

(7-300)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DETERMINACION TEORICA DEL ESTADO BASE Y LOS DOS
PRIMEROS ESTADOS EXCITADOS DEL CENTRO Fa En

NaCl CON Li

Kcl CON Na

Y

Kcl CON Li

INSTITUTO DE FISIQA

ECA
TEL. 5620000

TRABAJO DE INVESTIGACION

Que para obtener el título de
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)
p r e s e n t a
GUSTAVO ADOLFO VAZQUEZ POLO

México, D. F.

1975

6F.434



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A TODOS AQUELLOS QUE COMPRENDIENDO
LA FISICA FUNDAMENTAN EL BIENESTAR
FUTURO DE LA HUMANIDAD

G.A.V.P.

AGRADEZCO AL DR. CARLOS RUIZ MEJIA LA DIRECCION
PARA LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO. ASI
COMO A TODOS MIS MAESTROS QUE ESTIMULAN MI -
SUPERACION. Y A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTO-
NOMA DE MEXICO EN CUYO SENO ME FORJE.

DETERMINACION TEORICA DEL

ESTADO BASE Y LOS DOS

PRIMEROS ESTADOS EXCITADOS

DEL CENTRO F_A EN

$NaCl$ CON Li

KCl CON Na

Y

KCl CON Li

I N D I C E

INTRODUCCION

BANDA F	I
MODELO DE FORMACION DE UN CENTRO F	2

CAPITULO I

FORMACION DE CENTROS F _A	5
PROPIEDADES DE ABSORCION DEL SISTEMA F _A	12
CALCULO DE SMITH PARA EL CENTRO F _A	14
TRANSICIONES OPTICAS EN ESTADOS ALTAMENTE EXCITADOS	16
MODELO PARA EJES LATERALES DEL CENTRO F _A	18

CAPITULO II

ESTADOS BASE Y EXCITADO DEL CENTRO F	20
CALCULO DE LOS NIVELES DE ENERGIA	21
FUNCIONES DE ONDA UTILIZADAS	23
ENERGIA DE LOS ESTADOS 1S Y 2P	24
OBTENCION DE LA ENERGIA PARA EL ESTADO 3P	25
POTENCIALES PERTURBATIVOS PARA LA FORMACION DEL CENTRO F _A	29
PERTURBACION PARA EL ESTADO 1S	33
CALCULO PERTURBATIVO A PRIMER ORDEN PARA EL NIVEL 2P	37
CALCULO A SEGUNDO ORDEN	42

CAPITULO III

RESULTADOS OBTENIDOS	45
CONCLUSIONES	52
ESQUEMA DE LOS NIVELES ENERGETICOS	53

BIBLIOGRAFIA	54
--------------	----

INTRODUCCION

DADO QUE EN LA ACTUALIDAD EXISTEN MUY POCOS CALCULOS DE -
FUNCIONES DE ONDA Y ENERGIAS DE CENTROS F_A , EN EL PRESENTE TRA-
BAJO SE DESARROLLAN LOS CALCULOS PARA LA OBTENCION DE ENERGIAS
DE CENTROS F_A EN $NaCl$; Li^+ y KCl ; Na^+ , Li^+ USANDO EL
METODO DEL SEMICONTINUO (12) MODIFICADO POR KRUMHANSL Y SCHWARTZ
(13) QUE DA RESULTADOS SATISFATORIOS PARA LOS VALORES DE LA -
ENERGIA (VER CAPITULO SEGUNDO). LOS VALORES DE ENERGIA OBTENIDOS
SE COMPARAN CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CON LOS OBTENIDOS
POR SMITH (6) (VER PAGINA 14).

CUANDO UN CRISTAL ALOGENURO ALCALINO ES CALENTADO EN VAPOR
DE SU CONSTITUYENTE METALICO, UN EXCESO DE METAL SE INCORPORA
AL CRISTAL, ESTO ORIGINA QUE CUANDO EL CRISTAL ES MANTENIDO A -
TEMPERATURA AMBIENTE MUESTRE UNA BANDA DE ABSORCION EN EL VISI-
BLE O EN EL ULTRAVIOLETA, BANDA QUE NO MOSTRABA CUANDO EL CRIS-
TAL ESTABA EN SU ESTADO NATURAL. A ESTA BANDA DE ABSORCION SE
LE LLAMA BANDA F Y ES EL RESULTADO DE LA FORMACION DE CENTROS F
DENTRO DEL CRISTAL. COMO EJEMPLO SE MUESTRA EN LA FIGURA I LA -
BANDA F DE KBr A VARIAS TEMPERATURAS (1), LA ANCHURA DE LA BANDA
AUMENTA Y SU POSICION SE CORRE HACIA ENERGIAS MAS BAJAS CUANDO
EL CRISTAL ES CALENTADO. LA ALTURA DE LA BANDA DE ABSORCION A
UNA TEMPERATURA DADA ES PROPORCIONAL AL NUMERO DE CENTROS F -
POR UNIDAD DE VOLUMEN. COMO UN RESULTADO DIRECTO DE LA PRESEN-
CIA DE CENTROS F EN EL CRISTAL ES LA APARIENCIA COLOREADA DE -
ESTE, POR EJEMPLO UN CRISTAL DE KCl CONTENIENDO EXCESO DE K SE
OBSERVA DE COLOR VIOLETA, LiF CON EXCESO DE Li SE OBSERVA ROSA.

SE DIFUNDEN DENTRO DEL CRISTAL Y ENTONCES, EL ELECTRON ES ATRAPADO EN UNA REGION DONDE EL POTENCIAL ES TAL QUE PROVEE UN NIVEL -- POR DEBAJO DE LA BANDA DE CONDUCCION. DE TAL MANERA QUE UN LUGAR DE LA RED DONDE UN ION NEGATIVO ESTA FALTANDO PRODUCE UN CENTRO F.

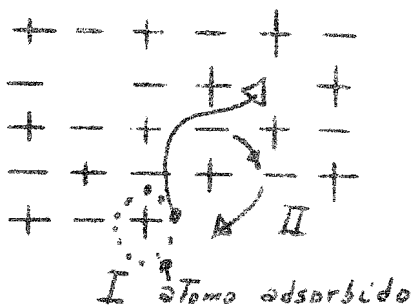


FIG. 3

EL ELECTRON ATRAPADO ESTA ACOMPAÑADO POR LOS SEIS IONES POSITIVOS QUE RODEAN LA VACANCIA LO CUAL HACE QUE EL CENTRO F TENGA UNA ALTA SIMETRIA Y SE COMPORTE ISOTROPICAMENTE CON RESPECTO A SUS PROPIEDADES OPTICAS, NO PERMITIENDO HACER OBSERVACIONES DE EFECTOS DIRECCIONALES.

ACTUALMENTE SE ESTAN APLICANDO DOS APROXIMACIONES CON EL OBJETO DE TENER UN CENTRO F MAS COMPLEJO DEL CUAL SE PUEBAN OBTENER MAYOR NUMERO DE DATOS E INFORMACION.

LA PRIMERA, CONSIDERA LA APLICACION DE PERTURBACIONES EXTERNAS, DE MAGNITUD PEQUEÑA, CON EL OBJETO DE QUE LA SIMETRIA SE REDUZCA LIGERAMENTE OBTENIENDOSE DE ESTA MANERA UNA MAYOR INFORMACION.

LA SEGUNDA, CONSIDERA LA APLICACION DE UNA PERTURBACION MUCHO MAS FUERTE Y DE UNA MANERA INTERNA, ESTO ES ; ASOCIANDO AL CENTRO F CON UNA IMPUREZA PUNTUAL, HACIENDO QUE UN ION POSITIVO DEL CENTRO F MAS CERCANO A EL SEA REEMPLAZADO POR UN ION

ALCALINO DE TAMAÑO MAS PEQUEÑO, EL CUAL, QUEDA FIRMEAMENTE LIGADO A LA RED, OBTENIENDOSE DE ESTA MANERA OTRA CONFIGURACION DEL CENTRO F CON UNA SIMETRIA REDUCIDA. A ESTA NUEVA CONFIGURACION SE LE DENOTA CON EL NOMBRE DE CENTRO F_A .

LA FORMACION DE CENTROS F_A SE LLEVA A CABO A PARTIR DE LA PRESENCIA PROLONGADA EN EL CRISTAL DE UNA REACCION PRIMARIA LLAMADA CENTROS F^* QUE SE PRODUCEN CUANDO EL CRISTAL CONTENIENDO CENTROS F ES IRRADIADO CON LUZ EN LA FRECUENCIA DE LA BANDA F (VER CAPITULO PRIMERO) .

EN EL ANALISIS QUE SE REALIZA EN EL CAPITULO TERCERO SOBRE LOS VALORES QUE SE OBTIENEN, NO SE TOMA EN CUENTA EL EFECTO JAHN-TELLER EN VIRTUD DE QUE EN LOS ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA PARA EL CENTRO F, LA PRESENCIA DE TAL EFECTO NO ES DETECTABLE.

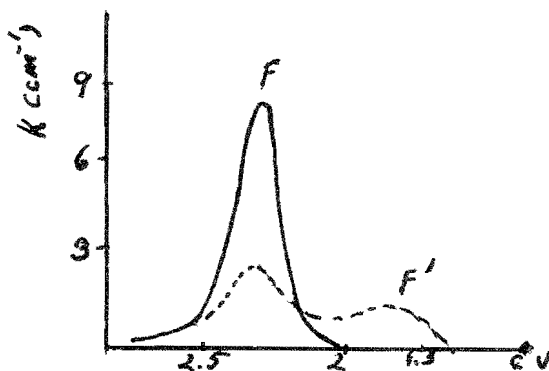
C A P I T U L O

P R I M E R O

FORMACION DE CENTROS F_A .

EN UN CRISTAL CON GRAN CONTENIDO DE IONES ALCALINOS EXTRINSECOS DE TAMANO MAS PEQUEÑO QUE EL DEL ION ALCALINO QUE FORMA LA RED, SE TIENE FORMACION DE CENTROS F_A .

EN LA NATURALEZA DEL MECANISMO QUE CONVIERTE CENTROS F EN CENTROS F_A (3) SOBRE TODO A TEMPERATURAS BAJAS, LA OBSERVACION QUE SE TIENE ES LA SIGUIENTE: CUANDO UN CRISTAL CONTENIENDO CENTROS F ES IRRADIADO CON LUZ EN LA FRECUENCIA DE LA BANDA F , SE SUELTA UN ELECTRON DEL CENTRO F DEJANDO UN ESPACIO VACIO. EL ELECTRON LIBERADO ES ATRAPADO POR OTRO CENTRO F FORMANDO UN CENTRO F' (LO CUAL SE MANIFIESTA POR LA FORMACION DE UNA NUEVA BANDA QUE APARECE DEL LADO DE LONGITUD DE ONDA LARGA DE LA BANDA F EN EL ESPECTRO DE ABSORCION OPTICA COMO SE MUESTRA EN LA FIG.4)



PRESENCIA DE UN CENTRO F' EN KCl CON UNA DENSIDAD DE 1.6×10^{16}
CENTROS F POR CM^3 A LA TEMPERATURA DE 173°K.

FIG. 4

ESTOS CENTROS F° SON ESTABLES A BAJAS TEMPERATURAS YA QUE -
LOS ELECTRONES QUE CAUSAN LA ABSORCION F° ESTAN MENOS LIGADOS QUE
LOS QUE FORMAN EL CENTRO F.

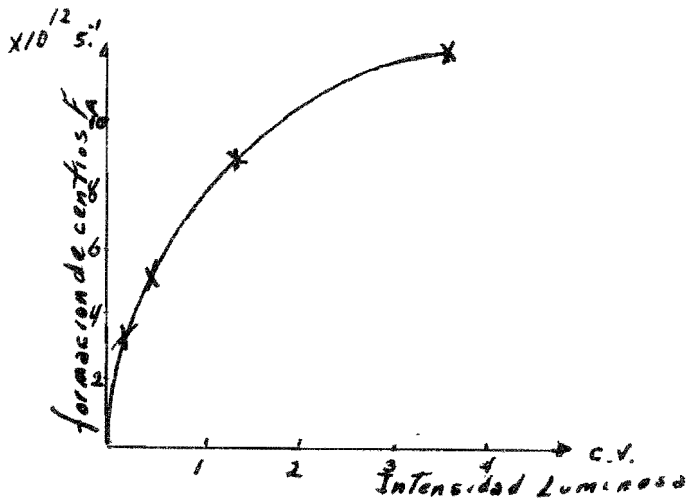
APARENTEMENTE LOS IONES POSITIVOS DE IMPUREZAS MONOVALENTES
QUE CONTIENE EL CRISTAL LAS CUALES PUEDEN EXCEDER EN 2 O 3 ORDENES
DE MAGNITUD CON RESPECTO A LOS CENTROS F, NO JUEGAN UN PAPEL -
COMPETITIVO CON LOS ELECTRONES ATRAPADOS.

SI DESPUES DE ESTE PRIMER PROCESO EN EL CUAL SE FORMAN CEN-
TROS F° A PARTIR DE CENTROS F EL CRISTAL SE ENFRIA REGULARMENTE,
LA FORMACION DE CENTROS DE AGREGACION NO SE LLEVA A CABO. SI EN
LUGAR DE ESTO, DESPUES DE LLEVARSE A CABO LA FORMACION DE CENTROS
F° EL CRISTAL SE LE MANTIENE A LA TEMPERATURA A LA CUAL SE REA -
LIZO LA CONVERSION, POR EJEMPLO A -50°C Y EN LA OSCURIDAD, -
TRANSCURRIDO ALGUN TIEMPO SE EMPIEZAN A FORMAR LOS CENTROS F_A .

DE LO QUE SE OBSERVA, SE INFIERE QUE LA FORMACION DE CEN-
TROS F_A NO ES CAUSADA DIRECTAMENTE POR LA ABSORCION OPTICA, -
SINO POR LA PRESENCIA PROLONGADA EN EL CRISTAL DE LA REACCION -
PRIMARIA, PRODUCIDA POR LA ABSORCION DE LA LUZ.

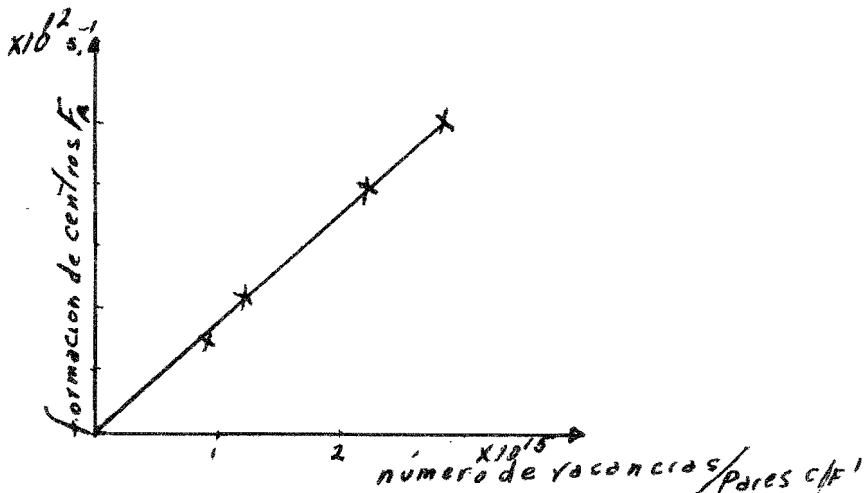
ADEMAS SE OBSERVA QUE, COMO EL NUMERO DE ESAS REACCIONES
PRIMARIAS PRODUCIDAS (CENTROS F°/PARES DE VAGANCIAS) NO AUMENTA
LINEALMENTE CON LA CANTIDAD ABSORBIDA DE ENERGIA, LA FRECUENCIA
CON QUE SE FORMAN LOS CENTROS F_A POR LO TANTO, NO ES DIRECTAMEN-
TE PROPORCIONAL A LA INTENSIDAD DE LA LUZ ABSORBIDA COMO SE -
MUESTRA EN LA FIGURA 5.

