ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS

· Sea un átomo con Z electrones:

$$H = \sum_{i=1}^{Z}\left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right] + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}$$

en principio podríamos pensar en aplicar teoría de perturbaciones. Pero:

$$\frac{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}{\sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}} \sim \frac{\frac{1}{2}Z(Z-1)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}{Z\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}} = \frac{Z-1}{2Z}$$

Supongo que el promedio de las distancias e⁻-núcleo es del orden de la distancia e⁻-e⁻ le llamo r

· Z=2 (He) vale $\frac{1}{4}$ que es relativamente pequeño (ya vimos lo que da)

· Z=3 (Li) vale $\frac{1}{3}$

· C → vale $\frac{5}{12}$

⋮

→ $\frac{1}{2}$ ⇒ Es demasiado grande para hacer una perturbación

· Vamos a intentar diferentes métodos para resolver.

APROXIMACIÓN DE CAMPO CENTRAL

. Como casi toda la carga está en el núcleo, suponemos que cada e^- evoluciona sujeto a un potencial esféricamente simétrico debido tanto a la interacción con el núcleo como con el resto de e^-.

. La pregunta es:

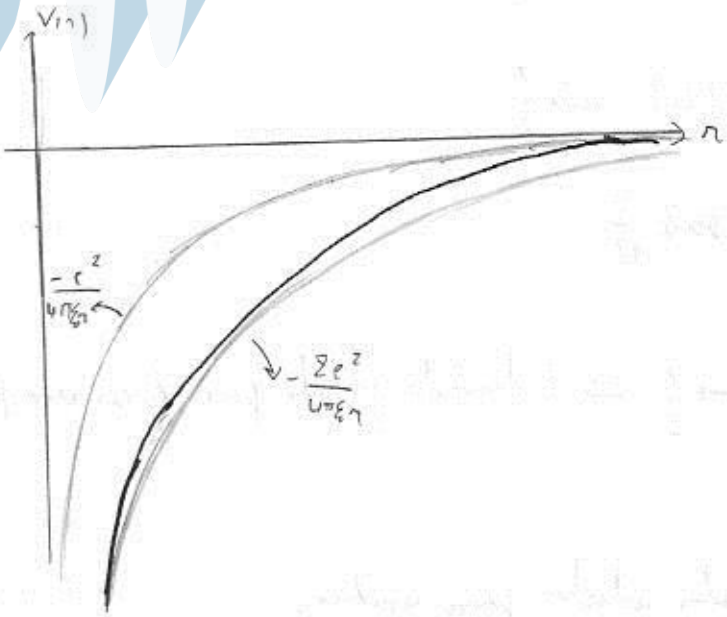
¿Cómo hallamos el campo central?

¿Cómo mejoramos esta aproximación?

· Vemos el campo:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \text{si } r \to 0 \quad \text{(sólo veo el núcleo)}$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \text{si } r \to \infty \quad \text{(veo todo junto: Z protones y Z-1 electrones } \Rightarrow \text{ 1 protón)}$$



además, al ser un problema central, $\varphi_{nlm}(\vec{r}_i) = R_{nl}(r_i)\, Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$E = E_{nl}$$

$E_{nl_1} > E_{nl_2}$ si $l_1 > l_2$ (pues a mayor momento angular menos el e^- está más lejos del núcleo)

Separo los e^- en capas, por n, y subcapas, por l

Mi intención es hallar R_{nl} y E_{nl}. Además, para escribir el estado cuántico de los Z electrones tendré que aplicar lo que sé de partículas idénticas.

. Pero el potencial depende de los estados cuánticos, que dependen del potencial!

MÉTODO DE HARTREE

. Empezamos con funciones hidrogenoides (Z funciones que vamos llenando según Pauli)

. Planteo Z ecuaciones:

$$H_i \varphi^{(1)}_{(nlm)_i}(\vec{r}_i) = E^{(1)}_{(nl)_i} \varphi^{(1)}_{(nlm)_i}(\vec{r}_i)$$

con

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \frac{1}{4\pi}\int d\Omega \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{Z} \int \left|\varphi^{(0)}_{(nlm)_j}(\vec{r}_j)\right|^2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\, d\vec{r}_j$$

Promedio (porque no afecta simetría) de la interacción de cada e^- con el resto

esto es un método iterativo que se resuelve numéricamente

. Como no tenemos en cuenta el spin, no tiene sentido simetrizar:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \varphi_1^{(1)} \cdot \varphi_2^{(2)} \cdot \ldots \cdot \varphi_Z^{(k)}$$

. La energía vale $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$

↓

mirar el Hamiltoniano de partícula (si quieres)

Si el átomo es de capa cerrada (todas las capas completas), por Pauli sólo hay un estado cuántico posible. P.ej.:

$Be: [He]2s^2$

$Zn: [Ar]3d^{10}4s^2$

Si es de capa abierta, tengo libertad para elegir el nivel de partida ⇒ hay degeneración.

P.ej.:

$C: [He]2s^2 2p^2$

· Para comparar esto con el experimento, se puede medir la energía de ionización: (el trabajo necesario para quitar un e^-)

$$E_{ioniz.} = \langle \psi | H^Z | \psi \rangle - \langle \psi | H^{Z-1} | \psi \rangle \rightarrow \text{OJO!}$$

(H^Z: átomo con todos los e^-; H^{Z-1}: átomo con un e^- menos)

NO es la energía del último e^-, es el trabajo para quitarlo (al quitar un e^- el resto se reorganizan y la energía es diferente)

matemáticamente bastante difícil.

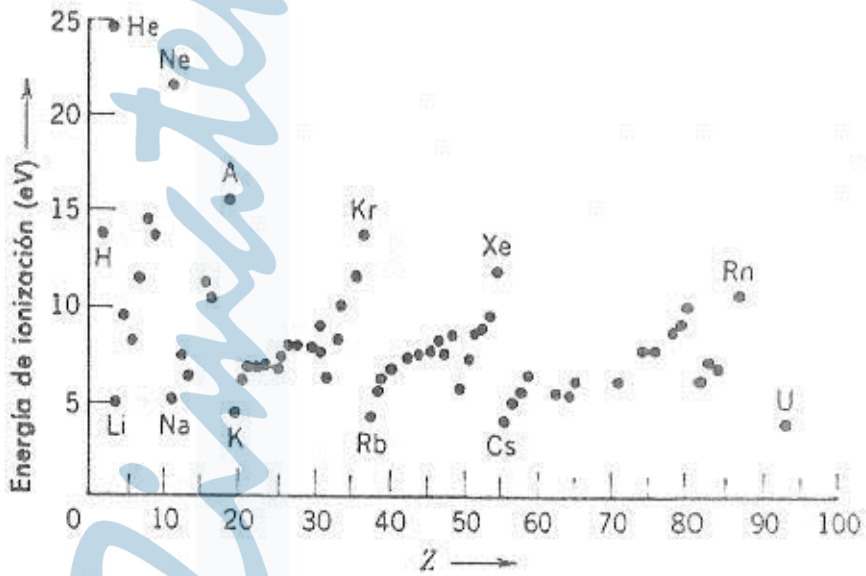
· Y, aunque los $E_{(n\ell)_i}$ no se pueden medir, sí se puede medir su diferencia.

· Hay otro método (de Hartree-Fock) que tiene en cuenta el spin (entonces las funciones de onda) y, aunque mejora el de Hartree, la diferencia no es tan grande.

· Volvamos a las energías:

· $\sum E_{(n\ell)_i}$ es el trabajo realizado al:
- Retirar un e^- y devolverlo (pues si no para el siguiente el potencial es menor)
- Retirar otro e^- y devolverlo
- ⋮
- Repetir para todos los e^-

· La energía del átomo se calcula considerando que al retirar cada e^- el potencial varía


Energía de ionización (eV)
25
20
15
10
5
0
He
Ne
A
Kr
Xe
Rn
U
H
Li
Na
K
Rb
Cs
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Z

$$E = \langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Z} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Z} \langle \psi | g_{ij} | \psi \rangle \text{ ; con}$$

$$\cdot f_i = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$

$$\cdot g_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

pero:

$$\langle \psi | g_{ij} | \psi \rangle = \int d\vec{r}_i \, d\vec{r}_j \, |\varphi_i|^2 |\varphi_j|^2 g_{ij}$$

Sólo para φ_i y φ_j, el resto sale del producto escalar y vale 1 por ortonormalidad

ó sea que los demás da 1

así,

$$E = \langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Z} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Z} \int d\vec{r}_i \, d\vec{r}_j \, |\varphi_i|^2 |\varphi_j|^2 g_{ij}$$

por otra parte,

$$\sum_i E_{(-1)_i} = \sum_i \langle H_i \rangle = \sum_i \langle \psi | H_i | \psi \rangle = \sum_i \Big(\langle \psi | f_i | \psi \rangle +$$

$$+ \int d\vec{r}_i \, \varphi_i^* \Big[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} \int d\vec{r}_j \, |\varphi_j|^2 g_{ij} \Big] \varphi_i \Big) =$$

$$= \langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle + \sum_{i=1}^{Z} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Z} \int d\vec{r}_i \, d\vec{r}_j \, |\varphi_i|^2 |\varphi_j|^2 g_{ij} = \sum E_{(-1)_i}$$

Es decir:

$$\boxed{E = \sum_i E_{(-1)_i} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Z} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Z} \int d\vec{r}_i \, d\vec{r}_j \, |\varphi_i|^2 |\varphi_j|^2 g_{ij}}$$

Esto no es para nada despreciable ej: He: $E = -78.62\,eV$, $\sum E_{(-1)_i} = -48\,eV$

PREDICCIONES DEL MÉTODO DE HARTREE

· Existe una jerarquía de niveles de energía: el orden es el mismo, sólo varía el valor absoluto. Esto permite explicar toda la tabla periódica.

· Hay casos con energías muy similares, no sé, que al aumentar Z varían el orden.

· Capas: calculemos la probabilidad de encontrar un e^- en el entorno de un punto $\vec{r}$; siendo el e^- del nivel nl: (PARA CAPAS LLENAS)

$$P_{nl}(\vec{r})\,d\vec{r} = \sum_{i\in nl} |\varphi_{(nlm)_i}(\vec{r})|^2 d\vec{r} =$$

porque aquí capas llenas

$$= \underbrace{2}_{\text{El que duplica el nº de e}^- \text{ que hay}} \sum_{m=-l}^{l} |\varphi_{nlm}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 2|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\sum_{m=-l}^{l} |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi}_{\frac{2l+1}{4\pi} \text{ por el teorema de adición de los armónicos esféricos}}$$

El elipsoide de superficie, sólo esto puede depender del radio

$$= 2|R_{nl}(r)|^2 \cdot \frac{2l+1}{4\pi} \cdot dV$$

$\Rightarrow$ Estos hasta aquí $\Rightarrow$ no depende de θ, φ!!! (para hacerlo $\forall n$)

Si integramos sobre θ y φ, se va el 4π:

