

(1-29)  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**TRANSICIONES OPTICAS EN HALOGENUROS ALCALINOS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**F I S I C O**

**P R E S E N T A**

**EDUARDO E. FLORES MAGON L.**

MEXICO, D. F. 1968



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A EDUARDO Y EMILIA

A MIS PADRES Y HERMANOS

A MIS MAESTROS

# I N D I C E

## C A P I T U L O I

	Página
INTRODUCCION	
Teoría Formal:	1
Estado Base	11
Estado Excitado	12
Interpretación Física:	20
Propiedades del Hamiltoniano:	28
Electrón Atrapado	28
Electrón Libre	32

## C A P I T U L O I I

Ensanchamiento de las bandas de absorción debido a un proceso multifónico.	36
Formulación General del problema de Absorción.	45
Forma de la Banda:	55
Baja temperatura	64
Alta temperatura	65
Conclusiones	
Bibliografía	



## INTRODUCCION

Nuestro problema consiste en averiguar cuál es el efecto de las vibraciones normales de la red en la transición electrónica de una trampa dentro de ella.

Abordamos el problema proponiendo un hamiltoniano que nos describa el comportamiento de los electrones y, de los iones; utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer en la cual la función de onda total, está formada del producto de dos funciones de onda, relativas a los electrones y a los iones respectivamente.

El hamiltoniano inicial, se descompone en dos: un hamiltoniano electrónico cuyas eigenfunciones y cuyos eigenvalores son conocidos y, un hamiltoniano vibracional.

Aplicamos la teoría de Einstein para sólidos a nuestro problema y encontramos una relación bastante útil para las frecuencias.

Nos interesa sobre manera los estados base y excitado de los electrones, y como debemos encontrar una solución aproximada al hamiltoniano, hacemos uso de las llamadas aproximaciones adiabáticas y estáticas. Trabajando con ellas y, teniendo en mente la teoría de las perturbaciones independientes del tiempo, vemos que los modos de vibración de un cristal perfecto, son diferentes a aquellos en que se encuentre una vacancia con un electrón atrapado.

Se encuentra una expresión para el cambio de las energías de una configuración que es igual a la energía que el electrón atrapado adquiere al pasar de un estado a otro, encontrándose además una expresión para la energía del estado excitado. Como en esta expresión se encuentran mezclados todos los términos de interacción, intentamos y llevamos a cabo la separación de éstos; y así, se obtiene una expresión que nos une claramente la energía del estado excitado, la energía del estado base, la energía de la red y la energía de la transición.

La segunda parte del trabajo se referirá a las curvas de absorción, cuáles de estas curvas nos dan una información más detallada del problema físico; cómo es la forma de la banda y cuál es el comportamiento de los centros F.

Aquí, debemos dar las gracias a los laboratorios del Van der Graaf, por haber irradiado unos cristales; así como al Instituto de Química por la obtención de las gráficas de absorción que aparecen en este trabajo.

# T E O R I A F O R M A L

Consideremos el hamiltoniano para un sólido de unidad de volúmen:

$$\hat{H} = T + T_e + V(\vec{R}) \quad (3.1)$$

donde  $T_e$  es el operador de energía cinética para TODOS los electrones;  $T$  el operador de energía cinética para los  $N$  núcleos y  $V(\underline{R})$  es la energía potencial para todo el sistema, podrá depender de la posición de todos los electrones (denotándolo como función de  $\underline{r}$  implícitamente) y de la posición de todos los núcleos (denotada como función de  $\underline{R}$ ). En el potencial, se incluirán implícitamente cualesquiera puntos de imperfección existentes.

En el siguiente desarrollo, se utilizará la notación de Born-Oppenheimer y la de Born.

De acuerdo con Born las coordenadas de un núcleo pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} X_\alpha(k) \quad \alpha = 1, 2, 3. \\ k = 1, 2, \dots, N. \end{aligned}$$

Recordando que el operador de energía cinética es:

$$T = \frac{P^2}{2M} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2$$

para un sistema de  $N$  partículas:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (3.2)$$

donde no necesariamente todos los núcleos necesitan tener la misma masa  $M_k$ .

Las técnicas de Born-Oppenheimer indican que para un valor fijo de  $\underline{R}$ , las eigenfunciones  $\psi_n(\underline{R})$  y los eigenvalores  $E_n(\underline{R})$  asociados con el operador:

$$\begin{aligned} h_e &= T_e + V(\vec{R}) \\ h_e &= h_e(\vec{R}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

son conocidos:

Ahora bien, la aproximación de Born-Oppenheimer nos dá información sobre toda la red, tanto de los electrones como de los iones; por tanto, para obtener un conjunto de eigenfunciones  $X$  y de eigenvalores  $E_V$  usamos el hamiltoniano:

$$h_V(\bar{R}_n) = T + E_n(\bar{R}) - E_n(\bar{R}_n). \quad (3.4)$$

donde el punto  $\bar{R}_n$  está definido por la relación:

$$\left[ \frac{\partial E_n}{\partial X_\alpha(k)} \right]_{R_n} = 0 \quad (3.4a)$$

la anterior relación nos indica, que nos encontramos en un sistema de equilibrio, ya que la fuerza de restauración es igual a -cero.

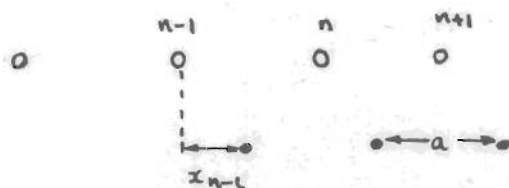
Desarrollando (3.4) en el punto  $R_n$  se tiene que:

$$h_V = T + E_n(\bar{R}_n) - E_n(R_n) + \sum_\alpha \left[ \frac{\partial E_n}{\partial X_\alpha(k)} \right]_{R_n} \Delta X_\alpha + \\ + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta k\ell} \left[ \frac{\partial^2 E_n}{\partial X_\alpha(k) \partial X_\beta(\ell)} \right]_{R_n} \Delta X_\alpha \Delta X_\beta + \dots$$

$$h_V = T + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta k\ell} \left[ \frac{\partial^2 E_n}{\partial X_\alpha(k) \partial X_\beta(\ell)} \right]_{R_n} \Delta X_\alpha \Delta X_\beta \quad (3.5)$$

que no es otra cosa que un desarrollo para  $n$  variables, donde  $\Delta X_\alpha(k)$  son los desplazamientos relativos a  $R$ .

Recordando que la teoría de Einstein para un cristal, nos dice que éste puede ser representado por una serie de osciladores armónicos e introduciendo coordenadas normales, se tiene:



$$m \ddot{x} = -f(x_n - x_{n-1}) - f(x_n - x_{n+1}) = f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n).$$

Sea:  $\eta_l = x_l - la.$

$$m \ddot{\eta}_l = \sum c_{nl} (\eta_l - \eta_n)$$

La solución a la ecuación anterior es:

$$\eta_l = A e^{i(qla - \omega t)}$$

Definimos:

$$B_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_L P_l e^{-iqL}$$

$$D_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_L \eta_l e^{iqL}$$

por condiciones a la frontera al reorganizar a los electrones en una cadena circular, obtenemos:

$$D_{-q} = D_q^*$$

siendo el hamiltoniano del sistema:

$$H = \sum_l \frac{1}{2m} P_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{ll'} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_l \partial x_{l'}} \right) \Delta x_l \Delta x_{l'}$$

en términos de  $D_q$  y de  $B_q$ , el hamiltoniano se convierte en:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_q B_q B_q^* + \sum_q c D_q D_q^*$$

Supongamos que tenemos iones de la misma masa, la ecua

ción de movimiento se convierte en:

$$m \ddot{\bar{D}}_q = - \sum_l c_l \bar{D}_{ql}$$

y, si se tienen iones de diferente masa:

$$m_b \ddot{\bar{D}}_{qb} = - \sum_{b'} E_{bb'}(q) \bar{D}_{qb'}$$

donde el índice  $b$  y el respectivo  $b'$  NOS INDICAN que se toman todas las masas diferentes.

La ecuación anterior, es una ecuación que puede ser descompuesta en sus respectivas componentes, ya que se trata de una ecuación vectorial. De aquí que:

$$m_b \ddot{D}_{qb}^\alpha = - \sum_\rho \sum_{b'} E_{bb'}^{\alpha\rho} D_{qb'}^\rho$$

el índice  $\alpha$  nos indica el número de componentes, en este caso corre de 1 a 3. El índice  $\rho$  nos indica las componentes del desplazamiento de los iones con masa  $b'$ . El vector  $E_{bb'}^{\alpha\rho}$  nos liga las componentes de todos los desplazamientos, de tal manera que:

$$m_b \ddot{\bar{D}}_{qb} = m_b (\dot{i}_1 \ddot{D}_{qb}^1 + \dot{i}_2 \ddot{D}_{qb}^2 + \dot{i}_3 \ddot{D}_{qb}^3)$$

En todas las ecuaciones anteriores, el vector  $\underline{q}$  caracteriza al fonón, es decir:

$$\bar{q} = \hbar \Omega$$

siendo  $\Omega$  la frecuencia propia del fonón.

En el presente caso, sólo los átomos con la misma frecuencia son tomados en cuenta para los cálculos.

La solución a la ecuación de movimiento es:

$$D_{qb}^\alpha = (m_b)^{1/2} e_{qb}^\alpha e^{i\omega t}$$



donde  $\hat{e}_{\rho b}^{\alpha}$  es el vector de la polarización, es decir, aquel vector que nos indica en que dirección se propaga la onda.

Substituyendo este valor, nos dá un conjunto de ecuaciones simultáneas que pueden ser escritas como:

$$\sum_{\rho b} \left\{ (m_b m_{b'})^{-\frac{1}{2}} E_{bb'}^{\alpha\rho} - \omega_q^2 \delta_{bb'} \delta_{\alpha\rho} \right\} C_{qb}^{\rho} = 0$$

de aquí que las frecuencias estén dadas por el determinante secular:

$$\left| \frac{1}{(M_k M_l)^{\frac{1}{2}}} \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_n}{\partial X_{\alpha}(k) \partial X_{\rho}(l)} \right]_{R_n} - \omega^2 \delta_{\alpha\rho} \delta_{kl} \right| = 0 \quad (3.7)$$

y el hamiltoniano vibracional:

$$h_v = \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) \quad (3.6)$$

donde:

$$p_j = \frac{h}{i} \left( \frac{\partial}{\partial q_j} \right). \quad (3.6a)$$

y  $j$  corre desde 1 a  $3 N_f$ . Es de recalcar que las  $q$  tienen unidades de longitud por masa  $^{\frac{1}{2}}$ .

El término (3.6) corresponde a un oscilador armónico simple con eigenfunción  $\chi_{n_j}$  y eigenvalor  $h \omega_j (v_j + \frac{1}{2})$ . Las eigenfunciones asociadas con  $h_v$  son producto de dichas funciones y están denotadas por  $X_n$ . Donde  $n$  corresponde a un estado electrónico y aparece a través del uso de  $E_n(R)$ ,  $v_j$  es el número cuántico vibracional del  $j$ -ésimo modo, siendo:

$$v_t = \sum_j v_j$$

Como nuestro interés está enfocado en los estados base y excitado, la  $n$  será reemplazada por  $g$  (base) y por  $u$  (excitado); pero usualmente no se requerirá de estos subíndices ya que para el estado base se utilizará  $\psi$  y  $\chi$  mientras que para el excitado se usarán  $\psi'$  y  $\chi'$ .

Completaremos nuestra notación, con las siguientes definiciones:

$$\langle \psi_{n'} | 0 | \psi_n \rangle = \langle n' | 0 | n \rangle = \int \psi_{n'}^* 0 \psi_n d\tau \quad (3.8)$$

siendo la integración sobre todas las posiciones de los electrones:

$$\langle \psi_{n'} | 0 | \psi_n \rangle = \langle n' | 0 | n \rangle = \int \psi_{n'}^* 0 \psi_n d\bar{r}. \quad (3.9)$$

siendo la integración sobre todas las posiciones de los núcleos. Siendo claro que 0 es cualesquiera operador.

El problema esencial con que nos encontramos es, encontrar eigenfunciones aproximadas para el hamiltoniano:

$$H = T + T_e + V(\bar{r}).$$

Podemos utilizar dos aproximaciones, ninguna de las cuales es solución completa del hamiltoniano:

1) La estática, que no se interesa por procesos de transporte:

$$\Psi_s = \varphi(\bar{r}_n) \chi \quad (3.10)$$

2) La adiabática:

$$\Psi_a = \varphi(\bar{r}) \chi \quad (3.11)$$

En algunos problemas es conveniente expresar al hamiltoniano, como una parte de orden cero y una residuo que representa una pequeña perturbación, es decir:

$$H = H_0 + H_1$$

Para la aproximación estática:

$$H_0 = h_e(\bar{r}_n) + h_n(\bar{r}_n) \quad (3.12a)$$

$$H_0 = T_e + V(\bar{r}_n) + T + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, k, l} \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_{\alpha\beta}}{\partial X_{\alpha}(k) \partial X_{\beta}(l)} \right]_{R_n} \Delta X_{\alpha} \Delta X_{\beta}$$

$$H_1 = V(\bar{r}) - V(\bar{r}_0) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}(h) \partial x_{\beta}(l)} \right]_{R_{\alpha}} \Delta x_{\alpha} \Delta x_{\beta} \quad (3.12b)$$

$$H = H_0(s) + H_1(s) \quad (3.1)$$

Para la aproximación adiabática:

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} + W$$

$$H = H_0(\Delta) + H_1(\Delta)$$

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + W \right] \psi = \epsilon_v \psi(\bar{r})$$

$$\left[ \frac{P^2}{2M} + \epsilon_v \right] \chi = \epsilon_{uv} \chi$$

$$\tilde{H} \chi \psi(\bar{r}) = \left[ \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} + W \right] \chi \psi(\bar{r}) =$$

$$= \frac{P^2}{2M} \chi \psi(\bar{r}) + \left[ \frac{p^2}{2m} + W \right] \chi \psi(\bar{r}) =$$

$$= \frac{P^2}{2M} \chi \psi(\bar{r}) + \chi \epsilon_v \psi(\bar{r}) =$$

$$= \left[ \frac{P^2}{2M} + \epsilon_v \right] \chi \psi(\bar{r}) =$$

$$= \frac{1}{2M} \left\{ 2 [P \chi] [P \psi] + \chi P^2 \psi(\bar{r}) \right\} + (\epsilon_u + \epsilon_v) \chi \psi(\bar{r})$$



$$\hat{H} \chi \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{2\mu} \left\{ 2 [P \chi] [P \varphi(\vec{r})] + \chi P^2 \varphi(\vec{r}) \right\} + \\ + (\epsilon_u + \epsilon_v) \chi \varphi(\vec{r}).$$

$$H_0(A) \chi \varphi(\vec{r}) = \chi h_e(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) + \varphi(\vec{r}) T \chi = \quad (3.13a)$$

$$= \varphi(\vec{r}) [\epsilon_u(\vec{r}) + T] \chi =$$

$$= \varphi(\vec{r}) [\epsilon_u(\vec{r}_u) + h_v] \chi =$$

$$= [\epsilon_u(\vec{r}_u) + \epsilon_v] \chi \varphi(\vec{r}) \quad (3.14a)$$

$$E_{uv} = \epsilon_u(\vec{r}_u) + \epsilon_v$$

$$H_0(A) \chi \varphi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \left[ \frac{2}{M_k} \nabla_k \varphi \cdot \nabla_k \chi + \frac{1}{M_k} \chi \nabla_k^2 \varphi \right] \quad (3.13b)$$

Ahora bien, se tiene para los eigenvalores de  $H_0(S)$ :

$$H_0(S) \chi \varphi(\vec{r}_u) = [h_e(\vec{r}_u) + h_v(\vec{r}_u)] \chi \varphi(\vec{r}_u) = \epsilon_u(\vec{r}_u) \chi \varphi(\vec{r}_u) + \\ + \varphi(\vec{r}_u) \epsilon_v \chi = [\epsilon_u(\vec{r}_u) + \epsilon_v] \chi \varphi(\vec{r}_u). \quad (3.14b)$$

donde de nuevo se cumple la relación  $E_{uv} = \epsilon_u(\vec{r}_u) + \epsilon_v$ , de aquí que sea  $E_{uv}$  la energía total del sistema.

Mientras la relación (3.14b) se cumpla, los eigenvalores de  $H_0(A)$  y de  $H_0(S)$  son iguales.

El método de separar el hamiltoniano en dos partes está

basado en la intuición física y en el hecho de que la masa nuclear es - mucho más pesada que la masa electrónica.

Demostraremos que las eigenfunciones adiabáticas forman un conjunto ortogonal, con respecto a los espacios  $\underline{r}$  y  $\underline{R}$ .

