

Hidrogeno atomoaren energi mailen banatzea eremu kubiko batean

Pablo Mínguez

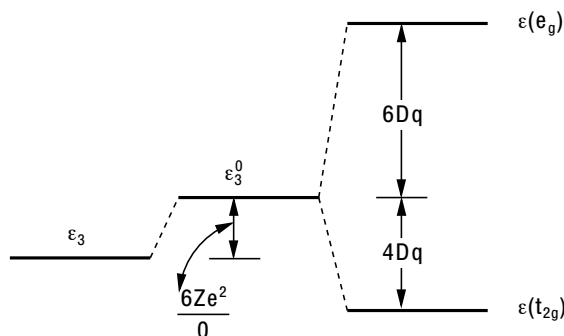
Elektrika eta Elektronika Saila
Euskal Herriko Unibertsitatea/Zientzi Fakultatea
644 P.K., 48080 BILBAO

Laburpena: Atomo baten simetria jaisten denean, haren energi mailen banatzea gertatzen da. Energi maila eta uhin-funtzio berriak kalkulatzeko Schrödinger-en ekuazioa ebatzi behar dugu. Baina ebazpen hau oso zaila izan daiteke, batez ere simetria jaisten den heinean. Taldeen teoriaren bidez energi mailen banatze kualitatibo eta uhin-funtzioen menpekotasun angeluarra oso sinpleki aurki dezakegu.

1. SARRERA

Atomo baten elektroiek, energi maila desberdinak dituzte, atomo hori isolatuta dagoenean edo beste atomo batzuek inguratuta dagoenean. Energi mailen aldaketa hau, atomoak jasaten duen potentzialaren aldaketan datza. Artikulu honetan, hidrogeno atomoaren energi mailek sei karga puntualez inguratzen ditugunean pairatzen duten aldaketa aztertuko dugu.

Hidrogeno atomo baten inguruan sei karga puntual $-Ze$ ($Z > 0$ karga negatiboaren kasuan erabiliko da eta $Z < 0$ karga positiboaren kasuan), kokatzen baditugu (1. irudia), sistemaren simetria kubikoa delarik, hidrogeno atomoaren elektroiak jasaten duen potentziala aldatuko da. Hidrogeno atomoaren nukleoak sortutako eremuari, karga puntualek sortutakoa gehitu behar zaio eta eremu honen eraginez hidrogeno atomoaren elektroien energi mailak banatzen dira. Energi mailen banatzea bi eratan azter daiteke: alde batetik, Schrödinger-en ekuazioa ebatziz eta bestetik, taldeen teoria erabiliz. Azken hau da hemen ikusiko duguna, Schrödinger-en ekuazioaren ebazpenaz iruzkin batzuk egin ondoren. Honela taldeen teoriaren erabilgarritasuna ikusiko dugu, energi mailen banatzea kuantitatiboki kalkulatzekoan. Hala ere, energi maila berrien balioak ezagutu



2. irudia. 3d energi mailaren banatzea.

Bestetik determinantearen matrizearen autobektoreak ere kalkulatu, elektroiaren uhin-funtzioak ($\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\zeta, \varphi_u, \varphi_v$) aurki ditzakegu.

3. TALDEEN TEORIA

Orain ikusiko dugu nola jakin dezakegun zein den energi mailaren banatze kualitatiboa eta uhin-funtzioen menpekotasun angeluarra, sistemaren simetria aztertuz. 1 irudiari beha diezaiozun. x, y , eta z ardatzekiko $2\pi/4, 4\pi/4$, eta $6\pi/4$ angeluko biraketak egiten baditugu, geratzen den sistema eta hasierakoa sistema bera direla ikus dezakegu, karga puntualak identikoak baitira. z ardatzarekiko $2\pi/4, 4\pi/4$, eta $6\pi/4$ angeluko biraketek $C_4(z), C_4^2(z)$, eta $C_4^3(z)$ esango diegu. Horrela, sistema honen simetria aztertuz, hogeita lau simetri eragiketa daudela ikus dezakegu (zentroarekiko inbertsioa inplikatzan duten eragiketak arbuatuko ditugu). Hogeita lau simetri eragiketa hauek talde izateko baldintzak betetzen dituzte [3]. Talde baten elementu kopurua mugatua bada, talde finitua dela esango dugu eta gainera sistemari, simetri eragiketak ezartzen zaizkionean puntu bat edo gehiago higitu gabe geratzen badira, talde puntuala dela esango dugu. Hogeita hamabi talde puntual daude, eta 1 irudiko simetri taldeari O taldea (talde oktaedrikoa) esango diogu. Bi elementu $C(i)$ eta $C(j)$ klase berekoak direla esango dugu, hurrengo baldintza betetzen badute:

