la región prohibida interna. Si β_n'' es negativa pueden existir hasta 3 estados internos y hasta 2 externos en cada una de las regiones externas de las bandas, pero para diferentes valores de α_n'' en cada una de estas dos últimas.
- ii) Un límite para que exista un estado localizado interno es $\alpha_n'' = \alpha_n$ y para valores mayores (o menores) de α_n'' el estado correspondiente tendrá energías que -- tienden a $-\delta_n$, o sea a la otra orilla interna. Para que aparezcan otros estados internos la condición es



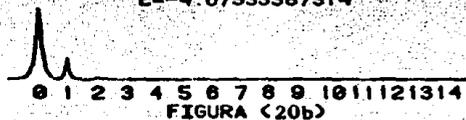
BETA''B=7
E=-2.86878507947



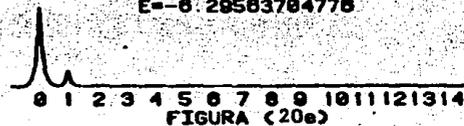
BETA''B=0.6
E=-5.73194998161



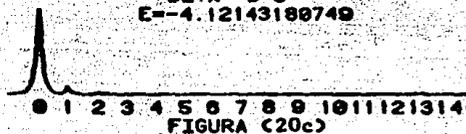
BETA''B=0.6
E=-4.67533367514



BETA''B=3
E=-6.28503704776



BETA''B=3
E=-4.12143180749



BETA''B=6
E=-6.73981634687

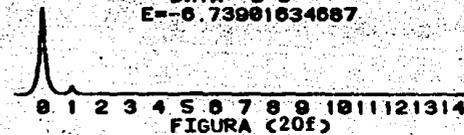


Fig.III.20 Gráfica de la energía como función de la integral de resonancia y las densidades de probabilidad en varios estados localizados.

que β'' sea menor que cero.

La región de existencia de los estados internos es diferente para los casos en que $\delta_A < \delta_B$ y $\delta_A > \delta_B$, para el primero es para valores de α'' mayores que α'' y en el segundo para valores menores si tomamos β'' positivas pero si tomamos β'' negativas estos resultados se modifican.

4. Conclusiones

En este capítulo nos propusimos estudiar un nuevo modelo de cristal diatómico propuesto anteriormente para entender el efecto que la doble capa adsorbida produce en los niveles de energía y las funciones propias de los electrones. Aquí nosotros hicimos un análisis del cristal perfecto infinito y con un modelo de imperfección general que cambia tanto la integral de Coulomb como de resonancia en el átomo de la orilla analizamos los estados de superficie. Estudiamos los casos particulares del modelo general y encontramos para cada uno de ellos su ecuación de valores propios en la energía de los estados localizados, sus funciones de onda, las condiciones de existencia y el número posible de estados. Con todo este estudio se ha cumplido el objetivo planteado antes para obtener los antecedentes que faltan en el análisis del problema de la doble capa adsorbida en la superficie.

Este nuevo modelo de cristal diatómico es un poco más general que el propuesto por Hoffmann y esto se ve en el modelo de imperfección que varía la integral de Coulomb en el átomo de la orilla ya que pueden obtenerse los mismos resultados de Davison y asociados al hacer las simplificaciones correspondientes en nuestro modelo. La ecuación de valores propios para la energía de los estados localizados y las condiciones de existencia de ellos en los modelos de Davison que cambian tanto β_0' como α_0' y β_0'' , tienen a β_0 siempre al cuadrado de como aparece en nuestros mode

los de superficie.

Nuestro último objetivo en este capítulo fue sobre la posibilidad de comparar los resultados obtenidos en este nuevo modelo con los experimentales en cristales iónicos. Encontramos en nuestro modelo de imperfección que varía únicamente la integral de resonancia en el átomo de la orilla que cuando se toman valores de ρ negativos, aparecen simultáneamente dos estados internos con energías simétricas al centro de la brecha prohibida y muy cercanas a las orillas internas de las bandas permitidas. Puesto que estas son las características encontradas experimentalmente para los cristales iónicos o parcialmente iónicos nosotros proponemos este nuevo modelo de imperfección en la superficie para explicar estos resultados experimentales en los cristales iónicos.