Lo anterior se puede demostrar notando que las  $\psi(\underline{R})$  forman un conjunto completo de funciones en el espacio  $\underline{r}$  para una  $\underline{R}$  fija; y que las  $X$  forman un conjunto completo en el espacio  $\underline{R}$  para una  $n$  fija, por tanto:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^*(\underline{r}) \psi_n(\underline{r}) d\tau &= \delta_{in} \\ \int \chi_{i'v}^* \chi_{nv} d\underline{r} &= \delta_{i'v} \\ \int \Psi^* \Psi d\underline{c} &= \delta_{in} \delta_{i'v} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Con el fin de utilizarlo posteriormente demostraremos:

$$\left[ \frac{\partial E_n}{\partial X_n(k)} \right]_{R_n} = \langle \psi_n(R_n) \left| \left[ \frac{\partial V}{\partial X_n(k)} \right]_{R_n} \right| \psi_n(R_n) \rangle$$

$$E_n = \langle \psi_n(x) | \hat{H} | \psi_n(x) \rangle$$

$$\left[ \frac{\partial E_n}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \int \psi_n^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx =$$

$$= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left[ \frac{\int \psi_n^*(x + \delta x) \hat{H}(x + \delta x) \psi_n(x + \delta x) dx}{\delta x} - \frac{\int \psi_n^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx}{\delta x} \right] =$$

$$= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left[ \frac{\int (\psi_n + \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \delta x)^* (\hat{H} + \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \delta x) (\psi_n + \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \delta x) dx}{\delta x} - \right]$$

$$\begin{aligned}
 & - \left[ \frac{\int \psi_n^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx}{\delta x} \right] = \\
 & = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left[ \frac{\delta x \int \psi_n^*(x) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \psi_n(x) dx}{\delta x} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\int (\psi_n + \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \delta x)^* \hat{H} (\psi_n + \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \delta x) dx}{\delta x} - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\int \psi_n^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx}{\delta x} \right] .
 \end{aligned}$$

Ahora bien, el cambio de configuración de la red cambia la variación del hamiltoniano, por lo que  $E$  va a ser un mínimo (o un máximo), es decir, que la integral:

$$\delta \int \psi_n^*(x) \hat{H} \psi_n(x) dx = 0$$

lo que implica que:

$$\begin{aligned}
 \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left[ \frac{\int (\psi_n + \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \delta x)^* \hat{H} (\psi_n + \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \delta x) dx}{\delta x} - \right. \\
 \left. - \frac{\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n dx}{\delta x} \right] = 0
 \end{aligned}$$

es decir:

$$\left[ \frac{\partial E_n}{\partial x} \right] = \int \psi_n^*(x) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \psi_n(x) dx$$

se sabe además, que las energías cinéticas no varían de acuerdo a las coordenadas; tomando como punto de aplicación  $R_n$ , se tiene:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \epsilon_n}{\partial X_n(b)} \right]_{R_n} &= \int \psi_n^*(\bar{R}_n) \left[ \frac{\partial V}{\partial X_n(b)} \right]_{R_n} \psi_n(\bar{R}_n) dz = \\ &= \langle \psi_n(\bar{R}_n) | \left[ \frac{\partial V}{\partial X_n(b)} \right]_{R_n} | \psi_n(\bar{R}_n) \rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

Para un cristal iónico perfecto, el más bajo eigenvalor - de  $h_c$  es el potencial interiónico total. (El coulombiano, repulsivo y términos de orden mayor, con los cuales uno determina los modos normales por métodos bien desarrollados).

En el caso de mayor interés, todas las celdas de nuestro sólido son no equivalentes mientras exista un punto de imperfección. En el caso de los centros F donde existe una vacancia de ión negativa con un electrón atrapado, se ha demostrado que los "modos" de dicho cristal no son idénticos a aquellos de una la tiz perfecta. La vacancia crea modos locales alrededor de la imperfección, éstas son las vibraciones de gran interés a nuestro problema.

De un modo general, el movimiento del ión alrededor de una imperfección está determinado primordialmente por los modos locales. El objeto de este trabajo no es describir estos modos en detalle, pero sí indicar los efectos que las transiciones electrónicas tienen sobre ellos. La relación exacta entre los modos locales y los modos del cristal es un problema extremadamente complejo.

Una de las mejores maneras para estudiar los modos locales, es la medida indirecta de sus frecuencias. Lo cual puede ser hecho al efectuar medidas del ancho térmico de las bandas de emisión y de absorción.

Hasta estos momentos el desarrollo seguido es completamente general, pero ahora lo utilizaremos para un cristal con una trampa electrónica. Aceptaremos que existen dos estados (o más) ligados. Cada estado genera sus propias  $E_n$ ,  $W_j$ ,  $q_j$ . Empezaremos el cálculo usando los valores apropiados para el estado base: para hacer notar ésto, cambiaremos  $E_g$  por  $E_n$ ;  $W_j(g)$  por  $W_j$ ;  $h_v(g)$  por  $h_v$ , etc. Sin embargo, la notación para  $P_j$  y  $q_j$  no se cambiará.

Cuando se utilice la notación  $E_{\Pi}(R)$ , nos indicará que se trata de la red iónica con trampas.

Para el ESTADO SUPERIOR podríamos hacer que todas las ecuaciones se le aplicaran simplemente, cambiando el subíndice  $g$  por el subíndice  $u$ . Pero, las  $p$  y las  $q$  serán diferentes. El objeto es encontrar relaciones entre los dos conjuntos, de aquí que procedamos de una manera diferente.

En este caso, el eigenvalor de  $h_e$  es  $E_u(R)$  y la energía de la trampa suponiendo que la configuración iónica no se altera, se puede definir de acuerdo con el principio de Franck-Condon como:

$$\Delta E(\bar{R}) = E_u(\bar{R}) - E_g(\bar{R}). \quad (3.17)$$

es aproximadamente igual a la energía que el electrón atrapado adquiere, cuando es excitado de un estado a otro. Aquí, nos interesa saber cualquier configuración a partir de dos estados. Podemos decir además, que la diferencia de energía se debe a todos los electrones y no, solamente a uno.

Como estamos interesados en los desplazamientos, ya que éstos podrán verse afectados por las transiciones,  $E_u(R)$  se puede expresar como:

$$E_u(\bar{R}) = E_g(\bar{R}) + \Delta E(\bar{R}).$$

haciendo un desarrollo en torno a  $E_g(R)$  y  $\Delta E(R)$ , alrededor de la configuración  $R_g$ , tenemos:

$$\begin{aligned} E_u(\bar{R}) = & E_g(\bar{R}_g) + \sum_j \left[ \frac{\partial E_g}{\partial q_j} \right]_{R_g} q_j + \Delta E(\bar{R}_g) + \sum_j \left[ \frac{\partial \Delta E}{\partial q_j} \right]_{R_g} q_j + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{jk} \left[ \frac{\partial^2 E_g}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{R_g} q_j q_k + \frac{1}{2} \sum_{jk} \left[ \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{R_g} q_j q_k + \dots \end{aligned}$$

es de hacerse notar, que la  $\Delta \epsilon$  varía de acuerdo con la configuración, ya que es función del desplazamiento.

Tenemos que:

$$\sum_j \left[ \frac{\partial \epsilon_j}{\partial q_j} \right]_{R_g} = 0$$

ya que la fuerza de restauración es nula,

$$\sum_{jk} \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_j}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{R_g} = \sum_j \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_j}{\partial q_j^2} \right]_{R_g} = \sum_j \omega_j^2 (g)$$

dado por las soluciones a la ecuación (3.7).

Definimos ahora:

$$\epsilon_j = \left[ \frac{\partial \Delta \epsilon}{\partial q_j} \right]_{R_g} \quad (3.18a)$$

$$\epsilon_{jk} = \left[ \frac{\partial^2 \Delta \epsilon}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{R_g} \quad (3.18b)$$

La expresión para  $E_u(R)$  se transforma en:

$$E_u(\bar{R}) = \epsilon_g(\bar{R}_g) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 (g) q_j^2 + \Delta \epsilon(\bar{R}_g) +$$

$$+ \sum_j \epsilon_j q_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \epsilon_{jk} q_j q_k + \dots \quad (3.18)$$

A partir de este momento, la teoría se encuentra con ciertas dificultades ya que la ecuación (3.4) nos indica que los térmi

nos  $\Delta x_a$ ,  $\Delta x_b$  por  $\Delta x_g$  son tan pequeños que pueden ser despreciados. Si las  $q$  son determinadas por vibraciones térmicas, entonces a bajas temperaturas deberán de ser muy pequeñas. La ecuación (3.18) incluye el desplazamiento que ocurre durante una transición, de aquí que, la diferencia entre  $R_u$  y  $R_g$  se pueda definir como:

$$\left[ \frac{\partial \epsilon_g}{\partial \bar{R}} \right]_{R_g} = 0 \quad (3.19a)$$

$$\left[ \frac{\partial \epsilon_u}{\partial \bar{R}} \right]_{R_u} = 0 \quad (3.19b)$$

es decir, que la configuración iónica se encuentra en equilibrio.

En modelos simples, se han hecho cálculos sobre la diferencia de las  $R$ . En el caso de  $Tl^+$  atrapado en  $KCl$ , la diferencia  $R_g - R_u$  para vecinos cercanos es de cerca de  $0.3 \text{ \AA}$  y de  $0.06 \text{ \AA}$  para  $g$  electrones autoatrapados.

Esos resultados pueden ser comparados con la raíz cuadrada media de los desplazamientos de un átomo (tomando un modelo einsteniano, con una masa treinta veces mayor que la del protón y con una frecuencia de  $5 \times 10^{12}$ ). Para  $n=0$  es de  $0.06 \text{ \AA}$  y se incrementa hasta  $0.13 \text{ \AA}$  para  $n=2$ .

Medidas con rayos X de la raíz cuadrada media de la amplitud de vibración, en  $NaCl$  a  $86^\circ K$ ., nos reportan el valor de  $0.15 \text{ \AA}$  para  $Na$  y de  $0.13 \text{ \AA}$  para  $Cl^-$ . Estos valores pueden ser atribuidos a los modos de baja frecuencia.

Los cálculos con electrones autoatrapados demuestran que los primeros términos anharmónicos son de poca importancia debido a lo inesperado de la geometría. Sin embargo, esta NO es una conclusión general.

Si en la fórmula (3.18) incluimos términos adicionales, parece que no existe, aparentemente una manera fácil de relacionar los estados excitado y base. Por tanto, podemos considerar que la ecuación (3.18) es una ecuación exacta. Ahora bien, para trampas superficiales y para cualesquiera tipos de cristales no iónicos, esta su



posición es buena; pero es bastante pobre para trampas profundas en cristales iónicos, tales como los centros F.

También diremos que los modos son NO degenerados. Aquellas personas que estén familiarizadas con la teoría de Fröhlich - esta suposición les parecerá radical, pero debe uno recordar que la aproximación de Fröhlich no se basa en cálculos detallados.

Ahora trataremos una extensión a modos locales. Esta -- se hace en base al análisis de las bandas de absorción, estos están en el intervalo prohibido y agrupados en un sólo valor. No existe razón, - sin embargo, para decir que los modos locales están degenerados y la suposición anterior es natural en este nivel del desarrollo, además pro bablemente no afecte las conclusiones de este trabajo.

Trabajaremos ahora, con la siguiente transformación, -- proponiendo que los desplazamientos cambien por la transición electrónica:

$$q_j = q'_j + \sum_{k \neq j} \frac{\epsilon_{jk}}{\omega_k^2(g) - \omega_j^2(g)} q'_k \quad (3.20)$$

Despreciaremos los términos del orden de  $\epsilon_{ij} \epsilon_{kl}$  y los del orden de  $\epsilon_j \epsilon_{kl}$ , lo cual hace que para  $k \neq j$  la ecuación (3.20) nos dé una transformación ortogonal.

$$\begin{aligned} \epsilon_u(\bar{R}) &= \epsilon_g(\bar{R}_g) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(g) \left[ q'_j + \sum_{k \neq j} \frac{\epsilon_{jk}}{\omega_k^2(g) - \omega_j^2(g)} q'_k \right]^2 + \\ &+ \Delta \epsilon(\bar{R}_g) + \sum_j \epsilon_j \left[ q'_j + \sum_{k \neq j} \frac{\epsilon_{jk}}{\omega_k^2(g) - \omega_j^2(g)} q'_k \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j,k} \epsilon_{jk} q'_k \left[ q'_j + \sum_{k \neq j} \frac{\epsilon_{jk}}{\omega_k^2(g) - \omega_j^2(g)} q'_k \right] + \dots = \\ &= \epsilon_g(\bar{R}_g) + \Delta \epsilon(\bar{R}_g) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(g) q'^2_j + \sum_j \epsilon_j q'_j + \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{jk} \epsilon_{jk} q'_j q'_k + \dots = \\
& = \epsilon_j(\bar{R}_j) + \Delta \epsilon(\bar{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_j [\omega_j^2(j) + \epsilon_{jj}] q_j'^2 + \\
& + \sum_j \epsilon_j q'_j + \dots = \\
& = \epsilon_j(\bar{R}_j) + \Delta \epsilon(\bar{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) q_j'^2 + \sum_j \epsilon_j q'_j \quad (3.21)
\end{aligned}$$

considerando desplazamientos que varían con una transición electrónica. Se ha definido, la frecuencia del estado base más una cierta energía como:

$$\omega_j^2(u) = \omega_j^2(j) + \epsilon_{jj} \quad (3.21a)$$

Para obtener la posición de equilibrio, aplicamos:

$$\left[ \frac{\partial \epsilon_u}{\partial \bar{R}} \right]_{R_u} = 0$$

de donde:

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{\partial \epsilon_u}{\partial q'_j} \right]_{\epsilon_u} &= \left[ \frac{\partial \epsilon_u}{\partial q'_j} \right] \left\{ \sum_j \frac{1}{2} \omega_j^2(u) q_j'^2 + \sum_j \epsilon_j q'_j \right\} = \\
&= \sum_j \omega_j^2(u) q'_j + \sum_j \epsilon_j = 0 \\
q'_j &= - \frac{\epsilon_j}{\omega_j^2(u)} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

$$\omega_j^2(u) q_j' + \epsilon_j = 0 \quad (3.23)$$

como podrá verse, existe un corrimiento debido a la transición electrónica, siendo un salto de la posición de equilibrio, ya que en el equilibrio el desplazamiento es nulo.

Hagamos ahora, una transformación final que nos dé la energía del estado base, de tal manera que en el equilibrio sea cero:

$$Q_j = q_j' + \frac{\epsilon_j}{\omega_j^2(u)} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} E_u(\bar{R}) &= \epsilon_g(\bar{R}_g) + \Delta \epsilon(\bar{R}_g) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) \left[ Q_j - \frac{\epsilon_j}{\omega_j^2(u)} \right]^2 + \\ &+ \sum_j \epsilon_j \left[ Q_j - \frac{\epsilon_j}{\omega_j^2(u)} \right] = \epsilon_g(\bar{R}_g) + \Delta \epsilon(\bar{R}_g) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) Q_j^2 + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^4(u)} - \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2(u)} \end{aligned}$$

$$E_u(\bar{R}) = \epsilon_g(\bar{R}_g) + \Delta \epsilon(\bar{R}_g) - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2(u)} + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) Q_j^2 \quad (3.25)$$

Siendo:

La energía del estado base:

$$E_{ab} = \epsilon_g(\bar{R}_g)$$

La energía de la red:

$$E_L = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) Q_j^2$$

La energía de la transición, sin la red:

$$E_t = \Delta E(\bar{R}_g) - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2(u)}$$

Como en el equilibrio  $Q_j=0$ , entonces:

$$E_u(\bar{R}_u) = \epsilon_g(\bar{R}_g) + \Delta E(\bar{R}_g) - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2(u)}$$

de aquí que nuestra expresión para  $E_u(R)$  se convierta en:

$$E_u(\bar{R}) = E_u(\bar{R}_u) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2(u) Q_j^2 \quad (3.25a)$$

Por sustitución directa, se puede ver que:

$$\sum_j \left( \frac{\partial}{\partial q_j} \right)^2 = \sum_j \left( \frac{\partial}{\partial q_j'} \right)^2 = \sum_j \left( \frac{\partial}{\partial Q_j} \right)^2$$

por lo que la transformación anterior, No modificará a la energía cinética.

Esto termina el tratamiento formal. Las suposiciones hechas pueden resumirse para enfatizar sus limitaciones:

- 1) Todos los términos en tercera potencia, se desprecian.
- 2) Términos del orden de  $\epsilon_i \epsilon_{kl}$ ,  $\epsilon_j \epsilon_{kl}$  para  $k \neq l$  - pueden ser despreciados.
- 3) Los modos normales son NO DEGENERADOS.

En vista de los trabajos de Montroll y colaboradores, sabemos que la perturbación de la latiz puede localizar algunos de los modos. Este cambio probablemente no ocurra durante una transición electrónica.

La tercer suposición, probablemente no sea fundamental aunque las dos primeras lo sean. El problema de los modos degenerados, es que tanto las  $p$  y las  $q$  de la ecuación (3.6), no son únicas. Consideremos dos modos degenerados  $q_1$  y  $q_2$ . La substitución  $q_1'' = q_1 + q_2$  y  $q_2'' = q_1 - q_2$ , no cambiarán la forma requerida por el hamiltoniano y los modos  $q''$  son igualmente satisfactorios. Los términos adicionales que aparecen en el estado excitado ponen un requerimiento en las posibles combinaciones lineales de las  $q$ . Estas pueden ser obtenidas de un argumento similar al usado en la teoría de perturbaciones para un caso degenerado. Si nosotros usamos la definición correcta de las  $q$ , el problema degenerado se convierte en uno similar al caso no degenerado. Por esto creemos que el inciso 3), no es una restricción esencial; como podrá verse no hemos entrado en detalles de este argumento.

Ciertamente las transformaciones (3.20) y (3.24) le permiten a uno, hacer una síntesis simple de muchas ideas teóricas en el momento en que más se necesitan desde un punto de vista experimental, de aquí, que sean tomadas como válidas.

Para una imperfección puntual, se pueden esperar dos tipos de  $E_j$ . Las  $E_j$  para los modos locales pueden ser especialmente grandes en sólidos con alguna característica polar; esto nos conduce a la aproximación LM. Las  $E_j$  para modos longitudinales individuales son muy pequeñas, pero sin embargo, el efecto neto es grande; esto nos conduce a hamiltonianos similares a los empleados por Fröhlich. Para esos modos las  $E_{jj}$  deben de ser extremadamente pequeñas y la ecuación (3.20) no se necesita usar.

La técnica usada por Huang-Rhys y por Pekar en centros F, indican que las  $E_j$  son del orden de  $1/N$ .

## INTERPRETACION FISICA

Consideremos el siguiente modelo:

Supongamos que nos encontramos a  $0^\circ\text{K}$  y de esta manera, solamente un modo es afectado por la transición, es decir, que solamente  $E_j$  es diferente de cero. En la gráfica No. 1 graficaremos a  $E_g$  y a  $E_u$  como función de las  $q_j$ .

De la suposición anterior:

$$\epsilon_{jj} = 0$$

$$\omega_j^2(u) = \omega_j^2(y) + \epsilon_{jj}$$

$$\omega_j^2(u) = \omega_j^2(y)$$

Como  $E$  es una eigenfunción de  $h_e$ , es conveniente dividirlo en dos partes:

1)  $\epsilon_g(q_j) = \epsilon_g(0)$  la cual es considerada como una energía electrónica del estado base.

2)  $\epsilon_g(q_j) - \epsilon_g(0)$  la cual se debe sólo al desplazamiento iónico, siendo función del desplazamiento relativo; se le puede considerar como una energía potencial de la latiz.

