

52
29



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ENERGIAS DE FORMACION DE VACANCIAS DE
ION POSITIVO Y NEGATIVO EN HALOGENUROS
DE CESIO

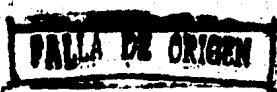
T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

presenta

CARLOS AUGUSTO TEJEDA CASTILLO



México, D. F.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

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

Durante varios años se han hecho cálculos para determinar los desplazamientos alrededor de un complejo y las energías de formación en halogenuros alcalinos, usando diferentes tipos de impurezas divalentes y empleando distintas constantes para la energía repulsiva.

En algunos casos se ha usado el método de balance de fuerzas.

Extender los trabajos anteriores al caso de cristales con la estructura del Cloruro de Cesio requiere realizar un nuevo conjunto de programas de computación y otras ecuaciones que describan el comportamiento de los desplazamientos y las nuevas energías.

En este trabajo se realiza la primera parte de ese proyecto, que consiste en determinar los desplazamientos alrededor de una vacancia de anión y una de catión en CsCl , CsBr y CsI , así como la energía de formación de las vacancias y su energía de Schottky.

En los primeros capítulos se hace una descripción somera de algunas propiedades de los sólidos, cuyo conocimiento es útil para entender el problema y en el resto se da con todo detalle el método para calcular desplazamientos alrededor de vacancias y energías de formación en halogenuros de Cesio. Por lo tanto el propósito de esta tesis es doble: realizar la primera parte de un trabajo de investigación y también dar las armas necesarias para que el estudiante que quiera entrar al campo pueda lograrlo.

1.

GENERALIDADES DE UNA RED CRISTALINA.

La propiedad fundamental de los cristales sólidos es la regularidad de la distribución de las partículas o átomos que los constituyen. Esta disposición simétrica de los átomos, los cuales consideraremos como partículas puntuales, es lo que forma una red cristalina.

Como ejemplo en la figura No. 1 se representa un cristal de un halogenuro alcalino en la que los iones halógenos forman un cubo y el ión alcalino se encuentra en el centro de este volumen.

- Iones halógenos. (-)
- Iones Alcalinos (+)

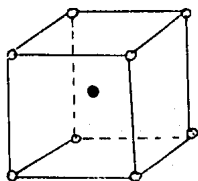


Figura No. 1

Al conjunto de átomos iguales que mediante una traslación de la red pueden hacerse coincidir uno con otro se denomina RED DE BRAVAIS.

Al estudiar la simetría de la red ésta se puede considerar ilimitada en el espacio (orden lejano), ya que los límites del cristal no afectan a la red como tal.

Con tres familias de planos paralelos se puede dividir a la red en paralelepípedos exactamente iguales en posición y en dimensiones, que contienen la misma cantidad de átomos arreglados de la misma manera.

Se considera al cristal como al conjunto de estos paralelepípedos que se desplazan entre sí paralelamente, esto es, su disposición en la red es periódica.

El paralelepípedo de volumen mínimo con cuya repetición se puede construir toda la red cristalina se denomina RED o CELDILLA ELEMENTAL. Esta celdilla, su posición, sus dimensiones y la ubicación de los átomos en ella, determina por completo la estructura del cristal. Las magnitudes de los tres vectores que representan las distancias de un ión a otro en la red, es la distancia mínima a la que se puede desplazar la red para que coincida consigo misma.

Si en un vértice de la celda elemental hay un átomo determinado evidentemente por la construcción de la red, habrá esta clase de átomos en los vértices equivalentes de las otras celdillas de la red. Quedando claro que todos los átomos pueden hacerse coincidir entre sí mediante una u otra traslación de cualesquiera de los puntos de la red en tres direcciones.

Cuando se efectúan estas traslaciones, se construyen paralelepípedos de tal manera que algunos iones constituyentes pueden quedar no sólo en los vértices, sino también en el centro de las caras y en el centro del plano diagonal a dicho paralelepípedo.

En este caso las redes están desplazadas una con relación a la otra en un medio de la arista del paralelepípedo mínimo.

2.

DEFECTOS EN LOS CRISTALES.

En la realidad es prácticamente improbable la observación de un orden y una periodicidad rigurosa en la colocación de los átomos de un cristal. Diversos experimentos indican que en los cristales, comúnmente se altera, de una u otra manera la regularidad de la colocación de los átomos que los constituyen.

Es importante señalar que a pesar de que los átomos se ubican en la red, en aquellas posiciones que corresponden a su equilibrio, esto no significa que no tengan movimiento, ya que debemos considerar que existe una movilidad cuya energía está dada por la temperatura del cuerpo.

Generalmente estos movimientos pueden considerarse como pequeñas oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio en el vértice de la red. Esta consideración es válida, incluso si se supone un cristal de estructura ideal en cuanto a periodicidad de la posición atómica, los movimientos térmicos alterarían la periodicidad rigurosa de la red.

Lo anterior nos conduce a afirmar que los cambios de temperatura varían el grado de alteración de la periodicidad en la red. Estas alteraciones térmicas de la estructura regular de la red siempre existen y con esto se explica que las propiedades características de los cristales dependen, de una u otra manera de la temperatura.

Así mismo existen defectos que no se deben a los movimientos térmicos, pero que también influyen en las propiedades físicas características de los cristales.

El primer tipo de defecto se denomina " Defecto de Schottky " y consiste en que en cualquier punto de la red, en donde debería estar un átomo, este lugar se encuentra desocupado, es decir existe una VACANCIA que origina un desplazamiento de los átomos vecinos en relación a su posición considerada " Normal " o " Ideal " y esto produce una alteración en la regularidad de la estructura cristalina (Figura No. 4)

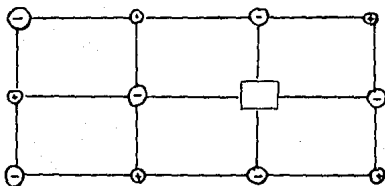


Figura No. 4

Defecto según Schottky.

Existe una vacancia en un vértice de la red.

- ⊖ Anión.
- ⊕ Catión.
- Vacancia.

Otro tipo de defecto es el llamado " Defecto de Frenkel " y es el que se origina cuando cualquier partícula abandona el lugar que le corresponde en la red y se sitúa en cualquier lugar intersticial. En este caso se forman dos defectos simultáneos denominados: " Par de Frenkel " ya que el sitio vacío, es decir la VACANCIA y el ión en exceso en una posición internodal alteran la regularidad de la red.

(Figura Número 5).

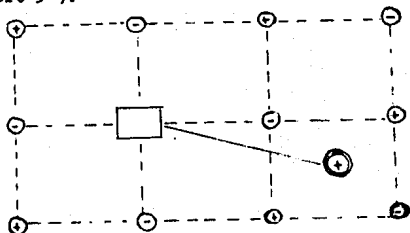


Figura No. 5

Defecto de Frenkel.

- ⊖ : Anión.
- ⊕ : Catión.
- : Vacancia.
- ⊕⊖ : Ión en exceso.

Los defectos tratados anteriormente, es decir las vacancias y los átomos en posiciones intersticiales, se denominan: defectos puntuales.

Existen otros defectos, uno de los cuales consiste en que en algunos lugares de la red están ocupados por átomos extraños al cristal, que constituyen impurezas en el compuesto fundamental.

3.

TEORIA DE BORN SOBRE LA ENERGIA DE
COHESION EN CRISTALES SOLIDOS.

Ahora que conocemos algunos de los defectos puntuales que pueden alterar a los cristales sólidos, se infiere que para conocer cómo varían las propiedades físicas y el comportamiento del sólido, el problema básico radica en calcular la energía de ligadura de un cristal, lo que se puede llevar a cabo si se conocen las fuerzas que actúan entre las partículas que conforman al sólido en cuestión.

Se mencionó con anterioridad que el presente trabajo es sobre algunas propiedades físicas de halogenuros de cesio, compuestos que se encuentran en el grupo de cristales iónicos formados por la unión química de un elemento halógeno y uno alcalino.

Los cálculos de la energía de cohesión para cristales similares sintetizados a partir de elementos de los grupos I-A y VII-A fueron elaborados en 1910 por Born y Madelung.

La suposición fundamental en la teoría de Born, es de una elegante simplicidad, ya que considera que las partículas que forman un cristal iónico son: IONES NEGATIVOS Y POSITIVOS, es decir; átomos con carga eléctrica desbalanceada, y se olvida de la constitución interna de esos iones, considerándolos como partículas puntuales, lo que reditaba una extraordinaria simplificación en el problema de calcular la energía de cohesión en los cristales iónicos.

su magnitud para estructuras cristalinas compuestas por iones de carga contraria con la misma valencia.

Así entonces en la fórmula 3.1 se introduce una constante representativa denominada: " Constante de Madelung " y cuya magnitud depende del cristal de que se trate.

Esta constante está representada por α_M y al incluirla en la ecuación 3.1, ésta queda como:

$$3.2) \quad E_c = - \alpha_M e^2 / r$$

En la fórmula anterior el signo menos nos proporciona el sentido físico de la repulsión para iones con cargas iguales y atracción para iones con cargas contrarias.

Para el cálculo de la energía de cohesión, hasta este punto sólo se ha considerado la energía electrostática. Pero en función del modelo también deben considerarse las fuerzas no Coulombianas, en este caso las fuerzas repulsivas son importantes ya que evitan el probable colapso que existiría en la red si dichas fuerzas no estuviesen interactuando entre los iones.

Para solucionar este problema BORN hizo la suposición bastante simple, pero de un profundo significado físico; de que la energía repulsiva entre los iones como función de la distancia que los separa, podría ser expresada como una ley de potencias de tipo B/r^n en donde B y n son constantes físicas características aun sin determinar y que dependen del arreglo y de los iones del cristal en consideración.

Un mejor tratamiento a los temas sobre enlaces químicos y -
fuerzas interatómicas en general ha sido proporcionado por el
rápido desarrollo de la mecánica ondulatoria y a esto se debe
el que la teoría de Born haya tenido varios refinamientos -
elaborados por el propio Born y su colaborador Mayer.

Los principales refinamientos son:

- 1) Se considera la energía del punto cero en el interior del -
cristal.
- 2) Los valores obtenidos empleando métodos de la mecánica -
cuántica para energías interiónicas muestran claramente -
que una ley de potencias como B/r^n para la energía de re-
pulsión no tiene el rigor necesario. Por lo que ésta ha -
sido reemplazada por una ley exponencial que se representa
como:

$$3.6) \quad \psi(r) = C_{12} b \exp \left\{ (r_+ + r_- - r)/\rho \right\}$$

Donde:

r_+ = Radio del catión.

r_- = Radio del anión.

r = Separación entre los iones.

b = 0.229×10^{-12} Ergs.

ρ = 0.345×10^{-8} cm.

Esta ecuación conocida como fórmula doble exponencial de -
Born-Mayer será la empleada en este trabajo para los cálculos
correspondientes.

Dado que el método Mott-Littleton es el que emplearemos en este trabajo, cuya finalidad es proporcionar una información introductoria y superficial de este tipo de problemas a los interesados en el tema, se expone un resumen del método tal y como se desglosó anteriormente.

a)

LA CONSTANTE DIELECTRICA.

Un campo eléctrico genera una fuerza que actúa sobre cada partícula cargada, siendo empujadas las partículas positivas en la dirección del campo y las negativas en sentido opuesto, de manera que los iones positivos y negativos que constituyen el cristal se desplazan de sus posiciones de equilibrio en sentidos opuestos.

Sin embargo este desplazamiento iónico está limitado por intensas fuerzas restauradoras del tipo Hooke que evitan que el cristal se colapse.

Consideremos esta fuerza de restauración debida a la repulsión entre los iones como:

$$4.1) \quad F = - px$$

Para calcular p se debe considerar que cuando los iones se desplazan, el cambio de energía por par de iones en sentidos opuestos estará dado por:

$$4.2) \quad \Delta \omega = \frac{1}{2} \{ \omega_2(r) - \omega_1(r) \}$$

donde:

$\omega_1(r)$: Energía inicial.

$\omega_2(r)$: Energía final.