PERO EN CAMBIO SE ENCUENTRA QUE EL NUMERO DE CENTROS F_A -
 FORMADOS DURANTE UN DETERMINADO TIEMPO Δt ES PROPORCIONAL A LA
 RELACION DE CENTROS F^0 /PARES DE VACANCIA QUE ESTABAN PRESENTES
 EN EL CRISTAL DURANTE ESE TIEMPO COMO SE MUESTRA EN LA FIG. 6 .



FORMACION DE CENTROS F_A EN KCl CON Na A TEMPERATURA DE -40°C .

FIG. 5



FORMACION DE CENTROS F_A EN KCl CON Na A TEMPERATURA DE -40°C .

FIG. 6

MAS AUN, SE ENCONTRO QUE LA FRECUENCIA DE FORMACION DE -
 CENTROS F_A DEPENDE LINEALMENTE CON LA IMPUREZA DE IONES POSITI-
 VOS CONTENIDOS EN EL CRISTAL. POR LO ANTERIOR, PARA DETERMINAR
 LA VERDADERA DEPENDENCIA DEL PROCESO DE AGREGACION CON RESPECTO
 A LA TEMPERATURA, LA FORMACION DE CENTROS F_A NO SE RELACIONA CON
 LA INTENSIDAD DE LUZ ABSORBIDA SINO CON EL NUMERO DE CENTROS -
 F' / PARES DE VACANCIAS.

PARA PODER HACER LO ANTERIOR, SE LLEVO A CABO UN EXPERIMEN-
 TO PARA CADA TEMPERATURA, A LA CUAL SE CREO UNA CIERTA CONCENTRA-
 CION DE VACANCIAS F' POR MEDIO DE UN DESTELLO DE LUZ F DE ALTA
 INTENSIDAD, EL SUBSECUENTE DECAIMIENTO TERMICO DE LOS CENTROS -
 F' SE BALANCEO APLICANDO DEBIL LUZ F QUE SE AJUSTO PARA CONSERVAR
 LA CANTIDAD DE CENTROS F' CONSTANTE DURANTE UN TIEMPO Δt .

EN LA FIGURA 7 SE DAN LOS RESULTADOS PARA CENTROS F_A EN KCl
 CON IMPUREZAS DE Na Y Li.

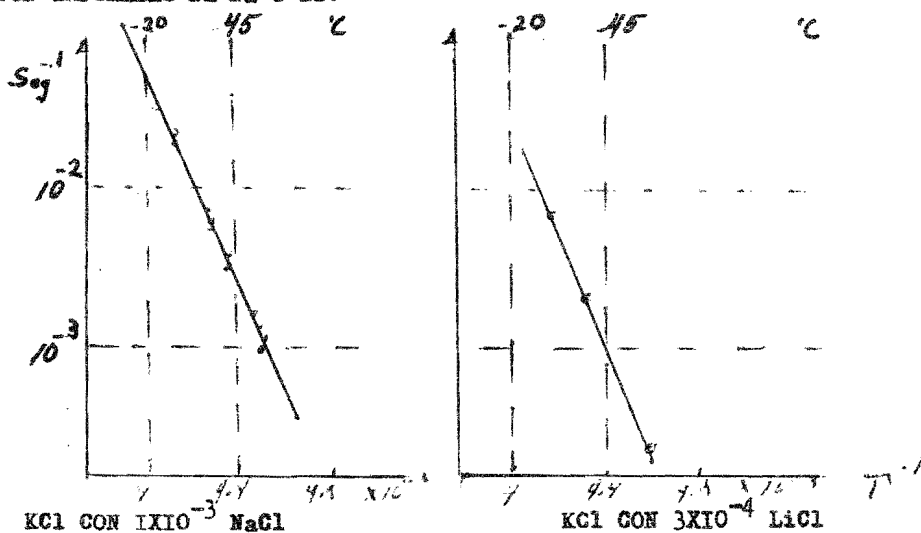


FIG. 7

SE ENCUENTRA EMPÍRICAMENTE QUE ESTOS RESULTADOS PUEDEN RESUMIRSE EN LA ECUACION (PARA EL Na) SIGUIENTE (6) ;

$$dF_A/dt = (F/PARES DE VACANCIAS)(N_a^+)2 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1} e^{-0.60\text{ev}/KT}$$

SIENDO ESTA UNA REACCION BIMOLECULAR PARA DOS VECINOS, LOS CUALES SE ASOCIAN POR UN PROCESO DE DIFUSION ACTIVADO TERMICAMENTE. PARA LA INTERPRETACION DE ESTOS RESULTADOS SE PUEDE CONSIDERAR A LAS VACANCIAS NEGATIVAS O A LOS CENTROS F^{\bullet} COMO PARTICULAS CON MOVILIDAD TERMICA DADA POR LA ECUACION ANTERIOR.

LOS DIFERENTES IONES DE IMPUREZA SIRVEN SIMPLEMENTE COMO LUGARES DE TRAMPA PARA ESTE CONJUNTO MOVIL. NO HAY DIFERENCIA ENTRE EL MOVIMIENTO DE VACANCIAS Y DE CENTROS F^{\bullet} YA QUE AMBOS DEFECTOS OCURREN EN PAREJAS. DE TODAS MANERAS EL HECHO DE QUE TENGAN UNA ALTA MOVILIDAD EN AMBOS CASOS, ES UNA SORPRESA.

LAS PRINCIPALES TRANSICIONES OPTICAS F_{AI} Y F_{AII} .

EL HECHO DE QUE SE REDUZCA LA SIMETRIA CUBICA DEL CENTRO F CAUSA UN ROMPIMIENTO DE LA TRIPLE DEGENERACION DE LA TRANSICION F EN DOS COMPONENTE, UNA TRANSICION POLARIZADA EN LA DIRECCION DE LA IMPUREZA DEL ION POSITIVO VECINO LLAMADA F_{AI} Y UNA TRANSICION DOBLEMENTE DEGENERADA POLARIZADA EN UN PLANO PERPENDICULAR AL ANTERIOR LLAMADA F_{AII} COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 8.

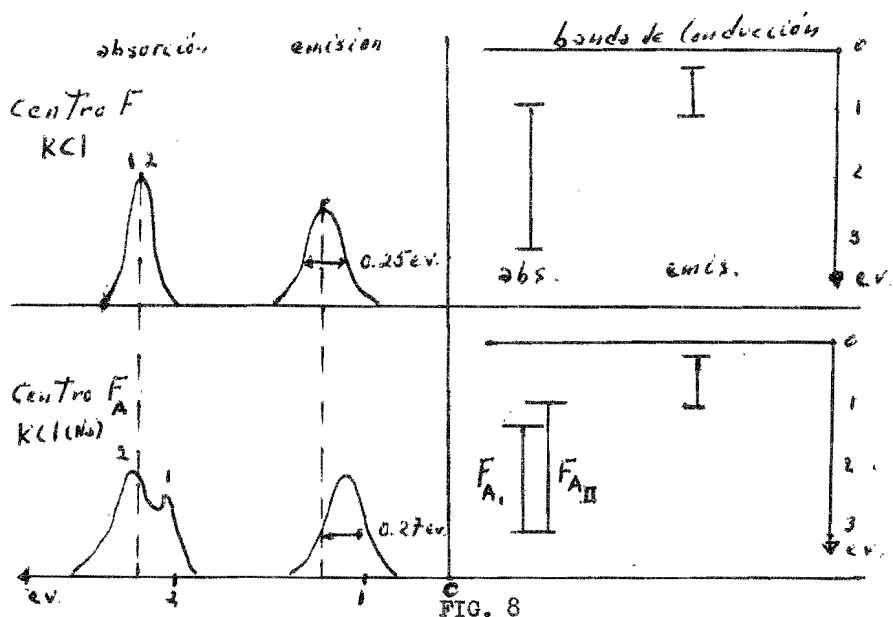


FIG. 8

ESTOS VECTORES DE TRANSICION SE HAN VERIFICADO A PARTIR DE MEDIDAS Y EXPERIMENTOS OPTICOS (4). PARA EL ANALISIS DEL ESPECTRO DE ABSORCION, ES IMPORTANTE QUE EL DICROISMO SE INTRODUZCA EN EL ESPECTRO POR UNA IRRADIACION APROPIADA DE LUZ POLARIZADA DENTRO DE UNA DE LAS COMPONENTES DE ABSORCION F_{AI} O F_{AII} .

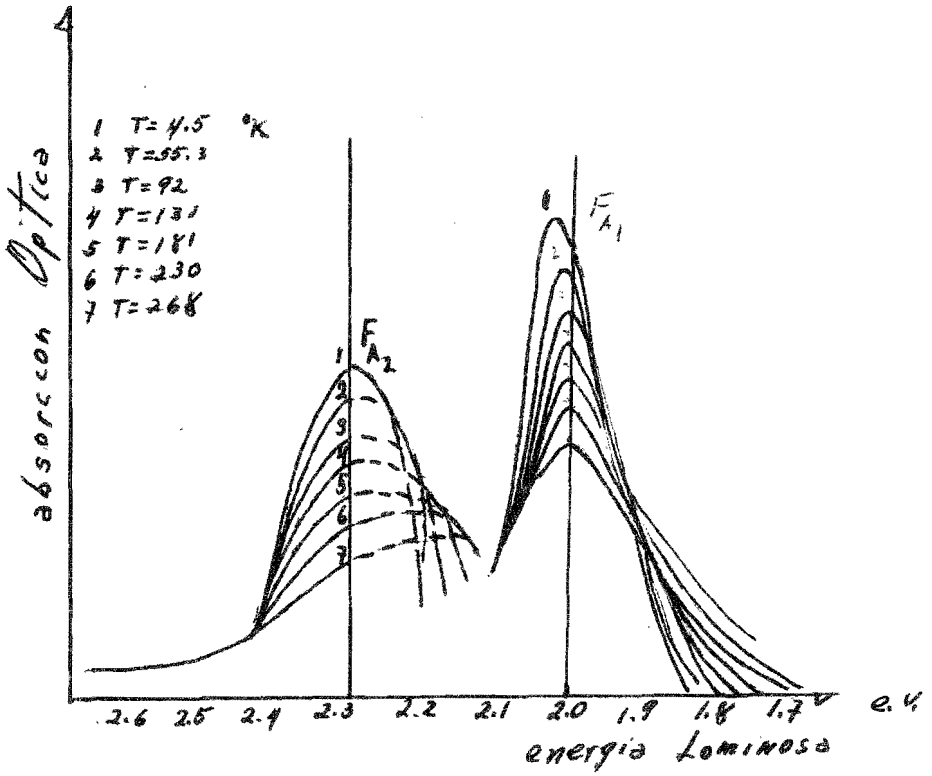


FIG. 9

LO QUE FACILITA UNA SEPARACION ENTRE LAS PARTES DE LOS DESDOBLAMIENTOS DE LAS COMPONENTES F_{AI} Y F_{AII} . EN LA FIGURA 9 SE VE, QUE UN ESPECTRO DE DICROISMO PUEDE SER USADO PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA, DEPENDIENDO DE LA FORMA DE LA BANDA INDIVIDUAL DE LAS COMPONENTES F_{AI} Y F_{AII} . COMO EN EL CASO DE LA BANDA F_A AMBAS COMPONENTES CAMBIAN Y SE CORREN HACIA ENERGIAS MAS BAJAS CONFORME AUMENTA LA TEMPERATURA.

ESTUDIOS DE LOS ESPECTROS F Y F_A DENTRO DEL 10% DE APROXIMACION PARA TODOS LOS SISTEMAS TRATADOS MUESTRA LO SIGUIENTE:

- a) LAS DOS BANDAS F_A TIENEN LA MISMA ABSORCION QUE LA BANDA F_A PARTIR DE LA CUAL FUERON CREADAS.
- b) LA TRANSICION F_{AI} TIENE LA MISMA FRECUENCIA QUE UNO DE LOS DOBLES DE LA TRANSICION F_{AII} .

TODOS ESOS RESULTADOS DEMUESTRAN UNA ESTRECHA SIMILITUD EN LA ABSORCION DE LOS CENTROS F Y F_A , LA DIFERENCIA ESENCIAL ESTA EN EL DESDOBLAMIENTO ESPERADO DEL ESTADO EXCITADO TIPO P EN EL CENTRO F_A TETRAGONAL.

EN LA FIGURA 10 SE TIENEN LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DE ABSORCION DE SISTEMAS F_A QUE HAN SIDO INVESTIGADOS Y SE COMPARAN CON LAS PROPIEDADES DEL CENTRO F (5).

SE TIENEN EN CONCLUSION DOS OBSERVACIONES:

- I) EL DESDOBLAMIENTO DEL ESTADO EXCITADO ES MAYOR PARA CLORUROS ALCALINOS ($\Delta E \approx 0.24$ ev.) QUE PARA LOS BROMUROS ALCALINOS ($\Delta E \approx 0.19$ ev.).

2) LA VARIACION DE LOS IONES POSITIVOS DE LA RED COMO SON (K^+ , Rb^+)
 Y LOS IONES POSITIVOS QUE ENTRAN COMO IMPUREZA COMO SON (Li^+ ,
 K^+ , Na^+) NO MANIFIESTAN UN EFECTO SISTEMATICO SOBRE EL DESDO-
 BLAMIENTO.

	SISTEMA	$E_{max.}$ (ev)	
KCl	F	2.31	
	$F_A(Na)$	2.35	2.12
	$F_A(Li)$	2.25	1.98
KBr	F	2.06	
	$F_A(Na)$	2.07	1.90
	$F_A(Li)$	2.00	1.82
RbCl	F	2.05	
	$F_A(Na)$	2.09	1.85
	$F_A(Li)$	1.95	1.72
RbBr	F	1.86	
	$F_A(K)$	1.85	1.67
	$F_A(Li)$	1.78	1.57

PROPIEDADES DE ABSORCION PARA LOS CENTROS F Y F_A

FIG. 10

PARA ANALIZAR EL ORIGEN DEL DESDOBLAMIENTO SE CONSIDERA UN DESPLAZAMIENTO DEL ION IMPUREZA DE SU POSICION NORMAL, LO CUAL CAUSA UN ROMPIMIENTO DE LA TRIPLE DEGENERACION DEL NIVEL P, EN UN DOBLETE (6).

