UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

ESTADOS EXCITADOS DEL CENTRO F

ESTE LIBRO NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

ADAN TAPIA DURAN

M E X I C O

1971

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la 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 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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

DESEO EXPRESAR MI AGRADECIMIENTO AL DR. CARLOS RUIZ MEJIA, POR SU VALIOSA AYUDA EN LA ORIENTACION Y DIRECCION DE ESTE TRABAJO, ASI COMO TAMBIEN AL DR. ALONSO FERNANDEZ GONZALEZ, POR HABERME BRINDADO LA OPORTUNIDAD DE COLABORAR EN EL GRUPO DE ESTADO SOLIDO, Y A LOS MIEMBROS DE ESTE POR SU CONSTANTE ESTIMULO.

AGRADEZCO A LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR LA AYUDA ECONOMICA QUE, DURANTE LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO, ME FUE PRESTADA.

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO 1

EXPERIMENTO DE ABSORCION OPTICA MODULADA

1-1 DIAGRAMA DEL APARATO EXPERIMENTAL

1-2 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

CAPITULO 2

METODOS DE CALCULO DE ENERGIAS Y FUNCIONES DE ONDA

2-1 EL MODELO DE LA PARTICULA EN UNA CAJA Y LA RELACION DE MOLLWO-IVEY

2-2 EL MODELO DEL ATOMO DE HIDROGENO

2-3 ECUACION MODIFICADA DE HARTREE-FOCK

2-4 APROXIMACION DEL ION-PUNTO

2-5 APROXIMACION DEL ION-EXTENDIDO

2-6 APROXIMACION DEL PSEUDO-POTENCIAL

2-7 METODO DE SIMPSON

2-8 ESTADOS 1s y 2p DEL CENTRO F.

CALCULOS DEL ESTADO 1s

CALCULOS DEL ESTADO 2p

CAPITULO 3

FORMULACION GENERAL Y SOLUCION FORMAL

3-1 ECUACION GENERAL PARA LOS ESTADOS DEL ELECTRON DE BLOCH

3-2 SOLUCION DE LA ECUACION GENERAL.

CONCLUSIONES

REFERENCIAS.

INTRODUCCION

Por mucho tiempo la descripción del Centro F en halogenuros alcalínos, ha parecido razonablemente completa. El Centro F, es el Centro de color más simple que existe por lo que se dedica especial atención al estudio de tal Centro, este ha sido identificado por resonancia de espin del electrón, como un electrón atrapado en una vacancia ionica negativa en completo acuerdo con el modelo sugerido por Boer.

La transición electrónica principal en absorción, es llamada la banda F, la cual "eleva" al electrón a un nivel abajo de la banda de conducción, una transición más débil sobre el lado de alta energía de la banda F, es observada también y corresponde a transiciones a niveles inmediatamente abajo de la banda de conducción denominandose banda K, se encuentran también las bandas $L_1 L_2 L_3$ las cuales son más pequeñas que la banda F, pero son proporcionales a ésta. Estas bandas F,K, L_1, L_2 L_3 se asocian con estados excitados del Centro F, y se prueba que estos estados excitados se originan del estado base del Centro F.

Existen sin embargo varias dificultades en aceptar esta interpretación, una es el concepto de estado localizado de energía en la banda de conducción. ¿Puede tal estado existir?. Si es así, es el tiempo de vida de este estado lo suficientemente grande como para que las

transiciones a éste, sean "observables". ¿Cómo puede el Centro F dar lugar a tales estados excitados?. ¿Cuáles son las energías de estos estados excitados?. ¿Y cuáles son sus funciones de onda?. Parte de estos problemas se resuelven en este trabajo, el aspecto que interesa y el cual constituye el propósito de éste, es calcular las funciones de onda y las energías de los estados excitados del Centro F, cosa que no está reportada en la literatura, de manera satisfactoria.

El trabajo está basado en varios artículos reportados en la literatura.

Se da también evidencia experimental de la existencia de los estados excitados del Centro F.

CAPITULO 1

LOS ESTADOS EXCITADOS DEL CENTRO F INVESTIGADOS POR MEDIO DE ABSORCION OPTICA MODULADA.(1)

La existencia de estados excitados del centro F, situados de 3 a 5 ev arriba de su estado base, ha sido sugerida por Lüty para explicar la aparición de los picos de obsorción llamadas bandas L_1, L_2, L_3, sobre el lado de alta energía de la banda F en Halogenuros Alcalinos.

El conocimiento de los niveles de energía del centro F en KCl, especialmente las medidas de Wild y Brown muestran una fotoconductividad umbral bien definida alrededor de 2.9 ev, indicando que el centro F está en su - configuración no-relajada a menos de 3 ev del fondo de la banda de conducción. Por tanto las bandas L deberán corresponder a transiciones a estados dentro del continuo de niveles de la banda de conducción.

Por otra parte las bandas L obedecen la bien conocida ley de Möllwo - Ivey, la cual es característica de un estado ligado, asi que estas no pueden asociarse simplemente con una estructura de la densidad de estados de la banda de conducción, pero parecen en cambio ser debidas a la presencia de niveles localizados dentro de la banda de conducción.

A pesar de la indudable importancia de los aspectos teóricos del problema de las bandas L, evidencia experimental soportando su atrubución a estados excitados '

del centro F, es bastante escasa y de naturaleza indirecta.

La prueba más convincente es la observación de Lüty, que la altura de las bandas L es proporcional a la de la banda K en un amplio rango de concentración de centros F.

La banda K se supone se origina de transiciones ópticas a los estados excitados del centro F, estando -- justamente abajo de la banda de conducción. Más aun algunas de las bandas L han sido encontradas en cristales, - los cuales han sido irradiados o decolorados a bajas temperaturas, una condición muy diferente de la coloración aditiva.

Este experimento es realizado con la intención de probar que las transiciones ópticas responsables de las bandas L,K de absorción se originan del estado base de un centro F.

El principio del método es el siguiente: un cristal de KCl aditivamente coloreado es expuesto a baja temperatura a un haz intenso de luz F , cuya intensidad varia con el tiempo a una frecuencia ν. Como resultado de esta excitación las poblaciones del estado base y del - primer estado excitado del centro F varian con el tiempo alrededor de su valor promedio a la misma frecuencia. Un haz de luz auxiliar de d.c, el cual pasa atraves del cristal induciendo transiciones del nivel Fo ó F muestra entonces modulación en amplitud a la frecuencia ν.

1-1. Diagrama del Aparato Experimental.

Un esquema es mostrado en la Fig. 1-1 dos fuentes de luz, a ángulo recto una con otra suplen la luz F y la luz auxiliar "blanca". La fuente de luz F es una lámpara de Hg de 1000 w del tipo de alta presión. El verde, línea de 5460 Å es aislada por medio de una combinación de interferencia y de filtros.

La luz F es enfocada hacia el cristal y da una imágen de (10mm x 5mm), de intensidad promedio 40×10^{-3} w/cm^2. La luz F excitante es cortada a varias frecuencias de 10 a 80,000 Hz. La fuente auxiliar es una lámpara de deuterio o tungsteno operada por baterias para evitar la presencia de componentes a.c, la luz auxiliar después de pasar a través del cristal es dispersada por un monocromador y detectado por un fotomultiplicador. La señal es entonces regresada a un amplidicador de banda angosta, seguida por un amplificador de frecuencia fija, el uno de amplificadores sincronizados, permite una alta sensitividad, modulaciones de 10^{-5} pueden ser fácilmente detectadas. Se puede mostrar que el índice de modulación de la luz auxiliar causado por transiciones partiendo del estado base del centro F es dado por:

$$M(\lambda) = \frac{c}{a} I_{oF} \tau^* \Delta_F(\lambda) \left[1 - \exp(-k^o_F a) \right] \qquad (1\text{-}1)$$

donde τ^* es el tiempo de vida del estado excitado, a y c las dimensiones del cristal en la dirección de incidencia de la luz F y la luz medida respectivamente.

I_{oF} es la intensidad de la luz F medida en fotones por unidad de tiempo y por unidad de área, k^o_F constante de absorción del cristal en la longitud de onda de la ra-

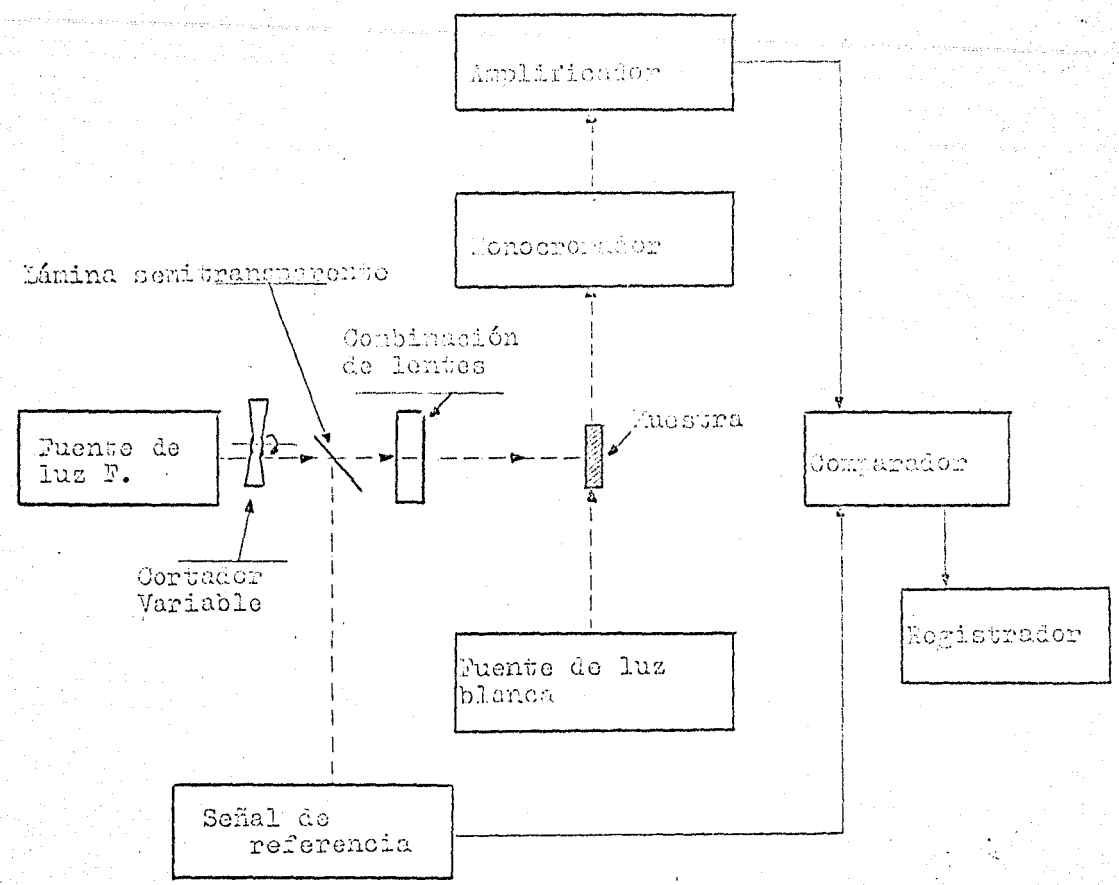


Fig. 1-1. Diagrama del Aparato Experimental.

diación excitante $\Delta_F(\lambda)$ es definida a través de la relación: $k_F(\lambda) = n_{oF}\ \Delta_F(\lambda)$ (1-2)

donde n_{oF} es la concentración de centros F y $k_F(\lambda)$ el coeficiente de obsorción del cristal causado por todas las transiciones desde el nivel F_o.

Calculamos el cambio de intensidad del haz de luz auxiliar, trnsmitido a través del cristal a lo largo de la dirección Z cuando algunos de los centros de absorción son excitados por la luz F incidente en la dirección X.

Sea N_o y N el número de fotones transmitidos por seg, en la dirección Z en ausencia y en la presencia de la luz F respectivamente, definimos el índice de modulación como: $M = \frac{N - N_o}{N_o}$ sobre la hipótesis que la luz excitante es puesta y quitada periódicamente, con referencia a la fig. (1-2)

$$N_o = ab\ I_o\ \omega\ \exp\left[-k^o(\lambda)\,c\right]$$

$$N = b\ I_{o\omega} \int_0^a \exp\left[-k(x,\lambda)\,c\right]\ dx$$

$k^o(\lambda)$, $k(x,\lambda)$ coeficientes de absorción en la ausencia y en la presencia de la luz F, $I_{o\omega}$ intensidad de la luz blanca. $k(x,\lambda)$ es dado por :

$$k(x,\lambda) = k^o(\lambda) - n^*_F\ \Delta_F(\lambda)$$

$$k(x,\lambda) = \left[n_{oF} - n^*_F\right]\ \Delta_F(\lambda)$$

$n_{oF} - n^*_F = n_F$ población del nivel F_o en la presencia de la luz F, para pequeñas modulaciones: $\Delta_F(\lambda)\ n^*_F(x)\,c \ll 1$

$$M = \frac{b\ I_{o\omega} \int_0^a \exp\left[-k(x,\lambda)\,c\right] dx - ab\ I_{o\omega}\ \exp\left[-k^o(\lambda)\,c\right]}{ab\ I_{o\omega}\ \exp\left[-k^o(\lambda)\,c\right]}$$

$$M = \frac{c}{a}\ \Delta_F(\lambda) \int_0^a (n_{oF} - n_F)\ dx$$

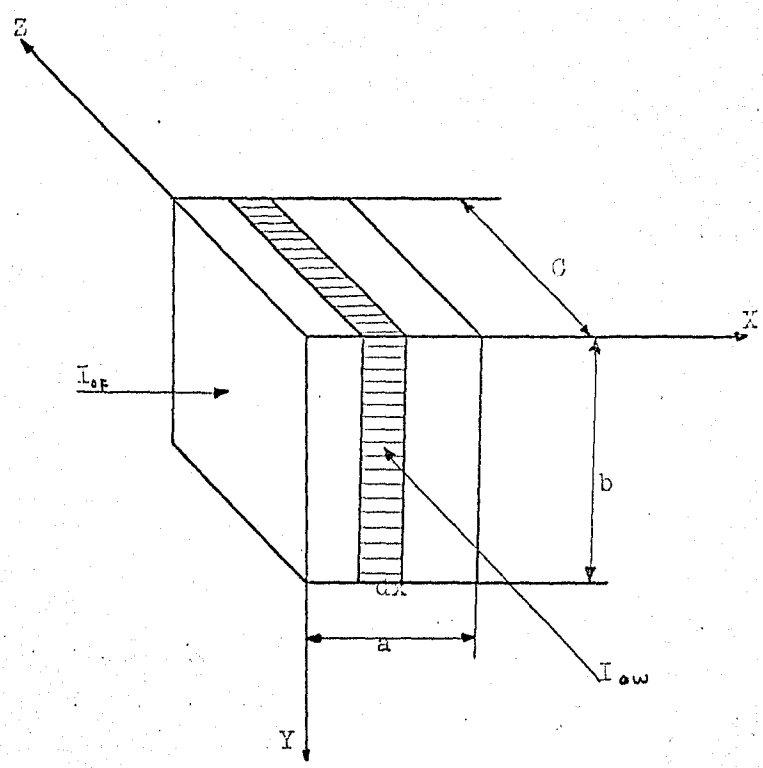


Fig. 1-2. Posición del cristal relativa a la posición de la luz excitante y la luz - medida.

si consideramos un estado simple teniendo un tiempo de vida τ^*: $n_{oF} - n_F = n^*_F = k^o_F \tau^* I_{oF} \exp[-k^o_F x]$

$$M_F(\lambda) = \frac{c}{a} \Delta_F(\lambda) \int_0^a \exp[-k^o_F x] \, I_{oF} \tau^* k^o_F \, dx$$

$$M_F(\lambda) = \frac{c}{a} \Delta_F(\lambda) \, I_{oF} \tau^* k^o_F \int_0^a \exp[-k^o_F x] \, dx$$

$$M_F(\lambda) = \frac{c}{a} I_{oF} \tau^* \Delta_F(\lambda) \left(1 - \exp[-k^o_F a]\right)$$

El índice de modulación crece en la intensidad de la luz F con el tiempo de vida del nivel F^* y con la longitud del cristal atravesado por el haz de luz auxiliar. Para pequeños valores de k^o_F el índice de modulación, no depende -- del espesor del cristal en la dirección de la luz excitante.

1-2 Resultados Experimentales y Discusión.

