

247 8



**Universidad Nacional Autónoma
de México**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CALCULO DE LA ENERGIA DE POLARIZACION DE UN
COMPLEJO EN CRISTALES HALOGENUROS ALCALINOS
DESDE ORDEN CERO HASTA CUARTO ORDEN**

T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

p r e s e n t a

DANIEL CARDENAS GARCIA

Director de Tesis: Dr. Carlos Ruiz Mejía

México, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

NOTACION	0
INTRODUCCION	1
CAP.1 DESARROLLO TEORICO	11
1.1 El método de Mott y Littleton	13
CAP.2 APROXIMACION A ORDEN CERO	37
CAP.3 APROXIMACIONES A MAYOR ORDEN	42
CAP.4 LOCALIZACION DE LOS IONES	53
CAP.5 RESULTADOS	
5.1 Resultados a orden cero	57
5.2 Resultados a primer orden	58
5.3 Resultados a segundo orden	60
5.4 Resultados a tercer orden	63
5.5 Resultados a cuarto orden	67
CAP.6 CONCLUSIONES	72
APE.1 FORMULA DE LORENTZ	75
APE.2 VALORES DE LAS CONSTANTES	79
APE.3 CALCULO DE N_L	80
APE.4 CALCULO DE W , I_1 Y I_2	83
APE.5 ECUACIONES PARA CUARTO ORDEN	85
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA	92

notación

NOTACION

En el presente trabajo se tienen las siguientes convenciones:

a) Los vectores se representan con letra más oscura, ejemplo:

$$\mathbf{A}$$

b) Los vectores unitarios se representan con las letras minúsculas i , j , k y r , ejemplo:

$$\mathbf{A} = A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}$$

$$\mathbf{A} = A \mathbf{r}$$

c) Las energías están en electrón-volt.

d) Las distancias interiónicas están en angstroms.

NOTACION

En el presente trabajo se tienen las siguientes convenciones:

a) Los vectores se representan con letra más obscura, ejemplo:

$$\mathbf{A}$$

b) Los vectores unitarios se representan con las letras minúsculas i , j , k y r , ejemplo:

$$\mathbf{A} = A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}$$

$$\mathbf{A} = A \mathbf{r}$$

c) Las energías están en electrón-volt.

d) Las distancias interiónicas están en angstroms.

INTRODUCCION

El propósito de este trabajo consiste en calcular la energía de polarización de un complejo en cristales de halogenuros alcalinos. El complejo consiste de una impureza divalente (Eu^{++}) y una vacancia negativa en configuración nn.

El estudio de complejos formados por pares de vacancias en halogenuros alcalinos fue iniciado por Reitz y Gammel^[1]. Fumi y Tossi^[2] extendieron esta teoría, y Bassani y Fumi^[3] la aplicaron por primera vez a un complejo formado por una impureza divalente y una vacancia. Trabajos más recientes por Iwasaki y Wakabayasi^[4], C. Ruiz Mejía y U. Oseguera^[5] han extendido este trabajo.

Un sólido en equilibrio tiene un determinado número de tipos de imperfecciones. Se debe considerar a su vez un límite a la idealización donde la densidad de imperfecciones es suficientemente baja, de tal forma que es posible considerar a dichas imperfecciones como entidades discretas y con un carácter individual bien definido. Entonces a cada imperfección se le puede atribuir una serie de propiedades independientes de la presencia de otras imperfecciones de igual o diferente clase. En este sentido, el cristal ideal es considerado como una solución sólida formada por una matriz básica dentro de la cual las imperfecciones aparecen en el papel de "partículas" de la misma forma en que los átomos de un gas casi perfecto de baja densidad se consideran como partículas individuales con características individuales y pueden tratarse de manera que no dependan de la presencia de otros átomos del sistema.

Introducción

El límite en el cual las imperfecciones tienen una baja densidad corresponde a un caso estándar en situaciones físicas para las cuales se tiene, relativamente, un alto grado de simplicidad. Por ejemplo, un grupo de vacancias puede juntarse para formar una unidad en un cristal. Esta agrupación puede tratarse más simplemente al considerarla como una sola entidad, esto es, como una burbuja o un hueco, y atribuyéndole propiedades individuales.

Una imperfección puntual es aquella que se localiza cerca de un punto o átomo de la estructura. Las imperfecciones puntuales son las vacancias, los átomos intersticiales (átomos que no ocupan las posiciones normales de la red), impurezas sustitutas e intersticiales, y electrones en exceso.

Las imperfecciones pueden interactuar entre ellas para generar imperfecciones de un tipo diferente.

Muchas propiedades importantes de los sólidos se deben a las imperfecciones. La conductividad de algunos semiconductores, el color de muchos cristales, la difusión de átomos a través de sólidos, las propiedades mecánicas y plásticas de los sólidos se deben en gran medida a las imperfecciones.

La imperfección más simple es una vacancia, esto es, un ion o átomo faltante en la red cristalina, y se conoce como defecto de Schottky. Una vacancia se indica frecuentemente en ilustraciones y ecuaciones químicas por medio de un cuadrado (figura 1). Se crea un defecto de Schottky cuando se transfiere un átomo desde el interior

introducción

hasta la superficie del cristal (figura 1(b)). En equilibrio termodinámico, siempre hay presente un número de vacancias debido a que la entropía aumenta por la presencia de desorden en la estructura.

Otro tipo de defecto es el de Frenkel, en el cuál, un átomo se desplaza desde un lugar en la red hasta una posición intersticial (figura 1(c)).

En la figura 1 aparece una representación bidimensional de ejemplos de defectos puntuales y algunos de los complejos que forman debido a sus interacciones. Cuando ocurren en cristales reales todos estos defectos están limitados por las constricciones estructurales inherentes y por la necesidad de mantener la neutralidad de carga en el grueso del cristal. La ausencia tanto de un ion positivo como de uno negativo de sus respectivas posiciones en la red constituye un defecto de Schottky, figura 1(b). Un defecto de Frenkel, figura 1(c), se forma cuando un ion de la red se mueve a una posición intersticial. Ambos tipos de defectos se producen térmicamente. También se producen defectos puntuales por la introducción de impurezas (contaminación) en el cristal, figura 1(d). En los casos más comúnmente estudiados se tiene una impureza divalente en un halogenuro alcalino. Una vacancia es necesaria para cada ion divalente, para tener un cristal neutro. Entre la impureza y la vacancia hay una atracción coulombiana y a temperaturas suficientemente bajas pueden formar un par asociado: un complejo, figura 1(e). Estos complejos modifican las propiedades de los

introducción

crisales iónicas y su estudio es necesario para la comprensión del movimiento iónico.

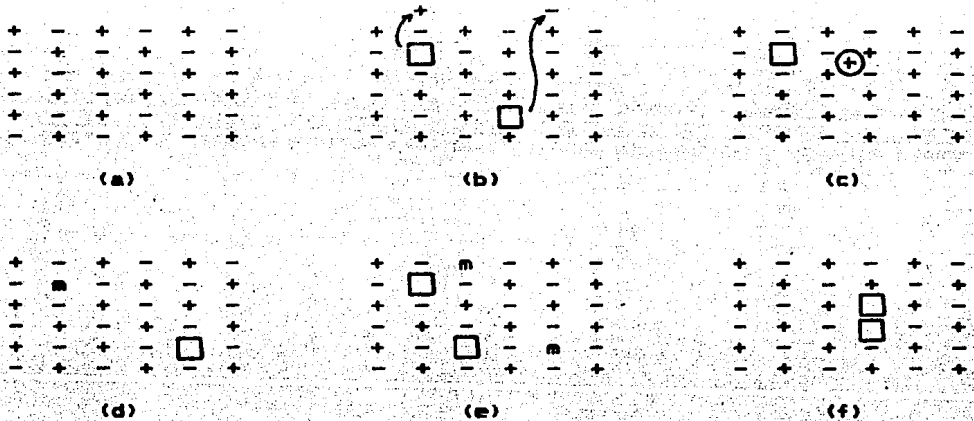


Figura 1. Representación de defectos puntuales en una red bidimensional. El cuadrado representa una vacancia, el círculo representa un ion en una posición intersticial, y m representa una impureza divalente. (a) Red sin defectos; (b) Defecto de Schottky; (c) Defecto de Frenkel; (d) Impureza divalente y Vacancia debida a la ausencia de un ion positivo; (e) Complejos de impureza - vacancia en configuraciones nn y nnn; (f) Par de vacancias.

