

E F E C T O S
V I R T U A L E S
E N E L C E N T R O
Y O T R A S
I N T E R A C C I O N E S

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA

RICARDO ANTONIO RODRIGUEZ MIJANGOS

FACULTAD DE CIENCIAS.
UNAM.

1 9 8 6



(1-72)



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Al Dr. Carlos Ruiz Mejía mi agradecimiento y reconoci-
miento por su fundamental apoyo al desarrollo del
Proyecto: Propiedades Ópticas y Eléctricas de Defectos
en Sólidos (POEDMA), del cual esta Tesis forma parte.

A mis papás

A mi esposa Ani,

sin cuya ayuda

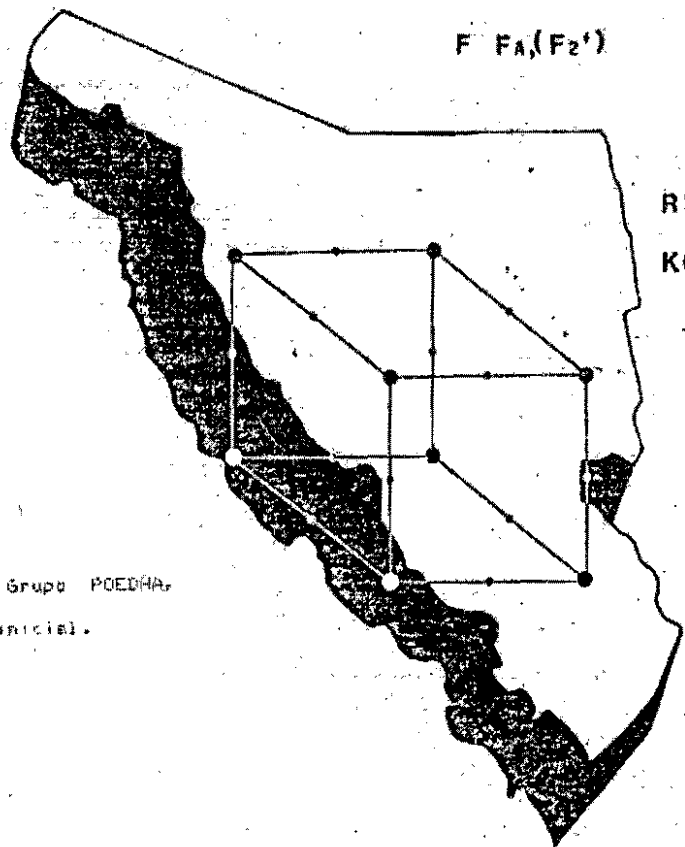
este trabajo,

no hubiera sido

posible.

A Tania y Jessica

A mi hermano.



F FA, (Fz')

RbCl:Ti

KCl:Ti

Al Grupo POEDHA,
al inicial.

Agradezco al Ing. Manuel Rivera Z., Rector de la Universidad de Sonora (Uni-Son), al Dr. Eugenio Cetina V., Director del Centro Coordinador de Investigación y Posgrado (Uni-Son) y al M. en C. Marcelino Barboza F., Coordinador del Centro de Investigación en Física (Uni-Son), las amplias facilidades que me brindaron para desarrollar mis estudios de Posgrado.

A todos aquellos que han colaborado y apoyado de manera desinteresada el desarrollo del Proyecto POEDHA de la Universidad de Sonora



Centro de Investigación
en Física de la UNI-SON.

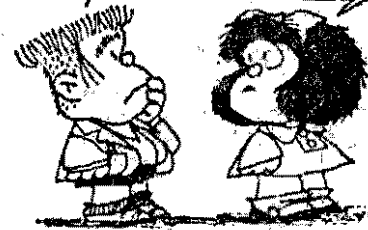
Al Centro F.

A las Coyotas

de Villa de Seris

¿Y QUÉ CORCHOS
SERÁ EL CENTRO F?
¿SE NOS PUSO ESCLE-
RÓTICO, EL AUTOR?

ESOTÉRICO, MANOLITO,
ESOTÉRICO...



I N D I C E :

	PAG.
Introducción.....	1
Capítulo UNO: Teoría del Centro F.....	1
Capítulo DOS: Los Centros F(S) y F(D).....	51
Capítulo TRES: Los Centros F(A), F(H) y F(U).....	77
Capítulo CUATRO: Excitones Perturbados por Impurezas de Tl^+	103
Capítulo CINCO: El Centro F en Cristales Mixtos.....	113
Capítulo SEIS: Defectos de Tipo Molecular.....	139
Conclusiones.....	170
Referencias.....	173

**

I N T R O D U C C I O N

El estudio de las propiedades ópticas de los sólidos, ha sido históricamente, una de las aplicaciones más importantes de la mecánica cuántica. Para tener un conocimiento más profundo de la materia, desde el principio fueron de particular interés, en cristales no-conductores, las propiedades de los estados electrónicos de los defectos, tales como el Centro F. Esto se debió a que la Mecánica Cuántica había encontrado su principal éxito en la interpretación del espectro atómico y molecular y los estados de los defectos en los cristales representaban un paso intermedio útil, entre átomos y sólidos. Más aún, la variedad de colores que presentaba un material cristalino, ya sea natural o sintético, era intrigante y demandaba una explicación. Los primeros estudios fueron realizados por Pohl y su escuela en Gotingen en un monumental trabajo experimental sistemático, alrededor del estudio de los estados electrónicos en cristales iónicos. Con este trabajo resumido en la revisión de Pohl (1937) y Hilsch (1937), se cerró lo que podría denominarse el primer ciclo de trabajo en este campo.

Un renovado interés en el campo fue estimulado una década después debido a su relación con daños por radiación y dosimetría de radiación. Los Centros F y en general los centros de color eran producidos por radiación fuerte, tal como los rayos γ o los rayos X y resultaron ser objeto de intenso estudio. El principal interés estaba en obtener un ma-

yor conocimiento de los estados electrónicos y vibracionales, asociados con el defecto. La relativa simplicidad de algunos de estos defectos, tal como el Centro F, hicieron de este muy útil para el estudio tanto teórico como experimental. Por el lado experimental, podemos citar la temprana aplicación del EPR al estudio del Centro F (Hutchinson, 1949) y algunos años después, el desarrollo del ENDOR. También basado en las características del Centro F (Feher, 1957).

En la parte teórica, el Centro F ha sido indispensable para probar modelos básicos en estado sólido, como son los modelos del semicontinuo y del ion puntual. Actualmente el Centro F y los centros de color en general siguen teniendo interés, aparte de su utilidad en investigación básica, ahora por sus aplicaciones, ya que se han desarrollado sistemas de centros de color, que han sido operados como láseres de infrarrojo. Los centros de color involucrados, están todos relacionados con el Centro F. Estos incluyen al Centro F(A), por ejemplo al Centro F en KCl con un Li o un Na vecino; el Centro F(B), por ejemplo el Centro F en KCl con dos Na vecinos, y el Centro F2+, o sea dos vacancias de anión con un electrón atrapado.

En el libro de Brown (1970) sobre Física de Sólidos se clasifican a los defectos en los sólidos cristalinos en una larga lista que va desde las vibraciones de red hasta la superficie cristalina. Sintetizando podríamos decir que un defecto cristalino involucra una pérdida de simetría en la red perfecta.

El Centro F es un defecto puntual primario que en el estado sólido juega un papel similar al átomo de hidrógeno en la física atómica y del cual actualmente son bien conocidas sus propiedades ópticas, sobre todo en los halogenuros alcalinos cristalinos, ya que está bien establecido, en forma experimental, su espectro óptico de absorción. A muy bajas temperaturas es posible resolver este espectro, el cual consiste en varias bandas de energía conocidas como banda F, banda K, y las de más alta energía las bandas L.

Cuando además del Centro F, existen otro tipo de defectos en su vecindad, podemos observar un cambio en las propiedades ópticas de absorción del centro F, los cambios se pueden observar en el espectro normal del centro F y van desde un desplazamiento en la posición normal de las bandas, hasta la obtención de nuevas bandas. En el primer caso, el efecto más notable es que los picos de las bandas se desplazan de su posición normal, moviéndose en general hacia energías más bajas. En la banda en la que se observa con mayor facilidad estos efectos es en la banda F, la cual se resuelve fácilmente a temperatura ambiente. Está bien establecido que esta banda se debe a una transición desde el estado base de tipo $1s$ a un estado excitado $2p$. Así, un cambio en esta transición implica un corrimiento de los niveles de energía cuando existe una perturbación.

El conocer e interpretar los desplazamientos de banda del centro F, nos puede dar algún conocimiento sobre la naturaleza del defecto que perturba, así como también del mismo Centro F. Un ejemplo de este tipo

de interacción, es el centro F(A), estudio clásico de centro F perturbado y desarrollado experimentalmente en gran parte por Lütj, (Fowler, Cap. 3, 1968). Este defecto consiste en un centro F con una impureza alcalina vecina.

También, colateralmente para ejemplificar un modelo fenomenológico, que eventualmente puede aplicarse al Centro F, se discute la banda de excitón perturbada, que podría asociarse a la banda D detectada en halogenuro alcalino tipo NaCl.

Otro tipo de defectos interactuantes son aquellos que involucran más de un centro F y que dan por resultado nuevas bandas de absorción tal como es el caso del centro F 2^+ , y que consiste en un Centro F con una vacancia aniónica vecina a la cual se asocia. Esto da lugar a un nuevo defecto de tipo molecular que tiene niveles y transiciones propias que dan lugar a nuevas bandas de absorción. Así, este tipo de interacciones no son perturbativas.

Es el objetivo de este trabajo discutir algunas interacciones entre centros F y otros defectos, realizando cálculos teóricos que plantean estructuras del efecto interactuante y del propio centro F, comparándose con resultados experimentales. Así, iniciamos el Capítulo UNO, discutiendo los modelos teóricos clásicos para el centro F, en particular el modelo clásico del semicontinuo de Simpson (1949), que es el más usado en nuestros cálculos. En este capítulo desarrollamos el cálculo

de un nivel excitado tipo 4f, para el Centro F (R. Rodríguez y col. 1984) como posible receptor de una transición asociada a la banda L1 según una conjetura de Kubler y Friauf (1965). Actualmente no existe una teoría aceptable para las bandas L, el cálculo realizado aquí permitirá, de una manera razonable, tener una función de onda para un estado altamente excitado del Centro F, que nos posibilita tener una información sobre algún efecto perturbativo en la banda L1. También en este Capítulo se desarrolla un método aproximado, que se basa en el principio de incertidumbre de Heisenberg (Rodríguez, 1987c), y que permite evaluar en forma bastante aproximada una función de onda para el Centro F de una manera rápida y sencilla, la cual puede ser útil para estimar efectos perturbativos.

En el Capítulo DOS iniciamos el estudio de la interacción de un centro F con otros defectos, discutiendo su interacción con un defecto bidimensional como es la superficie cristalina (R. Rodríguez y col. 1982; Rodríguez, Clark y col. 1983) y con un defecto lineal como lo es una dislocación de borde.

En el Capítulo TRES estudiamos la interacción del centro F con defectos puntuales, tales como el centro F con una impureza catiónica vecina, que da lugar al centro F(A). Se discute en detalle los cálculos realizados para el centro F(H) (R. Rodríguez y col. 1983a), el cual consiste en un centro F en la vecindad de una impureza de halógeno. También se dan resultados para el centro F(U) que es un centro F en la vecindad de un hidrógeno intersticial (R. Rodríguez y col. 1985).

En el Capítulo CUATRO, se discute un método con un modelo fenomenológico, para evaluar una perturbación por impureza, que pueda aplicarse a defectos en que es más complicado obtener una función de onda, tal como un excitón en los halogenuros alcalinos. Así, en este Capítulo, se discute el excitón perturbado por impurezas de Tl⁺, que se piensa puede ser parte de la banda D, (Rodríguez y col. 1986). Estos métodos se pueden aplicar, para una estimación más sencilla a los casos tratados en el Capítulo anterior para el Centro F.

Cuando tenemos un halogenuro alcalino, coloreado con baja concentración de impurezas catiónicas monovalentes podemos tener al Centro F(A), si crece esta concentración podemos tener centros F(B) o F(C) y si la concentración de impurezas continúa creciendo en forma apreciable el carácter mismo del cristal cambia, convirtiéndose en un cristal mixto con características y propiedades propias, que pueden diferir de las originales en los cristales componentes puros. Sin embargo, el centro F prevalece y se encuentra que la banda F se desplaza en forma característica de la concentración volumétrica de los componentes (R. Rodríguez y Ruiz Mejía, 1987a). La discusión de esta situación es el tema del capítulo CINCO.

En el último capítulo se discuten algunas nuevas bandas de absorción óptica a que dan lugar los defectos de tipo molecular que involucran Centros F, tal como el Centro F-U2 (Rodríguez y col. 1984a).

Al final del trabajo en Conclusiones, resumimos algunas consideraciones globales, alrededor de los resultados obtenidos en los temas tratados, incluyéndose las posibilidades futuras de algunos de los centros discutidos en láseres de centros de color.

CAPITULO UNO: TEORIA DEL CENTRO F.

- I. Introducción.
- II. Modelos del Semicontinuo para el Centro F.
- III. Modelos del Ion Puntual para el Centro F.
- IV. Desarrollo del Cálculo de un Estado altamente Excitado del Centro F.
- V. El Uso del Principio de Incertidumbre para Estimar la Función de Onda del Centro F.

1. Introducción.

La principal característica de los centros de color, tal como el Centro F, formado en un cristal halogenuro alcalino que se expone a los rayos X, es su banda de absorción, ésta es la banda F, una banda de fuerte absorción, ancha, de forma Gaussiana, ubicada en la región visible del espectro. Esta banda es fácilmente observable a temperatura ambiente e incluso se puede observar en un cristal coloreado en un laboratorio docente, con equipo de rayos X suaves, (1) como se presenta en la Figura 1.1-1, para un cristal de KBr irradiado 30 minutos a temperatura ambiente, con un equipo de rayos X para docencia Tel-X-Qmeter 30 (Rodríguez y Clark, 1987). Esta banda se corre a mayores energías conforme la temperatura baja, se pueden diseñar modelos sencillos para predecir este comportamiento (Acevas y col. (1981). Para el KBr, a 4°K, la banda F es prácticamente Gaussiana con un pico en 2.06 eV con un ancho medio de 0.16 eV; conforme la temperatura se eleva este ancho se incrementa. Una gran cantidad de información experimental sobre el Centro F aparece en el libro de Markham, (1966).

La forma y el ancho de la banda de absorción están relacionados con las vibraciones de la red. Si estas vibraciones no existieran la absorción se comportaría en forma similar a los sistemas atómicos, observándose líneas de absorción. El predecir teóricamente la forma y ancho de la banda F, requiere el tomar en cuenta apropiadamente el acoplamiento electrón-fonón. A una cierta temperatura, cuando existe una perturbación sobre el Centro F, la banda de absorción se corre a mayor o menor energía según la naturaleza de la perturbación. Otra

característica frecuente de los efectos perturbativos sobre el Centro F, es el desdoblamiento de la banda, tal como se observa en la Figura 1.1-2 para el caso del Centro F(A), el cual es un Centro F perturbado por una impureza catiónica. Esto se debe al desdoblamiento del estado excitado de la transición a que da lugar la banda F, debido a que se rompe la degeneración al tener una perturbación en una dirección privilegiada.

En las primeras décadas de la investigación del Centro F, se pensaba que éste podría consistir en un electrón atrapado en un ion intersticial. Sin embargo, en la actualidad, principalmente debido a evidencia proporcionada por Resonancia Paramagnética electrónica, está bien establecido que consiste en un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo. Así, este centro se forma en sólidos de tipo "iónico" tal como algunos óxidos y halogenuros alcalinos de estructura NaCl y estructura CsCl. Se pueden formar por varios métodos, uno de los más usuales es irradiar al sólido con Rayos X. En los cristales que más se ha estudiado es en los halogenuros alcalinos con estructura NaCl y es en este tipo de cristales, en los cuales realizaremos nuestro estudio.

Los modelos teóricos para el estudio de defectos en los sólidos, se desarrollan principalmente en dos direcciones: modelos del tipo continuo y semicontinuo y modelos del ion puntual. Estos se discutirán en las siguientes secciones, aplicándolos al Centro F. Inherentes a este tipo de modelos está el hecho de que el electrón está atrapado en un pozo de potencial que se genera en la vacancia en que se encuentra. Así el modelo más sencillo para explicar el comportamiento de la energía correspondiente al máximo de la banda F de absorción, es una transición

entre el estado base y el primer estado excitado para un electrón en un pozo de potencial de paredes infinitas. Este modelo trabaja bien para algunos propósitos y aquí lo utilizamos para tener idea del comportamiento de la banda F en cristales de halogenuros alcalinos mixtos. La expresión para la energía de transición que genera la banda F aparece en (5.2-1). La expresión analítica proporcionada en el modelo del pozo del potencial de paredes infinitas tiene cierta similitud con la expresión empírica de Mollwo-Ivey (Fowler, 1968), obtenida con los resultados experimentales de la banda F para distintos halogenuros alcalinos. Esta expresión es:

$$E_F = 17.7 a^{-1.84} \quad (1.1-1)$$

donde la energía correspondiente al máximo de la banda F, E_F está en eV si a , la distancia interiónica está en Angstroms. Nuestro interés va a estar centrado en evaluar el cambio de E_F cuando hay una perturbación sobre el Centro F, por ser la información más representativa proporcionada por la banda F.

Para el estudio del efecto de las perturbaciones entre la banda F y otras bandas del mismo Centro que impliquen transiciones a estados más altos que el primer estado excitado, se requiere contar con funciones de onda apropiadas para estos niveles, por lo que se necesitan modelos más elaborados que el sencillo pozo de potencial. Así, en forma muy general revisaremos distintos tipos de modelos en las secciones II y III, algunos de los cuales se desarrollan a lo largo de la Tesis. En la sección IV desarrollaremos la metodología de los mo-

delos clásicos más representativos del semicontinuo y del ion puntual, realizando el cálculo de un estado excitado tipo 4f, el cual puede dar lugar a la denominada banda L_1 del Centro F. En la última sección de este Capítulo se bosqueja un método que usa el principio de incertidumbre, para estimar de manera rápida una función de onda para el Centro F.

II. MODELOS DEL SEMICONTINUO PARA EL CENTRO F.

Conociendo la naturaleza del Centro F, otro modelo sencillo puede plantearse: por analogía con el átomo de Hidrógeno sumergido en un continuo caracterizado por la constante dieléctrica óptica o de alta frecuencia, ya que el electrón del átomo de Hidrógeno, únicamente es afectado por la polarización de las capas electrónicas de los iones de la red. En este modelo la energía de absorción de la banda F estaría dada por:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3e^2 m^*}{8k_0^2 \hbar^2} \quad (1.2-1)$$

O sea la fórmula usual de Bohr para el átomo de Hidrógeno escalada por la constante dieléctrica óptica k_0 . La banda F estaría dada por la transición del estado base $1s$ al estado excitado $2p$. El potencial periódico de la red se toma en cuenta a través de la aproximación de masa efectiva m^* .

Así, el tratamiento por un modelo del continuo de un centro de color consiste en representar el medio cristalino polarizable por un continuo, el cual puede describirse por una propiedad macroscópica tal como la constante dieléctrica, un tratamiento de este tipo es el mencionado arriba para el átomo de Hidrógeno en el medio dieléctrico. Para este mismo caso la función de onda para el estado base puede escribirse como:

$$\psi = 2(4\pi)^{-1/2} \left(\frac{m^*}{k_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m^* r}{k_0}\right) \quad (1.2-2)$$

un cálculo cuidadoso, con la ayuda de la Ley de Mollwo-Ivey para ajustar el valor de m^*/k_0 , nos permite calcular la cantidad de carga fuera de una esfera de radio a

$$q(a) = \int_a^\infty |\psi|^2 4\pi r^2 dr \quad (1.2-3)$$

donde a es distancia interiónica. En todos los cloruros alcalinos, el valor más grande posible de a es en el RbCl, $q(a) = 0.10$, por lo cual la aproximación del continuo no puede representar adecuadamente la situación dentro de la vacancia, ya que ésta sería válida únicamente si $q(a)$ fuera cercana a la unidad. Así, el modelo falla para dar una visión válida de la situación del Centro F; solamente es útil como una aproximación burda del tipo fenomenológico que nos da alguna luz en situaciones nuevas, tal como se verá al utilizarlo en el caso de los cristales mixtos en el Capítulo III y una información relevante del anterior cálculo es que, debido a que el electrón está confinado en gran parte en la vacancia, el potencial periódico de la red le afecta poco y podemos hacer $m^* = m$.

Un intento más realista es tomar en cuenta explícitamente, la región de la vacancia, como una región vacía y el resto del cristal como un continuo, esto da pie a los modelos del tipo semicontinuo.

Para trabajar apropiadamente con un modelo del semicontinuo es conveniente definir la "región central" de un centro de color como la región del espacio donde la aproximación de masa efectiva, o el método de la constante dieléctrica o ambos dejan de ser válidos. Fuera de

esta región central, la ecuación de Schrödinger puede resolverse haciendo uso de la aproximación del continuo. Por otro lado, dentro de la región, se requiere un tratamiento detallado del potencial y la solución debe cumplir condiciones de continuidad en la frontera.

Un modelo para estudiar esta región es el modelo de la cavidad de Jost (1933), el cual considera un medio infinito, con constante dieléctrica K y con una cavidad esférica de radio R . Supongamos que una unidad de carga positiva se coloca dentro de la cavidad con una distribución esféricamente simétrica y uniforme respecto al origen. Entonces, fuera de la cavidad, la componente radial del vector de desplazamiento eléctrico es:

$$D_r(r) = 1/r^2 \quad (1.2-4)$$

y la componente radial del vector de campo eléctrico es

$$E_r(r) = 1/Kr^2 \quad (1.2-5)$$

Por lo tanto tendremos la componente radial del vector polarización como:

$$P_r(r) = (D_r - E_r) / 4\pi = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right) / r^2 \quad (1.2-6)$$

Lo cual nos permite obtener la densidad de carga superficial sobre la superficie de la cavidad

$$\sigma(R) = -P_r(R) \quad (1.2-7)$$

El potencial de esta carga en cualquier punto dentro de la cavidad es

$$\phi = -\left(1 - 1/K\right)/R \quad (1.2-8)$$

el cual se debe a la polarización del medio causada por la unidad de carga positiva dentro de la cavidad.

Si tenemos un cristal iónico, como un halogenuro alcalino con estructura NaCl y consideramos una vacancia resultante por la remoción de un halógeno, el potencial dentro de la vacancia consiste principalmente de dos términos. Uno se debe a la contribución de los iones (no polarizados). Éste da por resultado el potencial de Madelung, que es α/a en el centro de la vacancia. El otro término, es el de polarización ϕ que se debe a que los iones alrededor de la vacancia se polarizan por la carga positiva de la vacancia. Cuando los iones son fijos y únicamente las capas electrónicas son polarizables $K = K_0$. El problema de evaluar R fue tratado por Mott y Littleton (1938).

A partir de (1.2-5) Mott y Littleton encuentran el campo actuante sobre cada uno de los iones distantes, calculan el momento dipolar producido en cada sitio de ión y suman sus contribuciones al campo actuante sobre cada uno de los iones que rodean la vacancia. También calculan el campo actuante en un ión vecino cercano debido a los otros iones vecinos cercanos, representando cada uno de estos iones por un dipolo indeterminado. Del conocimiento del campo y la polarizabilidad, proceden a calcular el momento dipolar inducido sobre cada uno de los

iones vecinos cercanos. Entonces una suma sobre la contribución de todos los dipolos da el potencial en el centro de la vacancia, el cual se puede hacer igual a (1.2-8) y se puede obtener el valor de R_0 , el cual es para varios halógenos alcalinos, del orden de $R = 0.9a$, con la distancia interiónica.

El primero en intentar un estudio detallado de los niveles de energía del modelo de la vacancia del Centro F fue Tibbs (1939).

En el tratamiento más sencillo, Tibbs trata al cristal como un medio continuo con un agujero esférico de radio R_0 ($R_0 \neq R$ el radio de Mott-Littleton). La energía potencial en el centro del agujero se calcula por el método de Mott-Littleton y se encuentra que consiste de dos términos. El primero es el potencial de Madelung $-M/a$ y el segundo es ϕ dado por (1.2-8) con $R = 0.95a$. La constante K se hace igual a K_0 , la constante dieléctrica óptica, ya que el desplazamiento de los iones vecinos debe ser muy pequeña cuando la mayor parte del electrón está dentro del agujero. Así, en el centro del agujero la energía potencial del electrón es:

$$V_i(0) = -\alpha/a + (1 - 1/k_0)/R \quad (1.2-9)$$

Tibbs supone que la energía potencial permanece en este valor para $r < R_0$, donde R_0 será determinado. A grandes distancias del agujero la energía potencial del electrón debe ser

$$V_0(r) = -1/k_0 r \quad (1.2-10)$$

debido a que los iones muy pesados no pueden seguir el movimiento detallado del electrón. El radio del agujero R_0 es determinado por Tibbs como el punto donde:

$$V_0(R_0) = V_i(0)$$

Para el NaCl, el único cristal considerado por Tibbs, $R_0 = 0.38a$, $V_i(0) = -5.92$ eV y $R = 5.06$ ua.

El resto del cálculo se sigue de la manera usual. Se plantea la ecuación de Schrödinger, se separa en coordenadas esféricas obteniéndose la ecuación radial usual. Se espera que el estado base debe ser un estado S. Así la transición dipolar eléctrica puede ocurrir únicamente a un estado p. La transición del estado $1s$ y $2p$ correspondería al pico de la banda F a bajas temperaturas. La ecuación radial se resuelve analíticamente para $r < R_0$ y las soluciones son funciones Bessel esféricas de orden l , cuyo argumento es $(2E - 2V)^{1/2} r$. La ecuación se integra numéricamente. El eigenvalor E se determina por el requerimiento de que la función de onda y su derivada radial sean continuas en $r = R_0$. Esto lleva para el NaCl a $E_{1s} = -1.87$ eV para la energía de estado base y $E_{2p} = -0.61$ eV para el estado excitado, así la la energía de transición $\Delta E = E_{2p} - E_{1s} = 1.26$ eV, mientras que el valor experimental del pico de la banda F para el NaCl es $E_F = 2.72$ eV. Este desacuerdo con el experi-

mento se debe probablemente al pequeño radio supuesto para el agujero en el potencial. Cuando un anión con radio iónico de 3.1 ua es removido, es poco realista considerar un radio de 2 ua al agujero resultante.

En un cálculo más elaborado Tibbs considera una R_0 mayor y términos adicionales en las expresiones para energía potencial, tales como la afinidad y un potencial debido a la periodicidad electrónica de la red, encontrándose como resultado un mayor acuerdo entre teoría y experimento.

Hay muchas limitaciones en el método de Tibbs, algunas de las cuales han sido superadas posteriormente por otros autores. Sin embargo su método proporciona un buen esquema semicuantitativo de los niveles de energía y funciones de onda. Los tratamientos posteriores involucran mayores refinamientos a la función de energía potencial tal como en el modelo de Simpson (1949), el cual utiliza un método variacional. Todavía recientemente se ha desarrollado un modelo del semicontinuo (Marín y col. 1982), que tiene sus raíces en el modelo de Tibbs y que utiliza funciones de energía potencial como las utilizadas por Simpson (1949) y Khumhanal y Schwartz (1983), ajustando esta energía con la afinidad electrónica. Se encuentran soluciones analíticas de la Ecu. de Schrödinger para el electrón en una caja esférica de potencial, los valores de la energía tienen buen acuerdo con los resultados experimentales al ajustar el radio de la caja, así como la afinidad electrónica con valores físicamente razonables. Al despreciar el efecto

de polarización fuera de la caja, con este modelo únicamente se obtienen dos niveles de energía para el electrón en la caja (ψ_1 y ψ_2) y cuya transición se obtiene la banda F.

Posteriormente al modelo de Tibbs, una innovación importante que utiliza Simpson (1949) en su cálculo de la banda F, es considerar la contribución al potencial de la carga encerrada en la vacancia en detalle; esto implica utilizar la función de onda dentro del término del potencial e implica un método autoconsistente. La carga del electrón atrapado (suponiéndola simétricamente esférica respecto al origen) se mantiene la mayor parte del tiempo en una esfera de radio r . Esta fracción de la carga electrónica es:

$$P(r) = \int_0^r \psi_0(r')^2 4\pi r'^2 dr' \quad (1.2-11)$$

donde $\psi_0(r)$ es la función de onda del electrón atrapado y en general se supondrá que es la función de estado base.

Para calcular en detalle la energía potencial del electrón atrapado en la vacancia de ion negativo se considerará el siguiente proceso: usando al electrón como una carga testigo se mapea el campo eléctrico. Simultáneamente se toma en cuenta el potencial debido a la parte de la polarización que se debe al electrón. Esta polarización tiene considerable inercia y no cambia conforme movemos al electrón instantáneamente para probar el campo. El campo eléctrico radial actuando sobre la carga testigo consistirá en la suma de los siguientes términos: Primero, un

IV. MODELOS DEL ION PUNTUAL PARA EL CENTRO F.

El modelo básico para el tratamiento del Centro F que toma en cuenta el carácter discreto de la red se debe a Gourary y Adrian (G y A), (1957), quienes calculan la función de onda del Centro F y la energía de la banda F. El orbital del Centro F se determina minimizando la funcional:

$$E_F = \frac{\int \psi(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_L(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) d\tau}{\int |\psi(\vec{r})|^2 d\tau} \quad (1.3-1)$$

donde ψ es la función de onda del Centro F y E_F es la energía de amarre del electrón y V_L es la energía potencial del electrón atrapado en el campo de una red de ion puntual:

$$V_L(\vec{r}) = \sum_{x_i, y_i, z_i: -\infty}^{\infty} (-)^{x_i+y_i+z_i} \left[(x-a x_i)^2 + (y-a y_i)^2 + (z-a z_i)^2 \right]^{-1/2} \quad (1.3-2)$$

Este potencial puede desarrollarse respecto al centro de la vacancia en términos de combinaciones lineales de armónicos esféricos. Se utiliza para los cálculos una función s para el estado base y una función p para el estado excitado al cual ocurren las transiciones ópticas. En la notación de Gourary-Adrian, estas funciones tienen la forma:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} R(\pi_1^0, 0, 0/r) \quad (1.3-3)$$

$$\psi_{2p} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} R(\pi_1^0, 1, 0/r) \cos \theta \quad (1.3-4)$$

Las R 's son funciones radiales apropiadas. Entonces, utilizando un método variacional con funciones del tipo anterior, únicamente el término esféricamente simétrico en el desarrollo de V_L , denotado por V_{00} , contribuye con términos distintos de cero, tal que el cálculo se simplifica en gran medida. Una gráfica de V_{00} se aprecia en la Figura 1.4-3 de la siguiente sección. En su cálculo Gourary-Adrian, probaron varios tipos de funciones radiales. Uno de estos son las funciones Hidrogenoides (Tipo I):

$$R(\pi_1^0, 0, 0/r) = 2 \left(\xi/a \right)^{3/2} \exp(-\xi r/a) \quad (1.3-5)$$

$$R(\pi_1^0, 1, 0/r) = (2/\sqrt{3}) \left(\xi/a \right)^{5/2} r \exp(-\xi r/a) \quad (1.3-6)$$

R normalizada y a es la distancia interiónica, para el estado base y el primer estado excitado. Aquí ξ y ξ' son los parámetros variacionales determinados minimizando la energía. Las funciones hidrogenoides se escogen de acuerdo con el esquema convencional de que el potencial de la vacancia de ion negativo es cualitativamente similar al potencial de Coulomb. Dos pares de funciones compuestas (denotadas como Tipo II y III por Gourary y Adrian) también se utilizan después de considerar el comportamiento de V_L . Dentro de la vacancia, las funciones Tipo II y III tienen la forma apropiada para un potencial de caja esférica. Fuera de la vacancia la función Tipo II es una función hidrogenoide, la cual podría aplicarse si el potencial del ion negativo faltante fuera del Tipo Coulombiano. Los resultados para el Centro F, son ra-

zonables con los 3 Tipos de funciones. Para nuestros propósitos de cálculos perturbativos, utilizaremos las funciones de onda de Tipo I.