El índice de modulación de la luz auxiliar es mostrado en la fig. (1-3), como función de la energía del cristal de -- cloruro de potasio, conteniendo 1.7×10^{17} centros F por cm^3 a la temperatura del nitrógeno líquido y a la frecuencia de corte de 75 Hz. La modulación que se muestra como positiva en la fig. (1-3), corresponde a señales en fase -- con la luz F, el cristal se torna más transparente bajo iluminación con luz F, y esto puede ser debido en principio a transiciones, las cuales principian desde F_o, la curva de la fig. (1-3), muestra la superposición de varios picos positivos a energías que corresponden a F,K,L_4 y L_3 y con un pico más negativo centrado en la energía de

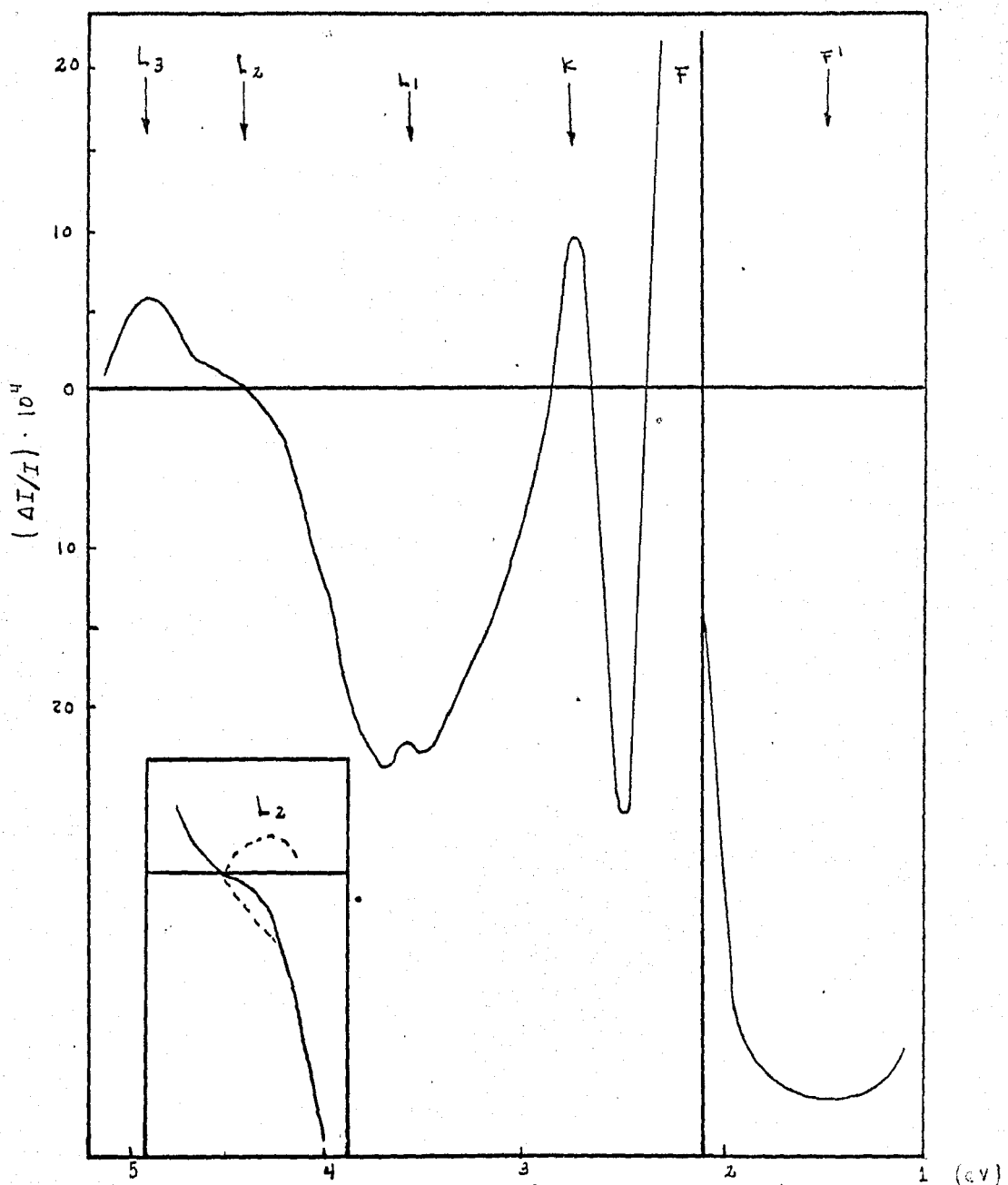


Fig. 1-3 Indice de Modulación como una función de la energía de los fotones para un cristal de KCl conteniendo 1.4 x 10^{17} centros F/cm^3 (Frecuencia de corte 75 Hz y temperatura 77°K)

la banda F'. Un pico positivo correspondiente a la banda L_2 está oculto bajo una señal más negativa, pero puede ser resuelto como se muestra en la parte inferior de la fig. (1-3). La forma del espectro en el lado de alta energía en la banda F, es debido a la combinación de F,K,F' y L, con las fases apropiadas.

Una curva similar es obtenida del espectro de absorción de KCl, si graficamos la diferencia entre el coeficiente de absorción antes y después de la conversión F --→ F'. Los resultados de la fig. (1-3) prueban que las bandas K y L(s) se originan de transiciones partiendo del estado base de un centro F y muestran también que bajo la acción de luz F a 77° K., una banda F' se desarrolla la cual se reconvierte en la F en tiempos no más grandes que $1/\nu$. El proceso puede ser representado por la siguiente reacción:

(1-3) F + F --→ F' + vacancia; seguido por F' + vacancia --→ 2F (1-4)

Las reacciones anteriores parecen involucrar efecto túnel de un electrón de un nivel excitado F* a un centro F vecino, seguido por la ionización del centro F' por el campo eléctrico de la vacancia abandonada. El espectro de la fig. (1-3) no depende de la temperatura en un rango aproximadamente de 15° K alrededor de 90°K, esto muestra que el proceso (1-3) no involucra ionización térmica del nivel F*, puesto que el rendimiento para la fotoionización del centro F varía fuertemente con la temperatura alrededor de 90°K.

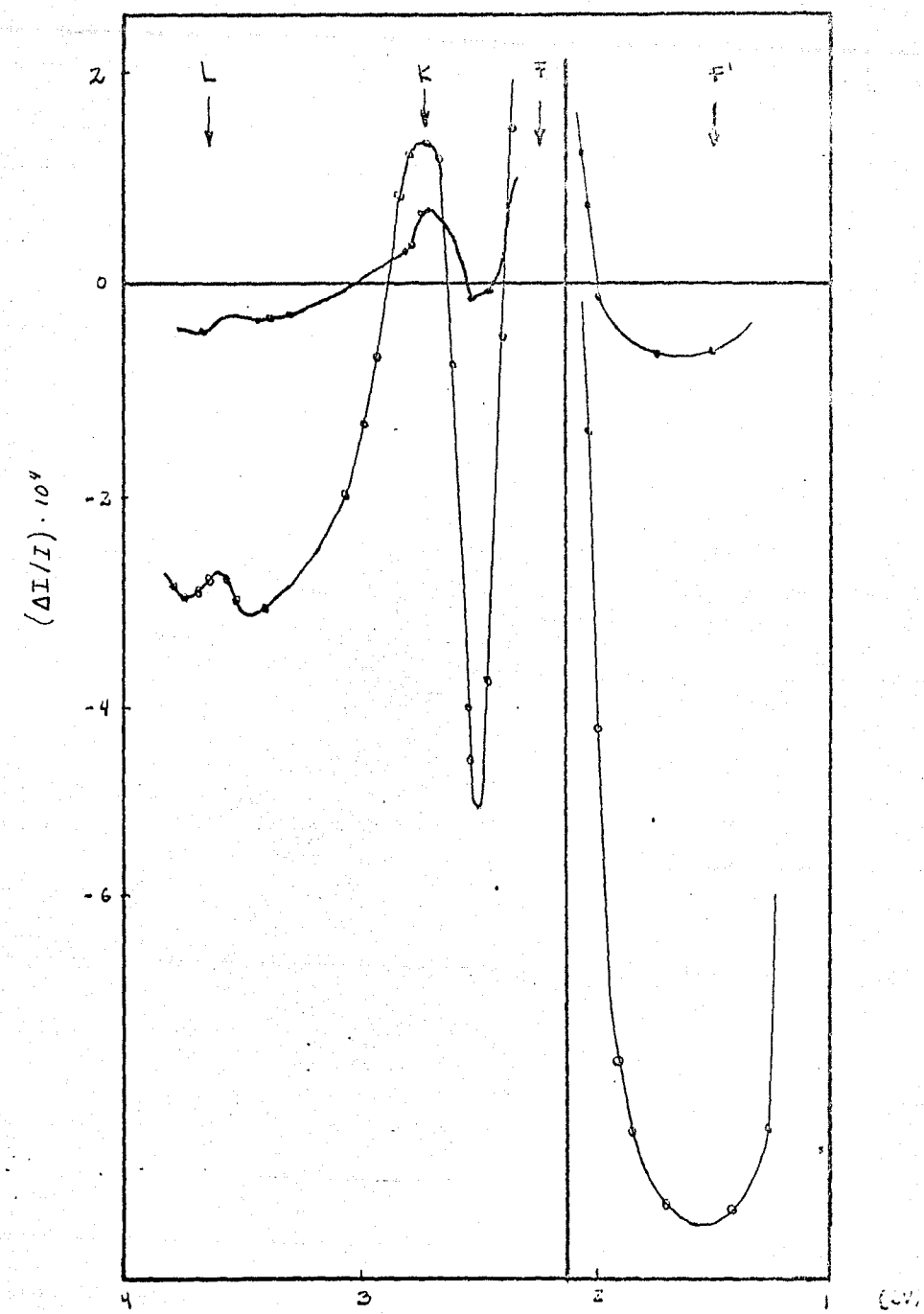


Fig. 1-4. Indice de Modulación para dos diferentes frecuencias de corte, ν =100 Hz y ν =1000 Hz, para un cristal de KCl conteniendo 2.3×10^{16} centros F por cm^3.

Por otra parte, la absorción modulada en la fig. (1-3) depende de la frecuencia de corte de la luz excitante y de la concentración de los centros de color. La fig. (1-4) muestra el índice de modulación como función de la energía a dos diferentes frecuencias de corte (100 Hz y 1000 Hz), dos características cualitativas aparecen de la fig. (1-4):

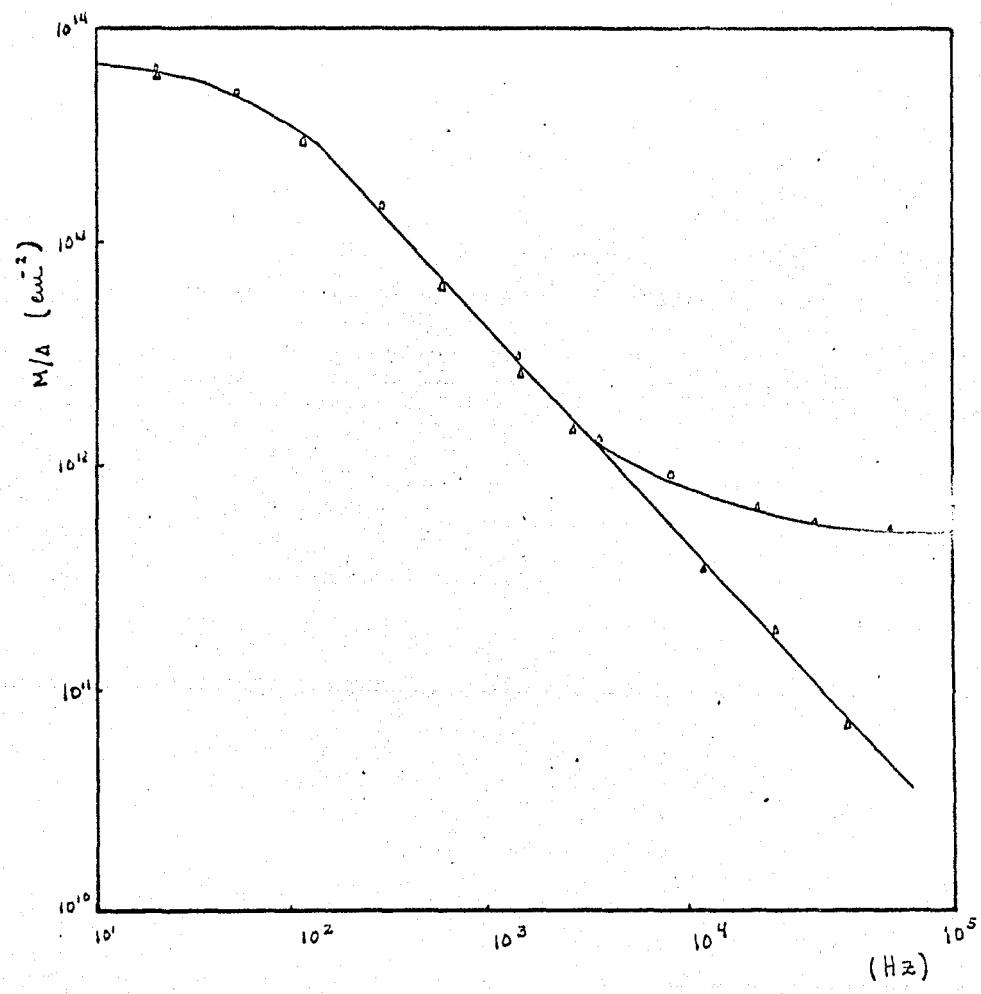
I.) Indice de modulación decrece con el incremento de la frecuencia para las bandas K,F y L, como también para señales en la región de la banda F'.

II.) Los picos K,F, L(s) los cuales se originan de transiciones, partiendo del nivel F_0 de un centro F tienden a ser predominantes a altas frecuencias, esto se puede ver mejor de los puntos experimentales de las curvas de la fig. (1-5), donde la cantidad M/Δ proporcional al índice de modulación es mostrado como función de la frecuencia de corte para las bandas F' y K (Δ para F' y o para K en la fig.)

La conducta de las curvas de la fig. (1-5), se entiende fácilmente si uno supone que al menos uno de los procesos (3) y (1-7) es gobernado por una constante de tiempo -- del orden de 10^{-2} seg. Entonces a altas frecuencias de corte, la banda F' no es reversible y el único proceso que contribuye a la modulación de la población del nivel F_0, es la desexcitación luminiscente del nivel F* la cual no depende de la frecuencia en el rango investigado.

Los procesos que ocurren en el cristal, son mostrados esquemáticamente en la fig. (1-6), donde las probabili-

Fig. 1-5 Valores experimentales de $|M|/\Delta$ para las bandas K y F' como función de la frecuencia de corte Δ para F' o para K, las curvas de obtienen de las ecuaciones (1-13) y (1-16) con $=3\times10^{-5}$seg. y $=4\times10^{-3}$seg.



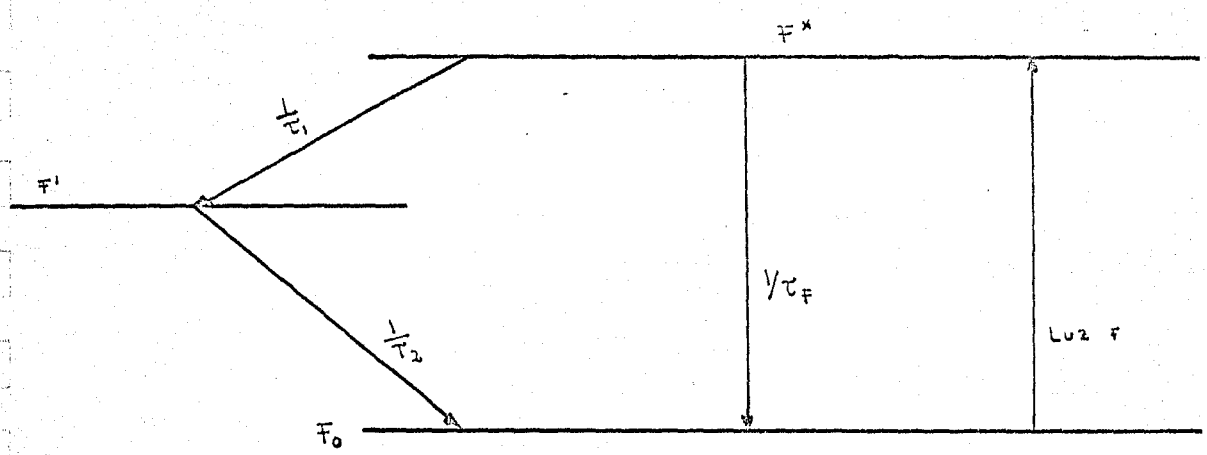


Fig. 1-6 Representación esquemática de los procesos que ocurren en el experimento, excitación con luz F, desexcitación luminiscente, túnel del electrón excitado al centro F vecino, ionización del centro F'.

dades de transición $1/\tau_F$ $1/\tau_1$, $1/\tau_2$ son definidas.

Llamemos n_{oF}, n^*_F y $n_{F'}$ las poblaciones de los tres niveles mostrados en la fig. (1-6), en el caso de modulación sinusoidal y frecuencia $w/2\pi$ de la luz F excitante, la razón de cambio de n^*_F es: (1-5)

$$\frac{dn^*_F}{dt} = N_a\left(\cos\omega t + 1\right) - \frac{n^*_F}{\tau^*}$$

donde Na es el número de fotones absorbidos por unidad de volúmen por unidad de tiempo y es:

(1-6) $$N_a = k^o_F\, I_{oF}\, \exp\left[-k^o_F x\right]$$

y τ^* es definido como:

(1-7) $$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_1}$$

τ^* es más corto que τ_F (el cual es del orden de 10^{-6} seg.).

La solución de (1-5) con la condición de $\omega\tau^* << 1$ es:

(1-8) $$n^*_F = N_a\,\tau^*\left(\cos\omega t + 1\right)$$

por otra parte la ecuación para n'_F es:

(1-9) $$\frac{dn'_F}{dt} = \frac{n^*_F}{\tau_1} - \frac{n_{F'}}{\tau_2}$$ la cual tiene bajo la misma condición, la solución estacionaria:

(1-10) $$n_{F'} = N_a\,\tau^*\,\frac{\tau_1}{\tau_2}\left[\frac{\cos\left(\omega t - \Phi\right)}{\sqrt{1+\omega^2\tau_2^2}} + 1\right]$$

con $\quad tg\,\Phi = \omega.\tau_2$

La conservación del número de electrones da:

(1-11) $$n_F = n_{oF} - n^*_F - n_{F'}$$

La cual puede ser escrita como:

(1-12) $$n_F = n_{oF} - N_a\,\tau^*\left[1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} + \sqrt{1 + \frac{(\tau_2/\tau_1)^2 + 2\,(\tau_2/\tau_1)}{1+\omega^2\tau_2^2}}\,\cos(\omega t - \varphi)\right]$$

con $$tg\,\varphi = \frac{\omega\,\tau_2}{1+(\tau_1/\tau_2)(1+\omega^2\tau_2^2)}$$

Sustituyendo (1-6) y (1-12) en

$$M_F(\lambda) = \frac{c}{a}\,\Delta_F(\lambda)\int_0^a (n_{0F}-n_F)\,dx$$

encontramos el índice de modulación para transiciones partiendo de F_0.