$$RC(i)R^{-1} = C(j) \tag{2}$$

zeinean, R O taldearen edozein elementu izan daitekeen. O taldearen hogeita lau simetri eragiketak, bost klasetan bil ditzakegu. Halaber, taldea-

ren elementu batzuek beraien arteko konbinazioen bidez, beste elementu guztiak sor ditzakete. Elementu hauei, elementu sortzaileak esango diegu, eta O taldearen elementu sortzaileak $C_4(z)$ eta $C_4(y)$ izan daitezke. Elementu sortzaileak uhin-funtzioei ezartzen badizkiegu, hau lortzen dugu:

$$\begin{aligned}
 C_4(z)\varphi_\xi &= -\varphi_\eta \\
 C_4(z)\varphi_\eta &= \varphi_\xi \\
 C_4(z)\varphi_\zeta &= -\varphi_\zeta \\
 C_4(z)\varphi_u &= \varphi_u \\
 C_4(z)\varphi_v &= -\varphi_v
 \end{aligned} \tag{3}$$

Hau guztia, matrize eran ipin dezakegu:

$$C_4(z)[\varphi_\xi \varphi_\eta \varphi_\zeta \varphi_u \varphi_v] = [\varphi_\xi \varphi_\eta \varphi_\zeta \varphi_u \varphi_v] \mathbf{D}(C_4(z)), \tag{4}$$

zeinean

$$\mathbf{D}(C_4(z)) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Eta halaber:

$$\begin{aligned}
 C_4(y)\varphi_\xi &= \varphi_\zeta \\
 C_4(y)\varphi_\eta &= -\varphi_\eta \\
 C_4(y)\varphi_\zeta &= -\varphi_\xi \\
 C_4(y)\varphi_u &= -1/2\varphi_u + \sqrt{3}/2\varphi_v \\
 C_4(y)\varphi_v &= \sqrt{3}/2\varphi_u + 1/2\varphi_v.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Berriro matrize eran ipiniz,

$$C_4(y)[\varphi_\xi \varphi_\eta \varphi_\zeta \varphi_u \varphi_v] = [\varphi_\xi \varphi_\eta \varphi_\zeta \varphi_u \varphi_v] \mathbf{D}(C_4(y)), \tag{6}$$

zeinean,

$$\mathbf{D}(C_4(y)) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix}$$

Esango dugu $\mathbf{D}(R)$ matrize-multzoa (R , O taldearen elementua izanik) O taldearen D adierazpena dela. D adierazpenean, φ_ξ , φ_η , φ_ζ , φ_u , eta φ_v adierazpenaren oinarriak dira.

$\mathbf{D}(C_4(z))$ eta $\mathbf{D}(C_4(y))$ matrizeek itxura bereizgarri hau dute:

$$\begin{bmatrix} + & + & + & 0 & 0 \\ + & + & + & 0 & 0 \\ + & + & + & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & + & + \\ 0 & 0 & 0 & + & + \end{bmatrix}$$

zeinean, $+$ elementuek oro har ez duten zero balio. Orokortzen badugu, $\mathbf{D}(R)$ matrizeek R edozein elementurako itxura bera dute. Horrela, D adierazpena bi adierazpenetan bana daiteke:

$$D = D^{(T_2)} + D^{(E)}, \quad (7)$$

φ_ξ , φ_η , eta φ_ζ $D^{(T_2)}$ adierazpenaren oinarriak izanik eta φ_u , eta φ_v $D^{(E)}$ adierazpenak. $D^{(T_2)}$ eta $D^{(E)}$ adierazpenak, O taldearen adierazpen laburtezinak direla esango dugu eta adierazpen laburtezinaren eta klaseen kopurua bera dela, froga daiteke. Horrela, O taldean bost adierazpen laburtezin daude, $D^{(A_2)}$, $D^{(A_2)}$, $D^{(E)}$, $D^{(T_1)}$ eta $D^{(T_2)}$ deritzenak.

Ikusi dugu φ_ξ , φ_η , φ_ζ , eta φ_u , φ_v , $D^{(T_2)}$ eta $D^{(E)}$ adierazpenei dagozkien oinarriak direla. Oro har froga daiteke autoegoera baten uhin-funtzioak taldearen adierazpen laburtezin baten oinarriak izan daitezkeela, talde honen simetri eragiketek sistema aldatu gabe uzten badute. Beste era batean esanda, autoegoera bat adieraz daiteke adierazpen laburtezinez, zeinen oinarriak egoeraren uhin-funtzioak diren [4].

Adierazpen laburtezin ezaugarritzat karakterea hartuko dugu, karakterea matrizeen elementu diagonalen batura izanik. Orduan, O taldearen karaktere-taula horrela geratzen da:

Adierazpen laburtezinak	Karakterek				
	E	C ₄	C ₄ ²	C ₃	C ₂
A ₁	1	1	1	1	1
A ₂	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
T ₁	3	1	-1	0	-1
T ₂	3	-1	-1	0	1

zeinean, E, C₄, C₄², C₃, eta C₂ O taldearen bost klaseak diren.