SE OBSERVAN DOS HECHOS EXPERIMENTALES CON RESPECTO AL DESDOBLAMIENTO Δ ;

I) EL VALOR Δ NO DEPENDE DE UNA MANERA EVIDENTE DE LA RELACION ENTRE LOS IONES HUESPEDES (K^+ , Rb^+) Y LOS IONES IMPUREZA (K^+ , Li^+ , Na^+).

II) NINGUNA VARIACION SE OBSERVA PARA EL CENTRO F_A EN KCl CON IMPUREZA DE LITIO CUANDO EL ION SUSTITUCIONAL DE Li^+ OCUPA UNA POSICION FUERA DEL CENTRO (7) .

EL HECHO DE QUE LA VARIACION Δ NO DEPENDA DEL TAMAÑO DEL ION POSITIVO PERMITE PENSAR QUE EL DESPLAZAMIENTO DEL PEQUEÑO ION IMPUREZA NO PRODUCE UN EFECTO IMPORTANTE EN EL DESDOBLAMIENTO.

KOJIMA (8) DEMOSTRO QUE EL DESDOBLAMIENTO Δ SE PUEDE OBTENER PARA UN TAMAÑO Y DIRECCION DETERMINADA BAJO UN MODELO QUE DESPRECIA EL DESPLAZAMIENTO DEL ION IMPUREZA, REPRESENTANDO LAS FUNCIONES DE ONDA DEL ESTADO BASE Y DEL ESTADO EXCITADO DEL CENTRO F_A POR UNA COMBINACION LINEAL DE ORBITALES ATOMICOS, USANDO LAS FUNCIONES DE ONDA (S-P) DE LOS SEIS CATIONES QUE RODEAN LA VACANCIA.

LA SUSTITUCION DEL ION DE Na^+ EN KCl PRODUCE UNA BAJA EN LA ENERGIA DEL ESTADO EXCITADO P POR LA CANTIDAD

$$\Delta \epsilon = (I_0 - I) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2 + 24S} \right)$$

$I_0 - I$ ES LA DIFERENCIA ENTRE LA ENERGIA DE IONIZACION DEL ATOMO HUESPED(K) Y LA IMPUREZA DE Na_2 , S REPRESENTA LA INTEGRAL DE - TRASLAPE DE LA FUNCION DE ONDA DEL ESTADO BASE DEL CENTRO F_A CON LOS CATIONES VECINOS.

SMITH (6) REFINO EL PROCEDIMIENTO ANTERIOR CONSIDERANDO AL CENTRO F_A COMO UN MODELO QUE TOMA EN CUENTA EL PAPEL QUE JUEGAN - LOS IONES VECINOS, LO CUAL HACE QUE AUMENTE LA ENERGIA DE LOS - ESTADOS. EL TOMA EN CUENTA DOS EFECTOS :

- 1) SATISFACE EL PRINCIPIO DE PAULI, ORTOGONALIZANDO LAS FUNCIONES DE ONDA DEL CENTRO F_A CON LOS ESTADOS CENTRALES DE LOS IONES VECINOS.
- 2) SE DIO CUENTA QUE DENTRO DE LA REGION DEL ION, LA FUERTE CARGA NUCLEAR, TIENDE A UNIR AL ELECTRON MAS FUERTEMENTE LO CUAL - TIENDE A CANCELAR EL AUMENTO DE ENERGIA.

DE ESTOS DOS EFECTOS LA ORTOGONALIZACION ES LA QUE PREDOMINA, DE TAL MANERA QUE LA INCLUSION DE LA ESTRUCTURA IONICA ELEVA EL- NIVEL DE LA ENERGIA, SIENDO MAS ELEVADA PARA IONES PESADOS.

DENTRO DE LA APROXIMACION DE HARTRE-FOCK SE EXPRESAN ESTOS EFECTOS COMO UNA PERTURBACION DEBIDA A UN POTENCIAL EQUIVALENTE CENTRADO SOBRE LOS IONES (9). UTILIZANDO LAS FUNCIONES DE ONDA DEL CENTRO F PARA KCl DE GOURABY Y ADRIAN (10)

$$\psi_n = \left(\psi_n - \sum_{i=1}^{n-1} [c_{n/i}] \psi_i \right) / \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} [c_{n/i}]^2 \right)^{1/2}$$

SMITH CALCULO LOS VALORES DE LOS POTENCIALES PARA Na^+ Y Li^+ SUS- TITUYENDOLO EN EL HAMILTONEANO DEL ION PUNTUAL

$$(H_F + (V_{Na}(a) - V_K(a))) \psi = E \psi$$

RESOLVIENDO PRIMERO EL HAMILTONIANO NO PERTURBADO

$$H_F \psi = E \psi$$

Y CONSIDERANDO LA DIFERENCIA ENTRE LOS POTENCIALES COMO UNA -
 PERTURBACION A PRIMER ORDEN EN EL PROBLEMA DEL ION PUNTUAL , EL
 RESULTADO DE SUS CALCULOS ESTA EN LA FIGURA II .

	KCl CON Na (ev)		KCl CON Li (ev)	
	TEORICO	EXPERIMENTAL	TEORICO	EXPERIMENTAL
F_{AI}	-0.38	- 0.19	- 0.54	- 0.33
F_{AII}	0.16	0.04	0.24	0.06

CORRIMIENTO DE LA ENERGIA EN LA TRANSICION OPTICA

FIG. II

TRANSICIONES OPTICAS EN ESTADOS ALTAMENTE EXCITADOS.

SE HA OBSERVADO EXPERIMENTALMENTE (II) QUE LA TRANSICION-PRINCIPAL DEL CENTRO F ES ACOMPAÑADA POR UNA SERIE DE DEBILES BANDAS DE ABSORCION COMO SON LA K, L₁, L₂ QUE SE EXTIENDEN VARIOS ELECTRON VOLTS DESDE LA BANDA F HACIA ENERGIAS ALTAS, LA EXPLICACION FINAL DE SU NATURALEZA NO HA SIDO BIEN ENTENDIDA, LO QUE SE SABE ES QUE LA CONVERSION DE CENTROS F EN CENTROS F_A PRODUCE CAMBIOS EN LA TOTALIDAD DEL ESPECTRO DE ABSORCION EN LAS BANDAS K Y L.

EN LA FIGURA 12 LA CURVA A MUESTRA UN ESPECTRO DEL CENTRO F EN LAS BANDAS K₁, L₁, L₂, L₃, EN EL ESTADO NORMAL Y LA CURVA B MUESTRA EL MISMO FENOMENO PERO PARA EL CENTRO F_A. UN AUMENTO EN LA ABSORCION SE NOTA SOBRE TODO PARA LOS ESTADOS DE ALTA EXCITACION ESPECIALMENTE PARA LA BANDA L₁. POR OTRO LADO, MEDIDAS DE LA ENERGIA DESDE EL ESTADO BASE PARA TODAS LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS DE LOS CENTROS F Y F_A DAN COMO RESULTADO LA AUSENCIA DE DESDOBLAMIENTOS EN CUALQUIERA DE LOS ESTADOS EXCITADOS NO OBSTANTE LA REDUCCION DE SIMETRIA DEL CENTRO F.

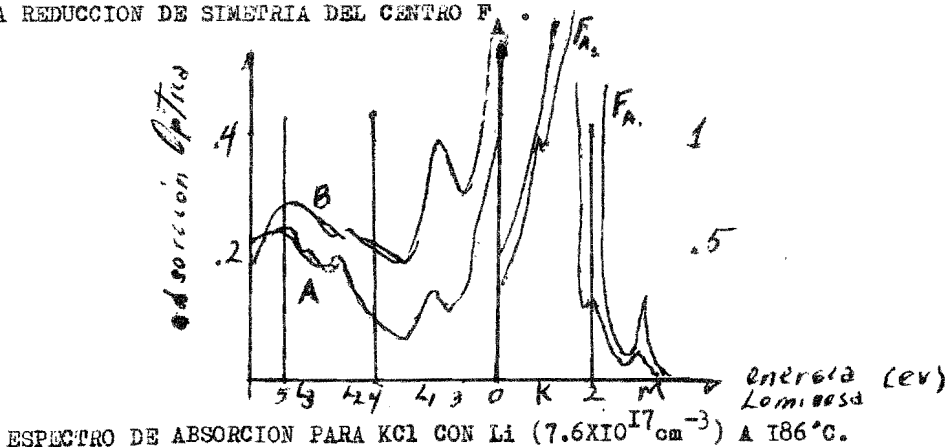


FIG. 12

$$(H_F + (V_{Na}(a) - V_K(a))) \psi = E \psi$$

RESOLVIENDO PRIMERO EL HAMILTONEANO NO PERTURBADO

$$H_F \psi = E \psi$$

Y CONSIDERANDO LA DIFERENCIA ENTRE LOS POTENCIALES COMO UNA -
PERTURBACION A PRIMER ORDEN EN EL PROBLEMA DEL ION PUNTUAL , EL
RESULTADO DE SUS CALCULOS ESTA EN LA FIGURA II .

	KCl CON Na (ev)		KCl CON Li (ev)	
	TEORICO	EXPERIMENTAL	TEORICO	EXPERIMENTAL
F_{AI}	-0.38	- 0.19	- 0.54	- 0.33
F_{AII}	0.16	0.04	0.24	0.06

CORRIMIENTO DE LA ENERGIA EN LA TRANSICION OPTICA

FIG. II

TRANSICIONES OPTICAS EN ESTADOS ALTAMENTE EXCITADOS.

SE HA OBSERVADO EXPERIMENTALMENTE (II) QUE LA TRANSICION-PRINCIPAL DEL CENTRO F ES ACOMPAÑADA POR UNA SERIE DE DEBILES - BANDAS DE ABSORCION COMO SON LA K, L₁, L₂ QUE SE EXTIENDEN VARIOS ELECTRON VOLTS DESDE LA BANDA F HACIA ENERGIAS ALTAS, LA EXPLICACION FINAL DE SU NATURALEZA NO HA SIDO BIEN ENTENDIDA, - LO QUE SE SABE ES QUE LA CONVERSION DE CENTROS F EN CENTROS F_A PRODUCE CAMBIOS EN LA TOTALIDAD DEL ESPECTRO DE ABSORCION EN - LAS BANDAS K Y L.

EN LA FIGURA 12 LA CURVA A MUESTRA UN ESPECTRO DEL CENTRO F EN LAS BANDAS K₁, L₁, L₂, L₃, EN EL ESTADO NORMAL Y LA CURVA B MUESTRA EL MISMO FENOMENO PERO PARA EL CENTRO F_A. UN AUMENTO EN LA ABSORCION SE NOTA SOBRE TODO PARA LOS ESTADOS DE ALTA EXCITACION ESPECIALMENTE PARA LA BANDA L₁. POR OTRO LADO, MEDIDAS DE LA ENERGIA DESDE EL ESTADO BASE PARA TODAS LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS DE LOS CENTROS F Y F_A DAN COMO RESULTADO LA AUSENCIA DE DESDOBLAMIENTOS EN CUALQUIERA DE LOS ESTADOS EXCITADOS NO OBSTANTE LA REDUCCION DE SIMETRIA DEL CENTRO F.

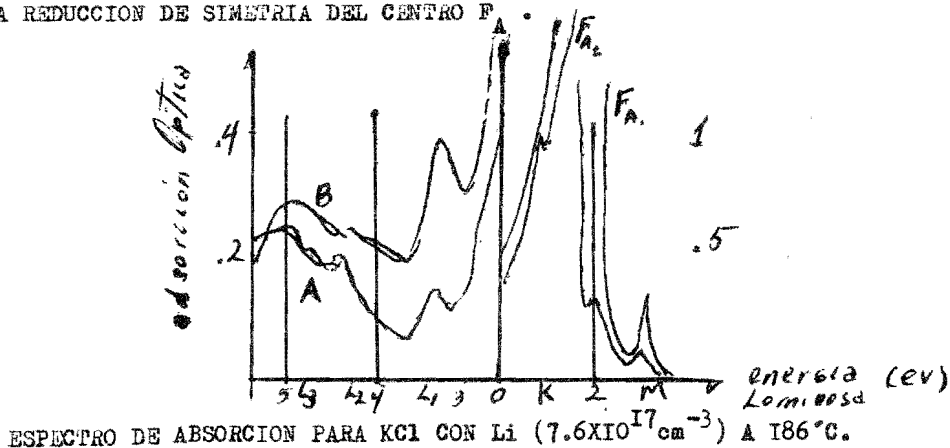
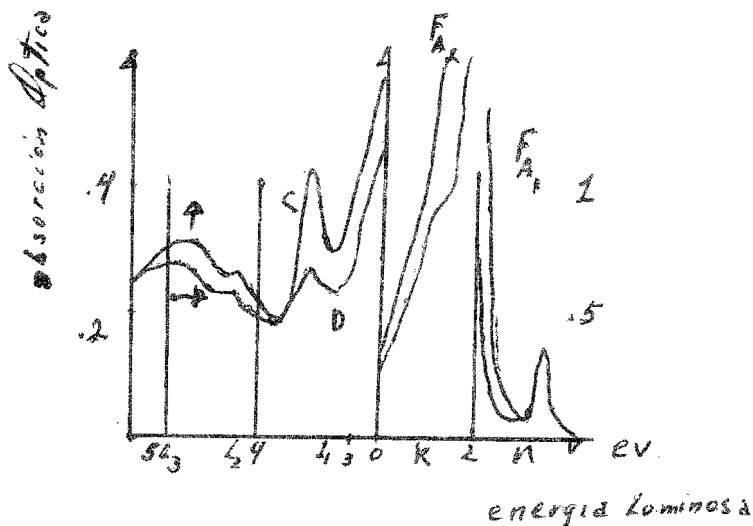


FIG. 12

MAS INFORMACION SE OBTIENE SI SE ORIENTA EL SISTEMA DEL -
 CENTRO F_A ILUMINANDOLO CON LUZ POLARIZADA. EN LA FIGURA I3 SE -
 VE UN ESPECTRO DE DICROISMO DE UN SISTEMA DE CENTROS F_A PARCIAL/
 MENTE ORIENTADO. EN DONDE SE VE QUE ADEMAS DEL EVIDENTE DICROISMO
 EN LAS COMPONENTES F_{A1} Y F_{A2} UN DICROISMO EN LA DIRECCION $\langle 100 \rangle$
 SE INTRODUJO EN LA REGION COMPLETA DE LA BANDA K Y L POR LA O -
 RIENTACION DADA. ESTA ES UNA PRUEBA MAS DIRECTA DE QUE ESTAS -
 TRANSICIONES ESTAN RELACIONADAS CON LOS CENTROS F Y F_A , DE TAL
 MANERA QUE COMPARTEN SU COMPORTAMIENTO DICROICO.



ESPECTRO DE ABSORCION PARA EL CENTRO F_A DESPUES DE ILUMINAR AL
 SISTEMA CON LUZ POLARIZADA. (KCl CON Li).