$$P_{nl}(r)\,dr = 2(2l+1)|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

$\rightarrow$ la densidad de probabilidad radial

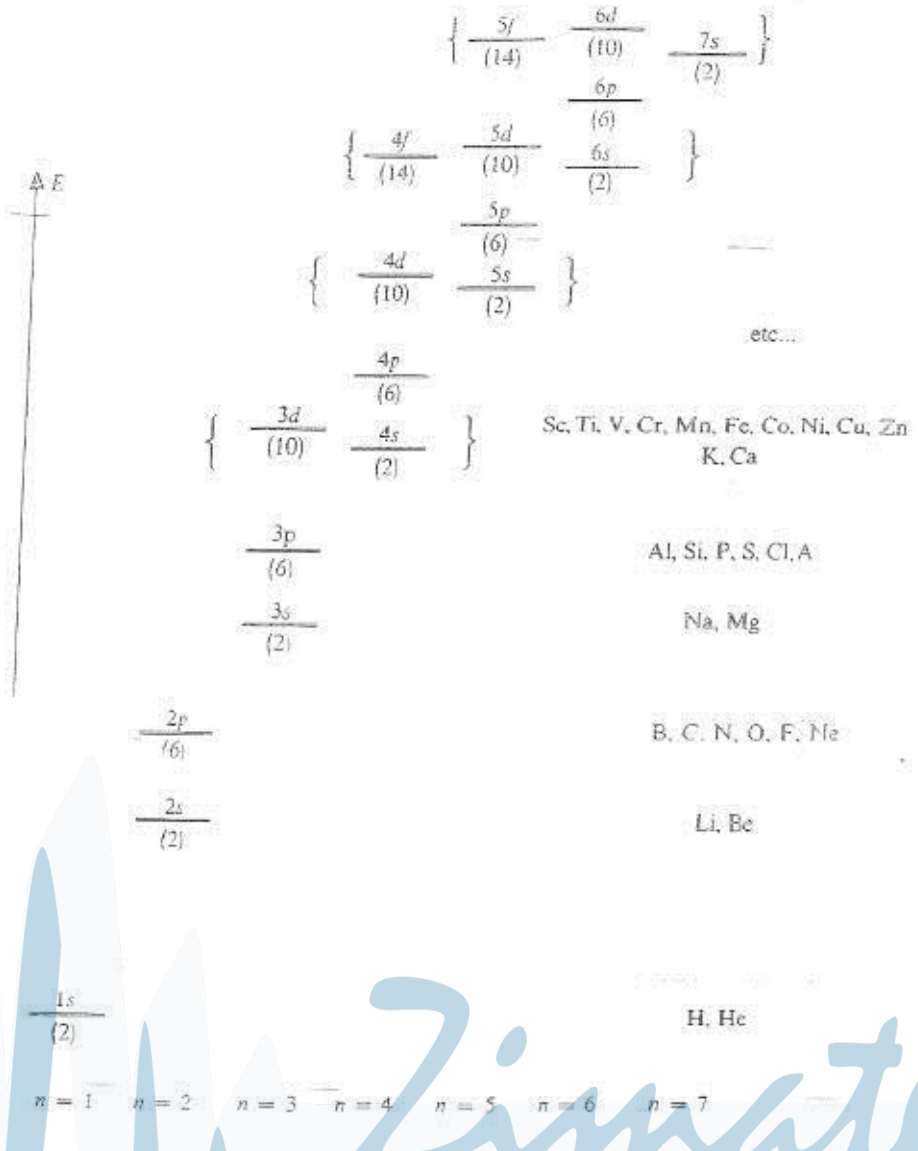
$$\Downarrow$$

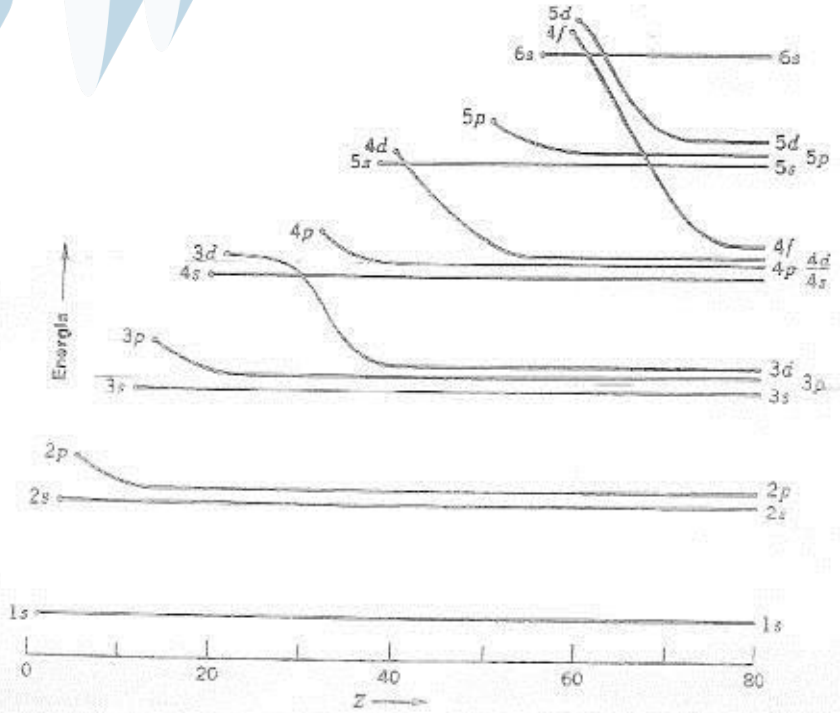
$$P_{nl}(r) = 2(2l+1)|R_{nl}(r)|^2 r^2$$

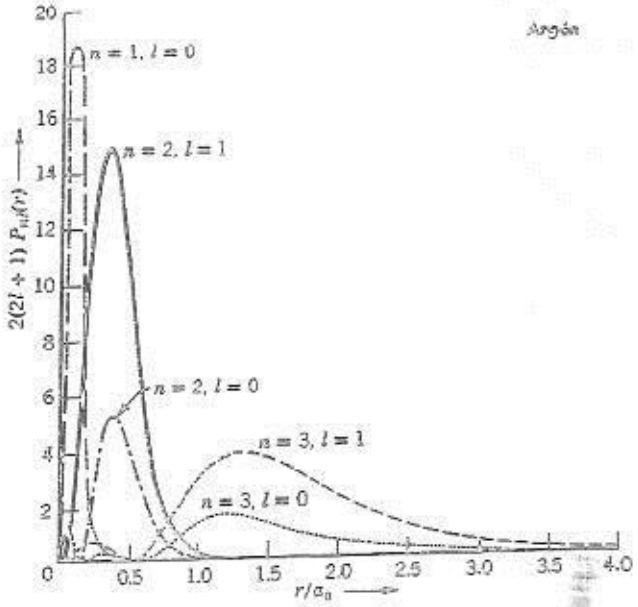
y si sumo para toda la capa: $P_n(r) = \sum_{l=0}^{n-1} P_{nl}(r)$

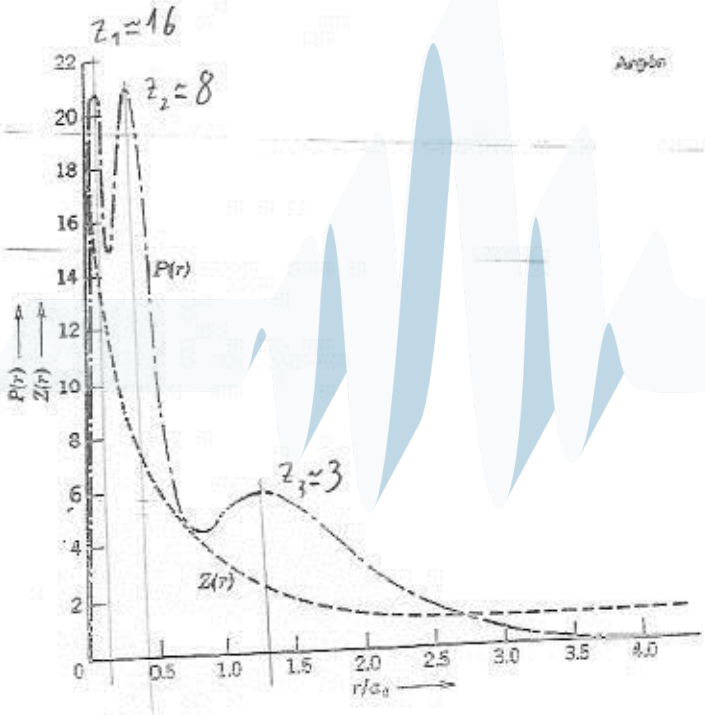
mirando los resultados cualitativos, el máximo de probabilidad radial prácticamente SÓLO DEPENDE DE n $\Rightarrow$ El átomo está organizado en capas (se dice por K, L, M...)

$\hookrightarrow$ para cada n, la tiene UN máximo

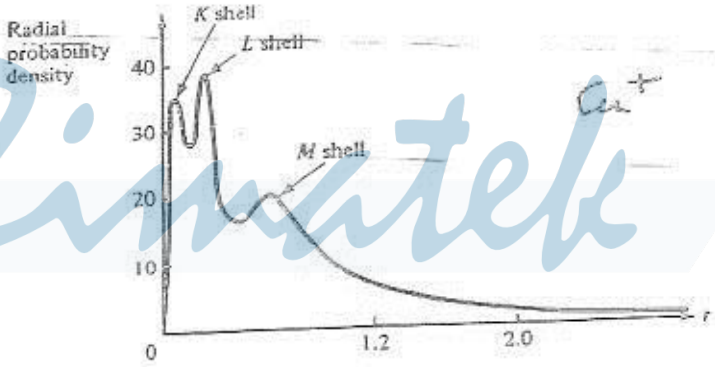

5f (14) 6d (10) 7s (2)
6p (6)
4f (14) 5d (10) 6s (2)
5p (6)
4d (10) 5s (2)
etc...
4p (6)
3d (10) 4s (2)
Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
K, Ca
3p (6)
Al, Si, P, S, Cl, A
3s (2)
Na, Mg
2p (6)
B, C, N, O, F, Ne
2s (2)
Li, Be
1s (2)
H, He
n = 1 n = 2 n = 3 n = 4 n = 5 n = 6 n = 7


5d
4f
6s
6s
5p
5d
4d
5s
5s
5p
4f
4p
4d
4s
4p
3d
4s
Energia
3p
3d
3s
3s
3p
2p
2s
2p
2s
1s
1s
0
20
40
60
80
Z


Argón
n = 1, l = 0
n = 2, l = 1
n = 2, l = 0
n = 3, l = 1
n = 3, l = 0
2(2l + 1) P_nl(r)
r/a_0


Z_1 ≈ 16
Z_2 ≈ 8
Z_3 ≈ 3
Argón
P(r)
Z(r)
r/a_0

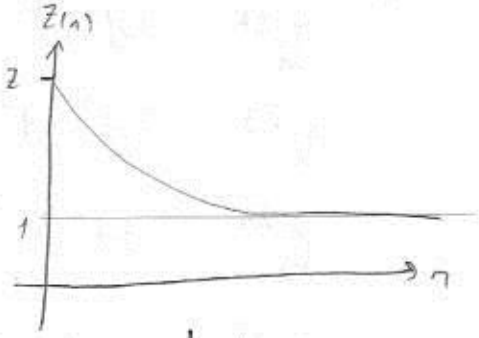
$Z_{Ar} = 18$


Radial probability density
K shell
L shell
M shell
r

· Hartree predice, además, el potencial: $-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \frac{1}{4\pi}\int d\Omega \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{Z} \int |\varphi_{(n_j l_j)}(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i-\vec{r}_j|} d\vec{r}_j$

· Esto se puede escribir como:

$$V(r) = -\frac{Z(r)\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



↓

en las fotocopias está dibujado para el Ar

· Así, en la capa n, el potencial es:

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} \quad ; \text{ con } \quad Z_n = Z(r)\Big|_{r=r_n}$$

(r_n es el radio de la capa)

Se cumple bastante bien:

$Z_1 = Z-2$ ⇒ Una esfera de radio r_1 tiene una carga $-2e^-$ (negativa)

y para la última capa:

$Z_n = n$ (esto para átomos grandes no vale)

· En lo que respecta a los radios:

· Átomo hidrogenoide: $\langle r\rangle \simeq \frac{n^2 a_0}{Z}$

· Radio de la 1ª capa para otros átomos: $\langle r\rangle \simeq \frac{a_0}{Z-2}$

· Para la capa más externa, $\langle r_n\rangle \simeq n a_0$ (para n alto, $\langle r_n\rangle < r_{a_0}$) ⇒ Los átomos multielectrónicos tienen un tamaño similar al átomo de hidrógeno

· Y las energías:

· Átomo hidrogenoide: $E_n = -\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \Rightarrow E_{1H} = -\frac{e^2}{2a_0}$

· Energía de la 1ª capa para otros átomos: $E_1 \simeq -(Z-2)^2 \frac{e^2}{2a_0}$

· Para la capa más externa, $E_n \simeq -\frac{e^2}{2a_0^2}$ → El último e^- tiene energía similar al hidrógeno

· La estructura por capas predice la tabla periódica y las configuraciones electrónicas, por tanto.

Hay, de todas formas, algunas excepciones. P. ej.:

Ti^{22} $3d^2 4d^2$

V^{23} $3d^3 4d^2$

Cr^{24} $3d^5 4s^1 \neq 3d^4 4s^2$

Mn^{25} $3d^5 4s^2$

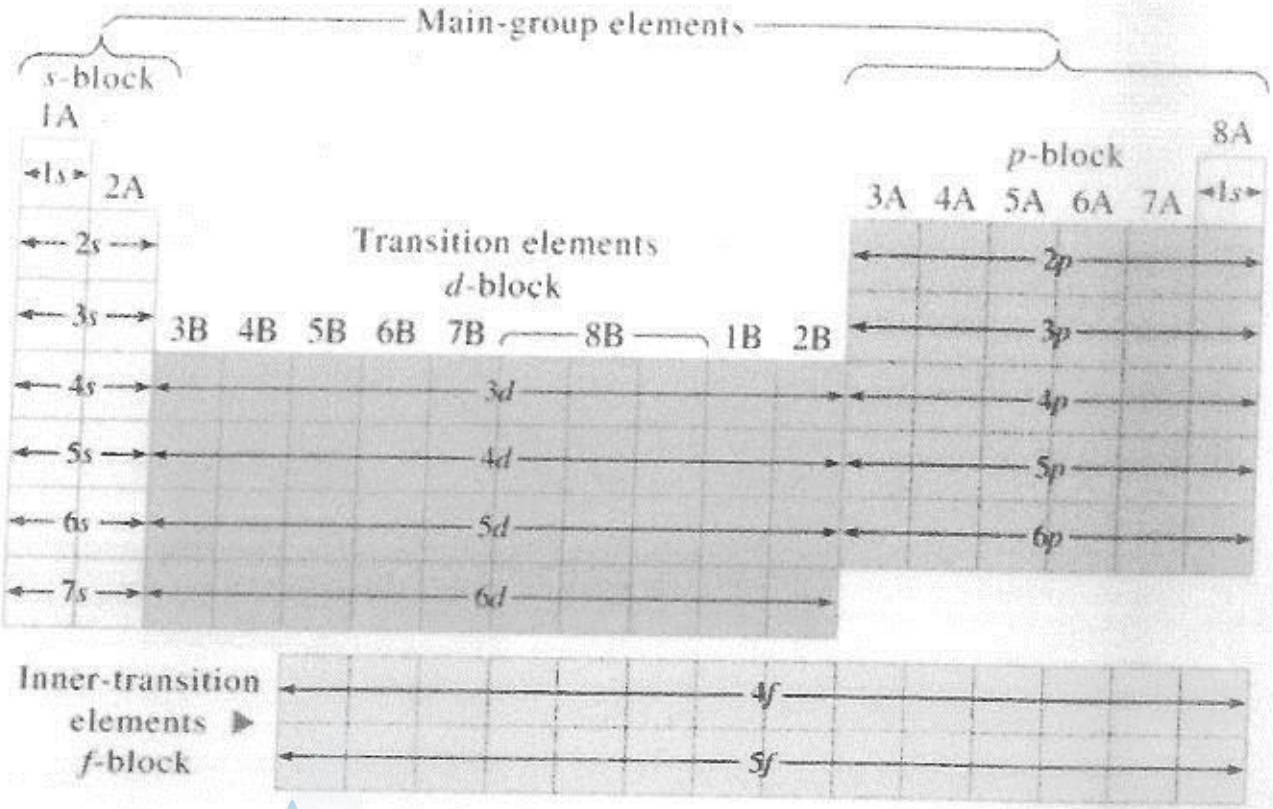
o

Ni^{28} $3d^8 4s^2$

Cu^{29} $3d^{10} 4s^1 \neq 3d^9 4s^2$

Zn^{30} $3d^{10} 4s^2$

son debidas a la proximidad en la aparición de Hundreds de los niveles.