Considerando únicamente la interacción con los primeros vecinos y recordando que se trata de un cristal de NaCl, se tiene:

$$w_1(r) = 6 w(a)$$

$$w_2(r) = w(a+2x) + w(a-2x) + 4w(\sqrt{a^2+4x^2})$$

Desarrollando en Serie de Taylor.

$$w(a+2x) = w(a) + 2x w' + 2x^2 w'' + \dots$$

$$w(a-2x) = w(a) - 2x w' + 2x^2 w'' + \dots$$

$$\sqrt{a^2+4x^2} = (a^2+4x^2)^{1/2} = a \left(1 + \frac{4x^2}{a^2}\right)^{1/2}$$

$$a \left(1 + \frac{4x^2}{a^2}\right)^{1/2} = a \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{4x^2}{a^2}\right) + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{16x^4}{a^4}\right) \frac{1}{2!} \right\} =$$

$$= a \left(1 + \frac{2x^2}{a^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{16x^4}{a^4}\right) + \dots\right) = \left(a + \frac{2x^2}{a} - \frac{2x^4}{a^3} + \dots\right) \Rightarrow$$

$$4w(a) \left(\sqrt{a^2+4x^2}\right) = 4w(a) + \frac{8x^2}{a} w' - \frac{8x^4}{a^3} w'' + \dots \Rightarrow$$

$$w_2(r) - w_1(r) = w(a) + 2x w' + 2x^2 w'' + w(a) - 2x w' + 2x^2 w'' + 4w(a) + \frac{8x^2}{a} w' - \frac{8x^4}{a^3} w'' - 6w(a) \Rightarrow$$

$$w_2(r) - w_1(r) = 4x^2 w'' + \frac{8x^2}{a} w' - \frac{8x^4}{a^3} w''$$

Dado que : $\bar{F} = -\nabla \cdot w = -px$

$$\frac{d}{dx} (w_2(r) - w_1(r)) = 8x w'' + \frac{16x}{a} w' - \frac{32x^3}{a^3} w'' = px \Rightarrow$$

$$px = 8x w'' + \frac{16x}{a} w' - \frac{32x^3}{a^3} w''$$

Como se tienen seis iones primeros vecinos:

$$4.8) \quad F_r = 6 A \rho^{-1} \exp(-z/\rho)$$

De lo anterior se llega a:

$$4.9) \quad \alpha_M \frac{e^2}{a^2} = 6 A \rho^{-1} \exp(-z/\rho) \quad \Rightarrow$$

$$4.10) \quad A = \frac{\alpha_M e^2 \rho}{6 \exp(z/\rho)}$$

Sustituyendo este valor de A en 4.6)

$$4.11) \quad p = 4A \left(\frac{1}{\rho^2} - \frac{z}{2\rho} \right) \exp(-z/\rho) = \frac{4 \alpha_M e^2 \rho}{6 \exp(z/\rho)} \left(\frac{1}{\rho^2} - \frac{z}{2\rho} \right) \exp(-z/\rho)$$

Haciendo las simplificaciones correspondientes:

$$p = \frac{2}{3} \frac{\alpha_M e^2}{a^2} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{z}{2} \right) \quad (4.12)$$

En donde:

p = Coeficiente de restitución.

α_M = Constante de Madelung.

a = Distancia interiónica.

ρ = Exponente repulsivo de Born-Mayer.

Con todos estos elementos para calcular la constante dieléctrica solamente es necesario conocer la fuerza electrostática en cada ión, lo que Mott y Littleton realizaron empleando la fórmula de Lorentz.

Sustituyendo 4.17 en 4.15 se tiene:

$$4.18) \quad \vec{P} = N (\alpha_+ \vec{E}_i + \alpha_- \vec{E}_i + \frac{e^2 \vec{E}_i}{p}) = \frac{K-1}{4\pi} \vec{E} \quad \Rightarrow$$

$$4.19) \quad N (\alpha_+ \vec{E}_i + \alpha_- \vec{E}_i + \frac{e^2 \vec{E}_i}{p}) = \frac{K-1}{4\pi} \vec{E}$$

Empleando la ecuación de Lorentz y la fórmula de polarización

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad ; \quad \vec{P} = \frac{K-1}{4\pi} \vec{E}$$

$$4.20) \quad \vec{E}_i = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \frac{(K-1)}{4\pi} \vec{E} = \frac{K+2}{3} \vec{E}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en 4.19)

$$4.21) \quad N (\alpha_+ + \alpha_- + \frac{e^2}{p}) \vec{E}_i = \frac{K-1}{4\pi} \vec{E}$$

$$4.22) \quad N (\alpha_+ + \alpha_- + \frac{e^2}{p}) \left(\frac{K+2}{3} \right) \vec{E} = \frac{K-1}{4\pi} \vec{E} \quad \Rightarrow$$

$$4.23) \quad N (\alpha_+ + \alpha_- + \frac{e^2}{p}) \left(\frac{4\pi}{3} \right) = \frac{K-1}{K+2}$$

Pero debemos considerar que para campos de altas frecuencias solamente contribuye a la polarización la polarización electrónica; esto nos lleva a:

$$4.24) \quad \vec{P} = N (\alpha_+ + \alpha_-) \vec{E}_i = \frac{K_0-1}{4\pi} \vec{E} \quad \Rightarrow$$

$$4.25) \quad \vec{P} = N (\alpha_+ + \alpha_-) \left(\frac{K_0+2}{3} \right) \vec{E} = \frac{K_0-1}{4\pi} \vec{E}$$

$$4.26) \quad \bar{P} = N(\alpha_+ + \alpha_-) = \left(\frac{K_0 - 1}{K_0 + 2}\right) \left(\frac{3}{4\pi}\right)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación 4.23 se tiene:

$$4.27) \quad \left\{ \left(\frac{K_0 - 1}{K_0 + 2}\right) \left(\frac{3}{4\pi}\right) + \left(\frac{N e^2}{p}\right) \right\} \left(\frac{4\pi}{3}\right) = \frac{K - 1}{K + 2}$$

$$4.28) \quad \frac{K_0 - 1}{K_0 + 2} + \frac{N e^2}{p} \frac{4\pi}{3} = \frac{K - 1}{K + 2}$$

$$4.29) \quad \frac{K - 1}{K + 2} - \frac{K_0 - 1}{K_0 + 2} = \frac{N e^2 4\pi}{3 p} = N \left(\frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{p}\right)$$

Por ser un cristal de NaCl el valor de N está dado por:

$$4.30) \quad N = \frac{1}{a^3}$$

De donde la fórmula para la polarización queda finalmente como:

$$4.31) \quad \frac{K - 1}{K + 2} - \frac{K_0 - 1}{K_0 + 2} = \frac{4\pi e^2}{3 p a^3}$$

y para el campo eléctrico recuérdese que tenemos la ecuación

$$4.13) \quad \bar{E}_c = \bar{E} + \frac{4\pi}{3} \bar{P}$$

Al desarrollar las ecuaciones anteriores con valores experimentales conocidos de k y k_0 para encontrar el valor de f , éstos difirieron mucho de los valores obtenidos por Born y Mayer a partir de la compresibilidad como puede verse en la siguiente tabla.

CRISTAL	TABLA 4.I f ($\times 10^8$ cm.)	
	A PARTIR DE LA COMPRESIBILIDAD	A PARTIR DE LA CTE. DIELECTRICA.
NaF	--	0.20
NaCl	0.326	0.20
NaBr	0.334	0.19
NaI	0.384	0.20
KCl	0.316	0.21
KBr	0.326	0.20
KI	0.351	0.19
RbCl	0.356	0.22
RbBr	0.340	0.20
RbI	0.351	0.10

El claro desacuerdo entre los valores teóricos obtenidos por Mott-Littleton y los valores de datos experimentales obtenidos por Born y Mayer fueron atribuidos al término $4\pi f/3$ en la ecuación 4.13 el cual es exacto sólo si los dipolos inducidos pueden ser tratados como puntos.

El método de Mott-Littleton, tiene como principal atributo relevante, el haber modificado la teoría considerando que la polarización del cristal se debe a dos contribuciones:

$$4.32) \quad \bar{P} = \bar{P}_0 + \bar{P}_1$$

P_0 que es la polarización debida a los dipolos inducidos sobre los iones.

P_1 que es la polarización debida al desplazamiento de los iones.

Siguiendo un artículo debido a Heckman supusieron el campo efectivo en cada ión polarizado como:

$$4.33) \quad \bar{E}_i = \bar{E} + \frac{4\pi}{3} (\bar{P}_0 + \gamma \bar{P}_1)$$

y el campo efectivo en el desplazamiento de cada ión como:

$$4.34) \quad \bar{E}_i = \bar{E} + \frac{4\pi}{3} (\bar{P}_1 + \gamma \bar{P}_0)$$

Ecuaciones en la que γ es una constante numérica de valor entre 1 y 0 y cuyo significado físico de esta constante puede interpretarse como el traslape de los iones positivos en los negativos y viceversa.

Con los elementos anteriores el cálculo de la constante dieléctrica es el siguiente:

Para la polarización por desplazamiento se tiene:

$$4.35) \quad \bar{P}_1 = N e \bar{x}$$

La fuerza de restauración tipo Hooke está dada por:

$$4.36) \quad \bar{F}_1 = p \bar{x} = e \bar{E}_i \Rightarrow \bar{x} = \frac{e \bar{E}_i}{p}$$

Sea $\alpha = \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2} \Rightarrow$

$$4.43) P_0 = \frac{\alpha}{2^3} \left[E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + \delta P_1) \right]$$

Haciendo un cambio de variable, sea:

$$\beta_0 = \frac{\alpha}{2^3} \quad \beta = \frac{\alpha^2}{p 2^3}$$

Las ecuaciones para P_0 y P_1 :

$$4.43) P_0 = \beta \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + \delta P_1) \right\}$$

$$4.44) P_1 = \beta \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + \delta P_0) \right\}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones anterior para P_0 y P_1 , se obtiene:

$$4.45) \frac{\kappa-1}{4\pi} = \frac{P}{E} = \frac{8\pi\beta\beta_0(\delta^2-1)/3 + (\beta + \beta_0)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_0)/3 + 16\pi^2\beta\beta_0(1-\delta^2)/9}$$

Si en esta ecuación se supone $\delta = 0$, la misma se reduce a:

$$4.46) \kappa - \kappa_0 = \frac{4\pi\beta}{1 - 4\pi\beta/3}$$

Si se supone $\delta = 1$ obtenemos la ecuación original :

$$4.31) \frac{\kappa-1}{\kappa+2} - \frac{\kappa_0-1}{\kappa_0+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{c^2}{p 2^3}$$

En la siguiente tabla se muestran los valores para P obtenidos con la ecuación 4.46 ($\delta = 0$) y con 4.31 ($\delta = 1$)

b) POLARIZACION ALREDEDOR DE UNA CARGA PUNTUAL EN
UNA RED CON LOS IONES FIJOS.

El objetivo de este apartado es encontrar el campo alrededor de una carga puntual colocada en cualquier sitio de la red - de un cristal cúbico con caras centradas en el cual los átomos son polarizables pero no tienen la facultad de desplazarse.

Si se tiene un campo eléctrico externo E_v en el que se coloca un dieléctrico, el campo en el interior del dieléctrico - estará dado por:

$$4.47) \quad E = \frac{1}{k_0} E_v$$

Donde k_0 es la constante dieléctrica discutida anteriormente.

Además la polarización desde el punto de vista macroscópico - está dada por:

$$4.48) \quad P = \left(\frac{k_0 - 1}{4\pi} \right) E$$

Lo que conduce a:

$$4.49) \quad P = \left(\frac{k_0 - 1}{4\pi} \right) \frac{E_v}{k_0} = \frac{E_v}{4\pi} \left(\frac{k_0 - 1}{k_0} \right) = \frac{E_v}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{k_0} \right)$$

Supongamos que se desea conocer la polarización en función - del campo producido por una carga Q situada en un punto definido de la red.

