

00362  
4  
2 g.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



## Centro $F_d$ en LiCl, NaCl, KCl y RbCl

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS  
(FISICA)**

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

**DANIEL CARDENAS GARCIA**

Director de Tesis: Dr. Carlos Ruiz Mejía



## **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.

INDICE

INDICE

INTRODUCCION

I.1 MOTIVACION Y PROPOSITO DEL ESTUDIO.....	4
I.2 ANTECEDENTES.....	4
I.3 ORGANIZACION DEL TRABAJO.....	18

CAPITULO 1      CENTRO F

1.1 EL CENTRO F.....	21
1.2 LA RELACION DE MOLLWO-IVEY.....	26
1.3 EL MODELO DE DE BOER.....	27
1.4 DELIMITACION DEL ESTUDIO Y APROXIMACIONES TEORICAS.....	29
1.4.1 La aproximación de Born-Oppenheimer.....	30

CAPITULO 2      METODO DE GOURARY Y ADRIAN PARA EL CENTRO F

2.1 EL METODO DE GOURARY Y ADRIAN.....	34
2.2 FUNCIONES DE PRUEBA.....	37
2.3 EXPRESIONES PARA EL CALCULO DE LAS ENERGIAS.....	41
2.4 LA FUNCION DE PRUEBA GAUSSIANA.....	44
2.5 RESULTADOS.....	46

CAPITULO 3      METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO F

3.1 EL METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH.....	48
3.2 EL TEOREMA DEL PSEUDOPOTENCIAL.....	49
3.3 OBTENCION DEL PSEUDOPOTENCIAL OPTIMO.....	52
3.4 EL FACTOR $\alpha$ .....	58

3.5 RESULTADOS.....	58
---------------------	----

CAPITULO 4      CENTRO  $F_d$  EN CRISTALES DE KCl

4.1 EL CENTRO $F_d$ .....	61
4.2 EL METODO DE GYUNSBURG ET AL.....	62
4.3 RESULTADOS.....	67

CAPITULO 5      METODO DE GOURARY Y ADRIAN PARA EL CENTRO  $F_d$

5.1 EL METODO DE GOURARY Y ADRIAN PARA EL CENTRO $F_d$ .....	73
5.2 METODO SIN DESPLAZAMIENTO.....	73
5.3 METODO CON DESPLAZAMIENTO DE PRIMEROS VECINOS.....	78
5.4 RESULTADOS.....	82
5.4.1 Resultados sin Desplazamiento para la Configuración I...82	
5.4.2 Resultados con Desplazamiento para la Configuración I...85	
5.4.3 Resultados sin Desplazamiento para la Configuración II...87	
5.4.4 Resultados con Desplazamiento para la Configuración II...89	

CAPITULO 6      METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO  $F_d$

6.1 EL METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO $F_d$ ....	91
6.2 MODIFICACION DEL PSEUDOPOTENCIAL DE BARTRAM.....	91
6.3 RESULTADOS.....	93
6.3.1 Resultados sin Desplazamiento para la Configuración I...94	
6.3.2 Resultados con Desplazamiento para la Configuración I...96	
6.3.3 Resultados sin Desplazamiento para la Configuración II..101	
6.3.4 Resultados con Desplazamiento para la Configuración II..103	

INDICE

<u>CAPITULO 7</u>	<u>DISCUSION Y CONCLUSIONES</u>	
7.1	DISCUSION.....	108
7.2	RESULTADOS PARA $Mg^{++}$ .....	108
7.3	RESULTADOS PARA $Ca^{++}$ .....	114
7.4	RESULTADOS PARA $LiCl$ .....	120
7.5	CONCLUSIONES.....	123
<u>APENDICE 1</u>	<u>UNIDADES ATOMICAS</u> .....	127
<u>APENDICE 2</u>	<u>CONFINAMIENTO DEL ELECTRON EN LA VACANCIA</u> .....	129
<u>REFERENCIAS</u> .....		132

## INTRODUCCION

I.1 MOTIVACION Y PROPOSITO DEL ESTUDIO

Recientemente se ha efectuado mucha investigación en materiales de estado sólido que presentan absorción y emisión de luz en la parte visible del espectro electromagnético, así como en las regiones cercanas: ultravioleta e infrarrojo [1]. Esto se ha debido al enorme interés que han despertado materiales como  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ , GaAs, NaCl (Eu:Mn), KCl(Tl) en sus aplicaciones en guías de onda, láseres, sensores, memorias ópticas, etc [2].

Entre los materiales más investigados se encuentran los cristales iónicos. En estos cristales aparecen defectos, que los hacen interesantes, tales como los centros de color (como el centro F) y los complejos formados por una impureza divalente y una vacancia compensatoria. Un defecto menos estudiado que los anteriores es el centro  $F_d$ . El centro  $F_d$  está formado por un centro F excitado por un complejo impureza divalente - vacancia localizado a distancias mayores que la constante de la red cristalina. El propósito de este trabajo es el cálculo de las energías del centro de color  $F_d$  de tal forma que se consideren las peculiaridades individuales de la impureza divalente que forma parte del complejo.

I.2 ANTECEDENTES

Los cristales iónicos están formados por iones positivos (cationes) y negativos (aniones). Considérese la formación de la

## INTRODUCCION

sal NaCl a partir de un átomo de Na y un átomo de Cl que inicialmente se encuentran muy separados. Para extraer el electrón 3s más externo del Na y formar el ion  $\text{Na}^+$  se requiere una energía de ionización de 0.1874 hartrees (1 hartree equivale a 27.212 eV; para las unidades empleadas ver APENDICE 1). Si dicho electrón se agrega al átomo de Cl, este átomo completará su capa 3p para formar el ion  $\text{Cl}^-$ . Y su energía se reducirá en 0.1396 hartrees (es decir, el ion con capa cerrada es más estable que el átomo neutral). Por lo tanto, con una energía de 0.0478 hartrees (0.1874 - 0.1396) se forman dos iones separados  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ . Estos iones interactúan coulombianamente, y la energía de atracción es mayor que 0.0478 hartrees. Como la energía potencial coulombiana entre los iones es negativa, inicialmente la energía potencial del sistema combinado decrece a medida que la distancia entre los iones se reduce. Cuando los iones se encuentran cada vez más próximos entre sí sus distribuciones electrónicas empiezan a traslaparse. Esto tiene dos efectos que aumentan la energía potencial:

- (a) los núcleos ya no se encuentran tan bien apantallados por sus capas electrónicas y empiezan a repelerse entre sí;
- (b) cuando se llega a una separación internuclear pequeña, los iones forman un solo sistema efectivo en el que se aplica el principio de exclusión de Pauli. Por lo que algunos electrones deberán ocupar estados de energía más altos que los que ocupaban antes. Así, se evita violar dicho principio de Pauli.

Por lo tanto, existe una separación que corresponde a la

mínima energía potencial (que corresponde a  $-0.1801$  hartrees). Comparando con los dos átomos neutrales Na y Cl, la sal NaCl tiene una menor energía de  $-0.1323$  ( $0.0478 - 0.1801$ ), de modo que energéticamente se favorece un estado ligado. Entonces, la sal NaCl se puede considerar como formada por iones  $\text{Na}^+$  (con una configuración electrónica  $1s^2, 2s^2, 2p^6$ ) y  $\text{Cl}^-$  (con configuración  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ ) [3,4].

Cristales iónicos típicos son los halogenuros alcalinos. La mayoría de éstos cristaliza con la estructura del NaCl (cúbica centrada en las caras, Fig. I.1) [5].

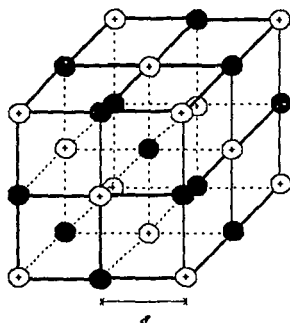
La únicas excepciones son CsCl, CsBr y CsI que cristalizan con la estructura cúbica simple del CsCl (a altas temperaturas CsCl toma la estructura NaCl).

Debido al corto alcance de las fuerzas repulsivas y a su rápido aumento al acercarse los iones entre sí, es posible imaginar a los iones como esferas con un radio iónico bien definido. Así, la distancia entre anión y catión será simplemente la suma de los radios iónicos respectivos.

Entonces, en principio, dados los valores experimentales de las constantes de la red de todos los halogenuros alcalinos con estructura NaCl, se pueden determinar los radios de todos los iones alcalinos y halógenos que forman parte de dichos halogenuros alcalinos. Sólo se necesitaría escoger el radio de un ion para determinar el de los demás. Por ejemplo, de acuerdo con Pauling [3], el radio del ion de Iodo es  $4.08$  bohrs, y las constantes de la red de LiI, NaI, KI y RbI son  $5.68$ ,  $6.11$ ,  $6.69$  y  $6.95$  bohrs



Fig. I.1  
 Cristal con Estructura NaCl



$a$  = mínima distancia interiónica

○ = catión

● = anión

## INTRODUCCION

respectivamente. Así, deduciríamos que los radios del Li, Na, K y Rb son: 1.60, 2.03, 2.61 y 2.87 bohrs respectivamente. A partir del radio del Li, y las constantes de la red de los halogenuros de Litio obtenemos los radios del F, Br, etc. Dichos radios deberían coincidir con los deducidos a partir del radio del Na y las constantes de la red de los halogenuros de Sodio. En la práctica no se satisface esto exactamente ya que los iones no son en realidad esferas indeformables y la suma de los radios de un anión y un catión no es idéntica al valor de la mínima distancia interiónica. Entonces, el concepto de radio iónico sólo tiene una validez aproximada. En la Tabla I.1 aparecen los radios iónicos de los metales alcalinos. En la Tabla I.2 aparecen los radios iónicos de los halógenos.

Tabla I.1

### Radios Iónicos de Metales Alcalinos en bohrs

Catión	Pauling [3]	Goldschmidt [6]
Li <sup>+</sup>	1.13	1.47
Na <sup>+</sup>	1.80	1.85
K <sup>+</sup>	2.51	2.51
Rb <sup>+</sup>	2.80	2.82

Tabla I.2

## Radios Iónicos de Halógenos en bohrs

Anión	Pauling [3]	Goldschmidt [6]
$F^-$	2.57	2.51
$Cl^-$	3.42	3.42
$Br^-$	3.68	3.70
$I^-$	4.08	4.16

La Tabla I.3 muestra las constantes de la red (mínima distancia interiónica) de los halogenuros alcalinos.

En un cristal halogenuro alcalino perfecto, todos los iones ocupan sus lugares respectivos en la red. Sin embargo, los cristales perfectos no existen, y aun un cristal crecido muy cuidadosamente tiene una cierta cantidad de defectos.

Los halogenuros alcalinos son dieléctricos, con una brecha de energía de la banda de valencia a la de conducción del orden de 0.3675 hartrees, que equivale a una longitud de onda de 0.124  $\mu m$  [7]. Así, su espectro óptico, que corresponde a la transición de un electrón desde la banda de valencia hacia la de conducción, está en el ultravioleta.

Tabla I.3

Constantes de Halogenuros Alcalinos en bohrs [3]


sal	a	$r_+ + r_-$
LiF	3.80	3.70
NaF	4.39	4.37
KF	5.05	5.08
RbF	5.32	5.37
LiCl	4.86	4.55
NaCl	5.33	5.22
KCl	5.95	5.94
RbCl	6.23	6.22
LiBr	5.20	4.82
NaBr	5.65	5.48
KBr	6.52	6.20
RbBr	6.48	6.48
LiI	5.68	5.22
NaI	6.11	5.88
KI	6.69	6.60
RbI	6.95	6.88

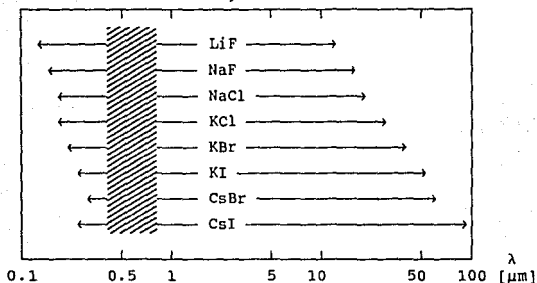
a es la distancia entre iones,  $r_+ + r_-$  es la suma de radios iónicos.

Por lo anterior, los cristales halogenuros alcalinos son transparentes en toda la región visible del espectro electromagnético (Fig. I.2).

Fig. I.2

## Regiones de Transmisión [8]

Las longitudes de onda de corte son aquellas en las que una muestra de 2 mm de grueso tiene una transmisión del 10%.  luz visible.

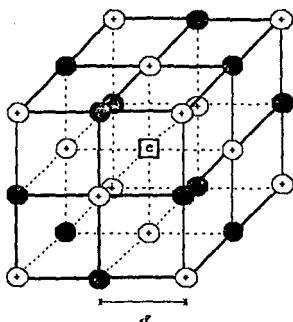


Estos cristales se pueden colorear debido a defectos en su red cristalina. Un centro de color es un defecto de la red que absorbe parte de la luz visible, por lo que el cristal toma el color correspondiente [9].

El centro de color más simple es el denominado centro F (en alemán, Farbzentrum; Farbe significa color). El centro F ha sido identificado por estudio de resonancia del espín del electrón como un electrón ligado a una vacancia de ion negativo [10,11]. Esto es, uno de los aniones del cristal no se encuentra en su posición, dando lugar a una vacancia, y el electrón de valencia de uno de los cationes es atrapado por dicha vacancia (Fig. I.3). Se puede considerar al electrón como atrapado por un pozo de potencial. Un aspecto muy práctico de los centros F es que los cristales que los

Fig. 1.3

Centro F



**c** = vacancia con electrón atrapado

○ = catión

● = anión

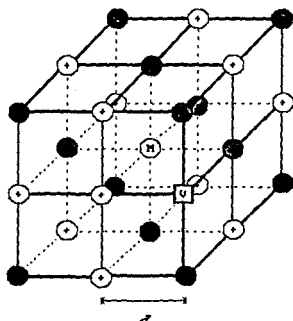
contienen pueden usarse para generar el perfil tridimensional de propagación de un haz láser ultravioleta [12]. Esto es posible debido a que en las regiones de mayor intensidad del haz, el cristal se verá más coloreado (más centros F), por lo que se tendrá un mapeo de la distribución de intensidad del haz. El cristal se puede colocar directamente en el camino del haz en el lugar de trabajo debido a que la atenuación o distorsión que causa es despreciable. El perfil tridimensional de propagación se mantendrá en el cristal hasta que se borre intensionalmente. Se puede borrar exponiéndolo a luz visible brillante (como la luz del Sol) o calentando el cristal. Una vez que el cristal carece de color se puede utilizar nuevamente las veces que se quiera siempre y cuando no se le haya causado un daño permanente [13].

Usando láseres pulsados (pulsos de  $10^{-15}$  segundos), estos cristales se pueden utilizar como switches ópticos extremadamente rápidos. Un haz láser ultravioleta puede usarse para producir el color y un haz láser visible para borrarlo. Así que se puede pensar en memorias ópticas cuya densidad de memoria estaría limitada por el diámetro del haz láser [13].

El estudio de centro F se ha efectuado por diversos métodos entre los que se incluyen los de Gourary y Adrian [14], y Bartram et al. [15].

Otro problema de interés ha sido el cálculo de la energía de complejos formados por una impureza divalente (M) y una vacancia de ion positivo (V) (Fig. I.4).

Fig. I.4  
Complejo Impureza - Vacancia



$r$  = mínima distancia interiónica

⊙ = impureza divalente

□ = vacancia



## INTRODUCCION

Recientemente se hicieron los cálculos de las energías de polarización de un complejo en cristales halogenuros alcalinos [16,17] y también el cálculo de energías de centros F y  $F_A$  [18,19].

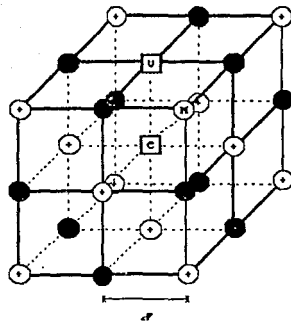
Cuando en la cercanía de un centro F se encuentra un complejo impureza divalente-vacancia, se tienen los centros Z [20] (si el complejo se encuentra en posición de primeros vecinos de la vacancia con el electrón; Fig. I.5) y los centros  $F_d$  [21] (si el complejo está a mayor distancia; Fig. I.6).

El propósito de este trabajo es doble: Por una parte se efectúa el cálculo de las energías del centro  $F_d$  con los métodos de Gourary y Adrian [14] y Bartram et al. [15], mientras que por otra parte, al desarrollar con cierto detalle las expresiones se espera que el trabajo sirva como introducción a este tipo de cálculos.

Para efectuar los cálculos, se desarrollaron los programas en lenguaje FORTRAN (Microsoft® FORTRAN 4.1). Los programas se ejecutaron en una PC-AT Hewlett Packard Vectra QS/16 con coprocesador matemático. Los resultados fueron verificados por el Fis. Edgar Raymundo López Téllez en programas escritos en QUICKBASIC.

Fig. 1.5

Centro Z

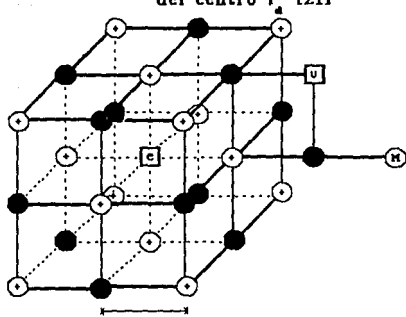


**C** = vacancia con electr3n atrapado

**N** = impureza divalente

**U** = vacancia

Fig. 1.6 Una de las posibles configuraciones del centro F (211)



$\square e$  = vacancia con electrón atrapado

$\odot M$  = impureza divalente

$\square u$  = vacancia

### I.3 ORGANIZACION DEL TRABAJO

Este trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se describe el centro F. Se da la relación de Mollwo - Ivey entre la energía de absorción del centro F y la constante de la red.

En el capítulo 2 se describe el método de Gourary y Adrian para el cálculo de la energía de absorción del centro F. Se escriben explícitamente cuatro tipos de funciones de prueba para calcular las energías de los estados base y excitado entre los que ocurre la transición óptica. Se dan los resultados de los cálculos teóricos.

En el capítulo 3 se describe el método de Bartram, Stoneham y Gash para el cálculo de la energía de absorción del centro F. Se dan los resultados teóricos, para los cuatro tipos de funciones de prueba, de las energías de los estados base y excitado entre los que ocurre la transición óptica.

En el capítulo 4 se describe la aproximación perturbativa para el cálculo del corrimiento de la energía de absorción del centro  $F_d$  respecto del centro F en cristales KCl. Se señalan las dos posibles configuraciones que indican las posiciones relativas

## INTRODUCCION

de los defectos que forman los centros  $F_d$ .