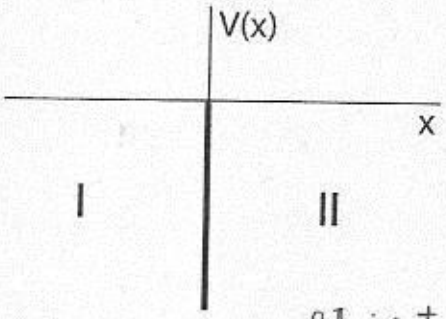
Explore **key information** about the chemical elements through this periodic table

Group / Period	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

*Lanthanoids	*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
**Actinoids	**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

EJEMPLO DEL MÉTODO DE HARTREE:

Átomo unidimensional con dos electrones:



Potencial atractivo en delta de Dirac

Para cada electrón $$V(x) = -Ze^2\delta(x) \qquad e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} - Ze^2\delta(x)\psi = E\psi$$

Para estados ligados $E < 0$ se tiene que $\psi_I = Ae^{\kappa x};\ \psi_{II} = Be^{-\kappa x}$

- Condición de continuidad en $x = 0$
- Condición de contorno de la derivada
- Condición de normalización

$\kappa \equiv \frac{Z}{a_0}$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{Z}{a_0}}e^{-\frac{Z}{a_0}|x|}$$

Existe un único valor de energía $$E = -\frac{Z^2e^2}{2a_0}$$

Vamos a adimensionalizar el problema mediante el siguiente cambio de variable:

$$y = \frac{Z}{a_0}x \Rightarrow \frac{d}{dx} = \frac{d}{dy}\frac{Z}{a_0} \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} = \frac{d^2}{dy^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2$$

Por otro lado

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)dx = 1 \;\Rightarrow\; \frac{a_0}{Z}\int_{-\infty}^{\infty}\delta\left(\frac{a_0}{Z}y\right)dy = 1 \;\Rightarrow\; \frac{a_0}{Z}\delta\left(\frac{a_0}{Z}y\right) = \delta(y) \;\Rightarrow\; \delta(x) = \frac{Z}{a_0}\delta(y)$$

con lo cual el hamiltoniano resulta

$$H = \frac{Z^2 me^4}{\hbar^2}\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dy^2} - \delta(y)\right]$$

$$H' = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dy^2} - \delta(y)$$

De la ecuación de autovalores $H'\psi(y) = E'\psi(y)$ resulta:

$$\psi(y) = e^{-|y|} \;; \qquad E' = -\frac{1}{2}$$

$$\frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2\text{eV} = 1 \text{ Hartree} \;\Rightarrow\; E = Z^2 E'(27.2)\text{eV} \;\Rightarrow\; E = Z^2 E' \text{ Hartrees}$$

Consideramos ahora que tenemos dos electrones. El hamiltoniano adimensional H' es

porque he adelantado la interacción eléctrica usamos δ

$$H' = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} - \delta(y_1) - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_2^2} - \delta(y_2) + \frac{1}{Z}\delta(y_1 - y_2)$$

Método de Hartree:

En general $\psi(\boldsymbol{r}_1,.....\boldsymbol{r}_Z) = \varphi_{n_1}(\boldsymbol{r}_1)\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\varphi_{n_Z}(\boldsymbol{r}_Z)$, donde las funciones $\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)$ cumplen

$$H_i\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i) = E_{n_i}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)$$

↳ Como en general esto no se sabe resolver, se plantea un método iterativo partiendo de autofunciones del átomo de Hidrógeno

siendo
$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{Z}\int\frac{\left|\varphi_{n_j}(\boldsymbol{r}_j)\right|^2 e^2}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}d\boldsymbol{r}_j\,.$$

En nuestro caso tenemos: $\psi(y_1,y_2) = \phi(y_1)\phi(y_2) \Longrightarrow$ dos ecuaciones.

Para y_1

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2\phi(y_1)}{dy_1^2} + \left[-\delta(y_1) + \left[\frac{1}{Z}\int\phi(y_2)^2\delta(y_1-y_2)dy_2\right]\right]\phi(y_1) = \varepsilon_1\phi(y_1)$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{2}\frac{d^2\phi(y_1)}{dy_1^2} - \delta(y_1)\phi(y_1) + \frac{1}{Z}\phi(y_1)^2\phi(y_1) = \varepsilon_1\phi(y_1) \qquad (1)$$

Para y_2

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2\phi(y_2)}{dy_2^2} + \left[-\delta(y_2) + \left[\frac{1}{Z}\int\phi(y_1)^2\delta(y_1-y_2)dy_2\right]\right]\phi(y_2) = \varepsilon_1\phi(y_2)$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{2}\frac{d^2\phi(y_2)}{dy_2^2} - \delta(y_2)\phi(y_2) + \frac{1}{Z}\phi(y_2)^2\phi(y_2) = \varepsilon_1\phi(y_2) \qquad (2)$$

Las ecuaciones (1) y (2) son idénticas y pueden expresarse como

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2\phi(y)}{dy^2}-\delta(y)\phi(y)+\frac{1}{Z}\phi(y)^3=\varepsilon\phi(y) \tag{3}$$

Si encontramos la solución de la ecuación (3) el problema está resuelto sin necesidad de método autoconsistente. (iterativo)

El problema es muy simple debido a que hay solo dos electrones en el mismo estado y la interacción es del tipo delta de dirac.

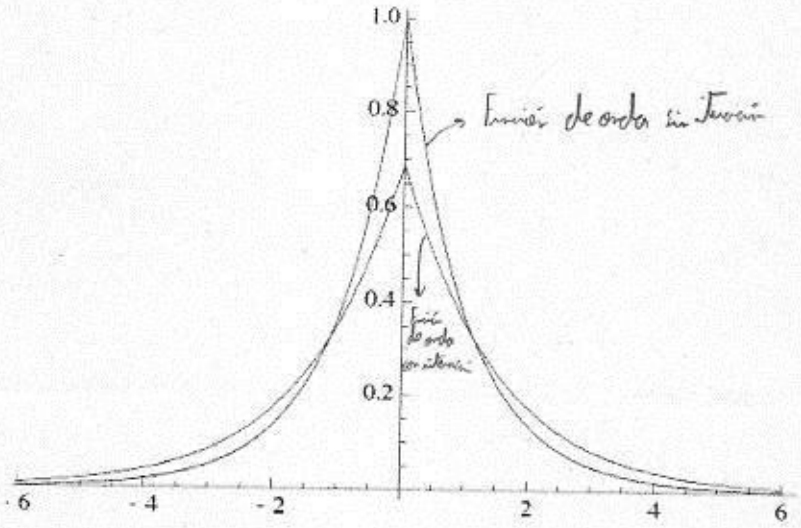
La solución de la ecuación (3) es

$$\phi(y)=2\alpha C\sqrt{Z}\frac{e^{-\alpha|y|}}{1-C^2e^{-2\alpha|y|}} \qquad \alpha=\sqrt{-2\varepsilon}$$

ε y C se obtienen a partir de la condición de contorno en $y=0$ y de la condición de normalización de $\phi(y)$. Resulta

$$\phi(y)=\left(2-\frac{1}{Z}\right)\sqrt{Z}\frac{1}{\sqrt{4Z-1}}\frac{e^{-\left(1-\frac{1}{2Z}\right)|y|}}{\left(1-\frac{e^{-\left(2-\frac{1}{Z}\right)|y|}}{4Z-1}\right)}$$

En la siguiente figura se representan las funciones $\phi(y)$ y $\psi(y)=e^{-|y|}$ para $Z=2$.



La energía del átomo en el estado estacionario $\psi(y_1,y_2)=\phi(y_1)\phi(y_2)$ es

$$\underline{\underline{\langle\psi|H'|\psi\rangle}} = \int dy_1 dy_2 \phi(y_1)\phi(y_2) H' \phi(y_1)\phi(y_2) =$$

$$= \int dy_1 dy_2 \phi(y_1)\phi(y_2)\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}-\delta(y_1)-\delta(y_2)+\frac{1}{Z}\delta(y_1-y_2)\right]\phi(y_1)\phi(y_2)\ ,$$

lo que resulta

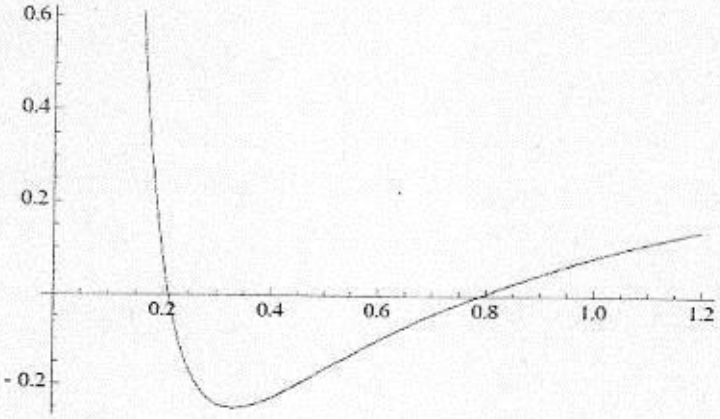
$$E' = \langle\psi|H'|\psi\rangle = 2\varepsilon - \frac{1}{Z}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(y)^4 dy = -\left[\left(1-\frac{1}{4Z}\right)^2+\frac{1}{48Z^2}\right]$$

Energía de ionización:

$$U' = \underbrace{E'_{He^+}}_{\text{Energía con } 1e^-} - \underbrace{E'_{He}}_{\text{Energía con } 2e^-} = -\frac{1}{2}+\left[\left(1-\frac{1}{4Z}\right)^2+\frac{1}{48Z^2}\right] = \frac{1}{2}-\frac{1}{2Z}+\frac{1}{2Z^2}$$

¿Es estable el átomo? Lo es si su energía de ionización es positiva, es decir, si cuesta trabajo extraer un electrón. En la siguiente figura se representa U' en función de Z. Puede verse que el átomo es estable salvo para valores de Z entre 0.21 y 0.79 (irreales).

Para $Z = 1$



CORRECCIONES AL MÉTODO DE HARTREE

· Para capas cerradas, $V(\vec{r}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{Z} \int \varphi^{n-1}_{(n\ell m)_j}(\vec{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$ es esféricamente simétrico (como ya vimos); así que una aproximación que hace Hartree es promediar: para capas incompletas, promediar elimina información.

· Esto se conoce como interacción residual de Coulomb (I R C); y se trata como una perturbación.

· El valor promedio de la energía es:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle$$

(con $|\psi\rangle$ ANTISIMETRIZADO porque hablamos de capas cerradas, lo cual solo es posible por el ppio. de exclusión de Pauli)

degenerado solamente para capas abiertas ⇒ la IRC va a desdoblar esta degeneración !!!!

· Como hacer perturbaciones estando determinante de Slater es un cinto, vamos a desarrollar un método cualitativo.

· Como vimos en 1D, se genera un singlete con $S=0$ (Momento angular de spin total) y un triplete con $S=1$. De la misma manera, la interacción va a acoplar los momentos angulares (tanto $\vec{L}$ como $\vec{S}$)

· Los subniveles los denoto términos espectroscópicos, y los denoto por ^{2S+1}L (Multiplicidad)

P.ej.: ^1S ^3P ^5D ...