Este campo para grandes distancias dependerá de la ley del - cuadrado inverso:

$$4.50) \quad E_v = \frac{Q}{r^2}$$

Sustituyendo esta ecuación en 4.49) se tiene :

$$4.51) \quad P = \frac{Q}{r^2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{k_0} \right)$$

Por otra parte sabemos que la polarización en función de los momentos dipolares inducidos es :

$$4.52) \quad P = (M_1 + M_2) / 2 a^3$$

$$\text{donde: } \left. \begin{array}{l} M_1 = \alpha_1 E \\ M_2 = \alpha_2 E \end{array} \right\} 4.53)$$

de lo cual

$$4.54) \quad P = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2 a^3} E = \frac{Q}{r^2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K_0} \right)$$

despejando el valor del campo de la ecuación anterior

$$4.55) \quad E = \frac{2 a^3}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{Q}{r^2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K_0} \right)$$

Sustituyendo este valor en las ecuaciones 4.53)

$$4.56) \quad M_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{2 a^3 Q}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K_0} \right)$$

$$M_2 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{2 a^3 Q}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K_0} \right)$$

Para simplificar la notación haremos el siguiente cambio de variable:

$$4.57) \quad M_1 = \frac{2 \alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K_0} \right)$$

$$M_2 = \frac{2 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K_0} \right)$$

Entonces los momentos dipolares inducidos son:

$$4.58) \quad \mu_1 = M_1 a^3 \frac{Q}{r^2}$$

$$\mu_2 = M_2 a^3 \frac{Q}{r^2}$$

Ahora nuestro objetivo es encontrar el potencial V en el punto Q debido a los dipolos inducidos en todos los otros iones, -- Mott y Littleton hacen la aproximación a orden cero en la que suponen que las fórmulas 4.58) son válidas para todos los iones de la red.

El potencial debido a un dipolo de momento dipolar μ en un punto situado a una distancia r a cualquier punto de la red -- desde Q , está dado por:

$$4.59) \quad V = - \frac{\mu}{r^2}$$

Entonces par el punto Q la contribución al potencial es de dos tipos de dipolos

$$4.60) \quad V = V_- + V_+ = - \frac{\mu_1}{r^2} - \frac{\mu_2}{r^2}$$

Sustituyendo los valores de las ecuaciones 4.58

$$4.61) \quad V = - \frac{M_1 e^3 Q}{r^4} - \frac{M_2 e^3 Q}{r^4}$$

$$4.62) \quad V = - Q e^3 \left\{ M_1 \sum_1 \frac{1}{r^4} + M_2 \sum_2 \frac{1}{r^4} \right\}$$

Empleando las series de Jones-Ingham:

$$\sum_1 \frac{1}{r^4} = \frac{6}{2^4} + \frac{8}{4^4} + \dots = \frac{1}{2^4} \left(6 + \frac{8}{4} + \dots \right)$$

$$\sum_2 \frac{1}{r^4} = \frac{3}{2^4} + \frac{3}{8^4} + \dots = \frac{1}{2^4} \left(3 + \frac{3}{8} + \dots \right)$$

El potencial para el punto Q en aproximación a orden cero es:

$$4.63) \quad V = - \frac{Q}{2} \left(6.3396 M_2 + 10.1477 M_1 \right)$$

Para la aproximación a primer orden se consideran como incógnitas los momentos dipolares para los seis primeros vecinos y como se hizo anteriormente, suponemos que la ecuación 4.58 - es válida para todos los iones.

El campo eléctrico en el punto (1,0,0) debido a los dipolos exteriores se calcula por suma directa y es:

$$4.64) \quad E_1 = -\frac{Q}{2^2} (0.388 M_1 + 1.465 M_2)$$

Y el campo eléctrico en el mismo punto (1,0,0) debido a los otros cinco iones primeros vecinos es:

$$4.65) \quad E_2 = -2.371 \frac{q}{2^3}$$

Obsérvese que el signo menos de E_1 y E_2 nos indica que el campo está en dirección opuesta al generado por la carga Q . Con la información anterior la ecuación para el momento dipolar es:

$$4.66) \quad q = \alpha_1 \left\{ \frac{Q}{2^2} + E_1 + E_2 \right\}$$

Haciendo las siguientes sustituciones:

$$q = Q_2 m \quad \beta_1 = \alpha_1 / 2^3 \quad \beta_2 = \alpha_2 / 2^3$$

$$Q_2 m = \beta_1 2^3 \left\{ \frac{Q}{2^2} - \frac{Q}{2^2} (0.388 M_1 + 1.465 M_2) - 2.371 \frac{Q_2 m}{2^3} \right\}$$

$$Q_2 m = \beta_1 2^3 \left\{ 1 - (0.388 M_1 + 1.465 M_2) - 2.371 m \right\}$$

$$m + \beta_1 (2.371) m = \beta_1 [1 - 0.388 M_1 - 1.465 M_2] \Rightarrow$$

$$4.67) \quad m = \frac{\beta_1 (1 - 0.388 M_1 - 1.465 M_2)}{1 + 2.371 \beta_1}$$

- c) OBTENCION DEL POTENCIAL ALREDEDOR DE UN PUNTO PARA EL CASO DE UNA SAL POLAR EN LA CUAL LOS IONES SON DESPLAZABLES.

Ahora se trata del caso en que un cristal REAL está en equilibrio en un campo estático y en dicho cristal los iones se desplazan de sus posiciones originales para ocupar nuevas posiciones.

Al igual que en el apartado anterior se coloca una carga Q en un punto de la red y el problema radica en encontrar el potencial en el punto Q , debido a la polarización del medio.

Para grandes distancias del punto Q la polarización del medio se obtiene mediante la fórmula :

$$4.69) \quad \bar{P} = \frac{Q}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{k} \right)$$

donde k es la constante dieléctrica para campos estáticos.

Se necesita obtener las contribuciones relativas hechas por cada tipo de ión a la polarización del medio.

Como antes sea $\bar{F} = -p\bar{x}$ una fuerza tipo Hooke sobre alguno de los iones y considérese el medio uniformemente polarizado, en donde cada ión se desplazará una distancia \bar{x} , dependiendo el signo de x de la carga del ión y del sistema de referencia.

Consideremos los iones negativos y positivos como iones del tipo (1) y (2) respectivamente, entonces los dipolos inducidos en los puntos de la red estan dados por:

$$4.70) \quad p_1 = \alpha_1 \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + r P_1) \right\} + \frac{e^2}{P} \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\}$$

$$p_2 = \alpha_2 \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + r P_1) \right\} + \frac{e^2}{P} \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\}$$

De la igualdad:

$$4.75) \quad \rho_0 = \frac{Q_0}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K}\right) = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2a^3}$$

Se obtiene:

$$4.76) \quad \mu_1 = \frac{2a^3 Q_0}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K}\right) - \mu_2$$

De la ecuación 4.74 se tiene:

$$4.77) \quad \mu_2 = \mu_1 \frac{\beta + \beta_2}{\beta + \beta_1}$$

que sustituida en la ec. 4.76 proporciona:

$$4.78) \quad \mu_1 = \frac{2a^3 Q_0}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K}\right) - \mu_1 \frac{\beta + \beta_2}{\beta + \beta_1} \Rightarrow$$

$$4.79) \quad \frac{2a^3 Q_0}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K}\right) = \mu_1 \left(1 + \frac{\beta + \beta_2}{\beta + \beta_1}\right) \Rightarrow$$

$$4.80) \quad \frac{2a^3 Q_0}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{K}\right) = \mu_1 \left(\frac{2\beta + (\beta_1 + \beta_2)}{\beta + \beta_1}\right)$$

Obteniéndose para los dipolos:

$$4.81) \quad \mu_1 = \frac{2a^3 Q_0}{r^2} \cdot \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{(\beta + \beta_1)}{\beta + \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)}$$

$$\mu_2 = \frac{2a^3 Q_0}{r^2} \cdot \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{\beta + \beta_2}{\beta + \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)}$$

Sean:

$$M_1' = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{\beta + \beta_1}{\beta + \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)}$$

4.82)

$$M_2' = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{\beta + \beta_2}{\beta + \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)}$$

Entonces los dipolos estarán dados finalmente por :

$$4.83) \quad \mu_1 = M_1' \frac{z^3 Q}{r^2} \quad \mu_2 = M_2' \frac{z^3 Q}{r^2}$$

Ahora las ecuaciones anteriores serán empleadas para conocer el desplazamiento de los iones .

Escribiendo nuevamente las ecuaciones 4.81

$$a) \quad \mu_1 = \beta_1 z^3 \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + r P_1) \right\} + \frac{e^2}{p} \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\}$$

$$b) \quad \mu_2 = \beta_2 z^3 \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + r P_1) \right\} + \frac{e^2}{p} \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\}$$

Restando b) de a)

$$4.84) \quad \mu_1 - \mu_2 = \alpha_1 - \alpha_2 \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + r P_1) \right\} \Rightarrow$$

$$4.85) \quad \frac{\mu_1 - \mu_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + r P_1) \right\}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en a)

$$4.86) \quad \mu_1 = \alpha_1 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\alpha_1 - \alpha_2} + \frac{e^2}{p} \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\} \Rightarrow$$

$$4.87) \quad \mu_1 - \alpha_1 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = \frac{e^2}{p} \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\}$$

Por otra parte tenemos la relación :

$$p x = e \left\{ E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0) \right\}$$

$$4.88) \quad \frac{p x}{e} = E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + r P_0)$$

La que sustituida en 4.87 nos da:

$$4.89) \quad \mu_1 - \alpha_1 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = \frac{e^2}{p} \frac{p x}{e} = e x$$

Entonces el desplazamiento estará dado por:

$$4.90) \quad \chi = \frac{1}{\epsilon} \left\{ (\mu_1 - \alpha_1) \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \right) \right\}$$

Haciendo nuevamente el cambio de variable

$$\alpha_1 = \beta_1 z^3 \quad \alpha_2 = \beta_2 z^3$$

y sustituyendo el valor de μ_1 y μ_2 de las ecuaciones 4.81 en 4.90 se obtiene:

$$4.91) \quad \chi = \frac{Q z^3}{\epsilon r^2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K} \right) \frac{\beta}{\beta + \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)}$$

Si llamamos:

$$4.92) \quad M' = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K} \right) \frac{\beta}{\beta + \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)}$$

Obtenemos la fórmula general para el desplazamiento:

$$4.93) \quad \chi = \frac{1}{\epsilon} M' \frac{Q z^3}{r^2}$$

Ya que tenemos las ecuaciones para los dipolos y para el desplazamiento, ahora el siguiente paso es encontrar el potencial en el punto Q.

Recuérdese que cuando se calculó la polarización alrededor de una carga puntual en una red con iones fijos encontramos:

$$M_1 = \frac{2 \alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K} \right)$$

$$M_2 = \frac{2 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K} \right)$$

En la aproximación a orden cero, el potencial se encuentra -
sumando todas las contribuciones en el punto Q

$$V = - Q a^3 \left\{ M_1 \sum_i \frac{1}{r_i^4} - M_2 \sum_2 \frac{1}{r_i^4} \right\} \quad (4.94)$$

Para la aproximación a primer orden se considera al dipolo
y al desplazamiento x de los primeros vecinos a Q como in-
ógnitas. Los dipolos inducidos en los demás iones están da-
dos por las ecuaciones 4.81 y el desplazamiento de los iones
distantes se obtiene considerando la ecuación 4.90).

Al aplicar este método para el cálculo del potencial alrede-
dor de un punto de la red en donde se ha removido un ión po-
sitivo debe tomarse en cuenta que $Q = -|e|$.

Debe recordarse que estamos trabajando con un cristal de NaCl
en el que cada ión negativo adyacente está en equilibrio -
con el campo de todos los dipolos y con Q y además bajo las-
fuerzas de repulsión de los cinco iones positivos.