En el capítulo 5 se aplica el método de Gourary y Adrian modificado para atacar el problema del centro  $F_d$ . Se utilizan dos aproximaciones:

- (1) sin desplazamiento de los primeros vecinos del complejo
- (2) con desplazamiento de los primeros vecinos del complejo

Se dan las expresiones explícitas de las modificaciones para el centro  $F_d$ . Aunque sólo se dan las expresiones explícitas de las energías de los estados base y excitado utilizando las funciones tipo I para las dos posibles configuraciones del centro  $F_d$ , se proporcionan los resultados teóricos para los cuatro tipos de funciones de onda.

En el capítulo 6 se aplica el método de Bartram, Stoneham y Gash para el cálculo de las energías del centro  $F_d$  utilizando los cuatro tipos de funciones de onda. De nueva cuenta se utilizan dos aproximaciones:

- (1) sin desplazamiento de los primeros vecinos del complejo
- (2) con desplazamiento de los primeros vecinos del complejo

Se dan los resultados para  $Mg^{++}$  y las dos posibles configuraciones.

En el capítulo 7 de discusión y conclusiones se comparan los resultados obtenidos en los capítulos anteriores. Se dan los resultados para  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$  y las dos posibles configuraciones

## INTRODUCCION

utilizando la función de prueba IV. Además se dan los resultados para los valores 0.53 y 1 del parámetro  $\alpha$ . Por otra parte, se observa que los niveles de energía del centro  $F_d$  son muy parecidos a los niveles de energía, obtenidos experimentalmente, del centro Z para el caso de la impureza  $Ca^{++}$ .

En el apéndice 1 se definen las unidades atómicas, también denominadas unidades Hartree.

Finalmente, en el apéndice 2 se hace un cálculo aproximado del grado de confinamiento del electrón del centro F en la vacancia.

## CAPITULO 1

## CENTRO F

1.1 EL CENTRO F

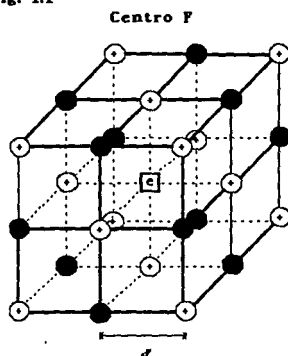
Es bien sabido que muchas propiedades de los cristales iónicos son determinadas por imperfecciones [15].

Cuando a los cristales de halogenuros alcalinos se les bombardea con rayos X, con electrones o bien con otras partículas, en sus espectros aparecen nuevas bandas de absorción. Algunas de estas bandas se deben a electrones o agujeros atrapados en imperfecciones del cristal. Entre estas bandas se encuentran las originadas por los centros de color que consisten de uno o varios electrones, que algunos autores denominan electrones ópticos, atrapados en vacancias dejadas por iones negativos. El centro de color más estudiado es el centro F.

El centro F consiste en un electrón localizado en la vacancia dejada por un ion halógeno en un cristal halogenuro alcalino [9] (Fig. 1.1).

Se pueden producir estos centros calentando el cristal en la presencia de un vapor de metal alcalino (con lo que se ocasiona un exceso del componente metálico), o bien, como ya se ha mencionado, por irradiación con rayos X. El electrón se mantiene en la vecindad de la vacancia debido a las fuerzas electrostáticas del resto del cristal (la vacancia dejada por un ion negativo en una red periódica perfecta actúa como si fuera una carga positiva

Fig. 1.1



**c** = vacancia con electrón atrapado

○ = catión

● = anión



aislada; atrae y amarra al electrón). Se puede describir como un electrón de valencia sin núcleo y, en general, tendrá un espectro de niveles de energía.

En este centro se produce absorción óptica debido a la transición del electrón desde el estado base hasta el estado excitado. Hay una banda de absorción característica de cada halogenuro alcalino para el centro F. Frecuentemente, esta banda cae en la parte visible del espectro, de tal forma que el cristal aparece coloreado. Una vez que está en el estado excitado, el centro F puede regresar al estado base emitiendo luz o por medio de una transición no-radiativa. En la Tabla 1.1 aparecen los valores experimentales de las energías de absorción de centros F en doce halogenuros alcalinos.

La cantidad más calculada respecto al centro F es la diferencia entre la energía del estado base y el estado excitado:  $E_o(a) - E_b(a)$ , donde  $a$  es la distancia interiónica del cristal.

Se supone que esta cantidad ( $E_o(a) - E_b(a)$ ) es igual a la energía de absorción  $\Delta E$  y se ignoran las pequeñas variaciones de  $\Delta E$  con la temperatura. Si se denota  $\lambda_m$  a la longitud de onda que corresponde al máximo de absorción, entonces la ecuación de conversión que nos da la energía de absorción (en hartrees) a partir de la longitud de onda del máximo de absorción (en nm) es,

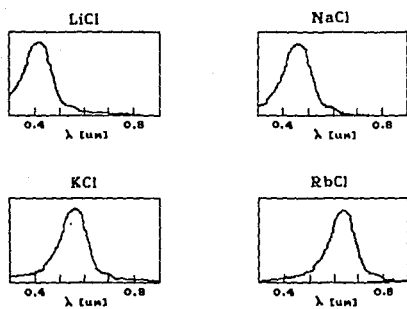
$$\Delta E \text{ (en hartrees)} = \frac{h c}{1.602 \lambda_m \times 10^{-12}} = \frac{45.59}{\lambda_m \text{ (en nm)}} \quad (1.1)$$

En la Fig. 1.2 aparecen las bandas de absorción de centros F en LiCl, NaCl, KCl y RbCl.

Tabla 1.1  
Valores Experimentales de las Energías de Absorción  
de Centros F [10]

Cristal	Energía (hartrees)	Longitud de Onda ( $\mu\text{m}$ )
LiCl	0.114	0.40
NaCl	0.099	0.46
KCl	0.081	0.56
RbCl	0.074	0.62
CsCl	0.074	0.62
LiBr	0.099	0.46
NaBr	0.085	0.54
KBr	0.074	0.62
RbBr	0.066	0.69
LiF	0.184	0.25
NaF	0.132	0.35
KF	0.099	0.46

**Fig. 1.2**  
**Bandas de Absorción de Centros F**



1.2 LA RELACION DE MOLLWO - IVEY

Mollwo (1931) fue el primero en reportar una relación entre  $\Delta E$  y un parámetro del cristal: el cuadrado de la distancia interiónica  $a$  (en nm) [10]:

$$\Delta E \text{ (en hartrees)} = (0.76) a^{-2} \text{ (para estructura NaCl)} \quad (1.2)$$

Posteriormente, Ivey obtuvo una ecuación ligeramente mejor [10]:

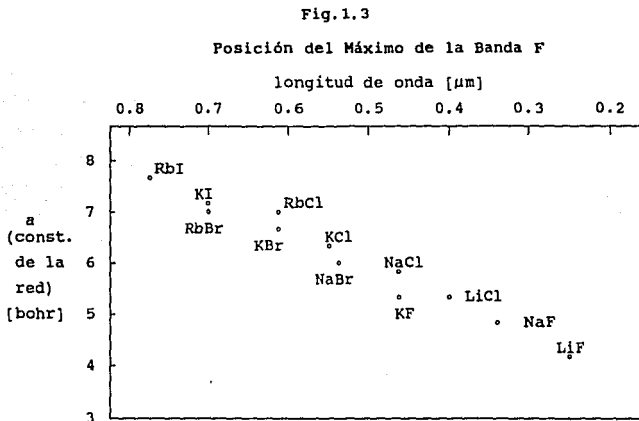
$$\Delta E \text{ (en hartrees)} = (0.65) a^{-1.84} \text{ (para estructura NaCl)} \quad (1.3)$$

De hecho, a partir de datos experimentales se ha establecido que para algunos centros en halogenuros alcalinos la posición del máximo de la banda de absorción del centro (definido por el valor de la transición de energía) y la constante de la red  $a$  están conectadas con una buena aproximación por la relación de Mollwo-Ivey:

$$\Delta E a^n = c \quad (1.4)$$

donde  $n$  y  $c$  son constantes para un tipo dado de centro de color. Evidentemente, la existencia de dicha relación indica que la transición de energía del centro depende débilmente de la naturaleza de los iones del cristal, es decir, en esta aproximación, sólo depende de la constante de la red y no de polarizabilidad, traslape, intercambio, desplazamiento, etc. Por

lo tanto, al menos para estos centros, resulta admisible usar el modelo de red rígida de iones puntuales, el cuál toma en consideración las cargas y las posiciones de los iones en el cristal solamente. La Fig. 1.3 muestra la posición del máximo de la banda F.



### 1.3 EL MODELO DE DE BOER

Por medio de la resonancia del espín del electrón, se ha verificado que el centro F es un electrón atrapado en la vacancia de un ion negativo [10]. Esto está de acuerdo con el modelo sugerido por de Boer. En el caso de coloración aditiva, un cristal halogenuro alcalino se calienta en presencia de vapor del metal alcalino. Los átomos del metal se ionizan dando lugar a iones alcalinos y electrones. Una cantidad de iones alcalinos y

electrones se introducen en el cristal, manteniéndose la neutralidad del cristal. Los iones alcalinos se incorporan en la red cristalina y se crea un número correspondiente de vacancias de iones halógenos. Los electrones viajan por el cristal y son atrapados por las vacancias.

El modelo de de Boer es consistente con los siguientes hechos experimentales [10]:

a. La banda F de absorción óptica es característica del cristal y no del metal alcalino que se usó como vapor. Por ejemplo, la banda F en KCl es casi la misma independientemente de que el cristal se caliente en presencia de vapor de K o de Na.

b. Los cristales coloreados tienen un exceso de iones alcalinos ( $10^{16}$  a  $10^{19}$  por  $\text{cm}^3$ ) respecto del número de iones halógenos. La absorción espectral corresponde cuantitativamente a la esperada por la cantidad conocida de exceso de átomos alcalinos. De hecho, la altura del máximo de la banda de absorción a una temperatura dada es proporcional al número de centros F por unidad de volumen. A partir de la teoría de dispersión, Smakula derivó la siguiente fórmula para el número de centros F,  $n_f$ , por unidad de volumen [28,29]:

$$f n_f = 1.31 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_{\text{max}} H$$

donde  $f$  es la constante del oscilador,  $n$  es el índice de refracción,  $K_{\text{max}}$  es el coeficiente de absorción del máximo (en  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $H$  es la anchura media de la banda F (en eV).

c. Los cristales coloreados son menos densos que los incoloros, por lo que está de acuerdo con la formación de

vacancias que exige el modelo. De hecho, la densidad del cristal coloreado disminuye proporcionalmente con la cantidad en exceso de iones alcalinos, por lo que dichos iones no están ocupando lugares intersticiales.

Como se ha señalado, cuando se producen centros F por adición, por ejemplo en un cristal de KCl en presencia de vapor de Na o K, se obtiene la misma banda F independientemente del metal añadido. Por otra parte, se produce la misma banda F cuando el cristal es irradiado con radiación ultravioleta, rayos X y otros tipos de radiación capaces de producir centros F.

#### 1.4 DELIMITACION DEL ESTUDIO Y APROXIMACIONES TEORICAS

El estudio se limitará a centros de color en los halogenuros alcalinos LiCl, NaCl, KCl y RbCl (los cálculos para los demás halogenuros con estructura NaCl son completamente análogos). Los espectros de estos centros se deben a las transiciones entre los estados base y excitado del electrón óptico acopladas con las vibraciones de la red. La investigación teórica de estos centros está basada en la aproximación de Born-Oppenheimer (o aproximación adiabática) [11], la cual implica la separación de los movimientos nucleares y electrónicos. Se supone que la función de onda de todo el cristal se puede factorizar en una función de onda nuclear para un estado electrónico dado y una función de onda electrónica que contiene a las coordenadas nucleares únicamente como parámetros. Se presta entonces toda la atención a la función de onda

electrónica y se supone que las coordenadas nucleares están fijas en un cierto valor que corresponde a su valor promedio en el estado base electrónico. Esto significa que se utiliza la forma clásica del principio de Franck-Condon [11]: cuando un electrón es excitado ópticamente, los núcleos de los iones pueden considerarse en reposo durante el proceso de excitación, es decir, un proceso de excitación óptica tiene una duración mucho menor que la del periodo asociado con las vibraciones de la red. En 1960, Gourary y Adrian [14] publicaron una revisión de los resultados obtenidos en la determinación de las funciones de onda electrónicas aproximadas de algunos centros de color. Desde entonces, se ha efectuado una gran cantidad de trabajo en este campo, se han desarrollado nuevos métodos de cálculo de la estructura electrónica, y se han hecho cálculos para muchos centros de color particulares.

#### 1.4.1 LA APROXIMACION DE BORN - OPPENHEIMER

El problema se formula de la siguiente manera:

Se considera un cristal iónico con un centro de color, y se supone que la concentración de imperfecciones en el cristal es tan pequeña que la interacción entre éstas es despreciable. Entonces, en el sistema bajo consideración se puede tratar al centro de color de una manera individual en el cristal.

De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda se escribe en la forma

$$\psi(\vec{x}, \vec{R}) = \Psi(\vec{x} | \vec{R}) \chi(\vec{R}) \quad (1.5)$$



donde  $\bar{x}$  es el conjunto de coordenadas, incluido el espín, de los electrones del sistema, y  $\bar{R}$  es el conjunto de coordenadas espaciales de los núcleos. Las funciones de onda electrónicas  $\Psi(\bar{x}|\bar{R})$  sólo dependen paraméricamente de  $\bar{R}$ , y cuando se determinan éstas, las posiciones de los núcleos se consideran fijas.

Si se sustituye la ec. (1.5) en la ecuación de Schrödinger, se obtiene en unidades atómicas,

$$\hat{H} \phi = \left[ - \sum_{\beta} \frac{1}{2M_{\beta}} \Delta_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + U(\bar{x}, \bar{R}) \right] \phi = E \phi \quad (1.6)$$

La suma  $\sum_i$  es sobre todos los electrones del sistema, y la suma  $\sum_{\beta}$  es sobre todos los núcleos.  $M_{\beta}$  es la masa del  $\beta$ -ésimo núcleo,  $U(\bar{x}, \bar{R})$  es la energía potencial del sistema.  $E$  es la energía del estado en consideración.

Con el propósito de separar la ecuación, se definen coordenadas relativas  $\bar{x}_i$  y  $\bar{R}_\alpha$ , tales que  $\bar{x}_i = \bar{x} - \bar{X}_i$ , y  $\bar{R}_\alpha = \bar{R} - \bar{R}_\alpha$ , con lo que se obtiene

$$\hat{H} \phi = \left[ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + U(\bar{x}, \bar{R}) \right] \phi = E \phi \quad (1.7)$$

$$\hat{H} \Psi \chi = \left[ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + U(\bar{x}, \bar{R}) \right] \Psi \chi = E \Psi \chi \quad (1.8)$$

$$\hat{H} \Psi \chi = - \Psi \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \chi - \chi \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \Psi + U(\bar{x}, \bar{R}) \Psi \chi = E \Psi \chi \quad (1.9)$$

Se toma

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e \quad (1.10)$$

donde  $\hat{H}_n$  es el operador de energía de los núcleos,  $\hat{H}_e$  es el operador de energía de los electrones y tiene el valor propio  $W(\bar{R})$  (el potencial adiabático).

Y se obtiene,

$$\hat{H}_e \Psi = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \Psi + U(\bar{X}, \bar{R}) \Psi = W(\bar{R}) \Psi, \quad (1.11)$$

$$\hat{H}_n \chi = -\frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \Delta_\alpha \chi + W(\bar{R}) \chi = E \chi. \quad (1.12)$$

La mayoría de las propiedades mecánicas, termodinámicas y ópticas del cristal están determinadas por la solución de la ec. (1.11). Si se conoce el potencial adiabático para cada estado electrónico, es posible determinar la configuración de equilibrio de los núcleos para cada estado con un mínimo de condiciones. Si se supone que las vibraciones de los iones son pequeñas, se puede adoptar la aproximación armónica en la ec. (1.12), introducir coordenadas normales y determinar  $\chi(\bar{R})$  como producto de funciones de onda de osciladores armónicos. Entonces, se obtienen las funciones de onda  $\Psi(\bar{X}, \bar{R})$  del sistema y consecuentemente se pueden calcular las cantidades de interés.

Aquí se enfocará la atención únicamente a la ec. (1.11). Aún así se mantiene la difícil tarea de calcular la función de onda

electrónica del cristal imperfecto.

El modelo más preciso y elaborado para tratar el proceso de absorción es el de Öpik y Wood [22]. Estos autores utilizan la aproximación de Hartree-Fock [23]. Dividen el cristal en dos regiones, una interna donde la estructura atómica se toma en cuenta de una forma explícita hasta los terceros vecinos y una externa donde se utiliza el formalismo de la masa efectiva. Incluyen efectos de polarización y distorsión. Sus resultados numéricos concuerdan bastante bien con los valores experimentales. Sin embargo, su método es demasiado laborioso y solamente efectuaron cálculos para cuatro halogenuros alcalinos. El método de Bartram et al. [15] es más simple y puede aplicarse más fácilmente. Está basado en el modelo de red de iones puntuales desarrollado por Gourary y Adrian [14] e incluye un término de corrección del tamaño del ion.

## CAPITULO 2

## METODO DE GOURARY Y ADRIAN PARA EL CENTRO F

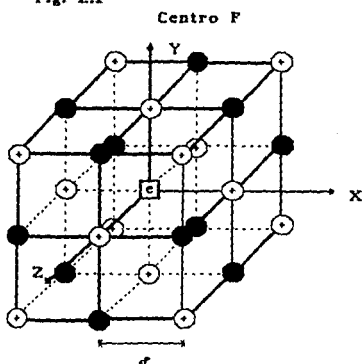
2.1 EL METODO DE GOURARY Y ADRIAN

En el modelo de Gourary y Adrian [14] se considera a los iones que forman el cristal como si fuesen cargas puntuales, de tal forma que se construye una ecuación de Hartree-Fock para el orbital del centro F sin tomar en cuenta los efectos del tamaño de los iones, ni los efectos de intercambio y traslape. Además, otra consideración importante dentro de este método es la suposición de que los iones se encuentran en las mismas posiciones que ocuparían en una red perfecta a  $T = 0$ .

Se justifica hasta cierto punto ignorar los efectos de tamaño de ion y de interacción entre el electrón atrapado por la vacancia y los iones de capa cerrada si se toma en cuenta que el potencial será esencialmente correcto dentro de la vacancia. Esto se debe a que la mayor parte de la distribución de la carga del electrón atrapado está dentro de dicha vacancia (ver APENDICE 2) [11]. Sin embargo, es improbable que la concentración de la carga del electrón dentro de la vacancia sea lo suficientemente completa como para que los efectos de intercambio y tamaño de ion sean totalmente despreciables.