(la degeneración vale $(2S+1)(2L+1)$)

Ejemplo trivial: todas las capas cerradas

$$\sum (m_\ell)_i = 0 \Rightarrow M_L = 0 \Rightarrow L = 0$$ (capas cerradas; Total)

$$\sum (m_s)_i = 0 \Rightarrow M_S = 0 \Rightarrow S = 0$$

→ El término espectroscópico es ^1S, no degenerado

Ag: $4d^{10}\,5s^{1}$ ⇒ Sólo hay un e^-, de $L=0$, $S=\frac{1}{2}$ ⇒ ^2S tiene 2 posibilidades, pero $g=2$

↓

Sólo hay una posible ^{2S+1}L

He excitado:

. 1s 2s ⇒ S tiene 2 posibilidades $\begin{cases}0\\1\end{cases}$, así, hay 2 niveles ^1S ($g=1$) ^3S ($g=3$)

$L=0$

↓

$l_1=0,\ l_2=0$

. 1s 2p ⇒ $S=0,1$ ($\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$), 2 niveles ^1P ($g=3$) ^3P ($g=9$)

$L=1$ ($1+0$, $1-0$)

es decir, el estado excitado del He está formado por 4 niveles

Ce excitado: $[Ar]\,3d^{10}4s^{2}4p^{2}$ ⇒ $[Ar]\,3d^{10}4s^{2}4p^{1}4d^{1}$

$4p$ $4d$

$s_1=1/2$ $s_2=1/2$ ⇒ $S=0,1$, hay así 6 niveles:

$l_1=1$ $l_2=2$ ⇒ $L=1,2,3$

↓

de $2-1$ a $2+1$

^1P ^3P ^1D ^3D ^1F ^3F

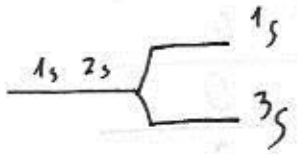
$g=3$ $g=1$ $g=5$ $g=15$ $g=7$ $g=21$ ⇒ Son 60, como debería (si tengo en cuenta que tengo $6\cdot10=60$ posibilidades)

Para conocer el orden de energía, existen las reglas de Hund:

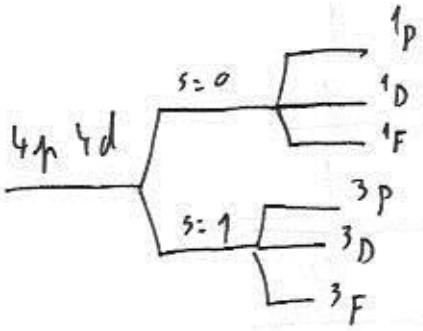
. A menor multiplicidad, mayor energía (primero se ordena a multiplicidad, y después a L)

. A mayor L, menor energía

Así, para el He:



Ge:



<u>Estado fundamental del Ge/C:</u> $4p^2/2p^2$

$s_1 = \frac{1}{2}$ $\quad s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0, 1$

$l_1 = 1$ $\quad l_2 = 1 \Rightarrow L = 0, 1, 2$

de 1 a 1 a 1

^1S	^3S	^1P	^3P	^1D	^3D
$g=1$	$g=3$	$g=3$	$g=9$	$g=5$	$g=15$

$\Rightarrow 36$

Pero como estoy en estado fijo p. tiene $\binom{6}{2}$ combinaciones posibles

$\binom{6}{2} = 15 \neq 36$

El problema es que estoy considerando que $2e^-$ pueden estar en el mismo estado cuántico, pero con el orbital en el mismo hay que respetar Pauli!!!

Hay que contar

Vuelvo un rato atrás, como yo vimos en 1D, es la de autoestados de S^2 y L^2. Son estos niveles los que van a ser perturbados sin mezclarse. De esta manera, el procedimiento es hallar los posibles valores de S y L y contar. El problema es que, al estar con partículas idénticas, no todos los autoestados son posibles, así que hay que buscarlos a mano. La pregunta que debe surgir es: ¿por qué luego cogemos el algebra?

· Reglas de Hund

· La contribución de energía L/S es <u>estática</u>

N° possibilità	m_l -1	0	1	M_L	M_S
3	↑↓			-2	0
		↑↓		0	0
			↑↓	2	0
3	↑	↑		-1	1
		↑	↑	1	1
	↑		↑	0	1
3	↑	↓		-1	0
		↑	↓	1	0
	↑		↓	0	0
3	↓	↓		-1	-1
		↓	↓	1	-1
	↓		↓	0	-1
3	↓	↑		-1	0
		↓	↑	0	0
	↓		↑	1	0

⇓

Spin 1/2, cresciuto

Ahora hay que construir la tabla de términos implicados:

$M_L \backslash M_S$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	1	2	1
0	1	3	1
1	1	2	1
2	0	1	0

Escribe cuántas veces aparece cada valor

Veamos ahora a los términos: (se van de más a menos en el orden de estas)

^3D : $S=1 \Rightarrow M_S=-1,0,1$
$L=2 \Rightarrow M_L=-2,-1,0,1,2$
$\Rightarrow$ Como no están todos, el ^3D NO es posible

^1D : $S=0 \Rightarrow M_S=0$
$L=2 \Rightarrow M_L=-2,-1,0,1,2$
$\Rightarrow$ Están todos $\Rightarrow$ Lo quito de la tabla

0	0	0
1	1	1
1	2	1
1	1	1
0	0	0

^3P : $S=1 \Rightarrow M_S=-1,0,1$
$L=1 \Rightarrow M_L=-1,0,1$
$\Rightarrow$ Están todos

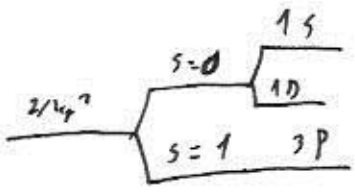
0	0	0
0	0	0
0	1	0
0	0	0
0	0	0

Se ve ya que sólo va a quedar el ^1S

Así, los términos que quedan son:

^1S $\quad$ ^3P $\quad$ ^1D

$g=1$ $\quad$ $g=9$ $\quad$ $g=5$



· Ahora hay que añadir los términos magnéticos: el acoplamiento spin - órbita; un término:

$$H_{so} = K\,\vec{L}\cdot\vec{S}$$

· De nuevo, trabajamos con el momento angular total: $|L-S| \leq J \leq L+S$

· Así, cada término espectroscópico se desdobla en diferentes j (cada uno de ellos con degeneración $2j+1$)

· A mayor j, mayor energía

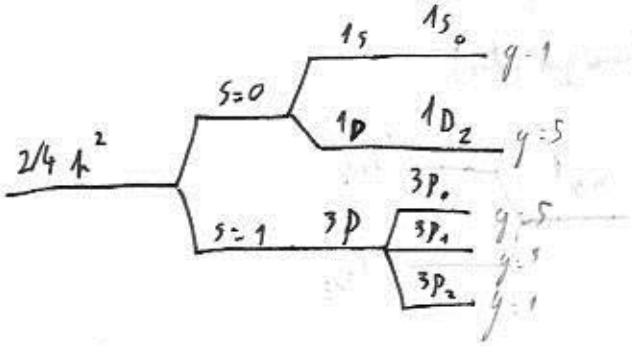
Ejemplo: C/Ge. Tenemos

^1S $\quad$ ^3P $\quad$ ^1D

· $^1S \Rightarrow \begin{matrix} L=0 \\ S=0 \end{matrix} \Rightarrow J=0 \Rightarrow$ No hay desdoblamiento

· $^3P \Rightarrow \begin{matrix} L=1 \\ S=1 \end{matrix} \Rightarrow J=0,1,2$

· $^1D \Rightarrow \begin{matrix} L=2 \\ S=0 \end{matrix} \Rightarrow J=2$



Pregunta capciosa: ¿np^5?

m_ℓ			M_L	M_S
-1	0	1		
↑↓	↑↓	↑	-1	1/2
↑↓	↑↓	↓	-1	-1/2
↑	↑↓	↑↓	1	1/2
↓	↑↓	↑↓	1	-1/2
↑↓	↑	↑↓	0	1/2
↑↓	↓	↑↓	0	-1/2

$6 = \binom{6}{5}$

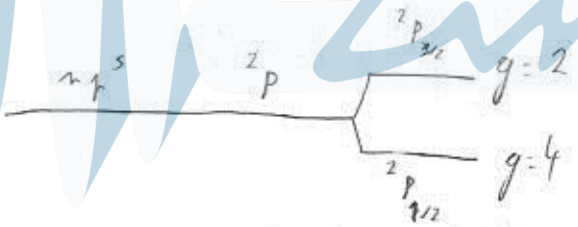
M_L \ M_S	-1/2	1/2
-1	1	1
0	1	1
1	1	1

A priori, como $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = \ell_4 = \ell_5 = 1 \Rightarrow L = 1, 2, 3, 4, 5$ (Si antisimetrizamos) (Lo escrito)

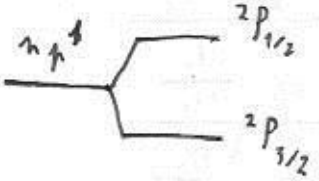
$S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ (Lo escrito)

Sólo hind $\underbrace{\vec{\ell}_{12} + \vec{\ell}_{34}}_{\vec{\ell}_5}$

Veo que ahí la única combinación que satisface es $^2P \Rightarrow S = 1/2$, $L = 1 \Rightarrow J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$



Truquito: cuento el hueco: una partícula ficticia de spin 1/2 $\Rightarrow np^1$ con la energía al revés (mayor J, menor energía; al revés que antes)



si hay el mismo nº de e^- y huecos, NO hay acoplamiento spin-orbita. (aunque haya diferentes términos. Todos tienen la misma energía)

RAYOS X

- Se generan en un tubo de rayos X: se aceleran contra un material que queremos estudiar (ánodo). Ocurren dos cosas:

  - Se frenan: al frenar, irradian energía electromagnética. Este espectro es continuo en λ (dependiendo de si la aceleración es más o menos brusca).

    $\Downarrow$

    $\exists \lambda_{min}$ de los e^- que se frenan de golpe y toda su energía cinética se transforma en electromagnética

  - Arrancan e^- de la muestra: - generan huecos de energía muy alta (pues los e^- que arrancan son de muy alta energía por ser Z grande y R pequeño). En la diapositiva (fig. 9-17) está la energía de este hueco.

    - Como el átomo está muy excitado, va a decaer $\Leftrightarrow$ el hueco decae a otra capa

      $\Downarrow$

      se obtienen unas líneas de λ definida que dependen únicamente del material

    - las posibles transiciones deben cumplir:

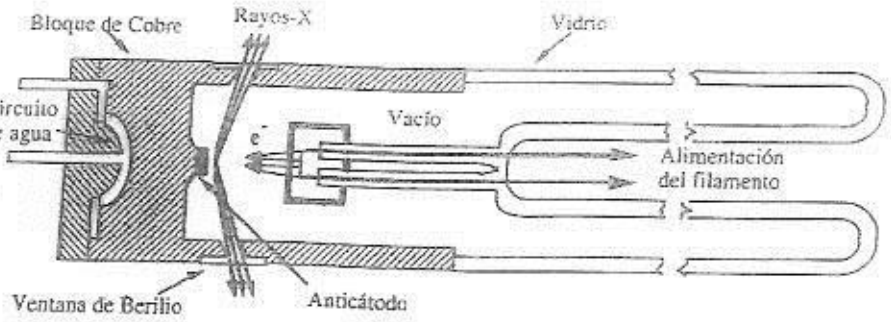
      $\Delta L = \pm 1$

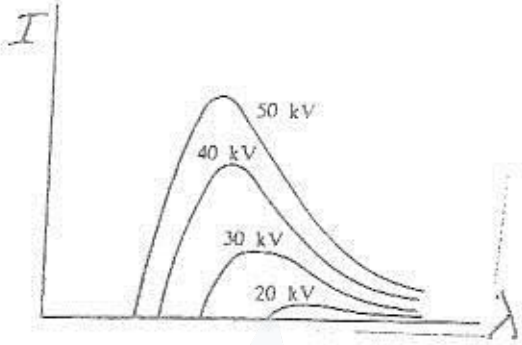
      $\Delta J = 0, \pm 1$

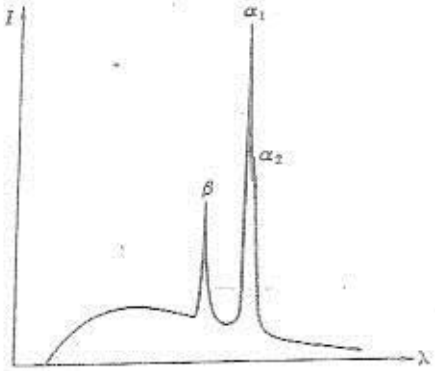
    - las líneas se denotan $\alpha, \beta, \ldots$ a orden creciente de energía (en realidad son varias por IRC+SO)

(las capas externas son transiciones ópticas $\Rightarrow$ se van hacia de descarga)

Refrigerar (el material se va a calentar)