(1-13) $$M_F(\lambda,\omega) = \frac{2c}{a}\,I_{0F}\,\tau^*\sqrt{1+\frac{(\tau_2/\tau_1)^2+2(\tau_2/\tau_1)}{1+\omega^2\tau_2^2}}\left(1-\exp[-k_F^0 a]\right)\Delta_F(\lambda)$$

en el límite para frecuencias muy bajas y muy altas tenemos:

(1-14) $$M_F(\lambda,\infty) = \frac{2c}{a}\,I_{0F}\,\tau^*\left(1-\exp[-k_F^0 a]\right)\Delta_F(\lambda)$$

(1-15) $$M_F(\lambda,0) = \frac{2c}{a}\,I_{0F}\,\tau^*\left(1+\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)\left(1-\exp[-k_F^0 a]\right)\Delta_F(\lambda)$$

La expresión (1-14) es la misma como la válida en el caso de un estado excitado simple de vida media τ^*. La modulación dada por (1-15) puede ser mucha más grande que la dada por (1-14) cuando $\tau_2 >> \tau_1$.

Por otra parte para transiciones partiendo del nivel F' tenemos en la misma forma.

(1-16) $$M_{F'}(\lambda,\omega) = \frac{2c}{a}\,I_{0F'}\,\tau^*\,\frac{\tau_2}{\tau_1}\,\frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\tau_2^2}}\left(1-\exp[-k_F^0 a]\right)\Delta_{F'}(\lambda)$$

A bajas frecuencias $|M_F|/\Delta_F$ y $|M_{F'}|/\Delta_{F'}$ coinciden cuando $\frac{\tau_2}{\tau_1} >> 1$, esto es el índice de modulación del nivel F_0 es gobernado principalmente por los procesos (1-3) y (1-4) a altas frecuencias por el contrario $|M_F|/\Delta_F >> |M_{F'}|/\Delta_{F'}$, esto es la modulación del estado F_0 es gobernado por la desexcitación luminiscente del nivel F^*.

Los indices de modulación para las transiciones partiendo del nivel F , son dadas por la expresión (1-3) con

Δ apropiado, el índice de modulación para las bandas F' y K se obtienen de (1-3) y (1-2) con $\tau_1 = 3 \times 10^{-5}$ seg. $\tau_2 = 4 \times 10^{-3}$ seg $\tau_F = 5.9 \times 10^{-7}$ seg. son graficadas como función de la frecuencia en la fig. (1-5)

El acuerdo con los puntos experimentales es bueno y muestra lo correcto de las suposiciones. Deberá notarse que el valor límite de H_k/Δ_k no depende de los valores de τ_1 y τ_2 (probando que $\tau_1 >> \tau_2$) conteniendo solo cantidades medidas (a,c, $K_F I_{0F}$), en otras palabras el valor de alta frecuencia de $\frac{H_k}{\Delta_k}$ puede ser usado para determinar el -- tiempo de vida del estado excitado del centro F, dando - un valor de acuerdo con el medido por Swank y Brown.

Los resultados de la fig. (1-5) muestran que para -- cristales conteniendo 1.2×10^{17} centros F/cm la probabilidad ($1/\tau_1$) que el electrón excitado regrese al nivel F_0 por túnel a un centro vecino de acuerdo con la reacción (1-3) es aproximadamente entre cincuenta veces más pequeña que la probabilidad de desexcitación luminiscente ($1/\tau_F$). Por otra parte se espera que $1/\tau_1$ aumente con el acrecentamiento de la concentración de centros F , puesto que la probabilidad de túnel es más grande conforme a la distancia promedio entre los centros F decrece, esto se muestra claramente en la fig. (1-7) donde el índice de modulación es mostrado como función de la energía para - diferentes concentraciones de centros de color.

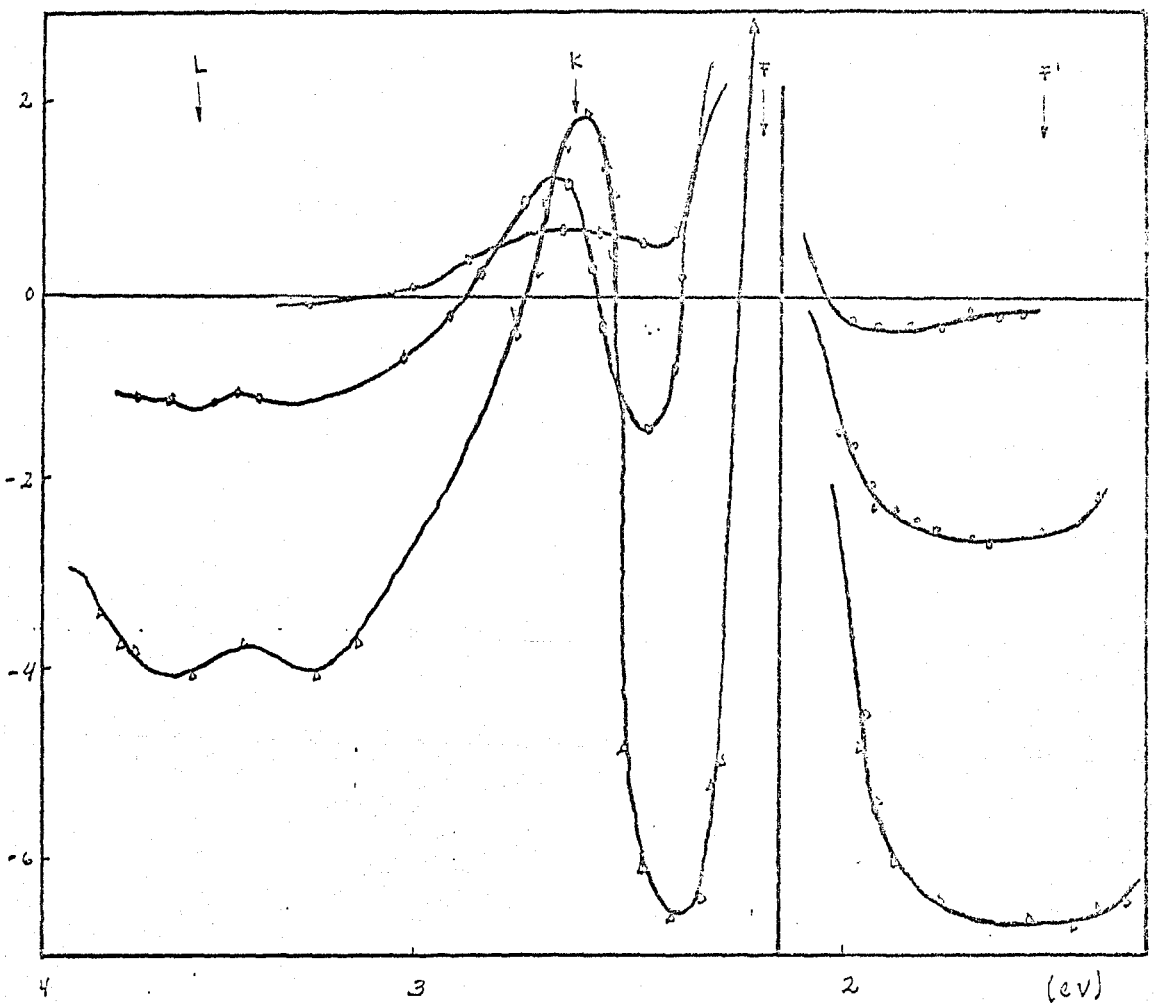


Fig. 1-7 Indice de Modulación como función de la energía de los fotones para cristales con diferentes concentraciones de centros F ; ΔN =1.55x10^{15} cm^{-3}; ΔN =4.5x10^{15} cm^{-3}; ΔN =1.55x10^{16} cm^{-3}; ΔN =9.5x10^{16} cm^{-3} ; ΔN =6.5x10^{15} cm^{-3} frecuencia de corte 500 Hz y temperatura 77°K.

El incremento de la probabilidad de los procesos (1-3) y (1-4) con la concentración de centros F, puede posiblemente explicar el templado de la concentración de la luminiscencia observada para $N_F > 10^{17} cm^{-3}$. Sin embargo un análisis cualitativo de las curvas semejantes a las de la fig. (1-4) es bastante difícil, puesto que involucra la comparación de los valores absolutos del índice de modulación de varios cristales bajo varias condiciones geométricas diferentes. La profundidad de penetración de la luz excitante varia de 0.25 a 0.0025 cm para cristales conteniendo 10^{16} y 10^{18} centros F por cm^3. Si suponemos que dos centros F separados por una distancia más pequeña que R_c no emite luminiscencia pero son desexcitados por los mecanismos (1-3) y (1-4) encontrados para la probabilidad de ocurrencia de la reacción (1-3) y (1-4)

$$\eta = \frac{\tau^*}{\tau_1} = 1 - n_F = 1 - \exp\left[-4/3\,\pi R_c^3 n_F\right] = \frac{4}{3}\pi R_c^3 n_F$$

donde n_F es la probabilidad de desexcitación luminiscente usando los valores de $\frac{\tau_1}{\tau_F} = 50$ obtenido de los resultados de la fig. (1-5) encontramos el valor de $R_c \approx 35$ Å. Esto se compara con $R_c \approx 20$ Å obtenido por Compton y Kabler.

CAPITULO 2

METODOS DE CALCULO DE ENERGIAS Y FUNCIONES DE ONDA.

Una vez que ya se tiene conocimiento de los estados excitados del centro F, el problema ahora es calcular las -- funciones de onda y las energías de esos estados. Revisamos brevemente en este capítulo algunos métodos de cálculo, de energías y funciones de onda.

Se incluye el cálculo detallado para las energías del estado 1s y 2p del centro F por el método de Simpson.

2 - 1. El modelo de la partícula en una caja y la relación de Mollwo - Ivey.

Discutiremos algunos modelos para la absorción del centro F, casi todos tienen una característica en común: en la región de la vacancia la energía potencial se asemeja a un pozo tridimensional cuadrado, la Fig. (2-1) ilustra la parte de simetría esférica del llamado potencial electrostático generado por los iones del cristal - tratados como cargas punto.

La energía potencial es constante (igual a la -- energía de Madelung - 9 eV) fuera de la distancia (alrededor de 3 Å, vecinos cercanos) donde esta crece rápidamente y oscila como r crece, cayendo como $-e^2/r$ en promedio.

Esto sugiere un modelo simplificado, un pozo cuadrado de paredes infinitas, en este modelo la energía entre el primer estado excitado y el estado base es:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \qquad (2\text{-}1)$$

a es la distancia del origen a la barrera de potencial,

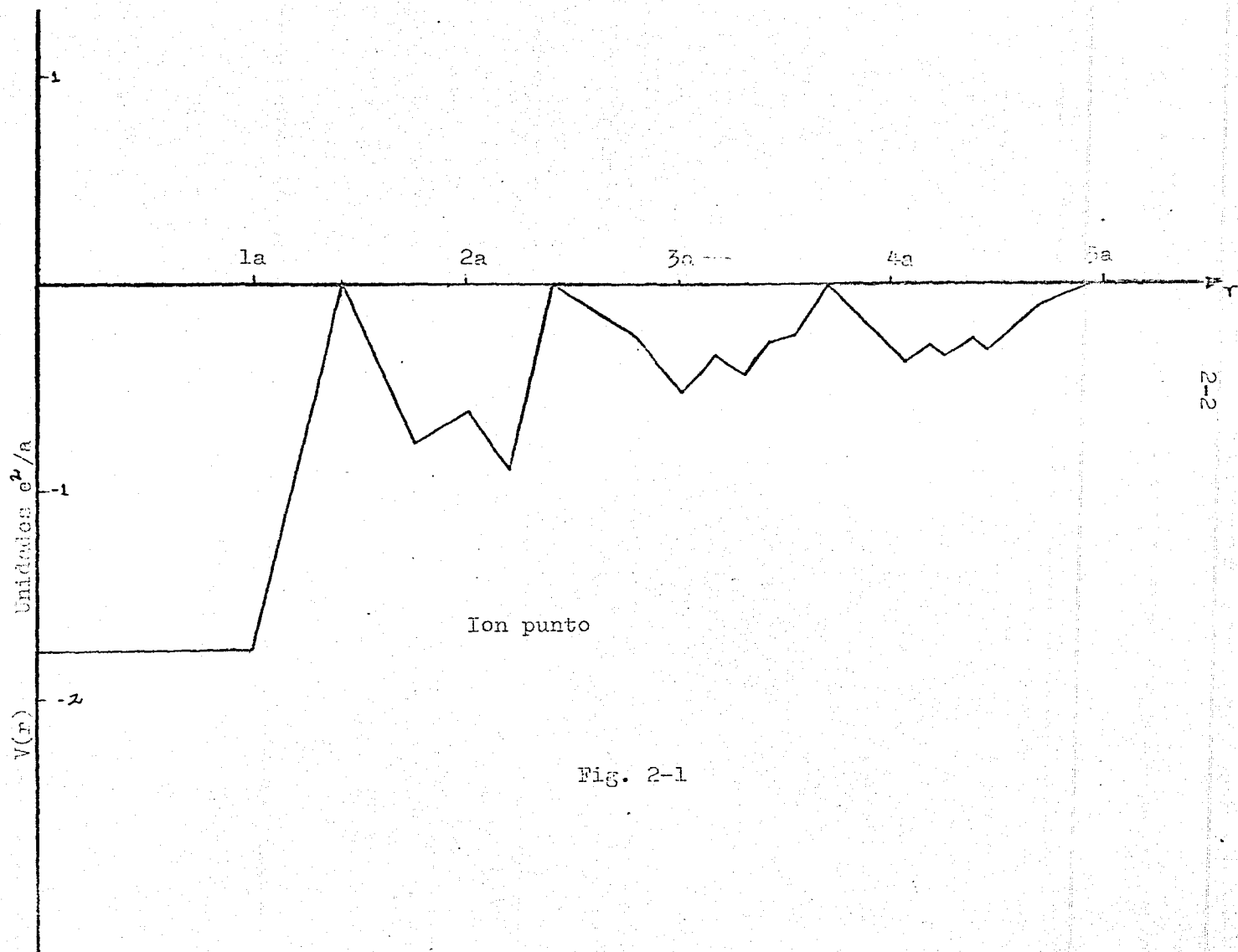


Fig. 2-1

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. N. L.

este modelo trabaja bien para algunos propósitos. Se encuentra experimentalmente que, si a es tomada como la -- distancia entre vecinos cercanos, la energía de la banda F, puede ser relacionada con a por la relación:

(2.2) $$E_F = 19.7\ a^{-1.84}$$

para la mayoría de los halogenuros alcalinos a está medida en Angstrons y E_F en ev, una relación de este tipo fué primero obtenida por Mollwo y posteriormente modificada por Ivey. Se encuentra que las bandas F, muestran una relación de E_F con a para algunos halogenuros alcalinos. Fig.2-2. Este modelo explica cualitativamente la anchura de la banda y la dependencia de la anchura y la posición del pico con la temperatura. La anchura se origina de la vibración de iones vecinos, lo cual permite una variación de a y asi de E_F, la amplitud de esta variación es función de la temperatura y de esto dependerá también la anchura. El cambio en la posición del pico puede originarse de la expanción térmica de la red, lo cual incrementa el valor de equilibrio de a.

El hecho físico esencial aquí parece ser que el estado base y los estados excitados en absorción, ambos tienen funciones de onda compactas y que el potencial -- efectivo en la región de la vacancia es aproximadamente un pozo cuadrado.

2-2. Modelo del átomo de Hidrógeno.

En este modelo se supone que el electrón del centro F, -

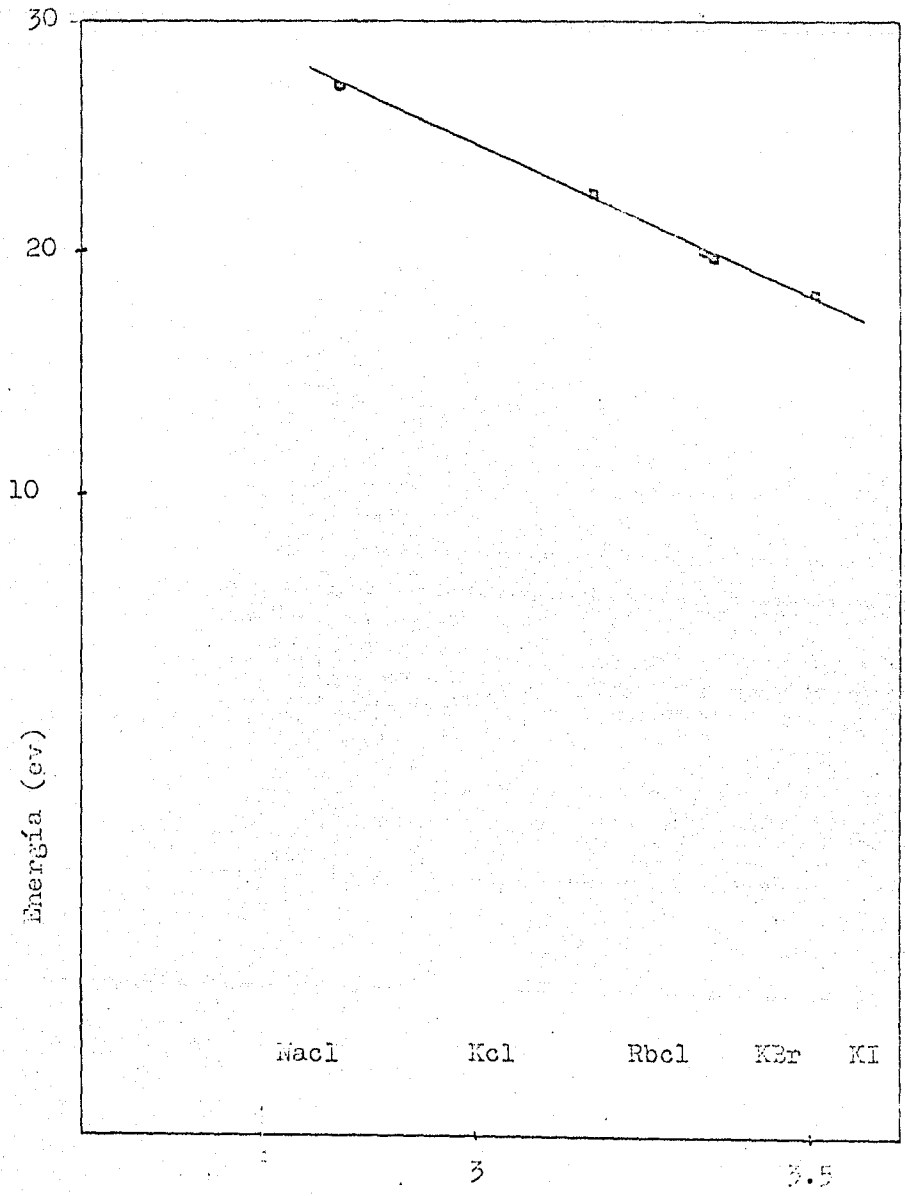


Fig. 2-2. Distancia de vecinos cercanos (Å)

se mueve en un campo coulombiano con una masa efectiva m^* y una constante dieléctrica Ko; en este modelo la energía debería estar dada por:

(2-3) $$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3 e^4 m^*}{8 k_0^2 \hbar^2}$$

donde E2p, es la energía del primer estado excitado y E_{1s} es la energía del estado base, este modelo no trabaja bien para absorción, porque las funciones de onda son compactas, para que las condiciones de la teoría de la masa efectiva sean satisfachas.