Para el estudio se considera un cristal halogenuro alcalino perfecto, con la salvedad de que contiene un centro F (Fig. 2.1). Entonces, este cristal está constituido por  $N$  núcleos,  $n-1$

Fig. 2.1



**e** = vacancia con electrón atrapado

⊕ = catión

● = anión

electrones en capa cerrada (ya sea de un ion positivo o negativo) y un electrón extra (el del centro F).

Para facilitar los cálculos, se supone que el centro F se encuentra en el origen de un sistema coordenado. Debido al campo de los iones puntuales del cristal, la energía potencial del electrón extra (de coordenadas  $\vec{r} = (x, y, z)$ ) es de la forma:

$$V_L(\vec{r}) = \sum_{x_1, y_1, z_1 = -\infty}^{\infty} \left\{ -1 \right\}^{x_1 + y_1 + z_1} \left\{ (x - ax_1)^2 + (y - ay_1)^2 + (z - az_1)^2 \right\}^{-1/2} \quad (2.1)$$

$(ax_1, ay_1, az_1)$  son las coordenadas del iésimo ion, la prima en la suma indica que el punto  $(0, 0, 0)$  se omite y  $a$  es la mínima distancia entre iones de la red. Además se supone que los iones no se polarizan [11].

Para determinar el orbital  $\psi_F(\vec{r})$  del centro F, se minimiza la funcional

$$E_F^{SH} = \int \left\{ \psi_F^*(\vec{r}) \left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_L(\vec{r}) \right] \psi_F(\vec{r}) \right\} d\tau / \int |\psi_F(\vec{r})|^2 d\tau \quad (2.2)$$

donde  $E_F^{SH}$  denota la energía base del centro F, calculada con una aproximación simplificada de Hartree en la cual  $V_L$  es la energía potencial del electrón atrapado (electrón extra) en el campo de la red de iones puntuales.

Para poder efectuar los cálculos, se hace una expansión en términos de armónicos cúbicos de la energía potencial  $V_L$  alrededor del centro de la vacancia. Los armónicos cúbicos son combinaciones

lineales de armónicos esféricos y pertenecen a representaciones irreducibles de la teoría del grupo cúbico [15]. La expansión de la energía potencial  $V_L$  queda de la siguiente manera:

$$V_L(\vec{r}) = V_{\infty}(r)Q(\Gamma_1^e, 0, 0 | \theta, \phi) + V_{40}(r)Q(\Gamma_1^e, 4, 0 | \theta, \phi) \\ + V_{60}(r)Q(\Gamma_1^e, 6, 0 | \theta, \phi) + V_{80}(r)Q(\Gamma_1^e, 8, 0 | \theta, \phi) + \dots \quad (2.3)$$

donde

$$Q(\Gamma_1^p, l, \mu_1 | \theta, \phi) = \sum_{m=-l}^l C(\Gamma_1^p, l, \mu_1; m | \theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

es la representación de la teoría del grupo cúbico, tomando en cuenta que los valores posibles de  $\mu_1$  son  $0 \leq \mu_1 \leq 2l$ ,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos y las  $C$ 's son los coeficientes del desarrollo.

En sus cálculos Gourary y Adrian utilizan una función  $s$  para el estado base y una función  $p$  para el estado excitado entre los que pueden ocurrir las transiciones ópticas. Además usan tres tipos de funciones radiales de prueba.

## 2.2 FUNCIONES DE PRUEBA

Utilizando la notación de Gourary y Adrian las funciones de prueba tienen la forma:

$$\Psi_r(\text{base}) = (1/4\pi)^{1/2} R_b(r) \quad (2.5)$$

$$\Psi_F(\text{excitado}) = (3/4\pi)^{1/2} R_0(r) \cos\theta \quad (2.6)$$

Las funciones radiales apropiadas  $R$  se señalarán más adelante. Debido a la ortogonalidad de los armónicos esféricos, para las funciones de prueba  $\Psi_F$  dadas anteriormente, solamente la del término esférico simétrico en la expansión de  $V_L$  no desaparece, por lo que el cálculo se simplifica. Dicho término se denota  $V_{\infty}$ .

La parte radial del primer par de funciones (tipo I para Gourary y Adrian) son de tipo hidrogenoide y están dadas por:

#### Funciones tipo I

Estado base:

$$R_0(r) = 2(\xi/a)^{3/2} \exp(-\xi r/a) \quad (2.7)$$

Estado excitado:

$$R_1(r) = (2/\sqrt{3})(\xi'/a)^{5/2} r \exp(-\xi' r/a) \quad (2.8)$$

$\xi$  y  $\xi'$  son parámetros variacionales que se determinan por minimización de energía. Se escogen funciones hidrogenoides como primeras funciones de prueba debido a que, cualitativamente, el potencial de la vacancia de un ion negativo es similar al potencial de Coulomb.



Las funciones de prueba tipos II y III también se escogieron en función del potencial  $V_L$ . Ambos tipos de funciones de prueba tienen la forma apropiada para una partícula atrapada en una cavidad esférica. Por lo que se espera que modelen la situación dentro de la vacancia.

Fuera de la vacancia, las funciones del tipo II son hidrogenoides; se supone entonces que el potencial fuera de la vacancia es similar al potencial de Coulomb.

#### Funciones tipo II

Estado base:

$$R_b(r) = \begin{cases} A j_0(\xi r/a) \exp(-\eta), & r < a \\ A j_0(\xi) \exp(-\eta r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.9)$$

donde  $\eta = 1 - \xi \cot \xi$  (2.10)

Estado excitado:

$$R_e(r) = \begin{cases} A' j_1(\xi' r/a) \exp(-\eta'), & r < a \\ A' j_1(\xi') (r/a) \exp(-\eta' r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.11)$$

donde  $\eta' = 3 - \xi'^2 (1 - \xi' \cot \xi')^{-1}$  (2.12)

De nueva cuenta,  $\xi$  y  $\xi'$  son parámetros a minimizar.

Las funciones tipo III son apropiadas si se supone que las

oscilaciones de  $V_L$  fuera de la vacancia (las oscilaciones son causadas por la presencia de la red periódica) tienen un efecto despreciable en el movimiento del electrón atrapado.

### Funciones tipo III.

Estado base:

$$R_0(r) = \begin{cases} A j_0(\xi r/a) k_0(\eta), & r < a \\ A j_0(\xi) k_0(\eta r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.13)$$

donde  $\eta = -\xi \cot \xi$  (2.14)

y  $k_0(x) = (1/x) \exp(-x)$  (2.15)

Estado excitado:

$$R_e(r) = \begin{cases} A' j_1(\xi' r/a) k_1(\eta'), & r < a \\ A' j_1(\xi') k_1(\eta' r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.16)$$

donde  $\eta' = f(\xi') + \left\{ [f(\xi')]^2 + 2f(\xi') \right\}^{1/2}$  (2.17)

$$f(\xi') = \frac{1}{2} \xi'^2 (\xi' \cot \xi' - 1)^{-1} \quad (2.18)$$

$$k_1(x) = (1/x + 1/x^2) \exp(-x) \quad (2.19)$$

$\eta$  es determinado por la condición de continuidad para las funciones en  $r = a$ .  $A$  es una constante de normalización,  $j_n(x)$  es

la función esférica de Bessel de orden  $n$ , y  $k_n(x)$  es la función modificada de Henkel de orden  $n$ .

### 2.3 EXPRESIONES PARA CALCULO DE LAS ENERGIAS

La sustitución de las funciones de prueba en la ecuación de minimización de la energía, ec. (2.2) lleva a las siguientes expresiones para el cálculo de las energías.

Estado base:

Tipo I

$$E_b = \xi^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_n + \sum_{z_1, y_1, x_1 \neq 0}^{\infty} h_1 (-1)^{x_1+y_1+z_1} (1 + \rho_1 \xi) (1/\rho_1) \exp(-2\xi \rho_1) \right\} \quad (2.20)$$

donde 
$$h_1 = (3!/n_1!) 2^{3-o_1} \quad (2.21)$$

y 
$$\rho_1 = (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2)^{1/2} \quad (2.22)$$

$n_1$  es el número de veces que cualquier número se repite en el triplete  $(x_1, y_1, z_1)$  y  $o_1$  es el número de veces que se repite el cero en el triplete. Así, por ejemplo, para el triplete  $(2,2,0)$  se tiene  $n_1 = 2$  y  $o_1 = 1$ , con lo que  $h_1 = 12$ ;  $h_1$  es el número de iones en posiciones equivalentes al ion en  $(2,2,0)$ ; dichas posiciones equivalentes (con respecto al centro F) son  $(2,2,0)$ ,  $(2,0,2)$ ,  $(0,2,2)$ ,  $(2,-2,0)$ ,  $(2,0,-2)$ ,  $(0,2,-2)$ ,  $(-2,2,0)$ ,

$(-2,0,2)$ ,  $(0,-2,2)$ ,  $(-2,-2,0)$ ,  $(-2,0,-2)$ ,  $(0,-2,-2)$ .  $\alpha_M$  es la constante de Madelung para la estructura de la red NaCl (cúbica centrada en la cara,  $\alpha_M = 1.7476$ ). La prima en la suma indica la omisión del punto  $(0,0,0)$ .

## Tipo II

$$E_b = (1/2a^2) \left\{ \xi^2 - [G(\xi)/\eta] \left[ \eta^2 - 3\eta - \frac{1}{2} + \xi^2 \left( 1 - 1/\eta + \frac{1}{2} \eta^{-2} \right) \right] \right\} \\ - (1/a) \left\{ \alpha_M - \frac{1}{2} \eta^{-3} G(\xi) \sum_{z_1, y_1, x_1 \neq 0}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} (1 + \rho_1 \xi) \right. \\ \left. (1/\rho_1) \exp[-2\eta(\rho_1 - 1)] \right\} \quad (2.23)$$

donde

$$[G(\xi)]^{-1} = \left[ 1 - (1/2\xi) \operatorname{sen}(2\xi) \right] (\operatorname{sen}\xi)^{-2} \\ + (1/\eta) \left( 1 + 1/\eta + \frac{1}{2} \eta^{-2} \right) \quad (2.24)$$

## Tipo III

$$E_b = (1/2a^2) \xi^2 \eta (1 + \eta)^{-1} - (1/a) \left\{ \alpha_M + \left[ 2\eta \xi^2 (1 + \eta)^{-1} (\xi^2 + \eta^2)^{-1} \right] \right. \\ \left. \left[ \sum_{z_1, y_1, x_1 \neq 0}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} \left( (2\eta\rho_1)^{-1} \exp[-2\eta(\rho_1 - 1)] \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \exp(2\eta) E_1(-2\eta\rho_1) \right) \right] \right\} \quad (2.25)$$

Estado excitado:

Tipo I

$$E_0 = \xi'^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_n + \frac{1}{3} \sum_{z_1=y_1=z_1=0}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} (1/\rho_1) \right. \\ \left. \exp(-2\xi'\rho_1) [3 + (9/2)\xi'\rho_1 + 3(\xi'\rho_1)^2 + (\xi'\rho_1)^3] \right\} \quad (2.26)$$

Tipo II

$$E_0 = (1/2a^2) \left\{ \xi'^2 - 2G'(\xi') \left[ (2\eta')^{-5} (\xi'^2 + \eta'^2) [(2\eta')^4 + 4(2\eta')^3 \right. \right. \\ \left. \left. + 12(2\eta')^2 + 24(2\eta') + 24] - 2(2\eta')^{-3} [(2\eta')^3 + 3(2\eta')^2 + 6(2\eta') + 6] \right] \right\} \\ - (1/a) \left\{ \alpha_n - \frac{1}{2} \eta'^{-5} G'(\xi') \sum_{z_1=y_1=z_1=0}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} (1/\rho_1) \right. \\ \left. \exp[-2\eta'(\rho_1 - 1)] [3 + (9/2)\eta'\rho + 3(\eta'\rho)^2 + (\eta'\rho_1)^3] \right\} \quad (2.27)$$

donde

$$[G'(\xi')]^{-1} = 1 - j_0(\xi') j_2(\xi') [j_1(\xi')]^{-2} + 2(2\eta')^{-5} [(2\eta')^4 + \\ 4(2\eta')^3 + 12(2\eta')^2 + 24(2\eta') + 24] \quad (2.28)$$

Tipo III

$$E_0 = (1/2a^2)[\xi'^2 - G'(\xi')\eta'^{-2}(1 + \eta'/2)(\xi'^2 + \eta'^2)]$$

$$- (1/a)\left\{\alpha_k - G'(\xi') \sum_{z_1=y_1}^{\infty} \sum_{x_1=z_0}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} \left[ \exp((2\eta')[E_1(-2\eta'\rho_1)]) \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{1}{2} (\eta'\rho_1)^{-2} (\eta'\rho_1 - 1) \exp[-2\eta'(\rho_1 - 1)] \right] \right\} \quad (2.29)$$

donde

$$[G'(\xi')]^{-1} = \eta'^{-2}[1 + (\eta'/2)] + (1 + 1/\eta')^2 \left\{ [\xi'j_1(\xi')]^{-2} \left[ \frac{1}{2} (1 + \right. \right.$$

$$\left. \left. (2\xi')^{-1} \text{sen}(2\xi') - [j_0(\xi')]^2 \right] \right\} \quad (2.30)$$

2.4 LA FUNCION DE PRUEBA GAUSSIANA

Además de los tres tipos de funciones que utilizan Gourary y Adrian, se ha incluido una función de tipo gaussiano [20] (que denominaremos IV tipo) para comparar su comportamiento con el de las funciones de Gourary y Adrian. Esto está motivado por el trabajo de Weber y Dick [20], en el que encuentran que la función de prueba radial no debe variar mucho dentro de la distancia de un radio iónico para poder obtener resultados teóricos más cercanos a los experimentales.

## Funciones tipo IV

Estado base:

$$R_b(r) = \left( \frac{2\xi^2}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\xi^2 r^2) = A_1 \exp(-\xi^2 r^2) \quad (2.31)$$

Estado excitado:

$$R_e(r) = \left( \frac{2^7 \xi'^{10}}{\pi^3} \right)^{1/4} r \exp(-\xi'^2 r^2)$$

$$R_e(r) = A_2 r \exp(-\xi'^2 r^2) \quad (2.32)$$

Las expresiones para las energías quedan:

Estado base:

$$E_b = \frac{3}{2} \xi^2 + \sum_1 \left( \frac{\pi}{2} \right)^{3/2} A_1^2 \frac{1}{r_1 \xi^3} \operatorname{erf}(\sqrt{2} \xi r_1) \quad (2.33)$$

donde  $\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-t) dt$

Estado excitado:

$$E_e = \frac{5}{2} \xi'^2 + \sum_1 \left\{ \frac{\pi}{3} \frac{A_2^2}{(\sqrt{2} \xi')^2} \exp(-2\xi'^2 r_1^2) + \frac{\pi A_2^3}{r_1 (\sqrt{2} \xi')^5} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{2} \xi' r_1) \right\} \quad (2.34)$$

**2.5 RESULTADOS**

Los valores de las energías teóricas, que se obtienen minimizando la ec.(2.2), así como los de los parámetros para las diferentes funciones de onda de prueba aparecen en la tabla 2.1 para el caso del estado base. En la tabla 2.2 aparecen los valores para el estado excitado.

La tabla 2.3 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado. También aparecen valores experimentales para comparación.

Tabla 2.1

**Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base**

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	Tipo I			Tipo II		
	a	$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$	
LiCl	4.86	1.87	-0.2275	2.31	-0.2532	
NaCl	5.33	1.93	-0.2135	2.34	-0.2373	
KCl	5.95	1.99	-0.1976	2.37	-0.2191	
RbCl	6.23	2.02	-0.1911	2.38	-0.2117	
sal	Tipo III			Tipo IV		
	a	$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$	
LiCl	4.86	2.33	-0.2527	1.11	-0.2855	
NaCl	5.33	2.36	-0.2369	1.13	-0.2667	
KCl	5.95	2.38	-0.2188	1.15	-0.2453	
RbCl	6.23	2.40	-0.2114	1.16	-0.2368	



Tabla 2.2

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Excitado  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	Tipo I			Tipo II		
	a	$\xi'$	$E_e$	$\xi'$	$E_e$	
LiCl	4.86	2.31	-0.1352	3.21	-0.1518	
NaCl	5.33	2.41	-0.1328	3.27	-0.1500	
KCl	5.95	2.53	-0.1290	3.33	-0.1462	
RbCl	6.23	2.57	-0.1271	3.35	-0.1443	

sal	Tipo III			Tipo IV		
	a	$\xi'$	$E_e$	$\xi'$	$E_e$	
LiCl	4.86	3.32	-0.1501	1.17	-0.1829	
NaCl	5.33	3.35	-0.1484	1.20	-0.1787	
KCl	5.95	3.40	-0.1449	1.23	-0.1723	
RbCl	6.23	3.42	-0.1430	1.25	-0.1692	

Tabla 2.3

Energías de Transición  $|E_e - E_0|$   
en hartrees

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Exp [10]	Exp [15]
LiCl	0.0922	0.1014	0.1026	0.1026	0.114	0.1215
NaCl	0.0807	0.0874	0.0885	0.0880	0.099	0.1020
KCl	0.0686	0.0729	0.0739	0.0731	0.081	0.0850
RbCl	0.0640	0.0675	0.0684	0.0676	0.074	0.0755

## CAPITULO 3

## METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO F

3.1 EL METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO F

Como se ha visto en el capítulo anterior, en el método de Gourary y Adrian [14] se considera a los iones que forman el cristal como cargas puntuales. No se toman en cuenta los efectos del tamaño de los iones, ni los efectos de intercambio y traslape. Además, se hace la suposición de que los iones se encuentran en las mismas posiciones que ocuparían en una red perfecta a  $T = 0$ .

Debido a que es improbable que la concentración de la carga del electrón dentro de la vacancia sea lo suficientemente completa para hacer despreciables los efectos de intercambio y tamaño de ion, no es muy justificado despreciar dichos términos.