Una mejora al método del ión puntual fue introducido por Bartram, Stoneham y Gash, BSG (1969), quienes toman en consideración correcciones de tamaño de ión a las energías del Centro F y toman en cuenta el importante hecho físico de que la función de onda del Centro F debe ser ortogonal a las funciones de onda de los electrones que componen las últimas capas de los iones que rodean la vacancia y así cumplir con el principio de exclusión de Pauli. Esta situación se puede evaluar con los métodos del semicontinuo y de Gurnary-Adrian y en general encuentran que sus efectos de traslape son pequeñas, sin embargo físicamente es conveniente considerarlo y el modelo de BSG, lo toma en cuenta de una manera intrínseca, utilizando el método del pseudopotencial (Cohen y Heine, 1961). En este modelo, la construcción de ortogonalidad con los iones vecinos se incluye añadiendo un término extra al Hamiltoniano.

Siguiendo a Bartram y col. (1968), por simplicidad, se supone que todos los iones tienen configuración de capa cerrada y además tenemos al electrón del Centro F y procederemos a estudiar la ecuación para el electrón

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (1.3-7)$$

dónde $\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V$ (1.3-8)

siendo V el potencial para un electrón. Procederemos a distinguir un subconjunto finito de eigenfunciones ψ_c como orbitales de las capas iónicas que se consideran mutuamente ortogonales. Las restantes eigenfunciones ψ_f serán las del Centro F. Se introduce un operador de proyección P para los orbitales de capa iónica

$$P = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (1.3-9)$$

que se puede demostrar que conmuta con H . Consideremos el problema relacionado con eigenvalores

$$(\mathcal{H} + V_R)\phi = \bar{E}\phi \quad (1.3-10)$$

dónde V_R es un potencial definido por

$$V_R = P O P \quad (1.3-11)$$

con O un operador arbitrario. Se sigue de la conmutatividad de H y P y la idempotencia de P ($P^2 = P$) que:

$$(1-P)(\mathcal{H} + V_R - \bar{E})\phi = (\mathcal{H} - \bar{E})(1-P)\phi = 0 \quad (1.3-12)$$

con la consecuencia que

$$\begin{aligned} (1-P)\phi &= \psi_f \\ \bar{E} &= E_f \end{aligned} \quad (1.3-13)$$

Así, un eigenvalor E_f del Centro F de la Ecuación (1.3-7) se puede determinar resolviendo el problema relacionado

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_p) \phi = E_F \phi$$

de (1.3-10), donde V_p es un pseudopotencial definido por

$$V_p = V + V_R$$

y ϕ es una pseudofunción de onda. La eigenfunción ψ_F puede recobrase ortogonalizando ϕ a los orbitales de capa iónica como indica (1.3-13).

Se ha justificado el potencial de ion puntual como potencial que aproxima un pseudopotencial tipo:

$$V_p = V + P(V_{PI} - V) \quad (1.3-14)$$

donde V_{PI} es el potencial de ion puntual. Sin embargo el pseudopotencial no es único, y una especificación más apropiada debe usarse con una función variacional suave y el pseudopotencial más apropiado será el que de la pseudofunción de onda más suave. Entonces, la diferencia entre el óptimo pseudopotencial y el potencial de ion puntual puede reconocerse como una corrección de tamaño de ion.

Cohen y Heine (1961) han derivado el pseudopotencial óptimo del criterio que minimiza el valor esperado de la energía cinética, lo cual es equivalente a maximizar el valor esperado del pseudopotencial

$$\delta \hat{V} = 0$$

$$\hat{V} = \frac{\langle \psi | V_p | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.3-15)$$

el óptimo pseudopotencial que satisface (1.3-15) es:

$$V_p = V + P(\hat{V} - V) \quad (1.3-16)$$

es conveniente separar el potencial de ion puntual, en esta ecuación y reescribirlo en la forma

$$V_p = V_{PI} + (V - V_{PI}) + P(\hat{V} - V) \quad (1.3-17)$$

y los últimos dos términos constituyen la corrección de tamaño de ion al Hamiltoniano.

Bartram y col. (1968) realizan una primera aproximación, suponer válido el modelo de amarre fuerte para los estados en las nubes electrónicas de los iones y despreciar el traslape entre orbitales. Sobre distintos centros. Entonces el operador de proyección puede expresarse como:

$$P = \sum_Y P_Y \quad (1.3-18)$$

donde P_Y proyecta sobre los orbitales de nube electrónica del ion Y . En esta aproximación V y V_{PI} pueden expresarse en forma similar, como una suma de contribuciones de los átomos individuales

$$V = \sum_Y V_Y \quad (1.3-19)$$

$$V_{PI} = \sum_Y V_{PIY} \quad (1.3-20)$$

y V_p resulta

$$V_p = V_{PI} + \sum_Y (1 - P_Y)(V_Y - V_{PIY}) - P_Y V_{PIY} + P_Y (\hat{V} - V) \quad (1.3-21)$$

donde

$$U_Y = \sum_{Y' \neq Y} V_{Y'} \approx \sum_{Y' \neq Y} V_{PIY} \quad (1.3-22)$$

Las funciones de cada uno de los términos en la suma sobre cada uno de los iones Y están bien localizados así que se puede escribir:

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \langle \Psi | V_{PI} | \Psi \rangle + \sum_Y C_Y |\Psi(r_Y)|^2 \quad (1.3-23)$$

$$C_Y = A_Y + (\bar{V} - U_Y) B_Y \quad (1.3-24)$$

$$A_Y = \int (1 - P_Y) (V_Y - V_{PIY}) d\tau - \int P_Y V_{PIY} d\tau \quad (1.3-25)$$

$$B_Y = \int P_Y d\tau \quad (1.3-26)$$

Así, tendremos el potencial efectivo:

$$V_p^e = V_{PI} + \sum_Y C_Y f(r - r_Y) \quad (1.3-27)$$

Los coeficientes C_Y incorporan los efectos de tamaño de ion A_Y y B_Y son característicos únicamente de los iones, pero U_Y depende de la estructura del cristal, mientras que V debe determinarse autoconsistentemente para cada estado.

Del pseudopotencial V_p (1.3-21) se puede observar que conforme el

conjunto de orbitales en los iones se aproxima a un conjunto completo dentro del ión, el operador P_Y se aproxima a una función f por el teorema de la cerradura. Así,

$$P_Y \approx f(r - r_Y) \quad r < r_{ionY} \quad (1.3-28)$$

$$\approx 0 \quad r > r_{ionY} \quad (1.3-29)$$

donde r_{ion} es el radio iónico.

Los coeficientes A_Y y B_Y definidos por (1.3-25) y (1.3-26) son propiedades de los iones individuales. Bartram y col. (1968) los han calculado para una gran cantidad de iones con configuración de capa cerrada, que incluyen a todos los iones que componen a los halógenos alcalinos.

Para evaluar los niveles de energía que componen la banda F , Bartram y col. (1968) utilizan funciones de Gourary-Adrian. Con estas funciones únicamente la parte simétricamente esférica del potencial del ion puntual contribuye a la energía y esto puede expresarse simplemente como:

$$V_{PI}(r) = -\frac{2\alpha_M}{a} + 2 \sum_S n_S Q_S \left(\frac{1}{r_S} - \frac{1}{r} \right) \quad r_S < r \quad (1.3-29)$$

donde α_M es la constante de Madelung y n_S es el número de iones de carga Q sobre una capa esférica de radio r_S .

Para hacer cálculos de los efectos perturbativos en el Centro F, el método DSG resulta simple, ya que todos los detalles relevantes de los orbitales de los iones que rodean al Centro F están incorporados en los coeficientes de pseudopotencial A_V y B_V que se pueden tomar de los valores tabulados (Bartram y col. 1968).

Este método se utiliza para obtener los niveles de energía en el Centro F(H) y los resultados obtenidos se encuentran equivalentes a los alcanzados por el método de Simpson del semicontinuo, como se verá en el Capítulo 3. Una posible debilidad del método estriba en que Bartram y col. (1968) utilizan un factor multiplicativo equivalente a 0.53, para ajustar A_V a los valores experimentales de energía del Centro F, el cual aparentemente no tiene significado físico. Otros autores (Weber y col. 1969), no necesitan este factor en sus cálculos para el Centro F(A), lo utilizan con $\alpha = 1$, lo cual es un poco arbitrario.

Sin embargo, su aplicación es más general ya que se puede aplicar a otros materiales distintos a los halogenuros alcalinos tipo NaCl.

IV. DESARROLLO DEL CALCULO DE UN ESTADO ALTAMENTE EXCITADO DEL CENTRO F
En esta parte del estudio revisaremos algunos aspectos de las propiedades de absorción ópticas del centro F y daremos algunos criterios para estudiar las propiedades ópticas, calculando la transición $1s \rightarrow 4f$, la cual de acuerdo con Kubler & Friauf (1955), puede ser la responsable de originar la banda L1.

Los primeros estudios sistemáticos de las propiedades ópticas y electrónicas del centro F en halogenuros alcalinos fueron hechos en la década de los treinta en Gotingen bajo la dirección de R.W. Pohl (1937). Como un resultado, se desarrollaron nuevos conceptos, tales como los que están relacionados con la fotoconductividad, que fueron importantes para el desarrollo de las tecnologías en semiconductores.

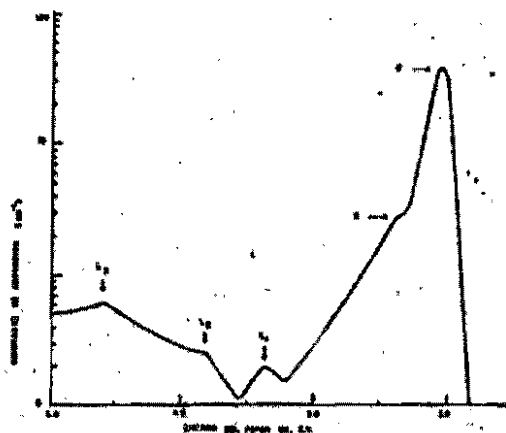
Los halogenuros alcalinos, como bien se conoce son normalmente transparentes y pueden ser coloreados después de haber sido expuestos a los rayos X. El espectro de absorción (Figura 1.4-1) de los halogenuros alcalinos coloreados han sido estudiados por más de cuarenta años. (Pohl 1937, Kleinschred 1936). Así se ha obtenido una gran cantidad de información acerca del espectro de absorción del centro F.

En esta parte, resumimos los modelos del ion puntual y semicontinuo de Simpson para calcular la transición $1s \rightarrow 4f$.

Estamos interesados principalmente en la región de alta energía, donde la banda K y los picos de las bandas L existen. En lo que sigue

presentaremos algunas propiedades de las bandas L.

FIGURA 1.4-1.



Espectro de Absorción del KBr en $T = 7.5^{\circ}\text{K}$; $N_F = 4.7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, es la densidad de Centros F.

1. El coeficiente de absorción correspondiente al máximo pico de absorción de todos los halogenuros alcalinos muestra que la banda F es proporcional a la banda K y las bandas L con una constante proporcionalidad prácticamente independiente de la concentración de los Centros F. (Lüty, 1960).

$$\alpha(F) / \alpha(K + L) = \text{cte. indep. de } N$$

con $l = 1, 2, 3$; $N = \text{número de centros F por cm}^3$.

2. Mediciones de fotoconductividad en algunos halogenuros alcalinos

indican que, mientras la banda F y el lado bajo de energía de la banda K no contribuyen a la fotoconductividad, el extremo de alta energía de las bandas K y L, lo hacen, con una eficiencia cuántica de $n = 1$ (n es el número de electrones de conducción por fotón absorbido). A bajas temperaturas las bandas L son independientes de la temperatura aún abajo de las temperaturas del Helio líquido, al menos para el KCl. (Nakasawa y col, 1967).

3. El espectro de absorción de los halogenuros alcalinos coloreados ha sido estudiado por diferentes métodos. (Klick y col, 1963) y el espectro de absorción para los complejos de centros F son siempre diferentes al espectro de absorción de un solo Centro F y las bandas F y L mantienen la misma correlación. (Chiarotti y col, 1966).
4. El espectro de absorción obtenido modulando la población del estado base del centro F en KCl, por bombeo óptico. (Chiarotti y col, 1966), muestra que las bandas F, K y L presentan la misma modulación.
5. Las posiciones de los picos de las bandas F y L, dependen sobre el parámetro de la red a , ambas siguen la relación empírica Mollwo-Ivey para la banda F.

$$\nu^2 \propto a^3$$
 constante.
 donde ν es la frecuencia correspondiente al máximo punto de la banda y n es una constante. (Ivey, 1947).
6. Aparentemente no hay relación entre la banda L y la pureza del cristal. (Fieschi y col, 1966).

IV.1 EL ORIGEN DE LAS BANDAS LI.

Los resultados mostrados anteriormente, dan una idea del origen de las bandas L, sin embargo, estos resultados no dicen mucho acerca de la naturaleza de los estados excitados y de las transiciones responsables de la existencia de las bandas L. Esto abre nuevas cuestiones acerca de problemas fundamentales en la física del estado sólido de los centros de color.

De lo apuntado, en la sección anterior podemos hacer las siguientes consideraciones:

- i) De 1. podemos decir que las bandas K y L están asociadas con el centro F. Esto es así, porque los experimentos han sido hechos, con muestras de alta pureza en los cuales los efectos de absorción debido a complejos agregados a los centros F, han sido eliminados. Además, los hechos en 3, 5 y 6 indican que las bandas de absorción K y L se deben únicamente a transiciones de centro F y no a agregados de centros F o impurezas.
- ii) Los resultados 4 dan evidencia experimental de que para KCl las bandas K y L se originan desde el estado base ($1s$) del centro F, o sea la misma fuente de la banda F.
- iii) Los resultados de 2 implican, que las transiciones Li y parte de la banda K correspondan a energías en la banda de conducción. Una gran cantidad de investigación teórica ha sido hecha, estimulada por la existencia de estados localizados en la banda de conducción. (Pauber y col. 1970).

Podemos concluir de lo anteriormente dicho que la banda F se debe a una transición $1s \rightarrow 2p$ de un electrón atrapado; y que la banda K corresponde a una transición del tipo $1s \rightarrow 2p$, esto de acuerdo con las ideas de Mott y Gurney, (1964), esto también según Luty, en el sentido de que las bandas L se deben a estados excitados del centro F.

Basados sobre cálculos perturbativos de funciones de onda del centro F, y usando teorías del pseudopotencial y de Hartree-Fock, Kubler y Friauf (1965), sugieren la posibilidad de la banda Li esta relacionada a la transición $1s (\Gamma_1^6) \rightarrow 4f (\Gamma_4^0)$ del electrón del centro F, donde Γ_1 y Γ_4 son las formas reducidas de armónicos esféricos de grupo cúbico completo, donde los superíndices e y o corresponden a las paridades par e impar respectivamente. Sus cálculos predicen un valor de energía cercano al fondo de la banda de conducción, para la energía del estado 4f.

IV.2 CALCULO DE LOS NIVELES DE ENERGIA DEL CENTRO F.

Para investigar la conjetura de Kubler y Friauf, calcularemos la energía de transición $1s \rightarrow 4f$ del centro F usando los modelos de semicontinuo e ión puntual de Simpson (1949) y Gourary y Adrian (1957) respectivamente. Una evaluación de la utilidad de estos métodos se realiza después.

a) El Modelo del Semicontinuo.

En el modelo de semicontinuo el Centro F será representado por una cavidad esférica de radio R sumergida en un medio polarizable continuo caracterizado por una constante dieléctrica. El efecto producido por una red cristalina de átomos se toma en cuenta a través de la aproximación de masa efectiva que toma correctamente en cuenta los efectos de polarización para los estados excitados (Gourary y col. 1960).

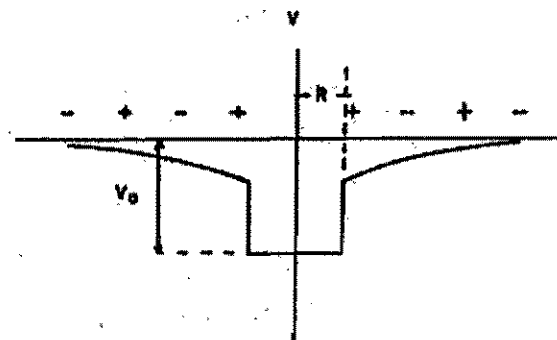
El método de Simpson es un método variacional autoconsistente para el cálculo de las funciones de onda y el potencial. Ha tenido un éxito relativo. También ha sido usado para calcular las transiciones de las bandas F y K, tanto del espectro de absorción como el de emisión, (Simpson 1949, Iadonisi y col. 1967, Fowler 1964) usando diferentes descripciones para el potencial del centro F. Los resultados son sorprendentemente buenos en relación con aquellos obtenidos experimentalmente y han sido usados con mucha frecuencia para diferentes problemas. (R. Rodríguez y col. 1982, 1983, Galindo y Ruiz Mejía, 1974).

En el modelo de Simpson la energía potencial del electrón para $r < R$, incluyendo la contribución de Madelung α_m y la energía de polarización, se escribe como sigue: (en a.u.)

$$V_0 = -\frac{\alpha_m}{a} + \frac{1}{R} \left[1 - \frac{1}{K_0} \right] \quad (1.4-1)$$

donde a es la constante de red, R el radio de la vacancia y K_0 es la constante dieléctrica de alta frecuencia, esto se debe al hecho de que estamos considerando transiciones ópticas en la cual los iones alrededor del Centro F son estacionarios.

FIGURA 1.4-2.



El potencial como función de r, según el modelo de Simpson (1949).

Para $r > R$, el campo actuando sobre el electrón nos da por resultado una energía potencial dada por:

$$V_{II} = \int_{\infty}^r F dr \quad (1.4-2)$$

donde

$$F = \frac{1}{K_0 r^2} [1 - p(r)] + \frac{1}{K_0 r^2} p(r); \quad p(r) = \int_0^r |\psi_{II}|^2 dr$$

es la fracción de la carga electrostática dentro de una vacancia de radio R y ψ_{II} representa la función de onda de electrones del centro F .

Ya que el centro F tiene cierta similitud con el átomo de hidrógeno se usan como funciones variacionales:

$$\psi_{1s} = A e^{-\lambda r} (1 + \lambda r); \quad A = \left(\frac{\lambda^3}{7\pi}\right)^{1/2} \quad (1.4-3)$$

$$\psi_{4f} = R_{43}(r) \Theta_{3 \pm 3} \Phi_{131} \quad (1.4-4)$$

donde ψ_{1s} es la función de onda de estado base la cual satisface

$$\left[\frac{d\psi}{dr} \right]_{r=0} = 0 \quad (1.4-5)$$

Para la función de onda ψ_{4f} , tenemos que

$$R_{43}(r) = \frac{\lambda^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/2}; \quad \rho = \frac{1}{2} \lambda r$$

$$\Theta_{3 \pm 3}(\theta) = \frac{\sqrt{72}}{8} \sin^3 \theta$$

$$\Phi_{131}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 3i\varphi}$$

(1.4-6)

Usando ψ_{1s} y ψ_{4f} la siguiente integral variacional se resuelve:

$$W_j = \int_0^{\infty} \psi_j^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_j \right] dr + \int_0^R \psi_j^* V_0 \psi_j dr + \int_R^{\infty} \psi_j^* V_{II} \psi_j dr \quad (1.4-7)$$

donde j es el estado $1s$ o $4f$.

Esta expresión se minimiza para el cálculo del parámetro λ haciendo $\lambda = \lambda$ después de haber obtenido la derivada.

La energía obtenida para el estado $1s$ es

$$W_{1s} = \frac{3\lambda^2}{14} + \frac{V_0}{14} \left[G(1,2) + G(1,3) + \frac{1}{7} G(1,4) + 14 \right] + \frac{\lambda^3}{7} \left\{ \frac{1}{K_0 \lambda^2} \left[G(1,1) + G(1,2) + \frac{G(1,3)}{4} \right] + \frac{4}{7} \left[\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K} \right] \left[Q(2,2) + Q(3,2) + \frac{Q(4,2)}{4} + 2\lambda \left[Q(2,3) + Q(3,3) + \frac{Q(4,3)}{4} \right] + \lambda^2 \left[Q(2,4) + Q(3,4) + Q(4,4)/4 \right] \right\} \quad (1.4-8)$$

donde

$$G(l, m) = \int_0^{\infty} r^m e^{-r} dr$$

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

(1.4-9)

La energía para el estado 4f es

$$W_{4f} = \frac{\lambda^2}{32} + V_0 \left[\frac{G(1, 8)}{8!} + 1 \right] + \frac{1}{2 \times 8!} \left[\frac{41K}{8!} Q(8, 8) + \lambda Q(1, 7) / K_0 \right] \quad (1.4-10)$$

donde

$$K = \left[\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K} \right]$$

$$Q(n) = \int_0^{\infty} \frac{G(2, n)}{r^2} dr \quad (1.4-11)$$

b) El Modelo del Ion Puntual.

El modelo del ion puntual considera al cristal como una red de cargas puntuales (iones) con signos alternados. El centro F es visto como un electrón atrapado en la vacancia de un ión negativo. El cálculo de las energías y las funciones de onda del Centro F se realizan usando método variacional (Gourary y col. 1957, Gourary y col. 1960), donde la siguiente funcional es minimizada:

$$E_F^H \equiv \frac{\int \psi_F^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_L(r) \right] \psi_F(r) dr}{\int |\psi_F(r)|^2 dr}$$

(1.4-12)

con

$$\int |\psi_F(r)|^2 dr = 1$$

(1.4-13)

$V_L(r)$ es la energía potencial de un electrón en el campo de una red de iones puntuales y está dada por

$$V_L(r) = \sum_{X_i, Y_i, Z_i, i=-\infty}^{\infty} (-1)^{X_i+Y_i+Z_i} \left[(x-ax_i)^2 + (y-ay_i)^2 + (z-az_i)^2 \right]^{-1/2} \quad (1.4-14)$$

donde X_i, Y_i, Z_i son las coordenadas del i -ésimo ión, la suma es realizada sobre todos los sitios de red excepto la del origen, y a es el parámetro de red.

La energía potencial V_L es desarrollada alrededor del centro de la vacancia en términos de los armónicos cúbicos, (Gourary y col. 1957).

$$Q(\Gamma_i^e, l, m, \theta, \varphi); \quad V_L(r) = V_{00}(r) Q(\Gamma_1^e, 0, 0, \theta, \varphi) + V_{40}(r) Q(\Gamma_1^e, 0, 4, \theta, \varphi) + V_{60}(r) Q(\Gamma_1^e, 0, 6, \theta, \varphi)$$

Las $V_l(r)$ (r's) individuales son determinadas desarrollando cada término en el potencial respecto al centro de la vacancia donde l y l_z son los números cuánticos orbitales. El primer término del lado derecho es simétricamente esférico. Este es el único término en V_l al cual afecta una función de onda simétricamente esférica.

La forma reducida de los armónicos esféricos basados sobre la representación irreducible de un grupo cúbico completo es dado en la Tabla 1.4-I.

TABLA 1.4-I

ORDEN (l)	FORMA REDUCIDA
0	Γ_4^0
1	Γ_4^0
2	$\Gamma_4^0 + \Gamma_4^2$
3	$\Gamma_4^0 + \Gamma_4^2 + \Gamma_4^4$

Forma reducida de los armónicos esféricos.

En el cristal cúbico rígido, transiciones desde estados de simetría Γ_4^e , pueden ir a estados de simetría Γ_4^o , (Kubler, 1965). Observando la Tabla 1.4-I, las transiciones correspondientes son de órdenes de $l = 0, 1$ y $0, 3$. O sea

$$1s(\Gamma_4^e) \rightarrow 2p(\Gamma_4^o)$$

y si existe el estado $4f$, (Kubler y col. 1965), a

$$1s(\Gamma_4^e) \rightarrow 4f(\Gamma_4^o)$$

el primero de los cuales ha sido calculado, (Gaurary y col. 1957) para tres diferentes tipos de funciones de onda prueba para los estados $1s$ y $2p$, de estos únicamente dos tipos serán útiles para describir estados altamente excitados y estos son:

Funciones de Tipo I. Son hidrogenoides. Aquí el potencial de la vacancia de ion negativo se considera como un potencial coulombiano, donde

$$\Psi_j = Q_j R_j ; \quad Q_{1s}(\Gamma_4^e, 0, 0, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$j = 1s \text{ o } 4f ; \quad R_{1s}(\Gamma_4^e, 0, 0, r) = 2 \left[\frac{\xi}{a} \right]^{3/2} e^{-\xi r/a}$$

$$Q_{4f} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \frac{\sqrt{70}}{80} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$$

$$R_{4f} = \frac{2}{3} \frac{(\xi/a)^{3/2}}{\sqrt{35}} (\xi/a)^3 r^3 e^{-\xi r/a}$$

(1.4-16)

donde ξ es un parámetro variacional.

Funciones de Tipo II. Se escogen después de examinar V_{∞} (Fig. 1.4-3). V_{∞} es constante para $r < a$, tal que la solución a la ecuación de onda es la forma $J_n(\frac{\xi r}{a})$. Para $r > a$ la función de onda es aproximada por una función hidrogenoide; esto es, se desprecia la oscilación violenta de

V_{∞} que la desvía desde el comportamiento coulombiano.

Tipo II.

$$R_{1s}(\Gamma^e, 0, 0; r) = A j_0(\xi r/a) e^{-\eta_1 r}, \quad r < a \quad (1.4-17)$$

$$R_{4f}(\Gamma^e, 3, 0; r) = A j_3(\xi r/a) e^{-\eta_4 r/a}, \quad r > a$$

$$R_{1s}(\Gamma^e, 0, 0; r) = A j_0(\xi r/a) e^{-\eta_1 r/a}, \quad r > a$$

$$R_{4f}(\Gamma^e, 0, 0; r) = A j_0(\xi r/a) e^{-\eta_4 r/a}, \quad r > a$$

$$\eta_1 = 1 - \xi \cot \xi$$

$$\eta_4 = 7 - \frac{\xi j_2(\xi)}{j_3(\xi)}$$

A es una constante de normalización y $j_n(x)$ es la función Bessel esférica de orden n y ξ el parámetro variacional. Las funciones para las energías de los estados 1s y 4f están dados para funciones Tipo I y Tipo II, respectivamente.

$$E_{1s}^I = \frac{\xi^2}{2a^2} - \frac{1}{a} \left\{ \alpha_m - e^{-2\xi} \sum_{z,y,x} h_i(-)^{x+y+z+1} (1 + \rho_i \xi) e^{-2\xi} (\rho_i - 1) / \rho_i \right\}$$

$$E_{1s}^{II} = \frac{1}{2a^2} \left\{ \xi^2 - \frac{G(\xi)}{\eta} \left[\eta^2 - 3\eta - \frac{1}{2} + \xi^2 \left[1 - \frac{1}{\eta} + \frac{1}{2} \eta^{-2} \right] \right] \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \alpha_m - \frac{1}{2} \eta^{-3} G(\xi) \sum_i h_i(-)^{x+y+z+1} \frac{e^{-2\eta} (\rho_i - 1)}{\rho_i} \right\} \quad (1.4-18)$$

donde α_m es la constante de Madellung, $\eta = -\xi \cot \xi$

$$[G(\xi)]^{-1} = \left[1 - \frac{1}{2\xi} \operatorname{sen} 2\xi \right] (\operatorname{sen}^2 \xi) + \frac{1}{\eta} \left[1 + \frac{1}{\eta} + \frac{1}{2\eta^2} \right]$$

$$E_{4f}^I = \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{a^2} - \frac{1}{a} \left[\alpha_m - \frac{1}{315} \sum_i h_i(-)^{x+y+z+1} \times \frac{e^{-2\xi \rho_i}}{\rho_i} P(5\rho_i) \right]$$

$$E_{4f}^{II} = \frac{1}{2a^2} \left\{ \xi^2 - 2G(\xi) \left[\frac{\xi^2 + \eta^2}{(2\eta)^9} \sum_{k=0}^8 \frac{8!}{k!} (2\eta)^k - \frac{4}{(2\eta)^2} \sum_{k=0}^7 \frac{\eta!}{k!} (2\eta)^k \right] \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \alpha_m - \frac{G(\xi)}{2} \eta^{-9} \sum_i h_i(-)^{x+y+z+1} \left[\frac{1}{\rho_i} \right] e^{-2\eta} (\rho_i - 1) P(5\rho_i) \right\}; \quad P(5\rho_i) = 315 + \frac{2205}{4} (5\rho_i) + (1.4-19)$$

$$+ \frac{945}{2} (5\rho_i)^2 + \frac{525}{2} (5\rho_i)^3 + 105 (5\rho_i)^4 + \frac{63}{2} (5\rho_i)^5 + 7 (5\rho_i)^6 + (5\rho_i)^7$$

con $\eta = \frac{\int_0^1 J_4(\xi) d\xi}{\int_0^1 J_3(\xi) d\xi}$

$$[G(\xi)]^{-1} = 1 - J_2(\xi) J_4(\xi) [J_3(\xi)]^{-2} + 2(2\eta)^{-9} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{8!}{k!} (2\eta)^k \quad (1.4-20)$$

$$h_i = \left[\frac{3!}{1!1!} \right]^{3-0}; \quad \rho_i = [X_i^2 + Y_i^2 + Z_i^2]^{1/2}$$

IV.3 Resultados.

Los valores de energía y los parámetros variacionales de los estados 1s y 4f por el método de Simpson están dados en la Tabla 1.4-II. Las transiciones de energía óptica: $\Delta E = E_{4f} - E_{1s}$, para aquellos halógenos alcalinos en los cuales la energía de la banda Li ha sido reportado también se muestra.

TABLA 1.4-II.

E_{1s}	λ_{1s}	E_{4f}	λ_{4f}	$\Delta E(\text{teó})$	$\Delta E(\text{exp})$ E_{1s} banda	ν error	
NaCl	-3.137	0.531	-0.123	0.211	3.014	4.0	-24.6
KCl	-2.634	0.471	-0.137	0.221	2.497	3.6	-30.6
RbCl	-2.283	0.451	-0.136	0.231	2.147	3.1	-30.3
RbBr	-2.236	0.441	-0.118	0.211	2.118	2.8	-25.7

Los valores de energía en eV y parámetros variacionales de los estados 1s y 4f por el método de Simpson.

Los valores para ν max por el método de Simpson están relacionados con el parámetro de red, a través de la Ley de Mollwo-Ivey. Para la banda F $E_F = 2.3223 \text{ eV} - 1.7316$ y para la banda Li, $E_{Li} = 5.56 \text{ eV} - 1.928$. La Figura 1.4-4 muestra el ajuste mínimo para las expresiones anteriores.

La Tabla 1.4-III muestra los valores característicos para la energía de los niveles que se supone dan lugar a la transición de la banda Li, obtenida desde los datos teóricos y experimentales; la banda Li es considerada como la energía de transición tipo $1s \rightarrow 4f$, de acuerdo al método del ion puntual.