Conclusiones Generales

El objetivo principal en este trabajo fue el estudio del efecto que produce la superficie en los niveles de energía y en las funciones propias del electrón en un cristal diatómico unidimensional semi-infinito, utilizando el método MO-LCAO bajo la aproximación de amarre fuerte. Con este fin se han analizado tres modelos de cristal diatómico los cuales han sido tomados de la literatura. El primer modelo de cristal publicado es el de Hoffmann, con el cual Davison y asociados, y otros, hacen el estudio de distintos modelos de imperfección. Nosotros resumimos todos esos trabajos y los resolvimos proponiendo un nuevo método de solución, el método de las ecuaciones de diferencia, con el fin de aclarar diferencias encontradas por autores que solucionaban los mismos modelos. Propusimos también incluir los modelos de imperfección en un modelo general que cambia ambas integrales, la de Coulomb y la de resonancia en los átomos de la orilla. Vimos que la solución fue más fácil y esclarecimos las controversias dadas por los autores. El segundo modelo de cristal fue el propuesto por Levine y Davison con el fin de explicar la aparición de dos estados internos en experimentos sobre cristales iónicos. Para este efecto ellos propusieron un modelo de imperfecón variando sólo la integral de Coulomb en el átomo de la orilla. Este modelo fue tomado además por otros autores para resolverlo por un método diferente y nosotros después también lo re-

solvimos utilizando el método de las ecuaciones de diferencia. Todos los autores encontramos los mismos resultados pero este modelo no explicó la aparición de los dos estados internos en cristales iónicos. El tercer modelo de cristal propuesto por Andrade tuvo el objeto de estudiar el efecto de una doble capa de átomos adsorbidos en la superficie del cristal, pero por falta de antecedentes en modelos de imperfección más sencillos fue necesario el análisis que hicimos, el cual consistió en proponer análogamente al cristal de Hoffmann, un modelo de imperfección que puede ser visto como un átomo adsorbido y que varía ambas integrales, la de Coulomb y la de resonancia en el átomo de la orilla. Este modelo reúne nuevamente los modelos de imperfección más sencillos que varían una sola integral cada vez. Del estudio y análisis de estos tres modelos de imperfección donde el parámetro β_s tiene el mismo signo que los demás parámetros, podemos concluir que aunque en particular existen diferencias entre los resultados encontrados para cada tipo de cristal diatómico, tanto el comportamiento cualitativo de las energías de los estados localizados como sus regiones de existencia son parecidas a las halladas en el cristal de Hoffmann. La diferencia efectiva es cuando el valor de β_s es negativa, entonces el cristal de Andrade conduce a resultados no posibles de hallar en los dos cristales anteriores. Las regiones de existencia y el número de estados de superficie en cada una de ellas se modifica sustancialmente. En el modelo de imperfección que cambia la integral de resonancia en el átomo de la orilla, para valores de β_s nega-

tivos, los resultados explican apropiadamente los buscados por Levine y Davison para cristales iónicos.

Se ha insistido durante todo el trabajo el hecho de que -- nuestro estudio es cualitativo, es decir, hemos dado valores arbitrarios a los parámetros que definen al cristal y a la imperfección en la superficie para analizar las variaciones posibles en la energía de los estados localizados. Si se desea relacionar este trabajo con un cristal específico y predecir, utilizando la ecuación de valores propios adecuada, el valor de la energía de los estados localizados y sus regiones de existencia, es necesario estimar el valor de los parámetros que aparecen en este -- cálculo. Al tratar de establecer la comparación ha de tomarse en cuenta que este modelo es unidimensional.