La formación de un tipo particular de defecto requiere de una cierta cantidad de energía U . Aquellos defectos que requieran una U menor serán los que predominarán debido a que el número de defectos depende del factor de Boltzmann, el cuál contiene a U . Consideremos un cristal iónico de composición A^+B^- . En este cristal se producirán vacancias de iones positivos debido a saltos sucesivos de iones positivos, como aparece en la figura 2.

Introducción

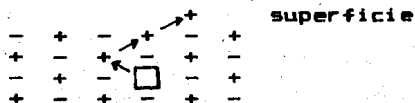


Figura 2. El cuadrado representa la vacancia.

El resultado equivaldrá a tomar el ion positivo del interior del cristal y llevarlo hasta la superficie. Supongamos ahora que se producen varias vacancias de iones positivos de esta manera, mientras que la red de iones negativos se mantiene intacta. Entonces, la superficie del cristal tendrá un exceso de carga positiva, mientras que el interior del cristal tendrá un exceso de carga negativa. Obviamente, la diferencia de potencial que se crea se opondrá a la formación de más vacancias de iones positivos, y favorecerá la formación de vacancias de iones negativos o bien la penetración de impurezas positivas al interior del cristal. Concluimos que debido a la tendencia del cristal a mantenerse eléctricamente neutro, un cristal iónico contendrá aproximadamente el mismo número de vacancias de iones positivos que de vacancias de iones negativos o de impurezas. Así que aunque la energía U^+ requerida para formar una vacancia de ion positivo fuera muy diferente que la energía U^- requerida para formar una vacancia de ion negativo (o la captura de una impureza), estos eventos ocurrirán en un número aproximadamente igual en el interior del cristal. Y dicho número estará determinado por la suma de sus energías de formación

$$U = U^+ + U^- .$$

Introducción

Consideremos la energía U^* . Supongamos que un ion positivo es removido desde el interior del cristal hasta el infinito, mientras que la distribución de carga en el cristal se mantiene fija. Sea U^{1+} la energía requerida para el paso anterior. Llevamos ahora el ion desde el infinito hasta la superficie del cristal, con lo cual tendremos una ganancia de energía que llamaremos U^{2+} . Si no pasara ninguna otra cosa, tendríamos

$$U^* = U^{1+} + U^{2+}.$$

Sin embargo, cuando removemos un ion positivo, los iones vecinos resultan afectados en el sentido de que reajustan sus posiciones de tal forma que hay una ganancia de energía que hará que disminuya la energía U^* . De acuerdo con la figura 3, notamos que desde el punto de vista de los alrededores de la vacancia del ion positivo, parece como si se hubiera añadido una carga negativa en ese sitio de la red.

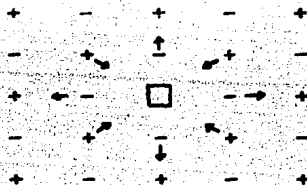


Figura 3. El cuadrado representa la vacancia dejada por el ion positivo. Las flechas representan desplazamientos.

En otras palabras, hay un exceso de carga negativa en la vecindad de la vacancia del ion positivo faltante. Como consecuencia de lo anterior, se da una polarización de los alrededores de la vacancia. Esta polarización se debe, en primer lugar, a la formación de dipolos inducidos en los iones vecinos (formación debida al campo

Introducción

producido por el exceso de carga negativa), y en segundo lugar, al desplazamiento de dichos iones. La energía de polarización (que es precisamente la debida a la polarización de los iones vecinos al defecto) es la que nos da la ganancia de energía que hace que disminuya U^- . En forma análoga existe una energía de polarización que hace que disminuya U^- .

Así, la energía de polarización es una de las cantidades importantes para el cálculo de la energía en defectos cristalinos. En este trabajo, nosotros discutimos la energía de polarización de un complejo desde cero a cuarto orden.

El cálculo de energías en cristales iónicos ha recibido un fuerte impulso en los últimos años. Métodos como el de minimización de energía o usando dinámica de la red o el método de capas han hecho su aparición. Cada uno de estos métodos da lugar a una manera diferente de determinar los desplazamientos de la red en la vecindad del defecto; sin embargo, el cálculo de las energías de los desplazamientos es el introducido por Mott y Littleton^{1,2,3}.

En cada uno los métodos mencionados el cristal es dividido en una región interior, Región I, que está inmediatamente rodeando al defecto, y una región exterior, Región II, que comprende el resto del cristal.

Un punto muy importante en este tipo de cálculos es el tamaño de la Región I. Para defectos de alta simetría, los cálculos de

Introducción

Boswarva y Simpson^[1] indican que la aproximación de δ -iones da energías que raramente difieren en más del 3% (ó 0.05 eV) respecto a otras aproximaciones, y es razonable concluir que para la determinación de la energía de Schottky, la solución para δ -iones es tan correcta como otras aproximaciones más complicadas.

El complejo impureza-vacancia es un defecto de baja simetría y es interesante el estudio de la variación de la energía de polarización como una función del tamaño de la Región I.

Nosotros usaremos el método de balance de fuerzas^[2], aunque en general, éste es una aproximación del tratamiento más exacto del cálculo de las energías de defectos por minimización de la energía total del cristal con respecto a los desplazamientos de los iones de la Región I. El uso de este método se justifica ya que Simpson^[1] recientemente comparó ambos métodos para defectos de Schottky en halogenuros alcalinos y obtuvo resultados similares cuando son usados parámetros idénticos del cristal. Por lo tanto, es razonable esperar que el método de balance de fuerzas pueda dar valores correctos para el cálculo de la energía de polarización de complejos en cristales de halogenuros alcalinos.

Uno de los trabajos más conocidos basado en el de Mott y Littleton es el de Rittner, Hunter et al.^[3,4], y más recientemente se tiene el de C. Ruiz Mejía y U. Oseguera^[5] en el cuál está basado el nuestro, y del cuál es una extensión.

Introducción

Nuestro trabajo consiste de lo siguiente:

Capítulo 1: Desarrollo Teórico

Contiene los desarrollos necesarios para la comprensión del problema.

Capítulo 2: Aproximación a Orden Cero

Se explica en qué consiste la aproximación a orden cero del cálculo de la energía de polarización. Se plantean las ecuaciones necesarias para obtener resultados numéricos.

Capítulo 3: Aproximaciones a Mayor Orden

Se explica en qué consisten las aproximaciones de primer orden en adelante. Se plantean las ecuaciones que permiten obtener resultados numéricos.

Capítulo 4: Localización de los Iones

Se dan las coordenadas de los iones y se identifican desde primeros hasta cuartos vecinos del complejo. Se aprovecha la simetría de la posición de los iones respecto de la línea que pasa por la impureza y la vacancia para disminuir el número de ecuaciones simultáneas que deben resolverse en el cálculo de la energía de polarización del complejo para órdenes superiores al orden cero.