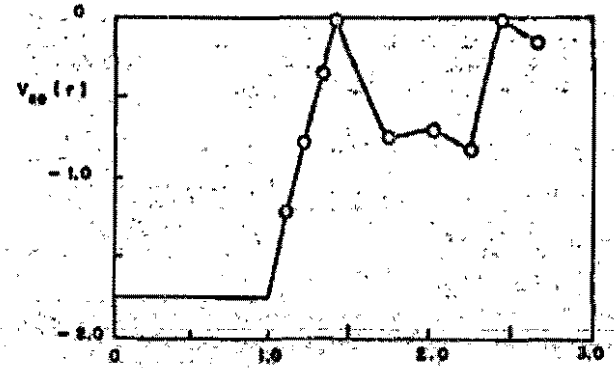
TABLA 1.4-III.

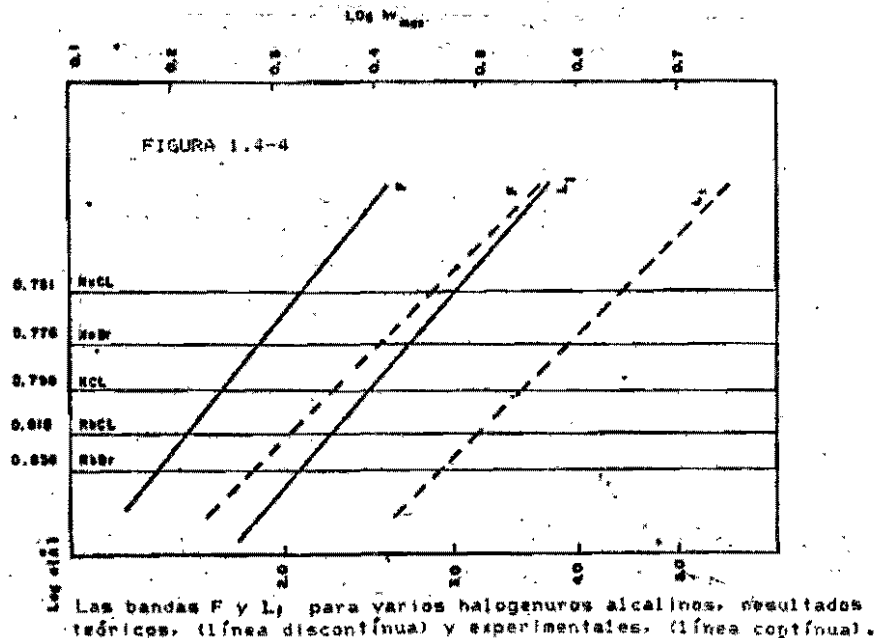
	$T_{\text{teó}}(\text{eV})$ Simpson	$T_{\text{e.A.}}$	$E_{\text{p(e.v.)}}$
E_{1s}	-3.20	-6.0135	---
E_{4f}	-0.123	-0.450	---
E	3.077	5.563	4.0

Posición de la banda Li y datos teóricos con los modelos de Simpson y Gourary y Adrian (G y A) y experimental.

FIGURA 1.4-3

La parte del potencial $V_{40}(r)$, el cual tiene simetría esférica, como función de la distancia.





IV.4 Conclusiones.

Si aceptamos que la banda L es debida a transiciones desde el estado base a estados localizados del Centro F en la banda de conducción, de acuerdo a la evidencia experimental (Luty, 1960), entonces, de acuerdo a esto podemos concluir que el modelo de Simpson no es adecuado para estudiar tales transiciones; porque nos da un número infinito de estados acotados en el extremo superior de la banda prohibida y un continuo de estados de energía libre en la banda de conducción.

Por otro lado, el modelo del ión puntual no incluye la forma correcta del efecto de polarización para el caso de estados altamente excitados, dando en su lugar una sobre estimación de la energía de transición para tales estados.

Así, podemos concluir que es necesario un tratamiento más elaborado, que incluya las características de los estados localizados degenerados (Crandall y col., 1965), un modelo de transferencia, (Klick y col., 1963) estados resonantes en la banda de conducción (Page y Strozier, 1968). Aunque esta última posibilidad es típicamente razonable, recientemente hay un reporte (Edwards, 1969) cuestionando los resultados obtenidos por Page y col. (1968).

V. El Uso del Principio de Incertidumbre para estimar la Función de onda del Centro F. (R. Rodríguez, 1967c).

V.1 Introducción.

El principio de incertidumbre es uno de los principios fundamentales de la Mecánica Cuántica y algunas veces se le ha usado para estimar órdenes de magnitud de la energía de un sistema, tal como el átomo de Hidrógeno, en el cual la energía de estado base se obtiene en forma exacta. Aquí consideraremos una región observada por un microscopio de Heisenberg y así es válida la relación

$$\Delta p \Delta x$$

(1.3-1)

En el caso de partículas atrapadas en regiones, sujetos a potenciales complicados, tal como electrones en los sólidos, para cuya solución es necesario acudir a métodos aproximados, tales como métodos variacionales, parecería que el principio de incertidumbre sería de poca ayuda para hacer alguna estimación razonable de alguna cantidad física. Sin embargo aquí se propone un método en el cual a partir de este princi-

pio, se puede obtener alguna información útil en casos de cierta complicación.

El método propuesto consiste básicamente en plantear una función de onda con parámetro a estimar, en forma análoga a un método variacional. Sin embargo este parámetro sería estimado aquí, usando el principio de incertidumbre. Así si planteamos la función de onda con parámetro α , para una partícula en una región V dependiendo de las coordenadas de posición q_j , tendremos para el estado n la función

$$\psi_n(q_j, \alpha)$$

tendremos para la energía cinética

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n(q_j, \alpha) \nabla_{q_j}^2 \psi_n(q_j, \alpha) d\tau$$

$$= F_n(\alpha)$$

(1.5-2)

con q_j la j -ésima componente de q .

Por otro lado, en la región de acotamiento y basándonos en el principio de incertidumbre $p_j q_j \approx \hbar$ tendremos para la energía cinética

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 \approx \frac{1}{2m} \sum_j \frac{\hbar_j^2}{q_j^2}$$

$$\hbar_j = \hbar$$

(1.5-3)

$\hbar_j = \hbar$ para toda j , tendremos oportunidad de obtener el parámetro, que en lo sucesivo llamaremos parámetro H (parámetro Heisenberg). El mayor éxito del método consistirá en el hecho de hacer una estimación adecuada de la región de acotamiento. Si hay alguna simetría y la región acotada estimada para el estado n es a^3 , usando (1.5-2) tendremos:

$$E_k \approx \frac{1}{2m a^3} \sum_j \hbar_j^2 \approx F_n(\alpha)$$

(1.5-4)

Enseguida ilustramos el método, desarrollado el problema del centro F , caso característico de un electrón atrapado en una región conocida.

Para estimar el parámetro de Heisenberg, utilizaremos los siguientes argumentos:

- i) Consideraremos a la cavidad con el electrón (Centro F), observada a través de un microscopio de Heisenberg. (Heisenberg, 1980).
- ii) Consideraremos al electrón confinado en una caja cúbica los lados iguales al diámetro de la cavidad d ; para la cual será válida:

$$p_x d \approx \gamma \hbar, \quad p_y d \approx \gamma \hbar, \quad p_z d \approx \gamma \hbar$$

(1.5-5)

con $\gamma > 1$ factor para igualar (1.5-5).

El radio de la cavidad que se utiliza en los métodos del semiconductor es en general menor que el radio de la vacancia. Al quitar un

los que quedan alrededor del vacfo que deja se desplazan hacia el centro de la cavidad. La evaluación de este desplazamiento se realiza con argumentos de balance de fuerzas, principalmente desarrollados por Mott-Littleton. Así, el radio de la cavidad se denomina radio de Mott-Littleton y este radio puede disminuir hasta 80% del radio de vacancia, según las contribuciones tomadas en cuenta, que son principalmente de carácter coulombiano y de repulsión tipo Born-Mayer, también pueden tomarse en cuenta términos elásticos en el desplazamiento de contribución de Van der Waals, etc.

iii) Hagamos:

$$d = Ka, \quad 1 < K < 2$$

(1.5-6)

con a distancia interiónica y en forma razonable podremos hacer $\gamma = K$ con lo cual, tendremos:

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{3\hbar^2}{2a^2}$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{3\hbar^2}{2ma^2}$$

(1.5-7)

que será la energía cinética. Por otro lado usando la parte de la energía cinética de H en (1.5-2) y las funciones de estado base de Simpson (1949), podremos evaluar la energía cinética.

$$F_0(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_0 \nabla^2 \psi_0 \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{3\hbar^2 \alpha^2}{14m}$$

(1.5-8)

finalmente de (1.5-7) y (1.5-8) tendremos el parámetro estimado que buscamos:

$$\alpha = \frac{\sqrt{7}}{a}$$

(1.5-9)

expresión que nos permite obtener α para un cristal dado, sustituyendo la distancia interiónica.

En la Tabla adjunta, se presentan los valores del parámetro de Heisenberg α y se comparan con los valores obtenidos por los modelos del semicontinuo comunes. Podemos observar de esta Tabla que el valor obtenido es del orden de los parámetros variacionales conocidos.

Por lo tanto, usando (1.5-9) podremos obtener una función de onda empírica del estado base para el centro F en cualquier halogenuro alcalino cristalino y estimar alguna cantidad dinámica que nos interese, en particular podemos calcular el valor promedio de la posición, a través de la expresión:

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} \psi_0^* + \psi_0 \cdot 4\pi r^2 dr$$

(1.5-10)

Desarrollando esta integral obtendremos:

$$\langle r \rangle = 15/7 \alpha$$

(1.5-11)

y sustituyendo (1.5-9), obtenemos:

TABLA 1.5-1.

CRYSTAL	α (a.u.) ⁻¹	$\alpha_a^{(a)}$ (a.u.) ⁻¹	$\alpha_p^{(b)}$ (a.u.) ⁻¹
NaBr	0.469	0.491	
KBr	0.425		
RbBr	0.407	0.441	
NaI	0.433		
KI	0.397		
RbI	0.382		
LiCl	0.546		
NaCl	0.497	0.511	0.560
KCl	0.445	0.471	
RbCl	0.426		
LiF	0.696		
NaF	0.605		
KF	0.525		
RbF	0.498		

Valores del parámetro de Heisenberg α comparados con los parámetros variacionales α_a obtenidos por el método de Simpson (R. Rodríguez y col. 1982) y α_p obtenido por el método de Fowler (1964);

$$\tau = 0.802$$

(1.5-12)

lo cual equivale un valor de $\gamma = 1.60$ para una caja con lado igual a la posición promedio del electrón y permiten ver la consistencia de los argumentos utilizados en el principio de incertidumbre para el tamaño de la caja.

Así, usando esta función de onda de estado base, se puede calcular el efecto perturbativo superficial, tal como se plantea en el siguiente capítulo; así la energía de perturbación es:

$$\langle \psi_0 | V' | \psi_0 \rangle$$

(1.5-13)

(con V' como la perturbación) y el resultado se puede comparar con el valor experimental de Kashkal y col. (1972) para el nivel de estado base.

CAPITULO DOS: LOS CENTROS $F(S)$ Y $F(D)$.

I. Introducción.

II. Tratamiento Variacional y Perturbativo del Centro $F(S)$.

III. La Banda K del Centro $F(S)$.

IV. El Centro $F(D)$.

I. Introducción.

El estudio del Centro F en la vecindad de defectos superficiales y lineales, tales como una superficie cristalina o una dislocación de borde, es un tema importante acerca de los Centros F perturbados y al cual se le ha prestado escasa atención. En particular la investigación acerca del Centro F superficial o Centro F(S), puede ser de importancia para el estudio de fenómenos de tanto interés práctico como la catálisis (Wolkenstein, 1960).

En este Capítulo se estudia en primer término, en la Sección II, con bastante detalle, el efecto de la polarización superficial sobre los niveles de energía, que dan lugar a la banda F, utilizando los métodos variacional y perturbativo de la Mecánica Cuántica y usando el modelo de Simpson (1949), para el Centro F. En seguida, en la Sección siguiente, se estudia el mismo efecto superficial para estados de mayor energía que los involucrados en la banda F.

Este tipo de estudio en Centros F perturbados, únicamente se ha hecho para Centros F(A) (Vázquez Polo y Ruiz Mejía, 1978).

En la última Sección del Capítulo, se realiza una discusión acerca del Centro F en la vecindad de una dislocación de borde. El corrimiento de la banda F por este tipo de defectos lineales puede ser de interés para explicar este mismo efecto, en cristales mixtos de halógenos alcalinos coloreados (Capítulos Cinco y Seis de este Trabajo).

II. TRATAMIENTO VARIACIONAL Y PERTURBATIVO DEL CENTRO F(S).

II.1 Introducción.

Los modelos teóricos clásicos, Simpson (1949), Gourary y col. (1957), Bartram y col. (1968), han resultado ser útiles para cálculos de los niveles de energía para el Centro F, como se muestra en el trabajo de Ong y col. (1977). Sin embargo, el caso importante y especial del efecto de la superficie sobre un Centro F cercano a ésta, el llamado Centro F(S) no ha sido muy estudiado. Smart y Jennings (1971) realizan cálculos para NaCl y NaF usando el método del ion puntual, y más recientemente Kassir y col. (1978) han estudiado el Centro F en MgO por el mismo método. Sin embargo, en estos trabajos se hace la suposición de que la superficie tiene una energía de polarización que no afecta al Centro F. El propósito de parte de este trabajo es, asegurar la validez o falsedad de tales suposiciones. En este desarrollo el problema se realizará usando los métodos variacional y perturbativo. El método del simicontinuo ha sido escogido para los cálculos en vista del hecho de que usa un modelo del Centro F en el que el efecto de la polarización es tomado en cuenta en una forma muy adecuada. (Fowler, 1952), (Madonist, 1967). El cálculo variacional del Centro F superficial se realiza aquí, usando en el modelo de Simpson una función de onda ad-hoc para la superficie. El estado base y el primer estado excitado se obtienen por cálculos perturbativos. El efecto de superficie cargada, (Kilmer y col. 1965), es también estudiado para el caso del NaCl.

II.2 Desarrollo Teórico:

Consideremos el Centro F cercano a la frontera entre dos dieléctricos continuos y supondremos que consiste de una carga puntual sumergida en uno de los medios, con constante dieléctrica óptica K_0 . De acuerdo al método de imágenes, el potencial de superficie es: (Jackson, (1975),

$$\phi = \frac{K_0 - 1}{K_0(K_0 + 1)} \frac{q}{|r - 2d|} = \frac{K' q}{|r - 2d|} \quad (2.2-1)$$

donde d es la distancia desde la carga q a la superficie. La energía potencial del electrón en unidades atómicas es dada por ϕ .

Tomando el efecto de la superficie como una perturbación, realizamos el cálculo del estado base del centro F, usando una función del tipo hidrogenoide con parámetro variacional α

$$\psi_{1s} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} \quad (2.2-2)$$

Por lo tanto, el término perturbativo es expresado por elemento de matriz

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

Este debe ser añadido al resultado obtenido para el centro F no perturbado por el método semicontinuo. Dada la simetría del problema, su solución por métodos numéricos es conveniente hacerla en coordenadas cilíndricas. En estas coordenadas tenemos

$$E_{1s}^1 = 2\pi K' \frac{\alpha^3}{\pi} q \int_{z_1}^{\infty} \int_{\rho_1}^{\infty} \frac{(1 + \nu \sqrt{\rho^2 + z^2})^2}{\sqrt{\rho^2 + (z + 2d)^2}} e^{-2\alpha \sqrt{\rho^2 + z^2}} \rho d\rho dz \quad (2.2-3)$$

con el eje x perpendicular a la superficie.

Un método alternativo es el método variacional, en el cual suponemos que un Hamiltoniano expresado en unidades atómicas, del tipo:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V + V_0 + \Phi \quad (2.2-4)$$

De acuerdo al método semicontinuo, según se desarrolló en I-III, V es la polarización de la red, V_0 la profundidad del pozo representando la vacancia y Φ la polarización de la superficie.

Propondremos una función de onda con dos parámetros variacionales

α y β de la forma

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &= A(1 + \alpha r) e^{-\alpha r} + B(1 + \beta|r - 2d|) e^{-\beta|r - 2d|} \\ &= A\psi_A + B\psi_B \\ &= S(\alpha, \beta, r) \end{aligned} \quad (2.2-5)$$

Con esta función de onda tratamos de modelar el efecto de la superficie. Así, el término de amplitud B está centrado sobre la carga imagen q' . Si q es muy cercano a la superficie, la distancia entre q y

q' será tal que ambas partes de la función de onda se traslapan, y tendremos

$$B = tA \quad t = \int_{\Gamma} \Psi_A^* \Psi_B d\tau \quad (2.2-6)$$

Ya que la carga está dada por

$$q = 1 - \int_0^{r_0} \Psi_{1S}^* \Psi_{1S} d\tau = 1 - \int_0^{r_0} S^2(r, \gamma, \eta) d\tau = q(r_0, \gamma, \eta), \quad \gamma \neq \alpha, \quad \eta \neq \beta \quad (2.2-7)$$

siendo r_0 el radio de la vacancia y γ, η dos parámetros en la función de q , es necesario emplear un método autoconsistente, tal que si,

$$W = \langle \Psi_{1S} | H | \Psi_{1S} \rangle \quad (2.2-8a)$$

entonces

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha} \right)_{\alpha = \gamma} = 0, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial \beta} \right)_{\beta = \eta} = 0 \quad (2.2-8b)$$

Estas ecuaciones determinan los valores de α y β que minimizan W .

La función de onda es normalizada como

$$\int_{\Gamma} \Psi_{1S}^* \Psi_{1S} d\tau = 1 \quad (2.2-9)$$

Ya que la normalización de la función de onda es independiente de d , tomamos $d = 0$, normalizando (2.2-5) en coordenadas esféricas, se encuentra que

$$\frac{1}{2\pi} \left[\frac{\alpha^3 \beta^3 (\alpha + \beta)^5}{7\beta^3 (\alpha + \beta)^5 + 7K^2 \alpha^3 (\alpha + \beta)^5 + 64K^1 \alpha^3 \beta^3 (\alpha + \beta)^2 + 192K^1 \alpha^3 \beta^3} \right] = A^2 \quad (2.2-10)$$

Para obtener W usamos coordenadas cilíndricas, con un Hamiltoniano del tipo usado por Fowler, (1962), resultando:

$$W = 2\pi A^2 \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} S(\alpha, \beta, \rho, z) D(\alpha, \beta, \rho, z) \rho d\rho dz + \int_{z=d}^{\infty} \int_{\rho=0}^{\infty} q(\gamma, \eta, \rho, z) \left(-\frac{1}{K_0 \sqrt{\rho^2 + z^2}} + \frac{1}{K_1 \sqrt{\rho^2 + (z+2d)^2}} \right) \times \right. \\ \left. \times S^2(\alpha, \beta, \rho, z) \rho d\rho dz + V_0 \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} P^2(\alpha, \beta, r) r^2 \sin\theta dr d\theta \right\} \quad (2.2-11)$$

$$S = (1 + \alpha \sqrt{\rho^2 + z^2}) e^{-\alpha \sqrt{\rho^2 + z^2}} + K^1 (1 + \beta \sqrt{\rho^2 + (z+2d)^2}) \times e^{-\beta \sqrt{\rho^2 + (z+2d)^2}} \\ D = \nabla^2 S = \alpha^2 (\alpha \sqrt{\rho^2 + z^2} - 3) e^{-\alpha \sqrt{\rho^2 + z^2}} + K^1 \beta^2 (\beta \sqrt{\rho^2 + (z+2d)^2} - 3) e^{-\beta \sqrt{\rho^2 + (z+2d)^2}} \\ P = (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} + K^1 (1 + \beta \sqrt{r^2 + 4d^2 + 4rd \cos \theta}) \exp[-\beta \sqrt{r^2 + 4d^2 + 4rd \cos \theta}] \quad (2.2-12)$$

La función $q(\gamma, \eta, r)$ es obtenido por medio de la ecuación (2.2-7). Integrando en coordenadas esféricas, el resultado es

$$\psi(\alpha, \beta, r) = 4\pi [a_1(\alpha, \beta) - a_2(\alpha, \beta, r)e^{-2\alpha r} - a_3(\alpha, \beta, r)e^{-(\alpha+\beta)r} - a_4(\alpha, \beta, r)e^{-2\beta r}]$$

$$a_1(\alpha, \beta) = \frac{1}{4\alpha^3} + \frac{7k^2}{4\beta^3} + 2k \frac{8(\alpha+\beta)^3 + 24\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^3}$$

$$a_2(\alpha, \beta, r) = \frac{1}{2} \alpha r^2 + 2r^{3/2} + \frac{7r}{2\alpha} + \frac{7r}{2\alpha^2} + \frac{7}{4}$$

$$a_3(\alpha, \beta, r) = 2k \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} r + \frac{(\alpha+\beta)^2 + 4\alpha\beta r^{3/2}}{(\alpha+\beta)^2} + \frac{4(\alpha+\beta)^2 + 12\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^3} r + \frac{8(\alpha+\beta)^2 + 24\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^5} r^{1/2}$$

$$a_4(\alpha, \beta, r) = \frac{1}{2} k^2 \beta r^2 + 2r^{3/2} + \frac{7}{2\beta^2} r^{1/2} + \frac{7}{4} \quad (2.2-13)$$

con $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$. Sustituyendo $q(y, \eta, r)$ en (2.2-11) y usando (2.2-12), podemos obtener $\partial W/\partial \alpha$ y $\partial W/\partial \beta$. La solución se encuentra por métodos numéricos, de tal manera que (2.2-8b) se satisficará, y se pueden obtener los valores correspondientes de W .

Los valores de W calculados por los métodos perturbativo y variacional, son presentados en la Tabla 2.2-1. En ésta también aparecen para el NaCl los cálculos realizados tomando en cuenta el potencial de la superficie cargada. (Kliener y col. 1965) a dos temperaturas distintas T_1 y T_2 .

$$\Phi_c = 4kT \tanh^{-1} \left(e^{-kz} \tanh \left[\frac{1}{4kT} \Phi_c(0) \right] \right) \quad (2.2-14)$$

Este término se añade al Hamiltoniano en (2.2-4) y a la perturbación debida a la polarización en el método perturbativo. De estos re-

TABLA 2.2-1.

	W_v	α	β	W_p	W_0	α_0	W_e
NaCl	-3.368	0.507	0.017	-3.131	-3.137	0.311	
T_1	-3.116	0.304	0.012				
T_2	-3.100	0.373	0.023				
KCl	-2.000	0.540	0.023	-2.026	-2.034	0.472	2.7

Valores de energía (en eV) para el estado base del Centro F (2) por el método variacional (W_v) y perturbativo (W_p); α y β son los parámetros variacionales. W_0 es la energía estado base del Centro F normal obtenido por el método variacional. α_0 siendo el correspondiente parámetro variacional. W_e es el valor experimental obtenido por Kashkai y col. (1972). $T_1 = 100^\circ K$ y $T_2 = 300^\circ K$.

TABLA 2.2-II.

	E_{10}	E_{20}	α_0	β_0	γ	F_{exp}
NaCl	-3.137	-1.017	0.311	0.301	2.120	2.770
KCl	-2.034	-0.859	0.471	0.331	1.773	2.313
RbBr	-2.236	-0.703	0.441	0.271	1.333	1.847
NaBr	-2.823	-0.873	0.401	0.331	1.930	2.300

Valores de energía y posición de la banda F (en eV) de acuerdo al método descrito en Galindo y Ruiz Mejía. (1974); F_{exp} son valores experimentales de Fowler (1968), p. 627. α_0 y β_0 son los parámetros variacionales del estado base y del estado excitado, respectivamente.

TABLA 2.2-III.

	ΔE_0	ΔE_{exp}	$\Delta E_{z \pm 1}$	ΔE_z	ΔE_x
NaCl	0.068	0.002	0.314	0.004	0.228
KCl	0.107	0.036	0.433	0.709	0.268
RbBr	1.317	3.386	0.003	3.269	0.034
NaBr	0.070	0.004	0.210	0.434	0.170

Valores de energía del estado base y excitado y coeficientes de banda F (en 10^{-2} eV) obtenidos con el método perturbativo.

TABLA 2.2-IV.

	F_0	$F_{z \pm 1}$	ΔE_z	$\Delta E_{z \pm 1}$
NaCl	2.126	2.122	1.92	2.23
KCl	1.763	1.778		
RbBr	1.536	1.842		
NaBr	1.934	1.083		

Banda F del Centro F superficial debido a la transición $1s \rightarrow 2p_z$ ($F_{z \pm 1}$) transición en la dirección z hacia la superficie, y la transición $1s \rightarrow 2p_x \pm 1$ ($F_{z \pm 1}$) en la dirección x, y. ΔE_z está presentando valores teóricos de Smart y col. (1971). ΔE_{exp} resultado experimental del mismo autor.

sultados se infiere que el método perturbativo nos da valores más adecuados, ya que resulta ser más cercano al valor experimental para el KCl.

Para comparar con los resultados experimentales de la banda F, calculamos el primer estado excitado por el método perturbativo, empleando una función de onda del tipo

$$\Psi_{2p_0} = (\beta^5 / \pi)^{1/2} p \exp(-\beta \sqrt{r^2 + z^2})$$

$$\Psi_{2p_{\pm 1}} = (\beta^5 / 2\pi)^{1/2} x \exp(-\beta \sqrt{r^2 + z^2}) \quad (2.2-13)$$

Con esta función de onda podemos obtener, de una manera análoga al cálculo del estado base, la perturbación a primer orden del primer estado excitado. En los cálculos suponemos $d = r_0$ y $z_1 = r_0$.

$\rho_1 = (2/3)^{1/2} r_0$. Los resultados son presentados en la Tabla 2.2-IV. La Tabla 2.2-II nos da resultados correspondientes a la banda F normal.

II.3 Conclusiones.

En general podemos concluir que el efecto de la polarización superficial sobre el centro F es pequeño, y que el modelado de las funciones de onda, realizado para el efecto de la polarización superficial no es un factor determinante para el resultado. Podemos observar que en el caso del estado base tratado por el método variacional, el parámetro variacional asociado con la parte de la función de onda localizada cerca del centro F tiende a ser dominante.

III. La Banda K del Centro F(S).

El estudio de la superficie de un sólido es de gran importancia porque es la frontera de las interacciones con el mundo físico exterior. (García Moliner y F. Flores, 1977).

Los defectos puntuales sobre la superficie están relacionados a las propiedades físicas del sólido en interacción con sus alrededores. Estos defectos, específicamente los Centros F superficiales, juegan un papel principal en fenómenos tan importantes como la catálisis o la corrosión. (Kogan, 1959; Wolkenstein, 1960).

Pocos trabajos han sido reportados sobre centros de color superficiales (Tench, 1971; Bartczak, 1973 y 1973a) y particularmente sobre Centros F superficiales (Smart y Jennings, 1971; Bermúdez, 1978; Clark y col., 1981; Mijangos y col., 1982). Cuando un Centro F está cercano a la superficie, uno de los efectos esperados es la polarización superficial causada por el Centro F, el cual es considerado como una carga puntual, para calcular este efecto en un modelo simplificado, (Clark y col., 1981). Sin embargo, cuando la vacancia se considera apropiadamente, según el modelo del semicontinuo, la polarización superficial produce un pequeño efecto en la banda F, (Mijangos y col., 1982), tal como se vio en la sección anterior. Para estados excitados más altos la función de onda es más extendida, la polarización superficial debe causar una mayor perturbación. Para estos estados asociados con bandas distintas a la banda F, no hay estudios que correspondan al Centro F(S), en particular la banda k únicamente ha sido estudiada para perturba-

ciones distintas a las superficiales. Es el caso asociado con el Centro F(A) en el cual se ha hecho un estudio de la banda K (Vázquez y Ruiz Mejía, 1978).

La banda K del Centro F está asociada con una transición electrónica del tipo $1s \rightarrow 3p$ (Smith y Spinolo, 1965; Iadonisi y Preziosi, 1967). Smith y Spinolo, (1965), calcularon la banda K para Centros F de volumen en KbCl , usando el modelo del semicontinuo y encontrando buen acuerdo con los valores experimentales.

En el caso del Centro F(S), hasta donde se conoce, no hay cálculos teóricos de las funciones de onda y de energía para los estados excitados distintos a los estados $2p$. Es el propósito en esta parte, estudiar el efecto de la superficie cristalina sobre el estado excitado $3p$. Esperamos que esto proporcione información acerca de la banda K. Supondremos al efecto de la superficie como una perturbación, para así determinar la posición de la banda K en el Centro F(S), en el espectro de absorción de varios halogenuros alcalinos, para esto se usa el modelo semicontinuo de Simpson. (Simpson, 1949).

La perturbación sobre los estados $1s$, $2p$ y $3p$ del Centro F, será considerada de la siguiente manera.

i) Como un cambio de magnitud de V_0 . (Ver Figura 1.4-2) la profundidad del pozo de potencial de la vacancia en la región $r < r_0$ (r, radio de la vacancia) la cual se debe a un cambio de energía de Madelung que ha sido reportado alrededor de 4% de su valor en el volumen. (Bermúdez, 1978).

$$\Delta V_0 = 0.04 \frac{\alpha_m}{a}, \quad r < r_0$$

α_m = Constante de Madelung

a = Constante de red

(2.3-1)

ii) La polarización superficial (Mijangos y col. 1982), inducido por la fracción q de la carga del electrón contenida en la vacancia, es el efecto importante en la región del sólido $r > r_0$. Entonces, la perturbación será (2.2-1)

$$\Phi = -\frac{k_0 - 1}{k_0(k_0 + 1)} \frac{q}{(r - 2b)}; \quad r > r_0 \quad (2.3-2)$$

obtenida del método de imágenes, donde b es la distancia de la carga q a la superficie, k_0 es la función dieléctrica media.

Usaremos las siguientes funciones de onda

$$\Psi_{1s} = (\alpha^3 / 7\pi)^{1/2} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} \quad (2.3-3)$$

$$\Psi_{2p_z} = (\beta^5 / \pi)^{1/2} r e^{-\beta r} \cos \theta \quad (2.3-4)$$

$$\Psi_{2p_x} = (\beta^5 / \pi)^{1/2} r e^{-\beta r} \sin \theta \cos \phi \quad (2.3-5)$$

$$\Psi_{2p_y} = (\beta^5 / \pi)^{1/2} r e^{-\beta r} \sin \theta \sin \phi \quad (2.3-6)$$

$$\Psi_{3p_z} = (2\gamma^5 / 3\pi)^{1/2} (2 - \gamma r) e^{-\gamma r} \cos \theta$$

-63-

$$\Psi_{3p_x} = (\gamma^5 / 3\pi)^{1/2} (2 - \gamma r) e^{-\gamma r} \sin \theta \cos \phi$$

$$\Psi_{3p_y} = (\gamma^5 / 3\pi)^{1/2} (2 - \gamma r) e^{-\gamma r} \sin \theta \sin \phi \quad (2.3-7)$$

Una vez que la energía del estado $1s$ y $2p$ del Centro F de volumen se calcula, y considerando la perturbación v_0 o ϕ se realiza el cálculo a primer orden en teoría de perturbaciones, el cambio del estado E_m debido al efecto de la superficie está dado por:

$$E_m' = \int_{\Omega_1} \Psi_m^* \Delta v_0 \Psi_m d\tau = e \int_{\Omega_2} \Psi_m^* \phi \Psi_m d\tau \quad (2.3-8)$$

donde Ω_1 es la región de interés ($r < r_0$, Ω_1) y $r > r_0$, Ω_2 .

Entonces tenemos nueva posición para la banda F y K

$$\Delta F = E_{2p}' - E_{1s}'$$

$$\Delta K = E_{2p}' - E_{1s}'$$

Para la perturbación $\langle \Psi | \phi | \Psi \rangle$ debemos realizar integración en coordenadas cilíndricas en forma similar a la sección anterior.