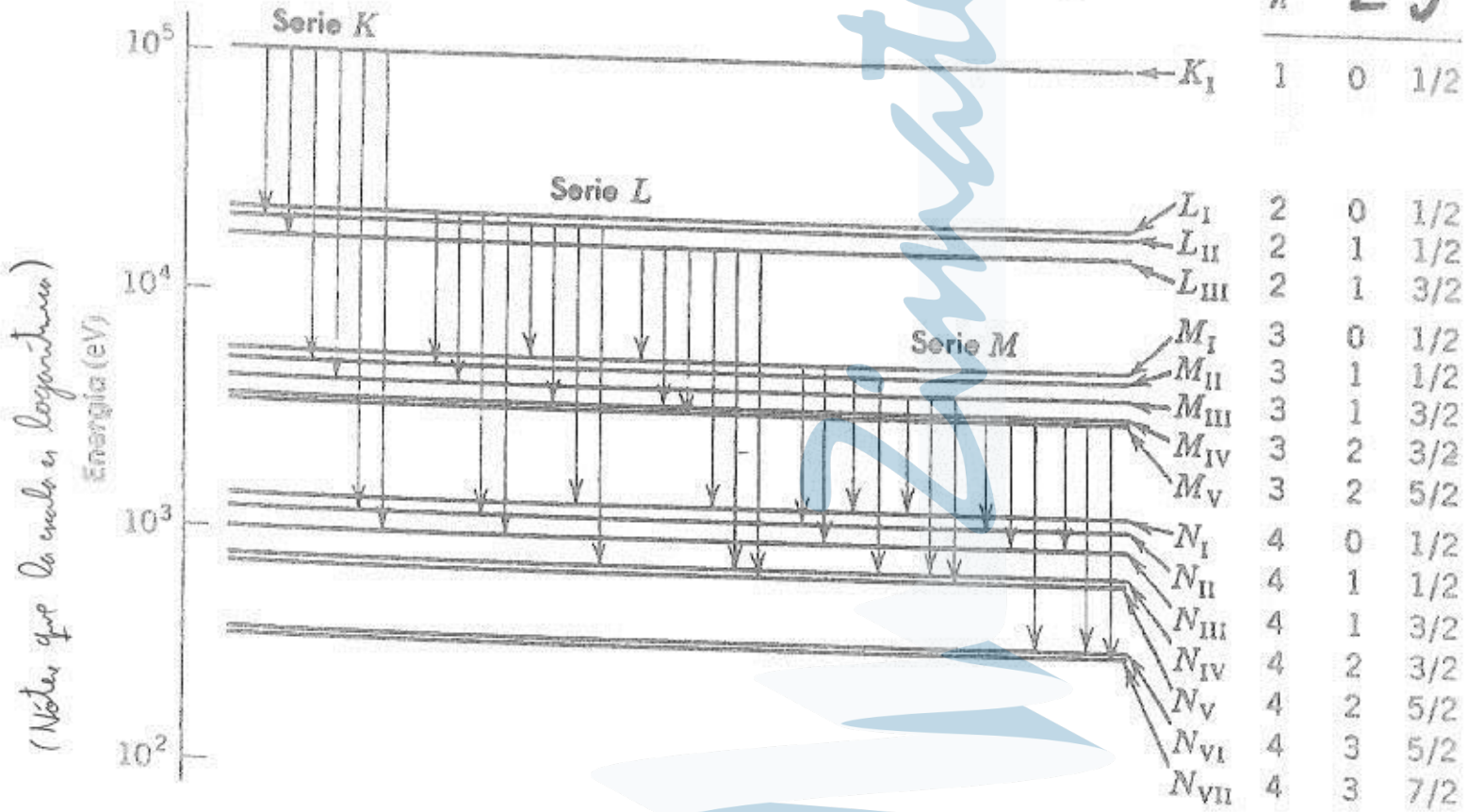






	Cr	Fe	Cu	Mo
Z	24	26	29	42
α_1, Å	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
α_2, Å	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$\bar{\alpha}$,* Å	2.2909	1.9373	1.5418	0.71069
β_1, Å	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225

Niveles de energía para un fuerte átomo de Uranio



	n	L	J
K_I	1	0	1/2
L_I	2	0	1/2
L_{II}	2	1	1/2
L_{III}	2	1	3/2
M_I	3	0	1/2
M_{II}	3	1	1/2
M_{III}	3	1	3/2
M_{IV}	3	2	3/2
M_V	3	2	5/2
N_I	4	0	1/2
N_{II}	4	1	1/2
N_{III}	4	1	3/2
N_{IV}	4	2	3/2
N_V	4	2	5/2
N_{VI}	4	3	5/2
N_{VII}	4	3	7/2

FIGURA 9-17

Niveles de alta energía de rayos-x para el átomo de uranio y transiciones que entre estos niveles permiten las reglas de selección.

Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA (LCAO)): (un método variacional)

Supongamos que la molécula consiste en un electrón y un conjunto de nucleos. El método CLOA consiste en utilizar como base estados hidrogenoides del electrón en los diferentes núcleos. Tenemos así, en general:

$$\left|\psi_E^e\right\rangle = \sum_i C_i \left|\varphi_i\right\rangle , \quad (4)$$

(se suman varios estados y varios núcleos)

donde i denota diferentes núcleos y/o diferentes estados hidrogenoides en un dado núcleo. $C_i = C_i(R_\alpha)$.

Para decidir cuales son los estados hidrogenoides que entran en la suma se tiene en cuenta fundamentalmente la simetría del problema. Así, por ejemplo, si la molécula consiste en dos átomos iguales entonces la línea que los une es un eje de revolución y el plano que intersecta dicho eje en el punto medio es un plano de reflexión. Los orbitales que entran en la suma deben ser tales que no se rompa esta simetría. → debe pasar las simetrías en cada átomo

Utilizamos esta $\left|\psi_E^e\right\rangle$ como función de prueba y hacemos uso del método variacional para obtener E^e. Lo que hacemos es minimizar

$$E^e = \frac{\left\langle \psi_E^e \middle| H^e \middle| \psi_E^e \right\rangle}{\left\langle \psi_E^e \middle| \psi_E^e \right\rangle} = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j \left\langle \varphi_i \middle| H^e \middle| \varphi_j \right\rangle}{\sum_{i,j} C_i^* C_j \left\langle \varphi_i \middle| \varphi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij}^e}{\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij}} = \frac{N}{D}$$

δ_{ij} pues, en general, son de átomos diferentes

con respecto a los coeficientes C_i:

$$\frac{\partial E^e}{\partial C_i^*} = \frac{\sum_j C_j H_{ij}^e D - \sum_j C_j S_{ij} N}{D^2} = \frac{1}{D}\left[\sum_i C_j H_{ij}^e - \sum_j C_j S_{ij} E^e\right] = 0$$

de modo que para cada i,

$$\boxed{\sum_j \left(H_{ij}^e - S_{ij} E^e\right) C_j = 0 .} \quad (5)$$

Tenemos tantas ecuaciones como esta como términos en la suma (4). La solución es no trivial si

$$\left| H_{ij}^e - S_{ij} E^e \right| = 0 . \quad (6)$$

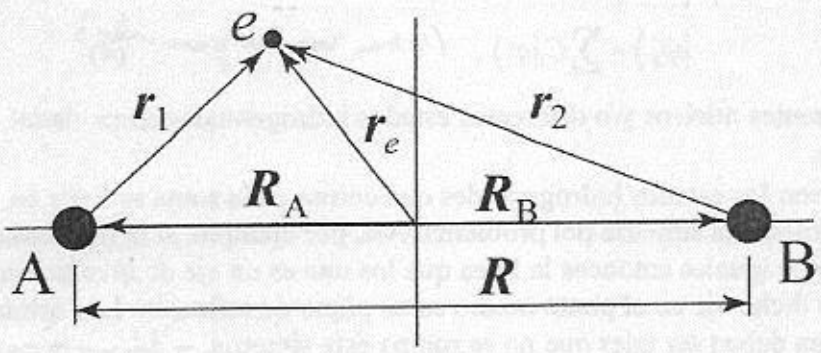
$S_{ij} = \left\langle \varphi_i \middle| \varphi_j \right\rangle$ son las **integrales de solapamiento**. $S_{ii} = 1 \ \forall i$ y $S_{ij} = 0$ si $\left|\varphi_i\right\rangle$ y $\left|\varphi_j\right\rangle$ son estados cuánticos de mismo núcleo, puesto que constituyen base ortonormal.

H_{ii}^e son las **integrales de Coulomb**, y H_{ij}^e con $i \neq j$ son las **integrales de resonancia**.

Así obtenemos E^e y los coeficientes C_i que definen el estado monoelectrónico de la molécula.

La molécula de H_2^+:

Esta es la molécula más simple. Está constituida por dos protones y un electrón.



$$\begin{cases} \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{R}_A \\ \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{R}_B \\ \boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}_B - \boldsymbol{R}_A \end{cases}$$

Incluimos en el hamiltoniano electrónico el término de repulsión entre los núcleos $V_{nn}(R)$ para que los autovalores nos den directamente las energías potenciales moleculares. Tenemos así:

No afecta EN NADA por ser cte. (solo baja las energías y el valor de la energía absoluta)

$$H^e = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

Notar que es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, cuyo autoestado sabemos $|\varphi_1\rangle$ conocemos

(con $\langle r_1|$ normal, pero $\langle r_2|$ está distinto)

Función de prueba: $|\psi_E^e\rangle = C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle$, con $\begin{cases} \langle \boldsymbol{r}|\varphi_1\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_1/a_0} \\ \langle \boldsymbol{r}|\varphi_2\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{|\vec{r}_1 - \vec{R}|}{a_0}} \end{cases}$

Esta función de prueba se justifica por la simetría del problema y porque cerca del uno u otro núcleo el hamiltoniano es el del átomo de hidrógeno.

Es decir, cerca de A $\dfrac{e^2}{r_1} >> \dfrac{e^2}{r_2} - \dfrac{e^2}{R} \Rightarrow H^e = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}$.

Las expresiones (5) y (6) son para este problema

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + (H_{12} - SE)C_2 = 0 \\ (H_{21} - SE)C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0 \end{cases} \qquad (7)$$

Introducción a la física molecular:

Consideramos un molécula formada por N_n núcleos y N_e electrones:

Energía cinética: $$T = T_e + T_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2$$

Energía potencial: $$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \ ,$$

letras grandes: núcleos
letras pequeñas: e^-

letras griegas: núcleos
letra latinas: e^-

siendo:
$$\begin{cases} V_{ee} = \dfrac{1}{2}\sum_i\sum_j \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \\ V_{en} = -\sum_i\sum_\alpha \dfrac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_\alpha|} \\ V_{nn} = \dfrac{1}{2}\sum_\alpha\sum_\beta \dfrac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{R}_\beta|} \end{cases}$$

Resulta así:

$$H(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) = T_e(\boldsymbol{r}_i) + T_n(\boldsymbol{R}_\alpha) + V_{ee}(\boldsymbol{r}_i) + V_{en}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) + V_{nn}(\boldsymbol{R}_\alpha) \ ,$$

de modo que la ecuación de autovalores de H es

$$H(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)\psi_E(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) = E\psi_E(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) \ .$$

Esta ecuación no tiene solución analítica ni siquiera para la molécula de H_2^+, que es la más simple de todas.

Aproximación adiabática (de Born Oppenheimer):

porque los e^- se mueven mucho más rápido ⇒ para ellos están quietos

1.- Fijamos los núcleos planteando así el hamiltoniano electrónico, donde $\boldsymbol{R}_\alpha$ aparece como un conjunto de parámetros:

$$H^e(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) = T_e(\boldsymbol{r}_i) + V_{ee}(\boldsymbol{r}_i) + V_{en}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)$$

Resolvemos la ecuación de autovalores para este hamiltoniano:

$$H^e(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)\psi_E^e(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) = E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)\psi_E^e(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) \qquad (1)$$

El subíndice E denota los diferentes autovalores y autofunciones de H^e. Cada uno de ellos cambia si cambiamos uno o más parámetros $\boldsymbol{R}_\alpha$.

Al variar $\boldsymbol{R}_\alpha$ variamos el autovalor $E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)$, lo que significa que estamos realizando trabajo. Esto quiere decir que $E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)$ contribuye a la energía potencial de los nucleos y de toda la molécula

2.- Con un dado autovalor $E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)$ construimos el hamiltoniano nuclear:

$$H^n(\boldsymbol{R}_\alpha) = T_n(\boldsymbol{R}_\alpha) + \overbrace{V_{nn}(\boldsymbol{R}_\alpha) + E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)}^{\text{Energía potencial molecular}}$$

La suma $V_{nn}(\boldsymbol{R}_\alpha) + E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)$, al representarse en función de las coordenadas $\boldsymbol{R}_\alpha$ nos da la energía potencial molecular. Si ésta presenta mínimos, entónces la molécula es estable.

El término $E^e(\boldsymbol{R}_\alpha)$ en $H^n(\boldsymbol{R}_\alpha)$ significa que los núcleos evolucionan influenciados por la nube electrónica, si bien durante el movimiento nuclear no hay transiciones electrónicas en el sentido que el autovalor de H^e no cambia. Por eso se denomina aproximación adiabática. No se intercambia energía entre electrones y núcleos. Los núcleos no se separan infinitamente debido a su repulsión mutua porque están "sujetos" por la nube electrónica.

Resolución de la ecuación electrónica:

Vamos a ver como planteamos la solución del hamiltoniano electrónico. Expresamos (1) en la forma

$$H^e|\psi_E^e\rangle = E^e|\psi_E^e\rangle \qquad (2)$$

Siempre podemos expresar $|\psi_E^e\rangle$ como combinación lineal de una base completa $\{|\varphi_i\rangle\}$: $|\psi_E^e\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} C_i|\varphi_i\rangle$, de modo que de la ecuación de autovalores (2) resulta

$$H^e \sum_{j=1}^{\infty} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\psi_E^e\rangle = E^e|\psi_E^e\rangle \;\Rightarrow\; \sum_{j=1}^{\infty} H^e|\varphi_j\rangle C_j = E^e|\psi_E^e\rangle$$

Premultiplicando por $\langle\varphi_i|$ obtenemos $\sum_{j=1}^{\infty}\langle\varphi_i|H^e|\varphi_j\rangle C_j = E^e C_i$, es decir:

$$\sum_{j=1}^{\infty} H_{ij}^e C_j = E^e C_i \qquad (3)$$

Resolviendo el sistema obtenemos las energías y autofunciones de H^e.

Problema: Resulta una matriz H_{ij}^e de dimensión infinita.