Tenemos que:

$$\epsilon_g(q_j) = \epsilon_g(q_j) - \epsilon_g(0) + \epsilon_g(0)$$

$$\epsilon_u(q_j) = \epsilon_u(q_j) - \epsilon_u(\bar{R}_u) + \epsilon_u(\bar{R}_u).$$

esto nos indica que el electrón no se mueve, por lo que la latiz se puede trabajar como si fuese un resorte. Como se trata de un resorte, es obvio que la  $E_j$  es una constante además de que, las  $\Delta q_j$  son independientes de las  $q_j$ .

De acuerdo con el principio simplificado de Frank-Condon, el sistema puede absorber un fotón y saltar de un punto  $a$  a un punto  $b$  en  $E_u$  sin afectar a la red.

El uso de la técnica de Born-Oppenheimer nos indica que el electrón tiene suficiente energía cinética, para ocupar todo el espacio requerido por  $|\psi|^2$  antes de haber tenido un apreciable desplazamiento de  $q_j$  desde el origen.

Consideraremos que en la red, sólo tiene movimiento  $q_j$ .

Debido a la transición,  $E_g$  ha sido reemplazada por  $E_u$  dando en  $q_j$  una fuerza adicional de  $-\epsilon_j$ .

En el caso considerado en la figura No. 1:

$$\epsilon_j = -\omega_j^2 \Delta q_j = -k \Delta q_j$$

siendo la fuerza de un resorte, cuya masa está incluida en  $q_j$ .

Por las suposiciones anteriores, se sabe que es una energía potencial (es la energía ganada en la transición). De aquí:

$$-\Delta V = \epsilon_j q_j = -\omega_j^2 q_j \Delta q_j$$

Entonces, la energía potencial total de la latiz en el punto  $b$  es:

$$V_T = \frac{1}{2} \omega_j^2 q_j^2 + \epsilon_j q_j$$

De la ecuación anterior se puede encontrar su valor mínimo, siendo éste:

$$\frac{\partial V}{\partial q_j} = \omega_j^2 q_j + \epsilon_j = 0$$

$$q_j = -\frac{\epsilon_j}{\omega_j^2}$$

Lo cual está de acuerdo con la expresión (3.23).

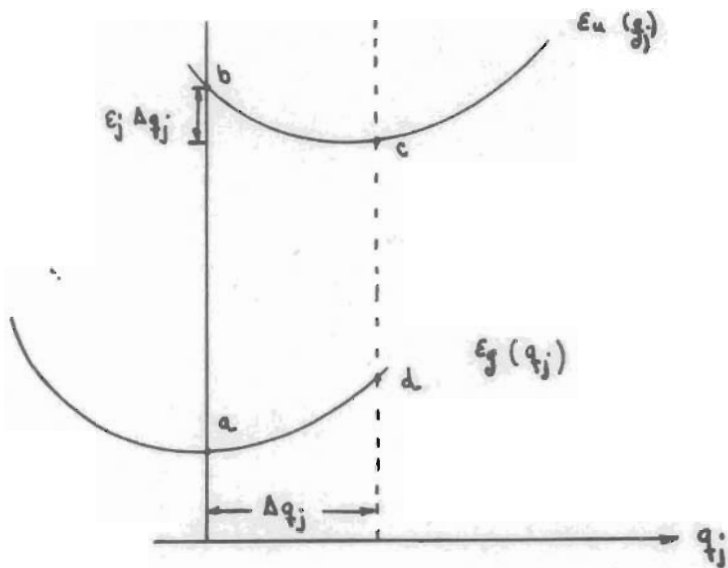


FIG. No. 1

Al pasar de  $b$  a  $c$  vibra y retorna al estado base.

Tan pronto como la fuerza en el  $q_j$ -ésimo modo ha - -  
cambiado, adquiere su valor de equilibrio, mientras que los iones no  
se encuentran a  $-\epsilon_j/\omega_j^2$ .

Durante el cambio de  $b$  a  $c$ ,  $\Delta E$  decrece en  $-\epsilon_j \Delta q_j$ .

$$\Delta E = -\epsilon_j \Delta q_j = -\epsilon_j \left( -\frac{\epsilon_j}{\omega_j^2} \right) = \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2}.$$

mientras que la energía potencial de la latiz, se incrementa en

$$\frac{1}{2} \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2}.$$

Lo anterior nos dá un decremento total de  $\frac{1}{2} \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2}$ .

De aquí que el tercer término de (3.25) esté compuesto -  
de dos efectos: el decremento de la energía electrónica y el incremen-  
to de la energía de la latiz. La simplicidad de la interpretación se de-  
be a la suposición de que las fuerzas de restauración no son afecta-  
das por el salto del electrón en la trampa.

La mecánica cuántica (tomando  $\epsilon_{jj} = 0$ ) modifica en muy  
poco la situación. Los estados estacionarios están representados por  
barras horizontales, dado que las vibraciones normales tienen energía  
cinética como energía potencial. La transición más probable ocurre -  
cuando los puntos de cambio clásicos, de los estados base y excitado,  
se dan para el mismo valor de  $q_j$ . Esto es lo más probable pero no -  
lo único; ya que la probabilidad de transiciones "no verticales" expli-  
ca el estado de las bandas de emisión y de absorción en sólidos.

La teoría desarrollada anteriormente es usada ahora pa-  
ra definir, los diversos tipos de energía de activación. Despreciando  
el ensanchamiento debido a la emisión o absorción de fonones, la ener-  
gía del punto  $c$  y, limitando nuestras consideraciones a  $0^\circ\text{K}$ , pode-  
mos definir lo siguiente:

Energía de activación para la emisión de un fotón:  $E^e$  es  
la energía que se pierde al ir del punto  $c$  al punto  $d$ .

Energía de activación para la absorción de un fotón:  $E^a$



es la energía que se adquiere al ir del punto a al punto b.

Energía de activación térmica, la cual es la misma para la absorción y para la emisión:  $E^t$  (a - c). Donde a, b, c, d, están referidos a la figura No. 1.

Como se ha dicho anteriormente, la diferencia entre  $E^e$  y  $E^a$  conocido también como el salto de Stokes, se refiere al término  $-\frac{1}{2} \sum_j \epsilon_j^2 / \omega_j^2 (\omega)$ .

Después de una absorción, la fuerza  $-E_j$  es añadida y el sistema descansa al ir a c. Para  $\epsilon_{jj} = 0$ , la energía almacenada después de una emisión es igual a la energía almacenada después de una absorción.

$$\epsilon_g \left( -\frac{\epsilon_j}{\omega_j} \right) - \epsilon_g (0) = \epsilon_u (0) - \epsilon_u \left( -\frac{\epsilon_j}{\omega_j} \right) \quad (4.1)$$

donde el argumento de  $E_u$  está referido a q no a Q, ya que si no se tendría:

$$\epsilon_g (0) - \epsilon_g (0)$$

la ecuación (4.1) puede ser escrita de la forma:

$$d-a = c-b$$

Esta ecuación fué derivada considerando el desplazamiento de un modo, lo que es bastante general ya que la  $E_g$  y la  $E_u$  son funciones de las q y no de la trayectoria tomada. Los desplazamientos pueden ser comparados uno a otro para mostrar que en una trampa, el total de energía almacenada es el mismo en ambos estados. Esto lo podemos escribir en general como:

$$E^e + 2\delta E = E^t + \delta E + E^t \quad (4.2)$$

siendo  $\delta E$  la energía de reajuste:

$$\delta E = \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2}$$

o bien como:

$$E^t = E^a - \frac{1}{2} (E^a - E^e) = \frac{1}{2} (E^a + E^e). \quad (4.2a)$$

$$E^t = E^t + \delta E - \frac{1}{2} (E^t + \delta E - E^t + \delta E) = E^t + \delta E - \delta E = E^t$$

Ahora bien, si  $E^e = 0$

$$E^t = \frac{1}{2} E^a$$

$$\text{en general: } E^t \approx \frac{1}{2} E^a. \quad (\text{para } \epsilon_{jj} = 0) \quad (4.2b)$$

En algunos problemas podemos introducir una frecuencia efectiva, por lo que:

$$\delta E = \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\omega_j^2} = \hbar \omega \left\{ \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\hbar \omega_j^3} \right\} = \hbar \omega S. \quad (4.3)$$

siendo  $W$  la frecuencia efectiva y:

$$S = \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\hbar \omega_j^3} \quad (4.3a)$$

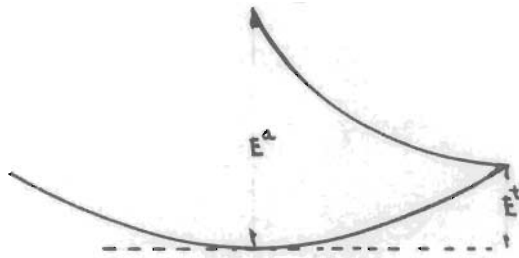
el factor de Huang-Rhys, el cual puede ser medido directamente por algunas transiciones. Es además, la razón que existe entre la energía almacenada en  $b$  y la energía efectiva promedio del fonón. Para un centro F en KCl es de  $S \approx 30$ .

Una variación de la ecuación (4.2) ocurre cuando  $\epsilon_{jj} \neq 0$ . Cuando  $\epsilon_{jk}$  ( $j \neq k$ ) es pequeña comparada con  $E_{jj}$  el efecto de la segunda derivada es hacer saltar la frecuencia de los modos.

Se puede hablar de un salto de frecuencia superimpuesto sobre un desplazamiento de la posición de equilibrio. Ahora la ecuación (4.2b) no es aplicable y  $E^t$  puede ser mucho más pequeño que  $\frac{1}{2}E^a$  como se ilustra en la figura No. 2, donde sólo se considera un modo.

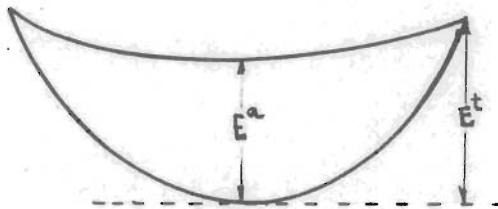
Si  $E^t \ll E^a$ ,  $E_{jj}$  puede ser del orden de  $\omega_j^2$ .

Para  $E_{jj} < 0$ , se obtiene el extraño caso donde  $E^a < E^t$ .



$$\omega(u) > \omega(g)$$

$$\epsilon_j > 0$$



$$\omega(u) < \omega(g)$$

$$\epsilon_j < 0$$

FIG. No. 2

En las gráficas anteriores, el problema de la intersección de las curvas de potencial no ha sido considerado.

En cálculos hechos por Markham y Seitz para autoatrapamientos en NaCl, se ha considerado  $E^t = \frac{1}{2}E^a$ , lo que nos conduce a un valor de  $E^t$  igual a 0.34 ev., que difiere del valor primeramente reportado. El error se debe a una formulación errónea del teorema de Feynman (3.16). La relación existente entre los cálculos de Fröhlich, Pelzer y Zineau y el valor reportado para  $E^t$  (0.13 ev), debe ser fortuito. Se cree que términos de orden mayor de  $E_j$  deben ser incluidos, es más, la movilidad de la trampa debe ser incluida; - de aquí que el valor de 0.34 ev., sea un valor preliminar.

En vista de los valores de  $E^t$  y  $E^a$  para un centro  $F'$ , las  $E_{jj}$  deben ser casi iguales a las  $W_j^2$  para los modos locales que se agrupan en vacancias de iones negativos. El estado excitado de  $F'$ , corresponde a un centro  $F$  y a un electrón en la banda de conducción. El estado base corresponde a dos electrones en una vacancia de ión negativo. Para nuestro caso, tomaremos en cuenta que los electrones libres no interactúan con los modos.

$\Delta E(R)$  de la ecuación  $\Delta E(\vec{R}) = \epsilon_u(\vec{R}) - \epsilon_j(\vec{R})$  es simplemente la energía de amarre del segundo electrón en el centro  $F'$ . Como existe una diferencia radical entre los estados superior e inferior, la suposición de que  $\epsilon_{jj} \approx \omega_j^2(g)$  parece plausible. Se encuentra difícil de creer que una situación correspondiente exista para un hoyo atrapado en una vacancia de ión positivo, donde se acepta que posea dos estados. Este es el modelo de Seitz para la banda  $V_1$  en KCl y KBr. El hoyo debe ser esparcido hacia afuera, similarmente a un electrón en un centro  $F$ . Las transiciones del hoyo desde un estado excitado hasta un estado base pueden influenciar las frecuencias vibracionales, pero lo suficientemente fuerte para cambiar la energía de activación de 3.0 ev. a 0.23 ev. Nuestro conocimiento de los centros  $V$ , en estos momentos, es tan escaso que la posibilidad de una interpretación en el experimento no se hace factible.

## PROPIEDADES DEL HAMILTONIANO TOTAL

La teoría desarrollada anteriormente es completamente general, usando el método de Born-Oppenheimer. Aquí compararemos este desarrollo con otras formulaciones, con el fin de contrastar ideas.

En sistemas complejos, uno desea desdoblar el hamiltoniano en partes que interaccionen débilmente. Es así, como en electrodinámica el hamiltoniano se divide en el campo de radiación  $H_{\text{rad}}$ , la parte relacionada con las partículas cargadas  $H_{\text{el}}$ , y el término de interacción  $H_{\text{int}}$  que relaciona a los electrones con los fotones. Usualmente se desarrollan expresiones para el  $H_{\text{rad}}$  y  $H_{\text{el}}$  en forma separada. La introducción de un electrón en el vacío no afecta  $H_{\text{rad}}$  ni la introducción de la radiación del cuerpo negro afectará a  $H_{\text{el}}$ . Cuando se considera a un electrón atrapado en un campo electromagnético, se añade  $H_{\text{int}}$  ó  $H_{\text{rad}} + H_{\text{el}}$  sin modificar a ninguno de los dos.

El problema en estado sólido es más complejo aún y el problema de desdoblar al hamiltoniano depende de CADA problema en particular.

Nuestro problema radica en el desdoblamiento de  $H_0(A)$  ó  $H_0(S)$  en dos partes. Estas se denotarán por  $H_e$  y  $H_L$ , en general, ambos estarán íntimamente ligados y no se podrán separar. La convergencia de la aproximación no será estudiada. Los cálculos muestran que la aproximación adiabática debe ser usada con reservas y precaución para trampas poco profundas.

Electrón atrapado. Para un electrón atrapado en una imperfección puntual podemos usar la ecuación (3.1) ó alguna otra forma que nos describa más cercanamente los sucesos que ocurren. Con cierto cuidado podemos hacer el tratamiento completamente riguroso, de tal manera que proponemos:

$$H = t + T + V_L(\vec{a}) + V_R(\vec{a}) + V_e(\vec{a}, \vec{r}). \quad (5.1)$$

$t$ : Energía cinética del electrón atrapado.

$V_L + V_I$ : Potencial interiónico o interatómico.

$V_e(R, r)$ : Potencial debido a un exceso de electrones en  $r$  cuando los iones o átomos están en  $R$ .

Es conveniente que el potencial  $V_L + V_I$  se desdoble. - Sea  $V_L$  el potencial de la latiz perfecta y  $V_I$  el potencial que proviene de la imperfección puntual. Así es como en los centros  $F$ ,  $V_I$  es debida a la vacancia del ión negativo. Como Mott y Littleton consideraron este problema, nosotros le llamaremos a  $V_I$  el término de Mott y -- Littleton. En un tratamiento más convencional,  $V_L + V_I$  proviene de las fuerzas coulombianas y repulsivas del cristal. En tratamientos - usando la técnica de Born-Oppenheimer, proviene del eigenvalor de un hamiltoniano electrónico que incluye a todos los electrones excepto al - atrapado.

Consideremos primero trampas profundas; de aquí, que necesitemos hacer uso de la aproximación adiabática.

$$\begin{aligned} H_0(A) \varphi(\vec{r}) \chi &= \chi H_0 \varphi + \varphi T \chi = (H_0 + H_1) \varphi(\vec{r}) \chi = \\ &= (\hat{t} + V_L + V_I + V_e) \chi \varphi(\vec{r}) + \varphi T \chi = \end{aligned}$$

$$H_0(A) \varphi(\vec{r}) \chi = (\hat{t} + V_L + V_I + V_e) \varphi(\vec{r}) \chi + \varphi T \chi \quad (5.2)$$

$$H_1(A) = H - H_0(A) \quad (5.2a)$$

Existe un contraste notable entre nuestro problema y un - campo fotónico. Nosotros tenemos que introducir operadores de mecánica cuántica y además, suponer una función de onda próxima. En el electrodinámica la división es hecha de una manera clásica y de una - forma bastante elegante.

Surge ahora la pregunta: ¿Cómo podemos dividir  $H_0$  en dos partes? Siguiendo los pasos desarrollados en la sección anterior

podemos expandir alrededor de  $R_N$  definido por:

$$\left[ \frac{\partial \epsilon_n}{\partial X_\alpha(k)} \right]_{R_N} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial X_\alpha(k)} (\Delta \epsilon_n + V_L + V_T) \right]_{R_N} = 0 \quad (5.3)$$

siendo  $\Delta \epsilon_n$  un eigenvalor de  $t + V_e(R, r)$ .

Dividimos  $H_0(A)$  escribiendo:

$$H_L = T' + V_L + V_T + \Delta \epsilon_n(\bar{R}) - \Delta \epsilon_n(\bar{R}_N) \quad (5.4)$$

y:

$$H_e = t + V_e \quad (5.5)$$

donde  $T'$  indica que la  $T$  opera sólo sobre las  $X$ .

$$H_L + H_e = T' + V_L + V_T + V_e + t + \Delta \epsilon_n(\bar{R}) - \Delta \epsilon_n(\bar{R}_N)$$

$$H_0 \neq H_L + H_e \quad (5.6)$$

Cuando  $H_L + H_e$  opera sobre  $\psi$  una función extra aparece.  $H_L$  INCLUYE en forma aproximada la energía cohesiva del cristal deformado.

Los modos definidos por (5.3) y por (5.4) dependen sobre el estado del electrón debido a la presencia de . Usando el desarrollo anterior, nosotros podremos entender las variadas -



simplificaciones que han sido hechas.

1.- El acercamiento fenomenológico: a).- Ignora la presencia de  $V_I$ . b).- Hace una aproximación del hamiltoniano aceptando que la ecuación:

$$[H_L - V_I - \Delta \epsilon_n(\bar{r}) + \Delta \epsilon_n(\bar{r}_n)] \chi = \epsilon_v \chi \quad (5.7)$$

nos dá modos ópticos longitudinales y transversos puros. Además acepta que las ramas bajas son puramente acústicas.