Los valores de energía calculados para el Centro F de volumen y las posiciones asociadas a las bandas F y K en el espectro de absorción se muestran en la Tabla 2.3-1. Estos valores fueron calculados si-

-64-

siguiendo el mismo método de Galindo y Ruiz Mejía, (1974). Los valores calculados para la banda F y K perturbadas, son presentadas en las Tablas 2.3-II y 2.3-III respectivamente. Estos valores calculados muestran que hay un efecto cuantitativo en los valores esperados para las bandas F y K asociadas con el Centro F(S) con respecto a los valores correspondiente al Centro F de volumen. Comparando con los valores experimentales, debe ser señalado que el método de cálculo empleado da resultados menores a los valores experimentales para el Centro F (de volumen). Se espera que los nuevos valores encontrados para este caso simple estarán también bajo los valores experimentales, ya que se usa el mismo modelo, (Smart, 1971); en la presentación de los resultados, usó el método del ion puntual, ajustando los valores teóricos en un orden del 15% para comparar con los experimentos. En nuestro caso el ajuste sería del orden del 25% para la banda F y 15% para la banda K. Con este ajuste la banda F superficial es 2.089 eV para KCl. El valor experimental para el Centro F(S) en KCl es 2.19 eV reportado por Bermúdez (1978). En el trabajo de Bermúdez, el ajuste es realizado variando el radio de vacancia, siguiendo el método del semicontinuo de Fowler, (1968).

Para checar el orden de los valores en aproximación de segundo orden, en teoría de perturbaciones se hizo el cálculo para la banda K, encontrándose varias órdenes de magnitud pequeñas que la aproximación a primer orden. En forma similar a Bermúdez para la banda F, desde nuestros resultados podemos ver que, la banda F muestra estructura cuando la degeneración del estado $2p$ se rompe como se muestra en la Tabla 2.3-II.

Un comportamiento similar ha sido encontrado en las bandas K (Tabla 2.3-III) cuando el desdoblamiento del estado $3p$ se ha realizado, lo cual se debe a la influencia de la polarización superficial. El efecto de la banda K es cerca de 1.5 mayor que el obtenido para la banda F, (Mijangos y col., 1982). Entonces, para ambas bandas, el principal efecto que causa el corrimiento de bandas se debe al cambio de energía de Madelung, y el desdoblamiento de los niveles excitados influenciado por el factor de polarización. Bermúdez propone una influencia, para el desdoblamiento de los estados excitados por el hecho de que un electrón puede estar fuera del cristal, esto significa que, la función de onda se extiende sin ninguna restricción fuera del cristal, sin embargo es posible que estas funciones de onda puedan ser afectadas por la superficie cristalina y tenga alguna restricción y sea necesario construir una función de onda ad hoc, como se hizo en la sección anterior.

Los valores obtenidos para el corrimiento de la banda K son detectables y medibles experimentalmente, incluso de acuerdo a lo inicialmente supuesto, el efecto es mayor y por lo tanto más fáciles de detectar. El tipo de experimentos para realizar tales mediciones serían semejantes a aquellos realizados por Smart y Jennings, (1971), o por Bermúdez, (1978), con películas delgadas y los métodos estándar de Spino y Smith, (1965) y Chiarotti y Grassano, (1966), para medición de la banda K en volumen; pero una buena observación requiere nuevas técnicas experimentales, métodos químicos quizá, para obtener una alta densidad de Centros F superficiales, (Bermúdez, 1981), con el mínimo de defectos de volumen.

TABLA 2.3-I

	E_{1s}	E_{2p}	E_{3p}	ΔE_F	ΔE_K
NaCl	-3.137	1.017	-0.2919	2.12	2.641
KCl	-2.634	-0.839	-0.2937	2.77*	2.340
RbBr	-2.236	-0.703	-0.2396	2.313*	2.71*
NaBr	-2.823	-0.873	-0.2314	2.333	1.996
				1.837*	
				1.930	2.592
				2.30*	

Valores de energía en eV para los estados 1s, 2p y 3p y valores para las bandas K para el Centro F de volumen. *Valores experimentales tomados de Fowler (1968) y Stoneham (1975).

TABLA 2.3-II

	ΔE_z	ΔF	ΔE_{xy}	ΔE_z	F_{xy}
NaCl	0.138		0.143	1.982	1.972
KCl	0.104		0.109	1.671	1.666
		0.04 (a)			
RbBr	0.054		0.062	1.479	1.464
NaBr	0.129		0.130	1.821	1.820

Valores de energía en eV para la banda F superficial en las direcciones Z y X, Y y los correspondientes corrimientos de energía ΔE_z y ΔE_{xy} con respecto a los valores en el volumen. Valor experimental ΔF (a) (Bermúdez, 1978).

TABLA 2.3-III

	ΔE_z	ΔE_{xy}	K_z	K_{xy}
NaCl	0.273	0.229	2.616	2.612
KCl	0.175	0.180	2.165	2.166
RbBr	0.079	0.083	1.917	1.913
NaBr	0.220	0.221	2.372	2.371

Valores de energía en eV para la banda K del Centro F(S) en las direcciones Z y X, Y y los correspondientes corrimientos de energía ΔK_z y ΔK_{xy} con respecto a los valores en el volumen.

IV. El Centro F(D).

En los cristales de halogenuros alcalinos tipo NaCl, se pueden formar dislocaciones, ya sea por inducción, aplicando esfuerzos al cristal o inherentes a éste, que se forman en su etapa de crecimiento. Las más comunes en estos cristales son las denominadas dislocaciones de borde, la cual consiste en una región cristalina donde los planos cristalinos están desfasados, insertándose un plano extra, denominado plano de deslizamiento tal como se aprecia en la Figura 2.4-1. Así, este es un defecto de tipo lineal al cual se le puede adjudicar una simetría cilíndrica. Este defecto, en un cierto radio alrededor de un eje central, genera un campo elástico. También, dado el carácter iónico del cristal, se considera a la dislocación como una fuente o sumidero de vacancias, en forma similar a la superficie, las cuales debido a las distintas energías de formación de vacancias de ion positivo y negativo, atrapa a las vacancias en exceso de determinado signo, para que prevalezca la neutralidad en el volumen cristalino. Así, también puede existir un potencial eléctrico alrededor de la dislocación. Este potencial es solución de la ecuación de Poisson-Boltzman (Ruiz Mejía y col. 1979).

$$\nabla^2 \left(\frac{e\phi}{kT} \right) = W \sinh \left(\frac{e\phi}{kT} \right) \quad (2.4-1)$$

donde W es una constante; k la constante de Boltzman y T la Temperatura.

Así, si un Centro F se encuentra en la vecindad de una dislocación

de borde, se espera que sus niveles de energía sean perturbados por el campo de esfuerzos y el campo eléctrico. El problema de detectar el efecto, es un problema experimental difícil, ya que se requieren grandes concentraciones de dislocaciones para asegurar la detección del efecto en la banda F. También, se ha especulado por largo tiempo que la existencia de Centros F es muy improbable a Temperatura ambiente, debido a la baja energía de activación necesaria para que el Centro se difunda hacia el volumen cristalino. (Chang, 1965).

Resultados de la perturbación elástica se han reportado (Jansky, 1974), en términos del método de momentos. Este modelo da información de varios efectos sobre la banda de absorción, tal como algún cambio en la forma de la banda, tales como estrechamiento o alargamiento y se ha utilizado para estudiar efectos de campos magnéticos, eléctricos, presiones, etc.. (Fowler, 1968). En este método se define el momento cero, como el área bajo la curva que define la banda en el espectro, tal como la banda F

$$A = \int f(E) dE \quad (2.4-2)$$

donde $f(E)$ es la función de la línea de forma de la banda. El primer momento, que define el centro de gravedad de la banda es:

$$\langle E \rangle = \bar{A}^{-1} \int E f(E) dE \quad (2.4-3)$$

y el segundo momento medido respecto al centro de gravedad de la banda:

$$\langle E^2 \rangle = \bar{A}^{-1} \int (E - \langle E \rangle)^2 f(E) dE \quad (2.4-4)$$

Cuando hay una perturbación externa el cambio en el segundo momento es:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \bar{A}^{-1} \int (E - \langle E \rangle)^2 (g(E) - f(E)) dE \quad (2.4-5)$$

donde la $g(E)$ es la función de la línea de forma cambiada por la perturbación y para la cual se cumple:

$$A = \int f(E) dE = \int g(E) dE \quad (2.4-6)$$

Varios cambios de este tipo y de momentos de más alto orden, se pueden medir experimentalmente. Uno que se ha utilizado es la medición del cambio fraccional de la altura del pico de la banda de absorción $\Delta h/h$ el cual se define como (Henry y col. 1965):

$$\frac{\Delta h}{h} \approx - \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{2 \langle E^2 \rangle} \quad (2.4-7)$$

cantidad que nos da una medida del decremento o crecimiento de la altura del pico de la banda de absorción.

Teóricamente la función de forma de la línea está dada por (Henry y col. 1965)

$$f(E) = A \nu \sum_{m,n} \langle n | P_y | m \rangle^2 / f(E_n - E_m - E) \quad (2.4-8)$$

el cual es un promedio térmico sobre los estados iniciales m y la suma es sobre los estados finales n . E_m y E_n son las energías de los estados inicial y final y P_y es el momento dipolar a lo largo del campo eléctrico de la luz incidente, ya que se están considerando transiciones dipolares. Partiendo de esta energía y conociendo las perturbaciones a través de operadores H , se obtienen (Henry y col. 1945), expresiones generales para $\langle E^2 \rangle$ y $\langle E^3 \rangle$ y así poder calcular $\Delta h/h$. Jansky ha obtenido una expresión general para el efecto elástico en un centro F en KCl, en términos de parámetros elásticos y de la dislocación. Para sus cálculos supone válida la Teoría lineal de la elasticidad. Sus resultados tienen buen acuerdo con valores experimentales.

Recientemente se han obtenido resultados equivalentes para $\Delta h/h$ en NaCl (Marín y col. 1983). También en este mismo trabajo, se hace un estudio detallado del efecto de la carga eléctrica de la dislocación en el Centro F, utilizando el método de momentos para obtener $\Delta h/h$. Para obtener los estados del Centro F, se utiliza el método de Simpson y los elementos de matriz típicos $\langle n | P_y | m \rangle$ y $\langle m | H_p | n \rangle$, donde H_p es la energía potencial eléctrica, obtenida por solución de (2.4-1) (Ruiz Mejía y col. 1979), se calculan por integración numérica tomando apropiadamente la simetría esférica del Centro F y cilíndrica de la dislocación. Los resultados para $\Delta h/h$ en NaCl a una distancia mínima

de dislocación ($r = 5.31$ u.a.) son $\Delta h/h = 0.0097$ y $\Delta h/h = -0.6$ en $r = 2.29$ u.a. Por lo tanto, se considera que si hay efecto de la dislocación cargada. Para una comparación con el efecto del campo elástico, se tienen para las mismas distancias $\Delta h/h = -0.1$ y $\Delta h/h = 0.0066$. Así, podemos observar que muy cerca de la dislocación el efecto predominante es del campo elástico y a una distancia intermedia, del campo eléctrico. Sin embargo, los resultados para el efecto del campo eléctrico, se han obtenido basándose en el potencial de (2.4-1); obtenido en un caso particular, una dislocación cargada bajo régimen de saturación de impurezas divalentes (Ruiz Mejía, 1979), ya que esta ecuación únicamente se ha resuelto en casos límite y podrían estar involucrados efectos de Centros F(2) que no se han tomado en cuenta. También hay que tomar en cuenta que en el caso de la dislocación cargada, la temperatura es un factor crítico, ya que en un estudio experimental muy detallado de Robinson y col. (1977), reportan mediciones de la carga en la dislocación y esta carga típicamente se detecta a temperatura alrededor de 300°K y mayores. Un comportamiento típico de esta carga en función de la Temperatura se aprecia en la Figura 2.4-2. Así, un corrimiento típico del pico de la banda F, detectado a bajas temperaturas, únicamente estaría relacionado con el campo elástico de la dislocación que tiene como vecino cercano a un Centro F. Un tratamiento clásico simple de este efecto se debe a Dexter, (1954), quien considera para un modelo de cristal continuo, que rodea a una dislocación de borde, en un medio de razón de Poisson ν (De Wit, 1960), la variación de la densidad en un punto P está dada por:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\sin \alpha}{r} \quad (2.4-9)$$

donde λ es la distancia unitaria de deslizamiento del semiplano que da lugar a la dislocación, r es la longitud del vector de posición del punto P medido perpendicularmente a la línea de la dislocación y α es el ángulo entre r y el plano de deslizamiento o semiplano extra. Para esta ecuación se considera válida la teoría lineal de la elasticidad y será válida a distancias cercanas a la dislocación, del orden de $5a$, donde se espera un efecto máximo sobre los estados del Centro F.

En este modelo, la energía E_F de transición para la banda F, será función de la densidad local del medio y podemos desarrollar $E(r)$ en serie de Taylor, obteniéndose:

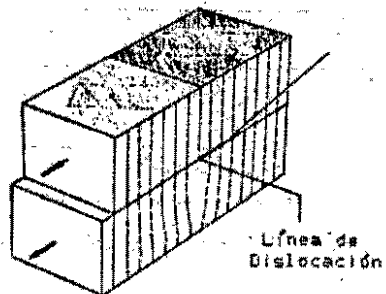
$$E(r) = E_F (1 + Y \Delta p(r) / p_0 + \dots) \quad (2.4-10)$$

La constante adimensional se puede obtener de resultados experimentales o teóricamente, en base a algún modelo específico para el Centro F. De experimentos en cristales bajo presión Burstein y col. (1952) obtuvieron para Y valores típicos del orden de 1.14 para el KCl y 1.73 para el NaCl. Así, combinados (2.4-10) y (2.4-9) podemos obtener un corrimiento para el pico de la banda F como:

$$\Delta E(r) = E_F \frac{Y \lambda}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\sin \alpha}{r} \quad (2.4-11)$$

Valores típicos para KCl y NaCl obtenidos usando (2.4-11) es $\Delta E(S\dot{A}) \approx 0.2$ eV, resultado que concuerda con el orden de los resultados experimentales. (Jansky, 1974).

FIGURA 2.4-1



Dislocación de borde: deslizamiento alrededor de la línea de dislocación.

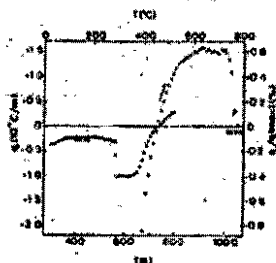


FIGURA 2.4-2. Dependencia de la temperatura de la carga sobre la dislocación, a partir de resultados experimentales. (Robinson y col. 1977).

CAPITULO TRES: LOS CENTROS $F(A)$, $F(H)$ Y $F(U)$.

I. Introducción.

II. Los Centros $F(A)$ y $F(H)$.

III. El Centro $F(U)$.

I. Introducción.

Debido a su estructura simple y alta simetría el Centro F ha sido utilizado para probar modelos teóricos para el cálculo de sus propiedades. Sin embargo, sus virtudes de simplicidad, implican serias limitaciones, ya que su alta simetría da lugar a un comportamiento isotrópico de todas sus propiedades ópticas, los cuales no permiten observar efectos direccionales. Los efectos perturbativos de defectos ya establecidos, tales como los de la superficie o la dislocación, como estudiados en el capítulo anterior permiten obtener información nueva inaccesible al Centro F no perturbado. Una forma en que se puede aplicar una perturbación estática fuerte, en forma controlada, y de manera interna, es asociando al Centro F con otro defecto puntual. Una de las asociaciones más estudiadas, principalmente en forma experimental de este tipo de asociación es la "configuración F(A)" en donde un catión vecino cercano al Centro F se reemplaza por una impureza alcalina. Para este defecto denominado Centro F(A), inicialmente Centro A, existe bastante información disponible. (Payes y Stoneham, 1965; Stoneham, 1975; Fowler, 1968).

Otros posibles defectos de similar naturaleza al Centro F(A), para los que no existe ningún desarrollo teórico se pueden estudiar. Estos son el principal objeto de este Capítulo y son el Centro F(H) y el Centro F(U), los cuales consisten en un Centro F asociado a una impureza de halógeno y un Centro F asociado a un Centro U (Hidrógeno Intersticial), respectivamente. El cálculo del efecto perturbativo de la impureza de Halógeno y del Hidrógeno intersticial sobre el Centro F, es el objeto de este Capítulo.

II. LOS CENTROS F(A) Y F(H).

II.1 El Centro F(A). Introducción.

En el Centro F(A) un catión vecino cercano al Centro F es reemplazado por un ion alcalino tal que se forma un Centro F de simetría local reducida (C_{2v}). Reconocemos al Centro F(A) como un centro F en el cual se ha insertado una sonda de dimensiones atómicas (en la forma de una impureza $\langle 100 \rangle$). Un estudio de las propiedades ópticas en absorción y emisión y su comparación con el Centro F no perturbado, dará evidencia directa acerca de la influencia de la simetría reducida y el intercambio de los iones vecinos sobre el Centro F normal.

Una parte importante para comprender al Centro F(A) es su proceso de formación, el cual se considera una conversión $F \rightarrow F(A)$. Este proceso puede resumirse como sigue: En un cristal coloreado, con impurezas catiónicas alcalinas, la irradiación con luz F, produce un electrón por ionización del Centro F, con eficiencia cuántica grande, dejando una vacancia. El electrón es atrapado en otro Centro F, formándose un Centro F', después de la conversión primaria $F \rightarrow F'$. Posteriormente, se guarda el cristal en la oscuridad a la temperatura de conversión $F \rightarrow F'$, por algún tiempo, (tan largo como para que los Centros F' permanezcan estables) las vacancias formadas se difunden y quedan atrapadas en las impurezas y al disociarse los F' en F, los electrones caen a las vacancias asociadas a las impurezas y los Centros F(A) se forman. Así, la formación de Centros F(A) no es causada directamente por absorción óptica, sino por la prolongada presencia en el cristal de la reacción primaria producida por la absorción de la luz.

El proceso puede resumirse por la ecuación obtenida experimentalmente (aquí para los centros $F(A)Na$) en KCl.

$$d[F(A)]dt = [F^*/\text{pares vacancias}]Na \cdot 2 \times 10^{23} \text{ seg}^{-1} \cdot \exp(-0.6eV/kT)$$

Esta es la ecuación para una reacción bimolecular entre dos matrices. Una información experimental exhaustiva puede obtenerse en una revisión de Lüty, Cap. 3, Fowler, (1966). Cálculos teóricos obtenidos para la banda K del Centro $F(A)$, puede obtenerse en G. Vázquez y Rufz Mejía (1978). Se seguirá un procedimiento análogo al seguido por ellos para el Centro $F(H)$ que se estudia en la siguiente sección.

II.2 El Centro $F(H)$. Introducción.

Únicamente se ha hecho trabajo en halogenuros alcalinos con impurezas de halógeno (Schulman y Compton, 1962), relacionadas con estudios de corrimiento de la banda F en cristales mixtos tales como $KCl:KF$ con diversas concentraciones de iones halógenos. Los resultados obtenidos en estos estudios están de acuerdo con la ley de Mollwo-Ivey. Más recientemente, algunos experimentos con halogenuros de cesio contienen impurezas de halógeno, tales como $CsBr:Cl$, por ejemplo, muestra una estructura en la banda F, además del corrimiento observado (Pelsers y col, 1969).

Para halogenuros alcalinos con estructura NaCl el Centro $F(H)$ no ha sido observado y ha sido señalado por Pan y Lüty, (1978) que esto se podría deber a:

i) que las impurezas de halógeno no son trampas eficientes para va-

cancias de halógeno migratorias y aquí ningún Centro $F(H)$ podría ser formado.

ii) que la perturbación introducida por la impureza de halógeno sobre las propiedades electrónicas de la banda F es muy débil.

Es el propósito en esta parte, evaluar cuantitativamente el efecto de esta perturbación sobre la banda F, para así poder dilucidar cual de estas dos posibilidades es la más realista. Hasta donde conocemos no hay trabajo teórico para el Centro $F(H)$ equivalente al existente para el Centro $F(A)$, (Fowler, 1968). Proponemos para un modelo razonable del $F(H)$, características similares entre los dos centros, ($F(A)$ y $F(H)$), aunque el Centro $F(H)$ podría tener un efecto mas pequeño sobre la banda F ya que en este caso el halógeno está localizado a primer vecino de halógeno en la dirección $\langle 110 \rangle$.

Trataremos el problema, usando dos diferentes métodos: un cálculo perturbativo basado en el modelo del semiconfinuo y otro relacionado con uso de pseudopotencial con corrección de tamaño de ion. En el primer caso seguimos las ideas de Vázquez y Rufz Mejía (1978), usado en el estudio del Centro $F(A)$, el cual consiste en considerar la perturbación en el Hamiltoniano del Centro F como la diferencia entre los potenciales del ion impureza de halógeno e ion original. Para el cálculo del pseudopotencial empleamos el método desarrollado por Bartram, Stoneham y Gash, (1968), el cual hace uso de un potencial promedio para los iones y el carácter discreto de la red se considera tomando una colección de iones puntuales y corrigiendo con el tamaño del ion.

11.3 Teoría.

Consideremos un ion impureza que sustituye un ion halógeno normal en un halogenuro alcalino cristalino con estructura NaCl. De acuerdo a Vázquez y Ruiz Meliá, (1978), si V_{II} representa el potencial impureza y el V_{NI} la cantidad correspondiente para el ion normal, entonces la diferencia puede ser tratada como una perturbación del Hamiltoniano del Centro F en la red perfecta, así el Hamiltoniano total puede ser expresado como

$$H = \hat{H}_L + \hat{H}_p \quad (3.2-1)$$

donde H_L es el Hamiltoniano de la red perfecta

$$H_L = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_L(r) \quad (3.2-2)$$

y \hat{H}_p la perturbación

$$\hat{H}_p = V_{II} - V_{NI} \quad (3.2-3)$$

La cantidad $V_L(r)$ que aparece en la ecuación (3.2-2) es el potencial de la red perfecta, el cual puede ser escrito como una superposición de potenciales de ion puntual (Gourary y col. 1957), o como un potencial semicontínuo promedio (Simpson, 1949). Aunque el modelo semicontínuo de Simpson, (1949), es el modelo más simple a la mano para

construir $V_L(r)$, éste no necesariamente implica que es menos exacto. Por lo tanto podríamos emplear el potencial del semicontínuo para construir la función de onda ψ , asociada por el Hamiltoniano dado en la ecuación (3.2-2).

Para evaluar el efecto de la perturbación (Pan y Luty, 1978), en la banda F requerimos los elementos de matriz

$$W_{ij} = \langle \psi_i | V_{II} - V_{NI} | \psi_j \rangle \quad (3.2-4)$$

donde ψ_i y ψ_j son las funciones de onda para el estado base primer estado excitado del Centro F, el cual de acuerdo al modelo del semicontínuo de Simpson, son respectivamente,

$$\psi_{1s} = (\alpha^3 / 7\pi)^{1/2} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r}$$

$$\psi_{2p_z} = (\beta^5 / 9\pi)^{1/2} r e^{-\beta r} \cos \theta$$

$$\psi_{2p_x} = (\beta^5 / \pi)^{1/2} r \sin \theta \cos \phi e^{-\beta r}$$

$$\psi_{2p_y} = (\beta^5 / \pi)^{1/2} r \sin \theta \sin \phi e^{-\beta r} \quad (3.2-5)$$

El potencial electrostático de cualquier impureza de ion halógeno o de ion normal es construido usando las funciones de onda atómicas

Hartree-Fock-Slater tabuladas por Clement y Roetti (1974) y que son de la forma

$$\psi_{\lambda}(r) = \sum_P C_P r^{n_P-1} e^{-\xi_P r} Y_{\lambda}^m(r) \quad (3.2-6)$$

donde

$$C_P = \left[(2\xi_P)^{2n_P-1} / (2n_P)! \right]^{1/2} a_P \quad (3.2-7)$$

donde a_P, ξ_P, n_P son las cantidades tabuladas, Clement y Roetti (1974), Y_{λ}^m son los armónicos usuales. (Condon y Shortley, 1953).

Considerando la distribución de carga radial asociada a la ecuación (3.2-6) y después de resolver la ecuación de Poisson puede demostrarse que el potencial electrostático debido al orbital λ es

$$V_{\lambda}(r) = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_{P, Q} C_P C_Q \nu! / (\nu^{\nu+1} r) e^{-\eta r} S_{PQ} \quad (3.2-8)$$

donde

$$S_{PQ} = 1 + \sum_{k=2}^{\nu} (k-2)! / k! \sum_{t=0}^{k-2} (\eta r)^{t-1} t! \quad (3.2-8a)$$

con $\nu = n_P + n_Q$ y $\eta = \xi_P - \xi_Q$, ϵ_0 es la permitividad del

espacio libre. El potencial electrostático total es entonces

$$V(r) = \sum_{\lambda} w_{\lambda} V_{\lambda}(r) \quad (3.2-9)$$

donde w_{λ} es la población electrónica del orbital λ .

Con ayuda de las ecuaciones (3.2-5) y (3.2-9), podemos evaluar los elementos de matriz dados por la ecuación (3.2-4) escogiendo el eje z a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ con el ión localizado en el origen y el Centro F a una distancia b aparte, como se muestra en la Figura 3.II.1. Notando que las funciones de onda para el Centro F son centradas alrededor del punto $r = b$, si nosotros llamamos $r' = |r - b|$ se demuestra fácilmente que la ecuación (3.2-4) puede ser escrita como la integral sobre r y r' como

$$W_{ij} = b^{-1} \int \int \psi_i^*(r') / V_{II}(r) - V_{NI}(r) / \psi_j(r) r r' dr dr' \quad (3.2-10)$$

Introduciendo las funciones de onda explícitas dadas en la ecuación (3.2-5) junto con la ecuación (3.2-10) después de integrar sobre r' para el estado base y el primer estado excitado obtenemos las siguientes expresiones:

$$W_{15} = (2\alpha^3 / 7b) \int_0^{\infty} [V_{II}(r) - V_{NI}(r)] \times [g_1(\alpha, r) + 2\alpha g_2(\alpha, r) + \alpha^2 g_3(\alpha, r)] r dr$$

$$W_{2p} = (\beta^5/2b^3) \int_0^\infty [(b^2-r^2)^2 q_1(\beta, r) + 2(b^2-r^2) q_3(\beta, r) + q_5(\beta, r)] \times [V_{II}(r) - V_{NI}(r)] r dr$$

$$W_{2p_{x,y}} = (\beta^5/b) \int_0^\infty q_3(\beta, r) [V_{II}(r) - V_{NI}(r)] r dr \quad (3.2-11)$$

donde las funciones $q_n(\beta, r)$ son definidas como

$$q_n(\beta, r) = - \left\{ e^{-2r(b+r)} \sum_{k=0}^{n-1} (1/k!) n! (2r)^{k-n-1} \cdot (b+r)^k - e^{-2r/b} \sum_{k=0}^{n-1} (1/k!) n! (2r)^{k-n-1} \right\} \quad (3.2-12)$$

Las integrales que aparecen en las ecuaciones (3.2-11) se calculan numéricamente, después de que la función potencial dada en las ecuaciones (3.2-8) y (3.2-8a) es construida para un sistema particular.

11.3 Resultados y Discusión.

Las energías no perturbadas para el estado base y el primer estado excitado del Centro F fueron evaluados a través de un cálculo variacional, (Galindo, 1974) usando las funciones de onda dadas por la ecuación (3.2-5) con parámetros variacionales α y β . Las energías obtenidas son dadas en la Tabla 3.3.-1 con los correspondientes valores para α y β . Esta Tabla muestra lo que teóricamente se predice, así como también lo que experimentalmente se observa para los picos asociados con la banda F.

Se evaluó el efecto de la perturbación/ecuación (3.2-4) sobre el estado base y primer estado excitado del Centro F dado por la ecuación (3.2-11) para varios halogenuros alcalinos. El resultado de estos cálculos están resumidos en las Tablas 3.2-II y 3.2-III para el estado base y primer estado excitado, respectivamente. El desdoblamiento del estado 2p produce una estructura sobre la banda F tal como puede ser verificado en la Tabla 3.2-IV donde indicamos los corrimientos calculados sobre la banda F para varios halogenuros alcalinos. En esta Tabla ΔFHI corresponde al corrimiento de la banda FHI, esta banda ha sido observada cuando el dipolo eléctrico asociado al defecto que está orientado hacia el ion halógeno (dirección z en la Figura 3.2-I).

Para las otras dos direcciones (x, y) la banda FH2 es observada con un corrimiento correspondiente a $\Delta FH2$ en esta Tabla. El resultado está de acuerdo con un comportamiento similar al reportado por Vázquez y Ruiz Mejía, (1978) para el caso del Centro F(A).

Para tener una idea de si los modelos de energía del Centro F pueden ser apreciablemente afectados por el tamaño del ion cuando la impureza de halógeno es introducida, hemos empleado un método pseudopotencial propuesto por Bartram y col. (1968). En este método, del pseudopotencial tiene la forma

$$V_p = V_{PE} + \sum_Y [(A_Y + (\bar{V}_p - U_Y) B_Y)] \delta(r - r_Y) \quad (3.2-13)$$

donde V_{PI} es el potencial del ión puntual, U el potencial del n -ésimo ión debido a todos los otros iones, \bar{V}_p es el valor esperado para V_p con respecto a la función de onda inicial ϕ y A_Y, B_Y son parámetros de los iones involucrados. Las energías de estado base y excitadas son obtenidas minimizando la función de energía que es de la forma

$$E(\xi) = \bar{T} + \bar{V}_{pq} + \sum_Y (A_Y + (\bar{V}_p - U_Y) B_Y) |\phi(r_Y)|^2 \quad (3.2-14)$$

donde ξ es un parámetro variacional introducido en las funciones de onda tipo I propuesta por Gourary y Adrian, (1957). El término \bar{V}_p en la suma \sum_Y hace necesaria una solución autoconsistente.

Para un Centro F(H) con una impureza de halógeno en el sitio (011) relativo a la vacancia, tenemos una diferencia con la situación del Centro F. En este caso la perturbación es, (Weber y Dick, 1967).

$$[A_I - A_H + (\bar{V} - U_I)(B_I - B_H)] \delta(r - r_I) \quad (3.3-15)$$

donde los índices I y N se refieren a la impureza del ion y anión, respectivamente.

Las Tablas 3.2-V y 3.2-VI muestran el efecto del tamaño de ión obtenido por el método de Bartram, para el estado base y primer estado excitado del Centro F, respectivamente. La Tabla 3.3-VI también muestra el corrimiento de la banda F, donde ninguna estructura es observada ya que para este caso hemos empleado potenciales promedio. Esto está de acuerdo con los resultados de Weber y Dick para el Centro F(A) (1967) quienes usaron un método de pseudopotencial. En nuestro caso, realizamos los cálculos para dos diferentes valores del parámetro empírico, A_Y , en la ecuación (3.2-13): $A_Y = 1$ (Weber y Dick, 1967) y $A_Y = 0.53$ (Bartram y col. 1968). Como un posterior chequeo a nuestros cálculos empleamos el método sugerido por Casanova y Alig (1977) quien reemplaza el valor esperado del pseudopotencial, \bar{V}_p , en la ecuación (3.2-13) por la energía del electrón F. Los resultados obtenidos por este método difieren al menos $\sim 0.5\%$ para estados 1s reportados en la Tabla 3.2-V y arriba de $\sim 5\%$ para los estados 2p reportados en la Tabla 3.2-VI.