Tomando en cuenta lo anterior y considerando los iones de -
coordenadas (1,1,0) y (2,0,0) positivos, los despla-
zamientos de éstos, medidos hacia afuera de Q son los siguien-
tes:

$$x = \frac{M' a^3 Q}{2 r^2} ; Q = -|e| \Rightarrow x = \frac{-M' a^3}{r^2}$$

Para los iones (1,1,0)

$$r^2 = 2 a^2 \Rightarrow x = - \frac{M' a^3}{2 a^2} \quad x = - \frac{M' a}{2}$$

Para los iones (2,0,0) :

$$r^2 = 4 a^2 \Rightarrow x = \frac{-M' a^3}{4 a^2} \quad x = - \frac{M' a}{4}$$

De la figura inferior observemos que la distancia de cada ión de coordenadas $(1,1,0)$ a otro en posición $(1,0,0)$, la cual es la distancia de los cuatro segundos vecinos positivos se calculará de la siguiente manera:

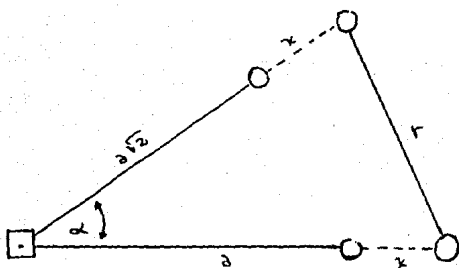


Figura No.7

$$r = (A^2 + B^2 - 2AB \cos \alpha)^{1/2}$$

$$A = 2\sqrt{2} + x = 2\sqrt{2} - \frac{M'a}{2}$$

$$B = a + x$$

$$\cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$r = \left\{ (2\sqrt{2} + x)^2 + (a + x)^2 - 2 \left[(2\sqrt{2} + x)(a + x) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} \right\}^{1/2} \Rightarrow$$

$$r = \left\{ \left(a - \frac{M'a}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(x - \frac{M'a}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Obtenido el resultado anterior debe considerarse que la energía de un ión de coordenadas (1,0,0) es la que resulta de la interacción con sus cinco primeros vecinos y está dada por:

$$4.95) \quad \mathcal{U} = w \left(z - x - \frac{M'z}{4} \right) + 4w \left\{ \left(z - \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(x + \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

De acuerdo con la fórmula doble exponencial de Born-Mayer.

$$w(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

que sustituida en la ecuación anterior proporciona:

$$4.96) \quad \mathcal{U} = A \exp\left\{-\frac{1}{\rho} \left(z - x - \frac{M'z}{4} \right)\right\} + 4A \exp\left\{-\frac{1}{\rho} \left[\left(z - \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(x + \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right]^{1/2}\right\}$$

De la relación:

$$F_r = -\nabla \mathcal{U}$$

$$4.97) \quad \nabla \cdot \mathcal{U} = \frac{A}{\rho} \exp\left(-z + x + \frac{M'z}{4}\right) \rho^{-1}$$

$$- \frac{4A}{\rho} \cdot \frac{x + \frac{M'z}{2\sqrt{2}}}{\left[\left(z - \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(x + \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

$$\cdot \exp\left\{ \frac{1}{\rho} \left[\left(z - \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(x + \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}$$

Si llamamos:

$$4.98) \quad d = \left\{ \left(z - \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(x + \frac{M'z}{2\sqrt{2}} \right)^2 \right\}^{1/2} = r$$

Se obtiene :

$$F_r = -\frac{A}{\rho} \exp \left\{ \frac{-z + x + Mz/4}{\rho} \right\} + \left\{ \frac{4A}{\rho} \left(z + \frac{Mz}{2\sqrt{2}} \right) \right\} \exp \left(-\frac{d}{\rho} \right)$$

Siendo la fuerza de repulsión :

$$4.99) \quad F_r = \frac{A}{\rho} \left\{ -\exp \left(\frac{-z + x + Mz/4}{\rho} \right) + \frac{4}{d} \left(x + \frac{Mz}{2\sqrt{2}} \right) \exp \left(-\frac{d}{\rho} \right) \right\}$$

Para el cálculo de fuerza electrostática se procede de la siguiente manera:

Una vez que se ha removido un ión los primeros vecinos se desplazarán una distancia $a\xi$.

La fuerza electrostática que siente cada uno de estos primeros vecinos estará constituida por las siguientes contribuciones:

- 1) La fuerza que resulta de la carga que aparece en donde se ha removido del ión (F_1)
- 2) La fuerza ocasionada por las cargas desplazadas (F_2)
- 3) La fuerza debida a las cargas que aparecen en donde han sido removidos los otros cinco primeros vecinos (F_3)
- 4) La fuerza resultante de los dipolos inducidos, tanto en los cinco primeros vecinos como en los iones exteriores (F_4)

Para la contribución (F_1) se tiene que en el sitio de la red en que se ha removido el ión central aparece una carga de signo contrario a la del ión removido y por lo tanto, para un cristal de NaCl, de signo igual al de los primeros vecinos.

Dicha carga distará del ión de referencia una distancia $a(1+\xi)$ por lo que la fuerza ejercida sobre el ión será:

$$4.100) \quad F_1 = \frac{e^2}{a^2} \frac{1}{(1+\xi)^2}$$

La contribución F_2 se debe a los cinco primeros vecinos desplazados, cuatro de los cuales distan $a(1+\xi)\sqrt{2}$ y el otro $2a(1+\xi)$

por lo que la fuerza para cada uno de los primeros cuatro será:

$$\frac{e^2}{a^2} \frac{1}{2(1+\xi)^2}$$

pero por la geometría del sistema las componentes seno se cancelan dos a dos y sólo contribuyen las componentes coseno.

Dado que $\cos 45^\circ = 1/\sqrt{2}$ entonces la fuerza efectiva sobre cada uno de ellos será:

$$\frac{e^2}{a^2} \frac{1}{2\sqrt{2}(1+\xi)^2}$$

como son cuatro iones se tiene :

$$\frac{e^2}{a^2} \frac{4}{2\sqrt{2}(1+\xi)^2} = \frac{e^2}{a^2} \frac{2}{\sqrt{2}(1+\xi)^2} = \frac{e^2}{a^2} \frac{\sqrt{2}}{(1+\xi)^2}$$

Para el ión desplazado de distancia $2a(1+\xi)$ la fuerza es:

$$\frac{e^2}{4a^2(1+\xi)^2} = \frac{e^2 \cdot 0.25}{a^2(1+\xi)^2}$$

Siendo la suma de la fuerza electrostática sobre los cinco primeros vecinos :

$$4.101) \quad F_2 = \frac{e^2}{a^2} \left\{ \frac{\sqrt{2} + 0.25}{(1+\xi)^2} \right\}$$

Para la contribución F_3 se tienen cuatro iones de signo contrario a una distancia del ión desplazado dada por $\{a^2 + a^2(1+\xi)^2\}^{1/2}$ lo que hará que la fuerza ejercida por cada una de estas cargas tenga el valor de:

$$-\frac{e^2}{a^2 + a^2(1+\xi)^2}$$

pero nuevamente por la simetría del sistema sólo contribuye la componente coseno de cada uno de ellos, es decir:

$$\cos \theta = \frac{a(1+\xi)}{\{a^2 + a^2(1+\xi)^2\}^{1/2}} = \frac{(1+\xi)}{\{2 + 2\xi + \xi^2\}^{1/2}}$$

por lo que la fuerza de cada uno de ellos es:

$$-\frac{e^2}{a^2 + a^2(1+\xi)^2} \cdot \frac{(1+\xi)}{\{2 + 2\xi + \xi^2\}^{1/2}} =$$

$$-\frac{e^2}{a^2 \{2 + 2\xi + \xi^2\}} \cdot \frac{(1+\xi)}{\{2 + 2\xi + \xi^2\}^{1/2}} =$$

$$-\frac{e^2}{a^2} \frac{(1+\xi)}{\{2 + 2\xi + \xi^2\}^{3/2}}$$

Como son cuatro iones se tiene:

$$-\frac{e^2}{a^2} \frac{4(1+\xi)}{\{2 + 2\xi + \xi^2\}^{3/2}}$$

El otro ión está a una distancia dada por:

$$z + z + \xi z = z(2 + \xi)$$

en este caso la fuerza es:

$$-\frac{e^2}{a^2} \frac{1}{(2 + \xi)^2}$$

de lo anterior se obtiene: 4.102)

$$F_3 = -\frac{e^2}{a^2} \left\{ \frac{4(1 + \xi)}{(2 + 2\xi + \xi^2)^{3/2}} + \frac{1}{(2 + \xi)^2} \right\}$$

Las contribuciones F_4 se obtienen a partir de las ecuaciones:

$$4.103) \quad E_1 = -\frac{q}{a^2} (0.388 M_1 + 1.965 M_2)$$

$$q = -|e| \quad \bar{F}_e = e \bar{E}$$

$$4.104) \quad F = \frac{e^2}{a^2} (0.388 M_1 + 1.965 M_2)$$

$$\text{y si } E_2 = -2.371 \frac{1}{a^3} \quad 4.105)$$

haciendo la sustitución $\mu = m e a$

$$4.106) \quad E_2 = -2.371 \frac{m e a}{a^3}$$

de lo anterior resulta:

$$F = \frac{\mu e}{a^3} = \frac{m e^2 z}{2^3 (1+\xi)^3} \quad (2.371) \quad \Rightarrow$$

$$F = - \frac{e^2}{a^2} \cdot \frac{2.371 m}{(1+\xi)^3} \quad (4.107)$$

Por lo que la contribución debida a los dipolos inducidos resulta ser: (4.108)

$$F_4 = - \frac{e^2}{a^2} \left\{ \frac{2.371 m}{(1+\xi)^3} + 0.388 M'_1 + 1.965 M'_2 \right\}$$

de la suma de todas las contribuciones (F_1, F_2, F_3, F_4) se obtiene:

$$4.109) \quad F_2 = \frac{e^2}{a^2} \left\{ \frac{1 + \sqrt{2} + 1/4}{(1+\xi)^2} - \frac{4(1+\xi)}{(1+2\xi+\xi^2)^{3/2}} - \frac{1}{(2+\xi)^2} - \frac{2.3713 m}{(1+\xi)^2} - 0.388 M'_1 - 1.965 M'_2 \right\}$$

Obtenidas las expresiones anteriores para la fuerza electrostática y la de repulsión, considerando que el cristal está en equilibrio se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

d) ENERGIA REQUERIDA PARA REMOVER UN IÓN.

Para obtener las energías discutidas al principio (E, U y w) sobre las bases de la teoría de Born de las redes polares en cristales halogenuros-alcálinos , se requiere calcular el trabajo necesario para remover un ión positivo o negativo fuera del cristal . Entonces suponemos que cuando un ión ha sido removido el potencial en el punto correspondiente cambia

$$\text{de } \alpha_M \frac{e}{a} \quad \text{a} \quad \alpha_M \frac{e}{a} - \sqrt{}$$

y que los iones que inicialmente estaban en contacto con el ión desplazado se mueven hacia afuera una distancia x (V y x están determinados por las fórmulas 4.93 y 4.94 .

En consecuencia, el trabajo necesario para remover un ión constará de los siguientes términos:

1) el debido a fuerzas electrostáticas : $\alpha_M \frac{e^2}{a} - \frac{1}{2} e \sqrt{}$

2) Considerando el trabajo hecho para traer un ión al agujero, si mantenemos los iones desplazados; el trabajo debido a las fuerzas de traslape es : $6\omega (z+x)$

Se tiene por lo tanto que mover los iones trayéndolos a la posición guardada originalmente, la fuerza que se opone a este movimiento es $w'(a+x)$ de tal manera que el trabajo total por cada primer vecino es : $\frac{1}{2} \times w'(z+x)$

De esta forma la contribución de las fuerzas de traslape al trabajo para remover un ión está dada por :

$$- 6 \left[\omega (z+x) - \frac{1}{2} \times w'(z+x) \right]$$

Por los mismos métodos, Mott-Littleton calcularon el trabajo para remover un ión negativo, el trabajo para situar un ión-positivo en el centro de la cara y el trabajo para colocar un ión positivo en el centro del cubo.

5. ENERGIAS EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIPO
CaCl DEBIDAS AL DEFECTO DE SCHOTTKY.

El cálculo de la energía debida al defecto de Schottky se llevará a cabo siguiendo el método de Mott-Littleton visto anteriormente. Se calcularán las fuerzas Coulumbianas y las de repulsión, considerando explícitamente la repulsión de segundos-vecinos, las energías de Van der Waals dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo.