2-3 Partimos de la Ecuación Modificada de Hartree-Fock para obtener tres aproximaciones, escribimos la ecuación de Hartree-Fock.

(2-4) $$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\bar{r}) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

V(r), contiene el potencial ionico, de coulomb y de intercambio. Una manera de resolver esta ecuación es transformarla a una ecuación equivalente, suponiendo que ψ_i es dada por una "función plana" que es ortogonal a los eigenestados de valencia y nucleo $\varphi_{c\nu}(r)$

(2-5) $$\psi_i(r) = \varphi_i(r) - \sum_{c,\nu} (\varphi_{c\nu}, \varphi_i)\, \varphi_{c\nu}(r)$$

(2-6) $(\varphi_{c\nu}, \varphi_i) = \int dr\, \varphi^*_{c\nu}(r)\, \varphi_i(r)$ y c es un estado de valencia o nucleo del ion ν.

(2-7) $$\left[\frac{p^2}{2m} + v(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

Sustituyendo la última ecuación en la primera

(2-8) $$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \varphi_i(r) - \sum_{c,\nu} (\varphi_{c\nu}, \varphi_i)(\varepsilon_{c\nu} - \varepsilon_i)\, \varphi_{c\nu}(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r)$$

puesto que:

(2-9) $$\left[\frac{p^2}{2m} + v(r) \right] \varphi_{c\nu}(r) = \varepsilon_{c\nu} \varphi_{c\nu}(r)$$

por definición de $\varphi_{c\nu}$.

la ecuación

$$(2\text{-}10)\quad \left[\frac{p^2}{2m}+V(r)\right]\varphi_i(r)-\sum_{c,\nu}(\varphi_{c\nu},\varphi_i)(\varepsilon_{c\nu}-\varepsilon_i)\varphi_{c\nu}(r)=\varepsilon_i\varphi_i(r)$$

forma la base para la formulación de la teoría del seudo-potencial, se puede hacer uso del teorema de cancelación de Kleiman, el cual dice que, puesto que:

$$(2\text{-}11)\qquad -\sum_{c,\nu}(\varphi_{c\nu},\varphi_i)(\varepsilon_{c\nu}-\varepsilon_i)\varphi_{c\nu}$$

es un general positivo, puede cancelar algún efecto del potencial que es negativo, la ecuación (2-9) es la base de tres aproximaciones: ion punto, ion extendido y la aproximación del seudo-potencial, las cuales discutimos.

2-4 Aproximación del ion - punto.

Para desarrollar esta aproximación primero notamos que el potencial del cristal puede ser escrito como:

$$(2\text{-}12)\quad V(r)=V_m(r)+U(r)$$

donde $V_m(r)$ es el potencial de Madelung definido por:

$$(2\text{-}13)\qquad V_m(r)=\frac{-e^2}{|r-d|}+\sum_{\nu\neq 0}\left[\frac{-e^2}{r-R_\nu-d}+\frac{e^2}{r-R_\nu}\right]$$

donde R_ν es la posición del ν-esimo ion negativo, y $R_\nu-d$ la del positivo, la parte de simetría esférica de V_m es mostrada en la Fig.(2-1), separando el potencial de Madelung, y analizando $U(r)$, el cual es el potencial típico de una colección de átomos.

En la aproximación del ion - punto, hacemos

$$(2\text{-}14)\quad U(r)\varphi_i(r)-\sum_{c,\nu}(\varphi_{c\nu},\varphi_i)(\varepsilon_{c\nu}-\varepsilon_i)\varphi_{c\nu}(r)$$

igual a cero y tratamos de resolver la ecuación:

$$(2\text{-}15)\quad \left[\frac{p^2}{2m}+V_m(r)\right]\varphi_i(r)=\varepsilon_i\varphi_i(r)$$

las soluciones de esta ecuación son obtenidas por el mé-

todo variacional, en el cual las φ_i son tomadas como eigenestados de simetría esférica, por ejemplo, una función s ó p, la parte no simétrica de $V_m(r)$, es despreciada y el problema es reducido al de una partícula simple moviendose en el potencial esféricamente simétrico.

Puede suponerse que el estado base sea s y el estado p el estado excitado, se prueban varias formas de las funciones radiales, la mejor forma de la función es de la forma de una función Bessel, dentro de una vacancia, y una función inversa de r por una exponencial decreciente fuera de vacancia, estos resultados no son mucho mejores que los obtenidos con funciones del tipo de las de Hidrógeno.

Los resultados de esta aproximación concuerdan bien con el experimento.

Esta aproximación da buenos resultados para la absorción del centro F, pero debemos recalcar varias limitaciones, como por ejemplo, las funciones de onda no son ortogonales a los estados de núcleo o valencia de iones vecinos y segundo despreciar los potenciales ionicos y los efectos de polarización que hacen dudoso que los estados excitados puedan ser calculados exactamente por este método.

2-5 Aproximación del ion - extendido.

La aproximación del ion extendido, presenta una mejoría

sobre la aproximación del ion punto, en lugar de igualar a cero los términos de ortogonalización y potencial ionico, ecuación (2-14) los incluye y se trata de resolver la ecuación (2-10). En la práctica, sin embargo sólo vecinos cercanos son tomados en cuenta.

Wood y Joy, han aplicado este modelo al centro F en los halogenuros alcalinos, aunque no incluyen efectos de polarización, usan el método variacional para minimizar las energías, aun con esas simplificaciones los calculos son complejos. Algunas dificultades estan en efectuar las integrales y otras en minimizar la energía; encuentran que la distorsión de la red en el estado base es del orden de 1% o menos, los resultados son dependientes de los potenciales ionicos. Los resultados para las energias de absorción e intensidades son buenos.

El modelo del ion-extendido, es más exacto que el modelo del ion-punto, pero a costa de cálculos mucho más complicados, este da funciones de onda que son propiamente ortogonales a los estados de núcleo y valencia de vecinos cercanos. La importancia de esto puede ser discutida en conexión con la interacción Spin Orbita. El desprecio de los efectos de polarización puede, probablemente ser justificado, si las funciones de onda estan localizadas.

2-6 La aproximación del Seudo-potencial.

Para mejorar la aproximación del ion-punto y algunos detalles del modelo del ion-extendido, Kleiner y Phillips desarrollaron la técnica del Seudo-potencial para resolver

la ecuación (2-10), ellos desprecian término de intercambio y hacen una "aproximación localizada" removiendo la función del centro F, dentro de dos integrales, sobre la base de que esta es relativamente constante en la vecindad de vecinos cercanos, con esas aproximaciones la ecuación (2-10) es escrita como:

(2-16)
$$\frac{p^2}{2m} + V_{PI} + V_{coul} - \sum_{c,\nu} \left(\varphi_{c\nu}, V_\nu^H \right) \varphi_{c\nu} \Big] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

donde V_{PI} es el potencial del ion-punto y V_ν^H es el del ion-punto más el potencial de Coulomb del ion ν, los ultimos dos términos en la ecuación (2-16) representan el Seudo-potencial, estos términos pueden ahora ser desarrollados en la misma forma que fué hecho para el ion-punto, alrededor de la vacancia, el resultado para la parte de simetría esférica del ion-punto, más el seudo-potencial, en el cual el seudo-potencial ha sido calculado para cinco capas, como se muestra en la Fig.(2-3). Kübler y Friauf han investigado el efecto de términos no esféricos en el potencial sobre las soluciones del problema del centro F, su conclusión es que incluyendo los términos no esféricos del potencial del ion-punto, conduce a un desacuerdo con el experimento, pero esto puede ser evitado con la adición del Seudo-potencial.

Se han hecho investigaciones de la teoría del Seudo-potencial en la aproximación de Hartree-Fock y se

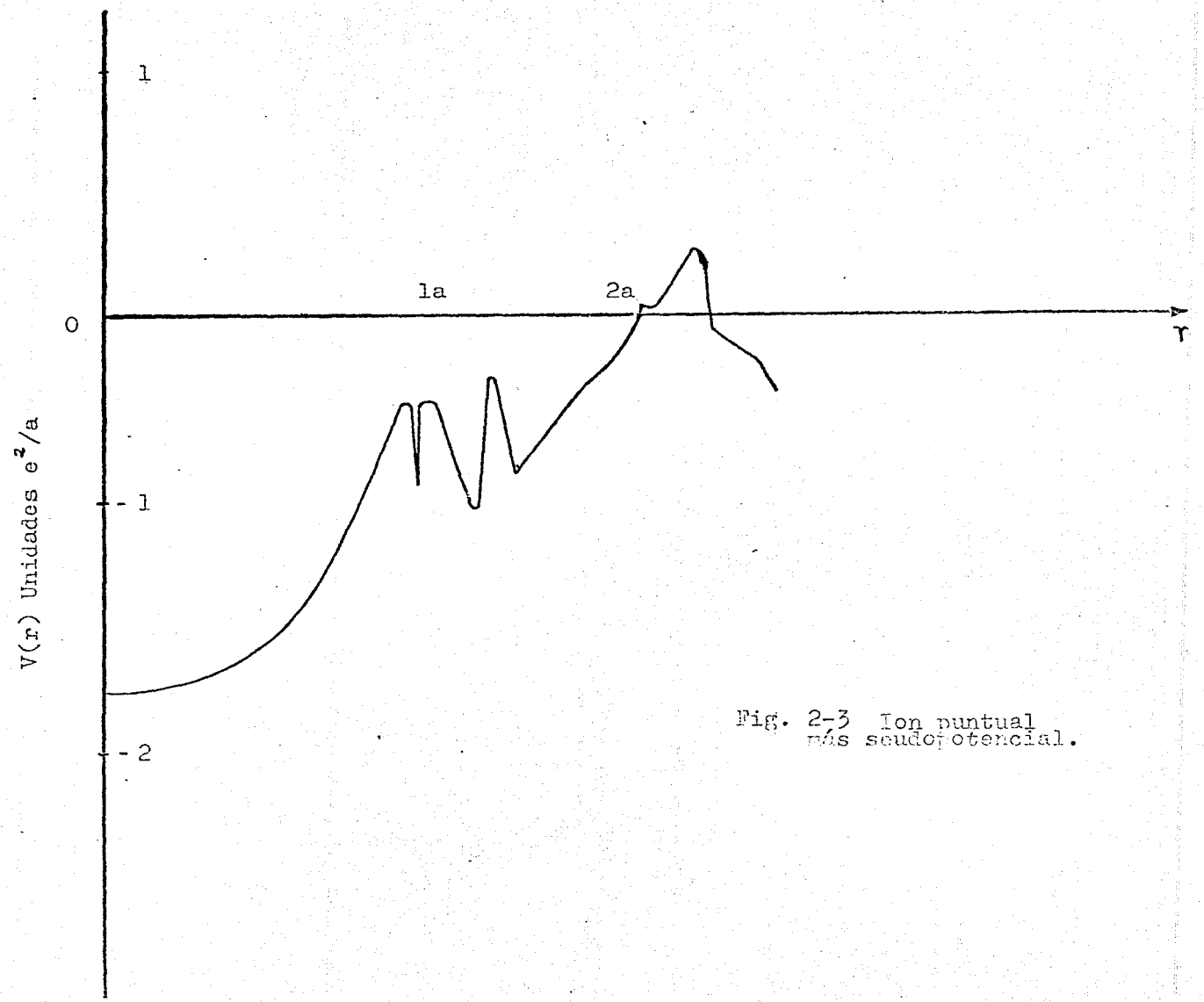


Fig. 2-3 Ion puntual más seudopotencial.

ha encontrado que para estados localizados, ciertos términos aparecen, los cuales son muy pequeños, esto es del orden de décimas de ev.

2-7 Método de Simpson.

Un centro F consiste de un electrón atrapado en un punto de la red del cual un ion negativo está ausente. Para obtener la forma del potencial, utilizamos el modelo de Jost, el cual considera el material como un medio uniforme polarizable, conteniendo un "agujero" en la posición de ausencia del ion. Dividimos el cristal en dos partes. La vacancia se considera esférica y vacía, el dieléctrico alrededor de ésta, es considerado como contínuo o semicontínuo dependiendo del problema en consideración, la ecuación de Schrödinger dentro de la vacancia es:

(2-17) $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\Psi = E_T\Psi$ donde m es la masa del electrón y V(r) es el potencial en la vacancia, debido a la distribución de carga (fuera de la vacancia), en un cristal perfecto la ecuación de Schrödinger es dada por (2-17) donde $V(r)$ es el potencial en r y esta compuesto de dos partes Vc el potencial de los iones y V_m el potencial de Madelung y es igual a $V_m = \frac{\pm \alpha e}{a}$ donde α es la constante de Madelung, a es la distancia entre vecinos cercanos.

Cuando consideramos los efectos del ion negativo ausente y la distorción alrededor de él, un término V_I tiene que ser sumado al potencial, esto término V_I ocurre porque:

Hay un ion ausente, esto crea un campo en el cristal, --

puesto que este sin el electrón no es neutro.

Los iones son desplazados de su posición de equilibrio.

Son polarizados.

En realidad existen dos ecuaciones de Schrödinger, una para dentro y otra para fuera de la esfera de Jost, la forma de ecuación de Schrödinger fuera de la esfera es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_I(r)\right]\omega = (E_T - E_0)\,\omega$$

y ω y ψ estan relacionadas por $U_n = \hbar^{1/2}\,\omega(r)\,e^{ik_0\cdot r}$; $\psi = \sum_{n,j} U_n(\vec{r}_j)\,a(n,j)$

donde se supone que $V_I(r)$ puede ser conocido.

Simpson supone una sola ecuación aunque esta tiene dos partes, puesto que V(r) es calculado por dos metodos diferentes dentro y fuera de la esfera de Jost, dentro de esta se supone un potencial constante, cuya profundidad es calculada del potencial en el centro de la esfera, los lados del pozo serán aproximados por un campo de Coulomb con correcciones para los desplazamientos ionicos y el radio Rv del pozo es igual al valor de Mott y Littleton.

Consideremos primero un caso simple, principiamos poniendo un electrón sobre un ion en el origen o en un medio continuo dieléctrico, con k_0 y k constantes dieléctricas de alta y baja frecuencia. Para calcular la energía potencial o el potencial V_I, suponemos que un agujero no es la vacancia ionica negativa, lo podemos introdu

cir para tomar en cuenta la polarización que una carga ex tra introduce en el cristal.

Si una carga es puesta en el centro del agujero, el desplazamiento eléctrico a una distancia r de R_i es

(2-19) $D(r) = \frac{q}{r^2}$ y el campo eléctrico es: (2-19) $E = \frac{1}{K}\frac{q}{r^2}$

el campo neto debido a la polarización es:

(2-20) $$-\frac{q}{r^2}\left[1-\frac{1}{K_0}\right]$$

La carga neta de polarización sobre la superficie es (2-21)

$-q\left[1-\frac{1}{K_0}\right]$ la cual produce un potencial en el centro de la esfera

(2-22) $$-\frac{q}{R_i}\left(1-\frac{1}{K_0}\right)$$

si sumamos una carga dq a la esfera, el trabajo hecho -- contra la polarización es:

(2-23) $$-\frac{q}{R_i}\left(1-\frac{1}{K_0}\right)dq$$

el trabajo total para llevar un electrón es:

(2-24) $$V=-\int_0^e \frac{1}{R_i}\left(1-\frac{1}{K_0}\right)q\,dq = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{R_i}\left(1-\frac{1}{K_0}\right)$$

El potencial en el centro de la vacancia ionica negativa esta compuesto de dos términos, el de Madelung (2-25) $\frac{\alpha e}{a}$

(2-26) $$-\frac{e}{R_v}\left(1-\frac{1}{K}\right)$$

donde Rv es el radio de la vacancia y k_0 la cte dieléc trica estática la ecuación (2-26) cuenta para la polarización de la red, el valor de Rv es obtenido de los cálculos de Mott y Littleton calculan el valor del potencial en el centro de la vacancia y evaluan Rv, usando la ecuación (2-26). Calculan también el valor de Rv y es 0.95a en Nacl.