De los resultados obtenidos podemos concluir que si el Centro F(H) efectivamente existe en halogenuros alcalinos tipo NaCl, entonces los corrimientos en la banda F serían pequeños, como cuantitativamente se muestra por nuestros cálculos. Sin embargo, para el caso de cristales de NaCl y KCl conteniendo impurezas de halógeno el efecto predicho es bastante grande para poder ser observado experimentalmente. El hecho de que esto no se ha observado, (Pan y Lüty, 1978) sugiere que el Centro F(H) no se forma en este tipo de cristales. Esto podría indicar que las impurezas de halógeno pueden no ser trampas eficientes para las vacancias de halógeno migratorias.

Para obtener conocimientos más profundos sobre los defectos relacionados con las impurezas de halógeno, se necesita más información experimental, tal como producir defectos por coloración aditiva de halogenuros alcalinos en atmósfera de halógeno. Esta materia está aún abierta para la investigación. (Farge y Fontana, 1979).

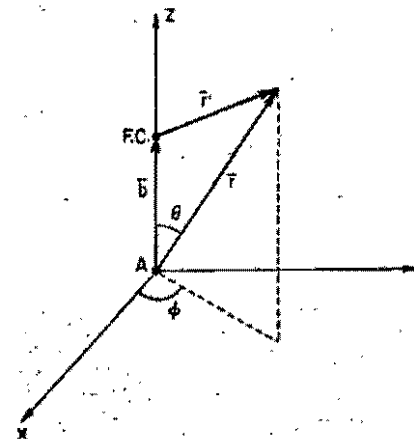
TABLA 3.2-1.

	E_{1s}	E_{2s}	E_F	$E_F^{(0)}$	α	β
NaCl	-2.137	-1.017	2.120	2.770	0.311	0.361
KCl	-2.634	-0.459	1.775	2.313	0.471	0.352
Rl	-2.294	-0.764	1.530	1.873	0.441	0.313
RH	-2.117	-0.692	1.425	1.708	0.421	0.291
NuBr	-2.823	-0.873	1.950	2.300	0.491	0.351

Energías para el estado base y primer estado excitado del Centro F junto con los parámetros variacionales α, β (ver texto). Todas las unidades en eV.

Valores experimentales para la absorción de banda F. W.B. Fowler (1968).

FIGURA 3.2-1



Sistema de coordenadas y variables empleadas en el cálculo perturbativo.

TABLA 3.2-II.

	E_{1s} ($V_F - V_C$)	E_{2s} ($V_M - V_C$)	E_{3s} ($V_I - V_C$)
NaCl	-0.0123	0.0092	0.0240
KCl	-0.0153	0.0058	0.0153
KI	-0.0096	-0.0064	-0.0040
RbI	-0.0091	-0.0059	-0.0037
NaBr	-0.0144	-0.0060	-0.0079

Efecto de la perturbación sobre la energía del estado base (en eV) del Centro F debido a la impureza de halógeno, usando el modelo de semi-continuo de Simpson para varios halógenos alcalinos.

TABLA 3.2-IV.

	ΔF_{11} ($V_I - V_C$)	ΔF_{12}	ΔF_{21} ($V_M - V_C$)	ΔF_{22}	ΔF_{31} ($V_I - V_C$)	ΔF_{32}
NaCl	-0.1125	0.0683	0.0902	-0.0658	0.2800	-0.0114
KCl	-0.0672	0.0130	0.0534	-0.0440	0.1360	-0.0100
KI	0.1214	0.0064	0.0760	0.0042	0.0117	0.0026
RbI	-0.1168	0.0063	-0.0757	0.0019	-0.0462	0.0028
NaBr	-0.1355	0.0096	-0.0566	0.0040	-0.0804	-0.0061

Corrimientos calculados (en eV) en la banda F de acuerdo al modelo semicontinuo de Simpson. (Ver texto).

TABLA 3.2-III.

	E_{2p} ($V_F - V_C$)	E_{3p}	E_{2d} ($V_M - V_C$)	E_{3d}	E_{2f} ($V_I - V_C$)	E_{3f}
NaCl	-0.1250	-0.0042	0.0894	0.0034	0.2300	0.0096
KCl	-0.0825	-0.0023	0.0392	0.0018	0.1522	0.0052
KI	-0.1310	-0.0032	-0.0850	-0.0022	-0.0517	-0.0014
RbI	-0.1239	-0.0028	-0.0816	-0.0020	-0.0499	-0.0012
NaBr	-0.1499	-0.0048	-0.0626	-0.0020	0.0988	0.0038

Efecto de la perturbación en el primer estado excitado (en eV) del Centro F debido a la impureza de halógeno usando el modelo semicontinuo de Simpson para varios halógenos alcalinos.

TABLA 3.2-V.

	E_{1s} ($V_F - V_C$)	E_{1s} ($V_M - V_C$)	E_{1s} ($V_I - V_C$)	A_F
NaCl	-0.10492	0.06775	0.08135	1
KCl	-0.02023	0.02300	-0.00430	0.33
KI	-0.22527	0.14149	0.18338	1
RbI	-0.05906	0.05488	0.01063	0.53
NaBr	-0.08781	-0.04063	-0.01207	1
KBr	-0.02190	-0.00682	0.00476	0.33
RbBr	-0.06213	-0.03816	-0.01164	1
NaI	-0.02131	-0.00647	0.00394	0.53
NaBr	-0.00842	0.06063	0.10115	1
KBr	0.09664	0.01319	-0.13678	0.53

Efecto del tamaño del ion sobre las energías del estado base (en eV) del Centro F calculado de acuerdo al método pseudopotencial de Bartram. (Ver texto).

TABLA 3.2-VI.

	$E_{F_1} (V_F - V_C)$	F_{F_1}	$E_{F_2} (V_{F_2} - V_C)$	F_{F_2}	$E_{F_3} (V_1 - V_C)$	F_{F_3}	A_1
NaCl	-0.3977	-0.3928	0.2568	0.1890	0.3083	0.2270	1
	-0.0459	-0.0632	0.0948	0.0698	-0.0163	-0.0130	0.53
KCl	-0.2731	-0.0478	0.1711	0.0399	0.2223	0.0389	1
	-0.0726	-0.0125	0.0665	0.0117	0.0129	0.0023	0.53
	$(V_F - V_1)$		$(V_{F_2} - V_1)$		$(V_{F_3} - V_1)$		
KI	-0.0966	-0.0088	-0.0447	-0.0041	-0.0133	-0.0012	1
	-0.0241	-0.0022	-0.0073	-0.0007	0.0052	0.0005	0.53
RbI	-0.0784	0.0037	-0.0384	0.0017	-0.0111	0.0005	1
	-0.0203	0.0010	-0.0061	0.0003	0.0037	-0.0002	0.53
	$(V_{F_2} - V_C)$		$(V_{F_3} - V_{F_2})$		$(V_1 - V_{F_2})$		
NaBr	-0.0074	-0.0011	0.0271	0.0165	0.1179	0.0168	1
	-0.1127	0.0161	0.0154	0.0022	-0.1593	-0.0227	0.53

Efecto del tamaño del ión sobre el primer estado excitado del Centro F calculado de acuerdo al método pseudopotencial de Bartram. También se muestra el corrimiento de la banda F(H). (Ver texto). Todas las unidades en eV.

III. El Centro F(U).

III.1. Introducción.

Es el propósito de esta parte estudiar el efecto perturbativo del hidrógeno intersticial sobre el Centro F, cuando está a una distancia en la cual ya no puede darse el complejo F-U₂ (ver Cap. 5) y comparar los resultados con los reportados por Dumke y Souza (1974). Una característica de los resultados detectados en el trabajo de Dumke y Souza (1974) es que no se observa desdoblamiento del estado excitado, siendo que debería esperarse en forma similar a perturbaciones debidas a otro tipo de impurezas en donde se usan potenciales atómicos. (Vázquez y Rufz Mejía, 1978), como en los Centros F(A) y F(H).

III.2. Desarrollo Teórico.

Para estudiar el efecto perturbativo se considera al potencial del átomo de hidrógeno como una perturbación a primer orden, utilizando para los cálculos dos modelos clásicos de tipo hidrogenoide del Centro F: el de Fowler (1964) del tipo semicontinuo y de Gourary y Adrian, (1957) del tipo ión-puntual. Así, para obtener la perturbación se utiliza el potencial

$$V = -\frac{1}{r} + \int \frac{\psi_0^* \psi_0}{|r-r'|} dr \quad (u.a.) \quad (3.3-1)$$

en donde ψ_0 es la función de onda de estado base del electrón en el átomo de hidrógeno. Desarrollando la integral y simplificando, nos

queda

$$V = -\frac{1}{r}(1+r)e^{-2r} \quad (3.3-2)$$

con lo cual tendremos para la perturbación a primer orden

$$\langle \psi_n | V | \psi_n \rangle = - \int_0^\infty |\psi_n|^2 \frac{(1+r-2)}{K_0(r-2)} e^{-2(r-2)} dr \quad (3.3-3)$$

en donde K_0 es la constante dieléctrica de alta frecuencia, a es la distancia entre el hidrógeno intersticial y el Centro F y ψ_n son las funciones de onda del electrón del Centro F, en el estado n . Las ψ_n utilizadas fueron del tipo $1s$ y $2p$, la transición entre estos niveles genera la banda F. Para el modelo del semicontinuo de Fowler (1964), la función del estado base (tipo $1s$), es similar a la de Simpson,

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{4^3}{\pi}} e^{-\alpha r} (1+\alpha r) \quad (3.3-4)$$

y las de los estados excitados (tipo $2p$):

$$\begin{aligned} \psi_{2p_z} &= \sqrt{\beta^3/\pi} r e^{-\beta r} \cos \theta \\ \begin{pmatrix} \psi_{2p_x} \\ \psi_{2p_y} \end{pmatrix} &= \sqrt{\beta^5/\pi} r e^{-\beta r} \sin \theta \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.3-5)$$

igual que la sección anterior para el F(H) y

que son de tipo variacional con parámetros α y β respectivamente.

El Hamiltoniano utilizado para encontrar la energía del Centro F por el método de Fowler es

$$H_0 = \begin{cases} \frac{p^2}{2m} + V_0 & (r \leq R_0) \\ \frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{K_0 r} & (r \geq R_0) \end{cases} \quad (3.3-6)$$

donde R_0 es el radio de la vacancia, V_0 la profundidad del pozo debido a la vacancia y m^* la masa efectiva del electrón.

Para el modelo de ión puntual (Gourary y Adrian, 1957) se usaron también funciones hidrogenoides, las cuales son idénticas para el estado excitado $2p$, para el estado base es:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{5^3}{\pi}} e^{-\gamma r} \quad (3.3-7)$$

Los parámetros variacionales para el modelo de Fowler se obtuvieron minimizando respecto a éstos la función de energía $\langle \psi_n | H | \psi_n \rangle$, los usados para el modelo de Gourary y Adrian fueron los reportados en el trabajo de estos autores (1957). Para el caso del modelo del semicontinuo, el potencial perturbativo es escalado por la constante

dieléctrica de alta frecuencia, la cual se puede considerar como un parámetro fenomenológico:

$$V'(\tau) = V(\tau)/\epsilon_0 \quad (3.3-8)$$

III.3 Resultados y Conclusiones.

En la Tabla 3.3-I aparecen los valores de las energías para la banda F del KCl que se obtuvieron utilizando los modelos teóricos. Con las funciones de onda que representan al Centro F en los modelos estudiados se evalúan las perturbaciones debidas al átomo de hidrógeno, según la Ecuación (3.3-6).

Ya que en el reporte de los resultados experimentales, (Dumke y Souza, 1974) los autores consideran que la perturbación detectada se debe a átomos de hidrógeno colocados en esferas de correlación de radios $(\sqrt{11}/2)a$ y $(\sqrt{27}/2)a$, se hacen los cálculos para estas distancias y también se evalúa el efecto a una distancia intermedia posible de magnitud $(\sqrt{19}/2)a$ (a distancia interiónica).

Las integraciones se realizaron desarrollando, por el método de Coulson (1937), las integrales dobles y procesando las integrales sencillas en forma numérica.

En la Tabla 3.3-II se presentan las constantes y los parámetros variacionales que minimizan la energía para cada modelo usado.

Los resultados se presentan en las Tablas 3.3-III y 3.3-IV. En estas se puede observar que los valores teóricos están muy cercanos a los valores experimentales. Para distancias iguales o mayores a $(\sqrt{19}/2)a$ (que en la Tabla se representa como primera posición) se observa que no hay contribución perturbativa.

También se puede señalar que el desdoblamiento del estado excitado no se observa, porque la transición $2p_y \leftarrow 1s$ es muy pequeña y corrida a altas energías. En cambio la transición $2p_x \leftarrow 1s$, es del orden de la magnitud medida y corrida hacia energías bajas, como se observa. También a la luz de estos resultados, las conclusiones de Dumke y Souza (1975) en su trabajo teórico, usando un modelo sencillo, de dos pozos de potencial encuentran que el efecto perturbativo se debe a diversas posiciones del hidrógeno (3a. posición y otras mayores, (Figura 3.3-1)), parecen no ser aceptables, ya que según los cálculos reportados aquí, la única posición que perturba la banda F es la del hidrógeno colocado en la segunda celda unidad como se aprecia en la Figura 3.3-1; posición considerada en el trabajo teórico de Dumke y Souza (1975) como la debida para el complejo F-U₂; sin embargo, la posición adecuada para este caso es a primeros vecinos, según se analiza en el Capítulo Seis.

En la Tabla 3.3-V se presentan resultados usando los modelos de Simpson y Krumhansl y Schwartz. Este modelo es similar al de Simpson únicamente difiere en los resultados correlativamente similares a los obtenidos usando los modelos de Fowler y Gourary y Adrián.

El modelo de Krumhansl y Schwartz (1955) es similar al modelo de Simpson (1947), con algunas variantes, que pueden resumirse en algunos cambios al potencial V_0 de la ecuación (1.4-1); estos son: 1) Se calculan los niveles de energía respecto al nivel de vacío, por lo cual a V_0 se le suma la afinidad electrónica χ del cristal y 2) Se considera que la polarización óptica del medio de energía ψ , que rodea al Centro F si puede seguir el movimiento del electrón, teniéndose como resultado que el medio no se polariza totalmente y será necesario usar una polarización promedio con energía $\frac{1}{2}\psi$; tal que en lugar de (1.4-1), tendremos:

$$V_0 = -\frac{\alpha_{mn}}{a} + \chi + \frac{1}{2R} \left(1 - \frac{1}{K_0}\right) \quad (3.3-8)$$

Siguiendo el método de Simpson (1947) y usando (3.3-8), Krumhansl y Schwartz pueden obtener mejores valores que el modelo de Simpson, así, para el KCl, obtienen para $E_{1s} = -3.18$ eV, $E_{2p} = -0.82$ eV, teniéndose para la banda F, $E_F = 2.36$ eV siendo el valor experimental 2.3 eV. Funciones de onda obtenidas por el método de Simpson, Schwartz, conjuntamente con otras obtenidas por el método de Simpson, se utilizan para obtener la perturbación del Hidrógeno Intersticial sobre el Centro F, apareciendo los resultados para el corrimiento de la banda F en la Tabla 3.3-V.

La posición para el efecto perturbativo desde la segunda celda (unidad), según nuestros resultados, está de acuerdo con la suposición de Dunke y Souza, en su trabajo experimental.

Tabla 3.3-I.

	E_{1s} (eV)	E_{2p} (eV)	E_F (eV)	E_F (exp) (eV)
Fowler	-3.060	-0.542	2.518	2.313 (a)
Gourary	-3.388 (b)	-3.510 (b)	1.078	

(a) W.B. Fowler: (1964).

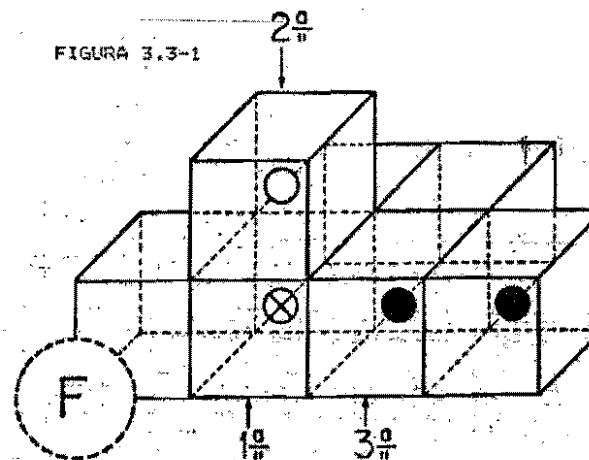
(b) Gourary y Adrian: (1957).

Valores de la energía en electrones-volts, de los estados base y excitado del Centro F y del valor de la energía de la transición que produce la banda F.

Tabla 3.3-II.

	λ_1	λ_2	E_0 (u.a.)	m^* (u.a.)	K_0	V_0 (eV)
Fowler	0.540	0.248	4.606	0.6	2.13	-3.85
Gourary y Adrian	0.5355	0.4215				

Valores de los parámetros variacionales obtenidos usando el modelo de Fowler y valores de las constantes utilizadas. También se presentan los parámetros variacionales reportados por Gourary y Adrian.



Centro F perturbado. Posibles posiciones del hidrógeno intersticial Dunke y Souza en este trabajo. (1957).

TABLA 3.3-III.

E N E R G I A (eV)			
Distancia (u.a.)	Estado	Fowler	G y A
1a. Posición 9.8	1s	-0.00096	-0.00187
	2p _x	0.01447	0.00523
	2p _z	-0.05266	-0.02243
2a. Posición 13.49	1s	-0.00004	-0.00019
	2p _x	0.00334	0.00095
	2p _z	-0.02366	-0.00349
3a. Posición 15.40	1s	-0.00003	-0.00005
	2p _x	0.00382	0.00021
	2p _z	-0.01140	-0.00070

valores de las energías obtenidas por perturbación a primer orden, en distintas posiciones del hidrógeno.

TABLA 3.3-IV.

		T R A N S I C I O N E S		E' (eV)
		Fowler	G y A	
1a. Posición	E' _x	0.0072	0.0071	
	E' _z	-0.0243	-0.0205	
2a. Posición	E' _x	0.0016	0.0011	-0.021 (a)
	E' _z	-0.0111	-0.0033	
3a. Posición	E' _x	0.0018	0.003	
	E' _z	-0.0053	-0.0006	

(a) Dunka y Souza (1974).

E'_x = E'(2p_x) - E'(1s); E'_z = E'(2p_z) - E'(1s)

Corrimiento de la banda π debido a las transiciones entre los niveles perturbados.

TABLA 3.3-V.

POSICION	KCl (Simpson) $\Delta E'_x$ (eV)	$\Delta E'_z$ (eV)	$\Delta E'$ exp (1) (eV)
1st.	0.005	- 0.017	- 0.021
2nd.	0.002	- 0.006	
3rd.	0.0007	- 0.002	
	(Krumhansl - Schwarz)		
1st.	0.003	- 0.015	
2nd.	0.0006	- 0.002	
3rd.	0.0002	- 0.0004	
	KbCl (Simpson)		
1st.	0.012	- 0.015	- 0.017
2nd.	0.003	- 0.010	
3rd.	0.001	- 0.004	

Corrimientos debidos al Hidrógeno intersticial en diversas posiciones respecto al Centro F, calculados con el uso de los modelos de Simpson y Krumhansl y Schwarz.

(1) Valores experimentales de Dunka y Souza (1974).

CAPITULO CUATRO: EXCITONES PERTURBADOS POR IMPUREZAS DE Tl^+ .

I. Introducción.

II. Acerca del Origen de la Banda D en Halogenuros Alcalinos con Impurezas de Tl^+ .

I. Introducción.

Recientemente Ranfgani y col. (1963) han realizado una revisión extensa sobre las propiedades ópticas de impurezas del tipo T1 en halogenuros alcalinos cristalinos y dan cuenta del estado actual del estudio de los estados electrónicos en estos cristales, particularmente del comportamiento óptico a través de las bandas de absorción y emisión.

Los halogenuros alcalinos con impurezas de iones metálicos tipo Ti^{+} , con configuración ns^2 , son otro ejemplo de cristales con centros de color distinto al Centro F; aquí los centros de color que dan lugar a propiedades ópticas específicas son las impurezas.

En la revisión de Ranfgani y col. (1963), se menciona que los halogenuros alcalinos son cristales ideales, por su ancha banda prohibida, para observar las propiedades ópticas de impurezas y otros defectos, tales como el Centro F. La presencia de una impureza en el cristal puede inducir dos tipos de cambios en el comportamiento óptico de este: 1) perturbar (Figura 4.1-1) el borde de la banda fundamental de absorción, ya sea extendiéndolo a más bajas energías o induciendo una banda de absorción en esta región; 2) puede inducir una o más bandas ópticas bien definidas, en la región transparente del cristal, causando que éste adquiere un color característico si las bandas ocurren en la región visible del espectro. El primer tipo de efecto es generalmente atribuido a una perturbación por la impureza a los estados de excitón de la red. Las bandas del segundo tipo, son debidas a estados

electrónicos internos de los iones de impureza. Sobre este tipo de bandas concierne la Revisión de Ranfgani (1963), el segundo Tipo todavía actualmente, es objeto de controversia y es nuestro propósito ejemplificar métodos sencillos para calcular perturbaciones en situaciones más complicadas que para el Centro F, como en el caso del excitón perturbado por impurezas. Para el caso del excitón en halogenuros alcalinos no hay funciones de onda equivalentes a las existentes para el Centro F y no es posible aplicar los métodos utilizados en los Capítulos anteriores. Esquemáticamente el excitón en un halogenuro alcalino consiste en un electrón excitado desde un ion halógeno, el cual se mantiene amarrado por interacción coulombiana al agujero que deja atrás, este excitón es una excitación de la red cristalina, ya que puede desplazarse entre los iones de la red. (Knox, 1963).

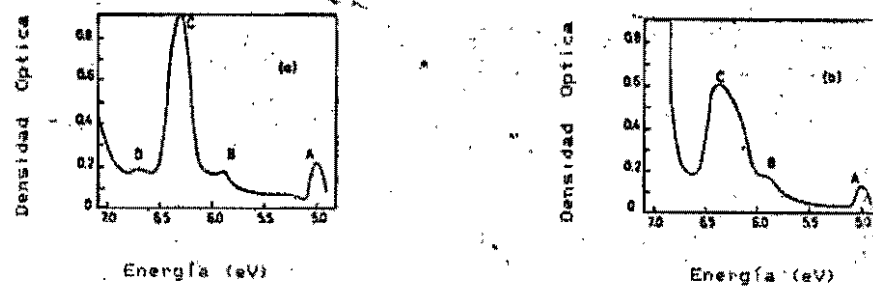
La forma sencilla de tratar el problema es usando un ciclo de Born-Haber, (Bassani y col. 1957).

Para obtener la energía de formación para un excitón libre, el ciclo consiste en tres etapas: Primero, un ión halógeno y uno de los iones alcalinos primeros vecinos se extraen de sus posiciones de red, entonces el electrón de valencia del ion halógeno es transferido al ion alcalino, con el resultado de tener dos átomos neutrales que se regresan a sus posiciones originales en la red.

El trabajo total requerido es:

$$W = h\nu = W_{-} + W_{+}^{(c)} + X - I + R \quad (4.1-1)$$

FIGURA 4.1-1.



Absorción óptica en KCl:TI (a) A -180°C (b) A temperatura ambiente. Farga y col. (1979).

dónde h es la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón absorbido, W_- es la energía requerida para crear una vacancia de ión negativo en el cristal perfecto y $W_+^{(-)}$ es la energía requerida para crear una vacancia de ión positivo en la presencia de la vacancia de ión negativo. χ es la afinidad electrónica del átomo halógeno, I es la energía de ionización del alcalino y \mathcal{A} para la energía gastada en regresar los átomos neutros a sus posiciones originales en la red.

Cuando existe un catión impureza en la vecindad del excitón, ésta cambia su energía, la cual se aprecia experimentalmente en un corrimiento del pico de la banda de absorción de excitón. En este caso, la diferencia de energía entre el excitón libre y el perturbado, tiene dos contribuciones: repulsiva y de polarización, cuando la impureza es divalente, existe además una contribución electrostática. Las expresiones para estas contribuciones se obtienen usando el método de Mott-Littleton, que se bosqueja en el Capítulo Uno, cuando se discute la obtención del radio del Centro F. Cálculos para excitones cerca de impurezas divalentes aparece en el trabajo de Clark y col. (1984).

II. Acerca del Origen de la Banda D en Halogenuros Alcalinos con Impurezas de Tl^+ .

A pesar del largo tiempo que se le ha dedicado al estudio de las propiedades ópticas de absorción en halogenuros alcalinos con impurezas monovalentes y divalentes los resultados teóricos han sido escasos. En particular se ha detectado lo que se ha dado en llamar la banda D, en la región de alta energía en cristales tales como: $KCl:Tl^+$ y $KCl:In^+$ y se ha conjeturado en la literatura que se debe a un excitón cerca de la impureza o a una transferencia de carga a la impureza. (Fukuda, 1964). Recientemente, (Tsuboi, 1979, 1980) ha encontrado a través del experimento que la banda D está compuesta de tres bandas, (D_1 , D_2 , D_3) en orden de energía creciente, y sus cálculos teóricos para el $KCl:Tl^+$ que suponen transferencia de carga, tienen buen acuerdo con el experimento. Sin embargo, creemos que es físicamente posible, que la absorción óptica del excitón que existe en un cristal puro, prevalece en cristales con impurezas siendo afectada por éstas, y que esta absorción ocurra en el rango de la banda D.

El propósito de este párrafo es examinar teóricamente la absorción óptica de excitones cerca de impurezas monovalentes, usando un modelo fenomenológico para el excitón y un ciclo de Born Haber (Bassani y col. 1957).

Un tratamiento de primeros principios debería emplear funciones de onda de excitón en halogenuros alcalinos, las cuales no se encuentran fácilmente, porque ellas no corresponden ni a funciones de

Wannier ni a funciones de Bloch, sino a un caso intermedio, investigado teóricamente por el método de Hartree-Fock (Stoneham, 1974).

Los cálculos se realizan para cristales de halogenuros alcalinos con impurezas de II^+ , y los resultados son comparados con los valores experimentales encontrados en el trabajo clásico de Fukuda, (1964) y el trabajo de Teuboi, (1979, 1980).

La teoría desarrollada para el cálculo de energía de formación de excitones localizados en halogenuros alcalinos con impurezas divalentes, se desarrollan en detalle en el trabajo de Clark y col. (1984). Para el caso de excitones de impurezas monovalentes, tal como se aprecia en la Figura 4.2-I, los iones en la posición 1 y 2 participan en la creación de un excitón; estos iones son los iones normales de la red, mientras que en la posición 3 aparece la impureza catiónica monovalente. La diferencia de energía ΔE , entre un excitón libre y el presentado en la figura mencionada tiene dos contribuciones principales: i) Repulsiva (ΔE_r) y ii) Polarización (ΔE_p) para el término repulsivo empleamos la forma exponencial de Born y Mayer, tal que la diferencia de energía repulsiva es

$$\Delta E_r = b \left\{ C_I \exp \left[\frac{r_1 + r_2 - R}{\rho} \right] - C_H \exp \left[\frac{r_+ + r_- - R}{\rho} \right] \right\} \quad (4.2-1)$$

donde C_I y C_H son constantes que dependen sobre la carga y las espesores iónicas. r_+ , r_- y r_I son los radios iónicos de los iones alcalinos, halógeno, e impureza respectivamente y ρ , los parámetros de interacción de Born-Mayer y R la distancia interiónica.

La energía de polarización tiene la contribución debida a la interacción entre el agujero en la posición 1 y el electrón en la posición 2, con el momento dipolar inducido por ellos en la posición 3. La expresión para esta contribución es:

$$\Delta E_p = \frac{e^2 R^3}{2} \left(\frac{1}{r_{13}^4} + \frac{1}{r_{23}^4} - 2 \cos \left(\frac{r_{13} \cdot r_{23}}{r_{13}^2 + r_{23}^2} \right) \right) (M_I - M_+) \quad (4.2-2)$$

donde M_I y M_+ son los momentos dipolares de la impureza y del ion positivo que se ha sustituido, respectivamente; los cuales están dados por:

$$M_I = \frac{2\alpha_I}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\kappa_0} \right) \quad (4.2-3)$$

$$M_+ = \frac{2\alpha_+}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\kappa_0} \right) \quad (4.2-4)$$

donde α_I , α_+ y α_- representan la polarizabilidad de los iones impureza, positivo y negativo, respectivamente. Estas expresiones, según Clark y col. (1984).

Entonces, el efecto total, el corrimiento del pico de la banda de absorción de excitón, por la presencia de la impureza, es:

$$\Delta E = \Delta E_r + \Delta E_p = b C_I \exp \left(\frac{r_1 + r_2 - R}{\rho} \right) - C_H \exp \left(\frac{r_+ + r_- - R}{\rho} \right)$$

$$+ \frac{e^2 R^3}{2} \left(\frac{1}{r_{13}^4} + \frac{1}{r_{23}^4} - \frac{2 \cos(\theta_{13}, \theta_{23})}{r_{13}^2 r_{23}^2} \right) (M_I - M_{II}) \quad (4.2-5)$$

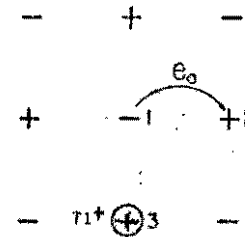
donde $r_{13} = R$ y $r_{23} = \sqrt{2} R$.

Usando la expresión (4.2-5) los resultados correspondientes se muestran en las Tablas 4.2-II y 4.2-III. La Tabla 4.2-I se listan los valores numéricos de las constantes introducidas en los cálculos. Los resultados mostrados en las Tablas 4.2-II y 4.2-III están en buen acuerdo con los valores de los picos de la banda D reportado por Fukuda (1964) y podemos concluir que la banda D en cristales de halogenuros alcalinos con impurezas monovalentes de Tl^+ está relacionada a un excitón cerca de una impureza de Tl^+ .

Por otro lado la Tabla 4.2-IV muestra los resultados experimentales de Tsuboi y col. (1979, 1980) para $KCl:Tl$, y $KI:Tl$, y también una comparación con los valores calculados para ΔE . En esta Tabla se nota que el valor teórico de 5.72 eV, obtenido para el $KI:Tl$ está muy cerca del valor experimental de la banda D_3 . En el caso de $KCl:Tl$, (Tsuboi, 1980), no detecta la banda D_3 ; ellos presumen que está escondida dentro de la banda del excitón, mientras que en sus cálculos teóricos encuentran un efecto, debido a transferencia de carga, del orden de 7.74 eV. Este valor es comparable al encontrado aquí para el excitón que es de 7.68 eV.

Así, considerando la banda D resuelta en las tres bandas encontra-

FIGURA 4.2-1



Representación esquemática de un excitón cerca de una impureza de Tl^+ en un halogenuro alcalino cristalino con estructura NaCl.

TABLA 4.2-I

$M = 5.32 \times 10^{-2}$	$r_I = 1.47 \text{ \AA}$
$b = 0.229 \times 10^{-17} \text{ erg.}$	(1) $M_I = 5.2$
$C_H = 1$	$C_I = 1.125$
$\rho = 0.337 \text{ \AA}$	$R = 3.14 \text{ \AA}$
$r_+ = 1.33 \text{ \AA}$	$r_- = 1.81 \text{ \AA}$

Valores de las constantes usadas en los cálculos. (1) Ref. Tesman y col. (1953), otras Refs: Clark y col. (1984)

TABLA 4.2-III

ΔE					
Cristal	Teo	Exp. ⁺	Cristal	Teo	Exp. ⁺
NaBr	0.562		LiI	0.364	
KBr	0.097	0.270	LiBr	0.505	
RbBr	0.089		LiF	1.363	
NaI	0.206		LiCl	0.569	
KI	0.082		NaCl	0.311	0.360
RbI	0.045		KCl	0.105	0.460
NaF	0.667		RbCl	0.074	
KF	0.273				
RbF	0.161				

Diferencias de energías ΔE (en eV) entre un excitón libre y un excitón localizado en una impureza catiónica de Tl^+ .