Bartram et al. [15] propusieron una modificación al modelo de ion puntual (modelo de Gourary y Adrian [14]) que sí toma en cuenta los efectos del tamaño del ion. Esto da lugar a una corrección que se añade al hamiltoniano del sistema. El problema se ataca con el método del pseudopotencial. El pseudopotencial que emplearon tiene la forma:

$$V_p = V_{p1} + \sum_{\gamma} [A_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma})B_{\gamma}]\delta(\bar{r} - \bar{r}_{\gamma}) \quad (3.1)$$

Donde  $V_{p1}$  es el potencial del ion puntual (es decir, el de Gourary y Adrian),  $U_{\gamma}$  es el potencial en el ion  $\gamma$  debido a los demás

iones, y  $\bar{V}_p$  es el valor esperado del potencial  $V_p$  del modelo de ion puntual que se calcula autoconsistentemente (es decir, se da un valor de  $\bar{V}_p$ , se obtiene  $V_p$ , lo que da lugar a un nuevo  $\bar{V}_p$  y así sucesivamente, esperando convergencia). Los coeficientes  $A_\gamma$  y  $B_\gamma$  dependen de las propiedades de los iones solamente, y están dados aproximadamente por

$$A_\gamma = 4 \pi Q_\gamma r_{\text{lon}\gamma}^2 \quad B_\gamma = (4\pi/3) r_{\text{lon}\gamma}^3 \quad (3.2)$$

donde  $Q_\gamma$  es la carga neta del ion  $\gamma$  y  $r_{\text{lon}\gamma}$  es el radio de dicho ion. En esta aproximación, el efecto de la corrección del tamaño del ion es reemplazar el potencial de ion puntual por un potencial promedio (el pseudopotencial).

### 3.2 EL TEOREMA DEL PSEUDOPOTENCIAL

Se hará una derivación del teorema de pseudopotencial para definir los términos necesarios.

Por simplicidad se supone que:

- (a) todos los iones están en configuración de capas cerradas
- (b) solamente existe un electrón en exceso.

Se trata de encontrar los eigenvalores y las eigenfunciones de la ecuación

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.3)$$

donde

$$H = T + V \quad (3.4)$$

Y

$$T = -\frac{1}{2} V^2 \quad (3.5)$$

T es la energía cinética y V es el potencial de un electrón, éste último es el mismo para todos los estados.

Se procede a distinguir un conjunto finito de eigenfunciones  $|\Psi_c\rangle$  denominadas orbitales de capa. Las eigenfunciones restantes  $|\Psi_v\rangle$  se designan orbitales de valencia. Las  $|\Psi_c\rangle$  se identifican con los orbitales ocupados por los iones y se suponen mutuamente ortogonales, y las  $|\Psi_v\rangle$  se identifican con los estados del electrón en exceso. Se introduce un operador de proyección P para los estados de capa

$$P = \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (3.6)$$

El operador P conmuta con H,

$$[H, P] = HP - PH \quad (3.7)$$

entonces, puesto que H es real, se tiene:

$$[H, P] = 0 \quad (3.8)$$

Además,

$$P^2 = \sum_c (|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|) = \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| = P \quad (3.9)$$

es decir, P es idempotente.

Si se considera el problema de eigenvalor

$$(H + V_R) |\Phi\rangle = \bar{E} |\Phi\rangle \quad (3.10)$$

donde  $V_R$  es un potencial no local definido por

$$V_R = P O_p \quad (3.11)$$

donde  $O_p$  es un operador arbitrario, se sigue por la conmutatividad de  $P$  con  $H$  y del hecho que  $P$  es idempotente que:

$$\begin{aligned} (1 - P)(H + V_R - \bar{E}) |\Phi\rangle &= (H + V_R - \bar{E} - PH - PV_R + P\bar{E}) |\Phi\rangle \\ &= (H + P O_p - \bar{E} - PH - P^2 O_p + P\bar{E}) |\Phi\rangle \\ &= (H - \bar{E})(1 - P) |\Phi\rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

finalmente

$$(1 - P) |\Phi\rangle = |\Psi_v\rangle \quad (3.13)$$

$$\bar{E} = E_v \quad (3.14)$$

Entonces, se puede determinar un eigenvalor de valencia  $E_v$  de la ec.(3.3) resolviendo el problema de eigenvalor

$$(T + V_p) |\Phi\rangle = E_v |\Phi\rangle \quad (3.15)$$

donde  $V_p$  es un pseudopotencial definido por

$$V_p = V + V_R \quad (3.16)$$

y  $|\phi\rangle$  es una pseudofunción de onda de prueba. Entonces, la eigenfunción de valencia  $|\psi_v\rangle$  se puede recobrar por la ortogonalización de  $|\phi\rangle$  a los orbitales de capa como lo indica la ec. (3.13).

El resultado anterior es el teorema de pseudopotencial. Este proceso lleva más rápidamente a la convergencia de la expansión de una onda plana en el caso de los cálculos de estructura de banda y a la de un centro en el caso de los cálculos de centros de color.

### 3.3 OBTENCION DEL PSEUDOPOTENCIAL OPTIMO

Con el objeto de derivar el pseudopotencial óptimo se toma el criterio de minimización del valor esperado de la energía cinética (grado de confinamiento del electrón en la vacancia); de acuerdo con el teorema de pseudopotencial, esto es equivalente a maximizar el valor esperado del pseudopotencial [24], es decir,

$$\delta\bar{V} = 0 \quad (3.17)$$

donde

$$\bar{V} = \langle\phi|V_p|\phi\rangle/\langle\phi|\phi\rangle \quad (3.18)$$

Se utiliza una combinación lineal de las funciones de onda  $|\phi_t\rangle$  de los orbitales de los iones de capa cerrada para la función de onda  $|\phi\rangle$  [24]:

$$|\phi\rangle = \sum_t \langle\phi_t|\phi\rangle |\phi_t\rangle \quad (3.19)$$

debido a la ec. (3.3)

$$H|\phi_t\rangle = E_t|\phi_t\rangle \quad (3.20)$$

y a la ec. (3.10)

$$V_R|\phi\rangle = (\bar{E} - E_t)|\phi\rangle \quad (3.21)$$

Hacemos la sustitución en (3.19)

$$V_R|\phi\rangle = \sum_t (\bar{E} - E_t) \langle \phi_t | \phi \rangle |\phi_t\rangle \quad (3.22)$$

$$\rightarrow \langle \phi | V_R | \phi \rangle = (\bar{E} - E_t) \langle \phi_t | \phi \rangle \quad (3.23)$$

de (3.17) y (3.18)

$$\delta\bar{V} = \frac{\langle \phi | \phi \rangle \langle \delta\phi | V_p | \phi \rangle - \langle \phi | V_p | \phi \rangle \langle \delta\phi | \phi \rangle}{[\langle \phi | \phi \rangle]^2} = 0 \quad (3.24)$$

$$\delta\bar{V} = \frac{\langle \delta\phi | V_p | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - \frac{\bar{V}_p \langle \delta\phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = 0 \quad (3.25)$$

$$\rightarrow \langle \delta\phi | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \langle \delta\phi | \phi \rangle = 0 \quad (3.26)$$

Usando la definición [25],  $\delta|\phi\rangle = \sum_t \alpha_t |\phi_t\rangle$ , (3.27)

$$\rightarrow \sum_t \alpha_t \langle \phi_t | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \sum_t \alpha_t \langle \phi_t | \phi \rangle = 0 \quad (3.28)$$

$$\rightarrow \sum_t \alpha_t \left\{ \langle \phi_t | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \langle \phi_t | \phi \rangle \right\} = 0 \quad (3.29)$$

$$\rightarrow \langle \phi_t | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \langle \phi_t | \phi \rangle = 0 \quad (3.30)$$

Se resta (3.30) de (3.23), y como  $V_p = V + V_R$

$$\rightarrow - \langle \phi_t | V | \phi \rangle + \bar{V}_p \langle \phi_t | \phi \rangle = (\bar{E} - E_t) \langle \phi_t | \phi \rangle \quad (3.31)$$

Se multiplica por  $|\phi_t\rangle$  y se suma sobre  $t$

$$\rightarrow - \sum_t |\phi_t\rangle \langle \phi_t | V | \phi \rangle + \bar{V}_p \sum_t |\phi_t\rangle \langle \phi_t | \phi \rangle = \sum_t (\bar{E} - E_t) \langle \phi_t | \phi \rangle |\phi_t\rangle$$

De acuerdo con las definiciones dadas en (3.6), (3.18) y (3.19)

$$V_R |\phi\rangle = P(\bar{V} - V) |\phi\rangle \quad (3.32)$$

Se suma y se resta  $V|\phi\rangle$

$$V_p |\phi\rangle = V |\phi\rangle + P(\bar{V} - V) |\phi\rangle \quad (3.33)$$

Entonces, el pseudopotencial óptimo que satisface (3.17) está dado por:

$$V_p = V_{PI} + (V - V_{PI}) + P(\bar{V} - V) \quad (3.34)$$

Los dos términos finales de la ec. (3.34) constituyen la corrección al hamiltoniano debida al tamaño de ion. La primera aproximación se hace al suponerse un modelo de bandas delgadas



para los estados de capa y al no considerar el traslape de los orbitales de iones de capa sobre los diferentes centros. Entonces el operador de proyección P se puede expresar como

$$P = \sum_{\gamma} P_{\gamma} \quad (3.35)$$

donde  $P_{\gamma}$  efectúa la proyección sobre los orbitales de capa del ion  $\gamma$ . En esta aproximación V y  $V_{PI}$  se pueden expresar análogamente como la suma de las contribuciones individuales de los iones

$$V = \sum_{\gamma} V_{\gamma} \quad (3.36)$$

$$V_{PI} = \sum_{\gamma} V_{PI\gamma} \quad (3.37)$$

$V_P$  es entonces

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) + \sum_{\gamma} P_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} P_{\gamma} P_{\gamma'} V_{\gamma'} \quad (3.38)$$

Si se separa la suma del último término, se obtiene

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) + \sum_{\gamma} P_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} P_{\gamma} V_{\gamma} - \sum_{\gamma} \sum_{\gamma' \neq \gamma} P_{\gamma} P_{\gamma'} V_{\gamma'} \quad (3.39)$$

Se define

$$U_{\gamma} = \sum_{\gamma' \neq \gamma} P_{\gamma'} V_{\gamma'} \quad (3.40)$$

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) + \sum_{\gamma} P_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} P_{\gamma} V_{\gamma} - \sum_{\gamma} P_{\gamma} U_{\gamma} \quad (3.41)$$

Se suma y se resta  $\sum_{\gamma} P_{\gamma} V_{PI\gamma}$  para obtener finalmente

$$V_p = V_{p1} + \sum_{\gamma} [(1 - P_{\gamma})(V_{\gamma} - V_{p1\gamma}) - P_{\gamma}V_{p1\gamma} + P_{\gamma}(\bar{V} - U_{\gamma})] \quad (3.42)$$

Cada término en la suma sobre  $\gamma$  en la ec. (3.42) está altamente localizado dentro de la capa del ion  $\gamma$ .

La variación de  $|\phi\rangle$  sobre cada uno de los iones de capa no se toma en cuenta en los cálculos del valor esperado de  $V_p - V_{p1}$ , obteniéndose como resultado

$$\langle \phi | V_p | \phi \rangle = \langle \phi | V_{p1} | \phi \rangle + \sum_{\gamma} C_{\gamma} |\phi(r_{\gamma})|^2 \quad (3.43)$$

donde

$$C_{\gamma} = A_{\gamma} + (\bar{V} - U_{\gamma})B_{\gamma} \quad (3.44)$$

$$A_{\gamma} = \int (1 - P_{\gamma})(V_{\gamma} - V_{p1\gamma})d\tau - \int P_{\gamma}V_{p1\gamma}d\tau \quad (3.45)$$

$$B_{\gamma} = \int P_{\gamma}d\tau \quad (3.46)$$

Los coeficientes  $C_{\gamma}$  incorporan los efectos del tamaño del ion,  $A_{\gamma}$  y  $B_{\gamma}$  son solamente característicos de los iones, pero  $U_{\gamma}$  depende de la estructura del cristal (incluyendo defectos), mientras que  $\bar{V}$  puede determinarse autoconsistentemente para cada estado. En la Tabla 3.1 aparecen los valores de  $A_{\gamma}$  y  $B_{\gamma}$  que se usaron en los cálculos [15].

Tabla 3.1'

Ion	$A_\gamma$ [hartree bohr <sup>3</sup> ]	$B_\gamma$ [bohr <sup>3</sup> ]
Li <sup>+</sup>	23.26	12.71
Na <sup>+</sup>	28.02	18.87
K <sup>+</sup>	50.74	59.90
Rb <sup>+</sup>	59.17	84.54
Cl <sup>-</sup>	-61.125	128.01

Para la extensión en la que el conjunto de los orbitales ocupados de iones de capa se aproxima a un conjunto completo dentro del ion, el operador de proyección  $P_\gamma$  se aproxima a una función  $\delta$  debido el teorema de cerradura. Es decir,  $P_\gamma$  tiende rápidamente a cero fuera del ion de capa. Así se tienen las siguientes relaciones

$$P_\gamma = \sum_c |\Psi_{\gamma c}(\vec{r})\rangle \langle \Psi_{\gamma c}(\vec{r}')| \propto \begin{cases} \delta(\vec{r}-\vec{r}') & r < r_{ion\gamma} \\ 0 & r > r_{ion\gamma} \end{cases} \quad (3.47)$$

donde  $r_{ion\gamma}$  es el radio del ion  $\gamma$ . Esto sugiere que  $P_\gamma$  es la proyección sobre el interior del ion  $\gamma$ , y  $1-P_\gamma$  sobre el exterior.

Finalmente, incluyendo la energía cinética  $T$ , las energías de los estados base y primer excitado se obtienen minimizando la funcional de la energía:

$$E_\gamma = \bar{T} + \bar{V}_{p1} + \sum_\gamma [A_\gamma + (\bar{V}_p - U_\gamma)B_\gamma] |\phi(r_\gamma)|^2 \quad (3.48)$$

### 3.4 EL FACTOR $\alpha$

Bartram et al. [15] aplicaron este método para calcular las energías de transición del centro F. Utilizaron las funciones de prueba de Gourary y Adrian [14]. Al no obtener los resultados satisfactorios que esperaban (las energías eran demasiado grandes para compuestos con cationes grandes y demasiado pequeñas para compuestos con aniones grandes), redujeron todos los coeficientes  $A_\gamma$  por un factor  $\alpha$  para ajustar sus resultados teóricos con la relación experimental de Mollwo-Ivey [20]. Este factor lo justificaron señalando que la discrepancia con los valores experimentales se debía al hecho de que las  $A_\gamma$  tenían una magnitud muy grande comparadas con las  $B_\gamma$ , entonces la corrección de tamaño de ion añadía un potencial repulsivo demasiado fuerte para cationes grandes y un potencial atractivo demasiado fuerte para aniones grandes. Además, señalan que como la función de onda del estado excitado es más extendida (difusa) que la del estado base, estos potenciales en demasía tienen un mayor efecto en el estado excitado. Encontraron que el valor  $\alpha = 0.53$  daba el mejor ajuste de mínimos cuadrados. Entonces, la funcional de la energía que minimizaron es:

$$E_\gamma = \bar{T} + \bar{V}_{PI} + \sum_\gamma [\alpha A_\gamma + (\bar{V}_p - U_\gamma) B_\gamma] |\psi(r_\gamma)|^2 \quad (3.49)$$

### 3.5 RESULTADOS

Los valores de las energías teóricas así como los de los parámetros para las diferentes funciones de onda aparecen en la

tabla 3.1 para el estado base y en la tabla 3.2 para el estado excitado.

La tabla 3.3 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado. También se muestran valores experimentales con fines comparativos.

Los siguientes resultados son para  $\alpha = 0.53$ .

Tabla 3.1

## Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.98	-0.2159	2.35	-0.2374
NaCl	5.33	1.99	-0.2065	2.36	-0.2255
KCl	5.95	2.00	-0.1993	2.36	-0.2173
RbCl	6.23	1.98	-0.1987	2.34	-0.2167
sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.36	-0.2377	1.12	-0.2740
NaCl	5.33	2.38	-0.2257	1.14	-0.2583
KCl	5.95	2.38	-0.2172	1.12	-0.2478
RbCl	6.23	2.36	-0.2164	1.10	-0.2466

Tabla 3.2

## Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Excitado

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	Tipo I			Tipo II	
	a	$\xi'$	$E_e$	$\xi'$	$E_e$
LiCl	4.86	2.69	-0.1023	3.33	-0.1196
NaCl	5.33	2.66	-0.1128	3.33	-0.1270
KCl	5.95	2.69	-0.1246	3.37	-0.1399
RbCl	6.23	2.68	-0.1326	3.36	-0.1498
sal	Tipo III			Tipo IV	
	a	$\xi'$	$E_e$	$\xi'$	$E_e$
LiCl	4.86	3.39	-0.1208	1.21	-0.1591
NaCl	5.33	3.39	-0.1279	1.22	-0.1620
KCl	5.95	3.42	-0.1399	1.23	-0.1735
RbCl	6.23	3.42	-0.1491	1.22	-0.1830

Tabla 3.3

Energías de Transición  $|E_{ex} - E_b|$ 

en hartrees

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Exp [10]	Exp [15]
LiCl	0.1137	0.1178	0.1168	0.1149	0.114	0.1215
NaCl	0.0937	0.0985	0.0978	0.0963	0.099	0.1020
KCl	0.0748	0.0774	0.0773	0.0743	0.081	0.0850
RbCl	0.0661	0.0668	0.0673	0.0636	0.074	0.0755

## CAPITULO 4

CENTRO  $F_d$  EN CRISTALES DE KCl4.1 EL CENTRO  $F_d$ 

En el artículo de Gyunsburg et al. [21], se hace una comparación cuantitativa de los parámetros de energía obtenidos experimental y teóricamente para los centros  $F_d$  que se forman en cristales de KCl activados con Tl y Pb con el propósito de poder definir la posición relativa de los defectos que forman a los centros  $F_d$ : centro F y complejo impureza divalente - vacancia.

De acuerdo con Gyunsburg et al. [21], los datos obtenidos apoyan el punto de vista de que la introducción de los iones divalentes en la red cristalina lleva a la aparición de nuevos centros de color (centros  $F_d$ ) en ellos, y los parámetros de energía de dichos centros difieren de los centros F usuales. Además, como debe mantenerse la neutralidad en el cristal, generalmente se asocia una vacancia catiónica a la impureza divalente, formándose entonces un complejo impureza - vacancia.

Por esto, Gyunsburg et al. [21] tratan a los centros  $F_d$  como centros F excitados por el campo eléctrico de un dipolo impureza-vacancia localizado a distancias mayores que la constante de la red.

Sí se acepta que el centro  $F_d$  consiste de un centro F que tiene como vecino a un complejo formado por una impureza divalente y una vacancia, entonces se procede a investigar cuál es la

posición relativa del centro F y el complejo. Para esto se lleva a cabo un cálculo del cambio en los niveles de energía del centro F debido a que se encuentra en presencia del dipolo formado por la impureza divalente y la vacancia.

Gyunsburg et al. [21] consideraron que los efectos del exceso de carga del ion divalente y la vacancia se compensaban en cierta medida, de tal forma que se podía hacer el cálculo utilizando la teoría de perturbaciones. Además, señalan que este tipo de cálculo utilizando la teoría de perturbaciones, con la consideración de la interacción ion-dipolo, ya se había hecho anteriormente para un centro F en el campo de una impureza con exceso de carga positiva [26].