Estas simplificaciones extremas son inadecuadas para algunos problemas envolviendo modos normales en halogenuros-alcalinos. La interacción entre el electrón atrapado y los fonones, se obtiene añadiendo  $\Delta \epsilon_n$  a (5.7); es decir, se requieren soluciones de la siguiente ecuación:

$$[H_L - V_I] \chi = \epsilon_v \chi \quad (5.8)$$

En principio la inclusión de  $\Delta \epsilon_n$  no trae dificultades, y el método desarrollado en la sección anterior puede ser utilizado.

2.- La aproximación de los modos locales: Se acepta que la eigenecuación:

$$H_L \chi = \epsilon_v \chi \quad (5.9)$$

nos dé dos tipos de modos,  $q_l$  los modos locales y  $q_c$  los modos de cristal perfecto. Para que esta aproximación sea válida  $\Delta \epsilon_n$  debe de ser independiente de  $q_c$ . Si  $\Delta \epsilon_n$  es sólo función de un modo localizado entonces se tiene el desarrollo de las Coordenadas Configuracionales. Las  $\Delta \epsilon$  pueden ser utilizadas de nuevo, para calcular el efecto de los electrones atrapados en los modos. A priori, no existe una razón clara para creer que los  $\Delta \epsilon_n$  sean independientes de  $q_c$ . Sólo cálculos extremadamente complicados, no disponibles en este momento, pueden darnos la forma exacta de  $\Delta \epsilon(q_l, q_c)$ . Se puede resolver el problema, obteniendo las ecuaciones que nos den la forma de las bandas de absorción y emisión en sólidos con parámetros ajustables.



Estos parámetros pueden ser evaluados por el análisis de los datos experimentales.

Electrón libre. Consideremos un electrón libre en un metal o en un semiconductor. Se sugieren dos argumentos por los cuales, la técnica de Born-Oppenheimer no debe de ser utilizada. Primero, consideremos el efecto que un electrón libre en  $r$  tiene sobre los modos. Su comportamiento es descrito por medio de un paquete de ondas, hecho a base de funciones de BLOCH. El electrón sigue una trayectoria recta por cerca de  $200 \text{ \AA}$  y entonces es reflejado un cierto ángulo. Si el electrón posee una energía de aproximadamente la del nivel de Fermi para un metal, es decir, 3 ev., tiene colisiones con la latiz cada  $2 \times 10^{-14}$  segundos. Como el electrón no está confinado a una región local, pero vaga de una manera al azar, un efecto promedio sobre un período de vibración no tiene significado. Analíticamente, para una función de Bloch pura, el electrón no ejerce fuerza sobre la red, de ahí que  $E_j$  sea igual a cero; no existen imperfecciones puntuales, así que uno divide el hamiltoniano del sistema como sigue:

$$H_L = T + V_L(\vec{r}) \quad (5.10a)$$

$$H_e = T + V_e(\vec{r}_e) \quad (5.10)(b)$$

introduciendo la perturbación:

$$H_2 = V_e(\vec{r}) - V_e(\vec{r}_e) \quad (5.10c)$$

la que podemos escribir como:

$$H_1 = \sum_j g_j e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}$$

ahora bien:

$$\int_{\mathcal{C}} e^{-i\vec{k}'_j \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} d\tau = \int_{\mathcal{C}} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}'_j) \cdot \vec{r}} d\tau =$$

$$= \begin{cases} \bar{k}_j = \bar{k}'_j & (1) \\ \bar{k}_j \neq \bar{k}'_j & (2) \end{cases}$$

Supongamos el caso (1), la integral nos dará el volumen - sobre el que estamos integrando.

Pero si sucede que  $\bar{k}_j \neq \bar{k}'_j$  entonces:

$$\bar{k}_j - \bar{k}'_j = \frac{2\pi n}{Na}$$

con lo anterior veremos que:

$$\int \psi'_k \psi_j d\tau = \delta_{kj}$$

con ésto se obtiene la teoría usual.

Los modos normales alrededor de  $\bar{R}_L$  están determinados por  $V_L$ . En este momento hacemos la suposición de que uno puede usar  $\psi(\bar{R}_L)$  en lugar de  $\psi(\bar{r})$  y con mejores resultados.

El continuo reajustamiento de la función de onda, requiere en cierto tipo de energía cinética y, se sospecha que la pérdida de energía potencial no está compensada por esta ganancia.

La distinción entre la aproximación estática y adiabática es académica, puesto que, como Huang ha demostrado, la teoría de perturbaciones a primer orden nos dá el mismo resultado para ambos.

El tratamiento prueba que uno no debe de usar la técnica de Born-Oppenheimer para el electrón libre, esto es, que  $H_1$  determina la  $q$ ; esto requiere que

La prueba de esta relación para un electrón de Bloch, se dá a continuación:

La interacción entre un electrón y la latiz en la banda de

conducción, tiene la forma:

$$u_1 = \sum_j a_j \Lambda_j \quad (5.11)$$

donde las  $\Lambda_j$  fueron determinadas por (5.10a). Para una buena aproximación, podemos escribir:

$$a_j = cte. e^{i \bar{k}_j \cdot \vec{r}} \quad (5.12)$$

donde  $\bar{k}_j$  es el vector número de onda del j-ésimo modo.

La función de Bloch para un electrón conductor, puede ser escrita como:

$$\psi_p = u_p(\vec{r}) e^{i \bar{p} \cdot \vec{r}} \quad (5.13)$$

donde  $\bar{p}$  es el vector momento y es en  $U_p$  donde se encuentra la periodicidad de la latiz.

De la ecuación (3.16) se tiene:

$$\epsilon_j = \left[ \frac{\partial \Delta \epsilon}{\partial q_j} \right]_R = \langle \psi_n | \left[ \frac{\partial V}{\partial X_n(k_2)} \right]_R | \psi_n \rangle = 0$$

si:

$$u_p(\vec{r}) = \sum_g A_g e^{i \bar{g}_p \cdot \vec{r}}$$

$$u_q(\vec{r}) = \sum_{g'} A_{g'} e^{i \bar{g}'_q \cdot \vec{r}}$$

$$a_j = e^{i \bar{k}_j \cdot \vec{r}}$$

$$\psi_p = u_p(\vec{r}) e^{i \bar{p} \cdot \vec{r}} = \sum_g A_g e^{i \bar{g}_p \cdot \vec{r}} e^{i \bar{p} \cdot \vec{r}}$$

$$\psi_q = u_q(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_j A_j e^{i\vec{g}_j\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_p | a_j | \psi_q \rangle &= \int \sum_j \sum_{j'} A_j^* A_{j'} e^{-i(\vec{g}_p - \vec{g}_{j'})\cdot\vec{r}} e^{-i(\vec{p} - \vec{q} + \vec{k}_j)\cdot\vec{r}} dz = \\ &= \sum_j \sum_{j'} A_j^* A_{j'} \int e^{-i(\vec{g}_p - \vec{g}_{j'})\cdot\vec{r}} e^{-i(\vec{p} - \vec{q} + \vec{k}_j)\cdot\vec{r}} dz \end{aligned}$$

$\vec{g}_p - \vec{g}_{j'} = \vec{g}_0$  que, por simplificación es igual a cero, ya que se pueden despreciar los términos con  $\vec{g}_0 \neq 0$ .

Ahora bien, la integral es distinta de cero con  $\vec{p} - \vec{q} + \vec{k}_j = 0$  pero en este caso,  $\vec{p} = \vec{q}$  lo que implica que  $E_j = 0$  ya que  $\vec{k}_j \neq 0$ , con lo que se prueba que:

$$E_j = \langle \psi_p | a_j | \psi_p \rangle = A_j \int u_p^2 e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{r}} dz = 0 \quad (5.14)$$

donde  $U_p$  es periódica, con esto se demuestra que  $A_j$  describe los modos verdaderos.

Consideraciones detalladas demuestran que este desarrollo es incompleto. Esto se debe a que algunos  $E_{jj}$  son cero a pesar del hecho de que  $\Delta \epsilon_n(\vec{q})$  no es pequeña. Para este caso,  $H_1$  tiene una mayor influencia sobre la  $q$  y la presencia del electrón puede generar un nuevo conjunto de modos.

Aplicando la ecuación (5.10) a trampas profundas donde la energía cinética del electrón es grande, la ecuación (5.14) no se cumple y valores excepcionalmente grandes de la interacción son obtenidos simplemente porque, las  $q$  derivadas de la ecuación (5.10) no son las apropiadas.

## P A R T E II

Ensanchamiento de las Bandas de Absorción debido a un proceso Multifónico.

En esta parte del trabajo, la teoría desarrollada en el capítulo anterior, se aplicará al ensanchamiento de las bandas de absorción en sólidos. Consideraremos, solamente transiciones entre dos estados amarrados. El ancho de una línea puede deberse a diversas causas:

a). - Una, es el principio de incertidumbre de Heisenberg el cual nos dice que existe una incertidumbre en la energía de un nivel - con tal que su tiempo de vida sea finito. Una manera de ver este problema es utilizar términos de alto orden en la teoría de la perturbación dependiente del tiempo. Esto explica el ancho de las líneas de hidrógeno a baja presión. El ancho de la línea debido a este efecto debiera de ser, aproximadamente del orden de las observadas en átomos.

b). - El ensanchamiento es también causado por la interacción entre centros. Debemos aceptar que existe más de una trampa en un sólido, de tal manera que (5.1) que se aplica solamente a imperfección individual, no contiene el hamiltoniano total. La suma no forma el hamiltoniano total, puesto que deberán de considerarse interacciones entre centros. Sin estos términos adicionales,  $E_u$  representa un nivel altamente degenerado, dado que cualquier imperfección puede ser excitada. Con los términos de interacción, la degeneración en  $E_u$  es quitada y los estados excitados se desparraman en bandas cercanas. Dado que no se han efectuado cálculos detallados, no se sabe a ciencia cierta si la degeneración de  $E_u$  es quitada completamente. Si un cristal tiene  $5 \times 10^6$  centros por c.c., la separación media es de  $270 \text{ \AA}$  en sólidos polares, esta interacción es muy pequeña, ya que  $270 \text{ \AA}$  es muy grande comparada con el ancho de las funciones de onda electrónica. Por ejemplo, el estado excitado de un centro F es  $KCl$ , no se extiende a más de  $13 \text{ \AA}$ . La interacción no puede ser pequeña si la imperfección es tal que el ancho de la función de onda es del orden de la distancia entre los centros.

c). - Aunque este efecto puede tener una pequeña contribución al ensanchamiento de las líneas de absorción, en sólidos, nuestro interés está en el hecho de que durante una transición óptica a las  $V_j$  no se les puede aplicar una regla de selección estricta. Si  $V_j$ , se pueden aplicar reglas estrictas y este efecto no contribuye -

al problema.

Los efectos (a) y (b) son independientes de la temperatura, no así el (c) que depende fuertemente de la temperatura.

En vista de la complejidad del problema, las ecuaciones son derivadas de parámetros evaluados experimentalmente. Este es el primer paso, dado que en estos momentos nuestros conocimientos son muy escasos para tratar cálculos exactos a priori. Algunos hechos experimentales serán presentados antes de embarcarnos en detalles teóricos.

El ancho de las líneas varía en un rango bastante grande. El ancho de algunas líneas en sólidos se aproxima al ancho encontrado en el espectro atómico. En general, las líneas en sólidos son consideradas más anchas. En cristales polares algunas bandas son mucho más anchas y la absorción o la emisión de un simple fonón, no explicará el fenómeno. La marcada dependencia de la temperatura en la forma de algunas líneas nos sugiere que (c) puede dominar a los otros. Estudios detallados confirman esta suposición.

La teoría aquí desarrollada no es aplicable a la banda  $F'$ , dado que el estado superior no está armarrado. También no es claro por completo el porqué de algunas bandas en materiales polares estén tan extremadamente cercanas unas a otras; se puede aceptar simplemente que ciertos parámetros por encontrarse son muy pequeños. Del otro lado, conceptos más complejos se encuentran envueltos, tales como, la ruptura de la técnica de Born-Oppenheimer. La teoría desarrollada se aplica a bandas cuyo ancho es aproximadamente igual a las de los centros  $F$  y son independientes de la temperatura.

Experimentalmente, la absorción,  $\alpha$ , es medida como función de la longitud de onda o de la energía del fotón  $E$  (en e.v.). Los  $\alpha(E)$  observados no son simples curvas analíticas por lo que debe de encontrarse alguna manera de caracterizarlas.

Podemos definir en general:

$E_m$ : El valor de  $E$  donde  $\alpha$  tiene su máximo valor  $\alpha_m$

$E_r$ : Es donde  $\alpha$  tiene la mitad del valor máximo del lado del rojo de  $E_m$ .

$E_v$ : Es el correspondiente del lado del violeta.

$$\text{Los momentos: } M_n = \int_0^{\infty} \alpha(E) E^n dE. \quad (7.1)$$

$$\text{El promedio: } \bar{E} = \frac{M_1}{M_0} \quad (7.2)$$

$$m^2 = \frac{1}{M_0} \int_0^{\infty} (E - \bar{E})^2 \alpha(E) dE \quad (7.3)$$

$$H = E_v - E_r \quad (7.4)$$

$$m^2 = \frac{M_2}{M_0} - \bar{E}^2.$$

La absorción es debida a las transiciones superiores inducidas por el vector potencial de la luz, el cual incide sobre el cristal. Para relacionar la absorción medida en la energía fotónica  $E$  a las transiciones, deben considerarse cuatro factores:

1).- El vector potencial en la imperfección tiene que estar relacionado con la intensidad de la luz incidente sobre el cristal. Lorentz sugirió una manera de efectuar esto. No es conocido si su teoría se aplica rigurosamente a trampas en sólidos y las desviaciones de su ecuación simple no deberán de sorprendernos. En cualquier caso el vector de Pointing (intensidad lumínica) es proporcional al cuadrado del vector potencial en la imperfección.

2).- El segundo factor es debido a la  $\psi$  las cuales nos dan elementos de matriz. La expresión puede ser simplificada por la introducción de la fuerza del oscilador  $f$ . Clásicamente si  $f=1$  el segundo paréntesis es conocido. Cuánticamente, el problema requiere de funciones de onda exactas, las cuales no conoceremos. - Muy probablemente tengamos que introducir el factor  $f$  en forma empírica.

3).- La concentración de imperfecciones.

4).- Finalmente debe de considerarse el factor de estado. Esto puede ser hecho multiplicando la ecuación usual de absorción atómica, inciso dos, por una función  $G_n(E)$ .  $G_n$  proviene de los incisos



a, b, c, considerados previamente. Con la propiedad de que  $\int G_n(\epsilon) d\epsilon = 1$ .

La absorción medida en E es el producto de los cuatro factores anteriores.

Si fuese posible el efectuar cálculos exactos, la concentración de impurezas podría ser tratada como una incógnita, y podría medirse en un valor puntual E. Simplemente sin un cálculo exacto se podrían evaluar los factores asociados con (1) y (2) de los datos experimentales y obtener la concentración de impurezas con el uso de una simple constante. Esto requerirá un detallado conocimiento de  $G_n$ , de lo cual carecemos; la  $G_n$  puede ser eliminada por una integración sobre E. El procedimiento es impráctico en muchos casos, ya que no es posible medir la absorción en las bandas debido a que se traslapan con algunas bandas contiguas (banda K); la técnica de integración es demasiado larga. Hace algún tiempo Smakula sugirió que  $\int \alpha(\epsilon) d\epsilon$  fuese reemplazada por el producto de  $\alpha_m H$ , lo que requiere la introducción de la llamada constante de Smakula,  $A_s$  tal que  $A_s \cdot G_m H = 1$  donde el valor máximo de  $G_n$  es  $G_m$ .

Para ilustrar este procedimiento supondremos que  $G_n$  tiene la forma:

$$G_n = 0 \quad \epsilon > a$$

$$G_n = \frac{1}{H} \frac{a - \epsilon}{a - \epsilon_m} \quad a < \epsilon < \epsilon_m$$

$$G_n = \frac{1}{H} \frac{\epsilon - b}{\epsilon_m - b} \quad \epsilon_m > \epsilon > b$$

$$G_n = 0 \quad b > \epsilon \quad (7.6)$$

siendo el área bajo  $G_n$  igual a la unidad.

Para encontrar  $\epsilon_m$ :

$$\frac{1}{H} \frac{a - \epsilon}{a - \epsilon_m} = \frac{1}{H} \frac{\epsilon - b}{\epsilon_m - b}$$



$$\frac{a-\epsilon}{a-\epsilon_m} = \frac{\epsilon-b}{\epsilon_m-b}$$

$$(a-\epsilon)(\epsilon_m-b) = (\epsilon-b)(a-\epsilon_m)$$

$$a\epsilon_m - ab - \epsilon\epsilon_m + b\epsilon = a\epsilon - ab - \epsilon\epsilon_m + \epsilon_m b$$

$$\epsilon_m(a-b) = \epsilon(a-b)$$

$$\epsilon_m = \epsilon$$

Se tiene que para el valor máximo de  $G_n$ :

$$G_m = \frac{G_m}{2} \quad \Rightarrow \quad G_m = 2G_n$$

Para encontrar  $E_v$  y  $E_r$ :

$$\frac{\epsilon_m}{2} = \frac{1}{H} \frac{a-\epsilon}{a-\epsilon_m} \quad E_v = a - \frac{H}{2} (a\epsilon_m - \epsilon_m^2)$$

$$E_r = b + \frac{H}{2} (b\epsilon_m - \epsilon_m^2)$$

la integración sobre las frecuencias hace que  $G_m H a_s$  sea igual a 1; de aquí que  $G_m H$  ó  $\alpha_m H$  elimine el cuarto factor. La ventaja de este procedimiento es que la dependencia de la temperatura de  $H$  parece ser eliminada (parece ser, dado que no existen suficientes datos experimentales que aseveren o refuten esta suposición). Trabajos posteriores de Markham y Mollowo trabajan con  $H = H(\theta)$  lo que parece ser dá mejores resultados.

La substitución de  $G_m H$  por la integral  $\int G(\epsilon) d\epsilon$  es la esencia de la famosa ecuación de Smakula y no la forma exacta de  $G_n(E)$ . En esta ecuación  $A_s$  siempre está multiplicada por dos factores provenientes de (1) y (2); de donde el valor de  $A_s$  sea de pequeña importancia experimental, sin embargo,  $A_s$  es una medida del cambio de la

banda de absorción.