TABLA 4.2-III

Cristal	Banda D (eV)	Teo (eV)
NaI:Tl ⁺	7.6	7.65
NaCl:Tl ⁺	7.3	7.66
KBr:Tl ⁺	6.5	6.68

Posición del pico de las bandas de absorción debida a los excitones considerados en este Trabajo, comparados con las posiciones del pico de la banda D. Los valores calculados de E han sido sumados de la energía para el primer pico de excitón, a 80 K (Ref: Eby y col. 1959).

TABLA 4.2-IV

	D ₁ (eV)	D ₂ (eV)	D ₃ (eV)	D (eV)
KCl:Tl ⁺	6.72	7.23	-	-
	6.71(Teo)	7.28(Teo)	7.74(Teo)	7.66
KI:Tl ⁺		5.52	5.68	-
				5.72

Posición del pico de absorción debido a excitones. Los cálculos realizados en este trabajo aparecen bajo las columnas D y se comparan con los valores experimentales reportados por Tauboi y Sakoda (1980) para las bandas D₁, D₂ y D₃. También se muestra en el caso del KCl:Tl los resultados teóricos por Tauboi y Sakoda (1980) obtenidos por un modelo de transferencia de carga.

das por Tsuboi, (1979, 1980), los resultados obtenidos aquí aparecen comparables a los de la banda D_3 , mientras que Tsuboi la interpreta como transferencia de carga, por lo tanto, es posible que ambos efectos estén mezclados en la banda D_3 . Por otro lado, en el caso de halogenuros alcalinos cristalinos con impurezas divalentes tales como Pb^{2+} (Clark y col. 1984) o Sr^{2+} (Rodríguez y col. 1986), la absorción óptica cerca de la impureza, podría corresponder a la banda D' detectada por Fukuda, (1974), la cual podría ser equivalente a la obtenida por Tsuboi. Cálculos similares a los realizados por Clark y col. (1984), para excitones cerca de impurezas divalentes, han dado los valores teóricos (Rodríguez y col. 1986) de 7.06 eV y 5.21 eV para $KCl:Sn^{2+}$ y $KI:Sn^{2+}$, respectivamente. El primer valor es comparable con la banda D' de 7.15 eV detectada por Fukuda (1974) y también con la de 7.11 eV denominada banda D , detectada por Tsuboi, (1979). El segundo valor corresponde a la banda D_2 de 5.2 eV obtenida por Tsuboi (1979). El hecho de que el pico del excitón muestre un corrimiento mayor en impurezas divalentes es razonable, ya que las contribuciones coulombianas producen un mayor efecto en relación a las impurezas monovalentes.

Para dilucidar más claramente el problema de la banda D y las posibilidades mencionadas, es necesario más trabajo, tanto teórico como experimental. Por el lado teórico, es conveniente trabajar el problema mecánico-cuántico, tomando en cuenta efectos de covalencia, los cuales pueden ser importantes.

CAPITULO CINCO: EL CENTRO F EN CRISTALES MIXTOS

- I. Introducción.
- II. El Corrimiento de la Banda F en Cristales Mixtos.
- III. El Uso de Modelos del Semicontinuo para el Estudio de Cristales Mixtos.

I. Introducción.

El estudio de cristales coloreados de halogenuros alcalinos mixtos es muy antiguo (Miesner y Pick, 1953), sin embargo, a pesar del largo tiempo que tiene de haber sido tratado, su estudio ha sido muy esporádico; en particular el comportamiento de la banda F en función de la concentración de los componentes de un cristal mixto, por ejemplo, en $KCl_{(1-x)}KBr_x$, no ha sido explicado teóricamente. Es la intención de este Capítulo iniciar un estudio en esta dirección. Así, en la Sección II se hace una discusión preliminar, basada en modelos sencillos (Rodríguez y Camarillo, 1987) la cual en la siguiente Sección se continúa en base a los modelos de Simpson y Krumhansl y Schwartz del Centro F (Rodríguez y Ruiz Mejía, 1987a). Los resultados nos llevan a concluir que existe un efecto que no se ha tomado en cuenta, que puede ser el de las dislocaciones, las cuales se forman en gran concentración, en el crecimiento del cristal mixto.

II. El Corrimiento de la Banda F en Cristales Mixtos.

II.1 Introducción.

Actualmente existe un renovado interés en el estudio de los cristales mixtos, tanto en el aspecto experimental (Pérez, Clark y col. 1986), como teórico (Ruiz Mejía, 1984), lo cual ha motivado esta parte del trabajo, en el cual se realiza un estudio teórico inicial con la utilización de modelos sencillos, del corrimiento de la banda F de absorción en cristales mixtos de halogenuros alcalinos coloreados. Este estudio nos permitirá darnos una idea del comportamiento de algunas propiedades físicas de estos cristales y posteriormente desarrollamos en la siguiente sección, modelos más elaborados. Hasta la fecha, el estudio de centros de color en halogenuros alcalinos mixtos ha sido muy escaso, existiendo principalmente los trabajos experimentales realizados por Smakula (1963) y Gnadinger (1953), el primero obtuvo resultados del espectro de absorción en varios centros de color en cristales mixtos de $KCl:KBr$, $KCl:RbCl$ y $RbCl:KBr$ a diversas concentraciones. Recientemente Veereshman y col. (1980, 1981) han venido estudiando varias propiedades de los cristales mixtos, en particular han medido el corrimiento de la banda F de absorción (Veereshman y col. 1980) en cristales de $KCl:KBr$ para diversas concentraciones de las componentes. Smakula y col. (1963) también han estudiado estos cristales y sus valores para el corrimiento de la banda F son menores que los reportados por Veereshman y col. (1980).

En el aspecto teórico Logatorov y Evarestov (1970) han rea-

lizado cálculos usando teorías del ión puntual (Logatorov y Evarestov, 1970) del corrimiento de la banda F en cristales de KCl:NaCl con una concentración volumétrica de 50% de cada uno de los compuestos, siendo sus cálculos laboriosos y restringida la información obtenida. Gnadinger (1953) discutió modelos basados en teorías de dispersión, para predecir algunos parámetros de la banda F, pero no explicó el comportamiento no lineal del corrimiento de la banda F que se observa.

Para estudio teórico de la banda F en halogenuros alcalinos cristalinos puros, los modelos del semicontinuo han reportado buenos resultados (Rodríguez y col. 1964), (Rodríguez y col. 1962) (Smith y Spino, 1965), y su aplicación puede ser útil en cristales mixtos, sin embargo su uso implica la utilización de parámetros físicos para los cristales mixtos equivalentes a los utilizados en cristales puros, tales como la constante de red y la constante dieléctrica. Para la constante de red, en su método, Logatorov y Evarestov (1970) utilizaron para sus cálculos la Regla de Vegard (Vegard y Schjelderup, 1917) la cual predice para esta una variación lineal con la composición volumétrica de los componentes mixtos.

Dos modelos simples para el Centro F, permiten analizar en forma separada el corrimiento de la banda F usando parámetros físicos equivalentes, uno de ellos es el modelo del pozo infinito (Van Dorn, 1962), Fowler, 1968), que da resultados razonables para la banda F en cristales puros y que permite usar una constante de red equivalente en cristales mixtos. El otro modelo es el modelo del átomo de hidrógeno

sumergido en el dieléctrico (Huang, 1950), que permite utilizar una constante dieléctrica equivalente. Para esta constante dieléctrica proponemos una relación análoga a la Regla de Vegard, dadas las propiedades lineales de los halogenuros alcalinos cristalinos.

Así, utilizando el modelo sencillo del pozo y la Regla de Vegard, calculamos en este trabajo, los corrimientos de la banda F en varios cristales mixtos. El uso de este modelo permitirá obtener una relación funcional del corrimiento de energía y la concentración volumétrica de los componentes mixtos que puede ser útil. Se comparan los valores obtenidos de esta relación con resultados experimentales de Smakula y col. (1963), Gnadinger (1953) y Veereshman y col. (1960). Para estudiar el efecto de la constante dieléctrica aquí propuesta, para los cristales mixtos, se calcula el corrimiento de la banda F, usando el modelo del átomo de Hidrógeno para el Centro F (Huang, 1950), se realizan cálculos para los mismos cristales mixtos tratados con el modelo del pozo y se comparan con los mismos resultados experimentales. También se obtiene una relación funcional entre el corrimiento de la energía y la concentración, en la siguiente sección se dan los detalles teóricos de los cálculos realizados y en la última sección se presentan los resultados obtenidos y las conclusiones.

11.2 Teoría.

Es un resultado muy conocido de mecánica cuántica elemental, que la energía de transición entre los dos primeros estados para un electrón en un pozo rectangular tridimensional infinito, es de la forma:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8m a^2} \quad (5.2-1)$$

donde la 1s denota el estado base, 2p el estado excitado, m la masa del electrón, \hbar la constante de Planck dividida por 2π y a es la distancia desde el origen de la barrera potencial. Entonces si suponemos al electrón del Centro F atrapado en el pozo de las características anteriores, la energía de la banda F, E_F , puede escribirse como:

$$E_F = C_p a^2 \quad (5.2-2)$$

si tomamos a como la separación entre vecinos cercanos en la red, C_p es una constante que depende de las unidades empleadas.

Por otro lado, en el modelo del átomo de Hidrógeno, se supone que el electrón se mueve en un campo coulombiano dentro de un medio dieléctrico con constante dieléctrica efectiva K , la constante dieléctrica óptica. En este modelo la energía de absorción entre los dos primeros estados estaría dada por:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3e^4 m}{8\hbar^2 K^2} \quad (5.2-3)$$

donde e es la carga del electrón, m su masa, \hbar la constante de Planck dividida entre 2π y K la constante dieléctrica óptica. Si suponemos al Centro F como un átomo de Hidrógeno, de acuerdo a las caracterís-

ticas anteriores, la banda F estaría dada por:

$$E_F = C_H K^{-2} \quad (5.2-4)$$

donde C_H es una constante que depende de las unidades empleadas.

Entonces para utilizar las constantes físicas equivalentes para cristales mixtos, usamos en la expresión (5.2-2) la Regla de Vegard (1917) para el cristal mixto $Mm_{(1-x)}Nn_x$:

$$a_M = a_2 x + a_1 (1-x) \quad (5.2-5)$$

en donde a_2 es la distancia entre vecinos cercanos de la red de la componente Nn y a_1 la distancia entre vecinos cercanos de la componente Mm y x la concentración volumétrica.

Si consideramos un comportamiento del mismo tipo para la constante dieléctrica:

$$K_M = K_2 x + K_1 (1-x) \quad (5.2-6)$$

Entonces tendremos para la banda F de un cristal mixto, en cualquiera de los dos modelos aquí discutidos, en función de la concentración, la expresión:

$$E_F(X) = C [b_2 X + b_1(1-X)]^{-2} \quad (5.2-7)$$

donde C es C_P o C_N según el modelo y b es a o K_0 también según el modelo.

Para obtener el corrimiento de la banda F en el cristal mixto, usamos como referencia la línea recta que une las energías de los picos de la banda F de los componentes puros, en un diagrama de energía vs. concentración (Figura 5.2-I); o sea el corrimiento de la banda F, $\Delta E(X)$ sería:

$$\Delta E(X) = E_F(X) - E_2 - (E_1 - E_2)X \quad (5.2-8)$$

donde E_2 es el pico de la banda F de la componente con constante de red a_2 y E_1 , el pico de la otra componente, obtenidos usando los modelos discutidos. Este corrimiento es el que va a compararse con los valores experimentales.

II.3 Resultados y Conclusiones.

Con el objeto de corroborar la Regla de Vegard con resultados experimentales, en la Tabla 5.2-I se presentan los cálculos para la constante de red de cristales mixtos de $KCl:RbCl$, según la Regla de Vegard y los valores experimentales reportados por Gnaedinger, (1953). Se puede

observar un buen acuerdo. En la Tabla 5.2-II se presentan las energías de la banda F usando el modelo del pozo (MP) y el modelo del átomo de Hidrógeno (MAH) para los halogenuros de potasio y los talco-
genuros de Rubidio y se comparan con resultados experimentales; se puede observar que el MP nos da sistemáticamente valores por arriba de los resultados experimentales, mientras que el MAH los presenta más dispersos alrededor de los resultados experimentales y en general más cercanos, por lo tanto se puede considerar mejor modelo para el Centro F. En seguida en la Tabla 5.2-III se presentan los valores calculados para cristales mixtos de $KCl_{(1-x)}:RbCl_x$, usando la expresión (5.2-8) y se comparan con valores experimentales y en la Tabla 5.2-IV los valores calculados para cristales mixtos de $K_{(1-x)}Cl:Rb_xCl$ y $Rb_{(1-x)}Cl:K_xBr$, comparándolos con valores experimentales. De los valores presentados en estas Tablas podemos observar que la variación del corrimiento en función de la concentración tiene el comportamiento cualitativo correcto que tienen los resultados experimentales, siendo menores en magnitud. También podemos observar en la Tabla 5.2-III, que los resultados experimentales de Smakula y col. (1963) y Vverashman y col. (1960) hicieron sus experimentos a temperatura ambiente y Smakula y col. (1960) a $-130^\circ C$, sin embargo es dudoso que esto sea la raíz de la diferencia, ya que en general el corrimiento difiere poco con la temperatura, según podemos observar en la Tabla 5.2-IV por los valores reportados por Gnaedinger, (1953) de valores de la banda F a dos temperaturas distintas. En esta misma Tabla sólo aparece el efecto obtenido por el MP, ya que el MAH no da ninguna contribución debido a que $K = 2.19$ para los dos componentes y esta no varía

con la concentración.

Por lo anteriormente expuesto podemos concluir que los modelos aquí tratados nos dan por resultado un comportamiento cualitativo correcto del corrimiento teórico de la banda F, según aparece en la Figura 5.2-1, mismo que no ha sido establecido por los modelos de Gnaedinger (1953) y Logatorov y Evarestov (1970) y son una buena base para tratar el problema por modelos de semicontinuo, tales como los de Simpson (1949) y Kruhansl y col. (1953).

Sin embargo, la solución sería necesariamente implementada por métodos numéricos, sin solución analítica, esto se presenta en la siguiente sección.

TABLA 5.2-1.

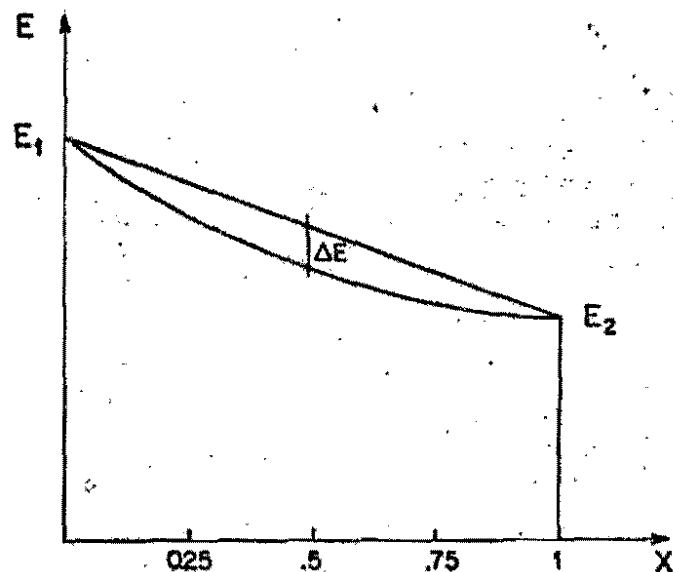
$k(1-x)Cz; Rb^x Cz$		
x	a^M	$a(\text{exp})_1$
0	6.292	6.292
8.7	6.318	6.322
47.5	6.435	6.431
66.2	6.4906	6.491
99.9	6.592	6.592

1 de Gnaedinger., (1953)

Constante de red para el cristal mixto a^M , obtenida utilizando la Regla de Vegard dada por la expresión (5.2-5). Las unidades de la constante de red en Angstroms.

FIGURA 5.2-1

TABLA 5.2-11.



Comportamiento típico de $\Delta E(X)$. E_1 y E_2 son valores de energía de los picos de la banda F en las componentes puras del cristal mixto, representados en unidades arbitrarias.

	E^F_{MP}	E^F_{MAH}	$E^F_{(exp)}$
KF	3.94	2.98	2.847
KCl	2.85	2.13	2.313
KBr	2.603	1.86	2.064
KI	2.26	1.49	1.875
RbF	3.56	2.66	2.428
RbCl	2.597	2.13	2.050
RbBr	2.38	1.86	1.857
RbI	2.09	1.52	1.708

1.- De W.B. Fowler, (1968).

E^F en eV, obtenida con las expresiones (5.2-2) y (5.2-4), con $c_p = 20.2$ si λ está en Angstroms y $c_M = 10.2$. Para todas las tablas se han usado datos en las constantes de red y dieléctrica de W.B. Fowler, (1968).

TABLA 5.2-III.

KCl ^{1-x} :KBr ^x			
X	0.33	0.5	0.75
$\Delta E(X)$ MAH	-0.006	-0.0066	-0.0057
$\Delta E(X)$ MP	-0.004	-0.0045	-0.0039
$\Delta E(\text{exp})$	-0.017	-0.022	-0.0298
S(a)			
$\Delta E(\text{exp})$	-0.0296	-0.034	-0.025
V(b)			

S(a) de Smakula (1963)

V(b) de Veeresham (1991)

$\Delta E(X)$ en eV obtenidos con la expresión (5.2-7) y comparados con valores experimentales del corrimiento $\Delta E(\text{exp})$, obtenidos con una expresión análoga (5.2-8) en la cual se usan los valores experimentales reportados por los autores. Se usó $c_p = 28.2$ si λ está en Angstroms y $c_H = 10.2$.

TABLA 5.2-IV.

K ^{1-x} Cl:Rb ^x Cl						
X	0.215	0.25	0.475	0.5	0.662	0.75
$\Delta E(X)$ MP	-0.003	-0.0031	-0.004	-0.0041	-0.0036	-0.003
$\Delta E(\text{exp})$		-0.013		-0.028		-0.0276
S(a)						
G_{TA}^*	-0.0269		-0.031		-0.022	
$G_{E(b)}$						
$G_{E(b)}^{NL**}$	-0.031		-0.032		-0.024	
$G_{E(b)}$						
Rb ^{1-x} Cl ^{1-x} :K ^x Rb ^x						
X	0.25	0.5	0.75			
$\Delta E(X)$ MAH	-0.005	-0.0066	-0.0048			
$\Delta E(X)$ MP	-0.0007	-0.0009	-0.0007			
$\Delta E(\text{exp})$	-0.01	-0.025	-0.016			
S(a)						

(a) de Smakula (1963)

(b) de Gnadinger (1953)

** Temperatura ambiente

Temperatura de nitrógeno líquido.

E(X) y $\Delta E(\text{exp})$ en eV, obtenidos con los mismos criterios apuntados en la Tabla 5.2-III.

III. El Uso de Modelos del Semicontinuo para el Estudio de Cristales Mixtos.

III.1 Introducción.

Suponemos que los métodos del semicontinuo para el Centro F, son los únicos que pueden dar alguna información útil, ya que por modelos del ión puntual únicamente se puede hacer cálculos de la banda F de absorción en cristales mixtos con una concentración 50-50% en cada uno de los componentes (Logatorov y col. 1970). Así, el objetivo, en esta sección, es presentar los cálculos para el pico de energía de la banda F para varias concentraciones de cristales mixtos de $KCl(1-X):KBrX$ y $KCl(1-X):RbClX$, usando los modelos del semicontinuo de Simpson (1949) y Krumhansl-Schwartz (1953).

III.2 El Metodo de Cálculo.

Siguiendo a Simpson (1949), el Hamiltoniano para el Centro F, se expresa como:

$$H(X) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_0(x) + V_M(x) \quad (5.3-1)$$

Las energías potenciales, dependen de la concentración X. Para el cristal mixto $M_1(1-X):M_2X$

Usando potenciales del modelo de Simpson, tales como se discutieran en el Cap. UNO y considerando implícitamente que la mezcla del cristal mixto es homogénea tendremos:

$$V_0(x) = -\frac{\alpha_m}{2_1(1-x) + 2_2x} + \frac{1}{R_1(1-x) + R_2x} \left(1 - \frac{1}{K_0(1-x) + K_2(x)}\right)$$

$$V_M(x) = \int_0^r \left(\frac{1}{[K_1(1-x) + K_2x]r^2(1-p(r))} + \frac{1}{[K_1(1-x) + K_2x]r^2} p(r) \right) dr \quad (5.3-2)$$

donde $p(r) = \int_0^r 1/r^2 dr$, siguiendo la Regla de Vegard, (Vegard, 1917, Veereshman, 1981) a_1, a_2, R_1, R_2 son las constantes de red y radios de vacancias de las componentes del cristal mixto: M_1 y M_2 .

Suponiendo propiedades lineales para un cristal halógeno alcalino ideal, proponemos un comportamiento similar para las constantes dieléctricas y son K_{01} y K_{02} para las componentes del cristal mixto. La constante dieléctrica estática tiene una dependencia no-lineal, (Kamiyoshi y col. 1971) para los cristales $KCl:KBr$ y $KCl:RbCl$ a una concentración dada, la curva tiene una concavidad suave y es razonable considerar por simplicidad una dependencia lineal.

Para usar el método de Krumhansl-Schwartz (1953), tal como se planteó en el Capítulo TRES, es necesario implementar una corrección al modelo de Simpson, modificado $V_0(x)$ en la forma:

$$V_0(x) = -\frac{\alpha_m}{2_1(1-x) + 2_2x} + X_1(1-x) + X_2x + \frac{1}{2(R_1(1-x) + R_2x)} \left(1 - \frac{1}{K_0(1-x) + K_2x}\right) \quad (5.3-3)$$

donde por simplicidad, suponemos un comportamiento lineal con la concentración para la afinidad electrónica en los cristales mixtos y X_1, X_2

X_2 son las afinidades de los cristales puros.

Ambos modelos fueron usados para calcular la energía

$$W_m = \langle \Psi_m | H | \Psi_m \rangle$$

$$W_{1s} = \frac{3}{14} \lambda^2 + \frac{V_0(x)}{14} (G(1,2) + G(1,3) + G(1,4)/4 + 14) \quad (5.3-4)$$

$$+ \frac{\lambda^3}{7} \left\{ \left(\frac{1}{K_0(x)} \right)^2 (G(1,1) + G(1,2) + G(1,3)/4) + \frac{2}{7} (24r) C(x) \right.$$

$$\left. [Q(2,2,x) + Q(3,2,x) + Q(4,2,x)/4 + 2(Q(2,3,x) + Q(3,3,x) + Q(4,3,x)/4) + \lambda^2 (Q(2,4,x) + Q(3,4,x) + Q(4,4,x)/4)] \right\} \quad (5.3-5)$$

es la expresión para el estado 1s de energía.

$$W_{2p}(x) = \frac{\lambda^2}{2} + \frac{V_0(x)}{24} \left[\frac{G(1,4)}{24} + 1 \right] + \frac{\lambda}{12K_0(x)} G(1,3) + \frac{C(x) \lambda^2}{9} Q(4,4,x) \quad (5.3-6)$$

es la expresión para el estado de energía 2p, donde λ es un parámetro variacional y se tiene

$$Q(n, m, x) = \int_{R(x)}^{\infty} Q(n) r^m e^{-2\lambda r} dr$$

$$Q(n) = \int_0^{24r} \frac{G(2, n)}{r^2} dr$$

$$G(2, n) = \int_0^{24r} r^m e^{-r} dr$$

$$G(1, n) = \int_0^{24r} r^n e^{-r} dr$$

$$C(x) = \frac{1}{K_0(x)} - \frac{1}{K(x)}$$

$$K(x) = K_1(1-x) + K_2x$$

$$K_0(x) = K_{01}(1-x) + K_{02}x$$

$$R(x) = R_1(1-x) + R_2x$$

El resultado se obtiene, haciendo $\partial W_m / \partial \lambda = 0$ y con $\mu = \lambda$ y resolviendo para λ .

III.3 Resultados y Conclusiones.

En la Tabla 5.3-I se muestran los valores de los parámetros utilizados en nuestros cálculos. Las Tablas 5.3-II y 5.3-III dan los valores de la banda F para el KCl:KBr y el KCl:RbCl, respectivamente, obtenidos usando los modelos de Simpson y Krumhansl-Schwartz, los cuales se comparan con valores experimentales.

La Tabla 5.3-IV muestra los valores experimentales y calculados para el corrimiento de la banda F para el KCl:KBr, y comparados con los valores experimentales de Smakula (1963), Gnaedinger y col. (1953) y Veereshman y col. (1930).

De las Tablas 5.3-II, 5.3-III y 5.3-IV, concluimos que el modelo de Krumhansl-Schwartz nos da un mejor comportamiento cualitativo, respecto a los valores experimentales. Sin embargo, estos valores fueron obtenidos con radios de vacancia mayores (Rufz Mejía, 1986), que los usados en el modelo de Simpson (Smith, 1957). Encontramos así, que los resultados son muy sensibles a cambios de radios de vacancia.

y que el comportamiento del corrimiento de banda en cristales mixtos pueda constituir una buena prueba para los mejores valores de radio. Para valores arbitrariamente mayores a los de Rufz Mejía, el corrimiento de la banda F oscila.

También se usaron valores ajustados de la afinidad, en el modelo de Krumhansl-Schwartz, para así reproducir los valores experimentales de la banda F en cristales puros.

Se encuentra que el pico de energía de la banda F, aparece en el lado erróneo de la línea que une los picos de la banda F de los cristales puros (corrimientos positivos).

En la Figura 5.3-1, mostramos las curvas para el KCl:KBr, usando el modelo de Krumhansl-Schwartz con los radios de Rufz Mejía. También aparece la curva experimental de Veereshman y col. (1981).

Cuantitativamente, los valores teóricos son pequeños respecto a los valores experimentales. También podemos observar que los valores experimentales en concentraciones similares de KCl:KBr no son equivalentes. Esto podría deberse al hecho de que los cristales tienen muchos defectos, tal como dislocaciones.

En los cristales mixtos, se forman muchos defectos, entre estos destacan las dislocaciones, las cuales pueden alejar al cristal de la linealidad. También el uso de constantes dieléctricas diferentes a las usadas aquí, puede hacer crecer los valores teóricos del corri-

miento de la banda F y acercarlos a los valores experimentales, los cuales reflejarían el efecto debido a defectos tales como dislocaciones, que pueden formarse en los cristales mixtos en el proceso de crecimiento y explicaría tal vez, la diferencia sustancial entre los valores experimentales de la banda F de Smakula y col. (1963) y Veereshman y col. (1981) que podrían haber trabajado con muestras sometidas a distintas concentraciones de defectos, tales como dislocaciones. Esto también nos puede llevar a considerar que parte del corrimiento de la banda F es debida a efectos de las dislocaciones el cual puede ser apreciable, según se vio en el Capítulo Dos. Y esta parte habría que considerarla en el modelo teórico. Así, creemos que la medición del corrimiento de la banda F con monitoreo de la concentración de defectos puede ser de mucha utilidad.

También, otra razón del pobre ajuste entre valores teóricos y experimentales podría ser el uso de una inadecuada dependencia con la concentración X , en los valores de las constantes cristalinas usadas en el cálculo. En el futuro se trabajarán otro tipo de constantes de tipo no lineal, probándolas tanto en los modelos sencillos, como en los modelos del semicontinuo.

TABLA 5.3-I
Valores de los parámetros usados en este Trabajo.

Para el modelo de Simpson					
radio de vacancia (a) (a.u.)					
$R_1(\text{KCl})$	$R_2(\text{KBr})$	$R_2(\text{RbCl})$			
4.977	5.375	4.880			
Para el modelo de Krumhansl-Schwartz					
radio de vacancia (b) (a.u.)		afinidades electrónicas (c) (eV)			
$R_1(\text{KCl})$	$R_2(\text{KBr})$	$R_2(\text{RbCl})$	$X_1(\text{KCl})$	$X_2(\text{KBr})$	$X_2(\text{RbCl})$
5.486	5.782	5.7848	.002	.00302	.0153
Para ambos modelos (d)					
constante dieléctrica óptica			constante dieléctrica estática		
$K_{01}(\text{KCl})$	$K_{02}(\text{KBr})$	$K_{02}(\text{RbCl})$	$K_1(\text{KCl})$	$K_2(\text{KBr})$	$K_2(\text{RbCl})$
2.13	2.33	2.19	4.68	4.78	5.00

(a) De Smith (1937).

(b) De Ruff Meija (1986).

(c) De Opik y Wood (1949).

(d) De Smith (1937).

TABLA 5.3-II

Energía de Banda F (eV)				
$K_{(1-x)}\text{Cl}$	Simpson	Krumhansl-Schwartz	exp (a) Gnaedinger	exp (b) Smakula
X				
0	1.7766	2.2802	2.22	2.3
0.2		2.2320		
0.215			2.14	
0.25	1.7320	2.2224		2.22
0.30	1.7212	2.2049		
0.35	1.7105	2.1974		
0.40	1.6997	2.1854		
0.45	1.6980	2.1735		
0.525			2.067	
0.50	1.6852	2.1616		2.14
0.55	1.6744	2.1498		
0.60	1.6638	2.1379		
0.65	1.6618	2.1261		
0.662			2.026	
0.70	1.6508	2.1167		
0.75	1.6398	2.1049		2.07
0.8		2.0931		
1	1.5928	2.0461	1.960	2.04
Rb_{x1}Cl				

Valores de las energías de absorción de la banda F en eV, usando los modelos de Simpson (1949) y Krumhansl-Schwartz (1953), para cristales de KCl-RbCl. Estas se comparan con valores experimentales de Gnaedinger (1953) y Smakula (1963).

(a) De Gnaedinger (1953).

(b) De Smakula (1963).

TABLA 5.3-III.

KCl _(1-x)	Energía de banda F (eV)		exp (a) Smakula
	Simpson	Krumhansl-Schwartz	
1 - 0	1.7766	2.2802	2.30
0.75 - 0.25		2.2440	
0.67 - 0.33	1.7383		2.20
0.65 - 0.35		2.2296	
0.63 - 0.37	1.7346		
0.60 - 0.40	1.7318	2.2225	
0.55 - 0.45	1.7273	2.2153	
0.50 - 0.50	1.7227	2.2082	2.15
0.45 - 0.55	1.7181	2.2032	
0.40 - 0.60	1.7136	2.1963	
0.35 - 0.65	1.7081	2.1892	
0.30 - 0.70	1.7039	2.1823	
0.25 - 0.25	1.6995	2.1752	2.08
0 - 1	1.6784	2.1405	2.05

KBr_x

(2) De Smakula (1963).

Valores de las energías de absorción de la banda F en eV para cristales de KCl:KBr, usando modelos de Simpson y Krumhansl-Schwartz. Estos se comparan con valores experimentales de Smakula (1963) y Veeresham (1961).

TABLA 5.3-IV.

KCl	0.67-0.33	0.50-0.50	0.25-0.75	KBr
E(X)(meV)	-6.0	-4.7	-3.5	
Simpson				
E(X)(meV)	-1.275	-2.15	-0.225	
Krumh-Sch.				
E exp.(meV)	-17.0	-22.0	-29.8	
Smakula (a)				
E exp.(meV)	-29.6	-34.0	-25.0	
Veeresham (b)				

Energía calculada del corrimiento de la banda F en meV para KCl:KBr y comparado con valores experimentales.

(a) De Smakula (1963).

(b) De Veeresham (1961).