Capítulo 5: Resultados

Contiene los resultados numéricos de los cálculos para el orden cero hasta el cuarto orden.

Introducción

Capítulo 6: Conclusiones

Se comparan los valores obtenidos para los diferentes órdenes de aproximación.

Apéndice 1: Fórmula de Lorentz

Se deduce la fórmula de Lorentz. Esta nos proporciona el campo eléctrico en un punto dentro de un dieléctrico.

Apéndice 2: Valores de las Constantes

Contiene los valores de las constantes de los halogenuros alcalinos que se usaron en los cálculos.

Apéndices 3 y 4: Cálculo de W_p y Cálculo de W , E_1 y E_2

Se desarrollan explícitamente algunos cálculos necesarios para la obtención de la energía de polarización.

Apéndice 5: Ecuaciones para Cuarto Orden

Contiene las ecuaciones simultáneas que deben resolverse al calcular la energía de polarización para cuarto orden.

DESARROLLO TEORICO

Como es sabido, existen dos tipos de defectos en cristales, los llamados tipo Frenkel y los defectos tipo Schottky.

Un defecto tipo Frenkel es aquel que se crea cuando un ion deja su posición propia y pasa a ocupar un lugar intersticial.

Un defecto tipo Schottky se forma cuando un ion de cada signo deja su posición propia y es desplazado hasta la superficie del cristal, ocupando una posición regular y no una posición intersticial.

El trabajo necesario para producir un defecto de Schottky está dado por:

$$W = W_+ + W_- - W_L \quad (1.1)$$

donde W_+ es el trabajo necesario para llevar un ion positivo fuera del cristal, W_- es el trabajo necesario para sacar del cristal un ion negativo y W_L es la energía de la red cristalina por par de iones.

Estos tipos de defectos fueron propuestos por Frenkel y Schottky respectivamente con el fin de explicar el fenómeno de la conductividad electrolítica en sales polares sólidas. Frenkel propuso un mecanismo, posteriormente desarrollado por Jost, que consiste en suponer que tanto los agujeros dejados por los iones como los mismos iones tienen una movilidad de la forma:

$$[\text{constante}] \times [\exp(-U/KT)]$$

I desarrollo teórico

donde U es, en el caso de un ion en una posición intersticial, el trabajo necesario para moverlo a medio camino hasta su siguiente posición metaestable. Además estos autores también demostraron que el número total de iones en la red que están en posiciones intersticiales es proporcional a:

$$\exp(-E/2KT)$$

donde E es en general diferente para cada tipo de ion de los cuales está construida la red. Aquí se está suponiendo que el cristal está en equilibrio térmico a una temperatura T . La conductividad será, según Frenkel y Jost, de la forma:

$$[\text{constante}] \times [\exp(-(E/2 + U)/KT)]$$

Schottky propone un mecanismo alterno en el cual, en un cristal en equilibrio térmico a temperatura T , el número de pares de vacancias dejadas por los iones es proporcional a:

$$\exp(-W/2KT)$$

donde W es el trabajo necesario para la creación de los defectos de Schottky. Entonces la conductividad se deberá al movimiento de los puntos vacantes de la red a través del cristal, para lo cual será necesaria una energía de activación.

Schottky y Jost demostraron con base en estimaciones de las energías E , U y W que en los halogenuros alcalinos la conductividad es principalmente de tipo Schottky.

EL METODO DE MOTT Y LITTLETON

Para explicar la constante dieléctrica de una sustancia desde un punto de vista macroscópico, imaginemos un conductor de placas paralelas; si la región entre las placas está vacía, la diferencia de potencial entre las placas es:

$$E_{vac} = E_{vac} d, \quad (1.2)$$

donde E_{vac} es la magnitud del campo entre las placas y d es la distancia de separación entre las placas. La capacitancia será,

$$C_{vac} = \frac{A \sigma}{E_{vac}}, \quad (1.3)$$

donde A es el área de cada una de las placas y σ es la densidad superficial de carga. Supongamos ahora que llenamos la región entre las placas con una sustancia aislante, entonces se observará una nueva diferencia de potencial menor que la anterior y la capacitancia C aumentará siendo constante la carga sobre las placas. Se define entonces la constante dieléctrica k por

$$k = \frac{C}{C_{vac}} = \frac{E_{vac}}{E} \quad (1.4)$$

Un efecto de introducir la sustancia es la disminución de la intensidad de campo, de un valor E_{vac} a un valor E , entonces

$$k = \frac{E_{vac} d}{E d} \quad (1.5)$$

1 desarrollo teórico

$$\rightarrow E_{vac} = k E \quad (1.6)$$

La densidad superficial de carga efectiva cambió de

$$\sigma = \frac{E_{vac}}{4\pi} \quad \text{a} \quad \sigma' = \frac{E}{4\pi}, \quad (1.7)$$

así que la polarización estará dada por

$$P = \sigma - \sigma' = \frac{E_{vac}}{4\pi} - \frac{E}{4\pi} = \frac{E}{4\pi} (k - 1) \quad (1.8)$$

En un medio polarizado por un campo E , el campo efectivo E_1 que polariza cada átomo o molécula podemos suponerlo como el dado por la fórmula de Lorentz (ver el apéndice 1):

$$E_1 = E + \frac{4}{3} \pi P \quad (1.9)$$

Tenemos entonces

$$E_1 = E + \frac{4\pi}{3} \frac{E}{4\pi} (k - 1) = E \left[\frac{k + 2}{3} \right] \quad (1.10)$$

$$\rightarrow E = \frac{3}{k + 2} E_1 \quad (1.11)$$

Por otra parte, por definición $P = N \alpha E_1$, donde N es el número de átomos por unidad de volumen y α es la polarizabilidad de cada átomo. En el caso de una red cristalina con distancia interiónica a

I desarrollo teórico

y dos tipos de ion con polarizabilidades α_+ y α_- se tiene: Hay 4 iones positivos y 4 iones negativos por celda unitaria, así que,

$$P = \left[\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} \right] E_A = \frac{k - 1}{4\pi} E \quad (1.12)$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} \right] E_A = \frac{k - 1}{4\pi} \frac{3}{k + 2} E_A \quad (1.13)$$

$$\Rightarrow \frac{k - 1}{k + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} \quad (1.14)$$

Debemos distinguir entre la constante dieléctrica k para campos estáticos y la constante dieléctrica k_ω para campos alternantes de frecuencia grande (mayor que 10^{13} Hz; es decir, frecuencias ópticas y mayores). k_ω es el cuadrado del índice de refracción cerca del infrarrojo.