Será de utilidad determinar  $H$ ,  $M$  y  $A_S$  de diversos tipos de  $G_n(E)$ , tales como:

$$\text{Gaussiano: } G_n = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2 (E - E_m)^2} \quad (7.7)$$

$$\ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} G_n = -a^2 (E - E_m)^2$$

$$-\frac{1}{a^2} \ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} G_n = (E - E_m)^2$$

$$E_v = E_m + \left[ -\frac{1}{a^2} \ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} G_n \right]^{1/2}$$

$$E_r = E_m - \left[ -\frac{1}{a^2} \ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} G_n \right]^{1/2}$$

$$H = E_v - E_r = 2 \left[ -\frac{1}{a^2} \ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} G_n \right]^{1/2} = \frac{2}{a} \left[ -\ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} G_n \right]^{1/2}$$

$$G_m = \frac{a}{\sqrt{\pi}}$$

$$G_n = \frac{a}{2\sqrt{\pi}}$$

$$H = \frac{2}{a} \left[ -\ln \frac{\sqrt{\pi}}{a} \cdot \frac{a}{2\sqrt{\pi}} \right]^{1/2} =$$

$$= \frac{2}{a} \left[ \ln 2 \right]^{1/2}$$

$$H = \frac{1}{a} \left[ 4 \ln 2 \right]^{1/2}$$

(7.7a)

$$a_s = \frac{1}{G_m H}$$

$$a_s = \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{a} [4 \text{Ln} 2]^{1/2}} = \left[ \frac{\pi}{4 \text{Ln} 2} \right]^{1/2} = \quad (7.7b)$$

$$= 1.0645$$

$$m^2 = \frac{M_z}{H_0} - \frac{M_1^2}{H_0^2} = \frac{1}{2a^2}$$

$$\frac{1}{a} = H [4 \text{Ln} 2]^{-1/2}$$

$$\frac{1}{a^2} = H^2 [4 \text{Ln} 2]^{-1}$$

$$m^2 = \frac{H^2}{8 \text{Ln} 2} = \left( \frac{1}{5.543} \right) H^2 \quad (7.7c)$$

Lorentziano:

$$G_m = \frac{b}{\pi} \frac{1}{[1 + b^2 (\varepsilon - \varepsilon_m)^2]} \quad (7.8)$$

$$\frac{\pi G_m}{b} [1 + b^2 (\varepsilon - \varepsilon_m)^2] = 1$$

$$\pi G_m b (\varepsilon - \varepsilon_m)^2 = 1 - \frac{\pi G_m}{b}$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_m) = \pm \left[ \frac{1}{\pi G_m b} - \frac{1}{b^2} \right]^{1/2}$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_m + \left[ \frac{1}{\pi G_m b} - \frac{1}{b^2} \right]^{1/2}$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m - \left[ \frac{1}{\pi G_m b} - \frac{1}{b^2} \right]^{1/2}$$

$$H = \varepsilon_v - \varepsilon_r = 2 \left[ \frac{1}{\pi G_m b} - \frac{1}{b^2} \right]^{1/2}$$

$$G_m = \frac{b}{\pi}$$

$$G_m = \frac{b}{2\pi}$$

$$H = 2 \left[ \frac{1}{\pi b \cdot \frac{b}{2\pi}} - \frac{1}{b^2} \right]^{1/2} = 2 \left[ \frac{2}{b^2} - \frac{1}{b^2} \right]^{1/2}$$

$$H = \frac{2}{b} \quad (7.9a)$$

$$a_s = \frac{1}{G_m H} = \frac{1}{\frac{b}{\pi} \cdot \frac{2}{b}} = \frac{\pi}{2} = 1.5708. \quad (7.9b)$$

aquí  $M_2$  no existe.

#### Doble Gaussiano:

$G_{\pi}$  puede constar de dos gaussianos, una para el lado del violeta con  $a = a_v$  y otra para el lado del rojo con  $a = a_r$ . De aquí que:

$$G_m = \frac{2}{r\pi} \left[ \frac{1}{a_r} + \frac{1}{a_v} \right]^{-1} \quad (7.10)$$

$$H(DG) = \left( \frac{1}{a_r} + \frac{1}{a_v} \right) (\ln 2)^{1/2} \quad (7.11a)$$

$$a_s(DG) = a_s(G) = 1.0645. \quad (7.11b)$$

$$m^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{a_r} + \frac{1}{a_v} \right]^{-1} \left[ \frac{1}{a_r^3} + \frac{1}{a_v^3} \right] \quad (7.11c)$$

Se han hecho varios intentos para describir la forma de la banda de absorción asociada con centros F y se han considerado los tres tipos; de la que mejores resultados ha brindado es la Doble Gaussiana.

#### Pekariano:

Esta curva es discutida en la sección 9. Para la obtención de la constante de Smakula,  $A_s(P)$ , fueron usadas técnicas de integración numéricas, dado que la forma analítica es bastante compleja, ya que ésta depende de H. Sin embargo, a menos que la mitad del ancho sea muy pequeña:

$$m^2 = \frac{H^2}{5.57} \quad (7.12a)$$

$$a_s(P) = 1.07 \quad (7.12b)$$

lo que está de acuerdo con las ecuaciones (7.7 b, c). La curva Pekariana asemeja una doble gaussiana, así que la similitud entre  $A_S(P)$ ,  $A_S(G)$  y  $A_S(DG)$  no debe sorprendernos.

En la formulación utilizada originalmente por Smakula se usó  $A_S(L)$ . En años recientes estudios experimentales indicaron que la gaussiana o la doble gaussiana concordaba mejor con la curva observada. Dexter sugirió que se podía reemplazar  $A_S(L)$  por  $A_S(G)$ ; existen buenos argumentos para ese cambio. Sin embargo, la absorción no es un verdadero gaussiano y la sugerencia significa simplemente que se reemplace una constante empírica por otra sin ganar ninguna información fundamental. Existe una pequeña evidencia de que la forma de la banda sea Pekariana.

El valor de  $A_S$  es de pequeña importancia experimental, ya que en la ecuación de Smakula siempre está multiplicada por otros dos factores. El peligro en hacer el cambio es que la confusión puede resultar. No está lejos el día en que se encuentre la verdadera forma de  $G_n$  y tengamos una expresión correcta para  $A_S$ . Más como todavía ese día no llega, es preferible utilizar la forma estándar de la ecuación de Smakula.

### Formulación General del Problema de Absorción. -

Trataremos de formular de una manera general, el problema de absorción y en las secciones siguientes discutiremos la forma y los momentos. Se considerarán trampas profundas, de ahí que utilizemos la aproximación adiabática. La interacción electrón-fonón la ignoraremos.

Los hamiltonianos del sólido pueden ser escritos en la forma:

Para el estado base:

$$H_g = E_g(\theta) + T_g' + V_g \quad (8.1)$$

$$E_g = E_g(\theta) + \sum_j \hbar \omega_j(q) \left( \nu_j + \frac{1}{2} \right) \quad (8.1a)$$

y para el estado excitado:

$$H_u = \epsilon_u(\theta) + T_u' + V_u \quad (8.2)$$

$$E_u = \epsilon_u(\theta) + \sum_j \hbar \omega_j(u) \left( v_j' + \frac{1}{2} \right) \quad (8.2a)$$

siendo  $V_j$  el número cuántico vibracional del j-ésimo modo cuando el electrón se encuentra en el estado base; siendo  $V_j'$  el correspondiente al estado excitado.

$E_g$  y  $E_u$  están evaluados en  $R_g$  y  $R_u$  por:

$$\left[ \frac{\partial E_g}{\partial R} \right]_{R_g} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial E_u}{\partial R} \right]_{R_u} = 0$$

total  $\left[ E_n(R_n) + E_v \right]$ .  $H_{g,u}$  es un operador, mientras que  $E$  es la energía -

tivamente.  $V_g$  y  $V_u$  son  $E_g(R) - E_g(R_g)$  y  $E_u(R) - E_u(R_u)$  respec-

En la teoría desarrollada en el Capítulo I, las expansiones térmicas no fueron incluídas; estas expansiones del cristal provienen de la dependencia de las frecuencias vibracionales en el volumen, en principio, las expansiones térmicas pueden influenciar a todas las variables. Es de creerse que el efecto primario de la temperatura  $(\theta)$  sea sobre  $E_g$  y  $E_u$ .

Para llegar a una expresión para el coeficiente de absorción, empezaremos con la ecuación para la energía absorbida por un átomo cuando incide luz en él; esta expresión deberá corregirse por la presencia del medio y por varios efectos de ensanchamiento. Debemos



de emplear especial cuidado ya que se utilizarán Deltas de Dirac.

Consideremos un rayo de luz de intensidad  $I_0(\nu) d\nu$ , (energía por  $\text{cm}^2 \cdot \text{seg.}$ ), viniendo dentro de una dirección dada, contenida en un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$ . El cuanto de luz puede ser absorbido por cualesquiera de los osciladores con frecuencia en el intervalo  $d\nu$ . Si en el estado inicial el número promedio de cuanto por oscilador es  $\bar{n}_\nu$ ;  $I_0(\nu)$ , está dado por:

$$I_0(\nu) d\nu = \bar{n}_\nu \frac{\nu^3 d\nu}{8\pi^3 c^2} h d\Omega \quad (8.3a)$$

y para una transición de  $\bar{n}_\nu$  a  $\bar{n}_{\nu-1}$  se tiene:

$$\omega d\Omega = \frac{e^2}{\mu^2} \frac{\nu}{2\pi\hbar c} |\chi_{ba}|^2 \bar{n}_\nu \quad (8.3b)$$

Dado que la probabilidad de absorción es proporcional a la intensidad de la luz incidente, la razón de las probabilidades es:

$$\frac{\omega_{em.}}{\omega_{abs.}} = \frac{\bar{n}_{\nu+1}}{\bar{n}_\nu} \quad (8.3c)$$

tomando en cuenta que el coeficiente es el mismo para la emisión.

Tomando el promedio sobre todas las posibles orientaciones del átomo, relativas al haz incidente e introduciendo la expresión de  $I_0(\nu)$  en lugar de  $\bar{n}_\nu$ , se obtiene:

$$S = \frac{4\pi^2}{3} \frac{e^2}{\hbar c} \nu |\chi_{ba}|^2 I_0(\nu) \quad (8.3d)$$

que en el caso que estamos considerando se convierte en:

$$S = \frac{4\pi^2}{3} \frac{e^2}{\hbar c} \nu \left| \left\{ \Psi'(A) | \bar{r} | \Psi(A) \right\} \right|^2 I_0(\nu) \quad (8.3)$$

siendo  $\Psi'(A)$  y  $\Psi(A)$  las funciones de onda totales para los estados base y excitados.

Ahora bien, como Heitler considera un átomo en el vacío

infinito, en un medio deberán de tomarse en cuenta las siguientes modificaciones:

El átomo se introducirá en un dieléctrico de acuerdo con la teoría de Lorentz, es decir, que después de un cierto intervalo el dieléctrico se considerará como un continuo, con lo que:

(1a) Si  $N_0$  es la constante dieléctrica de alta frecuencia, la intensidad  $I_{\nu} = c N_0 r^2 / 4\pi$ .

Siendo  $F^2$  la intensidad de campo eléctrico; como la transición es causada por  $F^2$ , la ecuación 8.3 debe de dividirse por  $n_0$ .

(1b) El campo espacial promedio deberá de reemplazarse por el campo local; como ambos son proporcionales se introduce  $b n_0$  una constante. Para un campo de Lorentz local:

$$b = \frac{1}{9n_0} (2 + n_0^2)^2.$$

(1c) Las líneas tienen un ancho finito; para esto introduciremos la función  $g(\nu)$  con las siguientes propiedades:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (8.4)$$

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (8.5)$$

Si la ecuación (8.3) es multiplicada por la constante  $b$ , los efectos (1a) y (1b) se pueden incluir.

Ahora bien, hay que hacer notar que la  $g(\nu)$  no incluye los efectos de  $E_j$  y  $E_{jj}$  y que no es la  $G_n$ .

La figura 3 ilustra el problema ya que existen, una banda de absorción y una estructura fina. Los experimentos nos dicen que la estructura fina puede ser observada, sólo si la mitad del ancho de las  $g$  son menores que la energía de un fonón  $\hbar\omega$ .

Cuando un centro interacciona con fonones de variadas frecuencias, las  $E_j$  y las  $E_{jj}$  pueden causar un ensanchamiento de las líneas mostradas en la figura 3. Este problema ha sido estudiado

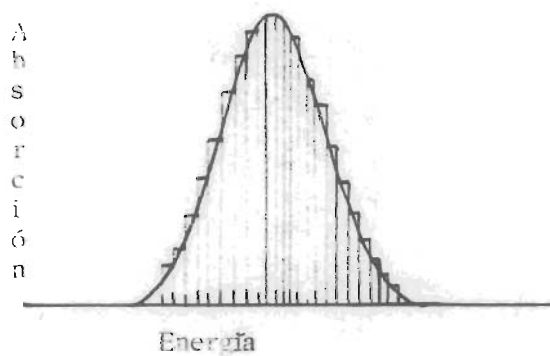


FIG. No. 3

Diagrama esquemático mostrando el ensanchamiento, debido a la absorción y emisión de fonones.

por Krivoglaz y Pekar.

Trataremos ahora de indicar como la interacción trampa-trampa produce un ensanchamiento. El ancho de una línea de resonancia de la interacción electrón-espín proviene de dos efectos: uno es debido a la interacción de los espines y la otra es causada por la interacción del electrón con los momentos magnéticos de los átomos circundantes (hiperfina). La interacción hiperfina tiene un efecto mayor, de aquí que el problema sea similar al que tratamos.

Consideramos al sólido como una gran molécula de volumen unidad; existirán en ella  $N$  imperfecciones.

Se ignorarán las vibraciones de la latiz, de aquí que se denote por  $\bar{R}_j$  la posición de equilibrio de la  $J$ -ésima imperfección y por  $\bar{r}_j$  la posición de los electrones relativos a  $\bar{R}_j$ .

Volveremos a aceptar los dos estados amarrados por trampa. La eigenfunción total del estado base tiene en la aproximación cero, la siguiente forma:

$$\Phi_0(q) = \prod^j \varphi(\bar{R}_j + \bar{r}_j) \quad (8.6)$$

donde se ignoraron las interacciones entre imperfecciones.

Para el estado excitado se tiene:

$$\begin{aligned} \Phi_0(u, k) = & \varphi_1(\bar{R}_1 + \bar{r}_1) \varphi_2(\bar{R}_2 + \bar{r}_2) \cdots \varphi(\bar{R}_{k-1} + \bar{r}_{k-1}) \cdot \\ & \cdot \varphi'(\bar{R}_k + \bar{r}_k) \varphi(\bar{R}_{k+1} + \bar{r}_{k+1}) \cdots \varphi(\bar{R}_N + \bar{r}_N) \end{aligned} \quad (8.7)$$

Consideremos ahora, dos perturbaciones: 1) Debido a la onda óptica y 2) debido a la interacción imperfección-imperfección.

El primer término tiene la forma:

$$H_i = \sum_j \left( \frac{e}{mc} \right) \bar{p}_j(\omega) \cdot \bar{A}(\bar{R}_j + \bar{r}_j) \quad (8.8)$$

siendo  $\vec{P}_j$  la representación del momento electrónico y siendo  $\vec{A}$  el potencial vectorial.

Combinando (8.6), (8.7) y (8.8) Heitler obtuvo la siguiente matriz de transición:

$$|\langle \phi_0(u, k) | \vec{R}_{af} | \phi_0(g) \rangle|^2 \quad (8.9)$$

donde:

$$\vec{R}_{af} = \sum_j \vec{r}_j e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}_j} \quad (8.9a)$$

siendo  $\vec{k}$  el vector de onda ( $\frac{v}{c}$ ) de la luz excitada.

El efecto total es una suma de (8.9) sobre todos los estados excitados; en esta aproximación es justamente  $N |\langle \psi' | \vec{r} | \psi \rangle|^2$ .

Aplicaremos primero la interacción trampa-trampa y luego usaremos (8.8). Como el estado base  $\phi_0(g)$  es no-degenerado, su nivel de energía puede estar un poco movido, sin embargo, la perturbación puede afectar más profundamente a  $\phi_0(u, k)$ . La perturbación afecta a algunos o a todos los niveles del estado excitado y éste se desdobra. Las eigenfunciones son denotadas por  $\phi_i(u, k)$ , de aquí que el elemento matriz sea:

$$\langle \phi_i(u, k) | \vec{R}_{af} | \phi_0(g) \rangle \quad (8.10)$$

Sabemos que pasar del estado base al excitado sin tomar en cuenta la interacción de las trampas, se requiere de una energía diferente a la que es necesaria para pasar del estado base a cualquiera de los estados energéticos desdoblados al existir la interacción, pero la curva de absorción en ambos casos son iguales, ya que sólo es diferente la distribución de los átomos, de aquí que:

$$\begin{aligned} \sum_k^N |\langle \phi_0(u, k) | \vec{R}_{af} | \phi_0(g) \rangle|^2 &= N |\langle \psi' | \vec{r} | \psi \rangle|^2 = \\ &= \sum_k^N |\langle \phi_i(u, k) | \vec{R}_{af} | \phi_0(g) \rangle|^2 \quad (8.11) \end{aligned}$$

Supondremos pequeña la perturbación para que las  $\Phi_1(u, k)$  puedan expandirse en términos de  $\Phi_0(u, k)$ .

Ahora bien, podemos definir  $g(\nu)$  por la relación:

$$\sum_{\nu - \frac{1}{2}\Delta\nu}^{\nu + \frac{1}{2}\Delta\nu} \left| \langle \Phi_1(u, k) | \bar{R}_0 | \Phi_1(g) \rangle \right|^2 = N g(\nu) \left| \langle \varphi' | \bar{r} | \varphi \rangle \right|^2 \Delta\nu \quad (8.12)$$

lo que indica que la  $g(\nu)$  es una función de distribución de frecuencia que nos indica la probabilidad de que ocurra una transición. Además  $g(\nu)$  nos dará la cantidad de centros existentes.

La suma anterior, se restringe a los estados donde su diferencia de energía sea  $h\nu \pm \frac{1}{2}h\Delta\nu$  y es simplemente la suma sobre todas las posibles transiciones.