#### 4.2 EL METODO DE GYUNSBURG ET AL.

Para efectuar los cálculos se considera un cristal en el que se localiza un centro F en un punto de la red (en el lugar de un anión), y que se considera el origen de coordenadas.

Consideran que si  $\bar{r}$  es la posición del electrón del centro F referida al origen de coordenadas (el centro de la vacancia que ha atrapado al electrón), en un cristal sin otro defecto que el centro F, el electrón tiene la energía

$$U_0 = U_{01} - \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\bar{r} - \bar{R}_V|} - \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\bar{r} - \bar{R}_T|} \quad (4.1)$$

donde el primer término de la parte derecha de la igualdad corresponde a la parte de la energía que se supone no se verá



modificada en el intercambio, el segundo término corresponde a un catión que será sustituido por una vacancia y cuya posición está dada por el vector  $\bar{R}_V$ , y el tercero, corresponde a un catión que será sustituido por una impureza divalente y cuya posición está dada por el vector  $\bar{R}_T$ . Además  $\epsilon$  es la constante dieléctrica estática del cristal. Su introducción en la energía se debe al hecho de que estamos tratando el caso en el que hay un cierto número de iones polarizables entre el centro F y el lugar donde estará el complejo (Fig.4.1).

Una vez hecha la sustitución de los cationes por el complejo se tiene

$$U = U_{01} - \frac{2e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\bar{F} - \bar{R}_T|} \quad (4.2)$$

debido a que la impureza tiene valencia +2 y la vacancia carece de carga (Fig. 4.2).

Entonces se puede escribir

$$U = U_{01} + \Delta U \quad (4.3)$$

donde

$$\Delta U = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\bar{F} - \bar{R}_V|} - \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\bar{F} - \bar{R}_T|} \quad (4.4)$$

Así, se considera a  $\Delta U$  como la corrección (la perturbación) del operador "no perturbado"  $U_0$ . Si se supone que se conocen las funciones propias  $\psi_i$  y los valores propios  $E_i$  del espectro

Fig. 4.1

## Centro F

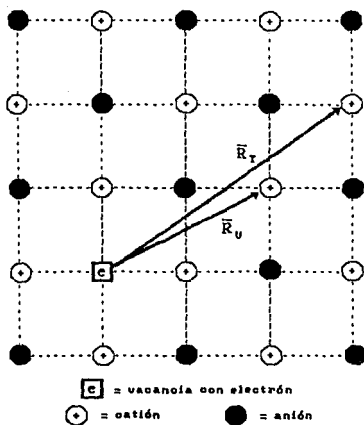
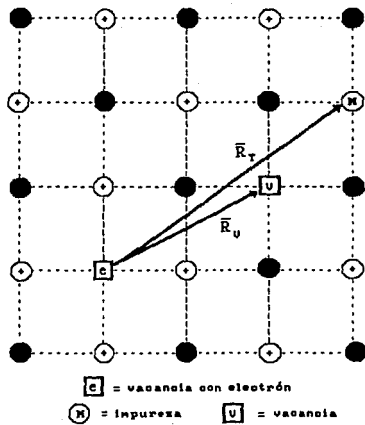


Fig. 4.2

Centro  $F_d$



discreto del operador  $U_0$ , es decir, que se conocen las soluciones exactas de la ecuación

$$U_0 \psi = E \psi \quad (4.5)$$

entonces se pueden encontrar las soluciones aproximadas de la ecuación

$$U \psi = (U_0 + \Delta U) \psi = E \psi \quad (4.6)$$

De aquí se tiene que la corrección a primer orden es el valor medio de la perturbación en el estado  $\psi_1$ .

$$\Delta E_1^{(1)} = \langle \psi_1 | \Delta U | \psi_1 \rangle \quad (4.7)$$

La corrección a segundo orden está dada, considerando los términos ion-dipolo, por

$$\Delta E_1^{(2)} = - \frac{2me^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \langle \psi_1 | z^2 | \psi_1 \rangle^2 D^2 \quad (4.8)$$

$$D^2 = \frac{1}{R_T^4} + \frac{1}{R_V^4} - \frac{2 \cos \delta}{R_T^2 R_V^2} \quad (4.9)$$

donde  $\psi_1$  es la función de onda del iésimo estado del centro F; e y m son la carga y la masa del electrón;  $\delta$  es el ángulo entre los

vectores  $\vec{R}_T$  y  $\vec{R}_V$ .

Así, el cambio en la energía del electrón del centro F en el iésimo estado de energía, determinado por el campo del complejo se puede escribir en la forma

$$\Delta E_i = \Delta E_i^{(1)} + \Delta E_i^{(2)} \quad (4.10)$$

Para los cálculos numéricos las funciones de onda de los estados base y excitado (no-relajado) del centro F, Gyunsburg et al. [21] tomaron las de Renn [27]. Efectuaron numéricamente el cálculo del corrimiento del nivel de este estado reduciéndolo a iteraciones de acuerdo con las fórmulas de cuadratura del tipo gaussiano, con una precisión mayor que 0.001.

Los complejos impureza divalente - vacancia estudiados fueron los que tienen la configuración nn, es decir, en los que la vacancia está localizada a una distancia  $a\sqrt{2}$  de la impureza divalente, donde a es la separación más pequeña entre iones. Además se tomaron en cuenta los dos tipos de orientaciones relativas del defecto respecto del centro F: aquella en que la vacancia está más cerca del centro F que la impureza, y la otra en la que la impureza está más cerca del centro F que la vacancia.

#### 4.3 RESULTADOS

Los resultados de los cálculos de Gyunsburg et al. [21] para las diferentes posiciones del complejo aparecen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1

Resultados de los cálculos de los corrimientos de los niveles de energía para diferentes localizaciones de los defectos.

Me <sup>++</sup>	Vc <sup>-</sup>	$R_I$	$R_V$	$\Delta E_{IS}$	$\Delta E_{2P}^{=}$	$\Delta E_{2P}^{\perp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{Tl}$	$\Delta E_{Pb}$
210	111	2.2	1.7	0.046	0.053	0.029	-0.017	-0.008	-0.004
300	210	3.0	2.2	0.041	0.050	0.035	-0.006	-0.008	-0.004
320	210	3.6	2.2	0.061	0.069	0.055	-0.006	-0.008	-0.004
311	300	3.3	3.0	0.011	0.013	0.010	-0.001	-0.008	-0.004
410	300	4.1	3.0	0.032	0.036	0.031	-0.001	-0.008	-0.004
333	222	5.2	3.5	0.035	0.037	0.033	-0.002	-0.008	-0.004
610	500	6.1	5.0	0.013	0.012	0.012	-0.001	-0.008	-0.004
810	700	8.1	7.0	0.007	0.007	0.007	0.000	-0.008	-0.004
120	210	2.2	2.2	-0.004	-0.005	-0.001	0.005	-0.008	-0.004
230	320	3.6	3.6	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.008	-0.004
111	210	1.7	2.2	-0.048	-0.080	-0.033	0.015	-0.008	-0.004
210	300	2.2	3.0	-0.042	-0.055	-0.035	0.007	-0.008	-0.004
300	311	3.0	3.3	-0.012	-0.015	-0.010	0.002	-0.008	-0.004
300	410	3.0	4.1	-0.033	-0.038	-0.031	0.002	-0.008	-0.004
222	333	3.5	5.2	-0.035	-0.039	-0.033	0.002	-0.008	-0.004
500	610	5.0	6.1	-0.013	-0.014	-0.012	0.001	-0.008	-0.004
700	810	7.0	8.1	-0.007	-0.007	-0.007	0.000	-0.008	-0.004

Las coordenadas de la impureza y la vacancia, que aparecen en múltiplos de  $a$ , llevan a un sistema cartesiano con origen en un nodo, donde se encuentra el centro  $F$ , y los ejes dirigidos hacia los cationes más cercanos. Los valores de  $R_I$  y  $R_V$  también se expresan en múltiplos de  $a$ . Los corrimientos de la energía están en décimas de hartree. Los superíndices "=" y " $\perp$ " se refieren a los niveles correspondientes a las orientaciones paralela y perpendicular de las funciones gaussianas y  $p$  relativas al vector

del campo eléctrico establecido en el nodo por el dipolo formado por el complejo impureza - vacancia. Los cambios en las energías de los estados excitados no-relajados están marcados con un asterisco.  $\Delta E$  es igual a la diferencia  $\Delta E_{2P}^{L*} - \Delta E_{1S}$ .  $\Delta E_{Tl}$  y  $\Delta E_{Pb}$  se refieren a los valores experimentales en los cristales  $KCl:TlCl_2$  y  $KCl:PbCl_2$  respectivamente.

La comparación de los datos experimentales con los resultados de los cálculos teóricos muestra que concuerdan en cuanto a la existencia de un corrimiento de los niveles de energía hacia la banda de conducción junto con un corrimiento del máximo de la banda de absorción en la dirección de longitudes de onda largas cuando la vacancia está colocada más cerca del centro  $F$  que la impureza divalente.

A medida que el complejo que forman la impureza divalente y la vacancia se alejan del centro  $F$ , la magnitud del corrimiento de los niveles de energía cae rápidamente como consecuencia de la compensación mutua de la perturbación de la impureza y la vacancia. Para  $R_v > 5a$  el efecto del complejo en el espectro de absorción del centro  $F$  es pequeño,  $|\Delta E| < 0.0001$  hartrees.

La mejor concordancia con datos experimentales con respecto al corrimiento del máximo de la banda de absorción se observa para la posición del complejo con la vacancia en un nodo de coordenadas  $(2,1,0)$ , y la impureza divalente localizada en el nodo  $(3,2,0)$  o en el nodo  $(3,0,0)$ . Las posiciones de los centros  $F_d$  para los que hay una concordancia cercana de los parámetros de energía experimentales y calculados se muestran en las Figs. 4.3 y 4.4.

Fig. 4.3

Configuración I Centro  $F_d$

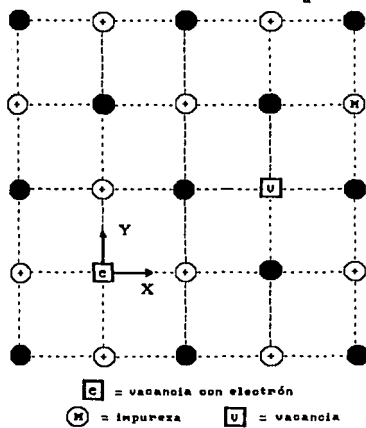
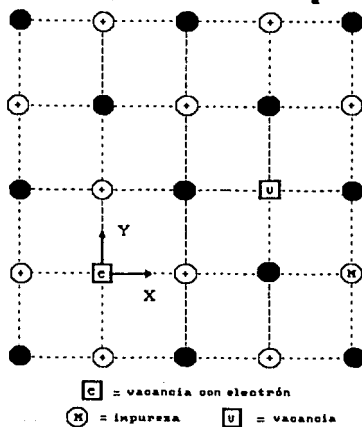




Fig. 4.4

Configuración II Centro  $F_d$ 

Como es evidente de las figuras anteriores, los modelos de los centros  $F_d$  son análogos a los modelos de los centros Z. La diferencia está en la distancia entre el complejo y el centro F; en el centro  $F_d$  es mayor que en el centro Z. Gyunsburg et al. [21] afirman que los mecanismos de formación de ambos centros son similares. Sin embargo, señalan que en cristales con activadores Sn, Pb, Tl, etc., no se pueden formar los centros Z debido a que es energéticamente ventajoso para el electrón del centro F trasladarse a la impureza divalente.

Es notable que en este modelo no se toman en cuenta las características individuales de la impureza, por lo que Gyunsburg et al. [21] sugieren que sería interesante llevar a cabo un cálculo con un modelo que si considere dichas características.

Uno de los modelos más confiables para calcular la energía de los centros F es el desarrollado por Bartram et al. [15]. Para poder manejar dicho modelo es requisito indispensable conocer el modelo de Gourary y Adrian [14].

Por lo anterior, para considerar las peculiaridades individuales de la impureza que forma parte del complejo, primero efectuaremos los cálculos de acuerdo con el método de Gourary y Adrian [14], para posteriormente utilizar el modelo de Bartram et al. [15].

## CAPITULO 5

METODO DE GOURARY Y ADRIAN PARA EL CENTRO  $F_d$ 5.1 EL METODO DE GOURARY Y ADRIAN PARA EL CENTRO  $F_d$ 

Para el primer cálculo de la energía del centro  $F_d$  utilizando el método de Gourary y Adrian se supone adicionalmente que el complejo (la impureza divalente y la vacancia compensatoria) no modifica las posiciones de los iones vecinos. Es decir, los iones mantienen sus posiciones a  $T = 0$ . De hecho se hace la suposición de que el único cambio en el cristal es la sustitución de dos iones positivos puntuales por un ion positivo divalente puntual (la impureza) y una vacancia puntual.

Con estos cambios obtenemos una modificación en las expresiones de las energías. Para los cálculos utilizamos las dos configuraciones del centro  $F_d$  señaladas como más probables de acuerdo con Gyunsburg et al. (capítulo anterior). A la configuración con la impureza en la posición (3,2,0) y vacancia en (2,1,0) la denominaremos configuración I, en tanto que la configuración II será aquella con la impureza en la posición (3,0,0) y la vacancia en (2,1,0).

5.2 METODO SIN DESPLAZAMIENTO

En esta aproximación aún no se toman en cuenta características individuales de la impureza; sólo se considera una

doble carga positiva.

### CONFIGURACION I

En las ecuaciones de las energías sustituimos a la constante de Madelung  $\alpha_M$  por una nueva constante  $\alpha_N$  dada por:

$$\alpha_N = \alpha_M - 1/\sqrt{5} - 1/\sqrt{13} + 2/\sqrt{13} \quad (5.1)$$

Los sumandos segundo y tercero del miembro de la derecha de la igualdad son las contribuciones de los iones positivos que serán sustituidos por la vacancia y la impureza divalente, respectivamente. El último sumando es la contribución de la impureza divalente.

Por otra parte, en la suma debemos omitir los sumandos que pertenecen a los iones positivos que serán sustituidos por la impureza y la vacancia (como ejemplo, mostramos los sumandos que corresponden al cálculo de las energías de estados base y excitado con funciones de tipo I {ecs. (2.20) y (2.26)}):

Base (ion positivo donde está la vacancia)

$$-(1 + \sqrt{5} \xi) (1/\sqrt{5}) \exp(-2\xi\sqrt{5})$$

Excitado (ion positivo donde está la vacancia)

$$-1/(3\sqrt{5}) \exp(-2\xi'\sqrt{5})[3 + (9/2)\xi'\sqrt{5} + 3(\xi'\sqrt{5})^2 + (\xi'\sqrt{5})^3]$$

Base (ion positivo donde está la impureza)

$$-(1 + \sqrt{13} \xi) (1/\sqrt{13}) \exp(-2\xi\sqrt{13})$$

Excitado (ion positivo donde está la impureza)

$$-1/(3\sqrt{13}) \exp(-2\xi'\sqrt{13})[3 + (9/2)\xi'\sqrt{13} + 3(\xi'\sqrt{13})^2 + (\xi'\sqrt{13})^3]$$

Añadimos el sumando de la impureza:

Base

$$-2(1 + \sqrt{13} \xi) (1/\sqrt{13}) \exp(-2\xi\sqrt{13})$$

Excitado

$$-2/(3\sqrt{13}) \exp(-2\xi'\sqrt{13})[3 + (9/2)\xi'\sqrt{13} + 3(\xi'\sqrt{13})^2 + (\xi'\sqrt{13})^3]$$

Las ecuaciones modificadas para el cálculo de las energías de estados base y excitado con funciones de tipo I [ecs. (2.20) y (2.26)] quedan:

$$\begin{aligned}
 E_b = & \xi^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_N \right. \\
 & + \sum_{z_1, z_2, z_3}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} (1 + \rho_1 \xi) (1/\rho_1) \exp(-2\xi\rho_1) \\
 & + (1 + \sqrt{5} \xi) (1/\sqrt{5}) \exp(-2\xi\sqrt{5}) + (1 + \sqrt{13} \xi) (1/\sqrt{13}) \exp(-2\xi\sqrt{13}) \\
 & \left. - 2(1 + \sqrt{13} \xi) (1/\sqrt{13}) \exp(-2\xi\sqrt{13}) \right\} \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_o = & \xi'^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_N + \frac{1}{3} \sum_{z_1, z_2, z_3}^{\infty} h_1(-1)^{x_1+y_1+z_1} (1/\rho_1) \right. \\
 & \exp(-2\xi'\rho_1) [3 + (9/2)\xi'\rho_1 + 3(\xi'\rho_1)^2 + (\xi'\rho_1)^3] \\
 & + 1/(3\sqrt{5}) \exp(-2\xi'\sqrt{5}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{5} + 3(\xi'\sqrt{5})^2 + (\xi'\sqrt{5})^3] \\
 & + 1/(3\sqrt{13}) \exp(-2\xi'\sqrt{13}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{13} + 3(\xi'\sqrt{13})^2 + (\xi'\sqrt{13})^3] \\
 & \left. - 2/(3\sqrt{13}) \exp(-2\xi'\sqrt{13}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{13} + 3(\xi'\sqrt{13})^2 + (\xi'\sqrt{13})^3] \right\} \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

## CONFIGURACION II

En forma completamente análoga al caso de la configuración I, en las ecuaciones de las energías sustituimos a la constante de Madelung  $\alpha_N$  por una nueva constante  $\alpha'_N$  dada por:

$$\alpha_H = \alpha_H - 1/\sqrt{5} - 1/\sqrt{9} + 2/\sqrt{9} \quad (5.4)$$

De nueva cuenta, en la suma debemos omitir los sumandos que pertenecen a los iones positivos que serán sustituidos por la impureza y la vacancia, y añadimos el sumando de la impureza:

Base (ion positivo donde está la vacancia)

$$-(1 + \sqrt{5} \xi) (1/\sqrt{5}) \exp(-2\xi\sqrt{5})$$

Excitado (ion positivo donde está la vacancia)

$$-1/(3\sqrt{5}) \exp(-2\xi'\sqrt{5}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{5} + 3(\xi'\sqrt{5})^2 + (\xi'\sqrt{5})^3]$$

Base (ion positivo donde está la impureza)

$$-(1 + \sqrt{9} \xi) (1/\sqrt{9}) \exp(-2\xi\sqrt{9})$$

Excitado (ion positivo donde está la impureza)

$$-1/(3\sqrt{9}) \exp(-2\xi'\sqrt{9}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{9} + 3(\xi'\sqrt{9})^2 + (\xi'\sqrt{9})^3]$$

Añadimos el sumando de la impureza:

Base

$$-2(1 + \sqrt{9} \xi) (1/\sqrt{9}) \exp(-2\xi\sqrt{9})$$

Excitado

$$-2/(3\sqrt{9}) \exp(-2\xi'\sqrt{9}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{9} + 3(\xi'\sqrt{9})^2 + (\xi'\sqrt{9})^3]$$

Las ecuaciones modificadas para el cálculo de las energías de estados base y excitado con funciones de tipo I [ecs. (2.20) y (2.26)] quedan:

$$\begin{aligned}
 E_b = & \xi^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_N \right. \\
 & + \sum_{z_1, z_2, z_3, z_4, z_5}^{\infty} h_1 \left( -1 \right)^{x_1+y_1+z_1} (1 + \rho_1 \xi) (1/\rho_1) \exp(-2\xi\rho_1) \\
 & + (1 + \sqrt{5} \xi) (1/\sqrt{5}) \exp(-2\xi\sqrt{5}) + (1 + \sqrt{9} \xi) (1/\sqrt{9}) \exp(-2\xi\sqrt{9}) \\
 & \left. - 2(1 + \sqrt{9} \xi) (1/\sqrt{9}) \exp(-2\xi\sqrt{9}) \right\} \quad (5.5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_e = & \xi'^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_N + \frac{1}{3} \sum_{z_1, z_2, z_3, z_4, z_5}^{\infty} h_1 \left( -1 \right)^{x_1+y_1+z_1} (1/\rho_1) \right. \\
 & \exp(-2\xi'\rho_1) [3 + (9/2)\xi'\rho_1 + 3(\xi'\rho_1)^2 + (\xi'\rho_1)^3] \\
 & + 1/(3\sqrt{5}) \exp(-2\xi'\sqrt{5}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{5} + 3(\xi'\sqrt{5})^2 + (\xi'\sqrt{5})^3] \\
 & + 1/(3\sqrt{9}) \exp(-2\xi'\sqrt{9}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{9} + 3(\xi'\sqrt{9})^2 + (\xi'\sqrt{9})^3] \\
 & \left. - 2/(3\sqrt{9}) \exp(-2\xi'\sqrt{9}) [3 + (9/2)\xi'\sqrt{9} + 3(\xi'\sqrt{9})^2 + (\xi'\sqrt{9})^3] \right\} \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

### 5.3 METODO CON DESPLAZAMIENTO DE PRIMEROS VECINOS

Para la segunda aproximación del cálculo de la energía del



centro  $F_d$  utilizando el método de Gourary y Adrian se supone que el complejo (la impureza divalente y la vacancia compensatoria) solamente modifican las posiciones de sus primeros vecinos. Esto es claramente una simplificación de una situación bastante más compleja; en el mejor de los casos solamente obtendremos una aproximación. Por otra parte, en esta aproximación ya se toman en cuenta características individuales de la impureza, ya que de ésta dependen los desplazamientos de los primeros vecinos del complejo.