La teoría de Born de la energía de la red está basada en la suposición de que los cristales están constituidos por iones negativos y positivos. Si suponemos que la distribución de carga en estos iones es esféricamente simétrica, la fuerza entre dos de dichos iones dependerá únicamente de la distancia entre ellos. Consideremos la estructura del tipo NaCl. Sea R la menor distancia interiónica. Un ion dado de sodio está rodeado por: 6 iones Cl^- a una distancia R , 12 iones Na^+ a una distancia $R\sqrt{2}$, 8 iones Cl^- a

1 desarrollo teórico

una distancia $R\sqrt{3}$, etc. La energía coulombiana de dicho ion de sodio en el campo de todos los demás iones es, por lo tanto,

$$W_e = - \frac{e^2}{R} \left[\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right],$$

donde e es la carga en un ion positivo y $-e$ es la carga en un ion negativo. Puesto que la fuerza de Coulomb decrece lentamente con la distancia, no es suficiente considerar unas pocas capas de iones alrededor del ion central. El coeficiente

$$C = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots,$$

es un número que depende exclusivamente de la estructura del cristal. Dicho coeficiente se denomina constante de Madelung. Para la estructura de tipo NaCl se tiene $C = 1.7476$. Así,

$$W_e = - \frac{C e^2}{R}$$

donde el signo menos nos indica que la influencia promedio de los demás iones sobre el ion en consideración es de naturaleza atractiva. Para evitar el colapso de la estructura deben existir fuerzas repulsivas entre los iones. Estas fuerzas repulsivas se hacen notar cuando las capas electrónicas de los iones vecinos comienzan a traslaparse, y crecen rápidamente a medida que disminuye R . Born y Mayer hicieron la suposición de que la energía de repulsión entre dos iones podía expresarse como

$$w(R) = A \exp(-R/\epsilon). \quad (1.15)$$

1 desarrollo teórico

Así, enfocando nuestra atención nuevamente en el ion particular de sodio que hemos venido tratando, podemos escribir la energía repulsiva de este ion debido a la presencia de todos los demás iones de la siguiente forma,

$$W_r = 6 A \exp(-R/\epsilon)$$

Donde escribimos 6 debido a que la energía repulsiva (que es debida al traslape) está determinada principalmente por los vecinos más cercanos (que son 6) al ion en cuestión.

La energía total en un ion debido a la presencia de todos los demás es entonces,

$$W_a = -\frac{C e^2}{R} + 6 A \exp(-R/\epsilon)$$

Suponiendo que estos dos tipos de fuerza que acabamos de discutir son los únicos que debemos tomar en cuenta, y olvidándonos de efectos de superficie, encontramos que la energía de la red de un cristal con N iones positivos y N iones negativos está dada por

$$W(R) = N \left[-\frac{C e^2}{R} + 6 A \exp(-R/\epsilon) \right]$$

donde hemos multiplicado por N y no por 2N debido a que de otra manera la energía entre par de iones se hubiera contado dos veces. Para que el cristal esté en equilibrio debe tenerse que $W(a)$ sea un mínimo. Entonces,

$$\frac{dW}{dR} = N \left[\frac{C e^2}{R^2} - \frac{6 A}{\epsilon} \exp(-R/\epsilon) \right]$$

1 desarrollo teórico

$$\left[\frac{dW}{dR} \right]_{R=a} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{C e^2}{a^2} = \frac{6 A}{\epsilon} \exp(-a/\epsilon) \quad (1.16)$$

La polarización del cristal bajo campos estáticos depende tanto de la polarización electrónica como del desplazamiento en direcciones opuestas de los iones positivos y negativos debido al campo aplicado. Este desplazamiento se puede calcular de la siguiente manera para cristales con la estructura del cloruro de sodio.

La energía potencial por par de iones de signo opuesto y a una distancia R uno del otro está dada por

$$-\frac{e^2}{R} + w(R),$$

donde $w(R)$ es la energía de traslape. Supongamos que los iones positivos se desplazan una distancia x hacia un lado y los iones negativos se desplazan la misma distancia x , pero hacia el lado opuesto. Sea la fuerza restauradora debida a la repulsión de traslape entre los iones igual a $-fx$ en cada ion. Para encontrar el valor de f notamos que cuando los iones están desplazados, el cambio en la energía de traslape por par de iones estará dado por:

$$w_2(R) - w_1(R)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican antes y después del desplazamiento respectivamente. Considerando interacción solamente a primeros vecinos tenemos

$$w_1(R) = 6 w(a) \quad (1.17)$$

1 desarrollo tétrico

$$w_2(R) = w(a + 2x) + w(a - 2x) + 4 w([a^2 + 4x^2]^{1/2}) \quad (1.18)$$

Desarrollamos en serie de Taylor alrededor de a:

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

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

$$(a^2 + 4x^2)^{1/2} = a + 2x^2/a + 2x^4/a^3 + \dots$$

$$w([a^2 + 4x^2]^{1/2}) = w(a) + 2x^2w'(a)/a + 2x^4w''(a)/a^3 + \dots$$

Así,

$$\begin{aligned} w_2(R) - w_1(R) &= w(a) + 2xw'(a) + 2x^2w''(a) + \dots \\ &\quad + w(a) - 2xw'(a) + 2x^2w''(a) - \dots \\ &\quad + 4w(a) + 8x^2w'(a)/a + 8x^4w''(a)/a^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.19)$$

Entonces, tomando términos hasta segundo orden en x , tenemos

$$w_2(R) - w_1(R) = 8x^2w'(a)/a + 4x^2w''(a) \quad (1.20)$$

Derivamos con respecto a x ,

$$\frac{d}{dx} [w_2(R) - w_1(R)] = 16xw'(a)/a + 8xw''(a) \quad (1.21)$$

Esta es una fuerza de tipo Hooke para mantener el equilibrio. Si f representa la constante de dicha fuerza, tenemos

$$2fx = 16xw'(a)/a + 8xw''(a) \quad (1.22)$$

1 desarrollo teórico

Por ser la fuerza por par de iones, entonces

$$2f = 16w'(a)/a + 8w''(a) \quad (1.23)$$

es decir,

$$f = 8w'(a)/a + 4w''(a) \quad (1.24)$$

La forma funcional de w , según Born y Mayer es,

$$w(R) = A \exp(-R/\epsilon) \quad (1.15)$$

Así,

$$w'(a) = - (A/\epsilon) \exp(-a/\epsilon) \quad (1.25)$$

$$w''(a) = (A/\epsilon^2) \exp(-a/\epsilon) \quad (1.26)$$

Entonces,

$$f = (- 8(A/\epsilon a) + 4(A/\epsilon^2)) \exp(-a/\epsilon) \quad (1.27)$$

Y por lo tanto,

$$f = 4A(- 2/\epsilon a + 1/\epsilon^2) \exp(-a/\epsilon) \quad (1.28)$$

Utilizamos la condición de que el cristal esté en equilibrio, para eliminar A de (1.28),

$$\frac{C e^2}{a^2} = \frac{6 A}{\epsilon} \exp(-a/\epsilon) \quad (1.16)$$

Así,

$$\frac{2 C e^2}{3 a^2} = \frac{4 A}{\epsilon} \exp(-a/\epsilon) \quad (1.29)$$

1 desarrollo teórico

Por lo que

$$f = \frac{2 C e^2}{3 a^2} (1/\epsilon - 2/a) \quad (1.30)$$

Como ya hemos dicho, el campo en cada punto del cristal está dado por

$$E_s = E + \frac{4}{3} \pi P \quad (1.9)$$

donde E es el campo en el dieléctrico y P la polarización.

Para campos estáticos, la polarización depende tanto de la polarización electrónica como del desplazamiento de los iones, por lo tanto,

$$P = N (\mu_+ + \mu_- + ex) = \frac{k - 1}{4 \pi} E \quad (1.31)$$

donde μ_+ y μ_- son los momentos dipolares inducidos en los iones positivos y negativos respectivamente y ex es el momento dipolar debido al desplazamiento x de los iones. Además, sabemos que por definición

$$\mu_+ = \alpha_+ E_s \quad (1.32)$$

$$\mu_- = \alpha_- E_s$$

y que existe una fuerza restauradora de tipo Hooke que mantiene el equilibrio, entonces

1 desarrollo teórico

$$eE_1 = fx \quad \rightarrow \quad ex = e^2 E / f \quad (1.33)$$

Así,

$$P = N (\alpha_+ E_1 + \alpha_- E_1 + e^2 E_1 / f) = \frac{k-1}{4\pi} E \quad (1.34)$$