Debemos buscar una base finita que permita una buena aproximación al problema, es decir, $|\psi_E^e\rangle = \sum_{i=1}^{N} C_i|\varphi_i\rangle$ con N lo más pequeño posible. Tendríamos ahora un sistema homogéneo de N ecuaciones.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-SE \\ H_{21}-SE & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (8)$$

donde $S_{12} = S_{21} = S$ y $\begin{cases} H_{12} = H_{21} = \left(-E_0 + \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right)S - A \\ H_{11} = H_{22} = -E_0 + \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - B \end{cases}$ $: \langle \varphi_1 | H' | \varphi_2 \rangle$

siendo $\begin{cases} S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \dfrac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-r_1/a_0} e^{-|r_1 - R|/a_0} dr_1 \\ A = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \varphi_1 \left| \dfrac{1}{r_1} \right| \varphi_2 \right\rangle = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \left[1 + \dfrac{R}{a_0}\right] e^{-R/a_0} \\ B = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \varphi_1 \left| \dfrac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \dfrac{1}{R} \left[1 - e^{-2R/a_0} \left(\dfrac{R}{a_0} + 1\right)\right] \\ E_0 = 13.6 \ eV \end{cases}$ (ver **Apéndice I**)

de modo que $H_{11} = H_{22} = -E_0 + \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} e^{-2R/a_0} \left(\dfrac{R}{a_0} + 1\right)$. Puede verse que H_{11} (y H_{22}) se aproximan a la energía del átomo aislado $(-E_0)$ si los núcleos se alejan. Así mismo, bajo estas condiciones $H_{12} = H_{21} \approx 0$ puesto que $S \approx 0$ y $A \approx 0$.

A partir de (8) obtenemos dos soluciones:

$$\begin{cases} E_p = \dfrac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \\ E_i = \dfrac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} \end{cases} \qquad (9)$$

Reemplazando E_p en la expresión (7) resulta $C_1 = C_2$, de modo que el estado cuántico correspondiente es

$$|\psi^e_{E,p}\rangle = C[|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle] \qquad C \neq \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ por no ser } |\varphi_1\rangle \text{ ortogonal a } |\varphi_2\rangle$$

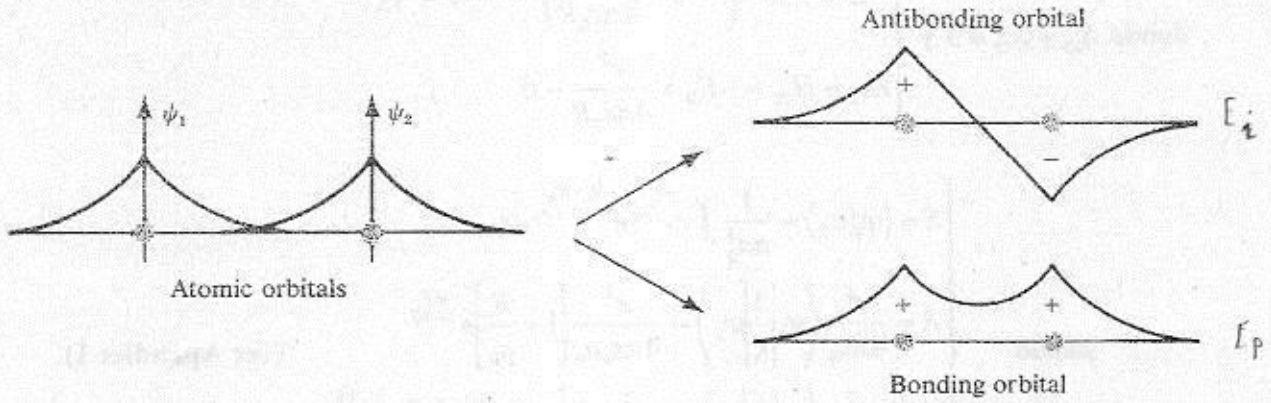
Normalizamos $\langle \psi^e_{E,p} | \psi^e_{E,p} \rangle = C^2[1 + 1 + 2S] = 1$, con lo cual

$$|\psi^e_{E,p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}[|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle]. \qquad (10)$$

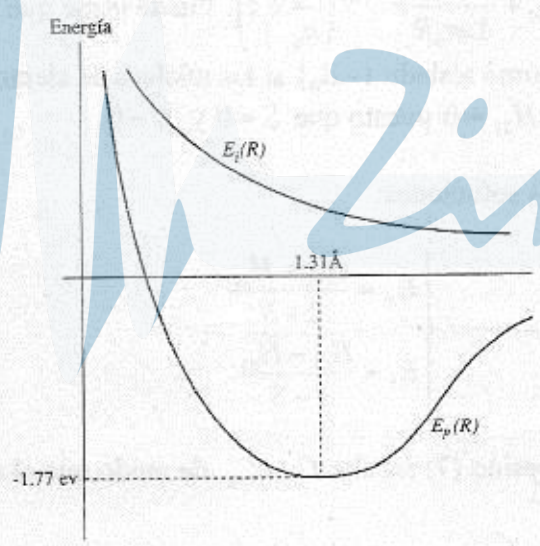
Si reemplazamos E_i en (7) resulta $C_1 = -C_2$, y el estado cuántico es

$$\left|\psi_{E,i}^{e}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\left[\left|\varphi_1\right\rangle - \left|\varphi_2\right\rangle\right] . \qquad (11)$$

La representación gráfica de las correspondientes funciones de onda es la siguiente:



Mientras que las energías E_p y E_i, representadas en función de R resultan:

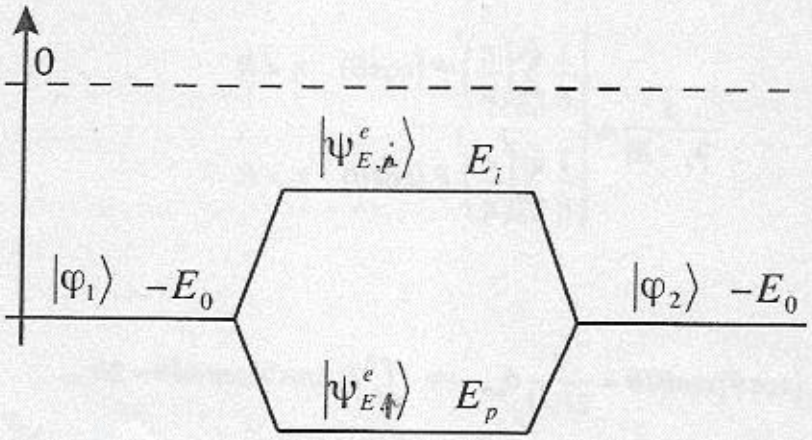


El número de estados lógicamente no cambia. Partimos de dos estados hidrogenoides $\left|\varphi_1\right\rangle$ y $\left|\varphi_2\right\rangle$ y llegamos a otros dos estados $\left|\psi_{E,p}^{e}\right\rangle$ y $\left|\psi_{E,i}^{e}\right\rangle$.

El estado impar es inestable. Los núcleos se alejan indefinidamente. Además, para este estado la probabilidad de encontrar al electrón entre ambos protones es muy pequeña, de modo que no existe prácticamente apantallamiento.

Por otro lado, la energía de interacción protón – protón para el estado par presenta un mínimo que corresponde a una distancia de equilibrio. El electrón puede encontrarse con bastante probabilidad entre ambos protones, con lo cual el apantallamiento es importante. La nube electrónica "abraza" a ambos protones e impide que abandonen la

molécula. La función de onda $\langle r|\psi^e_{E,p}\rangle$ correspondiente al nivel de menor energía se denomina orbital enlazante (bonding orbital), y la que corresponde al nivel inestable, $\langle r|\psi^e_{E,i}\rangle$ se denomina orbital antienlazante (antbonding orbital). La siguiente figura representa el *diagrama de niveles de energía orbital molecular*:



La ocupación por parte del electrón del nivel enlazante baja la energía de la molécula y mantiene a los núcleos a la distancia de equilibrio. En cambio, cuando el nivel antienlazante es ocupado la energía aumenta y los núcleos tienden a alejarse. Puede verse que el diagrama no es simétrico en el sentido que el sistema es más antienlazante que enlazante, lo cual se debe a la repulsión entre núcleos, que aumenta la energía en ambas situaciones.

Desde el punto de vista experimental, la separación observada es 1.06 Å y la energía de enlace -2.80 eV. Estos valores no concuerdan con el obtenido en el presente cálculo. La razón es que la función de prueba elegida no corresponde a la del H_e^+ cuando $R \to 0$. (Si la distancia va a 0, debería tener el Helio) Podemos sin embargo introducir una carga efectiva en el núcleo modificando así la función de prueba. En efecto, si la carga nuclear es $1.228e$ se obtiene $R_{eq} = 1.06$Å y $E_{\min} = -2.25$eV.

Apéndice I:

Para el cálculo de $\left\langle \varphi_1 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-r_1/a_0} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}|} e^{-r_1/a_0} d\boldsymbol{r}_1$ recordamos que:

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}|} = \begin{cases} \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{R} \right)^l P_l(\cos\theta) & r_1 < R \\ \frac{1}{r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{R}{r_1} \right)^l P_l(\cos\theta) & r_1 > R \end{cases}$$

y que además

$$\int_0^{\pi} P_l(\cos\theta) P_m(\cos\theta) sen\theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{l,m} \Rightarrow \int_0^{\pi} P_l(\cos\theta) sen\theta d\theta = 2\delta_{l,0}.$$

Tenemos entonces

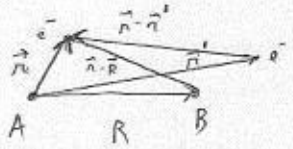
$$\left\langle \varphi_1 \left| \frac{1}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{R} e^{-2r_1/a_0} \frac{1}{R} r_1^2 sen\theta dr_1 d\theta d\varphi + \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_R^{\infty} e^{-2r_1/a_0} \frac{1}{r_1} r_1^2 sen\theta dr_1 d\theta d\varphi =$$

$$= \frac{4}{R a_0^3} \int_0^{R} e^{-2r_1/a_0} r_1^2 dr_1 + \frac{4}{a_0^3} \int_R^{\infty} e^{-2r_1/a_0} r_1 dr_1 = \frac{1}{R} \left[1 - e^{-2R/a_0} \left(\frac{R}{a_0} + 1 \right) \right]$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la relación entre $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$, $\boldsymbol{r}_e$, $\boldsymbol{R}$, $\boldsymbol{R}_A$, y $\boldsymbol{R}_B$ resulta

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \varphi_1 \left| \frac{1}{r_1} \right| \varphi_2 \right\rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-r_1/a_0} \frac{1}{r_1} e^{-|r_1 - R|/a_0} d\boldsymbol{r}_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-|r_e - R_A|/a_0} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_e + \boldsymbol{R}_A|} e^{-|r_e + R_A|/a_0} d\boldsymbol{r}_e =$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \left[1 + \frac{R}{a_0} \right] e^{-R/a_0}$$



La molécula de H_2:

Para moléculas con más de un electrón, consideraremos el hamiltoniano de un solo electrón en el que añadimos la interacción electrón – electrón. Luego utilizaremos el método LCAO en su forma más simple para obtener aproximadamente los niveles monoelectrónicos que iremos ocupando con todos los electrones. Tenemos así:

Energía de un electrón

$$H^e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|} + V_{ee}(\boldsymbol{r}) \quad \text{con} \quad V_{ee}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{|\psi(\boldsymbol{r}')|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}' ,$$

→ Un método de Hartree

siendo $\psi(\boldsymbol{r}')$ la función de onda del otro electrón en la molécula y, como antes, $|\psi_E^e\rangle = C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle$ de modo que, como antes, llegamos a que

$$\begin{cases}(H_{11}-E)C_1 + (H_{12}-SE)C_2 = 0\\ (H_{21}-SE)C_1 + (H_{22}-E)C_2 = 0\end{cases}$$

donde ahora los valores de H_{ij} son diferentes. En efecto, en este caso

$$H_{11} = H_{22} = -E_0 + \langle\varphi_1|-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|} + V_{ee}(\boldsymbol{r})|\varphi_1\rangle \approx -E_0 ,$$

puesto que es de esperar que el término repulsivo $\int\psi^*(\boldsymbol{r})V_{ee}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$ no sea muy diferente del atractivo $-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|}d\boldsymbol{r}$. Por otro lado llamamos

Las siglas orbitales son 1s, la distancia e⁻-e⁻ ~ e⁻-núcleo, y se ve (nosotros, que se parece)

$$U = H_{12} = H_{21} = -E_0 S + \langle\varphi_1|-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|} + V_{ee}(\boldsymbol{r})|\varphi_2\rangle .$$

Con tres φ_2 y φ_1, solapado nulo

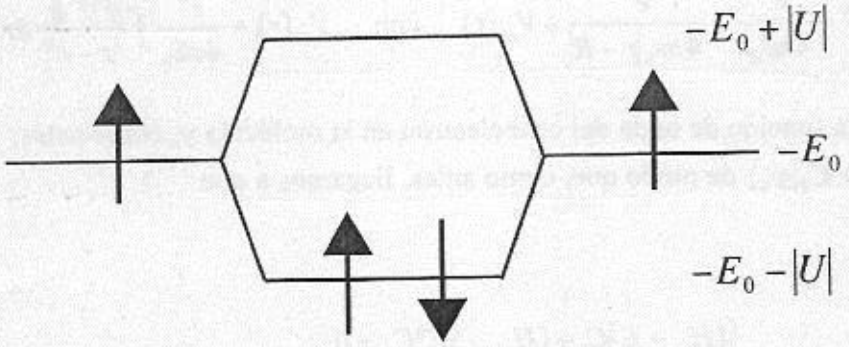
→ integral de salto

$U<0$ y aumenta al aumentar la separación entre núcleos. Las expresiones equivalentes a (9) son ahora

$$\begin{cases}E_p = \dfrac{H_{11}+H_{12}}{1+S} \approx -E_0 - |U| \quad y \quad \dfrac{C_1}{C_2} = 1 \quad \Rightarrow \quad \psi_p \approx \dfrac{\varphi_1+\varphi_2}{\sqrt{2}}\\ E_i = \dfrac{H_{11}-H_{12}}{1-S} \approx -E_0 + |U| \quad y \quad \dfrac{C_1}{C_2} = -1 \quad \Rightarrow \quad \psi_i \approx \dfrac{\varphi_1-\varphi_2}{\sqrt{2}}\end{cases}$$

donde se ha despreciado S frente a 1. Si incluimos en el hamiltoniano la energía de repulsión entre núcleos $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$ resulta que E_p presenta un mínimo como en la molécula de H_2^+. La suma de las energías de los dos átomos aislados es $-2E_0$. En la molécula de