FIG. I3

MODELO DE EJES LATERALES PARA EL CENTRO F_A

LAS POSICIONES DEL CENTRO F_A SE HAN ANALIZADO A PARTIR DE UN MODELO C_{4v} EL CUAL PARECE BIEN ESTABLECIDO BASANDOSE EN LAS OBSERVACIONES DEL DICROISMO OPTICO EN LA DIRECCION $\langle 100 \rangle$. VARIACIONES DE ESTE MODELO SE ENSAYAN POR EJEMPLO EN CRISTALES DE KCl CON Li EN EL CUAL SE CONOCE QUE LA IMPUREZA SUSTITUCIONAL AISLADA DE Li^+ OCUPA UNA POSICION FUERA DEL CENTRO, EN PARTICULAR SE CORRE HACIA CUALQUIERA DE LAS OCHO DIRECCIONES $\langle III \rangle$.

V LA ADICION DE UN CENTRO F COMO UN VECINO CERCANO $\langle 100 \rangle$ A UN DEFECTO DE POSICION FUERA DEL CENTRO, CON SEGURIDAD CAUSA - UNA FUERTE PERTUBACION SOBRE EL MULTIPOZO DE POTENCIAL DEL ION DEL Li^+ Y ES DE ESPERARSE QUE DESTRUYA LA DEGENERACION ENTRE / LOS ESTADOS DEL ION DE Li^+ QUE ESTAN ALREDEDOR O FUERA DEL CENTRO F. ESTA PERTUBACION AXIAL DARA UN CUARTO POZO DE POTENCIAL PARA EL ION DE Li^+ ALREDEDOR DE LOS EJES DEL CENTRO F_A .

C A P I T U L O

S E G U N D O

CALCULO PARA LOS ESTADOS BASE Y EXCITADOS DEL CENTRO F.

EN ESTA PARTE SE CALCULAN, PARA EL ELECTRON DEL CENTRO F ,
LOS NIVELES DE ENERGIA PARA LOS ESTADOS 1S, 2P, 3P .

PARA ESTO, SE USAN LAS FUNCIONES DE ONDA DEL MODELO DEL -
SEMICONTINUO DE J.H.SIMPSON (12) MODIFICADO POR KRUMHANSL Y -
SCHWARTZ QUE DA RESULTADOS SATISFACTORIOS PARA LOS VALORES DE -
LA ENERGIA COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 14.

VALOR	KRUMHANSL SCHAWARTZ	COURARY ADRIAN	SIMPSON
TEORICO	2.36	1.97	2.00
EXPERIMENTAL	2.30	2.30	2.30

VALORES DE LA ENERGIA (ev) PARA EL KCl DADO POR DIFERENTES MODELOS

FIG. 14

COMO EN EL TRABAJO DE KRUMHANSL Y SCHAWARTZ SOLO SE REPORTA
EL VALOR DE LAS ENERGIAS MAS NO EL DE LOS PARAMETROS, HUBO NECES-
SIDAD DE ELABORAR UN PROGRAMA DE COMPUTADORA PARA OBTENERLOS, -
ESTOS SON DADOS EN LA FIGURA 15.

	K	K ₀	a	R
NaCl	5.62	2.35	2.81	.95
KCl	4.68	2.13	3.14	.85
LiCl	11.05	2.75	2.57	.79

FIG. 15

PARA EL CALCULO DE LOS NIVELES DE ENERGIA SE TOMA EN CUENTA QUE EL CAMPO QUE ACTUA SOBRE EL ELECTRON ATRAPADO EN EL CENTRO F, DEPENDE DE LA FUNCION DE ONDA DEL ELECTRON MISMO Y POR LO TANTO, EL POTENCIAL ASOCIADO SOLO PUEDE SER CALCULADO POR UN METODO AUTOCONSISTENTE. EL CUAL CONSISTE EN CONSIDERAR AL CRISTAL COMO UN MEDIO CONTINUO DE CONSTANTE DIELECTRICA K, EN DONDE ESTA INCERTADA UNA CARGA PUNTUAL QUE ES EL CENTRO F, Y EL PROBLEMA ESTA EN DETERMINAR LA FUNCION DE ONDA DE UN ELECTRON ATRAPADO POR UNA FUERZA COULOMBIANA DE ESTA CARGA POSITIVA EN UN MEDIO POLARIZABLE. POR LO TANTO EL CAMPO QUE ACTUA SOBRE EL ELECTRON CONSISTE EN DOS PARTES:

1) LA PARTE DEBIDA A LA CARGA POSITIVA $e/k_0 r^2$ DONDE EN ESTE CASO e REPRESENTA LA CARGA ELECTRONICA Y k_0 ES LA CONSTANTE DIELECTRICA DEL MEDIO CUANDO LOS IONES ESTAN EN SUS POSICIONES NORMALES.

2) EL CAMPO DEBIDO A AQUELLA PARTE DE LA POLARIZACION DEL MEDIO QUE PERMANECE CONSTANTE CUANDO EL ELECTRON SE MUEVE, ESTA PARTE SERA PRODUCIDA POR LA CARGA PUNTUAL Y LA FRACCION DE LA CARGA ELECTRONICA QUE NORMALMENTE ESTA DENTRO DEL RADIO r Y QUE SERA $-e P(r)$ DONDE

$$P(r) = \int_0^r |\psi|^2 d\Omega$$

DE AQUI, QUE EL CAMPO DEBIDO A LA POLARIZACION DE ESTA PARTE SERA;

$$-e/r^2 (1 - P(r)) (1/k_0 - 1/k)$$

DONDE K REPRESENTA LA CONSTANTE DIELECTRICA ESTATICA MEDIDA POR LAS DOS PARTES DE LA POLARIZACION, LA DE ALTA Y LA DE BAJA FRECUENCIA.

POR LO TANTO EL CAMPO QUE ACTUA SOBRE EL ELECTRON A UNA DISTANCIA r DEL CENTRO F ES:

$$V_u = \int_0^r \left(\frac{1}{k r^2} [1 - P_u(r)] + \frac{1}{k_0 r^2} P_u(r) \right) dr$$

AL EVALUAR EL EFECTO DEL MEDIO QUE RODEA A LA DISTRIBUCION ELECTRONICA DE CARGA SE CONSIDERA AL MATERIAL COMO UN MEDIO UNIFORME QUE CONTIENE UN AGUJERO ESFERICO EN LA POSICION DEL ION FALTANTE. EL VALOR DEL POTENCIAL EN EL CENTRO DEL AGUJERO ES (14) EN UNIDADES ATOMICAS:

$$V_0 = \varphi = - \frac{e}{a} + \frac{1}{R} \left(1 - \frac{1}{k_0} \right)$$

DONDE ∞ REPRESENTA LA CONSTANTE DE MADELUNG, R EL RADIO DEL AGUJERO Y a LA DISTANCIA ENTRE LOS VECINOS MAS CERCANOS. AQUI EN ESTA ECUACION EL SEGUNDO TERMINO REPRESENTA LA ENERGIA GANADA DE LA POLARIZACION DEL MEDIO POR LA CARGA EFECTIVA EN EL CENTRO DE LA ESFERA CUANDO EL ELECTRON ES QUITADO.

EN EL METODO DE SIMPSON LA ENERGIA DEL ELECTRON EN LA VACAN-
CIA. ESTA DADO POR:

$$W = \int_0^\infty \psi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi \right) d\Omega + \int_0^R \psi^* V_0 \psi d\Omega + \int_R^\infty \psi^* V_u \psi d\Omega$$

EN VIRTUD DE QUE EL ARREGLO DEL CENTRO F ES MUY SIMILAR AL DEL ATOMO DE HIDROGENO, UNA FUNCION DE LA FORMA

$$\psi = A e^{-\lambda r}$$

PUEDE SER ESCOGIDA PERO COMO EN VIRTUD DE LA FUNCION POTENCIAL QUE SE USA, SE ESPERA QUE

$$\frac{d\psi}{dr} = 0$$

PARA

$r = 0$

POR LO CUAL, LA FUNCION INICIAL QUE SE ESCOGE ES:

$$\psi_{1,0} = A_1 e^{-\lambda_1 r} (1 + \lambda_1 r)$$

LA CONSTANTE SE OBTIENE DE LAS CONDICIONES DE NORMALIZACION

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty |\psi_{1,0}|^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\varphi \, d\theta = 1$$

$$4\pi A^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\lambda_1 r} (1 + \lambda_1 r)^2 \, dr = 1$$

$$4\pi A^2 \left[\int_0^\infty r^2 e^{-2\lambda_1 r} \, dr + \int_0^\infty 2\lambda_1 r^3 e^{-2\lambda_1 r} \, dr + \int_0^\infty \lambda_1^2 r^4 e^{-2\lambda_1 r} \, dr \right] = 1$$

CAMBIANDO DE VARIABLE $2\lambda_1 r = r'$, ESTAS INTEGRALES DAN COMO

RESULTADO LA FUNCION GAMMA Y QUEDAN EXPLICITAMENTE COMO:

$$4\pi A^2 \left[\frac{2!}{(2\lambda_1)^3} + \frac{2 \cdot 3! \lambda_1}{(2\lambda_1)^4} + \frac{4! \lambda_1^2}{(2\lambda_1)^5} \right] = 1$$

$$\pi A^2 \left[\frac{7}{\lambda_1^3} \right] = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{\lambda_1^3}{7\pi}}$$

$$\psi_{1,0} = \sqrt{\frac{\lambda_1^3}{7\pi}} e^{-\lambda_1 r} (1 + \lambda_1 r)$$

DE IGUAL MANERA SE ESCOGEN PARA LOS ESTADOS EXCITADOS LAS FUNCIONES

DE ONDA SIGUIENTES;

$$\psi_{2,0} = \sqrt{\frac{\lambda_2^5}{\pi}} r e^{-\lambda_2 r} \cos\theta$$

$$\psi_{2,1} = \sqrt{\frac{\lambda_2^5}{\pi}} r e^{-\lambda_2 r} \sin\theta \cos\varphi$$

$$\psi_{2,1} = \sqrt{\frac{\lambda_2^5}{\pi}} r e^{-\lambda_2 r} \sin\theta \sin\varphi$$

$$\psi_{3,0} = \sqrt{\frac{2\lambda_3^5}{3\pi}} (2 - \lambda_3 r) r e^{-\lambda_3 r} \cos\theta$$

$$\psi_{3,1} = \sqrt{\frac{2\lambda_3^5}{3\pi}} (2 - \lambda_3 r) r e^{-\lambda_3 r} \sin\theta \cos\varphi$$

$$\psi_{3,1} = \sqrt{\frac{2\lambda_3^5}{3\pi}} (2 - \lambda_3 r) r e^{-\lambda_3 r} \sin\theta \sin\varphi$$

A CONTINUACION PRESENTO LAS EXPRESIONES PARA LA ENERGIA DE LOS ESTADOS, BASE IS Y EXCITADO 2P Y DESARROLLO EXPLICITAMENTE - EL CALCULO PARA LA OBTENCION DE LA ENERGIA DEL ESTADO 3P YA QUE EL CALCULO DE LA ENERGIA DE ESTE ESTADO ENGLOBA LAS DIFICULTADES QUE SE NECESITARON VENCER PARA OBTENER LA ENERGIA DE LOS DOS - PRIMEROS.

TENEMOS QUE LA EXPRESION PARA EL NIVEL DE ENERGIA DEL ESTADO IS ESTA DADA POR:

$$W_{1s} = \frac{3\lambda_1^2}{14} + \frac{V_0}{14} \left[G(1,2) + G(1,3) + \frac{G(1,4)}{4} + 14 \right] + \frac{\lambda_1^3}{7} \left\{ \frac{1}{K_0 \lambda_1^2} \left[G(1,1) + G(1,2) + \frac{G(1,3)}{4} \right] + \frac{4}{14} (2\mu c)^* \left[Q(2,2) + Q(3,2) + \frac{Q(4,2)}{4} + 2\lambda (Q(2,3) + Q(3,3) + \frac{Q(4,3)}{4}) + \lambda^2 (Q(2,4) + Q(3,4) + \frac{Q(4,4)}{4}) \right] \right\}$$

Y LA EXPRESION PARA LA ENERGIA DEL ESTADO 2P ES:

$$W_{2p} = \frac{\lambda_2^2}{2} + \frac{V_0}{24} [G(1,4) + 24] + \frac{\lambda_2^5 \mu c}{9} Q(4,4) + \frac{\lambda}{12K_0} G(1,3)$$

EN LAS CUALES SE TIENE REPRESENTADO,

$$G(l,m) = \int_0^{2\lambda K} r^n e^{-r} dr \quad Q(n,m) = \int_R^{\infty} Q(n) r^m e^{-2\lambda r} dr$$

$$Q(n) = \int_0^{2\lambda r} \frac{G(2,m)}{r^2} dr \quad G(2,m) = \int_0^{2\lambda r} r^n e^{-r} dr$$

POR LA DIFICULTAD PARA RESOLVER LAS EXPRESIONES OBTENIDAS, FUE NECESARIO UTILIZAR UN PROGRAMA DE COMPUTADORA PARA LA OBTENCION DEL RESULTADO NUMERICO.

DESARROLLO COMPLETO PARA LA OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DEL ESTADO

3P

PARA EL ESTADO EXCITADO 3P LA FUNCIÓN DE ONDA ES:

$$\psi_{3p} = \sqrt{\frac{2\lambda_3^5}{3\pi}} (2 - \lambda_3 r) r e^{-\lambda_3 r} \cos \theta$$

EN EL MÉTODO DE SIMPSON LA ENERGÍA DEL ELECTRON EN LA VACANCIA

ESTA DADA POR:

$$W = \int_0^\infty \psi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi \right) d\Omega + \int_0^R \psi^* V_0 \psi d\Omega + \int_R^\infty \psi^* V_{\infty} \psi d\Omega$$

POR LO TANTO, EL TÉRMINO DEBIDO AL POTENCIAL SERÁ:

$$\begin{aligned} \int_0^R \psi^* V_0 \psi r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr &= \frac{2\lambda_3^5}{3\pi} V_0 \int_0^R (2 - \lambda_3 r)^2 r^4 e^{-2\lambda_3 r} \sin^2 \theta d\theta d\varphi dr \\ &= \frac{2\lambda_3^5 V_0}{3\pi} \int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi \int_0^R (2 - \lambda_3 r)^2 r^4 e^{-2\lambda_3 r} dr = \frac{2\lambda_3^5 V_0}{3\pi} \frac{4\pi}{3} \int_0^R (2 - \lambda_3 r)^2 r^4 e^{-2\lambda_3 r} dr \end{aligned}$$

haciendo cambio de variable $2\lambda_3 r = r'$ y reescribiendo r' como r y λ_3 como λ

$$\begin{aligned} &= \frac{8\lambda^5 V_0}{9} \int_0^{2\lambda R} (4 - 4\lambda r + \lambda^2 r^2) r^4 e^{-2\lambda r} dr \\ &= \frac{8\lambda^5 V_0}{9} \left\{ \frac{4}{(2\lambda)^5} \int_0^{2\lambda R} r^4 e^{-r} dr - \frac{4\lambda}{(2\lambda)^6} \int_0^{2\lambda R} r^5 e^{-r} dr + \frac{\lambda^2}{(2\lambda)^7} \int_0^{2\lambda R} r^6 e^{-r} dr \right\} \end{aligned}$$

si se define $G(l, n) = \int_0^{2\lambda R} r^n e^{-r} dr - n!$

$$= \frac{8\lambda^5 V_0}{9} \left\{ \frac{4}{(2\lambda)^5} (G(1, 4) + 4!) - \frac{4}{(2\lambda)^6} (G(1, 5) + 5!) + \frac{1}{2^7 \lambda^7} (G(1, 6) + 6!) \right\}$$

$$= \frac{V_0}{9} \left\{ G(1, 4) - \frac{G(1, 5)}{2} + \frac{G(1, 6)}{16} + 9V_0 \right\}$$

$$\therefore \int_0^R \psi^* V \psi d\Omega = \frac{V_0}{9} \left\{ G(1, 4) - \frac{G(1, 5)}{2} + \frac{G(1, 6)}{16} \right\} + V.$$