Entonces,

$$N (\alpha_+ + \alpha_- + e^2/f) E_1 = \frac{k-1}{4\pi} E \quad (1.35)$$

De acuerdo con Lorentz,

$$E_1 = \frac{k+2}{3} E \quad (1.11)$$

$$N (\alpha_+ + \alpha_- + e^2/f) \frac{4\pi}{3} = \frac{k-1}{k+2} \quad (1.36)$$

Para campos de altas frecuencias solamente contribuye a la polarización la polarización electrónica, es decir,

$$P = N (\alpha_+ E_1 + \alpha_- E_1) = \frac{k_e - 1}{4\pi} E \quad (1.37)$$

$$N (\alpha_+ + \alpha_-) \frac{k_e + 2}{3} E = \frac{k_e - 1}{4\pi} E \quad (1.38)$$

desarrollo teórico

$$N (\alpha_+ + \alpha_-) = \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \frac{3}{4 \pi} \quad (1.39)$$

Sustituimos en (1.36)

$$\frac{k - 1}{k + 2} = \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} = \frac{4 \pi}{3} \frac{e^2}{f a^3} \quad (1.40)$$

a partir de (1.30) y (1.40) junto con los valores de k y k_0 se puede calcular ϵ , pero se obtienen valores que difieren en un 35 % de los deducidos a partir de la compresibilidad (ver TABLA pag.36).

El desacuerdo entre la teoría y los resultados experimentales se debe probablemente al término $4\pi P/3$ de la fórmula de Lorentz. Así que modificamos la teoría como sigue: Se divide la polarización del cristal en dos términos

$$P = P_0 + P_1 \quad (1.41)$$

donde P_0 es la polarización debida a los dipolos inducidos en los iones y P_1 es la polarización debido al desplazamiento de los iones.

$$P_0 = N_+ \alpha_+ E_1 + N_- \alpha_- E_1 = (\alpha_+ + \alpha_-) E_1 / 2a^3 \quad (1.42)$$

Porque N_+ es el número de iones con polarizabilidad α_+ por unidad de volumen y N_- es el número de iones con polarizabilidad α_- por unidad de volumen. Y suponemos que el campo efectivo que polariza cada ion es (τ es un parámetro cuyo valor se ajustará):

$$E + \frac{4 \pi}{3} (P_0 + \tau P_1) \quad (1.43)$$

1 desarrollo teórico

Así,

$$P_0 = \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} \left[E + \frac{4 \pi}{3} (P_0 + \tau P_1) \right] \quad (1.44)$$

Definimos $\alpha = (\alpha_+ + \alpha_-)/2$, $\beta_0 = \alpha/a^3$ y $\beta = e^2/fa^3$, entonces

$$P_0 = \beta_0 \left[E + \frac{4 \pi}{3} (P_0 + \tau P_1) \right] \quad (1.45)$$

Por otra parte,

$$P_1 = N e x = \frac{e^2}{a^3 f} E_1 \quad (1.46)$$

donde f es la constante de la fuerza de Hooke vista anteriormente.

Suponemos que el campo efectivo que desplaza cada ion es

$$E + \frac{4 \pi}{3} (P_1 + \tau P_0) \quad (1.47)$$

Entonces,

$$P_1 = \beta \left[E + \frac{4 \pi}{3} (P_1 + \tau P_0) \right] \quad (1.48)$$

Por lo tanto, para P_0 tenemos

$$P_0 = \beta_0 E + \frac{4 \pi}{3} \beta_0 P_0 + \frac{4 \pi}{3} \tau \beta_0 P_1 \quad (1.49)$$

1 desarrollo teórico

$$P_0 = \frac{\beta_0 E + (4\pi/3)\tau \beta_0 P_1}{1 - (4\pi/3)\beta_0} \quad (1.50)$$

Y para P_1 ,

$$P_1 = \beta E + \frac{4\pi}{3} \beta P_1 + \frac{4\pi}{3} \tau \beta P_0 \quad (1.51)$$

$$P_1 = \frac{\beta E + (4\pi/3)\tau \beta P_0}{1 - (4\pi/3)\beta} \quad (1.52)$$

Sustituimos P_0 en P_1 y viceversa y obtenemos

$$P_0 = \frac{\beta_0 E (1 - 4\pi\beta/3) + (4\pi/3) \tau \beta \beta_0 E}{(1 - 4\pi\beta/3)(1 - 4\pi\beta_0) - (4\pi\tau/3)^2 \beta \beta_0} \quad (1.53)$$

$$P_1 = \frac{\beta E (1 - 4\pi\beta_0/3) + (4\pi/3) \tau \beta \beta_0 E}{(1 - 4\pi\beta/3)(1 - 4\pi\beta_0) - (4\pi\tau/3)^2 \beta \beta_0} \quad (1.54)$$

Las expresiones correspondientes para P_0 y P_1 son las partes de la polarización total P , la cuál está formada por la suma de P_0 y P_1 , entonces resulta

$$P = P_0 + P_1$$

$$P = \frac{\beta_0 E (1 - 4\pi\beta/3) + (4\pi/3) \tau \beta \beta_0 E}{(1 - 4\pi\beta/3)(1 - 4\pi\beta_0) - (4\pi\tau/3)^2 \beta \beta_0} + \frac{\beta E (1 - 4\pi\beta_0/3) + (4\pi/3) \tau \beta \beta_0 E}{(1 - 4\pi\beta/3)(1 - 4\pi\beta_0) - (4\pi\tau/3)^2 \beta \beta_0} \quad (1.55)$$

1 desarrollo tétrico

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

$$P = \frac{8\pi\beta\beta_0(\tau - 1)/3 + (\beta + \beta_0)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_0)/3 + 16\pi^2\beta\beta_0(1 - \tau^2)/9} E \quad (1.56)$$

Según la definición,

$$P = \frac{k - 1}{4\pi} \quad (1.8)$$

Entonces,

$$\frac{k - 1}{4\pi} = \frac{8\pi\beta\beta_0(\tau - 1)/3 + (\beta + \beta_0)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_0)/3 + 16\pi^2\beta\beta_0(1 - \tau^2)/9} \quad (1.57)$$

Examinemos dos casos: $\tau = 0$ y $\tau = 1$.

Si $\tau = 0$,

$$\frac{k - 1}{4\pi} = \frac{-8\pi\beta\beta_0/3 + (\beta + \beta_0)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_0)/3 + 16\pi^2\beta\beta_0/9} \quad (1.58)$$

Puesto que

$$\beta_0 = \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2a^2} = \frac{3}{4\pi} \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2}$$

1 desarrollo teórico

Así,

$$k - 1 = \frac{-2 \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \beta + \frac{3}{4\pi} \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} + \beta}{1 - \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} - \frac{4\pi}{3} \beta + \frac{4\pi}{3} \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \beta} \quad (1.59)$$

$$k - 1 = \frac{-8\pi(k_0 - 1)\beta + 3(k_0 - 1) + 4\pi\beta(k_0 + 2)}{(k_0 + 2) - (k_0 - 1) - 4\pi\beta(k_0 + 2)/3 + 4\pi\beta(k_0 - 1)/3} \quad (1.60)$$

$$k - 1 = \frac{-8\pi k_0 \beta + 8\pi\beta + 3k_0 - 3 + 4\pi\beta k_0 + 8\pi\beta}{k_0 + 2 - k_0 + 1 - 4\pi\beta k_0/3 - 8\pi\beta/3 + 4\pi\beta k_0/3 - 4\pi\beta/3} \quad (1.61)$$

$$k - 1 = \frac{k_0(4\pi\beta - 8\pi + 3) + 16\pi\beta - 3}{3 - 4\pi\beta} \quad (1.62)$$