H_2 los dos electrones ocupan el nivel más bajo, con energía $-2E_0 - 2|U|$, la cual es más favorable energéticamente. Por eso se forma la molécula de H_2. El estado cuántico de los dos electrones será $\psi_p(1)\psi_p(2)\left[|+-\rangle - |-+\rangle\right]$ debidamente normalizado.
Esquemáticamente esto es:



MOLÉCULAS

(Hojas)

MOLÉCULA DE LiH

· Escribo para cada e^-:

$$\psi(\vec{r}) = a\,\phi_H(\vec{r}) + b\,\phi_{Li}(\vec{r})$$

↳ Fnción de onda del e^- en el átomo de H

↳ Fnción de onda del orbital 2s en el átomo de Li

$$\begin{cases} (H_{HH} - E)a + (H_{HLi} - SE)b = 0 \\ (H_{LiH} - SE)a + (H_{LiLi} - E)b = 0 \end{cases}$$

· Asumimos:

$S \simeq 0$

$H_{HH} \simeq E_H$ ↳ los 13'6 eV

$H_{LiLi} \simeq E_{Li}$

y escribimos:

$H_{HLi} = H_{LiH} \equiv U < 0$ (lo asumimos, pero es así por estabilidad)

· Y queda:

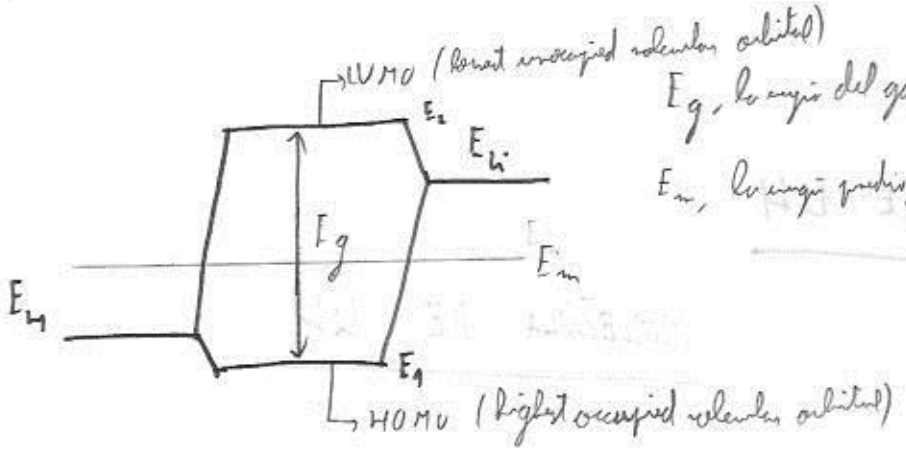
$$\begin{cases} a(E_H - E) + bU = 0 \\ aU + b(E_{Li} - E) = 0 \end{cases} \quad ; \quad \begin{vmatrix} E_H - E & U \\ U & E_{Li} - E \end{vmatrix} = 0$$

(...)

$$E_1 = \frac{E_H + E_{Li}}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_H - E_{Li}}{2}\right)^2 + U^2}$$

$$E_2 = \frac{E_H + E_{Li}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_H - E_{Li}}{2}\right)^2 + U^2}$$

el diagrama de energía orbital molecular queda:



E_g, la energía del gap, vale $E_2 - E_1$

E_m, la energía media, vale $\frac{1}{2}(E_H + E_{Li})$

Si llamo $\Delta^2 \equiv (E_H - E_{Li})^2$:

$$E_1 = E_m - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2V)^2}$$

$$E_2 = E_m + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2V)^2}$$

$$E_g = \sqrt{\Delta^2 + (2V)^2} \Rightarrow 1 = \underbrace{\frac{\Delta^2}{E_g^2}}_{\alpha_p^2} + \underbrace{\frac{(2V)^2}{E_g^2}}_{\alpha_c^2}$$

α_p: polaridad $\alpha_p = \frac{|\Delta|}{\sqrt{\Delta^2 + (2V)^2}}$

α_c: covalencia $\alpha_c = \frac{2|V|}{\sqrt{\Delta^2 + (2V)^2}}$

· Vamos a buscar el estado cuántico:

$$a(E_H - E) + bV = 0 = a(E_H - E) - b|V|$$

$$\frac{a}{b} = \frac{|V|}{E_H - E}$$

sustituyendo E_1 o E_2, obtengo uno u otro estado cuántico:

- Enlazante:

$$\boxed{E_H - E_1 =} E_H - E_{Li} + \frac{1}{2}\sqrt{} = E_H - \frac{E_H + E_{Li}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{} =$$

$$= \frac{E_H - E_{Li}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{} = -\frac{|\Delta|}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{}$$

así, $$\frac{a}{b} = \frac{|V|}{-\frac{|\Delta|}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + (2V)^2}} = \frac{\overbrace{\frac{2|V|}{\sqrt{}}}^{\alpha_c}}{\underbrace{-\frac{\Delta}{\sqrt{}}}_{\alpha_p} + 1} = \frac{\alpha_c}{1 - \alpha_p}$$

nos gustaría que sólo apareciera α_p:

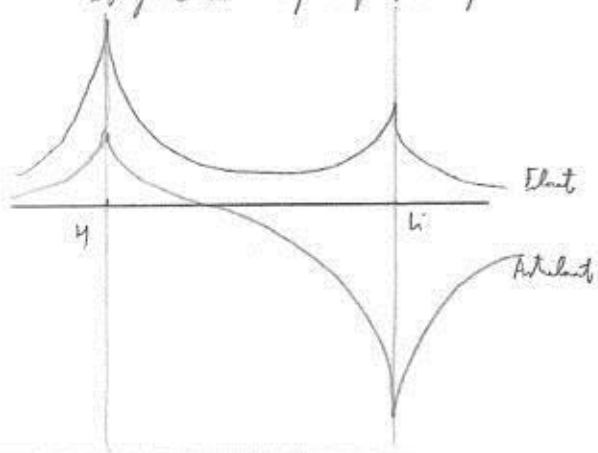
$$\frac{a^2}{b^2} = \frac{\alpha_c^2}{(1-\alpha_p)^2} = \frac{1-\alpha_p^2}{(1-\alpha_p)^2} = \frac{\cancel{(1-\alpha_p)}(1+\alpha_p)}{(1-\alpha_p)^{\cancel{2}}} = \frac{1+\alpha_p}{1-\alpha_p}$$

$$\psi = c\left[\sqrt{1+\alpha_p}\,\phi_H + \sqrt{1-\alpha_p}\,\phi_{Li}\right]$$

Como hemos despreciado el solapamiento, $c^2[1+\alpha_p + 1-\alpha_p] = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\psi = \sqrt{\frac{1+\alpha_p}{2}}\,\phi_H + \sqrt{\frac{1-\alpha_p}{2}}\,\phi_{Li}$$

$\Rightarrow$ Esto ya NO es simétrico (el hidrógeno queda más cargado que el litio $\Rightarrow$ el hidrógeno es más electronegativo porque es más pequeño)



- Antienlazante:

$$\psi = \sqrt{\frac{1-\alpha_p}{2}}\,\phi_H - \sqrt{\frac{1+\alpha_p}{2}}\,\phi_{Li}$$

· Para el H_2, $\alpha_p = 0$ por ser $\Delta = 0$

· Si los átomos son el mismo, $\alpha_p = 0 \Rightarrow \alpha_c = 1 \Rightarrow$ El enlace se dice **puramente covalente**

· En general, el paso de covalencia a polaridad es un proceso continuo. (se es más o menos covalente)

El otro extremo es, por ejemplo, el NaCl (gaseoso (radicital)), $\alpha_p \simeq 1$ y $\alpha_c \simeq 0 \Rightarrow$ enlace iónico

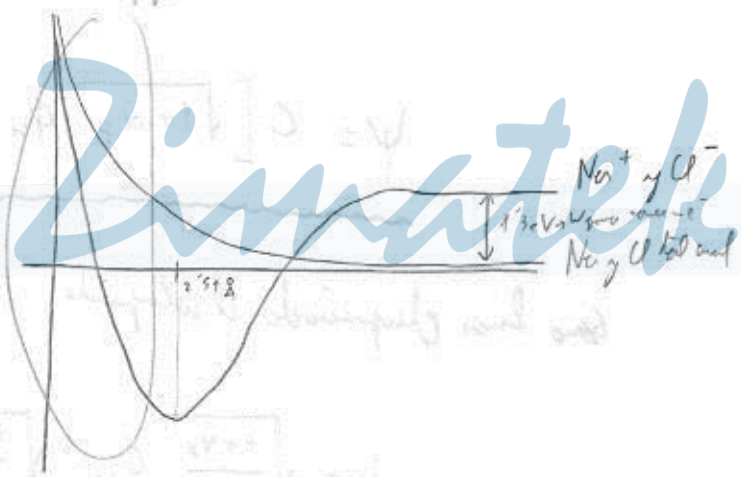
Na: [Ne] 3s

Cl: [Ne] $3s^2 3p^5$

Experimentalmente, se sabe $\vec{p} \cdot p = 3 \cdot 10^{-29}$ C·m

Si un e^- del Na pasara totalmente al Cl, $p = 4 \cdot 10^{-29}$ C·m $\Rightarrow$ la unión de enlace iónico es bastante real

(Repulsión debida a los nucleos)

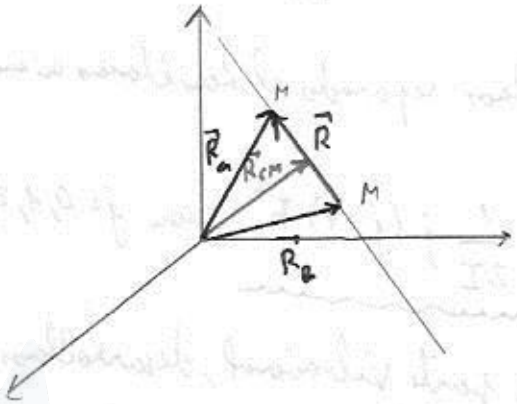


EL PROBLEMA NUCLEAR

· Estudiamos la evolución de los núcleos:

$$H^n = T_n(\vec{R}_\alpha) + V_{nn}(\vec{R}_\alpha) + E^e(\vec{R}_\alpha)$$

$$H^n \psi_\nu(\vec{R}_\alpha) = E_\nu \psi_\nu(\vec{R}_\alpha)$$



(Suponiendo núcleos iguales. Si son diferentes el proceso es formalmente idéntico)

$$\Downarrow$$

$$V_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

trabajando en coordenadas de C.M. y posición relativa:

$$H^n = -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{2}\nabla^2_{CM} + 2\nabla^2\right] + \frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + E^e(R) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\underbrace{(2M)}_{M_T}}\nabla^2_{CM} - \frac{\hbar^2}{2\underbrace{(\frac{M}{2})}_{\mu}}\nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + E^e(R) = H_{CM} + H_{rel}$$

· El término del CM no nos interesa. Mientras como esta, vibra... la molécula, rotará se mueve.