El teorema de la estabilidad espectral nos asegura que  $\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1$  como se requirió en (8.5).

El desarrollo es bastante formal y no nos da información sobre la forma y ancho de  $g$ . Pero muestra que el nivel excitado se ensancha y porqué nosotros no debemos de esperar líneas definidas en el espectro de absorción de sólidos, exceptuando cuando una imperfección está muy protegida de otra; otra cosa que también cuenta es que la absorción de los centros  $F$  no tiene estructura fina. Desafortunadamente, no estamos en condiciones de estimar el ancho de  $g$  o de distinguir este ensanchamiento de uno causado por dispersión.

Con la luz monocromática, la  $g$  puede ser reemplazada por una  $\delta$  de Dirac; se acepta además que  $g$  sea más ancha que  $h\omega$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular efectiva del fonón. Para obtener los momentos integramos sobre muchas de tales funciones. Para calcular la forma, deberá de ponerse más cuidado, introduciendo la función  $\delta$  en (8.3) y haciendo aparecer la constante  $b$ , se tiene:

$$s(\nu) = \frac{4\pi^2}{3} \frac{e^2}{hc} \nu b \left| \left\{ \langle \Phi'(A) | \bar{r} | \Psi(A) \rangle \right\} \right|^2 I_\nu \cdot \delta \left\{ \nu - \frac{1}{h} (E' - E) \right\} \quad (8.13)$$

que como se recordará:

$$\nu = \frac{1}{h} (E' - E).$$

Las dimensiones de  $S_{at}$  y  $S(\nu)$  son diferentes;  $S_{at}$  tiene dimensiones de masa (longitud)<sup>2</sup> y por (tiempo)<sup>-3</sup>, ya que  $I_{\nu}$  tiene dimensiones de masa por (tiempo)<sup>-2</sup> y no energía por (longitud)<sup>2</sup> por tiempo. La ecuación (8.3) acepta implícitamente una función delta y en (8.13) la hemos escrito explícitamente, de aquí que  $S(\nu)$  tenga dimensiones de masa por (longitud)<sup>2</sup> por (tiempo)<sup>-2</sup>.

Definiendo la sección transversal de absorción por imperfección en  $\text{cm}^2$ ., como:

### Energía absorbida por unidad de tiempo en el intervalo

Energía incidiendo sobre la imperfección por unidad de tiempo por unidad de área en el intervalo

O como:

$$\sigma(\nu) = \frac{4\pi^2}{3} \frac{e^2}{\hbar c} \nu b \left| \langle \Psi'(A) | \hat{r} | \Psi(A) \rangle \right|^2 \cdot \delta \left\{ \nu - \frac{1}{\hbar} (E' - E) \right\} \quad (8.13a)$$

Esta sección transversal deberá de ser sumada sobre todas las imperfecciones puntuales en el volúmen unidad. Antes de efectuar la suma, consideraremos la probabilidad de encontrar una imperfección dada con energía  $E$ . Esto viene dado por:

$$P(\nu_j) = \prod_j P(\nu_j) \quad (8.14)$$

$$P(\nu_j) = \frac{e^{-\beta_j \nu_j}}{\sum_{\nu_j=0}^{\infty} e^{-\beta_j \nu_j}} = e^{-\nu_j \beta_j} (1 - e^{-\beta_j}) \quad (8.14a)$$

donde  $\beta_j$  se define como:

$$\beta_j = \frac{\hbar \omega_j(g)}{k_B \theta} \quad (8.14b)$$



$$P(\nu_j) = 2 e^{-(\nu_j + \frac{1}{2}) \beta_j} \operatorname{sech} \frac{1}{2} \beta_j$$

estas relaciones fueron obtenidas por Born para un sistema de osciladores.

La constante de absorción en un tiempo promedio es  $\sum_{\nu_j} P(\nu_j) \sigma(\nu)$ . Para obtener la medida del coeficiente de absorción, la función  $\delta$  debe de ser eliminada, lo cual se logra al hacer:

$$\alpha_\omega = \frac{1}{\omega} N \int_{\nu - \frac{1}{2}\omega}^{\nu + \frac{1}{2}\omega} \sum_{\nu_j} P(\nu_j) \cdot \sigma(x) dx \quad (8.15)$$

Al promediar  $\sigma(\nu)$ , el error de reemplazar  $g$  por  $\delta$  es eliminado. Para calcular los momentos se integra  $\sum_{\nu_j} P(\nu_j) \sigma(\nu)$  sobre muchas líneas cercanas.

Para una solución mejor, las funciones  $\delta$  deben de ser expresadas como integrales;  $\nu$  Aparece en la función delta como múltiplo de ésta.

Aceptemos que  $\langle \psi' | \bar{r} | \psi \rangle$  es real, entonces si introducimos la fuerza de un oscilador como:

$$f(\bar{r}) = \frac{2}{3} \frac{m}{h} \nu |\langle \psi' | \bar{r} | \psi \rangle|^2 \quad (8.16)$$

nos aseguramos que  $f^{\frac{1}{2}}$  sea real.

Ahora bien, tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \bar{r} | \psi \rangle &= \langle \chi' | \varphi'(\bar{r}) | \bar{r} | \chi \varphi(\bar{r}) \rangle \doteq \langle \chi' | f^{\frac{1}{2}} | \chi \rangle \\ \alpha_\omega(\nu) &= \frac{1}{\omega} b N \int_{\nu - \frac{1}{2}\omega}^{\nu + \frac{1}{2}\omega} d\nu \left[ \frac{2c^2 n^2}{mc} \sum_{\nu_j} P(\nu_j) |\langle \chi' | f^{\frac{1}{2}} | \chi \rangle|^2 \cdot \right. \\ &\quad \left. \delta \left\{ \nu - \frac{1}{h} (E' - E) \right\} \right] \end{aligned} \quad (8.17)$$

lo cual oculta la dependencia de la frecuencia del término en frente de la función  $\delta$ . Las masas del electrón ( $M$ ) fué introducida al utilizar (8.16). Puede ser considerada como un parámetro ajustable recordando el comportamiento de  $f$ . El paso siguiente es olvidar la dependencia en  $\nu$  y  $\bar{R}$  de  $f$ , (ya que la absorción es pequeña, aceptamos que  $n$  es independiente de  $\nu$ ), y escribir:

$$\alpha_{\omega}(\nu) = \frac{2\pi^2 b e^2}{m c \omega} f N \int_{\nu - \frac{1}{2}\omega}^{\nu + \frac{1}{2}\omega} G(x) dx \quad (8.18)$$

$$G_n(\nu) = \sum_{j, j'} P(\omega) |\langle \chi' | \chi \rangle|^2 \delta \left\{ \nu - \frac{1}{h} (E' - E) \right\} \quad (8.18a)$$

donde la  $G_n$  está normalizada.

En la ecuación (8.18) la forma y los momentos sólo dependen de las  $X$ . El aceptar que  $f$  es independiente de  $\bar{R}$ , se conoce como la aproximación de Condon; no existe una buena justificación teórica para los pasos que se dieron en la obtención de la ecuación (8.18). La frecuencia que se difunde entre las bandas puede ser mayor y, no puede reemplazar  $\nu$  por un valor "promedio". En la emisión aparece un término  $\nu^3$  antes de la función delta, el cual no debe de ser ignorado. Por ejemplo, para la emisión de centros  $F$  en  $KCl$  a  $77^\circ K$ , sabemos que  $\epsilon_r(\infty) = 1.08$  eV y que  $\epsilon_r(0) = 1.35$  eV; mientras que  $(1.25)^3 = 2$ , el factor de la frecuencia podría llevarnos a un error experimental.

Se puede aceptar que  $f$  sea función de la  $\nu$  y de las  $q$  y resolver el problema de los momentos. Los datos sobre absorción no son lo suficientemente buenos para justificar estas complicaciones.

El problema teórico es saber si se utiliza  $|\langle \psi'(\bar{r}) | \bar{r} | \psi(\bar{r}) \rangle|^2$  o  $|\langle \psi'(\bar{r}) | \bar{p}_j(\omega) | \psi(\bar{r}) \rangle|^2$  como la cantidad fundamental independiente de la frecuencia. La formulación de Dirac para el problema de radiación trata con elementos matriciales de  $\bar{p}_j(\omega)$ , mientras que la teoría elemental trata con elementos matriciales del desplazamiento electrónico. Para refinar la teoría debe de resolverse este problema, lo cual no se ha hecho.

Peierls, hace muchos años consideró el problema de absorción cuando los centros tenían una red geométrica. En este caso, las  $\Phi_{\nu}(\omega, k)$  tienen una forma simple además de estrictas reglas de selección para las transiciones. Nuestro problema tiene sólo una relación indirecta con el problema de Peierls, nosotros aceptamos una distribución al azar de las imperfecciones; de aquí que no existan estrictas reglas de selección.

Aunque existan limitaciones en (8.18a), la utilizaremos para obtener el coeficiente de absorción cuando las  $E_{jj}$  son cero.

### FORMA DE LA BANDA

Utilizando un desarrollo de O'Rourke y Pekar, la integral  $G_{\nu}(\nu)$  puede ser evaluada dando expresiones para  $\alpha$ . El problema sin embargo, se simplifica al hacer uso de que  $E_{jj} = 0$  y que existe una frecuencia media efectiva. Haremos uso de la fórmula de Mehler y de varias expansiones de las funciones de Bessel modificadas.

La función delta puede ser expresada como:

$$\delta(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\nu t} dt \quad (9.1)$$

Substituyendo (8.14a) y (9.1) en (8.18a) se obtiene:

$$\begin{aligned} G_{\nu}(\nu) &= \sum_{\nu'} P(\nu) |\chi'(\nu)|^2 \delta\left\{\nu - \frac{1}{\hbar} (E' - E)\right\} \\ \delta\left\{\nu - \frac{1}{\hbar} (E' - E)\right\} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\left[\nu - \frac{1}{\hbar} (E' - E)\right]t} dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-it\left\{\nu - \frac{1}{\hbar} \left[E_u(\theta) + \sum_j \hbar\omega_j(\omega) \left(\nu_j' + \frac{1}{2}\right) - E_j(\theta) - \sum_j \hbar\omega_j(\omega) \left(\nu_j + \frac{1}{2}\right)\right]\right\}} dt = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-it \left\{ \nu - \frac{1}{\hbar} [\epsilon_u(\nu) - \epsilon_j(\nu)] \right\}} e^{it \left\{ \sum_j \omega_j (\nu_j + \frac{1}{2}) - \sum_j \omega_j (\nu_j + \frac{1}{2}) \right\}} dt \right]$$

$$P(\nu) = \prod_j 2 e^{-(\nu_j + \frac{1}{2}) \rho_j} \operatorname{sech} \frac{1}{2} \rho_j$$

$$\{x' | x\} = \int \chi_{n\nu'} \chi_{n\nu} d\bar{e}$$

$$G_n(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-it(\nu - \nu_{ng})} e^{it \left\{ \sum_j \omega_j (\nu_j + \frac{1}{2}) - \sum_j \omega_j (\nu_j + \frac{1}{2}) \right\}} dt$$

$$\cdot \prod_j 2 e^{-(\nu_j + \frac{1}{2}) \rho_j} \operatorname{sech} \frac{1}{2} \rho_j |\{x' | x\}|^2.$$

$$G_n(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\nu - \nu_{ng})t} \prod_j F_j(t) dt \quad (9.2)$$

$$F_j = 2 \operatorname{sech} \frac{1}{2} \rho_j \int \sum_{q_j} e^{[-(\nu_j + \frac{1}{2}) \rho_j]} \chi_j(q_j') \chi_j(q_j) dq_j \cdot$$

$$\cdot \int \sum_{q_j'} e^{[-(\nu_j + \frac{1}{2}) \rho_j]} \chi_j'(q_j) \chi_j'(q_j) dq_j' \quad (9.3)$$

donde: 
$$V_{ug} = \frac{1}{k} [ \epsilon_u(\theta) - \epsilon_g(\theta) ] \quad (9.3a)$$

$$\lambda_j = \beta_j + i \omega_j t \quad (9.3b)$$

$$\mu_j = -i \omega_j t \quad (9.3c)$$

La fórmula de Mehler es bien conocida en la teoría de los polinomios de Hermite y como será utilizada en el presente trabajo, - daremos una prueba de ella. Los pasos a seguir son simples en realidad, ya que consisten en intercambiar dos integrales con una suma infinita; la prueba que se presenta no es completamente rigurosa, ya que no nos interesamos en la convergencia de las series.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a^2 u^2 + i b u] du = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \exp\left[-\frac{b^2}{4a^2}\right] \quad (15.1)$$

de aquí que:

$$\begin{aligned} H_v &= (-1)^v \exp[x^2] \frac{d^v}{dx^v} \exp[-x^2] = \\ &= \frac{(-2i)^v \exp[x^2]}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u^v \exp[-u^2 + 2i x u] du. \end{aligned} \quad (15.2)$$

Veamos la suma:

$$\sum_0^{\infty} t^v \mathcal{H}_v(x) \mathcal{H}_v(y) = \sum_v \frac{t^v}{2^v v! \sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(x^2 + y^2)\right\} t^v \cdot$$

$$\cdot H_v(x) H_v(y) =$$

$$= \pi^{-3/2} \exp \left\{ \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right\} \cdot$$

$$\cdot \sum_v \iint \frac{(-2tuw)^v}{v!} \exp \left\{ -u^2 - w^2 + 2ixu + 2iyw \right\} dv dw =$$

$$= \sum_0^{\infty} t^v \chi_v(x) \chi_v(y)$$

(15.3)

Por conveniencia, la expresión  $\frac{w}{h}$  que aparecen en la X se han omitido. Siendo  $v$  el estado cuántico de  $\chi_v$ . Se cambia el orden de la suma y las integrales; es más, se reemplaza  $\sum [(-2tuw)^v / v!]$  por  $\exp \{-2tuw\}$ . La convergencia de (15.3) es tal que es permisible con tal que  $t^2 < 1$ . Watson mete este requisito pero no dá más detalles, se puede ver que (15.4) requerirá esta relación:

$$\sum_v t^{v+\frac{1}{2}} \chi_v(x) \chi_v(y) = t^{1/2} \pi^{-3/2} \exp \left\{ \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right\} \iint_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -u^2 - w^2 - 2tuw + 2ixu + 2iyw \right\} du dw = t^{1/2} \pi^{-1} \exp \left\{ \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right\} \cdot$$

$$\cdot \int \exp \left\{ -(1-t^2)u^2 + 2i(x-yt)u \right\} du =$$

$$= \pi^{-1/2} \left[ \frac{t}{1-t^2} \right]^{1/2} \exp \left\{ \frac{x^2 - y^2}{2} - \frac{(x-yt)^2}{1-t^2} \right\} =$$

$$= \pi^{-1/2} \left[ \frac{t}{1-t^2} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{x^2 + y^2}{2} \left( \frac{1+t^2}{1-t^2} \right) + \frac{2xyt}{1-t^2} \right\} \quad (15.4)$$

Si asentamos que  $t = \frac{\xi}{\omega_j}$  la ecuación (15.4) nos conducirá a la ecuación (9.4) después de algunas transformaciones elementales en donde se usan las propiedades de las funciones hiperbólicas.

La fórmula de Mehler puede ser escrita como:

$$\sum_j e^{-(\nu_j + \frac{1}{2}) \xi} \chi_j(q_j') \chi_j(q_j) =$$

$$= \alpha_j (2\pi \sinh \xi)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{\alpha_j^2}{4} \left[ (q_j + q_j')^2 \tanh \frac{1}{2} \xi + (q_j - q_j')^2 \coth \frac{1}{2} \xi \right] \right\} \quad (9.4)$$

donde:

$$\alpha_j^2 = \frac{1}{h} \omega_j \quad (9.4a)$$

La sustitución de (9.4) en (9.3) hace que el integrando tome la forma de  $\exp[-ax^2 + b]$ . Se tiene que:

$$F_j = \exp \left\{ \frac{-\xi^2}{\omega_j^2 (h \omega_j) \left[ \coth \left( \frac{1}{2} \beta_j + \frac{1}{2} i \omega_j t \right) - \coth \frac{1}{2} i \omega_j t \right]} \right\} =$$

$$= \exp \left\{ - \left( \frac{\xi^2}{2 \omega_j^3 h} \right) \left[ \coth \frac{1}{2} \beta_j - i \sin \omega_j t - \coth \frac{1}{2} \beta_j \cos \omega_j t \right] \right\} \quad (9.5)$$

El uso de la fórmula de Mehler no requiere que la frecuencia de los dos estados sea igual. Se pueden obtener expresiones más generales para  $F_j$ ; como nosotros queremos obtener  $\psi_{\omega}(\nu)$ , debemos obtener una expresión más simple para  $\prod_j F_j$ , ésta es la



razón por la que se requiere que la  $E_{jj} = 0$ .

$$\prod_j F_j = \exp \left\{ \sum_j -\frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_j^2}{\hbar \omega_j^3} \right) \left( \coth \frac{1}{2} \beta_j - i \operatorname{sen} \omega_j t - \coth \frac{1}{2} \beta_j \cos \omega_j t \right) \right\} \quad (9.6)$$

deberá de aceptarse la siguiente igualdad para toda  $t$  y  $\theta$ .

$$\begin{aligned} \sum_j \left( \frac{\frac{1}{2} \epsilon_j^2}{\hbar \omega_j^3} \right) \left[ \coth \frac{1}{2} \beta_j - i \operatorname{sen} \omega_j t - \coth \frac{1}{2} \beta_j \cos \omega_j t \right] = \\ = \left[ \coth \frac{1}{2} \beta - i \operatorname{sen} \omega t - \coth \frac{1}{2} \beta \cos \omega t \right] \sum_j \frac{\frac{1}{2} \epsilon_j^2}{\hbar \omega_j^3}. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Si los modos locales se agrupan alrededor de un punto entre las ramas ópticas y acústicas (9.7) sería una buena aproximación. La ecuación (9.7) no es buena si los modos importantes son de variados tipos (ópticos, longitudinales y locales) con frecuencia radicalmente diferentes.