$$(k - 1)(3 - 4\pi\beta) = k_0(3 - 4\pi) + 16\pi\beta - 3 \quad (1.63)$$

$$k(3 - 4\pi\beta) - (3 - 4\pi\beta) = k_0(3 - 4\pi) + 16\pi\beta - 3 \quad (1.64)$$

$$k(3 - 4\pi\beta) - k_0(3 - 4\pi\beta) = 3 - 4\pi + 16\pi\beta - 3 \quad (1.65)$$

$$(k - k_0)(3 - 4\pi\beta) = 12\pi\beta \quad (1.66)$$

$$k - k_0 = \frac{12\pi\beta}{3 - 4\pi\beta} \quad (1.67)$$

1 desarrollo teórico

$$k - k_m = \frac{4\pi\beta}{1 - 4\pi\beta/3} \quad (1.68)$$

Si ahora tomamos $\tau = 1$,

$$\frac{k - 1}{4\pi} = \frac{(\beta + \beta_m)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_m)/3} \quad (1.69)$$

$$k - 1 = \frac{4\pi(\beta + \beta_m)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_m)/3} \quad (1.70)$$

$$k + 2 = \frac{4\pi(\beta + \beta_m) + 3 - 4\pi(\beta + \beta_m)}{1 - 4\pi(\beta + \beta_m)/3} \quad (1.71)$$

$$k + 2 = \frac{3}{1 - 4\pi(\beta + \beta_m)/3} \quad (1.72)$$

Así,

$$\frac{k - 1}{k + 2} = \frac{4\pi(\beta + \beta_m)}{3} \quad (1.73)$$

$$\frac{k - 1}{k + 2} - \frac{4\pi}{3} \beta_m = \frac{4\pi}{3} \beta \quad (1.74)$$

De acuerdo con las ecuaciones

$$\frac{k - 1}{k + 2} - \frac{k_m - 1}{k_m + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^{\mu}}{p a^{\mu}} \quad (1.75)$$

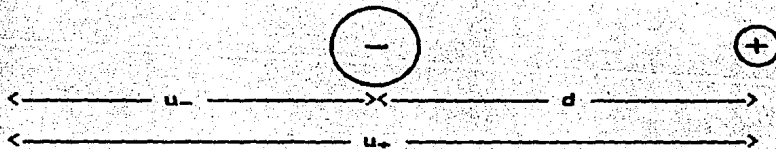
Desarrollo teórico

Los resultados experimentales demuestran que el valor absoluto de τ es pequeño comparado con la unidad, (ver página 34 para explicación física). Esto significa que se puede escribir

$$E_+ = E \quad (1.76)$$

Otra manera de comprobar la afirmación anterior se tiene al considerar nuevamente que la fuerza que mantiene a los iones en sus sitios de la red cristalina es del tipo Hooke.

Supongamos un cristal en el cual los iones negativos están vibrando en una dirección mientras que los positivos vibran en la dirección opuesta. Sean sus masas m_- y m_+ respectivamente.



Sea d la distancia de separación correspondiente al equilibrio, entonces, la distancia de separación " y " para la cual existe una fuerza estará dada por

$$y = u_+ - u_- - d \quad (1.77)$$

Las ecuaciones de movimiento para m_+ y m_- serán:

$$K y = m_- \ddot{u}_- \quad - K y = m_+ \ddot{u}_+ \quad (1.78)$$

De ellas obtenemos,

1 desarrollo teórico

$$m_- m_+ \ddot{u}_- = K y \text{ y } m_+ m_- \ddot{u}_+ = -K y \text{ y } m_- \quad (1.79)$$

Restamos la primera de la segunda,

$$m_- m_+ (\ddot{u}_+ - \ddot{u}_-) = -K y (m_- + m_+) \quad (1.80)$$

Definimos

$$m = \frac{m_- m_+}{m_- + m_+} \quad (1.81)$$

Así,

$$m (\ddot{u}_+ - \ddot{u}_-) = -K y \quad (1.82)$$

Puesto que

$$\ddot{u}_+ - \ddot{u}_- = \frac{d^2}{dt^2} (u_+ - u_-) = \frac{d^2}{dt^2} (u_+ - u_- - d) = \ddot{y} \quad (1.83)$$

Entonces la ecuación de movimiento del sistema es

$$\ddot{y} + 4\pi^2 f^2 y = 0 \quad (1.84)$$

donde $f^2 = \frac{K}{4\pi^2 m}$.

Si este cristal lo colocamos en un campo estático E (E es el campo en el interior del cristal), el desplazamiento "y" de los iones está dado por

$$K y = e \left[E + \frac{4\pi}{3} \tau P'_{\text{ion}} \right] \quad (1.85)$$

! desarrollo teórico

donde K es el equivalente al coeficiente de restitución anterior f ,
 τ es la constante introducida con anterioridad y P'_0 es la
polarización adicional debida al campo externo.

Sabemos además que

$$P'_0 = \frac{k_0 - 1}{4\pi} E$$

Entonces,

$$K y = e E \left[1 + \tau \frac{k_0 - 1}{3} \right] \quad (1.86)$$

Por otra parte,

$$P_1 = \frac{e y}{a^3} \quad (1.87)$$

$$P_1 = \frac{e^2 E}{K a^3} \left[1 + \tau \frac{k_0 - 1}{3} \right] \quad (1.88)$$

Así como antes, las polarizabilidades de los iones son α_+ y α_- y
tenemos,

$$P_0 = \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} \left[E + \frac{4 \pi}{3} (P_0 + \tau P_1) \right] \quad (1.89)$$

Puesto que

1 desarrollo teórico

$$\alpha_+ + \alpha_- = \frac{\delta a^3}{4\pi} \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2}$$

Entonces,

$$P_0 = \frac{\delta a^3}{4\pi} \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \frac{1}{2a^3} \left[E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + \tau P_1) \right] \quad (1.90)$$

$$P_0 \left[1 - \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \right] = \left[\frac{3E}{4\pi} + \tau P_1 \right] \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \quad (1.91)$$

$$P_0 = \left[\frac{3E}{4\pi} + \tau P_1 \right] \frac{k_0 - 1}{k_0 + 2} \frac{k_0 + 2}{3} \quad (1.92)$$

$$P_0 = \left[\frac{3E}{4\pi} + \tau P_1 \right] \frac{k_0 - 1}{3} \quad (1.93)$$

Ahora hacemos $P = P_0 + P_1$

$$P = \left[\frac{3E}{4\pi} + \tau P_1 \right] \frac{k_0 - 1}{3} + P_1 \quad (1.94)$$

1 desarrollo teórico

$$P = \frac{E (k_0 - 1)}{4\pi} + \left[\tau \frac{k_0 - 1}{3} + 1 \right] P_1 \quad (1.95)$$

$$P = \frac{E (k_0 - 1)}{4\pi} + \left[\tau \frac{k_0 - 1}{3} + 1 \right] \frac{e^{\alpha} E}{K a^{\alpha}} \left[1 + \tau \frac{k_0 - 1}{3} \right]$$

Puesto que

$$P = \frac{k - 1}{4\pi} E$$

$$\frac{k - 1}{4\pi} = \frac{k_0 - 1}{4\pi} + \left[\tau \frac{k_0 - 1}{3} + 1 \right] \frac{e^{\alpha}}{K a^{\alpha}} \left[1 + \tau \frac{k_0 - 1}{3} \right]$$

$$k - k_0 = \frac{e^{\alpha} 4\pi}{K a^{\alpha}} \left[1 + \tau \frac{k_0 - 1}{3} \right]^2 \quad (1.96)$$

$$\frac{e^{\alpha} 4\pi}{K a^{\alpha}} = \frac{k - k_0}{\left[1 + (k_0 - 1)\tau/3 \right]^2} \quad (1.97)$$

Además,

$$K = f^2 m 4\pi^{\alpha}$$

1 desarrollo teórico

y

$$N = a^{-3}$$

Entonces tenemos finalmente,

$$\frac{e^2 N}{f^2 \pi m} = \frac{k - k_0}{[1 + (k_0 - 1)\tau/3]^2} \quad (1.9B)$$

De los valores que se obtienen experimentalmente se observa que, en general, τ está más cerca de cero que de la unidad. Esto está de acuerdo con la deducción anterior. De acuerdo con Mott y Littleton, el hecho de que τ no sea igual a la unidad debe estar relacionado con el hecho de que los iones se traslapan. En todos estos cristales, los iones negativos son mucho más polarizables que los positivos; la cantidad k_0 se debe principalmente a los iones negativos, y como éstos no muestran un gran traslape es razonable incluir el término $4\pi P/3$ en el cálculo de k_0 .