## CONFIGURACION I

Los primeros vecinos del complejo son iones negativos y sus posiciones original y desplazada con parámetros de desplazamiento  $\xi_1$  y  $\xi_2$  son:

Posición original (en múltiplos de la constante de la red a)	Posición desplazada
(1,1,0)	(1 - $\xi_2$ , 1, 0)
(2,0,0)	(2, - $\xi_2$ , 0)
(2,1,1)	(2, 1, 1 + $\xi_2$ )
(2,1,-1)	(2, 1, -1 - $\xi_2$ )
(2,2,0)	(2 + $\xi_1$ , 2 + $\xi_2$ , 0)
(3,1,0)	(3 + $\xi_2$ , 1 + $\xi_1$ , 0)
(3,2,1)	(3, 2, 1 - $\xi_1$ )
(3,2,-1)	(3, 2, -1 + $\xi_1$ )
(3,3,0)	(3, 3 - $\xi_1$ , 0)
(4,2,0)	(4 - $\xi_1$ , 2, 0)

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En las ecuaciones de las energías sustituimos a la constante de Madelung  $\alpha_M$  por una nueva constante  $\alpha_M$  dada por:

$$\begin{aligned} \alpha_M = \alpha_M + [ & ( 1/\sqrt{2} + 1/\sqrt{4} + 2/\sqrt{6} + 1/\sqrt{8} + 1/\sqrt{10} + 2/\sqrt{14} + 1/\sqrt{18} \\ & + 1/\sqrt{20} - 1/\sqrt{5} - 1/\sqrt{13} ) - ( 1/\sqrt{(1 - \xi_2)^2 + 1} + 1/\sqrt{4 + \xi_2^2} \\ & + 2/\sqrt{5 + (1 + \xi_2)^2} + 1/\sqrt{(2 + \xi_1)^2 + (2 + \xi_2)^2} \\ & + 1/\sqrt{(3 + \xi_2)^2 + (1 + \xi_1)^2} + 2/\sqrt{13 + (1 - \xi_1)^2} \\ & + 1/\sqrt{9 + (3 - \xi_1)^2} + 1/\sqrt{(4 - \xi_1)^2 + 4 - 2/\sqrt{13}} ) ] \end{aligned} \quad (5.7)$$

Las ecuaciones para el cálculo de las energías de estados base y excitado se ven modificadas en cuanto a la constante de Madelung, los sumandos correspondientes al complejo, y finalmente, en que en los sumandos correspondientes a los primeros vecinos del complejo se ven sustituidas las posiciones originales por las posiciones desplazadas.

#### CONFIGURACION II

En forma completamente análoga al caso de la configuración I, los primeros vecinos del complejo son iones negativos y sus

posiciones original y desplazada son:

Posición original	Posición desplazada
(1,1,0)	(1 - $\xi_2$ , 1, 0)
(2,0,0)	(2 + $\xi_1$ , - $\xi_2$ , 0)
(2,1,1)	(2, 1, 1 + $\xi_2$ )
(2,1,-1)	(2, 1, -1 - $\xi_2$ )
(2,2,0)	(2, 2 + $\xi_2$ , 0)
(3,1,0)	(3 + $\xi_2$ , 1 - $\xi_1$ , 0)
(3,0,1)	(3, 0, 1 - $\xi_1$ )
(3,0,-1)	(3, 0, -1 + $\xi_1$ )
(3,-1,0)	(3, -1 + $\xi_1$ , 0)
(4,0,0)	(4 - $\xi_1$ , 0, 0)

En las ecuaciones de las energías sustituimos a la constante de Madelung  $\alpha_M$  por una nueva constante  $\alpha_N$  dada por:

$$\begin{aligned}
 \alpha_N = \alpha_M + [ & ( 1/\sqrt{2} + 1/\sqrt{4} + 2/\sqrt{6} + 1/\sqrt{8} + 4/\sqrt{10} + 1/\sqrt{16} \\
 & - 1/\sqrt{5} - 1/\sqrt{9} ) - ( 1/\sqrt{(1 - \xi_2)^2 + 1} + 1/\sqrt{(2 + \xi_1)^2 + \xi_2^2} \\
 & + 2/\sqrt{5 + (1 + \xi_2)^2} + 1/\sqrt{4 + (2 + \xi_2)^2} \\
 & + 1/\sqrt{(3 + \xi_2)^2 + (1 - \xi_1)^2} + 3/\sqrt{9 + (1 - \xi_1)^2} \\
 & + 1/\sqrt{(4 - \xi_1)^2} - 2/\sqrt{9} ) ] \quad (5.8)
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones para el cálculo de las energías de estados base y excitado se ven modificadas en cuanto a la constante de Madelung, los sumandos correspondientes al complejo, y finalmente, en que en los sumandos correspondientes a los primeros vecinos del complejo se ven sustituidas las posiciones originales por las posiciones desplazadas.

Los valores de los parámetros  $\xi_1$  y  $\xi_2$  para el caso de una impureza divalente  $Mg^{++}$  son los siguientes, [30]:

sal	$\xi_1$	$\xi_2$
LiCl	0.0817	0.1141
NaCl	0.1233	0.0977
KCl	0.1883	0.1720
RbCl	0.2137	0.1935

#### 5.4 RESULTADOS

Los valores de la energías calculadas teóricamente así como los de los parámetros para los cuatro tipos de funciones de onda aparecen en las tablas siguientes. Los resultados para la configuración I aparecen en las tablas 5.1 a 5.6. Los resultados para la configuración II aparecen en las tablas 5.7 a 5.12.

##### 5.4.1 RESULTADOS SIN DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION I

Centro  $F_d$  sin relajamiento de la red

En la tabla 5.1 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 5.2 muestra

los valores para el estado excitado. La tabla 5.3 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado. En todos los casos, las energías están en hartrees y las longitudes en bohrs.

Tabla 5.1

## Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.87	-0.1926	2.31	-0.2182
NaCl	5.33	1.92	-0.1818	2.34	-0.2055
KCl	5.95	1.99	-0.1691	2.37	-0.1905
RbCl	6.23	2.02	-0.1639	2.38	-0.1845

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.33	-0.2177	1.11	-0.2505
NaCl	5.33	2.36	-0.2051	1.13	-0.2349
KCl	5.95	2.38	-0.1902	1.15	-0.2168
RbCl	6.23	2.40	-0.1842	1.16	-0.2095

Tabla 5.2  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{oz}$	$\xi'$	$E_{oz}$
LiCl	4.86	2.30	-0.1005	3.21	-0.1169
NaCl	5.33	2.41	-0.1011	3.27	-0.1181
KCl	5.95	2.52	-0.1006	3.33	-0.1177
RbCl	6.23	2.57	-0.1000	3.35	-0.1170

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{oz}$	$\xi'$	$E_{oz}$
LiCl	4.86	3.32	-0.1152	1.17	-0.1479
NaCl	5.33	3.35	-0.1166	1.20	-0.1469
KCl	5.95	3.40	-0.1164	1.23	-0.1437
RbCl	6.23	3.42	-0.1157	1.25	-0.1419

Tabla 5.3  
Energías de Transición  $|E_{oz} - E_b|$

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.0921	0.1014	0.1026	0.1026
NaCl	0.0806	0.0874	0.0885	0.0880
KCl	0.0685	0.0729	0.0739	0.0731
RbCl	0.0640	0.0675	0.0684	0.0677

**5.4.2 RESULTADOS CON DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION I**Centro  $F_d$  con relajamiento de la red

En la tabla 5.4 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 5.5 muestra los valores para el estado excitado. La tabla 5.6 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado.

Tabla 5.4

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.85	-0.1925	2.31	-0.2174
NaCl	5.33	1.91	-0.1815	2.33	-0.2045
KCl	5.95	1.97	-0.1685	2.36	-0.1892
RbCl	6.23	1.99	-0.1632	2.37	-0.1829
sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.33	-0.2170	1.11	-0.2497
NaCl	5.33	2.35	-0.2041	1.13	-0.2339
KCl	5.95	2.38	-0.1889	1.15	-0.2154
RbCl	6.23	2.39	-0.1826	1.16	-0.2079

Tabla 5.5  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	2.69	-0.1015	3.34	-0.1166
NaCl	5.33	2.66	-0.1017	3.34	-0.1176
KCl	5.95	2.71	-0.1010	3.39	-0.1168
RbCl	6.23	2.71	-0.1003	3.40	-0.1159

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	3.40	-0.1152	1.17	-0.1479
NaCl	5.33	3.40	-0.1154	1.20	-0.1462
KCl	5.95	3.45	-0.1147	1.23	-0.1426
RbCl	6.23	3.46	-0.1139	1.24	-0.1407

Tabla 5.6  
Energías de Transición  $|E_{ez} - E_b|$

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.1490	0.1339	0.1354	0.1027
NaCl	0.1331	0.1173	0.1195	0.0887
KCl	0.1158	0.1000	0.1021	0.0741
RbCl	0.1092	0.0936	0.0955	0.0688



**5.4.3 RESULTADOS SIN DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION II**Centro  $F_d$  sin relajamiento de la red

En la tabla 5.7 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 5.8 muestra los valores para el estado excitado. La tabla 5.9 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado.

Tabla 5.7

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.88	-0.2052	2.31	-0.2309
NaCl	5.33	1.92	-0.1937	2.34	-0.2176
KCl	5.95	1.99	-0.1804	2.37	-0.2020
RbCl	6.23	2.03	-0.1735	2.38	-0.1957

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.33	-0.2303	1.11	-0.2621
NaCl	5.33	2.36	-0.2172	1.13	-0.2454
KCl	5.95	2.38	-0.2017	1.15	-0.2262
RbCl	6.23	2.40	-0.1955	1.16	-0.2185

Tabla 5.8  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	1.95	-0.1129	3.08	-0.1296
NaCl	5.33	2.16	-0.1129	3.19	-0.1302
KCl	5.95	2.32	-0.1118	3.25	-0.1292
RbCl	6.23	2.40	-0.1110	3.28	-0.1282

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	3.24	-0.1276	1.17	-0.1594
NaCl	5.33	3.30	-0.1287	1.20	-0.1574
KCl	5.95	3.35	-0.1280	1.23	-0.1531
RbCl	6.23	3.38	-0.1271	1.25	-0.1509

Tabla 5.9  
Energías de Transición  $|E_{ez} - E_b|$

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.0923	0.1013	0.1027	0.1026
NaCl	0.0808	0.0874	0.0885	0.0880
KCl	0.0686	0.0728	0.0737	0.0731
RbCl	0.0625	0.0675	0.0684	0.0676

**5.4.4 RESULTADOS CON DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION II**Centro  $F_d$  con relajamiento de la red

En la tabla 5.10 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 5.11 muestra los valores para el estado excitado. La tabla 5.12 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado.

Tabla 5.10

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.86	-0.2051	2.31	-0.3201
NaCl	5.33	1.91	-0.1934	2.33	-0.2165
KCl	5.95	1.97	-0.1798	2.36	-0.2006
RbCl	6.23	2.00	-0.1743	2.37	-0.1940

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.33	-0.2296	1.11	-0.2621
NaCl	5.33	2.35	-0.2161	1.13	-0.2457
KCl	5.95	2.38	-0.2003	1.15	-0.2267
RbCl	6.23	2.39	-0.1938	1.16	-0.2190

Tabla 5.11  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{oz}$	$\xi'$	$E_{oz}$
LiCl	4.86	2.28	-0.1140	3.20	-0.1293
NaCl	5.33	2.38	-0.1136	3.26	-0.1296
KCl	5.95	2.49	-0.1122	3.31	-0.1282
RbCl	6.23	2.53	-0.1113	3.33	-0.1270

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{oz}$	$\xi'$	$E_{oz}$
LiCl	4.86	3.32	-0.1276	1.17	-0.1603
NaCl	5.33	3.35	-0.1274	1.20	-0.1582
KCl	5.95	3.40	-0.1261	1.23	-0.1541
RbCl	6.23	3.42	-0.1251	1.24	-0.1518

Tabla 5.12  
Energías de Transición  $|E_{oz} - E_b|$

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.0911	0.1008	0.1020	0.1018
NaCl	0.0798	0.0869	0.0887	0.0875
KCl	0.0676	0.0724	0.0741	0.0726
RbCl	0.0630	0.0670	0.0687	0.0671

## CAPITULO 6

METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO  $F_d$ 6.1 EL METODO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH PARA EL CENTRO  $F_d$ 

Para el primer cálculo de la energía del centro  $F_d$  utilizando el método de Bartram et al. [15] se supone adicionalmente que el complejo (la impureza divalente y la vacancia compensatoria) no modifica las posiciones de los iones vecinos. Es decir, los iones mantienen sus posiciones a  $T = 0$ . Se hace la suposición de que el único cambio en el cristal es la sustitución de dos iones positivos puntuales por un ion positivo divalente puntual (la impureza) y una vacancia puntual.

Con estos cambios obtenemos una modificación en las expresiones de las energías. Para los cálculos utilizamos de nueva cuenta las configuraciones del centro  $F_d$  señaladas como más probables de acuerdo con Gyunsburg et al. (cap. 4). Como ya se ha señalado, a la configuración con la impureza en la posición (3,2,0) y vacancia en (2,1,0) la denominaremos configuración I, en tanto que la configuración II será aquella con la impureza en la posición (3,0,0) y la vacancia en (2,1,0).

6.2 MODIFICACION DEL PSEUDOPOTENCIAL DE BARTRAM

En la aproximación de Bartram para el centro F se tiene

$$V_p = V_{PI} + \sum_{\gamma} [A_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma})B_{\gamma}] \delta(\bar{r} - \bar{r}_{\gamma}) \quad (6.1)$$

Donde  $V_{PI}$  es el potencial del ion puntual de Gourary y Adrian,  $U_{\gamma}$  es el potencial en el ion  $\gamma$  debido a los demás iones, y  $\bar{V}_p$  es el valor esperado del potencial de modelo de ion puntual  $V_p$ . Los coeficientes  $A_{\gamma}$  y  $B_{\gamma}$  están dados aproximadamente por

$$A_{\gamma} = 4 \pi Q_{\gamma} r_{ion\gamma}^2 \quad B_{\gamma} = (4\pi/3) r_{ion\gamma}^3 \quad (6.2)$$

donde  $Q_{\gamma}$  es la carga neta del ion  $\gamma$  y  $r_{ion\gamma}$  es el radio de dicho ion.

Ahora, con la presencia del complejo definimos un nuevo potencial

$$V_{F_d} = V_p + V_d \quad (6.3)$$

donde

$$\begin{aligned} V_d = & - [A_1 + (\bar{V}_p - U_1)B_1]\delta(\bar{r} - \bar{r}_1) \\ & + [A_1 - A_2 + (\bar{V}_p - U_1)B_1 - (\bar{V}_p - U_2)B_2]\delta(\bar{r} - \bar{r}_2) \\ & - \sum_{i=3}^{13} \{ [A_{1n} + (\bar{V}_p - U_{1n})B_{1n}]\delta(\bar{r} - \bar{r}_{1n}) \\ & - [A_{iv} + (\bar{V}_p - U_{iv})B_{iv}]\delta(\bar{r} - \bar{r}_{iv}) \} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Y hemos utilizado la notación: I = impureza; 1 = posición del catión donde ahora se encuentra la vacancia; 2 = posición del catión donde ahora se encuentra la impureza; 3, ..., 13 = aniones primeros vecinos del complejo; n = nuevas posiciones (con desplazamientos  $\xi_1$  y  $\xi_2$ ); v = viejas posiciones.

En el potencial  $V_d$ , el primer sumando corresponde a la eliminación de la contribución del catión sustituido por la vacancia; el segundo sumando está dado por la sustitución de los parámetros correspondientes al catión sustituido por la impureza,

por los parámetros que corresponden a dicha impureza; por último, la suma que va de  $i = 3$  hasta  $i = 13$  corresponde a la sustitución de los sumandos que corresponden a las posiciones estáticas de los diez primeros vecinos del complejo por sumandos que corresponden a las posiciones desplazadas de los mencionados vecinos.

En este caso, el nivel excitado consiste de tres estados no degenerados debido a la interacción de las funciones tipo p con el dipolo impureza-vacancia. Los ejes de las funciones p son:

$(0,0,1)$  que corresponde a  $p_z$ , y es perpendicular al plano impureza, vacancia, centro F.