LA PARTE DEBIDA A LA ENERGIA CINETICA SERA:

$$\int_0^{\infty} \psi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi \right) d\Omega$$

Y COMO EL LAPLACIANO EN COORDENADAS ESFERICAS ESTA REPRESENTADO POR

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

\Rightarrow

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \sqrt{\frac{2\lambda^5}{3\pi}} \cos \theta \left\{ 4 \frac{e^{-\lambda r}}{r} - 14 \lambda e^{-\lambda r} + 8 \lambda^2 r e^{-\lambda r} - \lambda^3 r^2 e^{-\lambda r} \right\}$$

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) = -2 \sqrt{\frac{2\lambda^5}{3\pi}} \frac{(2-\lambda r) e^{-\lambda r} \cos \theta}{r}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = 0$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi = \left(6 \lambda e^{-\lambda r} - 4 \lambda^2 r e^{-\lambda r} + \frac{\lambda^3 r^2 e^{-\lambda r}}{2} \right) \sqrt{\frac{2\lambda^5}{3\pi}} \cos \theta$$

$$\int_0^{\infty} \psi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi \right) d\Omega = \int_0^{\infty} \frac{2\lambda^5}{3\pi} (2-\lambda r) r e^{-\lambda r} \left(6 \lambda e^{-\lambda r} - 4 \lambda^2 r e^{-\lambda r} + \frac{\lambda^3 r^2 e^{-\lambda r}}{2} \right) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta dr$$

$$= \frac{4\lambda^2 \lambda^5}{9} \left\{ \frac{12\lambda}{(2\lambda)^4} \int_0^{\infty} r^3 e^{-5r} dr - \frac{14\lambda^2}{(2\lambda)^5} \int_0^{\infty} r^4 e^{-r} dr + \frac{5\lambda^3}{(2\lambda)^6} \int_0^{\infty} r^5 e^{-r} dr - \frac{\lambda^4}{2(2\lambda)^7} \int_0^{\infty} r^6 e^{-r} dr \right\}$$

Como $\int_0^{\infty} r^n e^{-r} dr = \Gamma(n+1) = n!$ que es la funcion Gamma

$$= \lambda^2 \left\{ 4 - \frac{7 \cdot 4}{3} - \frac{5 \cdot 5}{3} + \frac{5}{2} \right\} = \frac{\lambda^2}{2}$$

$$\therefore \int_0^{\infty} \psi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi \right) d\Omega = \frac{\lambda^2}{2}$$

LA PARTE DE LA ENERGIA DEPENDIENTE DEL POTENCIAL V_μ ES:

$$\int_K^\infty \psi^* V_\mu \psi d\Omega$$

CON

$$V_\mu = \int_0^r \left(\frac{1}{kr^2} (1 - P_\mu(r)) + \frac{1}{k_0 r^2} P_\mu(r) \right) dr$$

DONDE

$$P_\mu(r) = \int_0^r |\psi_\mu|^2 d\Omega$$

$$P_\mu(r) = \frac{8\lambda^5}{9} \left\{ \frac{4}{(2\mu)^5} \int_0^{2\mu R} r^4 e^{-r} dr - \frac{4 \cdot 4}{(2\mu)^6} \int_0^{2\mu R} r^5 e^{-r} dr + \frac{\mu^2}{(2\mu)^7} \int_0^{2\mu R} r^6 e^{-r} dr \right\}$$

de finiendo $\int_0^{2\mu R} r^n e^{-r} dr = G(2, n) + n!$

$$P_\mu(r) = \frac{1}{9} \left\{ G(2, 4) - \frac{G(2, 5)}{2} + \frac{G(2, 6)}{16} \right\} + 1$$

Con lo cual el valor de V_μ será:

$$V_\mu = \frac{1}{9} \int_0^{2\mu R} \left\{ G(2, 4) - \frac{G(2, 5)}{2} + \frac{G(2, 6)}{16} \right\} \frac{(2\mu)^5}{r^2} dr - \frac{1}{k_0} r^{-1}$$

donde se hizo el cambio de variable $2\mu r' = r$
y se puso $\zeta = \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right)$

de finiendo ahora

$$\int_0^{2\mu R} \frac{G(2, n)}{r^2} dr = Q(n)$$

se tiene finalmente que,

$$V_\mu = \frac{1}{9} 2\mu \zeta \left\{ Q(4) - \frac{Q(5)}{2} + \frac{Q(6)}{16} \right\} - \frac{1}{k_0 r}$$

SUSTITUYENDO EL VALOR DE V_0 EN LA INTEGRAL DE LA ENERGIA SE TIENE:

$$\int_R \psi^* V_0 \psi d\Omega = \frac{8}{9} \lambda^5 \int_0^\infty (4 - 4\lambda r + \lambda^2 r^2) r^4 e^{-2\lambda r} \left[\frac{1}{9} \mu c (Q(4) - \frac{Q(5)}{2} + \frac{Q(6)}{16} - \frac{1}{k_0 r}) \right] dr$$

desarrollando cada uno de los terminos,
debiendo

$$Q(n, m) = \int_R Q(n) r^m e^{-2\lambda r} dr$$

y usando la definicion de $G(l, n)$
se tiene

$$\int_R \psi^* V_0 \psi d\Omega = \frac{2\lambda}{9k_0} \left[6G(3) - 2\frac{6(4)}{4} + \frac{6(5)}{16} \right] + \frac{16\lambda^5 \mu c}{81} \left[4(Q(4,4) - \frac{Q(5,4)}{2} + \frac{Q(6,4)}{16}) - 4\lambda (Q(4,5) - \frac{Q(5,5)}{2} + \frac{Q(6,5)}{16}) + \lambda^2 (Q(4,6) - \frac{Q(5,6)}{2} + \frac{Q(6,6)}{16}) \right]$$

POR LO ANTERIOR LA ENERGIA TOTAL PARA EL ESTADO 3P ES:

$$W_{3p} = \frac{\lambda^2}{2} + \frac{V_0}{9} \left[6G(3,4) - \frac{6(4)}{2} + \frac{6(5,6)}{16} \right] + V_0 + \frac{2\lambda}{9k_0} \left[6G(3,3) - \frac{6(4)}{2} + \frac{6(5)}{16} \right] + \frac{16\lambda^5 \mu c}{81} \left[4(Q(4,4) - \frac{Q(5,4)}{2} + \frac{Q(6,4)}{16}) - 4\lambda (Q(4,5) - \frac{Q(5,5)}{2} + \frac{Q(6,5)}{16}) + \lambda^2 (Q(4,6) - \frac{Q(5,6)}{2} + \frac{Q(6,6)}{16}) \right]$$

COMO EN EL CASO DE LOS DOS ESTADOS ANTERIORES, PARA OBTENER EL

VALOR NUMERICO FUE NECESARIO PROCESAR UN PROGRAMA DE COMPUTADORA.

CALCULO PARA LOS ESTADOS BASE Y EXCITADOS DEL CENTRO F_A

COMO SE MENCIONO AL PRINCIPIO DEL PRESENTE TRABAJO PARA OBTENER LA ENERGIA DEL CENTRO F_A SE VA A CONSIDERAR A LA DIFERENCIA ENTRE LOS POTENCIALES COMO UNA PERTURBACION AL SISTEMA.

EN LAS PAGINAS ANTERIORES SE HAN OBTENIDO LAS EXPRESIONES DE LAS ENERGIAS PARA EL SISTEMA NO PERTURBADO. EN EL PRESENTE - DESARROLLO PRESENTARE LA FORMA EN QUE SE OBTUVIERON PARA EL SISTEMA PERTURBADO.

PRIMERO SE INVESTIGARON LAS EXPRESIONES DE LOS POTENCIALES PRODUCIDOS POR LOS METALES QUE ENTRAN SUSTITUCIONALMENTE AL SISTEMA, Y SE CONVINO EN USAR LAS EXPRESADAS POR Z.S. KACHLISVILI PARA EL Na Y EL K Y LA EXPRESADA POR TETURO INVI Y YASTADA VEMURA PARA EL Li (15) (16), LAS CUALES SON:

SODIO

$$V(r) = \frac{1}{e} \frac{1 + 10e^{-4.5(r-\bar{a})} - 10\bar{a}(5r-\bar{a}) - 9.7}{r-\bar{a}} e^{-2(r-\bar{a})}$$

POTASIO

$$V(r) = \frac{1}{e} \frac{1 + 18e^{-2.5(r-\bar{a})}}{r-\bar{a}}$$

LITIO

$$V(r) = \frac{1}{e} \frac{-1 - (2 + 5.4(r-\bar{a}))e^{-5.4(r-\bar{a})}}{r-\bar{a}}$$

DONDE r REPRESENTA LA DISTANCIA CON RESPECTO AL CENTRO F Y a LA DISTANCIA DEL ION IMPUREZA.

PARA PODER ROMPER LA DEGENERACION EN EL ESTADO 2P EN VIRTUD DE QUE $2P_0 = 2P_I = 2P_{-I}$ SE UTILIZO UN METODO PERTURBATIVO. PUES QUE EN ESTE CASO EXISTEN VARIAS FUNCIONES DE ONDA, TODAS PERTENECIENTES AL MISMO NIVEL DE ENERGIA Y NO CONOCEMOS CUAL DE ELLAS - SE APROXIMA A LA SOLUCION DE LA ECUACION DE ONDA PERTURBADA, - CONSTRUIMOS UNA TRANSFORMACION LINEAL CON COEFICIENTES CONSTANTES CON n FUNCIONES DE ONDA QUE SEAN SOLUCION DE LA ECUACION DE ONDA DEL SISTEMA DEGENERADO CORRESPONDIENTE A LA ENERGIA w_k . SEA - ESTA COMBINACION LA DADA POR LA ECUACION 1

$$\beta_{kl}^0 = \sum_{l=1}^n \alpha_{kl} \psi_{kl}^0 \quad l = 1, 2, \dots, n \quad 1$$

PONIENDO EL PRIMER TERMINO DEL DESARROLLO DE ψ_{kl} EN POTENCIAS DE λ SE TIENE:

$$\psi_{kl} = \beta_{kl}^0 + \lambda \psi_{kl}^1 + \lambda^2 \psi_{kl}^2 + \dots \quad 2$$

Y

$$w_{kl} = w_k^0 + \lambda w_{kl}^1 + \lambda^2 w_{kl}^2 + \dots \quad 3$$

DONDE $l = 1, 2, \dots, n$ REPRESENTA UNA DE LAS n FUNCIONES DE ONDA DEGENERADAS.

COMO LA VERDADERA ECUACION DE ONDA ES EN LA FORMA

$$H \psi - w \psi = 0 \quad 4$$

CON

$$H = H^0 + \lambda H^1 + \lambda^2 H^2 \quad 5$$

ENTONCES SUSTITUYENDO EN 4 LAS ECUACIONES 2, 3 Y 5 SE TIENE

$$(H^0 \beta_{kl}^0 - w_k^0 \beta_{kl}^0) + (H^0 \psi_{kl}^1 + H^1 \beta_{kl}^0 - w_k^0 \psi_{kl}^1 - w_{kl}^1 \beta_{kl}^0) \lambda + \dots = 0$$

HACIENDO EL COEFICIENTE DE λ IGUAL A CERO SE TIENE :

$$H^0 \psi'_{k\ell} - W_k^0 \psi'_{k\ell} = W_{k\ell}^0 \beta_{k\ell}^0 - H^0 \beta_{k\ell}^0 \quad 7$$

DESARROLLANDO ψ'_k Y $H^0 \psi'_k$ EN TERMINOS DEL CONJUNTO COMPLETO DE FUNCIONES ORTOGONALES ψ_k^0 SE TIENE:

$$\psi'_{k\ell} = \sum_{k'\ell'} a_{k\ell k'\ell'} \psi_{k'\ell'}^0 \quad 8$$

$$H^0 \psi'_{k\ell} = \sum_{k'\ell'} a_{k\ell k'\ell'} H^0 \psi_{k'\ell'}^0 = \sum_{k'\ell'} a_{k\ell k'\ell'} W_{k'\ell'}^0 \psi_{k'\ell'}^0$$

HACIENDO AHORA USO DE LAS ECUACIONES I Y 7 SE TIENE

$$\sum_{k'\ell'} a_{k\ell k'\ell'} (W_{k'\ell'}^0 - W_k^0) \psi_{k'\ell'}^0 = \sum_{\ell'=1}^{\ell} J_{\ell\ell'} (W_{k\ell'}^0 - H^0) \psi_{k\ell'}^0 \quad 10$$

EL LADO DERECHO INCLUYE SOLO FUNCIONES $\psi_{k\ell'}^0$ PERTENECIENTES AL NIVEL DEGENERADO W_k^0 MIENTRA QUE EL LADO IZQUIERDO INCLUYE TODOS LOS TERMINOS $\psi_{k'\ell'}^0$, MULTIPLICANDO AMBOS LADOS DE LA ECUACION POR ψ_{kj}^{0*} E INTEGRANDO SOBRE TODO EL ESPACIO SE TIENE

$$\sum_{k'\ell'} a_{k\ell k'\ell'} (W_{k'\ell'}^0 - W_k^0) \int \psi_{kj}^{0*} \psi_{k'\ell'}^0 d\Omega = \sum_{\ell'=1}^{\ell} J_{\ell\ell'} (W_{k\ell'}^0 \int \psi_{kj}^{0*} \psi_{k\ell'}^0 d\Omega - \int \psi_{kj}^0 H^0 \psi_{k\ell'}^0 d\Omega) \quad 11$$

YA QUE ψ_{kj}^0 Y $\psi_{k'\ell'}^0$ SON ORTOGONALES, EL LADO IZQUIERDO ES CERO SI $k \neq k'$ Y SI $k \neq k'$ SON IGUALES $W_{k'\ell'}^0 - W_k^0 = 0$

INTRODUCIENDO LOS SIMBOLOS

$$H'_{j\ell'} = \int \psi_{kj}^{0*} H^0 \psi_{k\ell'}^0 d\Omega$$

$$A_{j\ell'} = \int \psi_{kj}^{0*} \psi_{k\ell'}^0 d\Omega$$

SE PUEDE EXPRESAR LA ECUACION II DE LA SIGUIENTE FORMA:

$$\sum_{\ell'=1}^{\ell} J_{\ell\ell'} (H'_{j\ell'} - A_{j\ell'} W_{k\ell'}^0) = 0 \quad j = 1, \dots, n \quad 12$$

LO CUAL REPRESENTA UN SISTEMA HOMOGENEO DE n ECUACIONES LINEALES,

Y SIMULTANEAS CON n INCOGNITAS $\psi_{p1}, \psi_{p2}, \dots, \psi_{pn}$.