Si en  $G_n(\nu)$  introducimos el factor de Huang-Rhys:

$$\begin{aligned} G_n(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ -i(\nu - \nu_{ag})t \right] \cdot \\ \cdot \exp \left\{ -S \left[ \coth \frac{1}{2} \beta - i \operatorname{sen} \omega t - \coth \frac{1}{2} \beta \cos \omega t \right] \right\} \end{aligned} \quad (9.8)$$

donde  $S = \frac{1}{2} \sum_j \frac{\epsilon_j^2}{\hbar \omega_j^3}$  es adimensional.

La ecuación (9.8) asemeja las integrales que aparecen en la definición de las funciones Bessel; para relacionar a  $G_n$  con éstas funciones, hacemos la siguiente transformación:

$$\eta = \frac{1}{2} i \rho \quad (9.9)$$

y cambiamos la variable de integración por:

$$x = \omega t - \eta \quad (9.10)$$

y además:

$$i \operatorname{sen} \omega t + \operatorname{coth} \frac{1}{2} \rho \cos \omega t = \operatorname{csch} \frac{1}{2} \rho \cos x \quad (9.11)$$

entonces la ecuación (9.8) toma la forma:

$$G_n(\nu) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\omega} \exp[-i(p\eta + px)] \cdot \exp\left\{-S \left[\operatorname{coth} \frac{1}{2} \rho - \operatorname{csch} \frac{1}{2} \rho \cos x\right]\right\} \quad (9.12)$$

donde:

$$p = \frac{1}{\omega} (\nu - \nu_{ug}) \quad (9.13)$$

Bessel mostró que:

$$\begin{aligned} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\gamma \cos \xi - i p \xi) d\xi &= \\ &= \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(p-k) I_p(\gamma) \end{aligned} \quad (9.13a)$$

donde  $I_p(\gamma)$  es la función de Bessel modificada y  $k$  es un entero. Aho-

ra (9.12) tiene la forma:

$$G_n(\nu) = \frac{1}{\omega} \exp \left\{ -i p \eta - S \coth \frac{1}{2} \beta \right\} \cdot \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(k-p) I_p \left[ S \operatorname{csch} \frac{1}{2} \beta \right]. \quad (9.14)$$

esta ecuación requiere que  $p$  ó  $\frac{1}{\omega} \sum \omega_j (\nu_j' - \nu_j)$ , sean enteros - para cualquier valor de  $\nu_j'$  y  $\nu_j$ . Esto significa que  $\omega = \omega_j$ , evidentemente la ecuación (9.7) que es válida para cualquier  $t$ , puede ser satisfecha sólo con esta condición.

Se cree que esto es resultado de haber utilizado una  $\delta$  en la ecuación (8.13) y que en realidad la ecuación (8.14) nos dará la forma correcta aunque las frecuencias varíen en un rango pequeño.

Escribimos:

$$p = \nu_k' - \nu_k. \quad (9.15)$$

La ecuación (9.14) puede ser puesta en la forma alternativa:

$$G_n(\nu) = \left[ \frac{\bar{\nu}+1}{\bar{\nu}} \right]^{p/2} \frac{1}{\omega} \exp \left\{ -S (2\bar{\nu}+1) \right\} \cdot \sum_k \delta(k-p) I_p \left\{ 2S \left[ \bar{\nu} (\bar{\nu}+1) \right]^{1/2} \right\} \quad (9.16)$$

donde:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} \left[ \coth \left( \frac{\beta}{2} \right) - 1 \right]$$

es decir, el número cuántico medio de un modo normal en el estado - base.

La forma que va más de acuerdo con las gráficas experimentales es:

$$\frac{1}{\omega} \int_{\nu - \frac{1}{2}\omega}^{\nu + \frac{1}{2}\omega} G_n(\nu) d\nu = \frac{1}{\omega} \left[ \frac{\bar{\nu}+1}{\bar{\nu}} \right]^{\bar{\nu}/2} \exp[-S(\bar{\nu}-2+1)] \cdot \\ \cdot I_p \left\{ 2S \left[ \bar{\nu}(\bar{\nu}+1) \right]^{1/2} \right\}. \quad (9.17)$$

$\omega$  aparece en (9.17) debido a que la función  $g$  fué reemplazada por:

$$\begin{aligned} g=0 & \quad \nu < \frac{1}{h} (E'-E) - \frac{1}{2}\omega \\ g=\frac{1}{\omega} & \quad \frac{1}{h} (E'-E) - \frac{1}{2}\omega \leq \nu \leq \frac{1}{h} (E'-E) + \frac{1}{2}\omega \\ g=0 & \quad \frac{1}{h} (E'-E) + \frac{1}{2}\omega < \nu \end{aligned} \quad (9.18)$$

en la ecuación (9.17)  $p$  es el entero más cercano a  $\frac{1}{\omega} (\nu - \nu_{aj})$ .

El factor  $\frac{1}{\omega} \exp[-S(2\bar{\nu}+1)]$  no afecta la dependencia que de la frecuencia tiene la absorción, es decir, la forma.

Es conveniente introducir un factor de forma promedio:

$$G_A = \left[ \frac{\bar{\nu}+1}{\bar{\nu}} \right]^{\bar{\nu}/2} I_p \left\{ 2S \left[ \bar{\nu}(\bar{\nu}+1) \right]^{1/2} \right\}. \quad (9.19)$$

tal que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-S(2\bar{\nu}+1)} G_A dp = 1. \quad (9.19a)$$

El término  $\frac{1}{\omega}$  es una medida del ancho de la banda, --  
 $\omega$  mas grandes causan bandas de absorción más amplias con la con-  
 dición de que las  $E_j$  sean las mismas.

La ecuación (9.19) es exacta para los modelos considera-  
 dos con tal que (9.7) sea aplicable. Dos formas de  $G_A$  se encontra-  
 ron utilizando algunos desarrollos originales debidos a Pekar.

a). - Baja temperatura:

Si  $\theta \rightarrow 0$ ,  $\bar{v}$  es una cantidad pequeña, por lo -  
 que es útil definir  $z = 2S [\bar{v}(\bar{v}+1)]^{1/2}$  que es una cantidad pequeña.

Se tiene que  $\bar{v}_L \rightarrow 0$  y  $p > 0$ , nuestro interés es donde  
 $p$  es un entero positivo. Utilizando el desarrollo de Jeffreys para  $I_p$ ,  
 se tiene:

$$I_p(z) = \frac{(\frac{1}{2}z)^p}{p!} \left[ 1 + \frac{(\frac{1}{2}z)^2}{p+1} + \frac{(\frac{1}{2}z)^4}{2(p+2)(p+1)} + \dots \right] \quad (9.20)$$

$$G_A(\nu) \doteq G_L(\nu) \doteq \frac{S^p}{p!} \quad (9.21)$$

esta aproximación mejora cuando  $p$  crece. Para  $S$  grandes, se puede  
 utilizar la aproximación de Sterling, cuyo máximo ocurre cuando:

$$p_L = S \quad (9.22)$$

lo cual corresponde a la frecuencia angular:

$$\nu_L = \nu_{ug} + S\omega \quad (9.22a)$$

Como  $p$  es un entero, en (9.22)  $S$  se refiere al valor entero más cercano. El lado violeta de la banda corresponde a valores grandes de  $p$ , donde (9.21) es una aproximación mejor.

Es bastante apropiado llamar a la ecuación (9.21) como el Pekariano, dado que fué Pekar el primero en utilizar esta expansión en relación al problema.

El uso (9.21) requiere de la desigualdad:

$$\frac{z^2}{4p} \ll 1 \quad (\text{Criterio pekariano}) \quad (9.23)$$

en el punto máximo de absorción es equivalente a:

$$S\bar{\nu} \ll 1 \quad (9.24)$$

La forma de la banda de absorción de algunos centros F, parece estar dada por la ecuación (9.21), aunque es poco lo que se conoce con respecto a esta curva.

b). - Altas temperaturas:

A altas temperaturas  $\bar{\nu}$  no es pequeña y  $z \gg 1$ . Si la temperatura se incrementa, el valor de  $z$  se aproxima a  $25k_0/h\omega$ ; ésto nos sugiere el uso de la expansión asintótica:

$$I_p(z) = \frac{e^z}{(2\pi z)^{1/2}} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n [4p^2-1][4p^2-3^2] \dots [4p^2-(2n-1)^2]}{n! (8z)^n} \right\} \quad (9.25)$$

Nuestro interés no está limitado a pequeños valores de  $p$  o a los primeros términos de la suma, es decir, que para valores apropiados de  $z$  la contribución mayor provendrá de los términos con va-

lores grandes de  $n$ . Si la serie se puede cortar antes que  $r \approx p$ , se obtiene:

$$I_p(z) = \frac{e^z}{(2\pi z)^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{p^2}{2z} + \frac{1}{2!} \left( \frac{p^2}{2z} \right)^2 - \frac{1}{3!} \left( \frac{p^2}{2z} \right)^3 + \dots \right\} =$$

$$= \frac{1}{(2\pi z)^{1/2}} \exp \left( z - \frac{p^2}{2z} \right). \quad (9.26)$$

Para que 9.26 se cumpla, se requiere que  $(2n-1)^2 \ll 4p^2$  para todos los términos importantes, lo que sería verdad si  $\frac{p^2}{2z} \ll 1$ .

Cuando  $\frac{p^2}{2z} > 1$ , se debe de aprovechar más la ecuación (9.26) ya que los términos grandes de la serie ocurren cuando  $n = p^2/2z$  o sea que la ecuación (9.26) requiere que  $4p^2 > p^4/z^2$ . Estos hechos sugieren que el criterio para la aplicabilidad de (9.26) sea:

$$\left| \frac{2z}{p} \right| > 1 \quad (9.27a)$$

y:

$$|p| \gg 1 \quad \text{criterio gaussiano} \quad (9.27b)$$

La forma para altas temperaturas se obtienen substituyendo (9.26) en (9.19):

$$G_A(\nu) \approx G_h(\nu) = \frac{1}{(2\pi z)^{1/2}} \exp \left\{ z - \frac{p^2}{2z} + \frac{p}{2} \ln \left( 1 + \frac{1}{\nu} \right) \right\} \quad (9.28)$$

cuyo máximo está en:



$$P_h = \frac{1}{2} z \ln \left( 1 + \frac{1}{z} \right) = \frac{h\omega}{2k\theta} \approx S \quad (9.29)$$

y:

$$V_h = V_{ug} + \frac{h\omega^2}{2k\theta} z \quad (9.30)$$

$$V_h = V_{ug} + S\omega. \quad (9.30a)$$

$$G_h(\text{máx}) = \frac{1}{(2\pi z)^{1/2}} \exp \left\{ z \left( 1 + \frac{h^2 \omega^2}{8k^2 \theta^2} \right) \right\} \quad (9.31)$$

De aquí:

$$G_h = G_h(\text{máx}) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{P}{V_h} - \frac{h\omega}{2k\theta} \sqrt{z} \right)^2 \right\} = \quad (9.32)$$

$$= G_h(\text{máx}) \exp \left\{ -\frac{1}{2z\omega^2} (V - V_h^2) \right\} \quad (9.32a)$$

Así que a temperaturas altas la absorción deberá ser -  
gaussiana.

Si la  $E_j$  no se aproxima a cero,  $p$  puede ser mayor que la unidad y el criterio  $j$  (9.27b) se cumplirá, excepto en la región donde  $P=0$  o sea donde  $V=V_{ug}$ . En bandas anchas las cuales aparecen en sólidos polares, no existe una o alguna limitación para aplicar (9.32a).

Tenemos que:



$$\frac{2z}{P_h} = \frac{4k\theta}{h\omega} > 1 \quad (9.33)$$

Si  $G_h$  es multiplicada por  $(1/\omega) \exp \{-5(2\bar{x}+1)\}$ , se cumple que  $\int G_h dV = 1$ , aunque se desprecien pequeñas cantidades.

En el lado violeta, cuando  $P > P_h$  se tiene una desviación de la curva gaussiana. Este tratamiento no sugiere que una banda sea gaussiana para toda  $V$ , aunque a medianas temperaturas uno pudiera sospechar que el lado del rojo se acercara a dicha forma. A ciertas temperaturas las siguientes condiciones pueden ocurrir:

$$\frac{2z}{P} > 1 \quad \text{para el lado del rojo (Gaussiana)}$$

$$\frac{z^2}{4P} < 1 \quad \text{para el lado violeta (Pekariana)}$$

Se puede obtener una expresión para  $H$  a temperaturas altas. Las ecuaciones (7.7) y (9.32a) muestran que:

$$\frac{1}{a^2} = 2h^2 \omega^2 z$$

$$H = (5.545)^{1/2} h \omega z^{1/2} = (5.545)^{1/2} S^{1/2} h \omega \operatorname{csch}^{1/2} \frac{1}{2} \beta \quad (9.34)$$

Para temperaturas altas:

$$H = (11.090 S k h \omega)^{1/2} \theta^{1/2} \quad (9.34a)$$

La ecuación (9.30) predice que el pico de la banda de absorción es dependiente de la temperatura. La dependencia está dada por  $\nu_{ag}$  y  $\nu/\omega$ .

La dependencia de la temperatura de  $\nu_h$  y  $H$ , es debida a las aproximaciones usadas en esta sección; las relaciones (9.30) y (9.34) requieren corrección, pero la predicción para altas temperaturas es válida y la fórmula (9.34a) también.

La interpretación física de las ecuaciones anteriores, se indica en la figura 5. Aunque el desarrollo considera más de un modo, la descripción se limita al modelo c. c.; ésto se hace sólo por conveniencia y los argumentos pueden ser generalizados para cualquier número de modos efectivos. Mientras que las  $E_{ij}$  sean cero, la frecuencia no será afectada por la transición. En la figura 5, se graficó  $\epsilon_u(q)$  y  $\epsilon_g(q)$  contra  $q$ . Las líneas horizontales son varios valores de  $E = \epsilon_g + \hbar\omega(\nu + \frac{1}{2})$  y  $E' = \epsilon_u + \hbar\omega(\nu' + \frac{1}{2})$ . La probabilidad relativa de encontrar un valor particular de  $q$ , cuando el electrón está en el estado base, es mostrado por el área sombreada en la parte baja hacia la izquierda. La probable distribución  $P(q)$  a cero absoluto es  $\chi^2(q)$  para  $\nu=0$ . A cualquier temperatura finita es:

$$P(q) = \sum_{\nu} p(\nu) \chi^2(q) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{q^2}{a^2}\right] \quad (9.35)$$

donde:

$$a = \left(\frac{\hbar}{\omega}\right)^{1/2} \coth^{1/2}\left(\frac{1}{2}\beta\right) \quad (9.35a)$$

A temperaturas altas  $a^2$  tiene el valor  $2\hbar/\omega^2$  y la ecuación (9.35) tiene una forma que puede ser obtenida por estadística de Boltzman si se acepta que la energía total del sistema sea  $\frac{1}{2}\omega^2 q^2$ . La energía total del sistema, sin embargo, no es  $\frac{1}{2}\omega^2 q^2$  mientras - (9.35) sea la suma sobre varios estados a menos que  $\theta = 0^\circ\text{K}$ .

La primer pregunta que nos hacemos es: ¿Qué representa  $S$ ? Pues simplemente, la razón de la diferencia en energía potencial de  $O(b)$  y  $\Delta q(c)$  con la energía del fonón  $\hbar\omega$  (Fig. 1). El máximo de absorción ocurre para transiciones de  $\nu=0$  a  $\nu'=S$  como se ha visto con el uso de (9.22) y (9.29a). Esta es la transición --

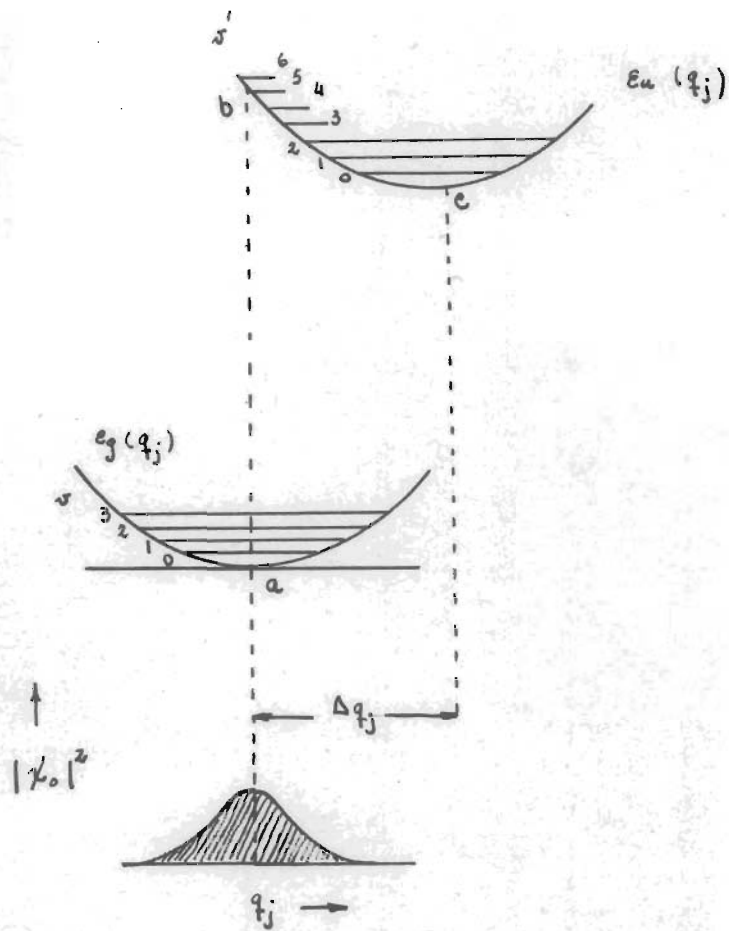


FIG. No. 5

Diagrama ilustrando el efecto de ensanchamiento. La distribución de pro babilidad a  $0^\circ\text{K}$ , se dá en el extremo inferior izquierdo.

vertical si nosotros ignoramos la energía del punto cero.

La forma de la banda a bajas temperaturas, sin embargo, es una curva no-gaussiana y asimétrica. Esto significa que  $|\langle \chi'_{s+1} | \chi_0 \rangle|^2$  no es igual a  $|\langle \chi'_{s-1} | \chi_0 \rangle|^2$ . Aquí 0 y  $S \pm 1$  se refiere a los estados cuánticos de  $\chi$  y  $\chi'$ . Esta falta de simetría conduce a lo oblicuo en las curvas de absorción a bajas temperaturas, lo que ha creado un serio problema en la experimentación.