$(1,1,0)/\sqrt{2}$  que corresponde a  $p_{xy}$ , y es paralelo al dipolo en el caso de la configuración I, y perpendicular en el caso de la configuración II.

$(1,-1,0)/\sqrt{2}$  que corresponde a  $p_{xy}$ , y es perpendicular al dipolo en el caso de la configuración I, y paralelo en el caso de la configuración II.

Con esta aproximación es posible tomar en cuenta las características individuales de la impureza.

### 6.3 RESULTADOS

Los siguientes resultados son para la impureza  $Mg^{++}$  con constantes  $A_\gamma = 35.525$  hartree bohr<sup>3</sup> y  $B_\gamma = 12.74$  bohr<sup>3</sup>, parámetro  $\alpha = 0.53$  y  $\xi_1$  y  $\xi_2$  iguales a las que aparecen en el capítulo anterior. Los resultados para la configuración I aparecen en las tablas 6.1 a 6.8. Los resultados para la configuración II aparecen

en las tablas 6.9 a 6.16.

### 6.3.1 RESULTADOS SIN DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION I

Centro  $F_d$  sin relajamiento de la red

En la tabla 6.1 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 6.2 muestra los valores para el estado excitado. La tabla 6.3 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado.

Tabla 6.1

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.99	-0.1782	2.36	-0.1996
NaCl	5.33	2.01	-0.1719	2.38	-0.1908
KCl	5.95	2.04	-0.1650	2.40	-0.1827
RbCl	6.23	2.03	-0.1645	2.39	-0.1819
sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.38	-0.1999	1.14	-0.2358
NaCl	5.33	2.39	-0.1910	1.15	-0.2235
KCl	5.95	2.41	-0.1828	1.16	-0.2135
RbCl	6.23	2.40	-0.1819	1.14	-0.2121



Tabla 6.2

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	2.70	-0.0626	3.34	-0.0793
NaCl	5.33	2.68	-0.0763	3.35	-0.0898
KCl	5.95	2.74	-0.0864	3.40	-0.1001
RbCl	6.23	2.74	-0.0938	3.41	-0.1088

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	3.40	-0.0808	1.17	-0.1479
NaCl	5.33	3.40	-0.0910	1.20	-0.1468
KCl	5.95	3.45	-0.1007	1.23	-0.1437
RbCl	6.23	3.45	-0.1090	1.25	-0.1419

Tabla 6.3

Energías de Transición  $|E_{ez} - E_b|$ 

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.1156	0.1202	0.1191	0.0880
NaCl	0.0956	0.1010	0.1000	0.0767
KCl	0.0787	0.0826	0.0820	0.0698
RbCl	0.0708	0.0731	0.0729	0.0702

**6.3.2 RESULTADOS CON DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION I**Centro  $F_d$  con relajamiento de la red

En la tabla 6.4 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 6.5 muestra los valores para el estado excitado Z. Las tablas 6.6 y 6.7 muestran los valores para los estados excitados XY y  $X\bar{Y}$  respectivamente. La tabla 6.8 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado Z.

Tabla 6.4

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.97	-0.1808	2.34	-0.2007
NaCl	5.33	1.98	-0.1737	2.36	-0.1912
KCl	5.95	2.01	-0.1663	2.37	-0.1825
RbCl	6.23	2.00	-0.1657	2.38	-0.1816

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.35	-0.2010	1.09	-0.2363
NaCl	5.33	2.37	-0.1914	1.12	-0.2232
KCl	5.95	2.39	-0.1826	1.12	-0.2120
RbCl	6.23	2.37	-0.1815	1.10	-0.2105

Tabla 6,5  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	2.69	-0.0630	3.34	-0.0787
NaCl	5.33	2.66	-0.0766	3.34	-0.0890
KCl	5.95	2.71	-0.0862	3.39	-0.0984
RbCl	6.23	2.71	-0.0934	3.40	-0.1068

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	3.40	-0.0808	1.17	-0.1478
NaCl	5.33	3.40	-0.0896	1.20	-0.1462
KCl	5.95	3.45	-0.0985	1.23	-0.1426
RbCl	6.23	3.46	-0.1063	1.24	-0.1407

Tabla 6.6  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado XY

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{exy}$	$\xi'$	$E_{exy}$
LiCl	4.86	2.69	-0.0777	3.34	-0.0921
NaCl	5.33	2.66	-0.0878	3.34	-0.0995
KCl	5.95	2.71	-0.0973	3.39	-0.1087
RbCl	6.23	2.71	-0.1046	3.40	-0.1173

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{exy}$	$\xi'$	$E_{exy}$
LiCl	4.86	3.40	-0.0808	1.17	-0.1478
NaCl	5.33	3.40	-0.0986	1.20	-0.1462
KCl	5.95	3.45	-0.1074	1.23	-0.1427
RbCl	6.23	3.46	-0.1153	1.24	-0.1407

Tabla 6.7  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado  $X\bar{Y}$   
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I			Tipo II	
		$\xi'$	$E_{oxy}^-$	$\xi'$	$E_{oxy}^-$	
LiCl	4.86	2.69	-0.0634	3.34	-0.0788	
NaCl	5.33	2.66	-0.0769	3.34	-0.0892	
KCl	5.95	2.71	-0.0866	3.39	-0.0986	
RbCl	6.23	2.71	-0.0939	3.40	-0.1070	

sal	a	Tipo III			Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{oxy}^-$	$\xi'$	$E_{oxy}^-$	
LiCl	4.86	3.40	-0.0808	1.17	-0.1478	
NaCl	5.33	3.40	-0.0898	1.20	-0.1462	
KCl	5.95	3.45	-0.0987	1.23	-0.1426	
RbCl	6.23	3.46	-0.1066	1.24	-0.1407	

Tabla 6.8

Energías de Transición  $|E_{e_x} - E_b|$   
en hartrees

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.1729	0.1572	0.1551	0.0880
NaCl	0.1470	0.1345	0.1339	0.0774
KCl	0.1273	0.1151	0.1150	0.0708
RbCl	0.1187	0.1053	0.1058	0.0714

Podemos notar que las energía  $E_{e_x}$ ,  $E_{e_{xy}}$  y  $E_{e_{zy}}$  no difieren mucho, de hecho con las funciones de tipo IV no hay diferencia redondeando a cuatro cifras decimales.

6.3.3 RESULTADOS SIN DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION II

Centro  $F_d$  sin relajamiento de la red

En la tabla 6.9 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 6.10 muestra los valores para el estado excitado. La tabla 6.11 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado.

Tabla 6.9

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I			Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$	
LiCl	4.86	1.99	-0.1907	2.36	-0.2121	
NaCl	5.33	2.00	-0.1833	2.38	-0.2022	
KCl	5.95	2.03	-0.1764	2.39	-0.1940	
RbCl	6.23	2.01	-0.1758	2.37	-0.1933	

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.37	-0.2123	1.13	-0.2485
NaCl	5.33	2.39	-0.2024	1.15	-0.2350
KCl	5.95	2.40	-0.1941	1.15	-0.2244
RbCl	6.23	2.38	-0.1932	1.13	-0.2229

Tabla 6.10  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	2.70	-0.0757	3.34	-0.0926
NaCl	5.33	2.67	-0.0884	3.34	-0.1021
KCl	5.95	2.72	-0.0989	3.39	-0.1132
RbCl	6.23	2.72	-0.1065	3.39	-0.1223

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	3.40	-0.0940	1.17	-0.1594
NaCl	5.33	3.40	-0.1032	1.20	-0.1574
KCl	5.95	3.44	-0.1136	1.23	-0.1531
RbCl	6.23	3.44	-0.1221	1.25	-0.1509

Tabla 6.11  
Energías de Transición  $|E_{ez} - E_b|$

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.1150	0.1194	0.1183	0.0891
NaCl	0.0950	0.1001	0.0993	0.0776
KCl	0.0774	0.0809	0.0804	0.0713
RbCl	0.0693	0.0710	0.0710	0.0720



**6.3.4 RESULTADOS CON DESPLAZAMIENTO PARA LA CONFIGURACION II**Centro  $F_d$  con relajamiento de la red

En la tabla 6.12 aparecen los valores teóricos de energías y parámetros correspondientes al estado base. La tabla 6.13 muestra los valores para el estado excitado Z. Las tablas 6.14 y 6.15 muestran los valores para los estados excitados XY y  $X\bar{Y}$  respectivamente. La tabla 6.16 muestra los valores teóricos de las energías de transición que se calculan como la diferencia de la energía del estado base y la energía del estado excitado Z.

Tabla 6.12

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.97	-0.1943	2.33	-0.2145
NaCl	5.33	1.98	-0.1866	2.35	-0.2044
KCl	5.95	2.00	-0.1799	2.36	-0.1964
RbCl	6.23	1.98	-0.1795	2.34	-0.1959

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	2.35	-0.2147	1.08	-0.2502
NaCl	5.33	2.36	-0.2046	1.11	-0.2364
KCl	5.95	2.37	-0.1964	1.10	-0.2262
RbCl	6.23	2.36	-0.1958	1.07	-0.2252

Tabla 6.13  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	2.68	-0.0773	3.33	-0.0932
NaCl	5.33	2.65	-0.0902	3.33	-0.1030
KCl	5.95	2.69	-0.1014	3.38	-0.1143
RbCl	6.23	2.68	-0.1092	3.38	-0.1235

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	3.40	-0.0950	1.17	-0.1603
NaCl	5.33	3.40	-0.1035	1.20	-0.1582
KCl	5.95	3.44	-0.1142	1.23	-0.1541
RbCl	6.23	3.44	-0.1227	1.24	-0.1518

Tabla 6.14  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado XY

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{oxy}$	$\xi'$	$E_{oxy}$
LiCl	4.86	2.69	-0.0922	3.34	-0.1074
NaCl	5.33	2.66	-0.1015	3.34	-0.1141
KCl	5.95	2.71	-0.1127	3.39	-0.1253
RbCl	6.23	2.71	-0.1207	3.40	-0.1350

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{oxy}$	$\xi'$	$E_{oxy}$
LiCl	4.86	3.40	-0.0948	1.17	-0.1603
NaCl	5.33	3.40	-0.1127	1.20	-0.1582
KCl	5.95	3.45	-0.1235	1.23	-0.1541
RbCl	6.23	3.46	-0.1323	1.24	-0.1518

Tabla 6.15  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado  $X\bar{Y}$

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	Tipo I		Tipo II	
		$\xi'$	$E_{\text{exy}}^-$	$\xi'$	$E_{\text{exy}}^-$
LiCl	4.86	2.69	-0.0770	3.34	-0.0933
NaCl	5.33	2.66	-0.0899	3.34	-0.1030
KCl	5.95	2.71	-0.1012	3.39	-0.1144
RbCl	6.23	2.71	-0.1091	3.40	-0.1237

sal	a	Tipo III		Tipo IV	
		$\xi'$	$E_{\text{exy}}^-$	$\xi'$	$E_{\text{exy}}^-$
LiCl	4.86	3.40	-0.0948	1.17	-0.1603
NaCl	5.33	3.40	-0.1035	1.20	-0.1582
KCl	5.95	3.45	-0.1142	1.23	-0.1541
RbCl	6.23	3.46	-0.1228	1.24	-0.1518

Tabla 6.16

Energías de Transición  $|E_{e_z} - E_b|$   
en hartrees

sal	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
LiCl	0.1712	0.1553	0.1535	0.0882
NaCl	0.1447	0.1319	0.1314	0.0768
KCl	0.1230	0.1101	0.1102	0.0703
RbCl	0.1137	0.0994	0.1002	0.0711

Podemos notar que las energía  $E_{e_z}$ ,  $E_{e_{xy}}$  y  $E_{e_{xy}^-}$  no difieren mucho, de hecho con las funciones de tipo IV no hay diferencia redondeando a cuatro cifras decimales.

## CAPITULO 7

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

7.1 DISCUSION

De acuerdo con los resultados del capítulo anterior, los valores de las energías de los estados base y excitado para la configuración II son menores que los que se obtienen con la configuración I, por lo que se puede afirmar que la configuración II es más probable que la I.

Además, siempre se obtuvieron menores energías con las funciones del tipo IV. Así que, para examinar como afecta el cambio de valor del parámetro  $\alpha$  a las energías de los estados base y excitados, se efectuaron los cálculos con las funciones tipo IV para las configuraciones I y II, y parámetro  $\alpha = 0.53$  y 1.

También se hicieron los cálculos para la impureza  $\text{Ca}^{++}$ .

7.2 RESULTADOS PARA  $\text{Mg}^{++}$ 

Los siguientes resultados son para la impureza  $\text{Mg}^{++}$  con constantes  $A_{\gamma} = 35.525$  hartree bohr<sup>3</sup> y  $B_{\gamma} = 12.74$  bohr<sup>3</sup>; y parámetro  $\alpha = 0.53$  y  $\alpha = 1$ ; función tipo IV.

Las tablas 7.1, 7.2, 7.3 y 7.4 muestran los resultados para el estado base, el estado excitado Z y los estados excitados XY y  $X\bar{Y}$  respectivamente, para la configuración I.

Las tablas 7.5, 7.6, 7.7 y 7.8 muestran los resultados para el estado base, el estado excitado Z y los estados excitados XY y

X $\bar{Y}$  respectivamente, para la configuración II.

La tabla 7.9 muestra los resultados de las energías de transición para ambas configuraciones.

### CONFIGURACION I

Tabla 7.1

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.09	-0.2363	0.82	-0.2313
NaCl	5.33	1.12	-0.2232	0.88	-0.2059
KCl	5.95	1.12	-0.2120	1.35	-0.1821
RbCl	6.23	1.10	-0.2105	1.36	-0.1783

Tabla 7.2

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros

del Estado Excitado Z

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1478	1.17	-0.1005
NaCl	5.33	1.20	-0.1462	1.20	-0.0993
KCl	5.95	1.23	-0.1426	1.23	-0.0970
RbCl	6.23	1.24	-0.1407	1.24	-0.0956

Tabla 7.3

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado XY

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{\text{exy}}$	$\xi'$	$E_{\text{exy}}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1478	1.17	-0.1005
NaCl	5.33	1.20	-0.1462	1.20	-0.0993
KCl	5.95	1.23	-0.1426	1.23	-0.0970
RbCl	6.23	1.24	-0.1407	1.24	-0.0956

Tabla 7.4

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado  $\bar{X}\bar{Y}$

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{\text{exy}}^-$	$\xi'$	$E_{\text{exy}}^-$
LiCl	4.86	1.17	-0.1478	1.17	-0.1005
NaCl	5.33	1.20	-0.1462	1.20	-0.0993
KCl	5.95	1.23	-0.1426	1.23	-0.0970
RbCl	6.23	1.24	-0.1407	1.24	-0.0956



## CONFIGURACION II

Tabla 7.5

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.08	-0.2502	0.84	-0.2435
NaCl	5.33	1.11	-0.2364	0.90	-0.2188
KCl	5.95	1.10	-0.2262	1.34	-0.1948
RbCl	6.23	1.07	-0.2252	1.34	-0.1911

Tabla 7.6

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros

del Estado Excitado Z

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1603	1.17	-0.1090
NaCl	5.33	1.20	-0.1582	1.20	-0.1075
KCl	5.95	1.23	-0.1541	1.23	-0.1047
RbCl	6.23	1.24	-0.1518	1.24	-0.1032

Tabla 7.7

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado XY

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{\text{exy}}$	$\xi'$	$E_{\text{exy}}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1603	1.17	-0.1090
NaCl	5.33	1.20	-0.1582	1.20	-0.1075
KCl	5.95	1.23	-0.1541	1.23	-0.1047
RbCl	6.23	1.24	-0.1518	1.24	-0.1032

Tabla 7.8

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado X $\bar{Y}$

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{\text{exy}}$	$\xi'$	$E_{\text{exy}}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1603	1.17	-0.1090
NaCl	5.33	1.20	-0.1582	1.20	-0.1075
KCl	5.95	1.23	-0.1541	1.23	-0.1047
RbCl	6.23	1.24	-0.1518	1.24	-0.1032

Tabla 7.9  
Energías de Transición  $|E_{a_2} - E_b|$   
en hartrees

sal	Configuración I		Configuración II	
	$\alpha = 0.53$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.53$	$\alpha = 1$
LiCl	0.0880	0.1308	0.0882	0.1345
NaCl	0.0774	0.1066	0.0768	0.1113
KCl	0.0708	0.0851	0.0703	0.0901
RbCl	0.0714	0.0827	0.0711	0.0879

### 7.3 RESULTADOS PARA $\text{Ca}^{++}$

Los siguientes resultados son para la impureza  $\text{Ca}^{++}$  con constantes  $A_\gamma = 72.235$  hartree bohr<sup>3</sup> y  $B_\gamma = 43.43$  bohr<sup>3</sup>; y parámetro  $\alpha = 0.53$  y  $\alpha = 1$ ; función tipo IV.

Los valores de los parámetros  $\xi_1$  y  $\xi_2$  para el caso de una impureza divalente  $\text{Ca}^{++}$  son los siguientes, [30]:

sal	$\xi_1$	$\xi_2$
LiCl	0.0569	0.1141
NaCl	0.0977	0.0977
KCl	0.1637	0.1720
RbCl	0.1899	0.1935

Las tablas 7.10, 7.11, 7.12 y 7.13 muestran los resultados para el estado base, el estado excitado Z y los estados excitados XY y  $X\bar{Y}$  respectivamente, para la configuración I.

Las tablas 7.14, 7.15, 7.16 y 7.17 muestran los resultados para el estado base, el estado excitado Z y los estados excitados XY y  $X\bar{Y}$  respectivamente, para la configuración II.

La tabla 7.18 muestra los resultados de las energías de transición para ambas configuraciones.