DESARROLLANDO EXPLICITAMENTE LA ECUACION I2 SE TIENE;

$$(H'_{11} - \Delta_{11} W'_{kp}) \psi_{p1} + (H'_{12} - A_{12} W'_{kp}) \psi_{p2} + \dots + (H'_{1n} - A_{1n} W'_{kp}) \psi_{pn} = 0 \quad I3$$

$$(H'_{21} - A_{21} W'_{kp}) \psi_{p1} + (H'_{22} - A_{22} W'_{kp}) \psi_{p2} + \dots + (H'_{2n} - A_{2n} W'_{kp}) \psi_{pn} = 0$$

PARA QUE NO EXISTA LA SOLUCION TRIVIAL ES NECESARIO QUE EL DETERMINANTE DE LOS COEFICIENTES SEA IGUAL A CERO, ESTO ES;

$$\begin{vmatrix} (H'_{11} - A_{11} W'_{kp}) & \dots & (H'_{1n} - A_{1n} W'_{kp}) \\ \dots & \dots & \dots \\ (H'_{m1} - A_{m1} W'_{kp}) & \dots & (H'_{mn} - A_{mn} W'_{kp}) \end{vmatrix} = 0 \quad I4$$

SI LAS FUNCIONES DE ONDA ORIGINALES FUERON NORMALIZADAS Y SON MUTUAMENTE ORTOGONALES, LA FUNCION Δ_{pj} ES IGUAL A UNO PARA $j = 1^\circ$ Y CERO PARA $j \neq 1^\circ$, DE TAL MANERA QUE EL DETERMINANTE REPRESENTADO EN I4 QUEDA:

$$\begin{vmatrix} (H'_{11} - W'_{kp}) & H'_{12} & \dots & H'_{1n} \\ H'_{21} & (H'_{22} - W'_{kp}) & \dots & H'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & \dots & (H'_{nn} - W'_{kp}) \end{vmatrix} = 0 \quad I5$$

EN EL CASO DE QUE EL DETERMINANTE SEA SIMETRICO RESPECTO A LA

DIAGONAL PRINCIPAL, LAS RAICES W_n^0 QUE REPRESENTAN LOS VALORES DE LA ENERGIA DE PERTURBACION A PRIMER ORDEN SON INMEDIATAMENTE OBTENIDAS. PUEDE SUCEDER QUE NO TODOS LOS VALORES DE LAS RAICES SEAN DIFERENTES EN CUYO CASO NO SE REMUEVE COMPLETAMENTE LA DEGENERACION Y ES NECESARIO IR A SEGUNDO ORDEN.

DESARROLLO EXPLICITO PARA LA OBTENCION DE LA PERTURBACION EN EL ESTADO $1S$.

PARA HACER ESTO SE NECESITO EVALUAR LA INTEGRAL ;

$$\int \psi_{1s}^* V' \psi_{1s} d\Omega$$

DONDE V^0 REPRESENTA LA DIFERENCIA ENTRE LOS POTENCIALES, EN ESTE CASO, DETALLARE EL CALCULO PARA;

$$V^0 = V_{Li} - V_K$$

QUEDANDO ENTENDIDO, QUE EL DESARROLLO PARA LOS OTROS POTENCIALES ES SEMEJANTE AUNQUE MAS LABORIOSO.

$$V^0 = \frac{1}{\epsilon} \left[-\frac{1}{r-\bar{a}} - \frac{2e^{-5.41(r-\bar{a})}}{r-\bar{a}} - \frac{5.41r-\bar{a}}{r-\bar{a}} e^{-5.41(r-\bar{a})} - \frac{1}{r-\bar{a}} - \frac{18e^{-2.5(r-\bar{a})}}{r-\bar{a}} \right]$$

LA FUNCION DE ONDA USADA ES LA DEL ESTADO $1S$

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{\lambda^3}{7\pi}} (1+\lambda r) e^{-\lambda r}$$

DESARROLLANDO UNO A UNO LOS TERMINOS DEL POTENCIAL, SE TIENE:

PRIMER TERMINO.

$$-\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\lambda^3}{7\pi \epsilon} (1+\lambda r)^2 e^{-2\lambda r} \frac{1}{r-\bar{a}} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = I$$

COMO LA PRESENTE INTEGRAL CONTIENE DOS CENTROS Y SE HACE INDEFINIDA PARA $r = a$, SE CALCULO POR EL METODO DE A. COULSON (17)

EL CUAL DESCOMPONE LA INTEGRAL EN DOS PARTES Y LAS EXPRESA EN -
 ARMONICOS ESFERICOS Y POLINOMIOS DE LEGENDRE. PARA EL PRESENTE

CASO SE TIENE;

$$\frac{1}{|r-a|} = \sum_c^{\infty} f_n(r,a) P_n(\cos\theta)$$

$$\text{DONDE } f_n(r,a) = \begin{cases} \frac{a^n}{r^{n+1}} & \text{para } r > a \\ \frac{r^n}{a^{n+1}} & \text{para } r < a \end{cases}$$

CON LO CUAL SE TIENE

$$I = - \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{A^2}{\epsilon} r^2 (1+\lambda r)^2 e^{-2\lambda r} \sum_0^{\infty} f_n(r,a) P_n(\cos\theta) \sin\theta dr d\theta d\phi$$

TOMANDO EN CUENTA QUE $\cos(\theta) = P_1(\cos\theta)$ Y CAMBIANDO DE -

VARIABLE $\cos(\theta) = x$ SE TIENE ENTONCES QUE $\sin\theta d\theta = dx$

Y LOS LIMITES CAMBIAN $-\int_0^{\pi} f(x) dx = \int_{-1}^1 f(x) dx$; $\frac{\lambda^3}{4\pi} = A^2$

$$I = \int_0^{\infty} \frac{A^2 \lambda^2}{\epsilon} (1+\lambda r)^2 e^{-2\lambda r} \sum_0^{\infty} f_n(r,a) P_n(x) dx \int_0^{2\pi} d\phi dr$$

$$\int_{-1}^1 \sum_0^{\infty} f_n(r,a) P_n(x) dx = \sum d_n(r,a) d_{n,0}\left(\frac{2}{2n+1}\right) = 2 d_0(r,a)$$

∴

$$I = \frac{2\pi A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{a} + \int_a^{\infty} \frac{1}{r} \right] r^2 (1+\lambda r)^2 e^{-2\lambda r} dr$$

LA EXPRESION DEL SEGUNDO TERMINO DEL POTENCIAL V° SERA:

$$-\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{A^2}{\epsilon} (1+\lambda r)^2 e^{-2\lambda r} \frac{e^{-s y / r - a}}{r - a} r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = II$$

RECURRIENDO AL METODO DE COULSON (17) PARA EL DESARROLLO DE LA

INTEGRAL SE ENCUENTRA QUE:

$$\frac{e^{-b|r-\bar{a}|}}{|r-\bar{a}|} = \sum_0^{\infty} \frac{2n+1}{(2a)^{n+1/2}} P_n(\cos \theta) f_n(b, r, a)$$

$$\text{DONDE } f_n(b, r, a) = \begin{cases} I_{n+1/2}(ba) K_{n+1/2}(br) & \text{para } r > a \\ I_{n+1/2}(ba) k_{n+1/2}(rb) & \text{para } r < a \end{cases}$$

LAS f_n REPRESENTAN FUNCIONES DE ONDA DE ARGUMENTO PURAMENTE IMAGINARIO Y SON DE SEGUNDO ORDEN.

RECURRIENDO AL MISMO CAMBIO DE VARIABLE QUE SE USO PARA LA OBTEN-

CION DEL VALOR DEL PRIMER TERMINO DE V°,

$$-\int_0^{\pi} \frac{e^{-s y / r - a}}{|r-a|} \sin \theta \, d\theta = \int_0^{\pi} \frac{2}{(2a)^{n+1/2}} \frac{2n+1}{(2n)^{n+1/2}} P_n(x) f_n(b, r, a) \, dx = \frac{2}{(2a)^{n+1/2}} f_n(s y, r, a)$$

$$II = \frac{8\pi A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{n+1/2}} f_n(s y, ar) + \int_a^{\infty} \frac{1}{(ra)^{n+1/2}} f_n(s y, r, a) \right] (1+\lambda r)^2 r^2 e^{-2\lambda r} \, dr$$

TERCER TERMINO DE V°.

$$-\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{5.4A^2}{\epsilon} (1+\lambda r)^2 r^2 e^{-2\lambda r} \frac{e^{-s y / r - a}}{r - a} \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = III$$

$$e^{-b|r-\bar{a}|} = \sum_0^{\infty} \frac{2n+1}{(2a)^{n+1/2}} P_n(\cos \theta) f_n(b, r, a) \quad (\text{COULSON (17)})$$

$$\text{CON } f_n(b, r, a) = r I_{n+1/2}(ba) K_{n+1/2}(ar) - a I_{n+1/2}(ba) K_{n+1/2}(br) \text{ para } r > a$$

SI $r < a$ SE INTERCAMBIA r CON a EN LA EXPRESION ANTERIOR.

$$-\int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^a e^{-5.4|\bar{r}-a|} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, dr = \int_0^a \frac{2\pi r}{(ra)^{1/2}} P_n(\kappa) P_n'(b, r, a) \, dr = \frac{2}{(ra)^{1/2}} P_n'(5.4, r, a)$$

$$III = 2\pi \cdot 5.4 A^2 \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_n'(b, r, a) + \int_a^{\infty} \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_n'(5.4, r, a) \right] (14\pi r)^{1/2} r^2 e^{-2\lambda r} \, dr$$

EL CUARTO TERMINO DE V' ES SEMEJANTE AL PRIMERO.

QUINTO TERMINO.

$$-\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{16A^2}{\epsilon} (1+\lambda r)^2 e^{-2\lambda r} \frac{e^{-2.5|\bar{r}-a|}}{15-a} r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = V$$

USANDO EL PROCEDIMIENTO DEL SEGUNDO TERMINO

$$-\int_0^{\pi} \frac{e^{-2.5|\bar{r}-a|}}{1\bar{r}-a} \sin\theta \, d\theta = \frac{2}{(ra)^{1/2}} P_n'(2.5, r, a)$$

POR LO CUAL,

$$V = 2\pi \frac{36A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ar)^{1/2}} P_n'(2.5, r, a) + \int_a^{\infty} \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_n'(2.5, r, a) \right] (14\pi r)^{1/2} r^2 e^{-2\lambda r} \, dr$$

POR LO ANTERIOR, EL VALOR ESPERADO DE LA ENERGIA PERTURBATIVA -

PARA EL ESTADO IS ES:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{1s}^* | V_i - V_k | \psi_{1s} \rangle = & \left\{ \frac{4\pi A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{a} + \int_0^{\infty} \frac{1}{r} \right] + \frac{8\pi A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ar)^{1/2}} P_n'(5.4, r, a) \right. \right. \\ & + \left. \int_a^{\infty} \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_n'(5.4, r, a) \right] + \frac{40\pi A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ar)^{1/2}} P_n'(5.4, r, a) \right. \\ & + \left. \int_a^{\infty} \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_n'(5.4, r, a) \right] + \frac{72\pi A^2}{\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ar)^{1/2}} P_n'(2.5, r, a) \right. \\ & \left. + \int_a^{\infty} \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_n'(2.5, r, a) \right] \left. \right\} (1+2\lambda r + \lambda^2 r^2) r^2 e^{-2\lambda r} \, dr \end{aligned}$$

CALCULO PERTURBATIVO PARA EL NIVEL 2P QUE SE ENCUENTRA DEGENERADO

COMO EL VALOR DE LA ENERGIA PARA CADA UNA DE LAS FUNCIONES DE ONDA DEL ESTADO 2P ES EL MISMO, ESTE ESTADO ESTA DEGENERADO TENIENDO UN GRADO DE DEGENERACION DE TRES (n=3).

PARA TRATAR DE ROMPER LA DEGENERACION DESARROLLAMOS LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA ECUACION 15

$$\begin{vmatrix} (\langle \psi_{2p_0} | V' | \psi_{2p_0} \rangle - W_{11}) & \langle \psi_{2p_0} | V' | \psi_{2p_1} \rangle & 2 \langle \psi_{2p_0} | V' | \psi_{2p_{-1}} \rangle \\ \langle \psi_{2p_1} | V' | \psi_{2p_0} \rangle & (\langle \psi_{2p_1} | V' | \psi_{2p_1} \rangle - W_{12}) & \langle \psi_{2p_1} | V' | \psi_{2p_{-1}} \rangle \\ 2 \langle \psi_{2p_{-1}} | V' | \psi_{2p_0} \rangle & \langle \psi_{2p_{-1}} | V' | \psi_{2p_1} \rangle & (2 \langle \psi_{2p_{-1}} | V' | \psi_{2p_{-1}} \rangle - W_{13}) \end{vmatrix} = 0$$

DESARROLLO EXPLICITO PARA $V' = V_{Li} - V_K$

a) PARA EL ELEMENTO DE MATRIZ $\langle \psi_{2p_0} | V' | \psi_{2p_0} \rangle$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{A^2}{\epsilon} r^2 e^{-2\lambda r} \cos^2 \theta V' + 2 \sin \theta d\phi d\theta dr$$

EN ESTE CASO EL CALCULO ES MAS COMPLEJO QUE EL REALIZADO PARA EL ESTADO 1S, YA QUE INTERVIENE EL TERMINO $\cos^2 \theta$, EL CUAL EXPRESO POR MEDIO DE LOS POLINOMIOS DE LEGENDRE .

$$\cos^2 \theta = 1/3 (P_0(\cos \theta) + 2 P_2(\cos \theta))$$

PRIMER TERMINO DE V'

$$\frac{2\pi A^2}{\epsilon} \int_0^\infty \int_0^\pi r^2 e^{-2\lambda r} \frac{1}{3} (P_0(\cos \theta) + 2 P_2(\cos \theta)) \frac{1}{|r-a|} r^2 \sin \theta d\theta dr = I$$

HACIENDO USO DEL METODO DE COULSON (REFERENCIA DADA)

$$\begin{aligned}
& - \int_0^\pi (P_0(\cos\epsilon) + 2P_2(\cos\epsilon)) \sum_{n=0}^{\infty} \int_n(r, a) P_n(\cos\epsilon) \sin\epsilon \, d\epsilon = \\
& = \int_{-1}^1 (P_0(x) + 2P_2(x)) \sum_{n=0}^{\infty} \int_n(r, a) P_n(x) \, dx = \\
& = \int_n(r, a) \int_{n,0} \left(\frac{2}{2n+1}\right) + 2 \int_n(r, a) \int_{n,2} \left(\frac{2}{2n+1}\right) \\
& = 2 \int_0(r, a) + \frac{4}{5} \int_2(r, a) = \frac{2}{a} + \frac{4}{5} \frac{r^2}{a^3} \quad \text{para } r < a
\end{aligned}$$

$$I = \frac{2\pi A^2}{36} \left[\int_0^a \left(\frac{2}{a} + \frac{4}{5} \frac{r^2}{a^3}\right) + \int_a^\infty \left(\frac{2}{r} + \frac{4}{5} \frac{a^2}{r^3}\right) \right] r^4 e^{-2\lambda r} \, dr$$