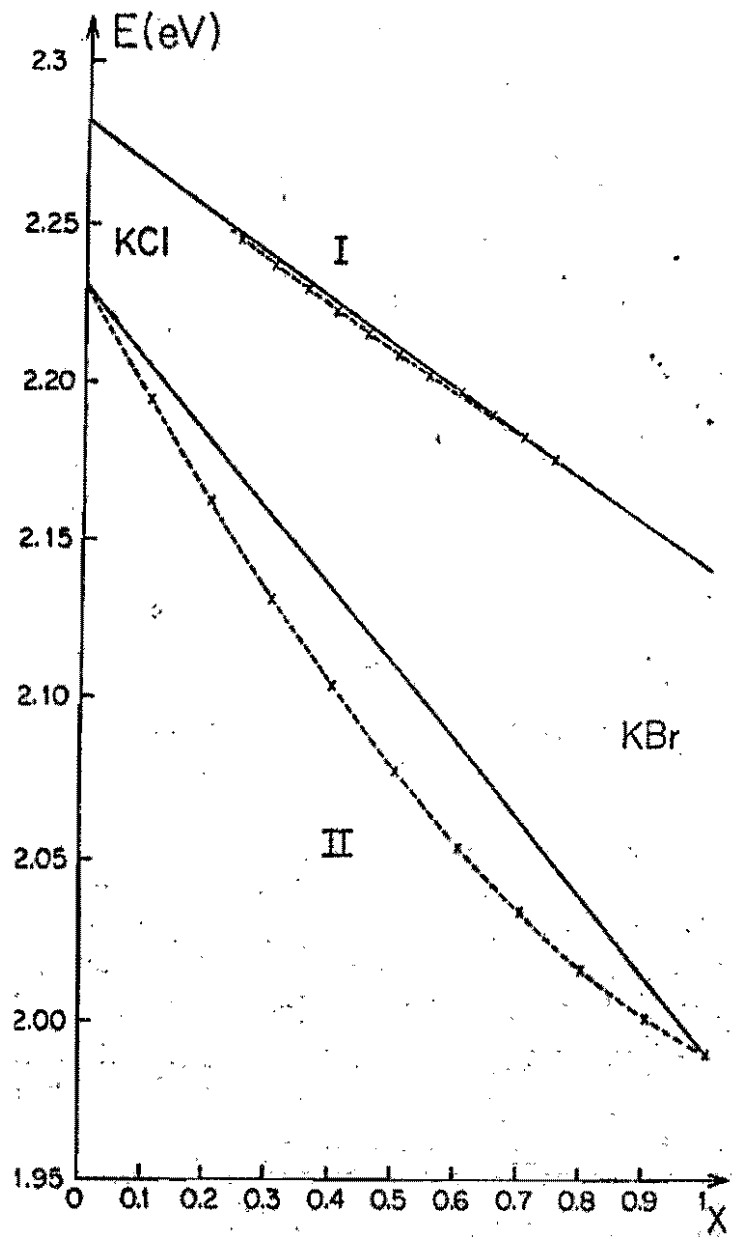


FIGURA 3.3-1.

La línea que une los picos de las energías de las bandas F de absorción de los cristales puros (línea sólida) y curvas de las energías calculadas para KCl (I) y KBr (II) Curva teórica este trabajo; con Krumharsl-Schwartz (1953); II Curva Experimental, Veeresham (1961).

CAPITULO SEIS: DEFECTOS MOLECULARES.

- I. Introducción.
- II. El Centro F-U2.
- III. El Centro F2 en Cristales Mixtos.

I. Introducción.

Los defectos de tipo molecular en general son agregados de dos o más defectos puntuales tal como el Centro F, en nuestro caso, nos interesa un agregado que no ha sido estudiado, el que denominamos Centro F-U₂, posiblemente formado por un Centro F y un Hidrógeno intersticial vecino cercano, configuración que parece estar de acuerdo con los cálculos presentados en la Sección II, ya que están en buen acuerdo con los valores experimentales. Pevio al desarrollo teórico para estos cálculos, discutiremos aquí los Centros F y U (Hidrógeno intersticial) en forma simultánea.

Es bien conocido por largo tiempo (Fritz, 1962) que los Centros U₂ se pueden formar en cristales como el KCl:KH, en los cuales se forman Centros U (H⁺ sustitucionales), al irradiarlos con luz de longitud de onda del orden de 200 mμ, se tiene una segunda etapa, en la cual se forman Centros U₂ (H intersticiales) y Centros F, ya que al excitarse el ión H⁺ se realiza una reacción del tipo:



Delbecq y col. (1956), encuentran que a ciertas temperaturas, ambos defectos (Centros F y Centros U₂) coexisten establemente, ya que detectan los espectros de absorción y resonancia bien resueltos para ambos centros.

Posteriormente Dumka y Souza (1965), reportaron que en cristales de KCl, tratados de tal manera que se forman Centros F y U₂, detectan efectos mutuos entre ambos defectos. Particularmente, reportan una nueva banda en el espectro de absorción que atribuyen a un agregado de Centro F y U₂ de tipo molecular. En su trabajo aparece esquemáticamente, tal como se presenta en la Figura 6.1-1. Esta proposición la realizaron en una forma meramente especulativa. En un trabajo posterior estos autores realizan un cálculo simple, considerando a ambos defectos como pozos de potencial, concluyen que la separación para el agregado molecular es a segundos vecinos, tal como aparece en la Figura 6.1-2. Probablemente esta segunda configuración es más razonable que la de la Figura 6.1-1, ya que de manera intuitiva en esta última configuración podría esperarse que el H_i⁺ tendería a caer a la vacancia del Centro para regresar a su forma primitiva, sin embargo esta proposición es también especulativa, ya que no hay evidencia definitiva acerca del agregado molecular a primeros vecinos.

Finalmente, en la última Sección se discuten algunos conceptos alrededor del Centro F₂ en cristales mixtos, tema que no se ha estudiado teóricamente y aquí se pretende hacer un análisis preliminar.

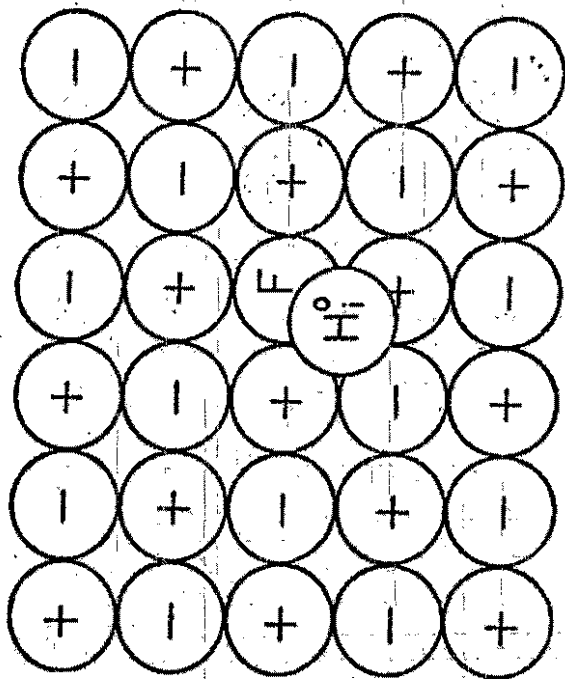


FIGURA 6.1-1

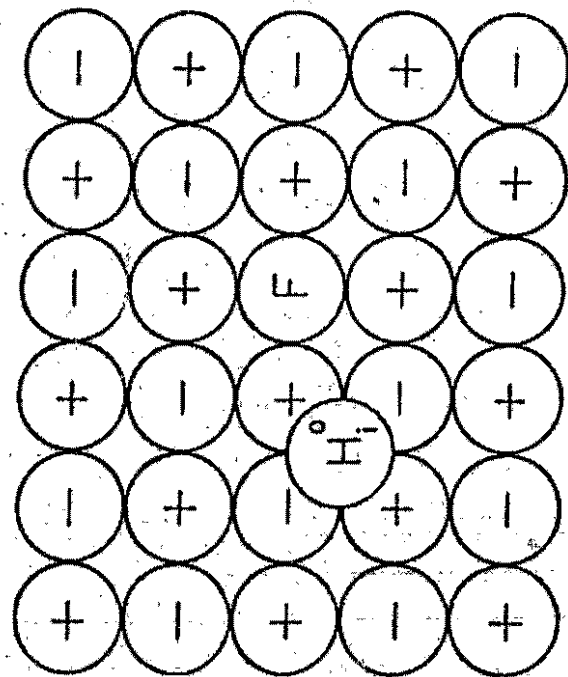


FIGURA 6.1-2

II. El Centro F-U2.

II.1 Introducción.

El agregado formado por el Centro F y el átomo de hidrógeno intersticial denominado Centro U2, ha sido estudiado por Dumke y Souza (1974); obteniendo resultados experimentales para la llamada banda F-U2, en cristales de KCl, RbCl y KBr. Posteriormente presentaron un modelo teórico sencillo (Dumke y Souza, 1975) en el cual consideran al Centro F y al átomo de hidrógeno como un par de pozos de potencial ajustados, y calculan el efecto de la perturbación del átomo de hidrógeno sobre el Centro F en KCl, el resultado no se ajusta muy bien al valor experimental, lo cual consideran razonable ya que la teoría de perturbaciones no es estrictamente válida en este caso.

Es el propósito de este trabajo, utilizar el modelo sencillo de la molécula H2 en un dieléctrico que consideran Herman y col. (1956) y que fue usado para el Centro F2, que ha resultado satisfactorio en el sentido de que da resultados aproximados, sin embargo, el considerar al medio como un continuo, no puede justificarse a priori, debido a los pozos de potencial de vacancia. En el caso del Centro F-U2, se espera una mejor aproximación que para el F2, ya que uno de los defectos es un átomo de hidrógeno. De igual manera y usando una técnica similar a la utilizada por Herman y col. para el Centro F2+, la cual usa los resultados de la molécula H2+, se calcula una posible banda de absorción del Centro G-U2 por el complejo vacancia aniónica-Centro U2 (Bessent y col. 1965).

En otros materiales distintos a los halogenuros alcalinos, se han usado métodos similares a Herman y col. (1965); tal es el caso del Centro D, que consiste en un Centro F en cuya vecindad falta un catión vecino. Este centro se ha tratado en AgBr y PbS (Pincherle, 1965).

II.2 Uso de las Curvas de Potencial para la Molécula H2.

La ecuación de Schrödinger para una molécula de hidrógeno, sumergida en un medio dieléctrico con una constante dieléctrica de alta frecuencia k , se expresa como

$$\hat{H}\psi(\tau_1, \tau_2) = E\psi(\tau_1, \tau_2) \quad (6.2-1)$$

donde τ_1 y τ_2 son las coordenadas y el Hamiltoniano \hat{H} del sistema es

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{k\tau_{A1}} - \frac{1}{k\tau_{B1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{k\tau_{A2}} - \frac{1}{k\tau_{B2}} \right) + \frac{1}{k\tau_{12}} + \frac{1}{k\tau_{AB}} \quad (6.2-2)$$

donde los índices 1 y 2 se refieren a los electrones, y A, B a los núcleos. Suponiendo válida la aproximación de Born-Oppenheimer, considerando a los núcleos en reposo, la ecuación (6.2-1) resulta

$$[\nabla_1^2 + \nabla_2^2] \psi + \frac{2}{kR} \psi + E\psi = 0 \quad (6.2-3)$$

en donde

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{AB}}$$

Introduciendo la nueva variable independiente

$$r' = r/k$$

obtenemos

$$\frac{1}{k^2} [\nabla_1'^2 + \nabla_2'^2] \psi' + \frac{2}{R'k^2} \psi' + E' \psi' = 0 \quad (6.2-4)$$

y finalmente

$$[\nabla_1'^2 + \nabla_2'^2] \psi' + \frac{2}{R'} \psi' + k^2 E' \psi' = 0 \quad (6.2-5)$$

$$\hat{H}' \psi'(r_1', r_2') = E' \psi'(r_1', r_2')$$

donde

$$E' = k^2 E$$

Esta última ecuación tiene la forma de la ecuación para una molécula de hidrógeno libre, y podemos usar los resultados obtenidos para ésta, usando para la distancia entre los núcleos $r_{AB}' = r_{AB}/K$. Para nuestro problema r_{AB}' será la distancia entre el núcleo del átomo de hidrógeno y el origen del Centro F.

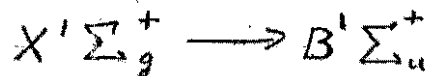
Así, usando las curvas de potencial para la molécula diatómica de hidrógeno H₂ (Levine, 1977), representadas en la Figura 6.2-1, localizamos r_{AB}' sobre el eje horizontal y a partir de éste, encontramos E' de las curvas que nos dan los estados energéticos y así finalmente poder obtener la energía de nuestro interés $E = E'/k^2$.

Aplicando lo anteriormente expuesto, el Centro F-UZ, en KCl tenemos:

$$r_{AB} = (\sqrt{3}/2) a = 5.142 \text{ u.a.}$$

$$r_{AB}' = 2.548 \text{ u.a.}$$

donde a es la constante de la red y se usó $K_0 = 2.19$. Con esos valores y usando las curvas de la Figura 6.2-1 se obtiene $E' = 0.34 \text{ u.a.}$ para una transición del tipo



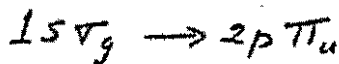
de manera similar a la transición primaria del Centro F₂. Cualitativamente esta transición puede considerarse desde un estado base de los dos defectos a un estado excitado, consistente en una combinación lineal del estado base tipo 1s de un defecto y un estado excitado tipo 2p del otro defecto.

II.3 Resultados y Conclusiones.

En la Tabla 6.2-1 se presentan los resultados obtenidos, comparándolos

con los valores experimentales de Dumke y Souza (1974), así como sus valores teóricos (Dumke y Souza, 1975) y comparados con los valores de Herman y col. (1956), para el Centro F.

En la Tabla 6.2-II se presentan los resultados obtenidos para el complejo α -U2, usando las curvas para el ión molecular de hidrógeno H2+ (Leighton, 1959) en una transición tipo



similar a la utilizada por Aegerter y Lüty (1971) para el F2+; los valores se comparan con los obtenidos para este último centro.

Observando los valores reportados en la Tabla 6.2-I, podemos considerar que hay buen acuerdo entre el valor teórico y el experimental, del mismo orden que el obtenido por Herman y col. para la banda M del centro F2. Respecto a los valores reportados por Dumke y Souza (1974), hay desacuerdo en la distancia, ya que ellos colocan al hidrógeno y al Centro F a una distancia de 9.8 u.a. (5.1A). Esta distancia implica una $r_{AB} = 4.48$ u.a., que en las curvas para la molécula H2, corresponden a la molécula disociada y el efecto del H sería únicamente perturbar al Centro F, desplazando la banda F. Así, a la luz de los resultados obtenidos, es razonable suponer que la conjetura de que el Centro F-U2 se forma con los dos defectos en la misma celda unitaria del cristal (Dumke y Souza, 1974) es adecuada, y que el modelo de la molécula H2 sumergida en el dieléctrico, trabaja bien, a pesar de sus limitaciones.

De los resultados en la Tabla 6.2-II, podemos suponer, que en forma análoga al caso del Centro F2+, el Centro α -U2, que asocia una vacancia aniónica y un hidrógeno intersticial, puede tener una banda de absorción, a energías más altas que las del F2+, del orden de 3.7 eV, asociada a una transición tipo: $1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u$, similar al centro F2+, que posiblemente sería detectable. Hasta donde tenemos noticia, este centro únicamente se ha detectado a muy bajas temperaturas, como una señal muy débil por resonancia paramagnética (Bessent, 1963). (El autor lo llama centro U3).

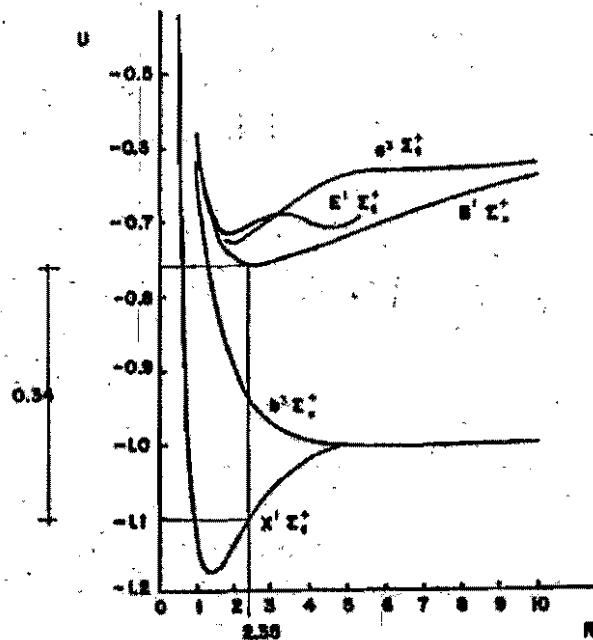
También para el Centro F-U2, podría esperarse la existencia de otras transiciones, dados los distintos niveles que podrían darse análogamente a la molécula H2 y de manera similar al Centro F2+, en que se asocia otro tipo de transiciones que experimentalmente estuvieron de acuerdo con las predichas por el modelo de la molécula H2+ (Mollenauer, 1979).

Por lo anterior se desprende que la investigación experimental en agregados de defectos hidrogenoides, todavía pueda dar resultados nuevos.

Finalmente en la Tabla 6.2-III se da la banda FU2, para la mayoría de los halogenuros alcalinos, usando las Tablas para la molécula H2 tabuladas por Sharp (1971) y usando los valores de r^* para encontrar los valores interpolados de E^* y así obtener la energía E del defecto lo cual realizamos con un programa de interpolación de Spline cúbico.

Este tratamiento numérico para encontrar la energía del defecto molecular, nos permite de manera sencilla, realizar cálculos para otro tipo de defectos moleculares, tal como se hace en la siguiente sección.

FIGURA 6.2-1.



Valor de la energía E' en unidades atómicas en las curvas de energía de algunos estados de la molécula diatómica H_2 . LEVIN, (1957).

TABLA 6.2-1.

	E(eV)	$\bar{r}_{AB}(u.s.)$	E(eV)	$\bar{r}_{AB}(u.s.)$	$E_{ann}(eV)$
$F-U_2$	1.93	5.142	1.8(a)	9.8(b)	1.968(b)
F_2			1.62(c)	8.39(c)	1.78(c)

E, \bar{r}_{AB} valores del presente trabajo (a) - Dunke y Souza, (1975)
 E, \bar{r}_{AB} valores de otros trabajos (b) - Dunke y Souza, (1974)
 E_{exp} valor experimental (c) - Herman et al., (1956)

Se presenta el valor calculado E en eV de la banda $F-U_2$ para el KCl y se compara con los valores experimental E_{exp} y teórico reportados por Dunke y Souza y con los valores reportados por Herman et al. para el centro F_2 .

TABLA 6.2-11.

$\alpha-U_2$	E(eV)	$\bar{r}_{AB}(u.s.)$	$E_{exp}^{(b)}(eV)$
F_2^*	2.52(a)	8.39(a)	2.515 2.436

(a) Herman y col. (1956).

(b) Algerter y Luty. (1971) Transición ligeramente desdoblada por la simetría reducida D_{2h} del centro F_2^* .

Se presenta el valor calculado E en eV para el complejo vacante aniónica centro U_2 en KCl, usando las curvas para el 15^o molécula de hidrógeno. También se presenta el valor reportado por Herman et al. para el centro F_2^* en la transición equivalente con el valor experimental E_{exp} de Algerter y Luty.

TABLA 6.2-111.

Cristal	r' (a.u.)	AE(eV) (Teórica)	AE(eV) (Experimental)
RbCl	2.456	1.94	1.81
KCl	2.349	1.99	1.97
NaCl	1.969	1.94	
LiCl	1.511	1.59	
RbBr	2.406	1.72	
KBr	2.302	1.72	1.94
NaBr	1.886	1.62	
RbI	2.346	2.48	
KI	2.359	2.78	
NaI	2.175	3.30	
LiI	1.679	3.08	
RbI	2.317	1.43	
KI	2.205	1.43	
NaI	1.886	1.30	

Valores para la energía de transición AE y los correspondientes r' para los distintos halogenuros alcalinos cristalinos.

(II. El Centro F₂ en Cristales Mixtos.

III.1 Introducción.

El estudio experimental de los centros de color en cristales de halógenuros alcalinos mixtos ha sido muy escaso. Para el Centro F, que es el efecto primario básico, hay unos cuantos trabajos (Gnadinger, 1953; Smakula, 1963; Veereham, 1980). Para otro tipo de centros de color, tales como el Centro F₂, únicamente hay resultados, hasta donde conocemos, en el trabajo de Smakula, el cual reporta resultados para el $RbCl_{(1-x)}K_xCl$ en algunas concentraciones x de los componentes del cristal mixto. En el aspecto teórico también hay poco trabajo para halógenuros alcalinos cristalinos mixtos. Tal como se vio antes, en el caso del Centro F, el comportamiento no-lineal típico de la banda F conforme varía la concentración, no ha sido modelada. Se ha hecho un estudio reciente, (R. Rodríguez y Ruiz Mejía, 1987a) realizando cálculos para la banda F a diversas concentraciones del cristal mixto, en general se encontró un comportamiento no lineal de la banda F, conforme varía la concentración. Sin embargo, estos valores son menores a los experimentales. Para los cálculos se utilizaron modelos del tipo continuo usando para las constantes utilizadas funciones de variación lineal con la concentración, en base al comportamiento de la constante de red que sigue la regla de Vegard (1917):

$$a_m = a_1(1-x) + a_2 x \quad (6.3-1)$$

donde a_m sería la constante de red del cristal mixto y a_1 y a_2 las constantes de red de cada una de las componentes del cristal. Para las otras constantes tales como la constante dieléctrica de alta y baja

frecuencia y el radio de la vacancia se usaron relaciones del mismo tipo (lineales).

Para el caso de defectos de tipo molecular, ningún estudio teórico se ha realizado. En particular puede plantearse algún modelo para el Centro F₂, aprovechando su analogía con la molécula H₂, sumergida en un dieléctrico, la cual no es únicamente cualitativa; sino, sobre todo, cuantitativa, como ya lo han demostrado diversos autores (Herman y col., 1956; Aegerter y Lúty, 1971; Rodríguez, 1984). Para el cristal mixto, los niveles de la molécula H₂ se escalarían usando constantes que varían con la concentración. El objeto de esta Sección es llevar a cabo el estudio teórico del Centro F₂ en halógenuros alcalinos mixtos, en base a los lineamientos aquí planteados.

III.2 Desarrollo Teórico.

Tal como se desarrolla en detalle el trabajo de Rodríguez y col. (1984) si r es la distancia entre los defectos, entonces la distancia correspondiente en la molécula H₂ será:

$$r' = r/K_0 \quad (6.3-2)$$

donde K_0 es la constante óptica de alta frecuencia. Para el caso de los cristales mixtos, será necesario usar r y K_0 , cantidades que sean función de la concentración. Una forma razonable para r es la regla de Vegard (1917) dada por la Ec. (6.3-1), así,

$$r = r_1(1-x) + r_2 x \quad (6.3-3)$$

donde r_1 y r_2 son las distancias entre los defectos en cada una de los componentes del cristal mixto, así tendremos:

$$f'(X) = \frac{r_1(1-X) + r_2 X}{K_0(X)}$$

(6.3-4)

Entonces lo que restaría será utilizar la $K_0(X)$ más apropiada. Se puede usar una relación lineal, tal como se hace para el Centro F. Sin embargo, en un trabajo de Kamiyoshi y col. (1971) encuentran una relación para la constante dieléctrica de baja frecuencia en función de la concentración, la cual tiene un comportamiento no-lineal; la expresión teórica que obtienen está de acuerdo con sus resultados experimentales. Para la constante dieléctrica óptica o de alta frecuencia hasta donde sabemos no ha obtenido una relación para su comportamiento con la concentración X de los componentes del cristal mixto.

Aquí, por tanto deduciremos una expresión para $K_0(X)$, siguiendo las mismas ideas de Kamiyoshi y col. (1971) para la obtención de la constante dieléctrica estática, las cuales parten de la ecuación de Clausius-Mosotti que relaciona la constante dieléctrica con las propiedades eléctricas microscópicas, a través de la polarizabilidad. Para la constante dieléctrica óptica, usaremos la ecuación de Lorentz-Lorenz, (Fowler, 1968), la cual es:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha' + \alpha)$$

(6.3-5)

con n como índice de refracción y N es el número de iones en la unidad

de volumen y α' , α las polarizabilidades de cada uno de los iones componentes del cristal, y ya que $n^2 = K_0$, para dos cristales distintos con constantes de red equivalentes en los cuales cambia un ion, tendremos:

$$\frac{K_{01}-1}{K_{01}+2} = \frac{4\pi}{3} N'(\alpha_1 + \alpha) \quad \text{y} \quad \frac{K_{02}-1}{K_{02}+2} = \frac{4\pi}{3} N'(\alpha_2 + \alpha)$$

(6.3-6)

con N' número de iones por unidad de volumen, este caso es válido en cristales como KCl:NaCl. Si para los iones que cambian, suponemos válida la Regla de Vegard para las polarizabilidades, se tiene:

$$\alpha_M = \alpha_1(1-X) + \alpha_2 X$$

(6.3-7)

tendremos para el cristal mixto

$$\frac{K_0-1}{K_0+2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_M + \alpha) = \frac{4\pi}{3} N[\alpha_1(1-X) + \alpha_2 X + \alpha]$$

(6.3-8)

sumando y restando la cantidad αX , tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{K_0(X)-1}{K_0(X)+2} &= \frac{4\pi}{3} N(\alpha_1 + \alpha)(1-X) + \frac{4\pi}{3} N(\alpha_2 + \alpha)X \\ &= \frac{K_{01}-1}{K_{01}+2} (1-X) + \frac{K_{02}-1}{K_{02}+2} X \end{aligned}$$

(6.3-9)

si cambian los dos iones es fácil ver que la expresión es igualmente válida y funciona para cristales como KBr:RbCl, despejando $K_0(X)$.

obtenemos finalmente para el cristal mixto:

$$K_0(X) = \frac{(K_{02} + 2)K_{01} + 2(K_{02} - K_{01})X}{K_{02} + 2 - (K_{02} - K_{01})X} \quad (6.3-10)$$

la cual difiere de la relación lineal $K_0(X) = K_{01}(1-X) + K_{02}X$ usada para el Centro F. Entonces esta expresión se puede utilizar en las Ecuaciones (6.3-3) y (6.3-4), para cristales con constantes de red equivalentes y como primera aproximación para todos los halogenuros alcalinos cristalinos.

En el caso más general en el cual las dos constantes de red no son equivalentes tales como en cristales de KCl:KBr, la N varía para las componentes en (6.3-6) serán N_1 y N_2 , si escogemos una celda unitaria donde a_1 y a_2 son las constantes de red con $N_1 = \frac{n}{a_1}$, $N_2 = \frac{n}{a_2}$ donde n es el número de iones en la celda, tendremos para el cristal mixto de halógeno alcalino, al cual corresponden 4 iones de cada signo por celda unidad

$$\begin{aligned} \frac{K_0 - 1}{K_0 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \frac{4}{a_1^3(1-x) + a_2^3x} [\alpha_1(1-x) + \alpha_2x + \alpha] = \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{\alpha_1(1-x) + \alpha_2x + \alpha}{a_1^3(1-x) + a_2^3x} \quad (6.3-10a) \end{aligned}$$

para cuando cambia un ión, y podremos obtener K_0 conociendo las po-

larizabilidades de los iones y las constantes de red cristalinas. La relación propuesta para los volúmenes es similar a la de las polarizabilidades ya que éstas son proporcionales a los volúmenes iónicos.

La banda M_1 del Centro F2 se puede obtener, siguiendo la transición propuesta por Herman y col. (1957), la cual es:



Entonces usando cada uno de estos estados en los resultados para la molécula H2, a través de la Ec. (6.3-4), se puede obtener la banda M_1 para cada concentración del cristal mixto. Para obtener los valores se usó un método de interpolación de spline cúbico en los datos de la molécula H2 tabuladas por Sharp (1971).

III.3. Resultados y Discusión.

En la Tabla 6.3-I aparecen los valores para la banda M_1 del cristal mixto KCl(1-x):KBr(x) para las concentraciones $x = 0.25, 0.5$ y 0.75 usando (6.3-10) y una relación lineal en X para K_0 , los cuales se comparan con valores experimentales de Smakula.

En la Tabla 6.3-II aparecen los valores para el cristal mixto K(1-x)Cl:Rb(x)Cl con $K_0 = 2.19$ y los valores experimentales de Smakula.

También en el caso de la constante de red o distancia interiónica, se puede tratar otra relación funcional, la cual se conoce como la

Regla de Retger. (Slable, 1966), dado como un promedio para los volúmenes:

$$a = (a_1^3(1-x) + a_2^3x)^{1/3}$$

(6.3-10b)

para algunos autores (Slable y col. 1966) esta Regla se apega más a los resultados experimentales de la Regla de Vegard. En la Tabla 6.3-IIA aparecen los valores de la distancia interiónica en $KCl:RbCl$; usando la Regla de Vegard (R_1) y la Regla de Retger (R_2); las diferencias entre éstas es muy pequeña y para nuestros propósitos ambas relaciones nos llevan a similares resultados para la banda M_1 , aunque ya que el promedio de las polarizabilidades (6.3-7) usado implica un promedio de volúmenes, sería más consistente trabajar con la Regla de Retger.

De la Tabla 6.3-I se puede observar que la diferencia entre los valores de la energía obtenidos usando (6.3-10) y (5.2-6) es relativamente pequeña. De la Tabla 6.3-II podemos observar que al no variar K_0 , los cambios de los valores a distintas concentraciones es pequeño, únicamente influenciado por la Regla de Vegard (o de Retger) para la constante de red, según estos valores es evidente que el cambio de la energía con la concentración depende básicamente de E^*/K_0^2 . Así, para tratar el caso del $KCl(1-x):KBr)x$ usando con valor promedio para $n^2 \approx 2.8$ los resultados no difieren sustancialmente de los que aparecen en la Tabla 6.3-I, los valores de K_0 se obtienen de (6.3-10a) y los resultados aparecen en 6.3-IA. En la Tabla 6.3-IB aparece tabulado

K_0 usando 6.3-10a.

Otro caso que analizaremos es el del cristal $Rb_{(1-x)}Cl_{(1-x)}:K_xBr_x$, en el cual cambian los dos iones a la vez, es fácil ver que para este caso la relación (6.3-10) sigue siendo válida y puede utilizarse el mismo método empleado en los cristales anteriores. Si usamos un valor promedio para n^2 , encontramos que la diferencia de energía entre los estados base y excitado es $\Delta E^* \approx 7.67$ eV, entonces:

$$\Delta E \approx \frac{7.67}{K_0(x)^2} \quad (6.3-11)^*$$

los resultados aparecen en la Tabla 6.3-III y podemos observar que los resultados teóricos son similares a los obtenidos para los otros cristales y en general el valor teórico en $x = 0.25$ resulta menor, en un orden de magnitud respecto al resultado experimental, en $x = 0.75$ ambos valores resultan ser pequeños (teórico y experimental). Finalmente mencionaremos que se considera limitada la utilidad del modelo, en el cual se utiliza a la constante dieléctrica óptica en las relaciones (6.3-4) y (6.3-10), ya que para algunos cristales se ajusta aceptablemente como es el caso del KCl y KBr , tal como se observa en la Tabla 6.3-I, pero en otros cristales tal como el $RbCl$, el ajuste es menor tal como vemos en la Tabla 6.3-II, Gounary y Adrian, (1960), consideran que K_0 podría tomarse en general como un parámetro fenome-

nológica, relacionado con la profundidad de los pozos de potencial y trabajan con valores ajustados de K_0 , con la ayuda de la Ley de Mollwo-Ivey para el Centro F. Así, usando esta ley (Fowler, 1968), se ajustaría como:

$$\frac{10.2}{K_0^2} = 17.7 a^{-1.84} \quad (6.3-12)$$

con a distancia interiónica en Angstroms; obteniendo para K_0

$$K_0 = 0.76 a^{0.92} \quad (6.3-13)$$

este valor ajustado para todos los halogenuros alcalinos, lo podemos aplicar al modelo que estamos usando para el Centro F_2 , teniendo para r^1 :

$$r^1 = \frac{r}{K_0} = \frac{\sqrt{2}a}{0.76 a^{0.92}} \equiv 1.86 a^{0.08} \quad (6.3-14)$$

y para un cristal mixto, usando la Regla de Retger, se tiene:

$$r^1(x) = 1.86 [a_1^3(1-x) + a_2^3 x]^{0.027} \quad (6.3-15)$$

y podemos observar que en general para las distintas a 's y x 's, $a^{0.027} \approx 1.1$ que implica un valor para $r^1 \approx 2A$.