El potencial en el centro de vacancia es:

$$\frac{\alpha e}{a} - \frac{e}{R_v}\left(1 - \frac{1}{k}\right)$$

cuando el electrón no se encuentra ahí; si ponemos un electrón en el centro de la vacancia ionica negativa el potencial decae a $-\frac{\alpha e}{a}$ puesto que el centro es neutro y no hay polarización a su alrededor, la energía involucrada es:

$$E_v = -\frac{\alpha e^2}{a} + \int_0^e \frac{1}{R_v}\left(1 - \frac{1}{k}\right)(e - q)\,dq = -\frac{\alpha e^2}{a} + \frac{1}{2}\frac{e^2}{R_v}\left(1 - \frac{1}{k}\right)$$

la ecuación toma en cuenta el cambio de energía que ocurre en el proceso.

El primer término de la ecuación (2-24) es la energía de Madelung, el segundo se origina de la polarización de los iones y el tercero es debido a el desplazamiento ionico, el factor ½ se origina de considerar un proceso adiabatico, puesto que los procesos electrónicos son rapidos comparados con el ajuste de los iones, los desplazamientos deben ser determinados con más cuidado, considerando la ecuación:

$$(2\text{-}27) \qquad E_v = -\frac{\alpha e^2}{a} + \frac{1}{2}\frac{e^2}{R_v}\left(1 - \frac{1}{k_0}\right) + V_d$$

Vd es la energía debida al desplazamiento de los iones; si el electrón es tomado de un punto del crisual, la energía es dada por (2-24) y debe ser restada de (2-27) y el potencial es:

$$(2\text{-}28) \qquad V = -\frac{\alpha e^2}{a} + \frac{1}{2}\frac{e^2}{R_v}\left(1 - \frac{1}{k_0}\right) + \frac{1}{2}\frac{e^2}{R_i}\left(1 - \frac{1}{k_0}\right) + V_d$$

Suponiendo ahora que el radio del agujero Ri y el radio

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.

de la vacancia Rv son iguales tenemos:

$$V_0 = -\frac{\alpha e^2}{a} + \frac{e^2}{R_v}\left(1 - \frac{1}{K_0}\right)$$

Vd es cero porque el electrón está confinado en la vacancia y la carga efectiva vista desde un punto fuera de la vacancia es cero.

Para entender físicamente la situación recordemos la ecuación (2-22) en donde el segundo y tercer término se origina de dos razones diferentes, el segundo término -- aparece porque el electrón está en un medio el cual ha - sido polarizado por una carga ficticia positiva, el tercer término se origina porque el electrón es tomado de un punto del cristal donde la polarización es debida a él mismo, esto es una carga negativa.

Examinando Vd en más detalle, el electrón no está totalmente confinado en la vacancia. Sea p(r) la carga contenida dentro de una esfera de radio r y en términos de ψ

(2-29) $$P(r) = \int_0^r |\psi|^2 \, 4\pi r^2 \, dr$$

donde ψ es una función de onda para el electrón.

El campo en r es:

(2-30) $$\frac{1}{K}\left[1 - P(r)\right]\frac{e^2}{r^2}$$

y $-\left(1 - \frac{1}{K}\right)\left[1 - P(r)\right]\frac{e}{r^2}$ (2-30)2 se origina de la polarización mientras que $\left[1 - P(r)\right]\frac{e}{r^2}$ es debido a la carga dentro de r, éstas dos últimas expresiones dan (2-30) el efecto de polarización de los iones es dado por:

(2-31)

$$-\left(1 - \frac{1}{K_0}\right)\left[1 - P(r)\right]\frac{e}{r^2}$$

restando (2-30)a y (2-31) tenemos: $F_d(r) = \left(-\frac{1}{k_0} + \frac{1}{k}\right)\left[1 - P(r)\right]\frac{e}{r^2}$

y $V_d = -\int_{\infty}^{r} e\, F_d(r)\, dr$ es la contribución al poten-- cial, y el potencial V(r) es:

$V(r) = \int_{\infty}^{r} F(r)\, dr$; $V(r) = \int F(r)\, dr$

donde $F(r) = \frac{e}{k_0 r^2} - \frac{e}{r^2}\left[1 - P(r)\right]\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)$ (2-32)

el potencial V(r) que será usado en la ecuación de Schrödinger es el potencial del campo F y depende de ψ puesto que una relación entre V y ψ es dada por la ecuación de Schrödinger misma, las dos pueden ser calculadas por un metodo autoconsistente, el metodo usado aquí es el variacional y puede ser delineado brevemente como sigue:

a) La forma de la función de onda del electrón es supuesta y una función de este tipo teniendo uno o más parámetros variables se escoje, digamos $\psi = A\, e^{-\mu r}$ (2-33)

b) Usando las ecuaciones (2-29) y (2-32) el campo en el cual el electrón se mueve y el potencial se calculan.

c) Se supone que la función de onda final es del mismo tipo que la inicial escojida $\psi = B\, e^{-\lambda r}$ (2-33) usando la inte-- gral variacional:

(2-34) $W = \int \psi_1^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right] \psi_1\, d\tau$

se obtiene un límite superior a la energía de este estado, W es función de λ y μ.

d) La mejor función de la forma (2-33) se obtiene haciendo $\frac{\partial W}{\partial \lambda} = 0$ y esto da λ como función de μ.

e) Si la solución final de la ecuación de onda es consistente con la función inicialmente escogida debemos tener $\lambda = \mu$ y de (d) obtenemos una relación , la cual puede

ser resuelta para λ solamente, sustituyendo en (2-33) y en la ecuación (2-34) obtenemos la función de onda y la energía.

La integral variacional es:

(2-35)
$$W = \int \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_0 + V_\mu \right] \psi_1 \, d\tau$$

2-8. Estado 1s y 2p del centro F.

Aplicando el método descrito anteriormente, tomando la función de onda para el estado 1s como $\Psi = Be^{-\lambda r}$ y $\psi_{2z} = Are^{-\lambda r}\cos\theta$ para el estado 2p, puesto que ψ_{2x}, ψ_{2y} describen igualmente el estado 2p. Las ecuaciones que se obtienen para las energías de estos estados se resuelven numéricamente y los valores de y son dados al final de estos cálculos. ESTADO 1s

$$\Psi = Be^{-\lambda r} \quad ; \quad P(r) = \int_0 |\Psi|^2 4\pi r^2 dr$$

$$P(r) = \int_0^\infty |\Psi|^2 4\pi r^2 dr = 1 \quad \text{Sustituyendo} \quad \Psi = Be^{-\lambda r};$$

$$P(r) = \int_0^\infty B^2 e^{-2\lambda r} 4\pi r^2 dr = 1 \quad ; \quad \int_0^\infty B^2 e^{-2\lambda r} 4\pi r^2 dr = 1 \qquad (2\text{-}36)$$

$$t = 2\lambda r \quad ; \quad dt = 2\lambda\, dr \quad \text{Sustituyendo en (2-36)}$$

$$4\pi B^2 \int_0^\infty e^{-t} \frac{t^2}{4\lambda^2} \frac{dt}{2\lambda} = 1 = \frac{4\pi B^2}{8\lambda^3} \int_0^\infty e^{-t} t^2 dt$$

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx = \Gamma(n) = (n-1)! \quad \text{Entonces:}$$

$$\frac{4\pi B^2}{8\lambda^3} \Gamma(3) = 1 = \frac{8\pi B^2}{8\lambda^3} \Rightarrow B^2 = \frac{\lambda^3}{\pi} \qquad (2\text{-}37)$$

El campo actuando sobre un electrón en r es:

$$F(r) = \frac{1}{kr^2}\left[1 - P(r)\right] + \frac{1}{k_0 r^2} P(r) = \frac{1}{kr^2} + P(r)\left[\frac{1}{k_0 r^2} - \frac{1}{kr^2}\right]$$

$$P(r) = \int_0^r |\Psi|^2 4\pi r^2 dr = \int_0^r 4\pi B^2 e^{-2\lambda r} r^2 dr = 4\pi B^2 \int_0^r e^{-2\lambda r} r^2 dr$$

integrando por partes:

$$\mu = r^2 \quad ; \quad d\mu = 2r\,dr \quad ; \quad d\upsilon = e^{-2\lambda r} dr \quad ; \quad \upsilon = -\frac{1}{2\lambda} e^{-2\lambda r}$$

Integrando por partes el último término:

$$P(r) = 4\pi B^2 \left\{ \left[-\frac{r^2}{2\lambda} e^{-2\lambda r} \right]_0^r + \frac{1}{\lambda} \left(r\left[-\frac{1}{2\lambda} \right] e^{-2\lambda r} \right)_0^r + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2\lambda} \int_0^r e^{-2\lambda r} dr \right\}$$

$$P(r) = 4\pi B^2 \left\{ \left[-\frac{r^2}{2\lambda} e^{-2\lambda r} \right]_0^r + \frac{1}{\lambda} \left[\left(-r \frac{1}{2\lambda} \right) e^{-2\lambda r} \right]_0^r + \left[-\frac{1}{4\lambda^2} e^{-2\lambda r} \right]_0^r \right\}$$

$$P(r) = 4\pi B^2 \left\{ \left[-\frac{r^2}{2\lambda} e^{-2\lambda r} \right] - \left[\frac{r e^{-2\lambda r}}{2\lambda^2} \right] - \left[\frac{1}{4\lambda^3} e^{-2\lambda r} \right] + \frac{1}{4\lambda^3} \right\}$$

Sustituyendo (2-37) ; $B^2 = \frac{\lambda^3}{\pi}$

$$P(r) = \frac{4\lambda^3 r^2 \pi}{\pi\, 2\lambda} e^{-2\lambda r} - \frac{4\lambda^3 r}{2\lambda^2} e^{-2\lambda r} - \frac{4\lambda^3}{4\lambda^3} e^{-2\lambda r} + 1$$

$$P(r) = 1 - e^{-2\lambda r} \left(2\lambda^2 r^2 + 2\lambda r + 1 \right) \quad (2\text{-}37a)$$

Considerando la expresión para F(r), sustituyendo el valor de p(r) en unidades atómicas, tenemos:

$$F(r) = \frac{1}{kr^2} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right] \left[1 - e^{-2\lambda r} \left(2\lambda^2 r^2 + 2\lambda r + 1 \right) \right]$$

$$F(r) = \frac{1}{kr^2} + \frac{1}{k_0 r^2} - \frac{1}{kr^2} - \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right] e^{-2\lambda r} \left(2\lambda^2 r^2 + 2\lambda r + 1 \right)$$

$$F(r) = \frac{1}{k_0 r^2} - \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right] e^{-2\lambda r} \left(2\lambda^2 r^2 + 2\lambda r + 1 \right)$$

El potencial V es: $V_\mu = \int_\infty^r F\, dr$

$$V_\mu = \int_\infty^r \frac{1}{k_0 r^2} dr - \left[\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right] \left[\int_\infty^r \frac{2\lambda^2 r^2 e^{-2\lambda r}}{r^2} dr + \int_\infty^r \frac{2\lambda r e^{-2\lambda r}}{r^2} dr \right.$$

$$\left. + \int_\infty^r \frac{e^{-2\lambda r}}{r^2} dr \right] \quad ; \quad \text{Sea} \quad V_\mu = I_0 + I_1 + I_2 + I_3$$

$$I_0 = \int_{\infty}^{r} \frac{1}{k_0 r^2} = -\frac{1}{k_0 r} \quad ; \quad I_4 = \int_{\infty}^{r} 2\lambda^2 e^{-2\lambda r}\, dr$$

$$I_1 = -\lambda e^{-2\lambda r} \quad ; \quad I_2 + I_3 = -\frac{1}{r} e^{-2\lambda r} \quad ; \text{ Por tanto}$$

$$V_\mu = -\frac{1}{k_0 r} - \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left(-\lambda - \frac{1}{r}\right) e^{-2\lambda r} \qquad (2\text{-}38)$$

$$V_\mu = -\frac{1}{k_0 r} + \frac{1}{r}\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)(1 + r\lambda)\, e^{-2\lambda r}$$

Sustituyendo en la integral variacional, tenemos:

$$W = \int_0^{\infty} \psi_1 \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_1\right) 4\pi r^2 dr + \int_0^{R} \psi_1 V_0 \psi_1\, 4\pi r^2 dr + \int_R^{\infty} \psi_1 V_\mu \psi_1\, 4\pi r^2 dr$$

Sea

$$W = I_1 + I_2 + I_3 \qquad (2\text{-}39)$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} \psi_1 \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_1\right) 4\pi r^2 dr \quad ; \quad I_2 = \int_0^{R} \psi_1 V_0 \psi_1\, 4\pi r^2 dr$$

$$I_3 = \int_R^{\infty} \psi_1 V_\mu \psi_1\, 4\pi r^2 dr$$

; Como ψ_1 depende de r, tomando la parte radial de en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 \psi_1 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi_1}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2}\left[r^2 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial \psi_1}{\partial r}\right]$$

$$\nabla^2 \psi_1 = \frac{1}{r^2}\left[r^2 \lambda^2 B e^{-\lambda r} - 2r\lambda B e^{-\lambda r}\right] = \left[\lambda^2 B - \frac{2}{r}\lambda B\right] e^{-\lambda r}$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_1 = \frac{1}{r}\lambda B e^{-\lambda r} - \frac{\lambda^2 B}{2} e^{-\lambda r}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} B e^{-\lambda r}\left[\frac{1}{r}\lambda B e^{-\lambda r} - \frac{\lambda^2 B}{2}\right] e^{-\lambda r}\, 4\pi r^2 dr$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} 4\pi B^2 \lambda\, e^{-2\lambda r}\, r\, dr - \frac{B^2 \lambda^2 4\pi}{2} \int_0^{r} e^{-2\lambda r} r^2 dr$$

Sea $\quad t = 2\lambda r \; ; \quad dt = 2\lambda\, dr$

$$I_1 = 4\pi B^2 \lambda \left[\frac{1}{4\lambda^2} \int_0^\infty e^{-t}\, t\, dt \right] - \frac{4\pi B^2 \lambda^2}{2} \left[\frac{1}{8\lambda^3} \int_0^\infty e^{-t}\, t^2\, dt \right]$$

Pero $\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1}\, dx$ y ; $B^2 = \frac{\lambda^3}{\pi}$; $\Gamma(n) = (n-1)!$

Por tanto $\boxed{I_1 = \lambda^2 - \frac{1}{2}\lambda^2 = \frac{\lambda^2}{2}}$ (2-40)

Considerando $\quad I_2 = \int_0^R \psi_1 V_0 \psi_1\, 4\pi r^2\, dr = \int_0^R B e^{-\lambda r} V_0 B e^{-\lambda r} 4\pi r^2\, dr$

$$I_2 = 4\pi B^2 V_0 \int_0^R e^{-2\lambda r} r^2\, dr$$ Integrando por partes

Haciendo

$$u = r^2 \; ; \quad dv = e^{-2\lambda r} dr \; ; \quad du = 2r\, dr \; ; \quad v = -\frac{1}{2\lambda} e^{-2\lambda r}$$

$$I_2 = 4\pi B^2 V_0 \left\{ \left[-\frac{r^2}{2\lambda} e^{-2\lambda r} \right]_0^R + \frac{1}{\lambda} \int_0^R e^{-2\lambda r} r\, dr \right.$$

Integrando por partes el último término

$$I_2 = 4\pi B^2 V_0 \left\{ \left[-\frac{R^2}{2\lambda} e^{-2\lambda R} \right] + \frac{1}{\lambda} \left[\left(-\frac{R}{2\lambda} e^{-2\lambda R} \right) \right] + \left[-\frac{1}{4\lambda} e^{-2\lambda r} + \frac{1}{4\lambda^2} \right] \right\}$$

$$I_2 = V_0 + \left(-2\lambda^2 V_0 R^2 - 2\lambda V_0 R - V_0 \right) e^{-2\lambda R} \quad (2\text{-}41)$$

$$\boxed{I_2 = -V_0 \left(2\lambda^2 R^2 + 2\lambda R + 1 \right) + V_0} \quad (2\text{-}41)$$

Considerando I_3,

$$I_3 = \int_R^\infty \psi_1 V_\mu \psi_1\, 4\pi r^2\, dr$$

$$I_3 = \int_R^\infty B^2 e^{-2\lambda r} \left[-\frac{1}{k_0 r} + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right) (1 + r\lambda) e^{-2\lambda r} \right] 4\pi r^2\, dr$$

$$I_3 = -\frac{4\pi B^2}{k_0} \int_R^\infty e^{-2\lambda r} r\, dr + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k} \right) \left\{ 4\pi B^2 \int_R^\infty e^{-4\lambda r} r\, dr + \right.$$

$$+ \quad 4\pi B^2 \lambda \int_R^\infty e^{-4\lambda r} r^2 \, dr \quad ;$$

Sea

$$(2\text{-}42) \quad I_3 = I_I + I_{II} + I_{III} \quad ; \quad I_I = -\frac{4\pi B^2}{k_o} \int_R^\infty r e^{-2\lambda r} \, dr$$

La integral es del tipo: $\int r e^{ar} \, dr = \frac{ar-1}{a^2} e^{ar}$ como $a=-2\lambda$

$$I_I = -\frac{4\lambda^3}{k_o} \left[-\left(\frac{2\lambda R+1}{4\lambda^2} \right) e^{-2\lambda r} \right]_R^\infty = -\frac{4\lambda^3}{4\lambda^2 k_o} \left[(2\lambda R+1) e^{-2\lambda R} \right]$$

$$I_I = -\frac{\lambda}{k_o} \left[(2\lambda R+1) e^{-2\lambda R} \right] \quad (2\text{-}42a)$$

Sea

$$I_{II} = \int_R^\infty 4\pi B^2 r e^{-4\lambda r} \, dr = 4\pi B^2 \int_R^\infty r e^{-4\lambda r} \, dr \quad ; \quad a = -4\lambda$$

$$I_{II} = 4\lambda^3 \left[-\frac{4\lambda r - 1}{16\lambda^2} e^{-4\lambda r} \right]_R^\infty = 4\lambda^3 \left[\frac{4\lambda R+1}{16\lambda^2} e^{-4\lambda R} \right]$$

donde a=-4 ahora

$$I_{II} = \left(\lambda^2 R + \frac{1}{4}\lambda \right) e^{-4\lambda R} \quad (2\text{-}42b)$$