## CONFIGURACION I

Centro  $F_d$  con relajamiento de la red

Tabla 7.10

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.09	-0.2364	0.81	-0.2314
NaCl	5.33	1.12	-0.2232	0.88	-0.2059
KCl	5.95	1.12	-0.2121	1.35	-0.1821
RbCl	6.23	1.10	-0.2106	1.36	-0.1784

Tabla 7.11

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado Z

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1478	1.17	-0.1005
NaCl	5.33	1.20	-0.1462	1.20	-0.0994
KCl	5.95	1.23	-0.1427	1.23	-0.0970
RbCl	6.23	1.24	-0.1407	1.24	-0.0957

Tabla 7.12

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado XY  
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{exy}$	$\xi'$	$E_{exy}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1478	1.17	-0.1005
NaCl	5.33	1.20	-0.1462	1.20	-0.0994
KCl	5.95	1.23	-0.1427	1.23	-0.0970
RbCl	6.23	1.24	-0.1408	1.24	-0.0957

Tabla 7.13

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado  $X\bar{Y}$   
Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{exy}^-$	$\xi'$	$E_{exy}^-$
LiCl	4.86	1.17	-0.1478	1.17	-0.1005
NaCl	5.33	1.20	-0.1462	1.20	-0.0994
KCl	5.95	1.23	-0.1427	1.23	-0.0970
RbCl	6.23	1.24	-0.1407	1.24	-0.0957

## CONFIGURACION II

Centro  $F_d$  con relajamiento de la red

Tabla 7.14

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros del Estado Base

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi$	$E_b$	$\xi$	$E_b$
LiCl	4.86	1.08	-0.2500	0.84	-0.2438
NaCl	5.33	1.11	-0.2361	0.90	-0.2187
KCl	5.95	1.10	-0.2260	1.34	-0.1947
RbCl	6.23	1.07	-0.2251	1.34	-0.1910

Tabla 7.15

Energías Teóricas y Valores de los Parámetros

del Estado Excitado Z

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{ez}$	$\xi'$	$E_{ez}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1600	1.17	-0.1088
NaCl	5.33	1.20	-0.1579	1.20	-0.1074
KCl	5.95	1.23	-0.1539	1.23	-0.1047
RbCl	6.23	1.24	-0.1517	1.24	-0.1032

Tabla 7.16  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado XY

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{oxy}$	$\xi'$	$E_{oxy}$
LiCl	4.86	1.17	-0.1600	1.17	-0.1088
NaCl	5.33	1.20	-0.1580	1.20	-0.1074
KCl	5.95	1.23	-0.1539	1.23	-0.1047
RbCl	6.23	1.24	-0.1517	1.24	-0.1032

Tabla 7.17  
Energías Teóricas y Valores de los Parámetros  
del Estado Excitado  $X\bar{Y}$

Energías en hartrees y longitudes en bohrs

sal	a	$\alpha = 0.53$		$\alpha = 1$	
		$\xi'$	$E_{oxy}^-$	$\xi'$	$E_{oxy}^-$
LiCl	4.86	1.17	-0.1600	1.17	-0.1088
NaCl	5.33	1.20	-0.1579	1.20	-0.1074
KCl	5.95	1.23	-0.1539	1.23	-0.1047
RbCl	6.23	1.24	-0.1517	1.24	-0.1032



Tabla 7.18  
Energías de Transición  $|E_{e_z} - E_b|$   
en hartrees

sal	Configuración I		Configuración II	
	$\alpha = 0.53$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.53$	$\alpha = 1$
LiCl	0.0886	0.1309	0.0899	0.1350
NaCl	0.0771	0.1065	0.0782	0.1113
KCl	0.0694	0.0851	0.0711	0.0900
RbCl	0.0698	0.0827	0.0733	0.0878

En la tabla 7.19 aparecen las energías de transición para el caso de los centros  $F_d$  en configuración II para las impurezas  $Mg^{++}$  y  $Ca^{++}$ .

Tabla 7.19  
Comparación de la Energías de Transición  $|E_{e_z} - E_b|$   
para las impurezas  $Mg^{++}$  y  $Ca^{++}$  utilizando la configuración II  
y  $\alpha = 0.53$

sal	$Mg^{++}$	$Ca^{++}$
LiCl	0.0882	0.0899
NaCl	0.0768	0.0782
KCl	0.0703	0.0711
RbCl	0.0711	0.0733

7.4 RESULTADOS PARA LiCl

Examinemos los resultados para LiCl obtenidos con la función IV,  $\alpha = 0.53$  y la configuración II para centro  $F_d$  (los demás halogenuros alcalinos se pueden examinar de una manera completamente análoga).

En la tabla 7.20, se muestran los valores de las energías del estado base ( $E_b$ ), estado excitado ( $E_e$ ),  $\Delta E = E_e - E_b$ , para centro F y centro  $F_d$  obtenidas utilizando los métodos de Gourary y Adrian (GA)[14], Gourary y Adrian con desplazamiento (GAD), Bartram et al. (BSG) [15] y Bartram et al. con desplazamiento (BSGD).

Tabla 7.20  
Resultados para LiCl

Centro	Método	Impureza	$E_b$	$E_e$	$\Delta E$
F	GA		-0.2855	-0.1829	0.1026
	BSG		-0.2740	-0.1591	0.1149
$F_d$	GA		-0.2621	-0.1594	0.1026
	GAD		-0.2621	-0.1603	0.1018
	BSG		-0.2485	-0.1594	0.0891
	BSGD	Mg <sup>++</sup>	-0.2485	-0.1603	0.0882
		Ca <sup>++</sup>	-0.2500	-0.1600	0.0899

Los valores experimentales para  $\Delta E$  de centro F son 0.114 y 0.1215 [10,15]. Como podemos observar, el método BSG proporciona un mejor valor (más cercano al experimental) que el de GA para centro F. Además, las energías de los estados base y excitado

utilizando el método de GA son menores que las que se obtienen con el método de BSG.

Para centro  $F_d$  se tiene:

$$E_b(GA) \approx E_b(GAD) < E_b(BSG) \approx E_b(BSGD)$$

y

$$E_e(GA) \approx E_e(BSG) \approx E_e(BSGD) < E_e(GAD)$$

Así que para el cálculo de la energía del estado base aparentemente bastaría con utilizar el método BSG, y para el estado excitado el método GA sería suficiente. Sin embargo, esto impediría saber como afecta a las energías el tipo de impureza.

Por otra parte, los radios iónicos del  $Mg^{++}$  y  $Ca^{++}$  son 0.65 y 0.99 angstroms. Es decir, el  $Ca^{++}$  tiene un diámetro 1.5 veces mayor que el  $Mg^{++}$  pero las energías  $\Delta E$  para ellos difieren sólo en un 2 %. Debido a lo anterior, probablemente baste con la aproximación dada en este trabajo para el cálculo de las energías de centros  $F_d$ . No obstante, sería interesante efectuar el cálculo para una impureza de mayor radio para corroborar el comportamiento.

También sabemos que los cristales con centros F son menos densos que los cristales perfectos, y podemos preguntarnos si pasa lo mismo con los cristales con centros  $F_d$ . En el presente caso, las masas atómicas de  $Li^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{++}$  y  $Ca^{++}$  son 6.9, 35.5, 24.3 y 40.1 uam respectivamente. Entonces, por cada centro  $F_d$  se pierden dos iones de litio y uno de cloro y se gana una impureza divalente. Así, en el caso del magnesio, hay una pérdida neta de masa de  $(-2)(6.9) - 35.5 + 24.3 = -25$  uma, y en el caso del

calcio es de  $-9.2$  uma. Por lo que podemos concluir en estos casos que los cristales con centros  $F_d$  son menos densos que los cristales perfectos.

Además, esperamos que la conductividad aumente debido a que la introducción de impurezas divalentes trae consigo la presencia de vacancias y sabemos que en los cristales iónicos la conductividad aumenta debido a éstas.

### 7.5 CONCLUSIONES

Se aplicaron los modelos de ion puntual (Gourary y Adrian [14]) y corrección de tamaño de ion (Bartram et al. [15]) para el tratamiento del centro  $F_d$ .

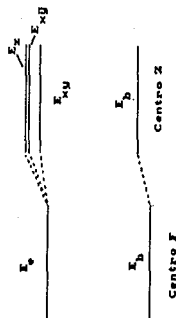
Se efectuaron cálculos de las energías de absorción de centros  $F_d$  para los halogenuros alcalinos LiCl, NaCl, KCl y RbCl; todos ellos con la estructura NaCl. Las impurezas divalentes, que forman parte del complejo, para las que se hicieron los cálculos fueron  $Mg^{++}$  y  $Ca^{++}$  y se utilizaron los valores  $\alpha = 0.53$  y  $\alpha = 1$ .

Se observó que los valores de las energías de los estados base y excitado para la configuración II son menores que los que se obtienen con la configuración I, por lo que se puede afirmar que la configuración II es más probable que la I. Por otra parte, siempre se obtuvieron menores energías con las funciones del tipo IV.

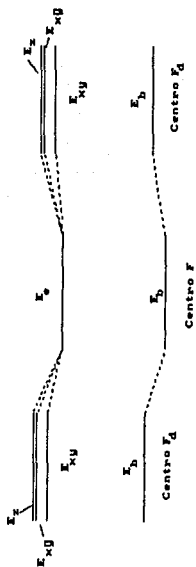
El cambio de valor del parámetro  $\alpha$  afectó de una manera menor a las energías del estado base que a las energías de los estados excitados. Dicho comportamiento está de acuerdo con lo señalado por Bartram et al. [15] y que aparece en el capítulo 3, sección 3.4 de esta tesis. Además se obtuvieron menores energías con  $\alpha = 0.53$ .

Es interesante notar que el esquema cualitativo de Weber y Dick [20] para el centro Z (KCl:Ca) concuerda con los esquemas obtenidos para el centro  $F_d$ .

Esto es razonable si se supone que los centros Z y  $F_d$  no deben presentar diferencias muy grandes en su comportamiento [21].

Esquema de Meier y Dick [20] para  $\text{Ca}^{++}$ 

Configuración I Configuración II



Por otra parte, es notable lo parecido con las energías experimentales reportadas por Paus de acuerdo con Weber y Dick [20] (Paus, H.J., Z. Phys. 218, 56 (1969).) para KCl:Ca con las obtenidas en este trabajo utilizando la función de tipo IV y  $\alpha = 0.53$  para la configuración II.

	$Z_{\text{teor}} (\text{Ca}^{++})$	$Z_{\text{exp}} (\text{Ca}^{++})$	$F_d (\text{Ca}^{++})$	
			conf.I	conf.II
$E_z - E_b$	0.0920	0.077	0.06943	0.07114
$E_{xy} - E_b$	0.0650	0.073	0.06930	0.07100
$E_{xy}^- - E_b$	0.0870	0.077	0.06941	0.07110

Esto nos indica que se necesita una mejor aproximación para el cálculo de las energías del centro Z. Y también se puede cuestionar si en realidad lo que se ha medido experimentalmente es causado por centros  $F_d$  y centros Z en conjunto.

En resumen, con el método desarrollado en este trabajo es posible estudiar centros  $F_d$  tomando en consideración las características individuales de la impureza divalente por medio del desplazamiento de los primeros vecinos del complejo.

Este trabajo se puede continuar en las siguientes direcciones:

- \* Efectuar cálculos para diferentes impureza
- \* Incorporar desplazamientos en los cálculos para obtener no sólo la energía de absorción sino también la de emisión (corrimiento de Stokes)

- \* Efectuar cálculos para halogenuros alcalinos con estructura CsCl
- \* Efectuar cálculos para óxidos (como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



APENDICE 1

UNIDADES ATOMICAS

Las unidades atómicas, también denominadas unidades Hartree, están definidas del siguiente modo. La unidad de masa es la masa del electrón,  $m$ ; la unidad de carga es la carga del protón,  $e$ ; la unidad de momento angular es  $\hbar$ .

En unidades cgs, el hamiltoniano de un átomo hidrogenoide es (suponiendo infinita la masa nuclear):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{r}$$

Cuando se cambia a unidades atómicas,  $\hbar$ ,  $m$  y  $e$  tienen todas ellas un valor numérico de 1, por lo que para cambiar una fórmula de unidades cgs a unidades atómicas, simplemente se igualan a 1 dichas cantidades. Así, en unidades atómicas, el hamiltoniano hidrogenoide es

$$-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

donde  $r$  se mide ahora en unidades atómicas de longitud. La energía del estado fundamental del átomo hidrogenoide viene dada por

$$-\frac{Z^2 e^2}{2 a_0}$$

Ya que  $a_0 = \hbar^2 / me^2$ , el valor numérico de  $a_0$  en unidades atómicas es 1 y la energía del estado fundamental del átomo hidrogenoide tiene el valor numérico (despreciando el movimiento nuclear)

$$-\frac{Z^2}{2}$$

La unidad atómica de energía recibe el nombre de hartree:

$$1 \text{ hartree} = e^2/a_0 = 27.212 \text{ eV} \quad (\text{A1.1})$$

La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno es entonces  $-1/2$  hartree. Algunos investigadores dan las energías en rydbergs, donde 1 rydberg es  $1/2$  hartree.

La unidad atómica de longitud recibe el nombre de bohr:

$$1 \text{ bohr} = a_0 = 0.52918 \text{ angstroms} \quad (\text{A2.1})$$

El empleo de unidades atómicas simplifica las ecuaciones al eliminar  $m$ ,  $e$  y  $h$ .

APENDICE 2

CONFINAMIENTO DEL ELECTRON EN LA VACANCIA

De acuerdo con el modelo de de Boer, el centro F consiste de un electrón atrapado en el campo de una vacancia de ion negativo. Se puede suponer que el electrón se mueve en un potencial que está formado por la diferencia de dos términos: el potencial periódico de la red perfecta menos el potencial del ion faltante. El segundo término debe calcularse tomando en cuenta la polarizabilidad del medio. El primer paso consiste en la eliminación del potencial periódico. Esto se puede hacer introduciendo la masa efectiva  $m^*$  en lugar de la masa del electrón. El problema se reduce entonces a resolver la ecuación de Schrödinger,

$$\left[ -\frac{1}{2m^*} \Delta - \frac{1}{K r} \right] \psi = E \psi \quad (\text{A2.1})$$

La energía potencial en (A2.1) contiene la constante dieléctrica  $K$ , que es la que toma en cuenta la polarización del medio. De hecho, (A2.1) es la ecuación del átomo hidrogenoide con  $Z = 1/K$ . Los niveles de energía son entonces,

$$E_n = -\frac{m^*}{2n^2 K^2} \quad (\text{A2.2})$$

La energía de transición entre los dos primeros niveles es

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{3m^*}{8K^2} \quad (\text{A2.3})$$

La función del estado base es

$$\psi_1 = \frac{2}{(4\pi)^{1/2}} \left[ \frac{m^*}{K} \right]^{3/2} \exp \left[ - \frac{m^* r}{K} \right] \quad (A2.4)$$

Entonces, la cantidad de carga fuera de la esfera de radio  $a$  ( $a$  es la distancia más corta entre anión y catión) con centro en la vacancia es

$$q(a) = 4 \left[ \frac{m^*}{K} \right]^3 \int_a^\infty \exp \left[ - \frac{2 m^* r}{K} \right] r^2 dr \quad (A2.5)$$

$$q(a) = [1 + t + t^2/2] \exp(-t) \quad (A2.6)$$

con

$$t = 2m^*a/K \quad (A2.7)$$

Igualemos la fórmula de Ivey (1.3) con (A2.3),

$$\frac{3m^*}{8K^2} = (2.09) a^{-1.84} \quad (A2.8)$$

(aquí  $a$  está en bohrs)

Sustituimos (A2.8) en (A2.7) y obtenemos,

$$t = 11.2 K a^{-0.84} \quad (A2.9)$$

Por lo tanto, (A2.6) queda,

$$q(a) = [1 + 11.2 K a^{-0.84} + 62.7 K^2 a^{-1.68}] \exp(-11.2 K a^{-0.84}) \quad (A2.10)$$

Claramente,  $q(a)$  aumenta al aumentar  $a$  o al disminuir  $K$ , entonces para encontrar una cota superior, utilicemos el valor de

$a = 6.23$  bohrs de la sal RbCl y  $K$  igual a la constante dieléctrica de altas frecuencias para dicha sal,  $K' = 2.19$ .

Así,

$$q(6.23) = 0.1$$

Esto nos lleva a la conclusión de que cerca del 90% de la carga electrónica está atrapada en una esfera de radio  $a$  centrada en la vacancia.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] Ver artículos en: *Lighthwave Technology*, *MRS BULLETIN*, *Photonics Letters*, *Quantum Electronics Letters*, etc.
- [2] Glass, A.M., *MRS BULLETIN*, vol. XIII (volumen dedicado a materiales fotónicos), August 1988.
- [3] Pauling, L., *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1945.
- [4] Dekker, A.J., *Solid State Physics*, Macmillan Press Ltd., India, 1981.
- [5] Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures*, Interscience, New York, 1948.
- [6] Goldschmidt, V.M., *Skrifter Norske Videnskops, Akad. Oslo I. Mat., Naturv. K1* (1926).
- [7] Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.

REFERENCIAS

- [8] Ballard, S.S., McCarthy, K.A., Wolfe, W.L., *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [9] Ashcroft, N.M., Mermin, N.D., *Solid State Physics*, HOLT, RINEHART AND WINSTON, Great Britain, 1976.
- [10] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, USA, 1971.
- [11] Gourary, B.S., Adrian, F.J., *Solid State Physics*, vol. X, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1960).
- [12] McCann, M.P., Chen, C.H., Kramer, S.D., *OPTICAL ENGINEERING* 25, 1177 (1986).
- [13] McCann, M.P., Chen, C.H., Payne, M.G., *PHOTONICS SPECTRA*, march (1989).
- [14] Gourary, B.S., Adrian, F.J., *Phys. Rev.* 105, 1180 (1957).
- [15] Bartram, R.H., Stoneham, A.M., Gash, P., *Phys. Rev.* 176, 1014 (1968).

REFERENCIAS

- [16] Cárdenas-García, D., López-Téllez, E.R. and Ruíz-Mejía, C., *phys. stat. sol. (b)* 144, 477 (1987).
- [17] Cárdenas-García, D., López-Téllez, E.R. and Ruíz-Mejía, C., *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 18, 533 (1989).
- [18] Ruíz-Mejía, C., *phys. stat. sol. (b)* 147, 593 (1988).
- [19] López-Téllez, E.R., Cárdenas-García, D. and Ruíz-Mejía, C., *phys. stat. sol. (b)* 149, 223 (1989).
- [20] Weber, W., Dick, B.G., *phys. stat. sol.* 36, 723 (1969).
- [21] Gyunsburg, K.E., Dmitrieva, E.I., Dmitriev, A.E., Zvezdova, N.P., Salomatov, V.N., *Opt. Spectrosc. (USSR)* 58, 589 (1985).
- [22] Dochy, F., *phys. stat. sol.* 93, 325 (1979).
- [23] Blinder, S.M., *Ame. J. Phys.* 33, 431 (1965).



REFERENCIAS

- [24] Cohen, M.H., Heine, V., *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).
- [25] Phillips, J.C., Kleinman, L., *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [26] Salomatov, V.N., Parfianovich, V.N., *Opt. Spectrosc. (USSR)* **45**, 175 (1978).
- [27] Renn, W., *Phys. Condens. Matter.* **17**, 233 (1975).
- [28] Fowler, W.B., *Physics of Color centers*, Academic Press, New York (1968).
- [29] Dexter, D.L., *Solid State Physics*, vol. VI, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1958).
- [30] Ruiz-Mejía, C., Hernández, J., Rubio, J. and Murrieta, H., *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, **14**, 105 (1987).