Se supondrá que los iones ocupan posiciones ideales sobre una red rígida estática, la cual sufrirá una distorsión causada por el defecto, las nuevas posiciones de los iones serán descritas por los desplazamientos a partir de la posición ideal en una red perfecta y por sus momentos electrónicos.

Para el cálculo se dividirá al cristal en dos regiones; la región I, considerada un espacio interno que contiene al defecto y en donde se supone que los desplazamientos de los iones son independientes.

La región II o región externa estará constituida por el resto de la red y se presupone un comportamiento armónico en el desplazamiento de los iones.

Para la descripción del desplazamiento de los iones se hará siguiendo la fórmula de polarización macroscópica y de acuerdo con los autores elegidos, se supondrá que los campos de polarización están fijos debido a la carga efectiva producida por la vacancia.

El cálculo de las energías correspondientes se hará empleando básicamente el modelo de Born visto anteriormente.

Para la obtención de la fuerza de repulsión se empleará la fórmula doble exponencial de Born-Mayer:

$$5.1) \quad \phi(r) = e_+ \cdot b \exp [-(r_+ + r_- - r_0)/\rho]$$

en donde:

r_+ = Radio del catión.

r_- = Radio del anión.

r_0 = Separación interiónica.

b = 0.229×10^{-12} Ergs.

ρ = 0.345×10^{-8} cm.

C es un factor numérico que depende de las cargas y las estructuras electrónicas de los iones que forman el cristal.

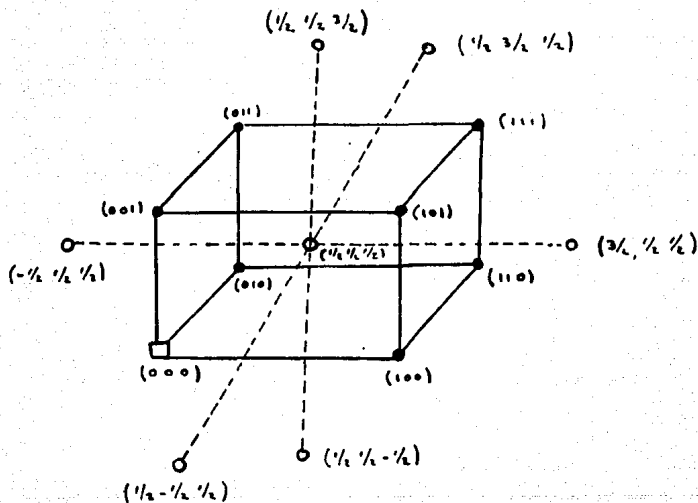
Los radios atómicos arriba mencionados son los radios de Goldschmidt .

b y ρ son constantes casi universales, los valores empleados para este cálculo son valores promedio obtenidos por Reitz y Gammel.

Para este cálculo es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

Para la primera aproximación se tomará la región I como aquella que contiene a la vacancia y cuyo equilibrio es explícitamente calculado y la región II externa a la vacancia en la que los momentos dipolares y el desplazamiento de los iones se obtiene por el método de Kott-Littleton a partir de la polarización macroscópica P causada por la carga efectiva ejercida sobre la vacancia.

Diagrama de un cristal tipo CsCl.



Estructura cúbica del CsCl representando la vacancia \square , los primeros vecinos \bullet y los segundos vecinos \circ del ión de referencia situado en el punto $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Cálculo del radio vector del ión ($1/2, 1/2, 1/2$) cuando se ha desplazado en la dirección ($1, 1, 1$)

Se tiene que el vector de posición en el estado inicial es:

$$\vec{r}_i = \left(\frac{2}{2} \hat{i} + \frac{2}{2} \hat{j} + \frac{2}{2} \hat{k} \right)$$

El vector de desplazamiento radial está dado por:

$$\vec{v} = \vec{r}_i \xi = \frac{2\xi}{2} \hat{i} + \frac{2\xi}{2} \hat{j} + \frac{2\xi}{2} \hat{k}$$

El vector de posición del ión desplazado resulta ser:

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} = \vec{r}_i (1 + \xi)$$

$$= \left(\frac{2}{2} + \frac{2\xi}{2} \right) \hat{i} + \left(\frac{2}{2} + \frac{2\xi}{2} \right) \hat{j} + \left(\frac{2}{2} + \frac{2\xi}{2} \right) \hat{k} \quad \Rightarrow$$

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} \right) \hat{i} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} \right) \hat{j} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} \right) \hat{k} \right\}$$

Cálculo de los vectores de posición de los iones (1, 0, 0)
(0, 1, 0) y (0, 0, 1)

$$x = -M' \frac{z^3}{r^3} \quad \text{pero } y=1 \quad \bar{x} = -\frac{M' z^3}{r^3}$$

$$\bar{r}_i = (z, 0, 0) = z \hat{x}$$

$$r_i = |\bar{r}_i| = (z^2)^{1/2} = z \quad \Rightarrow \quad r^3 = z^3$$

$$\bar{x} = -\frac{M' z^3}{r^3} = -\frac{M' z^3 z \hat{x}}{z^3} = -M z \hat{x}$$

$$\bar{r}_{(1,0,0)} = \bar{r}_i + \bar{x} = z(1 - M') \hat{x}$$

Por la geometría del sistema el cálculo es el mismo, pero en distinta componente para los iones de coordenadas: (0, 1, 0) y (0, 0, 1) de lo que se obtiene:

$$\bar{r}_{(0,1,0)} = z(1 - M') \hat{y}$$

$$\bar{r}_{(0,0,1)} = z(1 - M') \hat{z}$$

$$\bar{r}_{(0,0,1)} = z(1 - M') \hat{z}$$

Cálculo del radio vector del ión (1, 1, 1)

$$\vec{r}_c = (2\hat{i}, 2\hat{j}, 2\hat{k})$$

$$r_c = |\vec{r}_c| = (3 \cdot 2^2)^{1/2} = 2\sqrt{3} \Rightarrow$$

$$r^3 = 2^3 \cdot 3\sqrt{3}$$

$$\vec{x} = -\frac{M' \cdot 2^3 \vec{r}}{2^3 \cdot 3\sqrt{3}} = -\frac{M' \cdot 2\hat{i}}{3\sqrt{3}}, -\frac{M' \cdot 2\hat{j}}{3\sqrt{3}}, -\frac{M' \cdot 2\hat{k}}{3\sqrt{3}}$$

$$\vec{r}_{(111)} = \vec{r}_c + \vec{x}$$

$$\vec{r}_{(111)} = (2\hat{i}, 2\hat{j}, 2\hat{k}) + \left\{ -\frac{M' \cdot 2\hat{i}}{3\sqrt{3}}, -\frac{M' \cdot 2\hat{j}}{3\sqrt{3}}, -\frac{M' \cdot 2\hat{k}}{3\sqrt{3}} \right\}$$

$$\vec{r}_{(111)} = 2 \left\{ \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} \right) \hat{i} + \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} \right) \hat{j} + \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} \right) \hat{k} \right\}$$

Cálculo de los vectores de los segundos vecinos de coordenadas $(3/2, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 3/2, 1/2)$ y $(1/2, 1/2, 3/2)$.

$$\vec{r}_i = \left(\frac{3z}{2} \hat{\lambda}, \frac{z}{2} \hat{J}, \frac{z}{2} \hat{K} \right)$$

$$r_i = |\vec{r}_i| = \left\{ \left(\frac{3z}{2} \right)^2 + \left(\frac{z}{2} \right)^2 + \left(\frac{z}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} = \left\{ 11 \left(\frac{z^2}{4} \right) \right\}^{1/2} = \sqrt{11} \frac{z}{2}$$

$$r^3 = 11 \sqrt{11} \frac{z^3}{8}$$

$$\bar{x} = \frac{M' z \vec{r}}{r^3} = \frac{M' z^3 \vec{r}}{11 \sqrt{11} \frac{z^3}{8}} = \frac{12 M' z \hat{\lambda}}{11 \sqrt{11}} + \frac{4 M' z \hat{J}}{11 \sqrt{11}} + \frac{4 M' z \hat{K}}{11 \sqrt{11}}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_i + \bar{x}$$

$$\vec{r}_{(3/2, 1/2, 1/2)} = z \left\{ \left(\frac{3}{2} + \frac{12 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} + \frac{4 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} + \frac{4 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{K} \right\}$$

Nuevamente, por la simetría del sistema se tiene:

$$\vec{r}_{(1/2, 3/2, 1/2)} = z \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{4 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{3}{2} + \frac{12 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} + \frac{4 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{K} \right\}$$

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, 3/2)} = z \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{4 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} + \frac{4 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{J} + \left(\frac{3}{2} + \frac{12 M'}{11 \sqrt{11}} \right) \hat{K} \right\}$$

Cálculo de los vectores de posición de los iones:

$(-1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/2, -1/2, 1/2)$ y $(1/2, 1/2, -1/2)$

$$\vec{r}_i = \left(-\frac{z}{2}\hat{i} + \frac{z}{2}\hat{j} + \frac{z}{2}\hat{k}\right)$$

$$\vec{x} = \vec{r}_i \xi = \left(-\frac{z\xi}{2}\hat{i} + \frac{z\xi}{2}\hat{j} + \frac{z\xi}{2}\hat{k}\right)$$

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} = \vec{r}_i + \vec{r}_i \xi = \vec{r}_i (1 + \xi)$$

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} = \left(-\frac{z}{2} - \frac{z\xi}{2}\right)\hat{i} + \left(\frac{z}{2} + \frac{z\xi}{2}\right)\hat{j} + \left(\frac{z}{2} + \frac{z\xi}{2}\right)\hat{k}$$

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} = z \left\{ \left(-\frac{1}{2} - \frac{\xi}{2}\right)\hat{i} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2}\right)\hat{j} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2}\right)\hat{k} \right\}$$

Por la simetría del sistema se tiene:

$$\vec{r}_{(1/2, -1/2, 1/2)} = z \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2}\right)\hat{i} + \left(-\frac{1}{2} - \frac{\xi}{2}\right)\hat{j} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2}\right)\hat{k} \right\}$$

$$\vec{r}_{(1/2, 1/2, -1/2)} = z \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2}\right)\hat{i} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2}\right)\hat{j} + \left(-\frac{1}{2} - \frac{\xi}{2}\right)\hat{k} \right\}$$

Vectores de posición del ión ($1/2, 1/2, 1/2$) de referencia y de sus siete primeros y seis segundos vecinos, afectados por el campo Coulombiano de la vacancia.

$$\bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} = a \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{j} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{k} \right\}$$

$$\bar{r}_{(1, 1, 1)} = a \left\{ \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} \right) \hat{\lambda} + \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} \right) \hat{j} + \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} \right) \hat{k} \right\}$$

$$\bar{r}_{(1, 0, 0)} = a \left\{ (1 - M') \hat{\lambda} \right\}$$

$$\bar{r}_{(0, 1, 0)} = a \left\{ (1 - M') \hat{j} \right\}$$

$$\bar{r}_{(0, 0, 1)} = a \left\{ (1 - M') \hat{k} \right\}$$

$$\bar{r}_{(1, 1, 0)} = a \left\{ \left(1 - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right) \hat{\lambda} + \left(1 - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right) \hat{j} \right\}$$

$$\bar{r}_{(1, 0, 1)} = a \left\{ \left(1 - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right) \hat{\lambda} + \left(1 - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right) \hat{k} \right\}$$

$$\bar{r}_{(0, 1, 1)} = a \left\{ \left(1 - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right) \hat{j} + \left(1 - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right) \hat{k} \right\}$$

Cálculo de los vectores de posición entre los siete primeros y seis segundos vecinos del ión de referencia (1/2, 1/2, 1/2) así como de la magnitud correspondiente a dichas distancias.