Sea

$$I_{III} = 4\pi B^2 \lambda \int_R^\infty r^2 e^{-4\lambda r} \, dr = \frac{4\pi\lambda^4}{\pi} \int_R^\infty r^2 e^{-4\lambda r} \, dr$$

$$I_{III} = 4\lambda^4 \int_R^\infty r^2 e^{-4\lambda r} \, dr \quad ; \quad \text{donde} \quad a = -4\lambda$$

$$\int r^2 e^{ar} \, dr = \frac{a^2 r^2 - 2ar + 2}{a^3} e^{ar}$$

$$I_{III} = 4\lambda^4 \left[\left(\frac{16\lambda^2 r^2 + 8\lambda r + 2}{-64\lambda^3} \right) e^{-4\lambda r} \right]_R^\infty = 4\lambda^4 \left[\left(\frac{16\lambda^2 R^2 + 8\lambda R + 2}{64\lambda^3} \right) e^{-4\lambda R} \right]$$

$$I_{III} = \left(\lambda^3 R^2 + \frac{1}{2}\lambda^2 R + \frac{1}{8}\lambda \right) e^{-4\lambda R} \quad (2\text{-}42c)$$

Considerando las ecuaciones (2-42a) (2-42b) (2-42c)

$$I_3 = I_I + I_{II} + I_{III}$$

$$I_3 = -\frac{\lambda}{k_0}\left[(2\lambda R+1)\, e^{-2\lambda R} \right] + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[\left(\lambda^2 R + \frac{1}{4}\lambda\right) e^{-4\lambda R} + \right.$$

$$\left. + \left(\lambda^3 R^2 + \frac{1}{2}\lambda^2 R + \frac{1}{8}\lambda\right) e^{-4\lambda R} \right]$$

$$I_3 = -\frac{\lambda}{k_0}\left[(2\lambda R+1)\, e^{-2\lambda R} \right] + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[\lambda^3 R^2 + \frac{3}{2}\lambda^2 R + \frac{3}{8}\lambda \right] e^{-4\lambda R}$$

$W = I_1 + I_2 + I_3$ Sustituyendo los valores encontrados por estas integrales, tenemos la expresión de la energía para el estado 1s.

$$W = \frac{\lambda^2}{2} + V_0 - V_0\left(2\lambda^2 R^2 + 2\lambda R + 1\right) e^{-2\lambda R} - \frac{\lambda}{k_0}(2\lambda R+1)\, e^{-2\lambda R} \qquad (2\text{-}43)$$

$$+ \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left(\lambda^3 R^2 + \frac{3}{2}\lambda^2 R + \frac{3}{8}\lambda\right) e^{-4\lambda R} .$$

Estado 2p.

Considerando las ecuaciones (2-29) (2-32) (2-35)

$$P(r) = \int_0^r |\psi|^2 \, 4\pi r^2 \, dr \quad ; \quad F(r) = \frac{1}{kr^2}\left[1 - P(r)\right] + \frac{1}{k_0 r^2} P(r)$$

$$W = \int_0^\infty \psi_1 \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_1\right) 4\pi r^2 \, dr + \int_0^R \psi_1 V_0 \psi_1 \, 4\pi r^2 \, dr + \int_R^\infty \psi_1 V_\mu \, 4\pi r^2 \, dr$$

tenemos tres funciones de onda que describen el estado 2p, la energía que se obtiene es la misma para cualquiera de las tres funciones.

$$\psi_{2z} = A r e^{-\alpha r} \cos\theta \quad ; \quad \psi_{2x} = A r e^{-\alpha r} \operatorname{sen}\theta \cos\phi$$

$$\psi_{2y} = A r e^{-\alpha r} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$$

A es evaluada por normalización, tomando ψ_{2z} como la función para el estado 2p. Sustituyendo en (2-29) ψ para evaluar A

$$\int_0^\infty |\psi|^2 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty A^2 r^2 e^{-2\alpha r} \cos\theta^2 r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \, dr = 1$$

$$\int_0^\infty |\psi|^2 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi A^2 r^2 e^{-2\alpha r} \cos^2\theta \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \, dr$$

efectuando la integración en ϕ

$$2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi A^2 r^2 e^{-2\alpha r} \cos^2\theta \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, dr = 1$$

haciendo uso de que:

$$\frac{d}{d\theta}\left(\cos^3\theta\right) = 3\cos^2\theta\,(-\operatorname{sen}\theta) \quad ; \quad \left[-\left(\cos^3\theta\right)\right]_0^\pi = 2$$

$$2 \times \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty A^2 r^2 e^{-2\alpha r} r^2 \, dr = 1 \quad ; \quad \frac{4\pi A^2}{3} \int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha r} \, dr = 1$$

La integral es de la forma:

$$\int r^4 e^{ar} dr \qquad \text{con} \qquad a = -2\alpha$$

$$\int r^4 e^{ar} dr = \frac{r^4 e^{ar}}{a} - \frac{4}{2}\left[\frac{r^3 e^{ar}}{a} - \frac{3}{a}\int r^2 e^{ar} dr\right]$$

$$\int r^4 e^{ar} dr = \frac{r^4 e^{ar}}{a} - \frac{4r^3 e^{ar}}{a^2} + \frac{12 a^2 r^2}{a^5} e^{ar} - \frac{24 a r e^{ar}}{a^5} + \frac{24}{a^5} e^{ar}$$

$$\int_0^\infty r^4 e^{ar} dr = \frac{24}{32\alpha^5} \quad ; \quad \frac{4\pi}{3} A^2 \int r^4 e^{ar} dr = 1 \quad ; \quad \frac{4\pi}{3} A^2 \frac{24}{32\alpha^5} = 1$$

(2-44) $A^2 = \dfrac{\alpha^5}{\pi}$; Considerando la ecuación (2-29) Sustituyendo ψ

$$P(r) = \int_0^r |\psi|^2 4\pi r^2 \, dr \quad ; \quad (4\pi) = \iint \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi$$

$$P(r) = \int_0^r \int_0^\pi \int_0^{2\pi} A^2 r^2 e^{-2\alpha r} \cos^2\theta \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \, dr$$

$$\psi = A r e^{-\alpha r} \cos\theta \quad ; \quad P(r) = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha^5}{3} \int_0^r r^4 e^{ar} dr$$

Haciendo uso de: $\dfrac{d}{d\theta}[\cos^3\theta] = 3\cos^2\theta(-\operatorname{sen}\theta)$; $[-(\cos^3\theta)]_0^\pi = 2$

$$a = -2\alpha \quad ; \quad P(r) = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha^5}{\pi} \left[\left(\frac{r^4}{a} - \frac{4r^3}{a^2} + \frac{12r^2}{a^3} - \frac{24r}{a^4} + \frac{24}{a^5}\right) e^{-2\alpha r}\right]_0^r$$

$$P(r) = \frac{4\alpha^5}{3}\left[\left(-\frac{r^4}{2\alpha} - \frac{4r^3}{4\alpha^2} - \frac{12r^2}{8\alpha^3} - \frac{24r}{16\alpha^4} - \frac{24}{32\alpha^5}\right) e^{-2\alpha r} \right.$$

$$P(r) = \left[-\frac{4\alpha^5 r^4}{6} - \frac{16\alpha^3 r^3}{12} - \frac{48\alpha^2 r^2}{24} - \frac{96\alpha r}{48} - \frac{96}{96}\right) e^{-2\alpha r} + 1$$

$$(2\text{-}45)\quad P(r) = 1 - e^{-2\alpha r}\left(\frac{2}{3}\alpha^4 r^4 + \frac{4}{3}\alpha^3 r^3 + 2\alpha^2 r^2 + 2\alpha r + 1\right)$$

Calculamos V

$$(2\text{-}46)\quad V_\mu \quad ; \quad F(r) = \frac{1}{kr^2} + P(r)\left[\frac{1}{k_0 r^2} - \frac{1}{kr^2}\right]$$

$V_\mu = \int_\infty^r F\,dr$ Sustituyendo en F(r) el valor de P(r) tenemos:

$$F(r) = \frac{1}{kr^2} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[1 - e^{-2\alpha r}\left(\frac{2}{3}\alpha^4 r^4 + \frac{4}{3}\alpha^3 r^3 + 2\alpha^2 r^2 + 2\alpha r + 1\right)\right]$$

$$F(r) = \frac{1}{kr^2} + \frac{1}{k_0 r^2} - \frac{1}{kr^2} - \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[e^{-2\alpha r}\left(\frac{2}{3}\alpha^4 r^4 + \frac{4}{3}\alpha^3 r^3 + 2\alpha^2 r^2 + 2\alpha r + 1\right)\right]$$

$$F(r) = \frac{1}{k_0 r^2} - \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[e^{-2\alpha r}\left(\frac{2}{3}\alpha^4 r^4 + \frac{4}{3}\alpha^3 r^3 + 2\alpha^2 r^2 + 2\alpha r + 1\right)\right]$$

Sustituyendo en (2-46)

$$V_\mu = \int_\infty^r \frac{dr}{k_0 r^2} - \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[\int_\infty^r \frac{2\alpha^4 r^4}{3r^2} e^{-2\alpha r}\,dr + \int_\infty^r \frac{4\alpha^3 r^3}{3r^2} e^{-2\alpha r}\,dr\right.$$

$$\left. + \int_\infty^r \frac{2\alpha^2 r^2}{r^2} e^{-2\alpha r}\,dr + \int_\infty^r \frac{2\alpha r}{r^2} e^{-2\alpha r}\,dr + \int_\infty^r \frac{e^{-2\alpha r}}{r^2}\,dr\right]$$

Sea $V_\mu = I_0 + I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5$

$$I_0 = \int_\infty^r \frac{dr}{k_0 r^2} = -\frac{1}{k_0 r} \quad ; \quad I_1 = \frac{2\alpha^4}{3}\int_\infty^r r^2 e^{-2\alpha r}\,dr$$

$$I_2 = \frac{4\alpha^3}{3}\int_\infty^r r e^{-2\alpha r}\,dr \quad ; \quad I_3 = 2\alpha^2 \int_\infty^r e^{-2\alpha r}\,dr$$

$$I_4 + I_5 = \int_\infty^r \frac{1}{r} e^{-2\alpha r}\,2\alpha\,dr + \int_\infty^r \frac{e^{-2\alpha r}}{r^2}\,dr$$

$$I_1 = \frac{2\alpha^4}{3}\int_\infty^r r^2 e^{-2\alpha r}\,dr = \left(-\frac{\alpha^3 r^2}{3} - \frac{\alpha^2 r}{3} - \frac{\alpha}{3}\right) e^{-2\alpha r}$$

$$I_2 = \frac{4\alpha^3}{3}\int_{\infty}^{r} r e^{-2\alpha r} dr = \left(-\frac{8\alpha^4 r}{12\alpha^3} - \frac{4\alpha^3}{12\alpha^3}\right) e^{-2\alpha r} = \left(-\frac{2\alpha^2 r}{3} - \frac{1}{3}\alpha\right) e^{-2\alpha r}$$

$$I_3 = \int_{\infty}^{r} 2\alpha^2 e^{-2\alpha r} dr = -\alpha e^{-2\alpha r}$$

$$I_4 + I_5 = -\frac{1}{r} e^{-2\alpha r}$$

$$(2\text{-}46)\quad V_\mu = -\frac{1}{\varepsilon_0 r} + \left(\frac{\alpha^3 r^2}{3} + \alpha^2 r + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{r}\right) e^{-2\alpha r}\left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

La integral variacional consiste de tres partes, para el estado 2p

$$W = \int_0^{\infty} \psi_1\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_1\, 4\pi r^2 dr + \int_0^{R} \psi_1 V_0 \psi_1\, 4\pi r^2 dr + \int_R^{\infty} \psi_1 V_\mu \psi_1\, 4\pi r^2 dr$$

La función ψ en este caso depende de r y θ.

$$\psi = A r e^{-\alpha r}\cos\theta$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\phi}\frac{\partial}{\partial\phi^2}$$

Como ψ no depende de ϕ tenemos:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial r^2}{\partial r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\operatorname{sen}\theta)\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right.$$

$$+ \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = A e^{-\alpha r}\cos\theta\,(1-\alpha r) \quad ; \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} = A e^{-\alpha r}\cos\theta\,(-2\alpha + \alpha^2 r)$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = A r e^{-\alpha r}(-\operatorname{sen}\theta) \quad ; \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} = A e^{-\alpha r} r\,(-\cos\theta)$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi = -\frac{1}{2}\left[\frac{2}{r}A e^{-\alpha r}\cos\theta(1-\alpha r) + A e^{-\alpha r}\cos\theta(-2\alpha+\alpha^2 r) - \frac{2A}{r}e^{-\alpha r}\cos\theta\right]$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi = A e^{-\alpha r}\cos\theta\left[-\frac{1}{r}(1-\alpha r) - \frac{1}{2}(-2\alpha+\alpha^2 r) + \frac{1}{r}\right]$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi = A e^{-\alpha r}\cos\theta\left[2\alpha - \frac{1}{2}\alpha^2 r\right] = A e^{-\alpha r}\cos\theta\, 2\alpha\left[1-\frac{1}{4}\alpha r\right]$$

$$\psi_1\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_1\right) = 2A^2 r\alpha\, e^{-2\alpha r}\cos^2\theta - \frac{1}{2}A^2 r^2\alpha^2 e^{-2\alpha r}\cos^2\theta$$

Sea $W = I_1 + I_2 + I_3$; considerando I_1

$$I_1 = \int_0^\infty \psi_1\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_1\right) 4\pi r^2\, dr = \int_0^{2\pi}\int_0^\infty\int_0^\pi \psi_1\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_1\right) r^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi\, dr$$

$$I_1 = \int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \left(2A^2 r\alpha\, e^{-2\alpha r}\cos^2\theta - \frac{1}{2}A^2 r^2\alpha^2 e^{-2\alpha r}\cos^2\theta\right) r^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi\, dr$$

Sea $I_1 = I_I + I_{II}$; $I_I = 2A^2\alpha \int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi r^3 e^{-2\alpha r}\cos^2\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi\, dr$

$$I_{II} = -\frac{A^2\alpha^2}{2}\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi r^4 e^{-2\alpha r}\cos^2\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi\, dr$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \quad ; \quad \frac{d}{d\theta}(\cos^3\theta) = (3\cos^2\theta)(-\operatorname{sen}\theta)$$

$$-\cos^3\theta\Big|_0^\pi = 2 \quad ; \quad \therefore I_I = 8A^2\alpha\pi\int_0^\infty r^3 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$I_{II} = -2A^2\pi\alpha^2\int r^4 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$A^2 = \frac{\alpha^5}{\pi} \quad ; \quad I_I = 8\alpha^2\int_0^r r^3 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$t = -2\alpha r$$

$$dt = -2\alpha \; dr$$

$$I_I = \frac{8\alpha^6}{16\alpha^4}\int_0^\infty t^3 e^{-t}\, dt = \frac{8\alpha^6}{16\alpha^4}\,\Gamma(4) = \frac{8\alpha^6}{16\alpha^4}(6) = 3\alpha^2$$

$$I_I = 3\alpha^2 \quad (2\text{-}47)$$

$$I_{II} = -2A^2\pi\alpha^2\int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$t = -2\alpha r \quad ; \quad dt = -2\alpha\, dr$$

(2-48) $$I_{II} = -\frac{2\alpha^5\pi\alpha^2}{\pi\, 32\,\alpha^5}\,\Gamma(5) = -\frac{3}{2}\alpha^2 \quad ; \quad I_{II} = -\frac{3}{2}\alpha^2$$

$I_1 = I_I + I_{II}$ Sustituyendo las ecuaciones (2-47) (2-48)

$$I_1 = 3\alpha^2 - \frac{3}{2}\alpha^2 = \frac{3}{2}\alpha^2 \quad ; \quad I_1 = \frac{3}{2}\alpha^2 \quad (2\text{-}49)$$

Considerando I_2 :

$$I_2 = \int_0^R \psi_1 V_0 \psi_1\, 4\pi r^2\, dr = \int_0^R\int_0^{2\pi}\int_0^\pi A^2 r^2 e^{-2\alpha r}\cos^2\theta\, V_0\, r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\phi\, dr$$

Efectuando la integración en θ y ϕ como antes:

$$I_2 = 4\pi V_0 A^2\int_0^R r^4 e^{-2\alpha r}\, dr = 4 V_0 \alpha^5\int_0^R r^4 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$I_2 = 4V_0\alpha^5\left[\left(\frac{r^4}{-2\alpha} - \frac{4r^3}{4\alpha^2} + \frac{12r^2}{-8\alpha^3} - \frac{24r}{16\alpha^4} - \frac{24}{32\alpha^5}\right)e^{-2\alpha r}\right]_0^R$$

$$I_2 = V_0\left[\left(-2r^4\alpha^4 - 4r^3\alpha^3 - 6r^2\alpha^2 - 6\alpha r - 3\right)e^{-2\alpha r}\right]_0^R$$

(2-50) $$I_2 = -V_0\left(2R^4\alpha^4 + 4R^3\alpha^3 + 6R^2\alpha^2 + 6\alpha R + 3\right)e^{-2\alpha R} + 3V_0$$