DESARROLLO DEL SEGUNDO TERMINO DE V°

$$\begin{aligned}
& - \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{4\pi A^2}{36} r^4 e^{-2\lambda r} (P_0(\cos\epsilon) + 2P_2(\cos\epsilon)) \frac{e^{-s\gamma|r-\tilde{a}|}}{|r-\tilde{a}|} \sin\epsilon \, d\epsilon \, dr = II \\
& - \int_0^\pi (P_0(\cos\epsilon) + 2P_2(\cos\epsilon)) \frac{e^{-s\gamma|r-a|}}{|r-a|} \sin\epsilon \, d\epsilon = \\
& = \frac{2}{(ra)^{1/2}} \int_0^1 (s\gamma, r, a) + \frac{4}{(ra)^{1/2}} \int_2^1 (s\gamma, r, a) \quad r < a
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
II = & \frac{8\pi A^2}{36} \left[\int_0^a \left(\frac{1}{(ra)^{1/2}} \int_0^1 (s\gamma, r, a) + \frac{2}{(ra)^{1/2}} \int_2^1 (s\gamma, r, a)\right) + \right. \\
& \left. \int_a^\infty \left(\frac{1}{(ar)^{1/2}} \int_1^1 (s\gamma, a, r) + \frac{2}{(ar)^{1/2}} \int_1^1 (s\gamma, a, r)\right) \right] r^4 e^{-2\lambda r} \, dr
\end{aligned}$$

TERCER TERMINO DE V^0

$$-\iiint \frac{\Lambda^2 v^2 e^{2\Lambda r}}{\epsilon} \frac{1}{3} (P_0(\cos\theta) + 2P_2(\cos\theta)) \frac{5.41r-a}{|r-a|} e^{-5.41r-a} r^2 \sin\theta \, d\phi \, dr = III$$

$$-\int_0^\pi (P_0(\cos\theta) + 2P_2(\cos\theta)) \sum_0^\infty \frac{24+1}{(ra)^{1/2}} P_n(\cos\theta) P_n(b, r, a) \, \text{para } d\theta =$$

$$= \frac{2}{(ra)^{1/2}} (P_0(b, r, a) + 2P_2(b, r, a))$$

$$III = \frac{4\pi\Lambda^2}{3\epsilon} 5.4 \left\{ \int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} P_0(5.4, r, a) + \frac{2}{(ra)^{1/2}} P_2(5.4, r, a) \right. \\ \left. \int_a^\infty \frac{1}{(ar)^{1/2}} (P_0(5.4, ar) + 2P_2(5.4, ar)) \right\} r^4 e^{-2\Lambda r} \, dr$$

EL CUARTO TERMINO DE V^0 ES SEMEJANTE AL PRIMERO.

EL QUINTO TERMINO DE V^0 ES SEMEJANTE AL SEGUNDO SOLO QUE MULTIPLICADO POR UN FACTOR DE NUEVE Y CON $b=2.5$.

$$IV = \frac{72\pi\Lambda^2}{3\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} (Y_0(2.5, r, a) + 2Y_2(2.5, r, a)) + \int_a^\infty \frac{1}{(ar)^{1/2}} (Y_0(2.5, ar, r) + 2Y_2(2.5, ar, r)) \right] r^4 e^{-2\Lambda r} \, dr$$

POR TODO LO ANTERIOR, EL VALOR ESPERADO DE ESTE ELEMENTO DE MATRIZ ES:

$$\langle \psi_{2p_0} | V | \psi_{2p_0} \rangle = \left\{ \frac{4\Lambda^5}{36} \left[\int_a^\infty \left(\frac{2}{a} + \frac{4}{5} \frac{r^2}{a^3} \right) + \int_a^\infty \left(\frac{2}{a} + \frac{4}{5} \frac{a^2}{r^3} \right) \right] + \frac{8\Lambda^5}{36} \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} (Y_0(5.4, r, a) + 2Y_2(5.4, r, a)) + \int_a^\infty \frac{1}{(ar)^{1/2}} (Y_0(5.4, ar, r) + 2Y_2(5.4, ar, r)) \right] \right. \\ \left. + \frac{4\Lambda^5}{3\epsilon} 5.4 \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} (P_0(5.4, r, a) + 2P_2(5.4, r, a)) + \int_a^\infty \frac{1}{(ar)^{1/2}} (P_0(5.4, ar, r) + 2P_2(5.4, ar, r)) \right] + \frac{72\Lambda^5}{36} \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} (Y_0(2.5, r, a) + 2Y_2(2.5, r, a)) + \int_a^\infty \frac{1}{(ar)^{1/2}} (Y_0(2.5, ar, r) + 2Y_2(2.5, ar, r)) \right] \right\} r^4 e^{-2\Lambda r} \, dr$$

b) DESARROLLO PARA EL ELEMENTO DE MATRIZ $\langle \psi_{2p_1} | V' | \psi_{2p_1} \rangle$

LA FUNCION DE ONDA ES:

$$\psi_{2p_1} = \sqrt{\frac{\Delta^3}{\pi}} r e^{-\lambda r} \text{sen} \theta \cos \varphi$$

COMO EL POTENCIAL V' NO DEPENDE DEL ANGULO φ LA INTEGRACION SOBRE ESE ANGULO SE REALIZA EN FORMA INDEPENDIENTE.

EL $\text{Sen}^2 \theta$ SE EXPRESA DE LA SIGUIENTE MANERA;

$$\text{Sen}^2 \theta = 2/3 (P_0 - P_2)$$

LO QUE PERMITE VER QUE EL ELEMENTO DE MATRIZ TIENE EL SIGUIENTE VALOR:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{2p_1} | V' | \psi_{2p_1} \rangle = & \left\{ \frac{4\pi\lambda^5}{36} \left[\int_0^a \left(\frac{2}{a} + \frac{2}{5} \frac{r^2}{a^3} \right) + \int_a^\infty \left(\frac{2}{r} + \frac{2}{5} \frac{a^2}{r^3} \right) \right] + \frac{8\pi\lambda^5}{3\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} (y_0(5.4, r, a) + y_2(5.4, r, a)) + \int_a^\infty \frac{1}{(ra)^{1/2}} (y_0(5.4, r, a) + y_2(5.4, r, a)) \right] + \frac{4\pi\lambda^5}{3\epsilon} 5.4 \left[\int_0^a \left(\frac{1}{ra} \right)^{1/2} (p_0(5.4, r, a) + p_2(5.4, r, a)) + \int_a^\infty \frac{1}{(ar)^{1/2}} (p_0(5.4, r, a) + p_2(5.4, r, a)) \right] + \frac{72\pi\lambda^5}{3\epsilon} \left[\int_0^a \frac{1}{(ra)^{1/2}} (y_0(2.5, r, a) + y_2(2.5, r, a)) + \int_a^\infty \left(\frac{1}{ra} \right)^{1/2} (y_0(2.5, r, a) + y_2(2.5, r, a)) \right] \right\} + 4e^{-2\lambda r} dr \end{aligned}$$

c) DESARROLLO PARA EL ELEMENTO DE MATRIZ $\langle \psi_{2p_1} | v' | \psi_{2p_1} \rangle$

EL VALOR ESPERADO DE ESTE ELEMENTO DE MATRIZ ES SEMEJANTE AL DEL CASO ANTERIOR, YA QUE LA INTEGRACION CON RESPECTO AL ANGULO φ CONTRIBUYE DE IGUAL MANERA.

d) CALCULO PARA LOS ELEMENTOS DE MATRIZ QUE ESTAN FUERA DE LA DIAGONAL PRINCIPAL.

$$\langle \psi_{2p_j} | v' | \psi_{2p_i} \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} A^2 r^2 e^{-2\Lambda r} \cos \theta \text{ para } r \text{ para } \theta \text{ para } \varphi \text{ de } d\varphi$$

LA CONTRIBUCION DE LA INTEGRACION CON RESPECTO A φ ES NULA, POR LO TANTO

$$\langle \psi_{2p_1} | v' | \psi_{2p_0} \rangle = 0$$

POR EL MISMO MOTIVO

$$\langle \psi_{2p_0} | v' | \psi_{2p_1} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_{2p_{-1}} | v' | \psi_{2p_0} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_{2p_0} | v' | \psi_{2p_{-1}} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_{2p_{-1}} | v' | \psi_{2p_{+1}} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_{2p_{+1}} | v' | \psi_{2p_{-1}} \rangle = 0$$

POR TODO LO ANTERIOR, SE ENCUENTRA QUE LOS ELEMENTOS DE -
 MATRIZ QUE NO SON NULOS, SON AQUELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN LA -
 DIAGONAL PRINCIPAL. LO QUE HACE QUE LA OBTENCION DE LAS RAICES:
 SEA INMEDIATA.

$$\begin{vmatrix}
 (\langle \psi_{1,1} | V | \psi_{1,1} \rangle - W_{1,1}) & 0 & 0 \\
 0 & (\langle \psi_{2,2} | V | \psi_{2,2} \rangle - W_{1,2}) & 0 \\
 0 & 0 & (\langle \psi_{2,p} | V | \psi_{2,p} \rangle - W_{1,3})
 \end{vmatrix} = 0$$

COMO LOS DOS ULTIMOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA DIAGONAL -
 TIENEN IGUAL VALOR EN LA ENERGIA, SE TIENE ENTONCES QUE;

$$W_{11} \neq W_{12} = W_{13}$$

ESTO IMPLICA QUE CON EL CALCULO PERTURBATIVO A PRIMER ORDEN
 NO SE PUDO ROMPER COMPLETAMENTE LA DEGENERACION DEL ESTADO 2P .

CALCULO A SEGUNDO ORDEN

PARA OBTENER UNA APROXIMACION A SEGUNDO ORDEN, LA ECUACION
 SECULAR APROPIADA SE OBTIENE DESARROLLANDO $\psi_{k,1}^{(1)}$ MAS EXPLICITA

$$\psi_{k,1}^{(1)} = \sum_{l \neq k}^N a_{kl} \psi_{l,1}^{(0)} + \sum_{r \neq k} a_{kr} \psi_r$$

SUSTITUYENDO EN LA ECUACION PARA SEGUNDO ORDEN, USANDO LA ECUACION

I, MULTIPLICANDO POR $\psi_k^{(0)}$ E INTEGRANDO SOBRE TODO EL ESPACIO SE

TIENE :

$$- \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_{k,1}^{(0)} | H' | \psi_{l,1}^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | H' | \psi_{k,1}^{(0)} \rangle}{E_l - E_{200}} - \Delta_{k,r} W_{k,r}^{(2)} = 0$$

YA QUE EN ESTE CASO LA DEGENERACION ES DE $n=2$, EL DETERMINANTE

SECULAR QUEDA DE LA SIGUIENTE MANERA:

$$\left| \begin{array}{cc} \sum_{l \neq m} \frac{\langle \psi_{2p, l} | V | \phi_c \rangle \langle \phi_c | V | \psi_{2p, l} \rangle}{E_{2p} - E_c} - W_{2p}^{(1)} & \sum_{l \neq m} \frac{\langle \psi_{2p, l} | V | \phi_c \rangle \langle \phi_c | V | \psi_{2p, l} \rangle}{E_{2p} - E_c} \\ \sum_{l \neq m} \frac{\langle \psi_{2p, l} | V | \phi_c \rangle \langle \phi_c | V | \psi_{2p, l} \rangle}{E_{2p} - E_c} & \sum_{l \neq m} \frac{\langle \psi_{2p, l} | V | \phi_c \rangle \langle \phi_c | V | \psi_{2p, l} \rangle}{E_{2p} - E_c} - W_{2p}^{(1)} \end{array} \right| = 0$$

LA SUMA ES SOBRE TODOS LOS ESTADOS MAYORES QUE EL DE LA DEGENERACION ES DECIR, DESDE $3P$ EN ADELANTE. PARA VER LA CONTRIBUCION DE ESTE DETERMINANTE BASTA OBSERVAR QUE EN EL POTENCIAL V NO INTERVIENE EL ANGULO ψ Y POR LO TANTO LA INTEGRACION CON RESPECTO A ESTE ANGULO ES INDEPENDIENTE. EN LOS ELEMENTOS FUERA DE LA DIAGONAL PRINCIPAL INTERVIENEN TERMINOS EN ψ TALES COMO $\sin \psi \cos \psi$, $\sin \psi \cos n \psi$, $\cos \psi \cos n \psi$, $\sin \psi \sin n \psi$, $\cos \psi \cos n \psi$, CUYA INTEGRACION DE 0 A 2π DA UN VALOR DE CERO, POR LO TANTO EL DETERMINANTE QUEDA DIAGONAL. PARA LOS ELEMENTOS DE ESTA DIAGONAL ADENAS DE INTERVENIR LOS TERMINOS ANTERIORES EXISTEN LOS TERMINOS $\cos^2 \psi$, Y $\sin^2 \psi$, QUE CONTRIBUYEN CON π EN LA INTEGRACION, PERO COMO ESE VALOR SE SUCEDE ALTERNATIVAMENTE EN CADA UNO DE LOS ELEMENTOS DE LA DIAGONAL EN CADA CONJUNTO COMPLETO DE ESTADOS, ESO IMPLICA QUE AMBOS ELEMENTOS TENGAN EL MISMO VALOR. LO CUAL HACE QUE

$$W_{2P_I}^{(2)} = W_{2P_{-I}}^{(2)}$$

POR LO TANTO CON EL CALCULO PERTURBATIVO A SEGUNDO ORDEN NO SE PUEDE ROMPER LA DEGENERACION DEL ESTADO $2P$.

C A P I T U L O

T E R C E R O

RESULTADOS Y CONCLUSIONES .

TENEMOS QUE PARA EL KCl CON (EN UNIDADES ATOMICAS)

$$K = 4.68 \quad K_0 = 2.13 \quad R = 5.10 \quad V_0 = -0.24$$

SE OBTIENEN LOS SIGUIENTES RESULTADOS

ESTADO	ENERGIA	λ
1S	-3.77	0.54
2P	-1.41	0.40
3P	-0.19	0.09

Y PARA NaCl SE OBTIENEN CON

$$K = 5.62 \quad K_0 = 2.25 \quad R = 5.00 \quad V_0 = -0.26$$

LOS SIGUIENTES RESULTADOS

ESTADO	ENERGIA	λ
1S	-3.99	0.56
2P	-1.45	0.42
3P	-0.16	0.08

EN TODOS LOS DATOS EL VALOR DE λ ESTA DADO EN UNIDADES -
ATOMICAS Y EL VALOR DE LA ENERGIA EN ev.