Orain eztabaidatuko dugu nola jakin dezakegun zein den energi maila baten banatzea, sistemaren simetria txikiagoa denean, karaktere-taula hau erabiliz [5]. Demagun hidrogeno atomoa isolatuta dagoela. Orduan, nukleotik igarotzen den edozein ardatzarekiko edozein angeluko biraketa egiten badugu, sistema aldatzen ez dela ikusiko dugu. Sistema honen simetri taldeari, biraketa jarraituen taldea esango diogu. Talde honetan elementuen kopurua, eta baita klaseen kopurua ere infinitoa da. Lehen ikusitakoaren arabera, hidrogenoaren uhin-funtzioak 3d egoeran, $\varphi_{3dm}(\mathbf{r}) = R_{3d}(r)Y_{dm}(\theta, \varphi)$ ($m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) biraketa jarraituen taldearen, 5 bider degeneratua den $D^{(d)}$ adierazpen laburtezinaren oinarriak izan behar dira. α angeluko biraketaren matrize-adierazpena $\mathbf{D}^{(d)}(\alpha)$ horrela gelditzen da:

$$\mathbf{D}^{(d)}(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{-2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{2i\alpha} \end{bmatrix}$$

eta adierazpen honen karakterea,

$$\chi^{(d)}(\alpha) = \sin(5\alpha/2)/\sin(\alpha/2). \tag{8}$$

Hidrogeno atomoa, simetria kubikoa duen sisteman kokatua denean, edozein angeluko biraketak ez du aldatu gabe mantentzen, sistemak soilik O taldearen elementuak aplikatzean aldatu gabe dirau, eta O taldea biraketa jarraituen taldearen azpitaldea dela esaten dugu. O taldearekin lan egiten badugu, $D^{(d)}$ adierazpena laburgarria da, hau da, O taldearen adierazpen laburtezinen batura bezala ipin daiteke, eta kalkulu matematiko erraz batzuen ondoren, hau aurkitzen dugu:

$$D^{(d)} = D^{(E)} + D^{(T_2)}. \quad (9)$$

Sistemaren egoerak, simetri taldearen adierazpen laburtezinez adierazita daudela kontuan hartzen badugu, orduan azken adierazpenaren arabera hidrogeno atomoaren 3d energi maila sistema kubikoan bitan banatzen da: bata, bi bider degeneratua eta bestea, hiru bider degeneratua. Ikus dezakegunez, taldeen teoria erabiliz aurkitutako banatzea eta Schrödinger-en ekuazioaren ebazpenaz aurkitutakoa bat bera dira. Dena dela, simetria aurkitutako banatzea kualitatiboa da, hau da, ezin jakin dezakegu banatzearen magnitudea. Lehen ikusi dugun bezala, uhin-funtzioak errepresentazio laburtezinen oinarriak izan behar dira eta honetan oinarrituz uhin-funtzioen menpekotasun angeluarra aurki dezakegu. Oinarri hauek aurkitzeko, O taldearen elementu sortzaileak 3d energi mailaren uhin-funtzioei aplikatzen dizkiegu eta nola aldatzen diren ikusten dugu. Hau kontuan hartuz eta oinarri elementu sortzaileen matrizeak aplikatzean era berean aldatu behar direla jakinda, uhin-funtzioen menpekotasun angeluarra aurkitzen dugu.

4. ONDORIOAK

Artikulu honetan hidrogeno atomoaren energi mailen banatzea eremu kubiko batean aztertu dugu. Ikusi dugun bezala, inguruneko simetria jaisuten denean hidrogeno atomoak dituen energi mailak (edo baita beste atomo batenak ere, nahiz eta zailagoa izan), kualitatiboki ezagutzeko ez da beharrezkoa Schrödinger-en ekuazioa ebaztea; izan ere, askoz laburragoa den taldeen teoriaren bidez emaitza hori lor dezakegu (nahiz eta banatzea kuantitatiboki lortzeko Schrödinger-en ekuazioa ebatzi behar). Gainera taldeen teoriak uhin-funtzioen menpekotasun angeluarra ere lor dezakegu.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] BALLHAUSEN, C.J. 1962. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill. New York.
- [2] HENDERSON, B. eta IMBUSCH, G.F. 1989. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Oxford.

- [3] WIGNER, E.P. 1959. *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press. New York.
- [4] HAMERMESH, M. 1962. *Group Theory and Its Application to Physical Problems*. Addison-Wesley. Massachusets.
- [5] SUGANO, S., TANABE, Y. eta KAMIMURA, H. 1970. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press. New York eta London.