Para campos de altas frecuencias solamente contribuye a la polarización la polarización electrónica, es decir,

$$P = \left[\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} \right] E_e = \frac{k_0 - 1}{4\pi} E \quad (1.99)$$

Supóngase que tenemos dos cargas q_1e y q_2e en el vacío. El campo que producen en un punto r es

1 desarrollo teórico

$$E_{\text{vac}} = \frac{q_1 e}{R_{1r}^2} \hat{r}_{1r} + \frac{q_2 e}{R_{2r}^2} \hat{r}_{2r} \quad (1.100)$$

Donde $R_{1r} = R_{1r} \hat{r}_{1r}$ es el vector que va desde la carga q_1 hasta el punto r (\hat{r}_{1r} es el vector unitario en dirección del vector R_{1r}); $R_{2r} = R_{2r} \hat{r}_{2r}$ es el vector que va desde la carga q_2 hasta el mismo punto r .

En el interior de un dieléctrico de constante k_e se tiene k_e por E igual a E_{vac} . La polarización del medio lejos de las dos cargas es

$$P = \frac{k_e - 1}{4\pi} E = \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{k_e} \right] E_{\text{vac}} \quad (1.101)$$

y como es válida (1.76),

$$P = \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2 a^3} E,$$

entonces

$$E = \frac{2 a^3}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{k_e} \right] E_{\text{vac}} \quad (1.102)$$

ya que

desarrollo teórico

$$\mu_+ = \alpha_+ E = \frac{\alpha_+}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{2 a^3}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{k_0} \right] E_{vac} \quad (1.103a)$$

$$\mu_- = \alpha_- E = \frac{\alpha_-}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{2 a^3}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{k_0} \right] E_{vac} \quad (1.103b)$$

definimos

$$M \pm = \frac{2 a^3}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{k_0} \right] \quad (1.104)$$

es decir

$$\mu_+ = M_+ a^3 E_{vac} \quad (1.105a)$$

$$\mu_- = M_- a^3 E_{vac} \quad (1.105b)$$

TABLA
Valores de la constante ϵ que aparece en la energía de traslape.
Cristal ϵ ($\times 10^{20}$ cm)
a partir de

Cristal	compresibilidad	constante dieléctrica	
		$\tau = 0$	$\tau = 1$
NaF	—	0.26	0.20
NaCl	0.326	0.32	0.20
NaBr	0.334	0.34	0.19
NaI	0.384	0.38	0.20
KCl	0.316	0.32	0.21
KBr	0.326	0.33	0.20
KI	0.351	0.34	0.19
RbCl	0.356	0.33	0.22
RbBr	0.340	0.34	0.20
RbI	0.351	0.33	0.18

Tabla tomada del trabajo de Mott y Littleton ¹⁹³⁸.

APROXIMACION A ORDEN CERO

Polarización alrededor de dos cargas puntuales en una red con iones fijos.

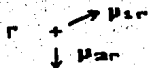
Discutimos el problema de una red rígida, en la cual los iones no se pueden mover fuera de sus posiciones medias, pero tienen polarizabilidades α_+ y α_- . Si tenemos dos cargas puntuales q_{1e} y q_{2e} , entonces se inducen dipolos en todos los iones del dieléctrico. Nuestro problema es encontrar la energía W' , en los puntos 1 y 2 donde están las cargas puntuales (impureza y Zivacancia), debida a esos dipolos.

La dificultad del problema radica en el hecho de que el dipolo en cualquier ion se debe no sólo a las cargas en 1 y 2, sino también a todos los demás dipolos.

Aproximación a orden cero. Este método emplea el concepto de constante dieléctrica para calcular el momento dipolar en cada ion, pero en el cálculo de la energía de polarización, el cristal es tratado como un arreglo de dipolos inducidos en cada sitio de la red en vez de como un continuo. En la figura se ve el complejo

1

2



$$P_{1r} = \epsilon_{1r} E_{1r}$$

$$P_{2r} = -\epsilon_{2r} E_{2r}$$

2 aproximación a orden cero

El momento dipolar resultante μ_r en el r -ésimo ion es

$$\mu_r = \mu_{1r} + \mu_{2r}$$

μ_{1r} se debe al campo efectivo de la impureza divalente y μ_{2r} al campo efectivo de la vacancia. Estas componentes se tratan separadamente para encontrar sus contribuciones a los potenciales ξ_1 y ξ_2 en las posiciones 1 y 2 respectivamente.

El potencial $\xi(R)$ producido en R por un dipolo puntual μ situado en R_r está dado por

$$\xi(R) = \frac{\mu \cdot (R - R_r)}{|R - R_r|^3} \quad (2.1)$$

Así,

$$\xi_1 = - \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{H=1}^2 \frac{\mu_{Hr} \cdot (R_1 - R_r)}{|R_1 - R_r|^3} \quad (2.2)$$

como,

$$R_{1r} = R_r - R_1, \quad (2.3)$$

entonces,

$$\xi_1 = - \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{H=1}^2 \frac{\mu_{Hr} \cdot R_{1r}}{R_{1r}^3} \quad (2.4a)$$

análogamente,

$$\xi_2 = - \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{H=1}^2 \frac{\mu_{Hr} \cdot R_{2r}}{R_{2r}^3} \quad (2.4b)$$

2 aproximación a orden cero

Como $\mu_{1r} = \mu_{1r} F_{1r}$ y $\mu_{2r} = -\mu_{2r} F_{2r}$, entonces,

$$\bar{\epsilon}_1 = - \sum_{r=1}^n \left[\frac{\mu_{1r}}{R_{1r}^2} - \frac{\mu_{1r} \text{ COST}_r}{R_{1r}^2} \right] \quad (2.5a)$$

$$\bar{\epsilon}_2 = \sum_{r=1}^n \left[\frac{\mu_{2r}}{R_{2r}^2} - \frac{\mu_{2r} \text{ COST}_r}{R_{2r}^2} \right] \quad (2.5b)$$

De acuerdo con la idea de Mott y Littleton⁽²⁾ definimos,

$$\mu_{1r} = \frac{M_r a^3 e}{R_{1r}^2} \quad \text{y} \quad \mu_{2r} = \frac{M_r a^3 e}{R_{2r}^2}, \quad (2.6)$$

donde,

$$M_r = \begin{cases} M_+ & \text{si el } r\text{-ésimo ion es positivo} \\ M_- & \text{si el } r\text{-ésimo ion es negativo} \end{cases}$$

Así,

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_1 &= - \sum_{r \text{ pos}} \left[\frac{M_+ a^3 e}{R_{1r}^2} - \frac{M_+ a^3 e \text{ COST}_r}{R_{1r}^2 R_{2r}^2} \right] \\ &- \sum_{r \text{ neg}} \left[\frac{M_- a^3 e}{R_{2r}^2} - \frac{M_- a^3 e \text{ COST}_r}{R_{1r}^2 R_{2r}^2} \right] \quad (2.7a) \end{aligned}$$