$$\begin{aligned} (\vec{r}_{(111)} - \vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) &= a \left\{ \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\} = \\ &= a \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \|\vec{r}_{(111)} - \vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}\| &= \left\{ 3a^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \\ &= a\sqrt{3} \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\vec{r}_{(111)} - \vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) &= a \left\{ \left(1 - M' - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\} \\ &= a \left\{ \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\} \end{aligned}$$

$$\|\vec{r}_{(111)} - \vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}\| = a \left\{ \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$(\vec{r}_{(111)} - \vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = a \left\{ - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(1 - M' - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$\|\vec{r}_{(111)} - \vec{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}\| = a \left\{ \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\begin{aligned} (\bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = & \Rightarrow \left\{ \left(\frac{12M'}{11\sqrt{11}} + \frac{3}{2} - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}. \end{aligned}$$

$$(\bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = \Rightarrow \left\{ \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}.$$

$$(\bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = \Rightarrow \left\{ \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}.$$

$$(\bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = \Rightarrow \left\{ \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}.$$

$$\| \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| = \Rightarrow \left\{ \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\| \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| = \Rightarrow \left\{ \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\| \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| = \Rightarrow \left\{ \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}.$$

$$\begin{aligned} (\bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2})}) = & \geq \left\{ \left(-\frac{1}{2} - \frac{\xi}{2} - \frac{1}{2} - \frac{\xi}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} - \frac{1}{2} - \frac{\xi}{2} \right) \hat{\eta} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} - \frac{1}{2} - \frac{\xi}{2} \right) \hat{\kappa} \right\} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$(\bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}}) = \geq \left\{ -(1+\xi) \hat{\lambda} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2})}) = \geq \left\{ -(1+\xi) \hat{\eta} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2})}) = \geq \left\{ -(1+\xi) \hat{\kappa} \right\}$$

$$\| \bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} \| = \geq (1+\xi)$$

$$\| \bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2})} \| = \geq (1+\xi)$$

$$\| \bar{r}_{(1-\xi) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} - \bar{r}_{(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2})} \| = \geq (1+\xi)$$

Vectores de posición entre los siete primeros y seis segundos vecinos del ión ($1/2, 1/2, 1/2$) de referencia.

$$(\bar{r}_{(100)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(100)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(010)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(001)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(100)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(010)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(001)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ - \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{J} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{K} \right\}$$

$$(\bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\beta} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\kappa} \right\}$$

$$(\bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\lambda} + \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\beta} + \left(1 + \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2} \right) \hat{\kappa} \right\}$$

$$(\bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ -(1+\epsilon) \hat{\lambda} \right\}$$

$$(\bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ -(1+\epsilon) \hat{\beta} \right\}$$

$$(\bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)} - \bar{F}_{(1/2, 1/2, 1/2)}) = 2 \left\{ -(1+\epsilon) \hat{\kappa} \right\}$$

Magnitud de las distancias entre los siete primeros y seis segundos vecinos del ión (1/2, 1/2, 1/2).

$$\| \bar{r}_{(111)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| = a \left\{ 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\xi}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} & \| \bar{r}_{(110)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \\ & \| \bar{r}_{(101)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \\ & \| \bar{r}_{(011)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \end{aligned} \right\} = a \left\{ 2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} - M' - \frac{\xi}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} & \| \bar{r}_{(110)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \\ & \| \bar{r}_{(101)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \\ & \| \bar{r}_{(011)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \end{aligned} \right\} = a \left\{ 2 \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{\xi}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} & \| \bar{r}_{(111)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \\ & \| \bar{r}_{(110)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \\ & \| \bar{r}_{(101)} - \bar{r}_{(1/2, 1/2, 1/2)} \| \end{aligned} \right\} = a \left\{ \left(1 - \frac{12M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\xi}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\xi}{2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} & \| \bar{F}_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} - \bar{F}_{(c, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} \| \\ & \| \bar{F}_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} - \bar{F}_{(c, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} \| \\ & \| \bar{F}_{(c, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} - \bar{F}_{(c, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} \| \end{aligned} \right\} = \alpha (1 + \epsilon)$$

$$\begin{aligned}
 5.5) \quad F_R = & -A \exp\left(-\frac{z\lambda_1}{\rho}\right) + \frac{A\sqrt{3}}{\lambda_2} \left(\frac{1}{2} + \frac{M'}{2}\right) \exp\left(-\frac{z\lambda_2}{\rho}\right) - \\
 & - \frac{A\sqrt{3}}{\lambda_3} \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{\sqrt{2}} - \frac{3\epsilon}{2}\right) \exp\left(-\frac{z\lambda_3}{\rho}\right) - \\
 & - \frac{B\sqrt{3}}{\lambda_4} \left(1 + \frac{z_0 M'}{11\sqrt{11}} - \frac{3\epsilon}{2}\right) \exp\left(-\frac{z\lambda_4}{\rho}\right) + B\sqrt{3} \exp\left(-\frac{z\lambda_5}{\rho}\right)
 \end{aligned}$$

Donde:

$$A = C_{+-} b \rho^{-1} \exp\left(\frac{r_+ + r_-}{\rho}\right) \quad \text{Para los iones halógenos.}$$

$$B = C_{++} b \rho^{-1} \exp\left(\frac{2r_+}{\rho}\right) \quad \text{Para los iones alcalinos.}$$

$$\lambda_1 = \sqrt{3} \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{3\sqrt{3}} - \frac{\epsilon}{2}\right)$$

$$\lambda_2 = \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2} - \frac{\epsilon}{2}\right)^2 + 2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\lambda_3 = \left\{ 2 \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{2\sqrt{2}} - \frac{\epsilon}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{2}\right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\lambda_4 = \left\{ \left(1 + \frac{12 M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2}\right)^2 + 2 \left(\frac{4M'}{11\sqrt{11}} - \frac{\epsilon}{2}\right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\lambda_5 = (1 + \epsilon)$$

En la constante C se tiene:

-- vacancia catiónica.

++ Vacancia aniónica.

Haciendo las sustituciones: $\mu = \pm m_0 e r$ $x = \xi r$

se calculó la fuerza Coulombiana, siendo

ésta:

$$5.6) \quad F_c = \frac{e^2}{r^2} \left\{ \frac{1}{(1+\xi)^2} + \frac{1+3\sqrt{3}(1+1/\sqrt{2})}{4(1+\xi)^2} - \frac{1}{(2+\xi)^2} - \frac{3\sqrt{3}(1+3\xi/2)}{4(1+3(\xi^2/4)+\xi)^{1/2}} - \frac{3\sqrt{3}(2+3\xi/2)}{4(2+3\xi^2/4+2\xi)^{1/2}} - \frac{3.996 m_0}{r(1+\xi)^3} - 0.352 M_{\pm}' - 5.333 M_{\pm}' \right\}$$

en donde:

$$\frac{1}{(1+\xi)^2}$$

Este término resulta de la carga efectiva del defecto.

$$\frac{1+3\sqrt{3}(1+1/\sqrt{2})}{4(1+\xi)^2}$$

$$-\frac{1}{(2+\xi)^2}$$

$$-\frac{3\sqrt{3}(1+3\xi/2)}{4(1+3\xi^2/4+\xi)^{1/2}}$$

$$-\frac{3\sqrt{3}(2+3\xi/2)}{4(2+3\xi^2/4+2\xi)^{1/2}}$$

Estos términos proporcionan la fuerza sobre el ión de referencia debida al desplazamiento de los otros siete - vecinos cercanos.

$$-\frac{3.996 m_0}{r(1+\xi)^3}$$

Este término representa el efecto - del momento dipolar electrónico de - esos siete primeros vecinos.

Las constantes de la red 0.352 y 5.333 fueron tomadas del trabajo de Franklin y Sparks (1967).

El momento dipolar total asociado con un ión de posición \vec{r} a partir del defecto, está dado por:

$$\mu_{\pm} = \frac{M_{\pm} q r_0^3 \vec{r}}{r^3} \quad 5.7)$$

donde:

$$5.8) M_{\pm} = \frac{\alpha_+ + \alpha_{\pm}}{\alpha_+ + \alpha_- + 2\alpha} \cdot \frac{2}{3\sqrt{3}\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right)$$

En este caso α_{\pm} son las polarizaciones electrónicas de los cationes y aniones respectivamente tomadas de Tessman (1953).

α es la polarización por desplazamiento.

El momento correspondiente a los desplazamientos está dado por:

$$5.9) \mu_{\pm} = \frac{\alpha}{\alpha_+ + \alpha_- + 2\alpha} \cdot \frac{2}{3\sqrt{3}\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{q r_0^3}{r^3} \vec{r}$$

El desplazamiento iónico de un ión distante está determinado por:

$$5.10) x = \pm \frac{q M' a}{2} \cdot \frac{1}{(r/a)^2}$$

Siendo el signo + para los cationes y el signo - para los aniones.

En la ecuación anterior la constante M' tiene el valor:

$$5.11) M' = \frac{\alpha}{\alpha_+ + \alpha_- + 2\alpha} \cdot \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{K}\right)$$

El desplazamiento se ha considerado positivo cuando es hacia afuera del cristal y negativo cuando es hacia dentro.

Por último, las fuerzas correspondientes debidas a las interacciones de Van der Waals son:

$$\begin{aligned}
 5.12) \quad F_{vw} = & \frac{6 C_{+-}}{2^7 \lambda_1^4} + \frac{8 D_{+-}}{2^4 \lambda_1^4} - \frac{\sqrt{3}}{2^7 \lambda_2^6} \left\langle \left(\frac{1}{2} + M' + \frac{3\xi}{2} \right) \left(6 C_{+-} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{8 D_{+-}}{2^2 \lambda_2^2} \right) \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2^7 \lambda_3^6} \left\langle \left(\frac{1}{2} - \frac{M'}{\sqrt{2}} - \frac{3\xi}{2} \right) \left(6 C_{+-} + \frac{8 D_{+-}}{2^2 \lambda_3^2} \right) \right\rangle + \\
 & + \frac{\sqrt{3}}{2^7 \lambda_4^6} \left\langle \left(1 + \frac{20M'}{11\sqrt{11}} - \frac{3\xi}{2} \right) \left(6 C_{++} + \frac{8 D_{++}}{2^2 \lambda_4^2} \right) \right\rangle - \\
 & - \frac{\sqrt{3}}{2^7 \lambda_5^6} \left\langle \left(6 C_{++} + \frac{8 D_{++}}{2^2 \lambda_5^2} \right) \right\rangle
 \end{aligned}$$

En donde nuevamente consideramos:

-- Vacancia catiónica.

++ Vacancia aniónica.

y la energía repulsiva por:

$$\begin{aligned}
 6.5) \phi_1(r) &= a c_+ - b \exp\left(\frac{r_+ + r_- - r}{\rho}\right) + 6 c_{++} b \exp\left(\frac{2r_+}{\rho}\right) \\
 &\exp\left(-\frac{1.155 r_0}{\rho}\right) - \frac{8.6184 C_{+-}}{r_0^6} - \frac{3.244 C_{++}}{r_0^6} \\
 &- \frac{8.1514 D_{+-}}{r_0^8} - \frac{7.1271 D_{++}}{r_0^8}
 \end{aligned}$$

Así mismo las energías después de que el ión ha sido removido están dadas por:

$$\begin{aligned}
 6.6) E_2(r) &= -\frac{\alpha n e^2}{r} + \frac{7 e^2 \xi}{r(1+\xi)} + \frac{8 e l m}{r^2(1+\xi)^2} \\
 &+ \frac{e^2}{r^4} \left\{ 5.3392 M_- + 9.2295 M_+ \right\}
 \end{aligned}$$

Los valores 5.3392 y 9.2295 están tomados del trabajo de Rao y Rao (1968)

$$\begin{aligned}
 6.12) \quad W_2 = & - \frac{\alpha_m e^2}{r_0} + \frac{8 e^2 \xi}{r_0^2 (1+\xi)} + \frac{8 e |m|}{r_0^2 (1+\xi)^2} + \frac{e^2}{r_0} (5.3342 M_- + \\
 & 9.2245 M_+) + 8 c_{+-} b \exp\left(\frac{r_+ + r_-}{\rho}\right) 24\pi \left\{ - \frac{r(1+\xi)}{\rho} \right\} + \\
 & + 6 b c_{++} \exp\left(\frac{2r_+}{\rho}\right) \times 24\pi \left\{ \frac{1.1555 r}{\rho} \left(1 + \frac{8M}{3.465\sqrt{3}} \right) \right\} - \\
 & - \frac{8 C_{+-}}{r_0^4 (1+\xi)^4} - \frac{0.6189 C_{+-}}{r_0^6} - \frac{3.247 C_{+-}}{r_0^6} - \\
 & - \frac{8 D_{+-}}{r_0^8 (1+\xi)^8} - \frac{0.1514 D_{+-}}{r_0^8} - \frac{2.1271 D_{+-}}{r_0^8}
 \end{aligned}$$

En la expresión de arriba:

$$\frac{8 e^2 \xi}{r_0^2 (1+\xi)}$$

Es la energía debida a los desplazamientos de los ocho primeros vecinos de la vacancia.

$$\frac{8 e |m|}{r_0^2 (1+\xi)^2}$$

Representa la energía de polarización debida a los momentos dipolares de la Región I.

$$\frac{e^2}{r_0} (5.3342 M_- + 9.2245 M_+)$$

Representa la energía de polarización debida a los momentos dipolares de la región II.

debido a que la elección de la fuerza elástica de la vacancia involucra una cantidad arbitraria de incertidumbre. Además también tomaron en cuenta que Bosarwa y Lidiard en 1967 encontraron que para un modelo establecido los cambios producidos por la inclusión de elasticidad y deformación dipolar sumados a los desplazamientos por polarización como resultado de la carga efectiva sobre el defecto no son muy grandes.