· Si nos sitúo en el CM, H_{CM} desaparece y nos queda un hamiltoniano puramente relativo:

$$H^n_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2(\frac{M}{2})}\nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + E^e(R)$$

escribiendo ∇^2 en esféricas: $\nabla^2 = \frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) - \frac{1}{R^2}\frac{L^2}{\hbar^2}$

$$T_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2(\frac{M}{2})}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{L^2}{MR^2}$$

escribimos $\frac{L^2}{MR^2} \simeq \frac{L^2}{MR_0^2} = \frac{L^2}{2I}$; por lo que podemos escribir:

la distancia de equilibrio

$$H^{m}_{rel} = \underbrace{T^{m}_{rot} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + E^{e}(R)}_{H^{m}_{vib.}} + \underbrace{\frac{L^2}{2I}}_{H^{m}_{rot.}}$$

así, haciendo $\frac{1}{R^2} \simeq \frac{1}{R_0^2}$, hemos separado el hamiltoniano en una parte vibracional y otra rotacional:

$$E_j^{rot} = \frac{1}{2I} j(j+1)\hbar^2 \quad ; \text{con } j = 0, 1, 2, \ldots$$

Para la parte vibracional, desarrollamos en serie alrededor de R_0:

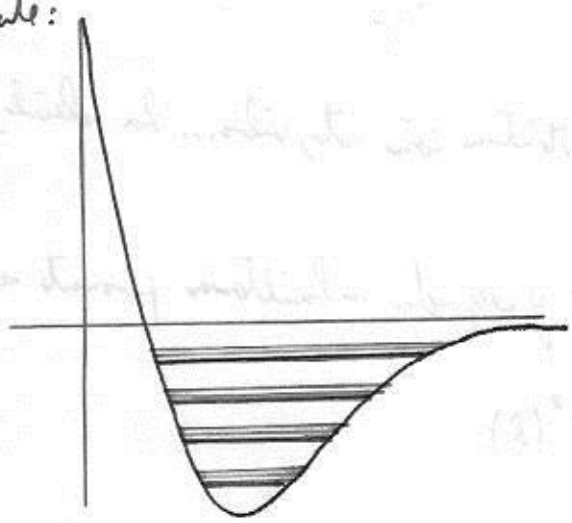
$$\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + E^{e}(R) = \frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} + E^{e}(R_0) + \frac{1}{2}K(R-R_0)^2$$

(solo tenemos 1º orden por ser R_0 un mínimo)

$$\Downarrow$$

$$E_\nu^{vib} = \frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} + E^{e}(R_0) + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{K}{M/2}}\right)$$

gráficamente:



donde las diferencias entre niveles vibracionales (infrarrojo) son mucho mayores que entre rotacionales (microondas)

INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE BANDAS

(modelo de Tight Binding ⊖ Elec. fuerte)

· Consideramos una cadena de N átomos iguales separados por una distancia a. Necesitamos resolver:

$$\sum_{j=1}^{N} (H_{ij} - S_{ij}E)\, C_j = 0$$

donde he puesto un orbital por átomo

· Si despreciamos el solapamiento ($S_{ij} = \delta_{ij}$) tengo una ecuación de autovalores. Es más, consideramos $H_{ij} \neq 0$ sólo para primeros vecinos ($j = i \pm 1$) y utilizamos C.C. periódicas (para introducir una simetría que simplifique el problema pues no interesa la propiedad interna del sólido)

· Es decir, es como si el cristal continuara periódicamente. (de un cierto número de átomos, elijo N)

· Estas C.C. se llaman de Born - Von Karman.

· La idea es que las moléculas 1 y N no tienen nada de especial, tiene también vecinos.

· Denotamos : · $H_{ii} = \alpha$

· $H_{i,i+1} = H_{i-1,i} = \beta \ (< 0)$

hay por tanto que diagonalizar:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \cdots \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \cdots \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

una matriz N×N (pues hay N átomos, y consideramos un orbital por átomo)

· Una vez diagonalizo,

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i(x_i)$$

con $\varphi_i(x_i) = \varphi(x - i a)$; con a la distancia interatómica

INCISO MATEMÁTICO: DIAGONALIZACIÓN DE UNA MATRIZ TRIDIAGONAL

· Hay que resolver:

$$\lambda v_p = \beta v_{p-1} + \alpha v_p + \beta v_{p+1} \quad \forall p$$

$$\Updownarrow$$

$$\left(\frac{\lambda - \alpha}{\beta}\right) v_p = v_{p-1} + v_{p+1}$$

La solución a esto es $v_p = e^{ip\phi}$. Voy a hallar ϕ:

$$e^{i(p-1)\phi} + e^{i(p+1)\phi} = \cancel{e^{ip\phi}} \cdot 2\cos\phi = \frac{\lambda - \alpha}{\beta} \cancel{e^{ip\phi}}$$

$$\lambda = \alpha + 2\beta\cos\phi$$

Así, para cada autovalor λ, tengo un valor de ϕ y un autovector de componente p-ésima $e^{ip\phi}$.

· Por tanto, $\psi = \sum_{p=1}^{N} v_p \varphi(x-pa) = \sum_{p=1}^{N} e^{ip\phi} \varphi(x-pa)$

$$E = \alpha + 2\beta \cos\phi$$

· Sin pérdida de generalidad, $\phi \equiv ka$ ($[k] = L^{-1}$)

$$\Downarrow$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$$\psi_k = \sum_p e^{ipka} \varphi(x-pa)$$

· El problema es: debería tener N energías y N estados cuánticos; pero k puede a priori valer cualquier cosa!!

· k se fija a partir de las C.C. periódicas:

$$\psi_k(x+Na) = \psi_k(x)$$

$$\psi_k(x+Na) = \sum_{p'} e^{ip'ka} \varphi(x+Na-p'a) =$$

$$= e^{iNka} \sum_{p'} e^{i(p'-N)ka} \varphi(x-(p'-N)a)$$

$$\psi_k(x+Na) = e^{iNka} \psi_k(x) \Leftrightarrow e^{iNka} = 1 \Leftrightarrow kNa = 2m\pi$$

$$\downarrow$$

$$e^{iNka} \sum_p e^{ipka} \varphi(x-pa)$$

$$\Downarrow$$

$$k = \frac{m}{N} \frac{2\pi}{a}$$

(con N grande, k casi continua)

· Aunque a priori puede parecer que como $m \in \mathbb{Z}$ tiene infinitos valores de k, la periodicidad en k de las funciones E_k y ψ_k hace que $\psi_{k+N} = \psi_k$; $E_{k+N} = E_k$.

· Normalmente se suele imponer:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

· Resumiendo:

$$\boxed{\begin{aligned} k_n &= \frac{n}{N}\frac{2\pi}{a} \; ; n \in \mathbb{Z} . \text{ Se suele tomar } -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \\ E_n &= \alpha + 2\beta \cos k_n a \\ \psi_n &= \sum_{p=1}^{N} e^{i p k_n a} \varphi(x - pa) \end{aligned}}$$

$\beta \neq 0 \Leftrightarrow V_{ij} \neq 0$ a los que como de valor

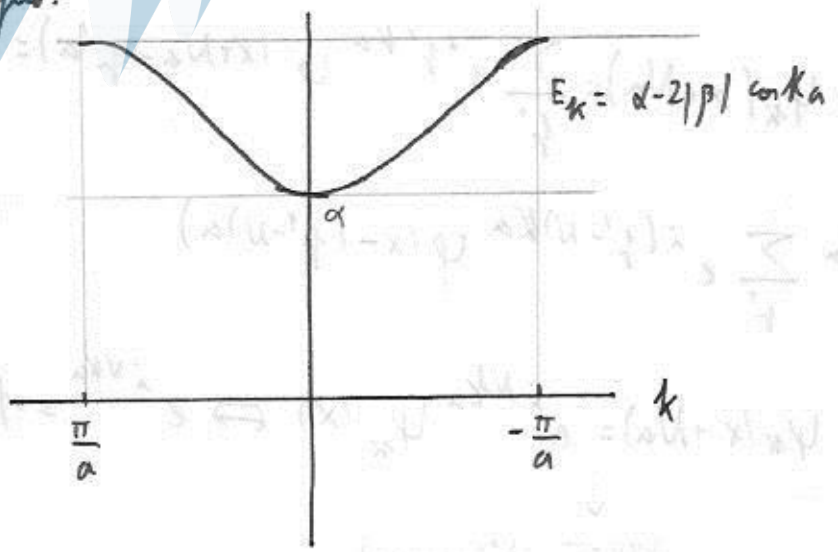
(hay periodicidad en k)

· Alguna definición:

· A los puntos $m \cdot \frac{2\pi}{a}$ con $m \in \mathbb{Z}$ se les denomina red recíproca

· Al intervalo $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ se le llama primera zona de Brillouin

· Vamos a ver algún gráfico:



Como k es prácticamente continuo, aquí tengo prácticamente una banda de energía.

· La banda se denota por el orbital que cada átomo aporta.

· P. ej., si cada átomo aporta un e^- y un orbital tipo s, la banda estará a la mitad (banda de conducción). Si aporta 2, estará llena (banda de valencia)

(si el gap entre las bandas s y p es pequeño, tengo un semiconductor)

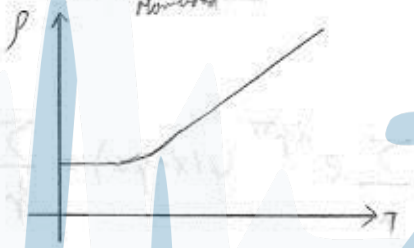
· La región entre bandas es una región prohibida: no hay e^- con esas energías.

· Vamos a analizar la conducción:

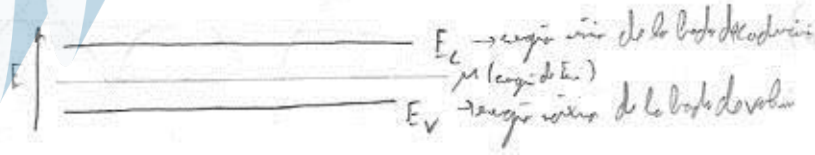
$$\vec{J} = Nq\vec{v}$$

se puede modelizar $\vec{v} = \mu \vec{E}$ (μ: movilidad) $\Rightarrow \vec{J} = (Nq\mu)\vec{E}$ ($\sigma = \frac{1}{\rho}$)

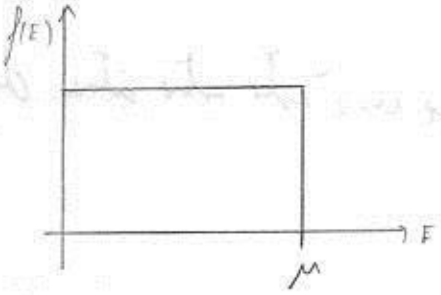
· En conductores

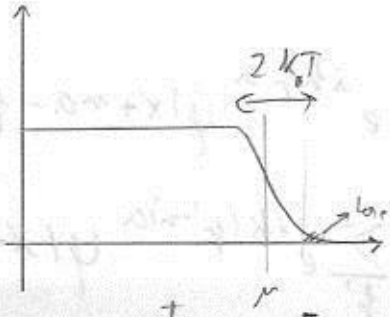


· En semiconductores, tenemos:



para fermiones:





normalmente $2k_BT \sim E_{gap}$ para semiconductores

→ los e^- de la cola están en el nivel de conducción!!!

$$f_e \simeq C_e\, e^{-\frac{E_c-\mu}{k_BT}} \; ; \; f_h \simeq C_h\, e^{-\frac{\mu-E_v}{k_BT}} \quad \left(n_e \propto e^{\frac{\mu-E_c}{kT}} \;\; n_h \propto e^{-\frac{E_v-\mu}{kT}} \right)$$

así, la densidad de portadores se define por:

$$N = \sqrt{n_c n_v} = C e^{-\frac{\Delta E}{2k_B T}}$$

(385 KJ/mol (las C y C depende de T y ΔE))

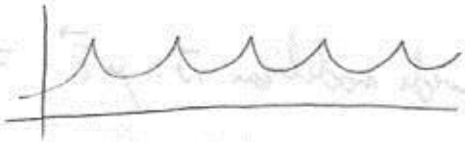
$$\rho = \frac{1}{Nq\mu}$$, que baja al aumentar T por aumentar N

$$\Downarrow$$

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

. Volvamos al estado cuántico:

. Para $k=0$, $\psi_{k=0}(x) = \sum_p \varphi(x-pa)$

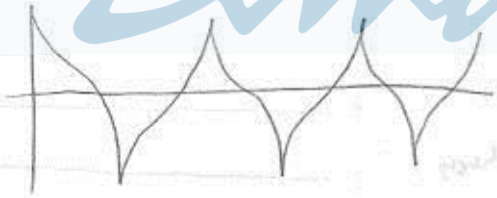


(el orbital deslocalizado)

(energía mínima de la banda)

. Para $k = \pi/a$ (el extremo), $\psi_{k=\pi/a}(x) = \sum_p e^{ip\pi} \varphi(x-pa) = \sum_p (-1)^p \varphi(x-pa)$

(energía máxima de la banda)



(el orbital antilocalizado)

al aumentar k, la probabilidad de que un e^- esté entre átomos disminuye, apantallamiento, y la situación es menos estable.

. Vamos a hacer una traslación de red:

$$\psi_k(x+na) = \sum_{p'} e^{ikp'a} \varphi(x+na-p'a) =$$

$$= e^{ikna} \sum_{p'} e^{ik(p'-n)a} \varphi(x-(p'-n)a)$$

llamo $p'-n \equiv p \Rightarrow \psi_k(x+na) = e^{ikna} \sum_p e^{ikpa} \varphi(x-pa) = e^{ikna} \psi_k(x)$

a cualquier función que cumpla esto se le llama <u>función de Bloch</u> u <u>onda de Bloch</u>:

$$\psi(x+T) = e^{ikT}\,\psi(x) \quad ; \text{ con } T \text{ un periodo de la red}$$

$$\left(\text{en 3D, } \psi(\vec{r}+\vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}}\,\psi(\vec{r})\right)$$

(aquí han aparecido ondas de Bloch para todo por haber impuesto C.C. periódicas)

- Cualquier onda de Bloch se puede poner como:

$$\psi_k(x) = e^{ik_x}\,u_k(x)$$

$\rightarrow$ o $\vec{k}\cdot\vec{T}$

onda plana por una función u_k

Vamos a ver cómo debe ser u_k:

$$u_k(x+na) = e^{-ik(x+na)}\,\psi_k(x+na) =$$

$$= e^{-ikx}\,\underbrace{e^{-ikna}\,\psi_k(x+na)}_{\psi_k(x)} = e^{-ikx}\,\psi_k(x) = u_k(x)$$

<u>u_k es una función con la periodicidad de la red</u>

$\Downarrow$

<u>La densidad de probabilidad tiene la periodicidad de la red</u>