Considerando ahora I_3

$$I_3 = \int_R^\infty \psi_1 V_\mu \psi_1 \, 4\pi r^2 \, dr$$

El potencial calculado fué:

$$V_\mu = -\frac{1}{k_0 r} + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left(\frac{\alpha^3 r^2}{3} + \alpha^2 r + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{r}\right) e^{-2\alpha r}$$

$$(2\text{-}51) \quad I_3 = \int_R^\infty A r e^{-\alpha r} \cos\theta \left[-\frac{1}{k_0 r} + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left(\frac{\alpha^3 r^2}{3} + \alpha^2 r + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{r}\right) e^{-2\alpha r}\right] \times$$

$$\times \; A r e^{-\alpha r} \cos\theta \; 4\pi r^2 \, dr$$

$$I_3 = \int_R^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} A r e^{-\alpha r} \cos\theta \left[-\frac{1}{k_0 r}\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left(\frac{\alpha^3 r^2}{3} + \alpha^2 r + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{r}\right) e^{-2\alpha r}\right]$$

$$\times \; A r e^{-\alpha r} \cos\theta \, \operatorname{sen}\theta \; d\theta \, d\phi \, dr$$

Efectuando la integración en θ y ϕ

$$I_3 = -\frac{A^2 4\pi}{k_0} \int_R^\infty r^3 e^{-2\alpha r} \, dr + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right) \int_R^\infty 4\pi A^2 e^{-2\alpha r} r^4 \left(\right.$$

$$\left.\frac{\alpha^3 r^2}{3} + \alpha^2 r + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{r}\right) dr$$

separamos la integral anterior en I_{3_I} $I_{3_{II}}$:

$$I_{3_I} = -\frac{A^2 4\pi}{k_0} \int_R^\infty r^3 e^{-2\alpha r} \, dr = -\frac{4\alpha^5}{k_0} \left[\frac{e^{-2\alpha r}}{-2\alpha}\left(r^3 + \frac{3r^2}{2\alpha} + \frac{6r}{4\alpha^2} + \frac{6}{8\alpha^3}\right)\right]$$

$$I_{3_I} = \frac{2\alpha^4}{k_0} \left[e^{-2\alpha r}\left(r^3 + \frac{3r^2}{2\alpha} + \frac{6r}{4\alpha^2} + \frac{6}{8\alpha^3}\right)\right]_R^\infty$$

$$(2\text{-}52)\quad I_{3_I} = -\left[\frac{1}{k_0}\left(2\alpha^4 R^3 + 3\alpha^3 R^2 + 3\alpha^2 R + \frac{3}{2}\alpha\right) e^{-2\alpha R}\right]$$

$$(2\text{-}53)\quad I_{3_{II}} = \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\int_R^\infty 4\pi A^2 e^{-2\alpha r} r^4 \left(\frac{\alpha^3 r^2}{3} + \alpha^2 r + \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{r}\right) dr$$

$$I_{3_{II}} = \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right) 4\pi A^2 \left[\int_R^\infty \frac{\alpha^3 r^6}{3} e^{-2\alpha r} dr + \int_R^\infty r^5 \alpha^2 e^{-2\alpha r} dr + \int_R^\infty \frac{3}{2} r^4 e^{-2\alpha r} dr + \int_R^\infty r^3 e^{-2\alpha r} dr\right]$$

$$I_{3_{II}} = \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right) 4\alpha^5 \left[\frac{\alpha^3}{3}\int_R^\infty r^6 e^{-2\alpha r} dr + \alpha^2 \int_R^\infty r^5 e^{-2\alpha r} dr + \frac{3}{2}\alpha \int_R^\infty r^4 e^{-2\alpha r} dr + \int_R^\infty r^3 e^{-2\alpha r} dr\right]$$

Considerando $I_{3_{II}} = I_{3_{II_1}} + I_{3_{II_2}} + I_{3_{II_3}} + I_{3_{II_4}}$; y efectuando cada una de estas integrales:

$$I_{3_{II_1}} = \frac{4}{3}\alpha^8 \int_R^\infty r^6 e^{-2\alpha r} dr = \frac{4}{3}\alpha^8 \left\{ \frac{e^{-2\alpha r}}{-2\alpha}\left[r^6 + \frac{6r^5}{2\alpha} + \frac{30 r^4}{4\alpha^2} + \frac{120 r^3}{8\alpha^3} + \frac{360 r^2}{16\alpha^4} + \frac{720 r}{32\alpha^5} + \frac{720}{64\alpha^6}\right]_R^\infty \right\}$$

$$I_{3_{II_1}} = -e^{-2\alpha R}\left(\frac{2}{3}\alpha^7 R^6 + 2\alpha^6 R^5 + 5\alpha^5 R^4 + 10\alpha^4 R^3 + 15\alpha^3 R^2 + 15\alpha^2 R + \frac{15}{2}\alpha\right)$$

$$I_{3_{II_2}} = 4\alpha^7 \int_R^\infty r^5 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$I_{3_{II_2}} = -e^{-2\alpha R}\left(2\alpha^6 R^5 + 5\alpha^5 R^4 + 10\alpha^4 R^3 + 15\alpha^3 R^2 + 15\alpha^2 R + \frac{15}{2}\alpha\right)$$

$$I_{3_{II_3}} = 6\alpha^6 \int_R^\infty r^4 e^{-2\alpha r}\, dr =$$

$$= 6\alpha^6 \left\{ -\frac{e^{-2\alpha r}}{2\alpha}\left[r^4 + \frac{4r^3}{2\alpha} + \frac{12r^2}{4\alpha^2} + \frac{24r}{8\alpha^3} + \frac{24}{16\alpha^4}\right]_R^\infty \right\}$$

$$I_{3_{II_3}} = -e^{-2\alpha R}\left(3\alpha^5 R^4 + 6\alpha^4 R^3 + 9\alpha^3 R^2 + 9\alpha^2 R + \frac{9}{2}\alpha\right)$$

$$I_{3_{II_4}} = 4\alpha^5 \int_R^\infty r^3 e^{-2\alpha r}\, dr$$

$$I_{3_{II_4}} = -e^{-2\alpha R}\left(2\alpha^4 R^3 + 3\alpha^3 R^2 + 3\alpha^2 R + \frac{3}{2}\alpha\right)$$

$$I_{3\,II} = \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[\frac{2}{3}\alpha^7 R^6 + 4\alpha^6 R^5 + 8\alpha^5 R^4 + 28\alpha^4 R^3 + \right.$$

$$\left. + 42\alpha^3 R^2 + 42\alpha^2 R + 21\alpha\right] e^{-2\alpha R}$$

Sumando las expresiones (2-52) (2-53) para obtener I_3

$$I_3 = I_{3\,I} + I_{3\,II}$$

$$I_3 = -\frac{1}{k_0}\left[\left(2\alpha^4 R^3 + 3R^2\alpha^3 + 3R\alpha^2 + \frac{3}{2}\alpha\right) e^{-2\alpha R}\right] +$$

$$+ \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[\frac{2}{3}R^6\alpha^7 + 4R^5\alpha^6 + 8R^4\alpha^5 + 28R^3\alpha^4 + 42R^2\alpha^3 + \right.$$

$$\left. + 42R\alpha^2 + 21\alpha\right] e^{-2\alpha R}$$

Sumando las expresiones (2-47) (2-50) (2-51) para obtener W, puesto que W fué igual a la suma de I_1 I_2 I_3

(2-54).

$$W = \frac{3}{2}\alpha^2 + 3V_0 - V_0\left(2R^4\alpha^4 + 4R^3\alpha^3 + 6R^2\alpha^2 + 6\alpha R + 3\right) e^{-2\alpha R}$$

$$- \frac{1}{k_0}\left(2\alpha^4 R^3 + 3R^2\alpha^3 + 3R\alpha^2 + \frac{3}{2}\alpha\right) e^{-2\alpha R} + \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k}\right)\left[\right.$$

$$\left[\frac{2}{3}R^6\alpha^7 + 4R^5\alpha^6 + 8R^4\alpha^5 + 28R^3\alpha^4 + 42R^2\alpha^3 + 42R\alpha^2 + \right.$$

$$\left. + 21\alpha\right] e^{-2\alpha R}$$

Los valores de λ y W son:

λ			W	
1s	2p	;	1s	2p
0.52	0.36		-3.2	-1.0

λ (en unidades atómicas)

W (en ev).

CAPITULO 3

FORMULACION GENERAL Y SOLUCION FORMAL.

Planteamos y resolvemos formalmente, el problema de los estados de un electrón de Bloch, en un potencial periódico V(r), y un potencial de impureza cualquiera $U(r)$, obtenemos un método general para calcular las eigenfunciones y los eigenvalores, obtenemos primero la ecuación del electrón de Bloch, y resolvemos esta ecuación, que es una ecuación integral, reduciendo su Kernel a una suma de productos de funciones de k por funciones de k', aplicando un método de ecuaciones integrales.

3-1. Ecuación General para los estados del electrón de Bloch.

Suponemos que el Hamiltoniano total consta de dos partes:

H_0 el Hamiltoniano no perturbado

U el potencial de la impureza.

Las eigenfunciones de H_0 son funciones de Bloch y en términos de estas se puede expresar otra función, si suponemos que las primeras forman un conjunto completo. $\psi_{nk}(r)$ es una función de Bloch n denota la banda y k el vector de onda en la primera zona de Brillouin del cristal.

(3-1) $H_0 \psi_{nk}(r) = \epsilon_n(k) \psi_{nk}(r)$ y el estado ψ satisface la ecuación (3-2)

$$(H_0 + U)\psi = \epsilon \psi$$

(3-3) $\psi_{nk} = e^{ik.r} u_{nk}(r)$; $u_{nk}(r)$

es una función periódica la cual tiene la periodicidad de

la red. Consideramos una banda con un mínimo en $k=0$

Consideramos ahora el conjunto de funciones:

(3-4) $$F_{nk} = e^{ik\cdot r} u_{no}$$

y aseguramos que forman un conjunto completo ortonormal si ψ_{nk} lo forma, supongamos ahora un función $f(r)$ desarrollada en términos de las ψ_{nk}

(3-5)
$$f(r) = \sum_n \int dk\, g_n(k)\, \psi_n(k) = \sum_n \int dk\, g_n(k)\, e^{ik\cdot r} u_{nk}$$

y por otra parte una función periódica puede ser desarrollada o expresada en términos de funciones de Bloch en el fondo de la banda.

(3-6)
$$u_{nk} = \sum_n b_{nn'}(k)\, u_{n'o}$$

sustituyendo (3-6) en (3-5) da: $f(r) = \sum_n \int dk\, g_n(k)\, F_{nk}$

$$g_n(k) = \sum_{n'} g_{n'}(k)\, b_{nn'}(k)$$

la ortonormalidad para las funciones de Bloch.

(3-7)
$$(\psi_{nk}, \psi_{n'k'}) = \int \psi^*_{nk}\, \psi_{n'k'}\, dr = \delta_{nn'}\, \delta(k-k')$$

y para F_{nk} es:

(3-8) $$(F_{nk}, F_{n'k'}) = \int e^{i(k'-k)\cdot r}\, u^*_{no}\, u_{n'o}\, dr$$

como $u^*_{no} u_{n'o}$ tiene la periodicidad de la red la podemos desarrollar en serie de Fourier:

(3-9) $$u^*_{no}\, u_{n'o} = \sum_m B^{nn'}_m\, e^{-iK_m\cdot r} \quad ; \quad B^{nn'}_m$$

son coeficientes numéricos y K_m son vectores de red recíproca, sustituimos (3-9) en (3-8):

$$(F_{nk}, F_{n'k'}) = (2\pi)^3 \sum_m B^{nn'}_m\, \delta(k'-k-K_m)$$

k, k' estan en la primera zona de brillouin, $k-k' = K_m$ esta en la primera zona por ser vector de red reciproca en la primera zona: $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ y los únicos valores que pueden tomar k, k' son $\frac{\pi}{a}$ ó 0 pero este último no es posible porque son ondas propagándose y $k=0$ no es una onda propagándose, por tanto $k'-k = K_m$ es solo posible si $m=0$ y por tanto:

$$(F_{nk}, F_{n'k'}) = (2\pi)^3 \, B_0^{nn'} \, \delta(k'-k)$$

Usando el teorema de Fourier y tomando en cuenta el volúmen de una celda unitaria los coeficientes son dados por:

$$B_m^{nn'} = \frac{1}{\Omega} \int e^{ik_m \cdot r} u_{n0}^* u_{n'0} \, dr \quad ; \quad B_0^{nn'} = \frac{1}{\Omega} \int u_{n0}^* u_{n'0} = \frac{1}{(2\pi)^3} \delta_{nn'}$$

y $(F_{nk}, F_{n'k'}) = \delta_{nn'} \, \delta(k'-k)$, lo cual es la ortonormalidad requerida.

La función de onda de la ecuación (3-2), se puede escribir como:

$$\Psi = \sum_{n'} \int dk' \, A_{n'}(k') \, F_{n'k'} \tag{3-10}$$

y la ecuación (3-2), queda como:

$$[H_0 + U(r)] \sum_{n'} \int dk' \, A_{n'}(k') \, F_{n'k'} = \epsilon \sum_{n'} \int dk' \, A_{n'}(k') \, F_{n'k'}$$

$$\sum_{n'} \int dk' \int dr \, F_{nk}^* \, [H_0 + U(r)] \, F_{n'k'} \, A_{n'}(k') = \epsilon \sum_{n'} \int dk' \int dr \, F_{nk}^* \, F_{n'k'} \, A_{n'}(k')$$

$$\sum_{n'} \int dk' \, (nk | H_0 + U(r) | n'k') \, A_{n'}(k') = \epsilon \, A_n(k) \tag{3-11}$$

donde $(nk | H_0 + U(r) | n'k')$ son los elementos de matriz con

respecto a F_{nk}.

Los elementos de matriz pueden ser evaluados como sigue, para H_0

$$(nk|H_0|n'k') = \int e^{-ik\cdot r} u^*_{n0} \, H_0 \, e^{ik'\cdot r} u_{n'0} \, dr$$

$$(nk|H_0|n'k') = \int e^{-ik\cdot r} u^*_{n0} \left[\frac{p^2}{2m} + V(r) \right] e^{ik'\cdot r} u_{n'0} \, dr$$

$$p \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\right)\nabla \quad ; \quad \hbar = 1 \quad ; \quad p^2 = -\nabla^2$$

$$\left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(r) \right] e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) \, dr = -\frac{1}{2m}\nabla^2 \left[e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) \right] +$$

$$+ V(r) \, e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) = -\frac{1}{2}\nabla\cdot\nabla \left[e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) \right] + V(r) \, e^{ik'\cdot r} u_{n'0}$$

$$= -\frac{1}{2}\nabla\cdot\left\{ \left[ik' \, e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) + e^{ik'\cdot r} \nabla \left[u_{n'0}(r) \right] \right\}\right.$$

$$+ \left[V(r) \, e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) \right]$$

$$= -\frac{1}{2m}\left\{ \left[i^2 k'^2 e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) + i k' e^{ik'\cdot r} \cdot \nabla \left[u_{n'0}(r) \right] \right.\right.$$

$$\left. + \, ik' e^{ik'\cdot r} \cdot \nabla \left[u_{n'0}(r) \right. + e^{ik'\cdot r} \nabla^2 \left[u_{n'0}(r) \right] \right\}$$

$$+ \left[V(r) \, e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r) \right]$$

$$= -\frac{1}{2m}\left\{ \left[-k'^2 + 2ik'\cdot p + p^2 \right] + V(r) \right\} e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r)$$

$$= \left\{ \left[\frac{k'^2}{2m} + \frac{k'\cdot p}{m} + \frac{p^2}{2m} + V(r) \right\} e^{ik'\cdot r} u_{n'0}(r)$$

$$= \int e^{i(k-k')\cdot r} u^*_{n0} \left(\epsilon_{n'} + \frac{k'^2}{2m} + \frac{k'\cdot p}{m} \right) u_{n'0} \, dr$$

$\epsilon_{n'}$ es la energía en el fondo de la n-sima banda y P es el operador momento $(-i\nabla)$, tomando en cuenta que $e^{i(k'-k)\cdot r}$ es periódico entonces por el mismo argumento (desarrollado en serie de Fourier, tomando en cuenta que k, k' estan en la primera zoma de Brillouin, etc.) queda:

$$(nk|H_0|n'k') = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\,\delta(k-k')\int u^*_{n0}\left(\epsilon_{n'} + \frac{k'\cdot P}{m} + \frac{k'^2}{2m}\right)u_{n'0}\,dr$$

$$(3\text{-}13)\qquad (nk|H_0|n'k') = \delta(k-k')\left[\left(\epsilon_n + \frac{k^2}{2m}\delta_{nn'} + \frac{k_\alpha P^\alpha_{nn'}}{m}\right)\right]$$

$P^\alpha_{nn'}$ es definida como:

$$(3\text{-}14)\qquad P^\alpha_{nn'} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\int u^*_{n0}\left(\frac{1}{i}\nabla_\alpha\right)u_{n'0}\,dr$$

$P^\alpha_{nn'}$ son los elementos de matriz del momento en el fondo de la banda y tienen las propiedades siguientes:

$P^\alpha_{nn} = 0$; $P^\alpha_{nn'} = P^\alpha_{n'n} = (P^\alpha_{nn'})^*$ la primera se sigue del hecho que $P^\alpha_{nn} = m\dfrac{\partial\epsilon_n(k)}{\partial k_\alpha}$ la cual es cero en el mínimo de la banda, y la segunda de que existe un centro de simetría en el cristal.