Sin embargo cabe aclarar que los autores citados al calcular las energías requeridas para la formación de vacancias-incluyeron implícitamente las repulsiones entre segundos vecinos y las interacciones de Van der Waals dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo.

La contribución de las fuerzas de Van de Waals a la energía es pequeña pero curiosamente Murthy y Murti consideran hasta cuartos vecinos del ión de referencia en la expresión para la energía de Van der Waals.

Nosotros repetimos esos cálculos y difieren de los de Murti y Murthy ; tal como se demuestra en páginas anteriores.

En la tabla I se dan las diferencias concretas entre los dos resultados.

Estas diferencias no tienen mucha importancia puesto que no repercuten en los resultados debido a la pequeña contribución de la energía de Van der Waals. Es mucho más importante la diferencia que encontramos en cuanto a los desplazamientos obtenidos y la energía de formación de las vacancias.

Para explicar estas diferencias hacemos notar que la expresión que dan Bassani y Fumi para la fuerza Coulombiana en el caso de una vacancia de anión cuando tratan el caso de los halogenuros alcalinos es:

$$7.1) \quad F_c = \frac{e^2}{r_0^2} \left[\frac{1 + \sqrt{2} + 0.25}{(1 + \xi)^2} - \frac{4(1 + \xi)}{(2 + 2\xi + \xi^2)^{3/2}} - \frac{1}{(2 + \xi)^2} - \frac{2.313 \mu}{(1 + \xi)^3} - 1.965 M_+^i - 0.388 M_-^i \right]$$

Y la que dan Murthy y Murti para una vacancia de anión en un halogenuro de Cesio es:

$$7.2) \quad F_c = \frac{e^2}{r_0^2} \left[\frac{1 + 3\sqrt{3}(1 + 1/\sqrt{2})/4}{(1 + \xi)^2} - \frac{3\sqrt{3}(1 + 3\xi/2)}{4\{1 + \frac{3\xi^2}{4} + \xi\}^{3/2}} - \frac{3\sqrt{3}(2 + 2\xi/2)}{4(2 + 3\xi^2/4 + 2\xi)^{3/2}} - \frac{1}{(2 + \xi)^2} + \frac{3.996}{(1 + \xi)^3} - 5.333 M_+^i - 0.352 M_-^i \right]$$

Los primeros términos de las dos expresiones para la fuerza Coulumbiana son equivalentes y el segundo de la ecuación 7.1 al segundo y tercero de la ecuación 7.2. El tercero de la ecuación 7.1 y el cuarto de la ecuación 7.2 son de hecho idénticos, pero el signo del término que contiene a m en la ecuación 7.2 $(+ 3.996 m / (1 + \xi)^3)$ es equivocado. Para que los términos fueran equivalentes debería tenerse el signo menos.

Se corrió un programa usando el signo negativo y los resultados se acercan bastante a los obtenidos por Murthy y Murti tanto para los desplazamientos como para los momentos.

Los resultados se muestran en la tabla II.

No se puede esperar que los resultados coincidan totalmente porque aun cuando usamos las constantes de Murti y Murthy también usamos los radios del Cs, Cl, Br y I que ellos no proporcionan.

Excepto por el signo de $3.996m / (1 + \xi)^3$ llegamos a los mismos resultados que Murthy y Murti, tanto para F_c como para F_R y F_{VW} .

Otra posible fuente de discrepancia es la expresión para m que se obtiene de la ecuación del balance de fuerzas y que como no fue publicada por ellos no podemos compararla con la nuestra.

Otro hecho que hace dudar de sus resultados es que la ξ del CaCl para la vacancia de anión y para la del catión 0.041 y 0.044 respectivamente son casi idénticas y ξ siempre debe ser mas grande para la vacancia de anión.

En cuanto a las energías de formación de las vacancias y las energías de formación de defectos de Schottky se muestran en la tabla III.

Para el CsI y CsBr los valores teóricos y experimentales se acercan bastante pero para el CsCl la discrepancia es del orden de 0.4 eV.

En la tabla IV se muestran los valores obtenidos por nosotros para la vacancia de catión cuando se usa el signo positivo para el coeficiente de m tal como se hace en el artículo de Murthy y Murti.

TABLA II.

DESPLAZAMIENTOS Y MOMENTOS.

COMPUESTO	VACANCIA.	VALORES OBTENIDOS POR MURTHY-MURTI.		VALORES OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO.	
		ξ	η	ξ	η
CsCl	Catión.	0.041	0.025	0.0341	0.036
	Anión.	0.044	0.027	0.0592	0.038
CsBr	Catión.	0.039	0.031	0.0339	0.0377
	Anión.	0.045	0.023	0.0573	0.032
CsI	Catión	0.046	0.039	0.0348	0.0430
	Anión.	0.059	0.017	0.0602	0.025

TABLA IV.

VALORES DE h_g PARA LA VACANCIA CATIONICA.

COMPUESTO	VALORES DE MURTHY-MURTI	VALORES OBTENIDOS POR NOSOTROS.
CsCl	4.410	4.350
	4.277	3.88
CsBr	4.203	4.381
	4.116	3.97
CsI	3.992	4.302
	3.821	3.88

NOTA: Los valores obtenidos por nosotros son empleando el signo (-) para el coeficiente de m .

Los valores obtenidos por Murthy-Murti son empleando el signo (+) para el coeficiente de m .

Sabiendo que el campo externo está dado por:

$$I.2) E_{ex.} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$$

Donde σ es la distribución superficial de carga causada por el campo externo.

Además si:

$$I.3) P = \sigma_p$$

Donde σ_p es la distribución superficial de carga producida por el campo externo en las paredes del dieléctrico y que origina el campo despolarizante

$$I.4) \bar{E}_d = -\frac{\bar{P}}{\epsilon_0} \quad \therefore \bar{P} = -\epsilon_0 \bar{E}_d$$

El vector de desplazamiento eléctrico en el interior del dieléctrico está dado por:

$$I.5) \bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P} = \epsilon_0 \bar{E} + (-\epsilon_0 \bar{E}_d)$$

y fuera del material por:

$$I.6) \bar{D} = \epsilon_0 \bar{E}_{ex.}$$

que sustituida en la ec. 5) resulta:

$$I.7) \epsilon_0 E_{ex.} = \epsilon_0 \bar{E} - \epsilon_0 E_d \quad \therefore \bar{E}_{ex.} = \bar{E} - \bar{E}_d \quad \Rightarrow$$

$$I.8) \bar{E} = \bar{E}_{ex.} + \bar{E}_d$$

Para la obtención del campo E_s supóngase en la superficie de la esfera un anillo de área: $2\pi R^2 \sin \theta \cdot d\theta$
La densidad superficial de carga sólo depende del ángulo y dado que se debe considerar sólo la componente horizontal tenemos:

$$I.9) \quad - P \cos \theta = \sigma$$

por lo que la carga en el anillo será:

$$I.10) \quad - P \cos \theta \cdot 2\pi R^2 \sin \theta \cdot d\theta$$

De lo anterior se obtiene el campo producido por esta distribución en el centro de la esfera y en dirección del campo aplicado E el cual está dado por:

$$I.11) \quad d\vec{E} = \frac{P \cos^2 \theta \cdot 2\pi R^2 \sin \theta \cdot d\theta}{R^2} \quad \text{de donde:}$$

$$I.12) \quad dE = P \cos^2 \theta \cdot 2\pi \sin \theta \cdot d\theta.$$

Por lo que el cálculo del campo en el centro de la esfera, debido a toda la superficie será:

$$I.13) \quad E = \int_0^{2\pi} 2\pi P \cos^2 \theta \sin \theta \cdot d\theta$$

Para resolver la integral anterior sea: $\mu = \cos \theta$
 $d\mu = -\sin \theta \cdot d\theta.$

$$I.14) \quad E = - \int_1^{-1} 2\pi P \mu^2 \cdot d\mu = -2\pi P \int_1^{-1} \mu^2 \cdot d\mu = - \frac{2\pi P \mu^3}{3} \Big|_1^{-1}$$
$$= \frac{4\pi}{3} P$$

De donde se obtiene finalmente:

$$I.15) \quad \bar{E}_s = \frac{4\pi}{3} \bar{P}$$

Sustituyendo I.8 y I.15) en la ec. I.1 se tiene:

$$I.16) \quad \bar{E}_i = \bar{E} + \frac{4\pi}{3} \bar{P} + \bar{E}'$$

Para la obtención del campo E' se procede de la siguiente manera:

Supóngase que los iones dentro de la esfera imaginaria tienen coordenadas (x_i, y_i, z_i) y un momento dipolar con componentes $\mu_{ix}, \mu_{iy}, \mu_{iz}$.

Considerando que el sistema coordenado tiene su origen en el centro de la esfera, la contribución de los dipolos anteriores al campo E será:

$$I.17) \quad E = \sum \left\{ \mu_{ix} \frac{3x_i^2 - r_i^2}{r_i^5} + \mu_{iy} \frac{3x_i y_i}{r_i^5} + \mu_{iz} \frac{3x_i z_i}{r_i^5} \right\}$$

Si suponemos una red cúbica simple en la que la dirección del campo coincide con alguna de las aristas del cubo, tendremos que $\mu_{iy} = \mu_{iz} = 0$ y μ_{ix} será igual para todos los iones.

Para todos los iones en una región esférica se cumple:

$$I.18) \quad \sum_i x_i^2 = \sum_i y_i^2 = \sum_i z_i^2 = \sum_i \frac{r_i^2}{3}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \text{I.19)} \quad E &= \sum_i \left(\mu_{ix} \frac{3x_i^2 - r_i^2}{r_i^5} \right) \\ &= \sum_i \left(\mu_{ix} \frac{3x_i^2}{r_i^5} - \mu_{ix} \frac{1}{r_i^3} \right) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$E = \sum_i \mu_{ix} \frac{3x_i^2}{r_i^5} - \sum_i \mu_{ix} \frac{1}{r_i^3} = \sum_i \mu_{ix} \frac{1}{r_i^3} - \sum_i \mu_{ix} \frac{1}{r_i^3} = 0$$

Lo que conduce a:

$$\text{I.20)} \quad E' = 0$$

Sustituyendo la ec. anterior en I.16) se obtiene que el campo incógnita E_1 está representado por:

$$\text{I.21)} \quad \bar{E}_1 = \bar{E} + \frac{4\pi}{3} \bar{P}$$

que es conocida como la fórmula de Lorentz.

APENDICE II.

Cálculo de las energías Van der Waals.

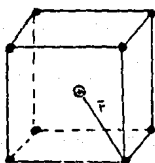
$$\text{II.1) } \phi(r) = -\frac{C_{++}}{r^6} - \frac{D_{+-}}{r^8}$$

La fórmula anterior proporciona la interacción dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo debida a las fuerzas de Van der Waals.

El subíndice de las constantes C y D nos indica que se calcularán las interacciones entre el ión de referencia (+) y sus vecinos (+) y (-)

PRIMEROS VECINOS (-)

De acuerdo con la figura son ocho iones (-) primeros vecinos.