Recalcamos que esta falta de simetría proviene de las propiedades de las  $\psi$ ,  $\chi'$  y no de  $\epsilon_u(q) + \epsilon_g(q)$ , que para este problema T tiene la forma:

$$\hbar \nu = \hbar \nu_{ug} + \frac{1}{2} \omega^2 (\Delta q)^2 - \omega^2 q \Delta q \quad (9.36)$$

donde  $\nu$  es función lineal de  $q$ .

A temperaturas altas la dispersión en el lado del rojo, ocurre porque  $\nu'_t - \nu_t$  es menor que  $S$  en el lugar donde suceden las transiciones. El lado del violeta es afectado por transiciones en el estado base donde  $\nu'_t$  es mayor que  $S$ . La teoría sugiere que esas transiciones tienden a hacer la curva más simétrica y en el caso extremo a hacerla gaussiana.

La asimetría de la banda de absorción es fundamental en extremo, es la asimetría de las curvas lo que nos da la visión interior para comprender lo que sucede.

En conclusión, debemos mencionar que Krivoglaaz y Pekar reporten una forma donde el término  $\text{cte}(\nu - \nu_h)^3$  es añadido a la expresión entre paréntesis de la ecuación (9.32a). Mientras  $\nu$  se aproxima a  $\nu_h$  la curva se vuelve simétrica y casi gaussiana. Esto nos da un acercamiento mayor al experimento, sin embargo, los datos experimentales se aproximan más a una doble gaussiana. No puede creerse ni existe evidencia de que exista discontinuidad en  $\nu = \nu_h$ .

Kubo y Toyozawa indican que el modelo simple que se emplea aquí nos da una forma simétrica a altas temperaturas.

Datos experimentales sugieren que los resultados no son completamente válidos.

## CONCLUSIONES DE LA PARTE I

1). -

Por medio del uso del método de Born-Oppenheimer, hemos mostrado los efectos que una transición electrónica tienen sobre los modos normales de vibración. El problema se ha formulado de una manera nueva para mostrar la interrelación de varios términos. Se vio que los dos efectos mayores fueron: a). - El cambio en la posición de equilibrio de los modos normales - efecto de primer orden. b). - Un cambio en la frecuencia de vibración - efecto de segundo orden. La razón analítica para estos cambios está relacionada, y así se mostró, con los cambios en la energía electrónica de amarre de las trampas.

2). -

Se definen varias energías de activación y se obtienen relaciones que las unen. Esto impone algunas restricciones en la interpretación de algunos experimentos hechos en centros de color.

-----

## CONCLUSIONES DE LA PARTE II

La teoría desarrollada en la primera parte, es aplicada a un centro de impurezas con estados amarrados. Se limitan las consideraciones a un modelo simple y a la absorción, es por esto, que fué posible el efectuar cálculos exactos.

El ensanchamiento de una banda de absorción es debido a varias causas. La banda está compuesta de sub-bandas cercanas; el ancho de éstas proviene del principio de incertidumbre, de la interacción centro-centro y de la dispersión de los modos normales. La curva es debida al desplazamiento de los modos normales durante una transición óptica.

-----



## TRABAJO EXPERIMENTAL

A partir de la fórmula de Smakula, la cual tiene una gran importancia experimental dado que nos ayuda a determinar la concentración de imperfecciones, obtendremos el número de centros  $F^-$  en unas muestras de KBr y NaCl.

Los cristales fueron irradiados durante 15 minutos a 1 Mev.

Siendo la fórmula de Smakula:

$$\alpha_m = 7.75 \frac{1}{H} \frac{(2+n^2)^2}{n} \times 10^{-18} f N_0$$

tenemos que el número de imperfecciones viene dado por  $N_0$ .

$$\text{Se sabe que } \alpha_m = \frac{9.64}{H} \times 10^{-17} f N_0 \text{ (NaCl) y}$$

$$\text{que } \alpha_m = \frac{9.26}{H} \times 10^{-17} f N_0 \text{ para KBr.}$$

Ahora bien, el producto  $\alpha_m H$  es esencialmente independiente de la temperatura, además, usando el área en el lugar de  $\alpha_m H$  no se llegó a ninguna mejoría, lo cual no significa que  $\alpha_m H$  no sea proporcional al "área" esto es,  $\int \alpha(V) dV$ .

Se utilizarán los valores de  $f$  obtenida a partir de propiedades magnéticas de los materiales, de donde para:

$$\text{NaCl} : f = .72 \quad (\text{a}) *$$

$$\text{KBr} : f = .71 \quad (\text{b}) *$$

(a) \* Dato obtenido por Ranch y Heer.

(b) \* Dato obtenido por Pick.

Para NaCl:

$$H \alpha_m = \int \alpha(V) dV = 9.64 \times 10^{-17} \times .72 \times N_0$$

$$N_0 = \frac{7291}{6.94 \times 10^{-17}}$$



$$N_0 = 1.057 \times 10^{19} \text{ por c.c.}$$

$$\text{KBr. I]} \quad \alpha_m = \frac{9.26}{h} \times 10^{-17} f N_0$$

$$N_0 = h \alpha_m / 9.26 \times f \times 10^{-17}$$

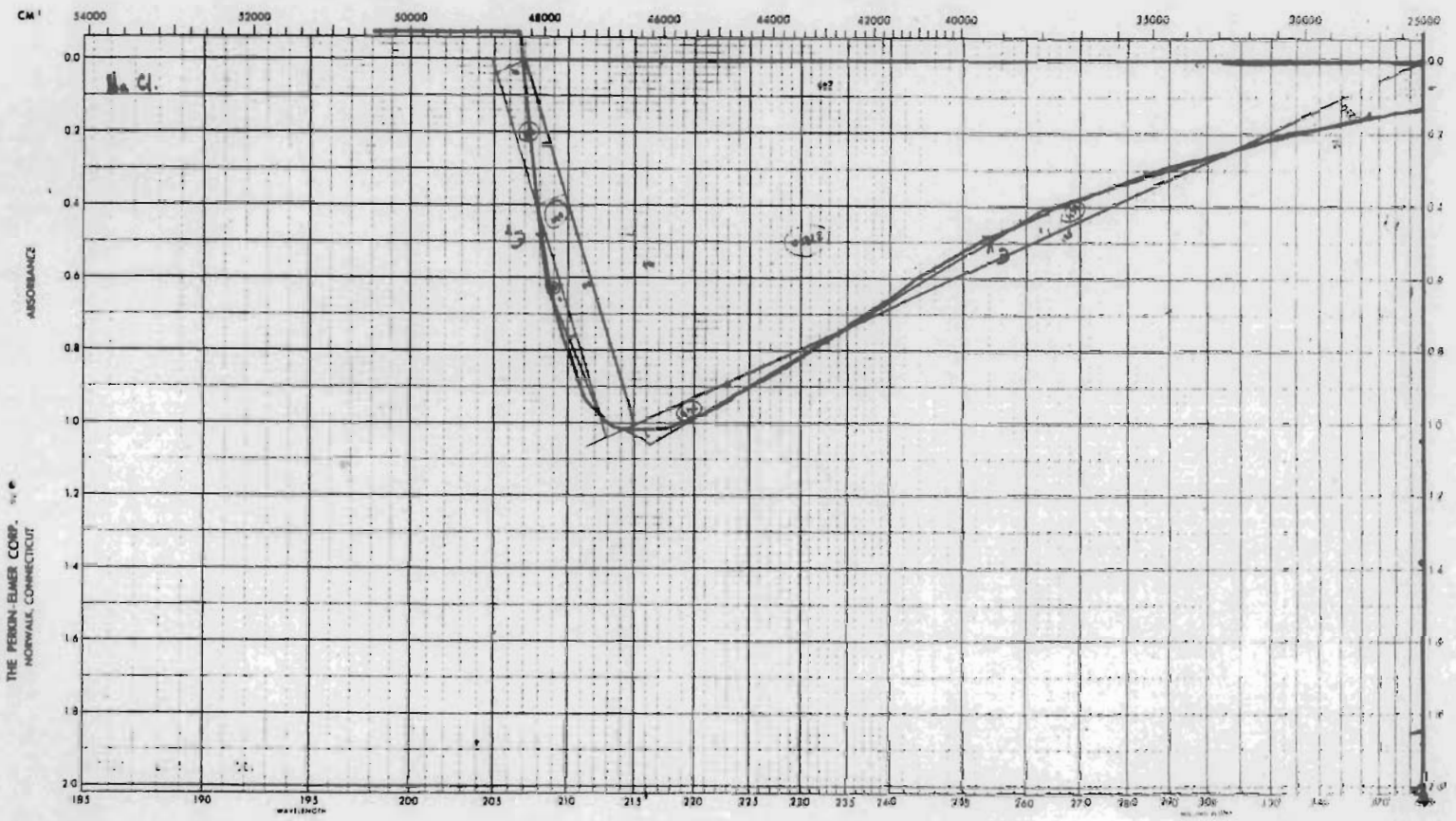
$$N_0 = \frac{1973}{6.57 \times 10^{-17}}$$

$$N_0 = 2.99 \times 10^{18} \text{ por c.c.}$$

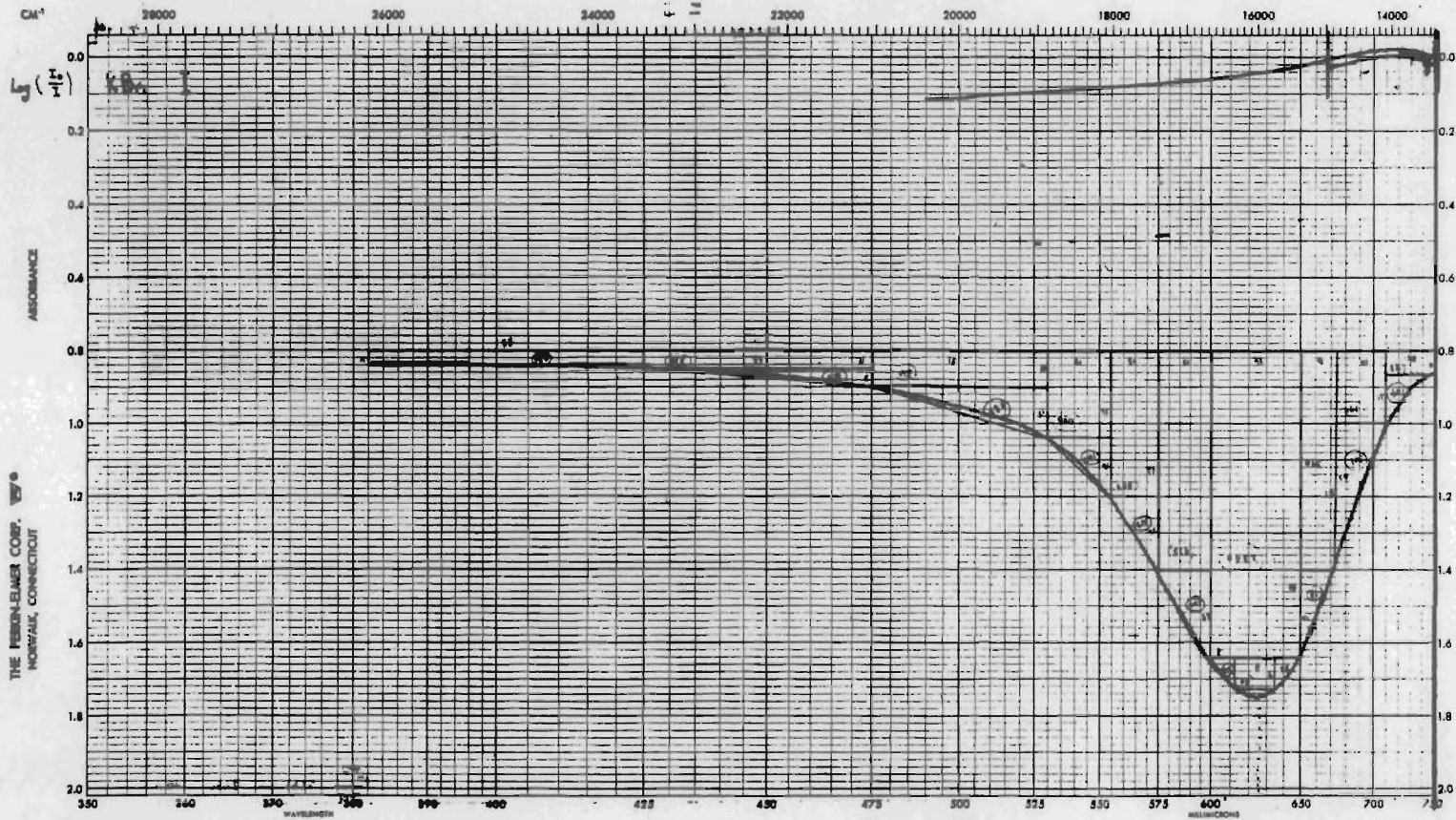
$$\text{II]} \quad N_0 = \frac{2841}{6.57 \times 10^{-17}}$$

$$N_0 = 4.3 \times 10^{18} \text{ por c.c.}$$

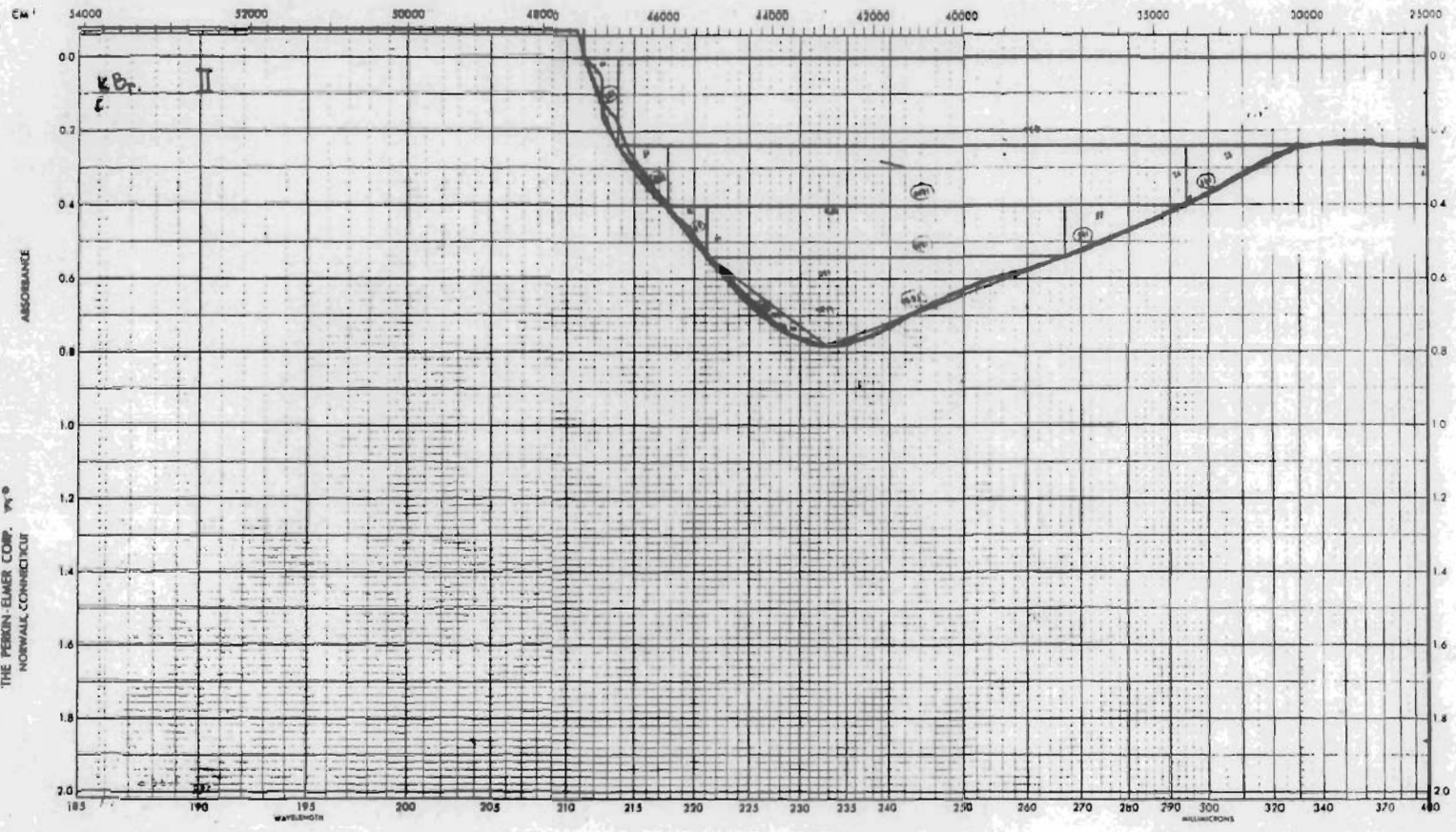
† Datos obtenidos de las gráficas adjuntas.



THE PERKIN-ELMER CORP.  
MORRIS, CONNECTICUT



THE PERKIN-ELMER CORP. <sup>INC.</sup>  
NORWALK, CONNECTICUT



## BIBLIOGRAFIA

1. - M. Abraham y R. Becker, "The Classical Theory of Electricity and Magnetism" (Blackie and Son, Ltd., London, 1950).
2. - M. Born y K. Huang. "Dynamical Theory of Cristal Lattices". (Clarendon Press, Oxford, 1954).
3. - W. Heitler, "The Quantum Theory of Radiation" (Clarendon - Press, Oxford, 1954).
4. - Jordan J. Markham, "F-Centers in Alkali Halides" (Academic Press, New York and London, 1966).
5. - M. Born y J. Oppenheimer, Ann. phys. 84, 457. (1927).
6. - D. L. Dexter en "Solid State Physics" editada por F. Seitz y D. Turnbull (Academic Press, New York and London, 1958).
7. - C. C. Klick y J. H. Schulman, en "Solid State Physics" editada por F. Seitz y D. Turnbull (Academic Press, New York and London, 1957). Vol. V.
8. - R. Kubo y Y. Toyozawa, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 13, - 1965.
9. - M. Lax, "Photoconductivity Conference" (John Wiley and sons, Inc., New York, 1956).
10. - F. Seitz, "The Modern Theory of Solids" (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1940).
11. - J. C. Slater, "Quantum Theory of Matter" (Mc Graw Hill Book Company, Inc., 1951).