Para la molécula diatómica H_2 esta distancia equivale a una energía

de transición $\Delta E^1 = 7.7$ eV entre los estados base y excitado equivalente al que aparece en (6.3-11). Entonces usando (6.3-13) tendremos para la energía de transición de la banda M_1 :

$$\Delta E = \frac{\Delta E^1}{K_0^2} \quad (6.3-16)$$

entonces para un cristal mixto:

$$\Delta E(x) = \frac{13.27}{[a_1^3(1-x) + a_2^3 x]^{0.613}} \quad (6.3-17)$$

Así, con el uso de esta expresión, podemos recalcular el caso del mixto $KCl:RbCl$, en la cual las K_0 ajustadas ya no coincidirían. Aparecen las gráficas de varios casos en la Figura 6.3-I. Los resultados aparecen en la Tabla 6.3-IV, los valores de $\int E$, aparecen por abajo de los valores experimentales. El hecho de haber usado la relación (6.3-16) es equivalente al uso de la relación empírica de Mollwo-Ivey para la banda M_1 :

$$\Delta E = 14 a^{-1.84} \quad (6.3-18)$$

Así, el hecho de utilizar una relación cercana a los valores experimentales para ΔE y una relación funcional a (x) que se apega bastante al valor experimental para los mixtos y obtener sistemáticamente valores similares a los otros casos para $\int E$ del orden de meV, teniéndose en general valores experimentales de decenas de eV, nos

puede llevar a concluir que hay un efecto importante que no se ha tomado en cuenta, como en el caso de los Centros F_2 , este efecto pueden ser los defectos formados en los cristales mixtos. En forma simplificada podríamos decir que hay un campo de esfuerzos alrededor del Centro F_2 (o Centro F_1), sin dirección privilegiada que perturba a los niveles del Centro. Es razonable que este campo de esfuerzos aumente, conforme los cristales se crecen con mayor proporción de los componentes mixtos. Así, empíricamente el efecto perturbativo podría proponerse como:

$$\Delta E_p = d \times (1-x) \quad (6.3-19)$$

$$\Delta E = \Delta E(x) + \Delta E_p \quad (6.3-20)$$

para proporcionar los valores típicos de ΔE , tanto del Centro F_2 como del Centro F_1 , un valor apropiado para $d = 0.1$ eV. Una relación semiempírica tal como (6.3-20), podría ser útil para conocer las posibles bandas de absorción de otras bandas del F_2 , tal como la banda M_2 , o bandas de otros defectos moleculares en mixtos, como el FU_2 , o el F_2^+ . Para estos casos no se conocen resultados experimentales en cristales mixtos. Para el Centro F_2^+ , el conocimiento de las bandas ópticas en cristales mixtos, podría ser de mucho interés práctico, ya que se utiliza para láseres de infrarrojo. Así, la posibilidad de cambiar la longitud de onda de la banda óptica, según los componentes de un cristal mixto, puede ser de mucho interés. Por lo tanto, el trabajo experimental en estos cristales, tal como su crecimiento con la menor cantidad posible de defectos es muy importante. También, una

mayor cantidad de datos experimentales en cristales mixtos coloreados puede ser de interés, así como conocer experimentalmente si la constante dieléctrica óptica se apega a la relación (6.3-10) y (6.3-4), para cristales tales como $KCl:KBr$; y que se acerquen más a los valores experimentales de la banda M_1 .

Para terminar mencionaremos que las investigaciones de Kamiyoshi y col. (1971) respecto a la constante dieléctrica estática en cristales mixtos de halogenuros alcalinos, corroboran las proposiciones antes mencionadas, ya que para el comportamiento de esta constante conforme varía la concentración, lo encuentran influenciados considerablemente por esfuerzos locales y para minimizar este efecto en sus mediciones siguen un tratamiento que consiste en enfriar el cristal, a una temperatura abajo de $100^\circ C$ respecto al punto de fusión, por un tiempo entre 5 y 24 horas después de que se preparaba la muestra. También se repitieron diversas mediciones después de que los cristales mixtos eran pulverizados y recristalinizados por calentamiento arriba del punto de fusión. Así, procedimientos equivalentes podrían utilizarse para estudiar a cristales de halogenuros alcalinos mixtos coloreados.

RbCl: KBr (I, II) KCl: RbCl (III, IV) E (eV)

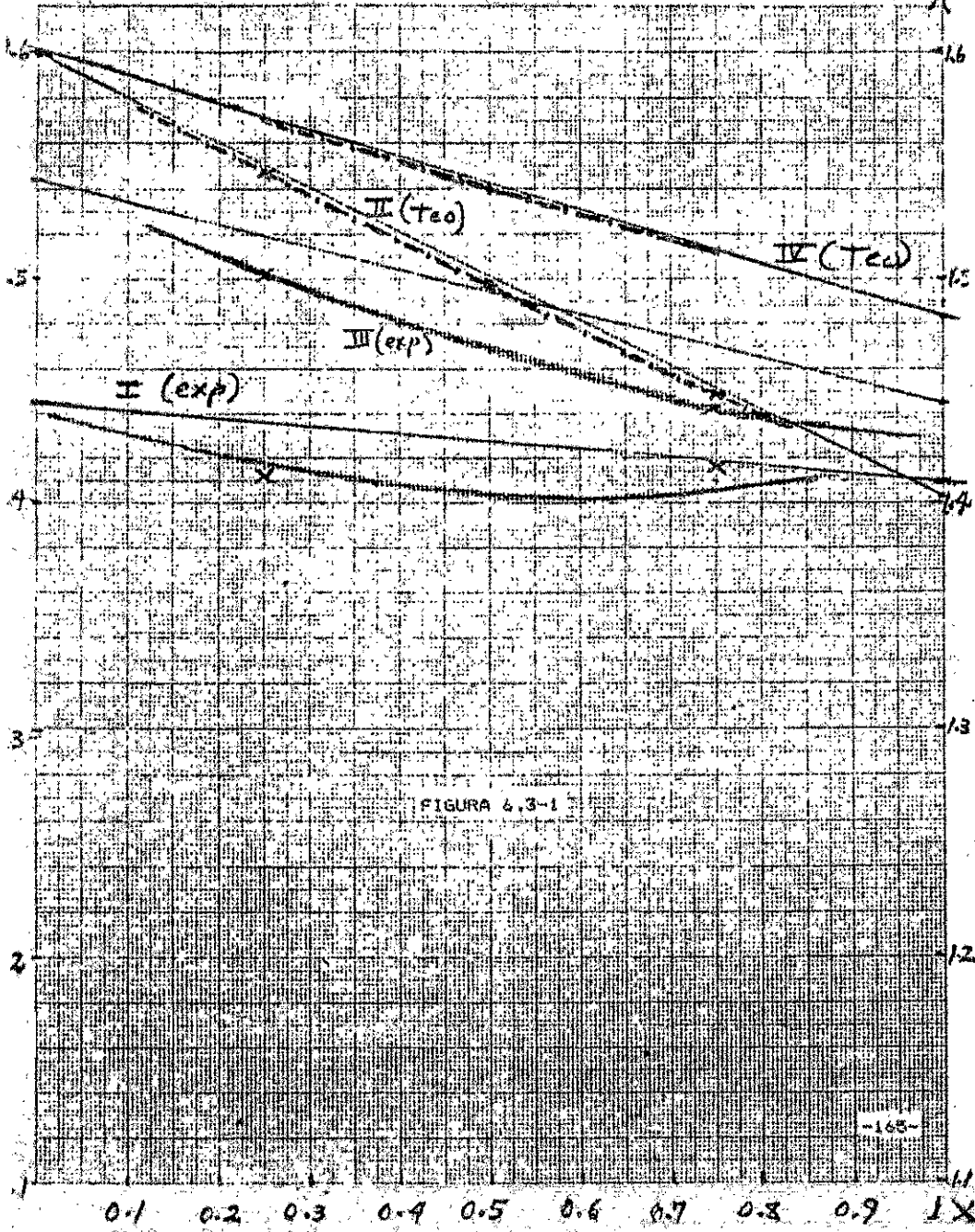


TABLA 4.3-1

	KCl	0.25	0.5	0.75	KBr
X		0.25	0.5	0.75	
E_{1v}	-5.79	-5.5043	-5.4246	-5.2506	-5.0821
E_{2v}	-4.191	-5.5996	-5.4186	-5.2463	-3.6779
ΔE	1.599	1.548	1.499	1.451	1.404
ΔE_{exp}	1.544	1.409

Valores calculados de la banda M_1 en eV. en la primera fila se presentan los resultados obtenidos con el uso de la relación (6.3-10) y en la segunda con la relación (6.2-6). En la última fila aparecen los valores experimentales de Smakula. (1963). Se usó un interpolador de spline cúbico aplicado a los datos de la tabla de Sharp. (1971).

TABLA 4.3-1A

	KCl	0.25	0.5	0.75	KBr
X		0.25	0.5	0.75	
ΔE	1.79	1.6843	1.5662	1.4639	1.38
ΔE_{exp}	1.544	1.409
δE		-2.485×10^{-3}	-0.017	-0.016	

Valores de M_1 (ΔE) en eV. usando (6.3-10a) y (6.3-11) con corrección δE respecto a la línea que une los valores de energía en los cristales puros.

TABLA 6.3-IB

X=	.05	KO=	2.06823466
X=	.1	KO=	2.0847681
X=	.15	KO=	2.10121662
X=	.2	KO=	2.11753954
X=	.25	KO=	2.13372217
X=	.3	KO=	2.14979779
X=	.35	KO=	2.16575764
X=	.4	KO=	2.18160302
X=	.45	KO=	2.19733511
X=	.5	KO=	2.21295514
X=	.55	KO=	2.2284643
X=	.6	KO=	2.24386374
X=	.65	KO=	2.25915469
X=	.7	KO=	2.27433822
X=	.75	KO=	2.28941549
X=	.800000001	KO=	2.30438761
X=	.850000001	KO=	2.31925567
X=	.900000001	KO=	2.33402074
X=	.950000001	KO=	2.34868394
X=	1	KO=	2.36324625

Para el KCl:KBr, se tabula k_a en función de la concentración, usando (6.3-17), del impreso de la computadora.

TABLA 6.3-IIIa

KCl:RbCl				X
RL=	2.03220552	RC=	2.03220552	0
RL=	2.03547025	RC=	2.0354745	.05
RL=	2.03872956	RC=	2.0391148	.1
RL=	2.04198345	RC=	2.04252673	.15
RL=	2.04523193	RC=	2.0459106	.2
RL=	2.04847501	RC=	2.04926674	.25
RL=	2.05171269	RC=	2.05259545	.3
RL=	2.05494497	RC=	2.05589703	.35
RL=	2.05817186	RC=	2.05917176	.4
RL=	2.06139336	RC=	2.06241996	.45
RL=	2.06460949	RC=	2.06564189	.5
RL=	2.06782025	RC=	2.06883783	.55
RL=	2.07102563	RC=	2.07200807	.6
RL=	2.07422565	RC=	2.07515288	.65
RL=	2.07742031	RC=	2.07827251	.7
RL=	2.08060962	RC=	2.08136723	.75
RL=	2.08379358	RC=	2.0844373	.8
RL=	2.0869722	RC=	2.08748297	.85
RL=	2.09014546	RC=	2.09050449	.9
RL=	2.09331343	RC=	2.0935021	.95
RL=	2.09647605	RC=	2.09647605	1

Valor promedio de la distancia entre los defectos en u.a.: usando la Regla de Vegard (R_v) y la Regla de Raiger (R_r), para KCl:RbCl.

TABLA 6.3-II

X	KCl			RbCl	
	0.25	0.5	0.75		
E_{lv}	-5.79	-5.7632	-5.7768	-5.7707	-5.765
E_{exp}	-4.191	-4.1862	-4.1815	-4.1764	-4.1715
ΔE	1.599	1.5971	1.5953	1.5944	1.5935
ΔE_{exp}	1.544	1.503	1.442	1.445

Valores calculados de la banda M_1 en eV, usando $K_a = 2.19$ y de valores experimentales de Smakula (1963), similarmente a la Tabla anterior, (6.3-1).

TABLA 6.3-III

X	RbCl			KBr
	0.25	0.5	0.75	
ΔE	1.599	1.547	1.50	1.448
$f E$		-2.82×10^{-3}	-3.2×10^{-3}	-2.36×10^{-3}
ΔE_{exp}	1.445			1.409
$f E_{exp}$		-25.3×10^{-3}		-9×10^{-4}

Valores de la banda M_1 (ΔE), usando (6.3-11) y comparación del corriente respecto a la línea roja que une los valores de las energías de los cristales puros. Se compara con valores experimentales de Smakula.

CONCLUSIONES

En el Libro de Stoneham (1975) sobre la teoría de defectos en sólidos, se mencionan como casos típicos de Centros F perturbados, a los Centros F(A) que aquí mencionamos en el Capítulo Tercero, tal vez los más estudiados en este sentido, y los Centros F(Z), que consisten en un Centro F en la vecindad de una impureza divalente, tal como Mn^{2+} , la cual tiene asociada una vacancia de halógeno para preservar la carga. Finalmente, considera otros dos tipos en cristales con estructura distinta a la estructura Tipo NaCl.

Creemos que los casos de Centro F perturbados presentados aquí, complementan el tema y lo amplían en cierta medida. En seguida resumimos algunas consideraciones de relevancia en los temas tratados en este trabajo.

En relación a la Teoría del Centro F (Capítulo Uno) se presentan soluciones para la función de onda de la banda L_1 , las cuales se pueden utilizar para construir funciones perturbadas, usando una combinación lineal de estados de Centros F, tal como como se piensa hacer para el caso del Centro F(A), tomando en cuenta relajación de red.

En el Capítulo Dos, sobre el Centro F(S) es interesante el resultado del efecto de la superficie sobre la banda K del Centro F, (no hay resultados experimentales) para la cual se encuentra un corrimiento del orden de 1.5 veces el corrimiento de la banda F; este es el único resultado que hay al respecto, el cual parece confiable, ya que la misma técnica da buen acuerdo con los resultados experimentales pa-

TABLA 3.3-IV

	KCl			RbCl
X	0.25	0.50	0.75	
ΔR	1.61	1.577	1.545	1.483
$\int R$	-8.3×10^{-4}	-1.6×10^{-3}	-7.3×10^{-4}	
R_{exp}	1.544			1.445
R_{exp}	-16×10^{-3}		-27.7×10^{-3}	

Situación similar a la Tabla anterior para KCl:RbCl

en la banda F. El corrimiento que se predice, sería fácilmente medible, a bajas temperaturas, en una película de halogenuro alcalino irradiada.

En el Capítulo Tres, se pretende concluir que el Centro F(H) no se forma en halogenuros alcalinos de tipo NaCl, ya que éste no ha sido detectado y los cálculos desarrollados aquí, similares a los realizados para el Centro F(A), implican que los corrimientos serían detectables si este Centro se formara.

También, en el estudio del Centro F(U), se plantea cuál es la estructura de este tipo de defecto, al obtener que los resultados teóricos, están de acuerdo a los experimentales, cuando el Hidrógeno intersticial perturba al Centro F, en una posición de segundo vecino.

En el Capítulo Cuatro, se obtuvieron resultados de interés para un excitón perturbado por una impureza de catión, tal como el Tl^+ ; el excitón es un defecto distinto del Centro F y que requiere un tratamiento alternativo más sencillo, al usado para el Centro F. En particular se hace ver que las bandas D, que aparecen en el espectro de absorción de alta energía, tienen buen acuerdo con cálculos de excitón perturbado.

En el Capítulo Cinco se obtuvieron resultados acerca de cómo se corre la banda F con la concentración de los componentes en un cristal

mixto; estos resultados están cualitativamente de acuerdo con su comportamiento no lineal, aunque sistemáticamente se encontraron menores a los valores experimentales, se conjeturó que las dislocaciones pueden ser responsables del mayor efecto.

En el Capítulo Seis, se discutió la posibilidad de que la banda, que aquí se denomina F-U₁, se debe a un defecto de tipo molecular, tipo F₂, ya que los cálculos realizados tienen buen acuerdo con los valores experimentales. Se discutió finalmente el Centro F₂ en cristales mixtos y las conclusiones finales de los cálculos realizados están en acuerdo con las conclusiones obtenidas para el Centro F en cristales mixtos, en relación a que las dislocaciones pueden tener un efecto decisivo.

El hecho de que recientemente se han estado utilizando a los Centros F(A) y F₂⁺, en halogenuros alcalinos para la realización de láseres en el rango del infrarrojo, debido a que tienen niveles metastables, que permiten el bombeo óptico, nos lleva a considerar, finalmente, dado nuestro estudio en cristales mixtos, que este tipo de cristales pueden ser útiles en este tipo de láseres, ya que la emisión depende del tipo de cristal, si se tienen mezclas controladas, como en los mixtos, se puede cambiar la emisión energética de interés. Así, los estudios teóricos planteados aquí pueden ser una plataforma útil, para predecir emisiones energéticas de interés, que puedan darse en halogenuros alcalinos mixtos, para su uso en láseres.

R E F E R E N C I A S

- Neberger, H.A. y Luty, F. Phys. Stat. Sol. (b) 43, 245 (1971).
- Dariczak, W. y Sugier, H. Phys. Stat. Sol. (b) 54, 759 (1973).
- Dariczak, W. y Sugier, H. Phys. Stat. Sol. (b), 433 (1973).
- Bartram, R.H., Stoneham, A.H. y Gash, P., Phys. Rev. 176, 1014 (1968).
- Kossan, F. y Inchausti, M. Phys. Rev. 103, 819 (1957).
- Bermúdez, V.M. Surf. Sci. 74, 338 (1978).
- Bermúdez, V.M. Progress Surf. Sci. 11, 1, (1981).
- Bessani, R.G., Hayes, W y Hobby, J.W. Phys Letters. 15, 115 (1965).
- Brown, F. Física de Sólidos. Ed. Reverté, (1970).
- Burstein, Oberly y Davidson, Phys. Rev. 85, 729 (1952).
- Casenova Aliq. R., Phys. Rev. B2, 2108 (1970). Ver también Radha-
krishna, S., Nigam, N.N. y Sivagaukar, V.S. Phys. Rev. B15, 1187
(1977).
- Chang, R. Phys. Rev. 139A, 839 (1965).
- Chierotti, G., Grassano, J.M. Phys. Rev. Lett. 16, 124 (1966).
- Clark, A., Barboza, M., Rodríguez, B. y Ruiz Melija, C., Rev. Mex.
Fis. 28, 29 (1981).
- Clark, A., Marín, J.L., Rodríguez, R. y Ruiz Melija, C., Cryst. Latt.
Def. and Amorph Mat. 10, 165 (1984).
- Clementi, E. y Roetti, C., At. Data Nucl. Data Tables 14, 177 (1974).
- Cohen, M.E. y Heine, V. Phys. Rev. 122, 1021 (1961).
- Condon, E.U. y Shortley, G.H. The Theory of Atomic Spectra,
Cambridge Univ. Press, (1953).
- Coulson, C.C. Proc. Camb. Phil. Soc. 33, 194 (1973).
- Crandall, P.S., Mikker, Phys. Rev. 138, 4A (1963).
- CSR Handbook, Phys. and Chem. P. 179 (1974-1977).
- Delbecq, C.W., Smaller, B. y Yusier, P.H. Phys. Rev. 104, 599 (1956).
- De Wit, R. Phys. Rev. (1960).
- Dexter, D.L. Phys. Rev. 73, 985 (1954).
- Dexter, D.L. y Schulman, J.H. J. Chem. Phys. 22, 1063 (1954).
- Dunke, V.R. y Souza M. Phys. Rev. B10, 1617 (1974).
- Dunke, V.R. y Souza M. Rev. Bras. de Física. 5, 201 (1975).
- Eby, J.E., Teugarden, K.J. y Dutton, D.B. Phys. Rev. 116, 1099 (1959).
- Edwards, A.H. Phys. Stat. Sol. (b), 94, 367 (1969).
- Evarestov, R.H. Opt. Spectry (USSR) 16, 193 (1964).
- Farge, Y. y Fontana, M. Electronic and Variational Properties of
Point Defects in Ionic Crystals. North Holland,
(1977).
- Fehér, G. Phys. Rev. 105, 1122 (1957).
- Fieschi, R., Scarrwenelli, P. Phys. Rev. 145, 2 (1966).
- Fowler, W.B. y Dexter, D.L. Phys. Rev. 128, 2154 (1962).
- Fowler, W.B. Phys. Rev. A135, 1730 (1964).
- Fowler, W.B. Physics of Color Centers. Academic Press, (1968).
- Fritz, B. J. Phys. Chem. Solids. 23, 375 (1962).

- Galindo, H. y Ruiz Meifa, C. Phys. Stat. Sol. A23, (1974)
- Sarcia Moliner, F. y Flores, F. Introduction to the Theory of Solid Surface, Cambridge Univ. Press, (1979).
- Gnaedinger, R.T. J. Chem. Phys. 21, 323 (1953).
- Courary, B.S. y Adrian, F.J. Phys. Rev. 105, 4 (1957).
- Courary, B.S. y Adrian, F.J. Solid State Phys. 10, 127 (1960)
- Luri Babu, V., Subba Ray, U.V. y Venkata Ramiah, K. Phys. Stat. Sol. (a) 28, 269 (1975).
- Hayes, W. y Stoneham, A.M. Defects and Defect Processes in Non-Metallic Solids, John Wiley & Sons, (1985).
- Heisenberg, W. The Physical Principles of the Quantum Theory. Cap. I y III. Univ. de Chicago, (1980).
- Henry, C.H., Schnatterly, S.E. y Slichter, C.P. Phys. Rev. 137, A583 (1965).
- Herman, R., Wallis, M.C. y Wallis, R.F. Phys. Rev. 103, 87 (1958).
- Hilsch, R. Proc. Phys. Soc. 49, 40 (1937).
- Huang, K. y Rhye, A. Proc. Roy. Soc. A204, 406 (1950).
- Hutchinson, D.A. Phys. Rev. 73, 1769 (1949).
- Iadonisi, G. y Preziosi, B. Nuove Cimento, 48, 91 (1967).
- Ivey, R.E. Phys. Rev. 72 341 (1947).
- Jackson, J.D. Classical Electrodynamics, 2nd. Ed. Wiley, (1975).
- Jansky, J. Sov. Phys.-Solid State, 15, 2470 (1974).
- Kamiyoshi, K. y Nigora, J. Phys. Stat. Sol. (a) 6, 223 (1971).
- Kashkai, A.D., Berezin, A.D., Arsenava-Sell, A.N. y Matveev, M.S. Phys. Stat. Sol. (b) 54, 113 (1972).
- Kassim, H.A., Mathew, J. y Green, B. Surf. Sci. 74, 109 (1978).
- Kassim, H.A., Mathew, J. y Green, B. Surface Sci. 74, 109 (1978).
- Klemm, F.G. Ann. d. Phys. 27, 97, (1936).
- Klick, C. y Kabler, H. Phys. Rev. 131, 2, (1963).
- Kilman, K.L. y Koehler, J.S. Phys. Rev. A140, 1226 (1965).
- Knox, R.S. Theory of Excitons. Appl. G. Sol. St. Phys. Academic Press, Nueva York, (1963).
- Kogan, S.M. Compt. Rend. Acad. Sci. USSR 127, 377 (1959), Bull. Acad. Sci. USSR, Ser Chem. 1681 (1959).
- Krumhansl, J.A. y Schwartz, N. Phys. Rev. Lett. 89, 1184 (1963).
- Kurier, J.K. y Friauf, R.J. Phys. Rev. A140, 1742 (1965).
- Laughlin, C. Solid State Commun. 3, 53 (1965).
- Leighton, R.B. Principles of Modern Physics, McGraw-Hill (1959).
- Levine, Ira, Química Cuántica, Madrid AC (1977).
- Logatorov, Yu. A., Evarestov, R.A. Solid State Commun. 8, 275 (1970).
- Logatorov, Yu. A., Evarestov, R.A. Phys. Stat. Sol. 40, 493 (1970).
- Lüty, F. y Zitzelmann, W. Solid State Commun. 2, 1791 (1964).
- Lüty, F. Z. Physik, 160, 1 (1960).
- Marín, J.L., Clark, A., Rodríguez, R., Aceves, R. y Cruz, S.A. J. Chem. Phys. 76, 3107 (1982).

- Marín, J.L., Rodríguez, R. y Ruiz Mejía, C. J. Phys. Soc. Japan, 52, 1487 (1983).
- Markham, J.J. The F Center in Alkali Halides. Academic Press, New York, (1966).
- Markham, J.J. F Centers in Alkali Halides Suppl. B. Solid State Phys. Acad. Press. (1966).
- Mayer, A. y Wood, R.F. Phys. Rev. 133, A1436 (1964).
- Messner, G. y Pick, H. Z. Physik, 134, 604 (1953).
- Mijangos, R.R., Marín, J.L., Clark, A., Navarro, A. y Ruiz Mejía, C. Phys. Stat. Sol. (b) 110, 703 (1982).
- Mollenauer, D.F. y Olson, J. Appl. Phys. 46, 3109 (1975).
- Mollenauer, D.F. Phys. Rev. Lett. 43, 1824 (1979).
- Mott, N.F. y Littleton, M.J. Trans. Faraday Soc. 34, 488 (1938).
- Mott, N.F. y Gurney, R.W. Electronic Processes in Ionic Crystals. Dover Publ. Inc. New York, (1964).
- Nakazawa, F. y Kausaki, H. J. Phys. Soc. Japan, 22, 3 (1967).
- Ong, C.K. y Vall, J.M. Phys. Rev. 15, 3898 (1977).
- Page, L.J., Strozier, J.A. y Hygh, E.H. Phys. Rev. Lett. 21, 6 (1968).
- Pan, D.S. y Lüty, F. Phys. Rev. B18, 1868 (1978).
- Paupen, F.G. y Parker, I.H. J. Phys. C. Solid St. Phys. 3, 2126 (1970).
- Pelzars, L. y Jacobs, G. Phys. Rev. 188, 1324, (1969).
- Pérez, R., Clark, A. y Aceves, R. XXIX Congreso SMF. Colima, Col. Noviembre de 1986.
- Phil, R.W. Proc. Roy. Soc. 49, 3 (1937).
- Pincherle, L. Proc. Roy. Soc. A64, 648 (1965).
- Ranfani, A., Mugnai, M., Bacci, M., Villani, G. y Fontana, N.P. Adv. in Physics 32, (1983).
- Rodríguez-Mijangos, R., Marín, J.L., Clark, A., Navarro, A. y Ruiz Mejía, C. Phys. Stat. Sol. (b) 110, 703 (1982).
- Rodríguez-Mijangos, R., Clark Bayón, A., Marín Flores, J.L. y Ruiz Mejía, C. Kinam 5, 53 (1983).
- Rodríguez, R., Marín, J.L., Navarro, A., Ruiz Mejía, C., Vázquez, G. y Cruz, S.A. Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 10, 79 (1983a).
- Rodríguez-Mijangos, R., Barboza Flores, M., Clark Bayón, A. y Ruiz Mejía, C. Rev. Mex. de Fis. 30, 629 (1984).
- Rodríguez, R., Vázquez, G. y Díaz, A. Rev. Mex. de Fis. 30, (1984a).
- Rodríguez Mijangos, R., Vázquez Poló, G. y Orfíz, A., Rev. Mex. de Fis. 31, 601 (1985).
- Rodríguez, R. y Clark, A. Rev. Mex. de Fis. Agosto de 1986.
- Rodríguez, R., Clark, A. y Ruiz Mejía, C. Rev. Mex. de Fis. (1986a).
- Rodríguez, R. y Ruiz Mejía, C. J. Phys. Chem. Solids. Por publicarse, (1987a).
- Rodríguez, R. y Camarillo, E. Rev. Mex. de Fis. (1987b).
- Rodríguez-Mijangos, R. Por publicarse, (1987c).
- Rodríguez, R. y Clark, A. Am. J. of Phys. Marzo de 1987.
- Robinson, W.H., Tallon, J.L. y Sutton, P.H. Phil. Mag. 36, 1406 (1977).

Rufz-Mejía, C. Mem. Ier. Taller Proba: Oat. y Slec. Ju Def. en Sol.
No-Metálicas. Univ. de Sonora, Hermosillo. Pag. 38. Octubre 1964.

Rufz-Mejía, C.; Cofo, L.; Broder, P. y Mijangos, R. Phys. Stat. Sol.
(b) 91, 705 (1979).

Rufz-Mejía, C., Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. Por publicarse
(1986).

Schulman, J.H. y Compton, W.D. Color Centers in Solids, Pergamon
Press, Oxford (1982).

Sharp, T.E. Atomic Data 2, 117 (1971).

Simpson, J.H. Proc. Roy. Soc. A197, 269 (1949).

Slable, D.D. y Kinsty, H.A. Acta Cryst. 21, 1013 (1966).

Smakula, A., Maynard, N.C. y Ripucci, A. Phys. Rev. 130, 113 (1963).

Smart, R. y Jennings, P. Trans. Faraday Soc. 67, 1183 (1971).

Smith Jr, W.A. KAPL/1720 AEL Research and Development Report (1957).

Smith, D.Y. y Spinola, G. Phys. Rev. A140, 2121 (1965).

Spinold, G. y Smith, D.Y. Phys. Rev. 140, A2117 (1965).

Stoneham, A.M. J. Phys. C. Solid St. Phys. 7, 2476 (1974).

Stoneham, A.M. Theory of Defect in Solids, Clarendon Press,
Oxford (1975).

Teesman, J.R. y Kohn, A.H. Phys. Rev. 92, 890 (1953).

Tench, A.J. Surf. Sci. 23, 625 (1971).

Tibbs, S.R. Trans. Faraday Soc. 35, 1471 (1937).

Taubel, T. Physica 96B, 341 (1979).

Taubel, T. y Sakoda, S. Phys. Rev. B22, 4972 (1980).

Vegard, L. y Schleiferup, H. Z. Phys. 18, 93 (1917).

Van Doorn, C.Z. Philippine Res. Rept. Suppl. 4 (1962).

Vázquez, G. y Rufz-Mejía, C. J. Phys. Soc. Japan, 45, 191 (1976).

Veerasham, P., Subba Rao, U.V. y Hari Babu, V., Cryst. Latt. Def. 9,
23, (1980).

Veerasham, P., Subba Rao, U.V. y Hari Babu, V., J. Cryst. Growth 51,
943 (1981).

Weber, W. y Dick, E.G. Phys. Stat. Sol. 36, 725 (1967).

Wolkenstein, F.F. Advan. Catalysis 12, 189 (1960).