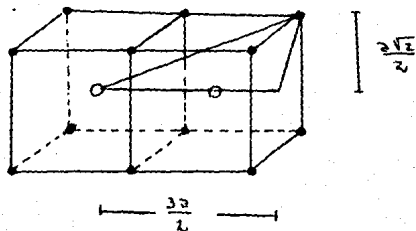
$$\vec{r} = \frac{r}{2} \hat{i} + \frac{r}{2} \hat{j} + \frac{r}{2} \hat{k}$$

$$|\vec{r}| = \frac{r\sqrt{3}}{2} = r_0$$

$$\phi(r) = -\frac{8 C_{+-}}{r_0^6} - \frac{8 D_{+-}}{r_0^8}$$

TERCEROS VECINOS (-)

En total son 24 iones negativos terceros vecinos.



$$\vec{r} = \frac{3a}{2} \hat{i} + \frac{2\sqrt{2}}{2} \hat{j}$$

$$|\vec{r}| = \left\{ \left(\frac{3a}{2} \right)^2 + \left(\frac{2\sqrt{2}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} = \frac{a\sqrt{11}}{2}$$

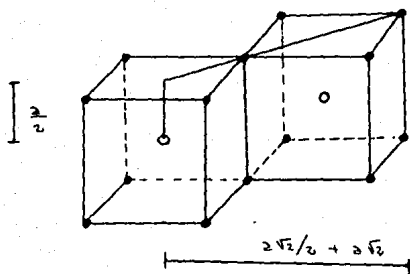
Substituyendo el valor de $a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}} r_0$

$$\phi(r) = - \frac{24 e_{-}}{\left(\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}} \right)^6 r_0^6} - \frac{24 D_{+}}{\left(\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}} \right)^6 r_0^6}$$

$$\phi(r) = - \frac{0.4868 e_{-}}{r_0^6} - \frac{0.1328 D_{+}}{r_0^6}$$

TERCEROS VECINOS (-)

En total 24 iones terceros vecinos negativos.



$$\vec{r} = \left(\frac{2\sqrt{2}}{2} + 2\sqrt{2} \right) \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j} = \frac{3\sqrt{2}}{2} \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j}$$

$$|\vec{r}| = \left\{ \left(\frac{3\sqrt{2}}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{18a^2}{4} + \frac{a^2}{4} \right\}^{1/2} = \frac{\sqrt{19}}{2} a$$

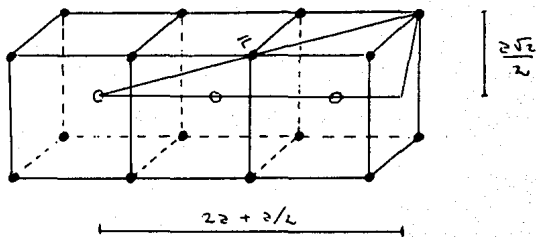
$$r = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{\sqrt{19}}{\sqrt{3}} r_0$$

$$\phi(r) = - \frac{24 Q_{+-}}{\left(\frac{\sqrt{19}}{\sqrt{3}} \right)^6 r_0^6} - \frac{24 D_{+-}}{\left(\frac{\sqrt{19}}{\sqrt{3}} \right)^8 r_0^8}$$

$$\phi(r) = - \frac{0.0944 Q_{+-}}{r_0^6} - \frac{0.0144 D_{+-}}{r_0^8}$$

QUINTOS VECINOS (-)

En total son 24 quintos vecinos negativos.



$$\vec{r} = \left\{ \left(2a + \frac{a}{2} \right) \hat{i} + \frac{a\sqrt{2}}{2} \hat{j} \right\} = \frac{5a}{2} \hat{i} + \frac{a\sqrt{2}}{2} \hat{j}$$

$$|\vec{r}| = \left\{ \left(\frac{5a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{2}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{27}{4} a^2 \right\}^{1/2} = \frac{\sqrt{27}}{2} a$$

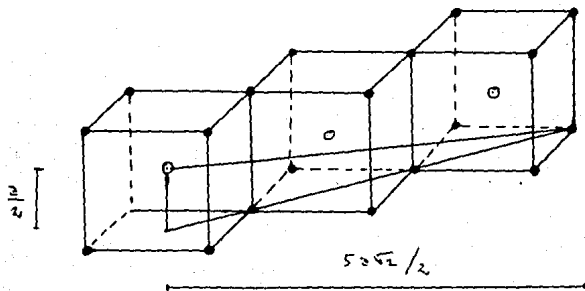
$$a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{\sqrt{27}}{\sqrt{3}} r_0$$

$$\phi(r) = - \frac{24 C_{+-}}{\left(\frac{\sqrt{27}}{\sqrt{3}} \right)^6 r_0^6} - \frac{24 D_{+-}}{\left(\frac{\sqrt{27}}{\sqrt{3}} \right)^8 r_0^8}$$

$$\phi(r) = - \frac{0.0324 C_{+-}}{r_0^6} - \frac{0.0036 D_{+-}}{r_0^8}$$

QUINTOS VECINOS (-)

En total son 24 quintos vecinos negativos.



$$\vec{r} = \frac{5\sqrt{2}}{2} \hat{i} + \frac{z}{2} \hat{j}$$

$$|\vec{r}| = \left\{ \left(\frac{5\sqrt{2}}{2} \right)^2 + \left(\frac{z}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{50z^2}{4} + \frac{z^2}{4} \right\}^{1/2} = \frac{\sqrt{51}}{2} z$$

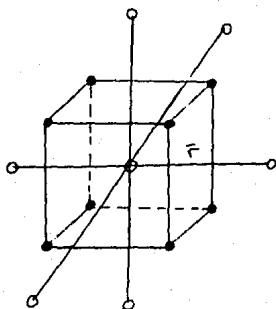
$$z = \frac{2r_0}{\sqrt{51}} \Rightarrow |\vec{r}| = \frac{\sqrt{51}}{\sqrt{3}} r_0$$

$$\phi(r) = - \frac{24 Q_{+-}}{\left(\frac{\sqrt{51}}{\sqrt{3}} \right)^6 r_0^6} - \frac{24 D_{+-}}{\left(\frac{\sqrt{51}}{\sqrt{3}} \right)^8 r_0^8}$$

$$\phi(r) = - \frac{0.0048 Q_{+-}}{r_0^6} - \frac{0.0002 D_{+-}}{r_0^8}$$

SEGUNDOS VECINOS (+)

Total seis iones positivos segundos vecinos.



$$F = 2 = \frac{2r_0}{\sqrt{3}}$$

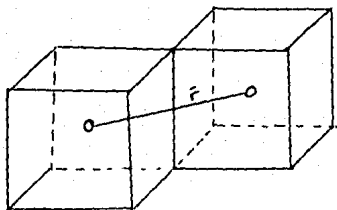
$$\phi(r) = -\frac{6 Q_{++}}{r^6} - \frac{6 D_{++}}{r^8}$$

$$\phi(r) = -\frac{6 Q_{++}}{\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^6 r^6} - \frac{6 D_{++}}{\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^8 r^8}$$

$$\phi(r) = -\frac{7.5312 Q_{++}}{r^6} - \frac{1.8484 D_{++}}{r^8}$$

SEGUNDOS VECINOS (+)

En total 8 segundos vecinos (+)



$$\bar{r} = \sqrt{2} a$$

$$|\bar{r}| = \left\{ (\sqrt{2} a)^2 \right\}^{1/2} = \sqrt{2} a$$

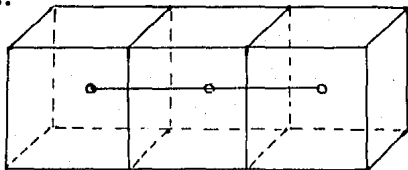
$$a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{2\sqrt{2} r_0}{\sqrt{3}}$$

$$\phi(r) = -\frac{8 C_{++}}{\left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^6 r_0^6} - \frac{8 D_{++}}{\left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^8 r_0^8}$$

$$\phi(r) = -\frac{0.4218 C_{++}}{r_0^6} - \frac{0.1582 D_{++}}{r_0^8}$$

CUARTOS VECINOS (+)

Total seis.



$$\bar{r} = 2a$$

$$|\bar{r}| = \{(2a)^2\}^{1/2} = 2a.$$

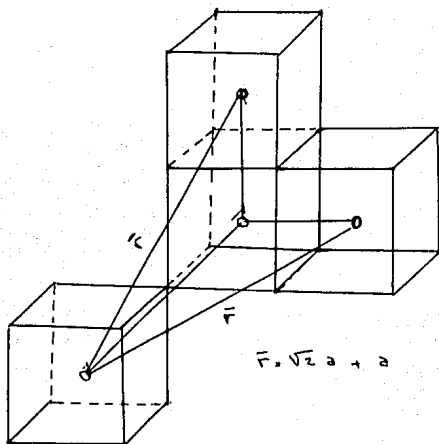
$$a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{4r_0}{\sqrt{3}}$$

$$\phi(r) = -\frac{6 C_{++}}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^6 r_0^6} - \frac{6 D_{++}}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^8 r_0^8}$$

$$\phi(r) = -\frac{0.0345 C_{++}}{r_0^6} - \frac{0.0079 D_{++}}{r_0^8}$$

CUARTOS VECINOS (+)

Total 16 iones positivos.



$$\vec{r} = \sqrt{2}a + a$$

$$|\vec{r}| = \left\{ 2a^2 + a^2 \right\}^{1/2} = (3a^2)^{1/2} = \sqrt{3}a$$

$$a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = 2r_0$$

$$\phi(r) = -\frac{16 Q_{++}}{(2r_0)^6} - \frac{16 D_{++}}{(2r_0)^8}$$

$$\phi(r) = -\frac{0.25 Q_{++}}{r_0^6} - \frac{0.0625 D_{++}}{r_0^8}$$

R E F E R E N C I A S .

- 1 BORN AND GOPPERT-MAYER. Z. Physik 1932, 75-1.
- 2 BORN M. AND HUANG K. 1954. Dynamical Theory of Crystal Lattices (London: Oxford University Press) pp 108-10.
- 3 BOSWARVA I.M. AND LIDIARD A.B. 1967 Phil.Mag.16,805-26.
- 4 BOSWARVA I.M. 1967 Phil. Mag. 16, 827-44 .
- 5 FRANKLIN A.D. AND SPARKS D.J. 1967, J.Res.natn. Bur. - Stand. A, 71, 1-2 .
- 6 HECKMAN . Z. Krystall, 1925, 61, 250.
- 7 HECKMAN . Z. Physik 1925, 33, 646.
- 8 IWASAKI AND WAKABAYASI. The 90th. Anniversary Bulletin of Chuo University (1975)
- 9 JONES AND INGHAM . Proc.Royal. Soc. A 1925,107,636.
- 10 LIDIARD A.B. 1968, Physical Chemistry, an Advances - Treatise Vol. 10 (New York: Academic Press pp 42-5)
- 11 MOTT N.F. AND LITTLETON M.H. 1938 Trans. Farad. Soc. - 34, 485-99 .
- 12 MURTHY C.S.N. AND MURTI Y.V.G.S. 1970a. J. Phys. C: - Solid State Phys. 3, L 22-4 .

- 13 MURTHY C.S.N. AND MURTI Y.V.G.S. 1970b J. Phys. Chem. Solids 31, 1485-90 .
- 14 MURTHY C.S.N. AND MURTI Y.V.G.S. 1971, J. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1108-16 .
- 15 RAO K.J. AND RAO C.N.R., 1968, Phys. State Solid 28, 157-69.
- 16 RUIZ MEJIA C. et al. 1980. J. Chem. Phys. 73(1) .
- 17 TOSI M.P. AND DOYAMA. M. 1966. Phys. Rev. 151,642-8.

B I B L I O G R A F I A .

DEKKER A.J. SOLID STATE PHYSICS.
THE MACMILLAN PRESS L.T.D. 1981.

REITZ J.R. AND. MILFORD F.J.
FOUNDATIONS OF ELECTROMAGNETIC THEORY.
ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY. 1967.