Para los elementos de matriz U procedemos de manera similar

$$(nk|U|n'k') = \int e^{i(k'-k)\cdot r}\,U\,u^*_{n0}u_{n'0}\,dr$$

tomando en cuenta que $u^*_{n0}u_{n'0}$ tiene la periodicidad de la red y desarrollando en serie de Fourier, $(nk|U|n'k')$ la podemos escribir como:

$$(nk|U|n'k') = \sum_m \int e^{i(k'-k)\cdot r}\,B^{nn'}_m\,e^{-ik_m\cdot r}\,dr$$

tomando en cuenta la

$$(3\text{-}15)\qquad (nk|U|n'k') = (2\pi)^3\sum_m B^{nn'}_m\,\mathcal{U}(k-k'+k_m)$$

$$\mathcal{U}(k) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{-ik\cdot r}\,U(r)\,dr$$

es la transformada de Fourier de la U

Si $k'-k=K_m$ implica $m=0$, es el único caso posible dentro de la primera zona, esto quiere decir que k', k son más pequeñas que K_m con $m\neq 0$, la ecuación (3-15) queda como:

(3-16) $$(nk|U|n'k') = (2\pi)^3 B_0^{nn'} \mathcal{U}(k-k') = \delta_{nn'} \mathcal{U}(k-k')$$

de las ecuaciones (3-11) (3-15) (3-16)

(3-17) $$\left(\epsilon_n + \frac{k^2}{2m}\right) A_n(k) + \sum_{n'\neq n} k_\alpha \frac{P^\alpha_{nn'}}{m} A_{n'}(k) + \int dk' \mathcal{U}(k-k') A_n(k') = \epsilon A_n(k)$$

$P^\alpha_{nn'}$ representa el acoplamiento entre bandas y esos términos son proporcionales a k o de primer orden en k.

$P^\alpha_{nn'}$ pueden ser cambiados por una transformación canonica a primer orden.

(3-18) $$A_n(k) = \sum_{n'} \int dk' (nk|T|n'k') \varphi_{n'}(k')$$

y tratar de encontrar T tal que las ecuaciones para $\varphi_n(k)$ no contengan elementos de acoplamiento.

En notación simbólica tomemos la ecuación (3-18) y

(3-19) $$HA = \epsilon A$$

(3-20) $$A = T\varphi = e^S \varphi$$

(3-21) $$(e^{-S} H e^S) = \epsilon\varphi \equiv \bar{H}\varphi$$ sustituyendo (3-20) en (3-19).

(3-22) $$\bar{H} = H + (H,S) + \frac{1}{2}[(H,S),S] + \dots$$

(3-23) $$H = H_0 + U$$

escribimos $H = H^{(0)} + H^{(1)} + U$ donde :

(3-24) $$(nk|H^{(0)}|n'k') = \left(\epsilon_n + \frac{k^2}{2m}\right)\delta_{nn'}\delta(k-k')$$

$$(nk|H^{(1)}|n'k') = \frac{k_\alpha P^\alpha_{nn'}}{m}\delta(k-k')$$

$$(nk|U|n'k') = \delta_{nn'}\mathcal{U}(k-k')$$ entonces

(3-25) $$\bar{H} = H^{(0)} + U + H^{(1)} + (H^{(0)},S) + (H^{(1)},S) + 1/2\,((H^{(0)},S),S) + \dots$$

escojemos S tal que:

$$H^{(1)} + (H^{(0)},S) = 0$$

(3-26) $$H^{(1)} + (H^{(0)}, S) = 0$$

escojiendo S tal que: $H^{(1)} = -(H^{(0)}, S)$

eliminamos los términos entre bandas a primer orden en k

$$(nk|H^{(1)}|n'k') + (nk|H^{(0)}S|n'k') - (nk|SH^{(0)}|n'k') = 0$$

H_0 es Hermitiano

$$-\frac{k_\alpha P^\alpha_{nn'}}{m}\delta(k-k') + (H^0 nk|S|n'k') - (nk|S|H^0 n'k') = 0$$

$$-\frac{k_\alpha P^\alpha_{nn'}}{m}\delta(k-k') + \left[\left(\epsilon_n + \frac{k^2}{2m}\right) nk|S|n'k'\right] - \left(nk|S\left[\epsilon_{n'} + \frac{k'^2}{2m}\right] n'k'\right) = 0$$

$$-k_\alpha \frac{P^\alpha_{nn'}}{m}\delta(k-k') + \left[\left(\epsilon_n + \frac{k^2}{2m}\right) - \left(\epsilon_{n'} + \frac{k'^2}{2m}\right)\right](nk|S|n'k') = 0$$

(3-27) $$(nk|S|n'k') = -\frac{k_\alpha P^\alpha_{nn'}\,\delta(k-k')}{m\,\omega_{nn'}} \quad \text{para} \quad n \neq n'$$

$$(nk|S|n'k') = 0 \quad \text{"} \quad n = n'$$

donde $\omega_{nn'} = \epsilon_n - \epsilon_{n'}$, los términos de segundo orden de $H^{(0)}$, $H^{(1)}$ son: $(H^{(1)}, S) + \frac{1}{2}[(H^{(0)}, S), S] = \frac{1}{2}(H^{(1)}, S)$

lo cual da:

(3-28) $$\frac{1}{2}(nk|(H^{(1)}, S)|n'k') = \delta(k-k')\sum_{n''}\Big[(nk|H_1|n''k)$$

$$(n''k|S|n'k) - (nk|S|n''k)(n''k|H_1|n'k)\Big]$$

$$\frac{1}{2}(nk|H^{(1)}, S|n'k') = \frac{k_\alpha k_\beta}{2m^2}\Big[\sum_{\substack{n'' \\ n'' \neq n, n'}} P^\alpha_{nn'} P^\beta_{n''n'}\left(\frac{1}{\omega_{nn''}} + \frac{1}{\omega'_{n'n''}}\right)\Big]\delta(k-k')$$

en la representación F_{nk}. Los términos de corrección a U se puede encontrar consideremos $(nk|(U,S)|n'k')$ usando (24 y 27)

(3-29) $$(nk|[U,S)|n'k') = \int dk''(nk|U|n'k'')(nk''|S|n'k') -$$

$$-\int dk''(nk|S|n'k'')(n'k''|U|n'k')$$

$$= k_\alpha - k'_\alpha \quad \delta(k-k')\frac{P^\alpha_{nn'}}{\omega_{nn'}\,m} \qquad n \neq n'$$

$$= 0 \quad ; \quad n = n'$$

(3-29) tiene solamente términos a primer orden en k, pero tiene términos interbanda, a primera vista puede parecer sin embargo que se ha adelantado poco la diferencia está en el orden de magnitud, la ecuación (3-17) queda:

$$\left[\epsilon_n + \frac{k^2}{2m} + \frac{k_\alpha k_\beta}{m^2} \sum_{n''\neq n} \frac{P^\alpha_{nn'} P_{n''n}^\beta}{\omega_{nn''}}\right] \varphi_n(k) + \int U(k-k')\varphi_n(k')\,dk' = \epsilon\varphi_n(k)$$

En esta expresión se desprecian los términos en k^3 y los de interbanda de k^2, el coeficiente de $\varphi_n(k)$ en el lado izquierdo es justamente el desarrollo de $\epsilon_n(k)$ a segundo orden, esto debe ser así, puesto que si U= 0 esta es la -- ecuación que determina $\epsilon_n(k)$ a segundo orden esto puede ser verificado utilizando la regla de la suma f.

(3-30) $$\frac{2}{m}\sum_{n''\neq n} \frac{P^\alpha_{nn'}(k)\, P_{n''n}^\beta(k)}{\epsilon_{n''}(k) - \epsilon_n(k)} = \delta_{\alpha\beta} - m\frac{\partial^2\epsilon_n(k)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \quad \text{para } k = 0$$

Por tanto podemos escribir:

(3-31) $$\left[\epsilon_n(k) - \epsilon\right]\varphi_n(k) + \int U(k-k')\varphi_n(k')\,dk' = 0$$

$$\left[\epsilon_n(k) - \epsilon\right]\varphi_n(k) + \int U(k,k')\varphi_n(k')\,dk' = 0$$

U(r) por asi decirlo es un potencial "decente", los tér-- minos de la ecuación (3-15) con m=o necesitan mantenerse, la razón es la siguiente, la solución de este problema da valores de k, k' mucho más pequeños que cualquier Km con m=o en términos de (3-15) con m=o contiene componentes de Fourier más grandes que con m=o y son asi más pequeñas.

$$U(k,k') = \int \psi^*_k\, U\, \psi_k\, dr = \int u^*_k\, u_{k'}\, U\, e^{i(k'-k)\cdot r}\, dr$$

$u^*_k u_{k'}$ es una función periódica de r y puede ser

escrita $\quad u^*_k u_{k'} = \sum_m M^{(m)}_{kk'} e^{i k_m \cdot r}$

Km son los vectores de red recíproca, la normalización de ψ implica que $M^{(0)}_{kk'} = \frac{1}{(2\pi)^3}$ Para m≠o el orden de magnitud de las M_s más pequeño o igual al anterior.

$$u(k,k') = \sum_m M^m_{kk'} \cdot \int U(r)\, e^{i(k'-k-k_m)\cdot r}\, dr$$

si m=o , $k'-k = k_m$ y por tanto

$$u(k;k') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int U(r)\, e^{i(k'-k)\cdot r}\, dr = u(k \cdot k')$$

3 - 2. Solución de la Ecuación General.

Consideremos ahora la ecuación.

$$[E_n(k) - \epsilon]\, \varphi_n(k) + \int U(k,k')\, \varphi_n(k')\, dk' = 0 \qquad (3\text{-}31)$$

donde $\epsilon_n(k)$ es la energía de la estructura de la banda.

$\varphi_n(k)$ son coeficientes de la función de onda del electrón, cuando se desarrolla en funciones de Bloch.

$U(k,k')$ son los elementos de matriz del potencial de impureza.

Las soluciones de la ecuación (3-31) dan todos los estados del electrón en presencia de un potencial periódico y un potencial de impureza. cualquiera.

Obtenemos la solución formal de la ecuación (3-31) reduciendo el Kernel de esta ecuación integral a una suma de productos de funciones de k , por funciones de k' si el Kernel es de este tipo, dice que es de Pincherle-Goursat, o brevemente un Kernel PG , introducimos el conjunto de estados g_m los insertamos en los elementos de la matriz, o sea esta expresión

$$\delta(r-r')\, dr' = \sum_m \int dr'\, g^*_m(r)\, g_m(r') \qquad (3\text{-}32)$$

en (3-33) $\quad u(k,k') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dr\, \psi^*_{nk}(r)\, U(r)\, \psi_{nk'}(r)$

entonces: $\quad u(k,k') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dr \int dr'\, \delta(r-r')\, \psi^*(k,r)\, U(r')\, \psi(k',r')$

$$v(k,k') = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_m \int dr \int dr' \, \psi^*_{nk}(r)\, U(r)\, g^+_m(r)\, g_m(r')\, \psi_{n'k'}(r')$$

$u(k,k')$ puede ser escrita como: $u(k,k') = -\sum_m f^*_m(k) f_m(k')$

(3-34) $u(k,k') = -\sum_m f^*_m(k) f_m(k')$ si suponemos que $U(r)$ es atractivo donde:

(3-35) $$f_m(k) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int dr \, \psi_n(k,r) \left[-U(r)\right]^{1/2} g_m(r)$$

la ecuación

$$\left[\epsilon_n(k) - \epsilon\right] \varphi_n(k) + \int u(k,k')\, \varphi_n(k')\, dk' = 0$$

queda sustituyendo 3-34

$$\left[\epsilon_n(k) - \epsilon\right] \varphi_n(k) - \sum_m f^*_m(k) \int dk' \, f_m(k')\, \varphi_n(k') = 0$$

la solución general de esta ecuación puede ser escrita como:

(3-36) $$\varphi_n(k) = P \sum_m f^*_m(k) \frac{\int dk' \, f_m(k')\, \varphi_n(k')}{\epsilon_n(k) - \epsilon} + \alpha(k,\epsilon)\, \delta(\epsilon_n(k) - \epsilon)$$

donde $\alpha(k,\epsilon)$ es una función determinada de las condiciones a la frontera. P indica la parte principal de la integral. Sea

(3-37) $$\xi_m = \int dk' \, f_m(k')\, \varphi_n(k')$$

(3-38) $$\varphi_n(k) = P \sum_m \frac{f^*_m(k)\, \xi_m}{\epsilon_n(k) - \epsilon} + \alpha(k,\epsilon)\, \delta(\epsilon_n(k) - \epsilon)$$

multiplicamos esta ecuación por $f_{m'}(k)$ e integramos y cambiamos m por m' y k por k'. 3-38'

$$\int f_m(k')\, \varphi_n(k')\, dk' = \sum_{m'} \int \frac{f^*_{m'}(k')\, f_m(k')\, dk'}{\epsilon_n(k') - \epsilon}\, \xi_{m'} + \int \alpha(k',\epsilon)\, \delta(\epsilon(k') - \epsilon)\, f_m\, dk'$$

hacemos $\int \alpha(k',\epsilon)\, \delta[\epsilon_n(k') - \epsilon]\, f_m(k')\, dk' = b_m$ y $\int \frac{f^*_{m'}(k')\, f_m(k')}{\epsilon_n(k') - \epsilon}\, dk' = a_{mm'}$

entonces:

(3-39) $$\xi_m = b_m + \sum_{m'} a_{mm'}\, \xi_{m'}$$

a cada solución ξ le corresponde una solución de (31) dada

por (3-37) y reciprocamente a cada solución de (3-31) le corresponde una solución del sistema algebráico (3-39) y de esta manera podemos hablar de equivalencia entre la ecuación integral (3-31) con Kernel del tipo PG y el sistema algebráico (3-39), consecuentemente el nucleo del problema se reduce a estudiar el determinante de los coeficientes

$$\xi_m - \sum_{m'} a_{mm'} \xi_{m'} = b_m \quad ; \quad \xi_m \left(\delta_{mm'} - \sum a_{mm'} \right) = b_m \tag{3-39}$$

y podemos analizar los casos en que $\epsilon = \epsilon_n(k)$ y $\epsilon \neq \epsilon_n(k)$; considerando el último de estos bm=o porque $\delta(\epsilon_n(k) - \epsilon) = 0$ para $\epsilon \neq \epsilon_n(k)$ y el determinante es:

$$\mathrm{Det} \left| \delta_{mm'} - \frac{\int dk' f_m(k') f^*_{m'}(k')}{\epsilon_n(k') - \epsilon} \right| = 0 \tag{3-40}$$

los valores de E que satisfacen (3-40) dan los estados ligados del sistema y su correspondientes funciones de onda estan localizadas.

Para $E = E_n(k)$, suponemos que existe una superficie donde $E = E(k)$, la función $\alpha(k, E)$ está especificada sobre la superficie si la función $\varphi(r)$ de la ecuación (3-31) contiene una onda entrante en una dirección, y $\alpha(k, E)$ es arbitrario solo en esa dirección especfica k_0, esto corresponde a remplazar el lado derecho de la ecuación (3-34) por $\alpha\, \delta(k - k_0)$, con $E = E(k)$ y sustituir E por $E + i\Gamma$.

Normalizamos la onda entrante $\alpha = 1$ y suponemos que la ampliación analítica de la ecuación (3-40) en un casquete admite una solución con parte real E_0 con parte imaginaria Γ tal que $\Gamma \ll E_0$, esta condición corresponde a una solución cerca del eje real.

El sistema de ecuaciones (3-39) para esa energía

es:
$$\sum_{n'} \left(\delta_{nn'} - \int \frac{f_m(k') f^*_{m'}(k')}{\epsilon_n(k') - \epsilon - ie} \right) \xi_{m'} = f_m(k_0)$$

y admite un determinante para E cerca de Eo, los coeficientes ξ son grandes cuando E esta cerca de E_0. Para el caso de un potencial de rango finito y escogiendo -- apropiadamente las g_m las funciones f fon pequeñas para todos los valores de k para $m > \bar{m}$, y tenemos un número finito $\bar{m}$ de coeficientes ξ. La condición para la existen-- cia de un estado resonante puede ser vista escribiendo la función de onda de la ecuación (3a) como:

(3-11) $$\psi(r) = \sum_m \xi_m \int dr' \, G(r,r') \, g_m(r') \, [-U(r)]^{1/2} + \psi(k^0, r)$$

(3-12) $$G(r,r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dk \, \frac{\psi^*(k,r) \, \psi(k,r')}{\epsilon_n(k) - \epsilon - ie}$$

Puesto que las contribuciones al primer término del lado derecho de la ecuación (3-11) son dados por términos - con $m < \bar{m}$ el translape de $g_m(r)$ con $U(r)$ es despreciable para $m > \bar{m}$, y los valores de ξ_m para $m < \bar{m}$ son grandes cuando ϵ esta cercano de ϵ_0, el primer término es muy grande y esto es la condición para la existencia -- de un estado resonante.

CONCLUSIONES

1) Siendo el primer trabajo que se realice en funciones de onda de Centros F familiariza al lector con la bibliografía existente hasta el momento.
2) Se da una discusión detallada de la evidencia experimental de que se dispone hasta el momento, concerniente a la posibilidad de otros estados excitados del Centro F.
3) Los cálculos implícitos en el artículo de Simpson se hacen explícitos de manera que el lector puede aplicar este método a cualquier caso sin ninguna dificultad, incluyendo la posibilidad de calcular otros estados excitados.
4) Se da un método formal para calcular estados excitados, el cual toma en cuenta la estructura de la banda aun cuando su aplicación explícita no resulte fácil.

REFERENCIAS

1) CHIAROTTI, G. and GRASSANO. Phys. Rev. Lett. 16 124- (1966)

2) FOWLER, BEALL. ed. Physics of color centers. Academic Press (1968)

3) SIMPSON, J.H. Proc. Roy. Soc. Lond. A197, 269- (1949)

4) LUTTINGER, M. and KOHN. Phys. Rev. 97, 4, (1954)

5) MARKHAN, J.J. F centers in Alkali Halides. Academic Press (1966)

6) DEKKER, J. Solid State Physics. Prentice-Hall.

7) KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 3 ed. Wiley (1968)

8) CALLAWAY, J. Energy band Structure. Academic Press. (1964)

9) BASSANI, F. Phys. Rev. 186, 3 (1969)

10) FOWLER, BEALL. Phys. Rev. 144, 3 (1968)

11) KLICK, C.C. and KABLER, M. Phys. Rev. 131, 3 (1963)

12) WANG, SHAO-FU. Phys. Rev. 132, 2 (1963)

13) COURANT, H. Methods of mathematical Physics. v. 1 Interscience (1953)