CON ESTOS VALORES , EL CALCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ
DA LOS SIGUIENTES RESULTADOS:

PARA NaCl

EL ESTADO BASE $\langle \psi_{1s} | V | \psi_{1s} \rangle$ (en unidades atómicas)

POTENCIALES	PARTE I DE LA INTEGRAL	PARTE II DE LA INTEGRAL	SUMA TOTAL
K	0.0319	0.0053	0.0372
Na	0.0300	0.0052	0.0352
Li	0.0290	0.0052	0.0342

Y PARA LOS ESTADOS EXCITADOS LA CONTRIBUCION DE LOS POTENCIALES EN (unidades atómicas) ES LA SIGUIENTE:

$$\langle \psi_{2p_0} | V | \psi_{2p_0} \rangle$$

K	0.0439	0.0166	0.0605
Na	0.0421	0.0149	0.0570
Li	0.0327	0.0151	0.0478

$$\langle \psi_{2p_1} | V | \psi_{2p_1} \rangle$$

K	0.0317	0.0221	0.0538
Na	0.0554	0.0225	0.0779
Li	0.0469	0.0221	0.0690

$$\langle \psi_{3p_0} | V | \psi_{3p_0} \rangle$$

K	0.0004	0.0021	0.0025
Na	0.0004	0.0020	0.0024
Li	0.0003	0.0020	0.0023

$$\langle \psi_{2p_1} | V | \psi_{2p_1} \rangle$$

K	0.0002	0.0036	0.0038
Na	0.0004	0.0037	0.0041
Li	0.0004	0.0036	0.0040

PARA KCl

$$\langle \psi_{1s} | V | \psi_{1s} \rangle$$

K	0.0315	0.0054	0.0369
Na	0.0306	0.0052	0.0358
Li	0.0304	0.0051	0.0355

$$\langle \psi_{2p_0} | V | \psi_{2p_0} \rangle$$

K	0.0301	0.0201	0.0502
Na	0.0308	0.0174	0.0482
Li	0.0256	0.0171	0.0427

$$\langle \psi_{2p_1} | V | \psi_{2p_1} \rangle$$

K	0.0079	0.0327	0.0406
Na	0.0083	0.0329	0.0412
Li	0.0082	0.0327	0.0409

$$\langle \psi_{3p_0} | V | \psi_{3p_0} \rangle$$

K	0.0006	0.0032	0.0038
Na	0.0006	0.0031	0.0037
Li	0.0005	0.0031	0.0036

$$\langle \psi_{3p_1} | V | \psi_{3p_1} \rangle$$

K	0.0005	0.0052	0.0057
Na	0.0008	0.0053	0.0061
Li	0.0007	0.0052	0.0059

CON ESTO, EL VALOR ESPERADO EN LA ENERGIA POR LA PERTURBACION
(V) ES EL SIGUIENTE:

PARA NaCl CON IMPUREZA DE Li (en unidades de ev.)

$$\langle \psi_{1s} | V_{\text{Li-Na}} | \psi_{1s} \rangle = - 0.0270$$

$$\langle \psi_{2p_3} | V_{\text{Li-Na}} | \psi_{2p_3} \rangle = - 0.2484$$

$$\langle \psi_{2p_1} | V_{\text{Li-Na}} | \psi_{2p_1} \rangle = - 0.2403$$

$$\langle \psi_{3p_2} | V_{\text{Li-Na}} | \psi_{3p_2} \rangle = - 0.0027$$

$$\langle \psi_{3p_1} | V_{\text{Li-Na}} | \psi_{3p_1} \rangle = - 0.0027$$

PARA KCl CON IMPUREZA DE Li (en ev.)

$$\begin{aligned}\langle \psi_{1s} | V_{\text{Li-K}} | \psi_{1s} \rangle &= -0.0378 \\ \langle \psi_{2p_0} | V_{\text{Li-K}} | \psi_{2p_0} \rangle &= -0.2025 \\ \langle \psi_{2p_1} | V_{\text{Li-K}} | \psi_{2p_1} \rangle &= 0.0081 \\ \langle \psi_{3p_0} | V_{\text{Li-K}} | \psi_{3p_0} \rangle &= -0.0054 \\ \langle \psi_{3p_1} | V_{\text{Li-K}} | \psi_{3p_1} \rangle &= 0.0054\end{aligned}$$

PARA KCl CON IMPUREZA DE Na (en ev.)

$$\begin{aligned}\langle \psi_{1s} | V_{\text{Na-K}} | \psi_{1s} \rangle &= -0.0297 \\ \langle \psi_{2p_0} | V_{\text{Na-K}} | \psi_{2p_0} \rangle &= -0.0540 \\ \langle \psi_{2p_1} | V_{\text{Na-K}} | \psi_{2p_1} \rangle &= 0.0162 \\ \langle \psi_{3p_0} | V_{\text{Na-K}} | \psi_{3p_0} \rangle &= -0.0027 \\ \langle \psi_{3p_1} | V_{\text{Na-K}} | \psi_{3p_1} \rangle &= 0.0108\end{aligned}$$

EN LAS SIGUIENTES TABLAS SE MUESTRAN LAS ENERGÍAS DE TRANSICIÓN OBTENIDAS PARA LOS DIFERENTES MATERIALES:

KCl CON IMPUREZA DE Na

($\Delta = E_m - E_p$ en ev.)

Δ_{2P_0-1S}	Δ_{2P_I-1S}	Δ_{3P_0-1S}	Δ_{3P_I-1S}
- 0.0243	0.0459	0.0270	0.0405

TABLA I

KCl CON IMPUREZA DE Li

(Δ en ev.)

Δ_{2P_0-1S}	Δ_{2P_I-1S}	Δ_{3P_0-1S}	Δ_{3P_I-1S}
- 0.1647	0.0459	0.0324	0.0432

TABLA II

NaCl CON IMPUREZA DE Li

(Δ en ev.)

Δ_{2P_0-1S}	Δ_{2P_I-1S}	Δ_{3P_0-1S}	Δ_{3P_I-1S}
- 0.2214	- 0.2133	0.0243	0.0243

TABLA III

EN LA SIGUIENTE TABLA SE COMPARAN LOS VALORES DE LA ENERGIA DE LA PERTURBACION CON RESPECTO A LA ENERGIA DEL SISTEMA NO PERTURBADO PARA LOS DATOS OBTENIDOS EN EL PRESENTE TRABAJO Y LOS OBTENIDOS POR SMITH.

KCl CON IMPUREZA DE Na

(ENERGIA EN ev.)

ESTADO	SISTEMA NO PERTURBADO	PERTURBACION AQUI OBTENIDA	%	PERTURBACION OBTENIDA POR SMITH	%	VALOR EXPERIMENTAL
IS	-3.77	- 0.0297	0.9	-	-	- 0.0405
2P	-1.41	- 0.0540	3.8	-	≥ 38	- 0.2295
Δ		- 0.0243		- 0.38		- 0.19

KCl CON IMPUREZA DE Li

IS	-3.77	- 0.0378	1.0	- 0.243	6.4	- 0.0594
2P	-1.41	- 0.2025	14.3	- 0.783	55.5	- 0.270
Δ		- 0.1647		- 0.540		- 0.3294

NaCl CON IMPUREZA DE Li

IS	-3.99	- 0.0270	0.7	-	-	-
2P	-1.45	- 0.2484	17	-	-	-
Δ		- 0.2214				

TABLA IV

DE LOS RESULTADOS PUESTOS EN LA TABLA IV SE OBSERVA QUE PARA KCl CON IMPUREZAS DE Na SMITH ESTA CON 0.19 ev. POR ARRIBA DEL VALOR EXPERIMENTAL Y EL RESULTADO DEL METODO AQUI DESARROLADO ESTA CON 0.16 ev. POR ABAJO DEL VALOR EXPERIMENTAL.

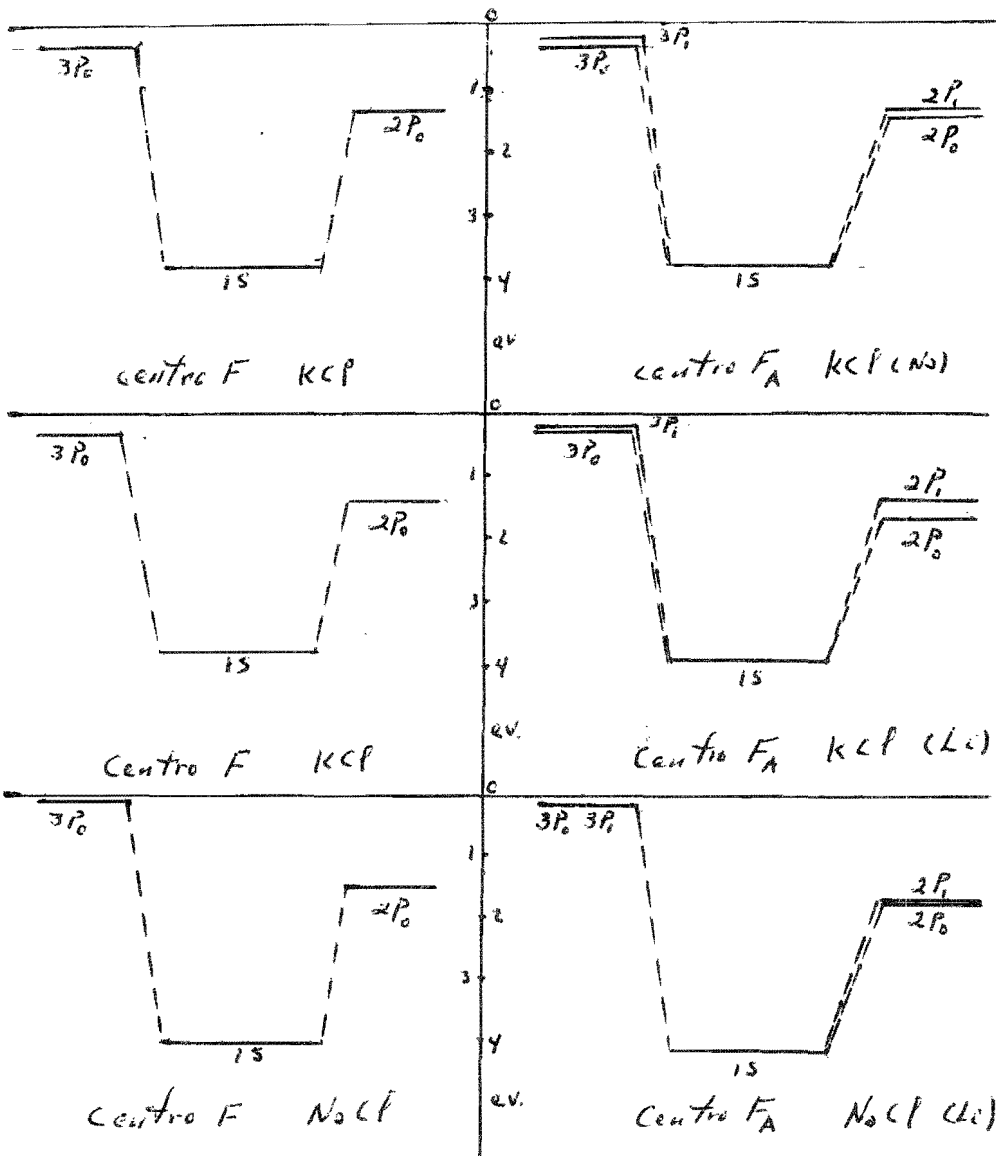
PARA KCl CON IMPUREZA DE Li SMITH ESTA CON 0.21 ev. POR ARRIBA DEL VALOR EXPERIMENTAL Y EL RESULTADO AQUI OBTENIDO ESTA CON 0.16 ev. POR ABAJO DEL VALOR EXPERIMENTAL.

PARA NaCl CON IMPUREZA DE Li NO SE TIENEN VALORES EXPERIMENTALES CON LOS CUALES COMPARAR, PERO DEL RESULTADO OBTENIDO EN LOS DOS CASOS ANTERIORES SE ESPERA QUE LOS RESULTADOS AQUI REPORTADOS SE ENCUENTREN DENTRO DEL MISMO RANGO DE VALIDEZ.

POR LO ANTERIOR, SE VE QUE EL PROCEDIMIENTO AQUI DESARROLADO NOS LLEVA A VALORES MAS CERCANOS AL VALOR EXPERIMENTAL QUE EL PROCEDIMIENTO DE SMITH Y ADEMAS, SI COMPARAMOS QUE TANTO POR CIENTO DEL ESTADO BASE ES LA ENERGIA DE LA PERTURBACION TENEMOS QUE EL PROCEDIMIENTO AQUI DESARROLLADO SE ENCUENTRA DENTRO DEL RANGO DE VALIDEZ DE UN SISTEMA PERTURBATIVO MIENTRAS QUE PARA SMITH LA PERTURBACION EN EL ESTADO 2P DEL KCl REPRESENTA EL 55.5% DE LA ENERGIA DEL SISTEMA NO PERTURBADO, Y PARA EL KCl CON IMPUREZA DE Na REPRESENTA POR LO MENOS EL 38% LO CUAL IMPLICA QUE PARA SER SU METODO UN PROCEDIMIENTO PERTURBATIVO SUS RESULTADOS NO SON ADECUADOS.

POR OTRO LADO SMITH REPORTA EL NO HABER PODIDO ROMPER LA DEGENERACION A PRIMER ORDEN, COSA QUE CON EL METODO AQUI DESARROLLADO SI SE PUDO AUNQUE NO COMPLETAMENTE EN VIRTUD DE QUE EN EL POTENCIAL PERTURBATIVO NO INTERVIENE EL ANGULO θ .

ESQUEMA DE LOS NIVELES ENERGETICOS AQUI OBTENIDOS PARA EL CENTRO
 F_A COMPARADOS CON EL CENTRO F .



BIBLIOGRAFIA

- 1 E. MOLLWO Z. PHYSIK 85 5662 (1933)
- 2 J. BOER, W. GURMEY Y MOTT TRANS. FARADAY SOC. 34 506 (1938)
- 3 HARTELH Y LUTY Z. PHYSIK 177 369 (1963)
- 4 LUTY F. Z. PHYSIK 160 I (1961)
- MIERER R. L. PHYS. REV. LETTERS 8 150 (1962)
- 5 FRITZ B., LUTY, RAUSCH. PHYS. STATUS SOLID II 635 (1965)
- 6 PHYSICS OF COLOR CENTERS ACADEMIC PRESS (1968) PAG. 192
- 7 LOMBARDO G. Y POHL R. PHYS. REV. LETTER 15 7 (1965)
- 8 KOJIMA NISHIMAKI J. PHYS. SOC. JAPAN 16 2033 (1961)
- 9 PHILLIPS J. , KLEINMANN PHYS. REV. II6 287 (1959)
- 10 GOURARY Y ADRIAN PHYS. REV. IO5 1180 (1957)
- 11 LUTY F. Z. PHYSIK 160 I (1960)
- 12 J. H. SIMPSON PROC. ROY. SOC. AI97 269 (1949)
- 13 KRUMHANSL Y SCHWARTZ PHY. REV. 89 1154 (1953)
- 14 S.R. TIBBS TRANS. FARADAY SOC. 35 1471 (1939)
- 15 Z.S. KACHLISHVILI SOVIET. PHY. SOLID STATE 3 7 (1962)
- 16 PETORI INVI Y YASTADA VESURA PROG. OF THER. PHYS. 5 2 (1952)
- 17 C. A. COULSON PROC. CAMBR. PHIL. SOC. XXXIII 194 (1937)
- 18 PAULING Y WILSON INTRODUCTION TO QUANTUM MECHANICS (1935)
- 19 PARTE DE ESTE TRABAJO FUE PRESENTADO EN EL XVII CONGRESO DE
LA SOCIEDAD MEXICANA DE FISICA (1974)