Nuestra aportación en este trabajo es el haber reunido, resumido y esclarecido un conjunto de investigaciones hechas sobre el estudio de la existencia de estados de superficie en cristales diatómicos. Hemos hecho también este estudio en un nuevo modelo de cristal que parece en general ser mas conveniente para la interpretación de resultados experimentales. Por último en la parte matemática hemos propuesto un nuevo método de solución, el método de las ecuaciones de diferencia, el cual tiene la ventaja de dar la solución analítica del cristal en forma directa y sencilla.

Referencias

- 1.- S.G.Davison and J.D.Levine, Solid State Phys. 25, 1-149(1970)
- 2.- R.de L.Kronig and W.G.Penney, Proc.Roy.Soc. A130, 499(1931)
- 3.- I.Tamm, Z.Physik 76,849(1932); Phys.Z.Sowjet 1,733(1932)
- 4.- E.T.Goodwin, Proc.Cambridge Phil.Soc. 35,205,221,232(1939)
- 5.- A.W.Maue,Z. Physik 94,717(1935)
- 6.- T.A.Höffmann, Acta Phys. Hung. 1,175(1951)
- 7.- A.T.Amos and S.G.Davison, Physica 30, 905(1964)
- 8.- S.G.Davison and J.Koutecký, Proc.Phys.Soc. 89,237(1966)
- 9.- S.G.Davison, Physica 37,539(1967)
- 10.- S.G.Davison, Surf Sci. 10, 369(1968)
- 11.- J.D.Levine and S.G.Davison, Phys.Rev. 174, 911(1968)
- 12.- S.M.Bose and E.N.Foo, Phys. Rev.B 10, 3534(1974)
- 13.- S.M.Bose and J.M.Yuan, Phys.Rev. B 24, 1934(1981)
- 14.- L.Andrade. Estados de Superficie en cristales diatómicos
Preimpreso, FACUNAM (1986)
- 15.- D.Kalkstein and P.Soven. Surf.Sci. 26,85(1971)
- 16.- L.Andrade, Recent Progress in Many Body Theories.
Springer-Verlag (Berlín, Heidelberg, New York) 142,309(1981)
- 17.- L.Andrade y M. Sánchez. Memorias y Programa del 2º Simposio
Latinoamericano de Física de Superficies p.31-33, Puebla,
Pue. México, 4-8 octubre 1982.
- 18.- M.Sánchez y L.Andrade. Bol.Soc.Mex.Fis. 5, 209(1984)

- 19.- L.Andrade and M.Sánchez. Surface States in deformed and perturbed diatomic crystals. Preprint FACUNAM (1986)
- 20.- L.Andrade. Surface modes due to an adsorbed diatomic impurity. Editorial Springer-Verlag, in press (1986)
- 21.- M.Sánchez y L.Andrade. Bol.Soc.Mex.Fis. 4, 138(1986)
- 22.- Grimley T.B. Proc.Phys.Soc. (London) 72 103(1958)
Grimley T.B. Advances in Catalysis 12,1(1960)
- 23.- Ver por ejemplo Phys.Today April (1975)
- 24.- P.E.Gregory and W.E.Spicer, Appl.Phys.Lett. 25,511(1974)
- 25.-J.A.Appelbaum and D.R.Hamann, Rev.Mod.Phys. 48,479(1976)
J.R.Schrieffer and P.Soven, Phys.Today, April (1975) pag.
24 y las referencias señaladas ahí.
- 26.- J.A.Appelbaum and D.R.Hamann, Phys.Rev.Lett. 34,806(1975)
- 27.- R.V.Kasowski, Phys.Rev.Lett. 33,1174(1974)
- 28.- L.Andrade. Reporte interno, FACUNAM Primavera 1982
- 29.- J.D.Levine and P.Mark, Phys.Rev. 144,751(1966)
- 30.- L.Andrade y M.Sánchez. Por publicarse
- 31.- Introduction to the theory of Solid State Physics.
J.D.Patterson. Addison-Wesley Publishing Company 1971
- 32.- J.C.Slater Phys.Rev. 36, 57(1930)
- 33.- N.Rosen. Phys.Rev. 38, 255(1931)