2 aproximación a orden cero

$$\begin{aligned} \vec{E}_2 = & \sum_{r \neq 0} \left[\frac{M_+ a^3 e}{R_{2r}^4} - \frac{M_+ a^3 e \cos \tau_r}{R_{1r}^2 R_{2r}^2} \right] \\ & + \sum_{r \neq 0} \left[\frac{M_- a^3 e}{R_{1r}^4} - \frac{M_- a^3 e \cos \tau_r}{R_{1r}^2 R_{2r}^2} \right] \end{aligned} \quad (2.7b)$$

La energía de polarización de \vec{E}_1 y \vec{E}_2 es

$$W = - \left[\frac{q_1 e}{2} \vec{E}_1 + \frac{q_2 e}{2} \vec{E}_2 \right] \quad , \quad (2.8)$$

es decir,

$$W = - \frac{e}{2} \left[\vec{E}_1 - \vec{E}_2 \right] \quad (2.9)$$

entonces,

$$\begin{aligned} W = \frac{e^2 a^3}{2} & \left[\sum_{r \neq 0} M_+ \left[\frac{1}{R_{1r}^4} + \frac{1}{R_{2r}^4} - \frac{2 \cos \tau_r}{R_{1r}^2 R_{2r}^2} \right] \right. \\ & \left. + \sum_{r \neq 0} M_- \left[\frac{1}{R_{1r}^4} + \frac{1}{R_{2r}^4} - \frac{2 \cos \tau_r}{R_{1r}^2 R_{2r}^2} \right] \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Y hay que añadir la energía debida al dipolo en la impureza 1. Si α_1 es la polarizabilidad de la impureza y como E_0 es la campo de la

2 aproximación a orden cero

vacancia sobre la impureza,

$$E_0 = \frac{q_2 e}{|R_1 - R_2|^3} (R_1 - R_2) = \frac{e}{2^{3/2} a^3} (i + j) \quad (2.11)$$

entonces,

$$p_z = \alpha_1 E_0 \quad \text{y} \quad W_1 = -p_z \cdot E_0 = -\frac{\alpha_1 e^2}{4a^4} \quad (2.12)$$

La energía es finalmente

$$W' = W + W_1 \quad (2.13)$$

APROXIMACIONES A MAYOR ORDEN

En nuestra aproximación a primer orden, tomamos como incógnitas a los dipolos μ en los primeros vecinos de la impureza y la vacancia, y suponemos que las ecuaciones (1.105) valen para todos los demás iones.

Se toma en cuenta que los momentos dipolares de los seis primeros vecinos de la vacancia están sujetos a la influencia de la impureza divalente y sus vecinos, los cuales están desplazados y viceversa.

El campo electrostático E_r en un punto r , generado por las cargas en el complejo y los vecinos H será

$$E_r = \frac{e q_1}{R_{1r}^2} r_{1r} + \frac{e q_2}{R_{2r}^2} r_{2r} + \sum_H \left[\frac{e q_H}{|R_r - X_H|^2} (R_r - X_H) - \frac{e q_H}{|R_r - R_H|^2} (R_r - R_H) \right] \quad (3.1)$$

1: impureza divalente de carga $e q_1$. Se comporta como una carga positiva, es decir, $q_1 = 1$. 2: vacancia dejada por un ion positivo; carga $e q_2$. Se comporta como una carga negativa, es decir, $q_2 = -1$. r = ion r cuya posición es R_r ; carga $e q_r$. H = ion H cuya posición sin desplazar es R_H , y al estar desplazado es $X_H = R_H + d$; carga $e q_H$. La prima en la suma indica la omisión del caso $r = H$.

3 aproximaciones a mayor orden

Si tomamos la impureza como origen de coordenadas, $R_{1r} = R_r$, tenemos

$$E_r = \frac{e q_1}{R_r^2} r_r + \frac{e q_2}{R_{2r}^2} r_{2r} + \sum_M e q_M \left[\frac{R_r - R_M - d}{|R_r - R_M - d|^3} - \frac{R_r - R_M}{|R_r - R_M|^3} \right] \quad (3.2)$$

Examinemos

$$\left[\frac{R_r - R_M - d}{|R_r - R_M - d|^3} - \frac{R_r - R_M}{|R_r - R_M|^3} \right] \quad (3.3)$$

Como

$$\begin{aligned} |R_r - R_M - d|^{-3} &= [(R_r - R_M)^2 - 2(R_r - R_M)d + d^2]^{-3/2} \\ &= |R_r - R_M|^{-3} \left[1 - \frac{2(R_r - R_M)d}{|R_r - R_M|^2} + \frac{d^2}{|R_r - R_M|^2} \right]^{-3/2} \end{aligned}$$

Entonces desarrollando por el teorema del binomio, conservando sólo los términos lineales en d tenemos (d pequeño comparado con $R_r - R_M$)

$$|R_r - R_M - d|^{-3} \approx |R_r - R_M|^{-3} \left[1 + \frac{3(R_r - R_M)d}{|R_r - R_M|^2} \right]$$

3 aproximaciones a mayor orden

(3.3) queda

$$\frac{R_r - R_M - d}{|R_r - R_M|^3} + \frac{3 d d (R_r - R_M)}{|R_r - R_M|^5} (R_r - R_M - d) - \frac{R_r - R_M}{|R_r - R_M|^3}$$

Manteniendo de nueva cuenta sólo términos lineales en d , (3.3) queda

$$\frac{3 d d (R_r - R_M)}{|R_r - R_M|^5} (R_r - R_M) - \frac{d}{|R_r - R_M|^3}$$

Como $\mu = \epsilon q d$, entonces a partir de (3.2), se tiene

$$E_r = \frac{\epsilon q_1}{R_r^2} r_r + \frac{\epsilon q_2}{R_{2r}^2} r_{2r} + \sum_H \epsilon q_H \left[\frac{3 \mu_H d (R_r - R_M)}{|R_r - R_M|^5} (R_r - R_M) - \frac{\mu_H}{|R_r - R_M|^3} \right] \quad (3.4)$$

Nos interesa el campo en dos direcciones, r_r y $-r_{2r}$. Tomando la parte de E_r en dirección r_r tenemos,

$$E_{1r} = E_{1r} r_r$$

$$E_{1r} = \frac{\epsilon q_1}{R_r^2} + \sum_H \left[\frac{3 (\mu_{1H} r_H d (R_r - R_M)) ((R_r - R_M) \cdot r_r)}{|R_r - R_M|^5} \right]$$

3 aproximaciones a mayor orden

$$- \left[\frac{\mu_{1H} R_H = R_r}{|R_r - R_H|^2} \right] \quad (3.5)$$

$$E_{1r} = \frac{e q_1}{R_r^2} + \sum_H \left[\frac{3 \mu_{1H} (R_r = R_H - R_H^2) (R_r^2 - R_r = R_H)}{R_r R_H |R_r - R_H|^2} - \frac{\mu_{1H} R_r = R_H |R_r - R_H|^2}{R_r R_H |R_r - R_H|^2} \right] \quad (3.6)$$

Definimos

$$P_r = \frac{R_r^2}{a^2} \quad \text{y} \quad Q_{rH} = \frac{R_r = R_H}{a^2} \quad (3.7)$$

Así,

$$E_{1r} = \frac{e q_1}{a^2 P_r} + \sum_H \mu_{1H} \left[\frac{3a^2 ((Q_{rH} - P_H) (P_r - Q_{rH}) - Q_{rH} (P_r + P_H - 2Q_{rH}))}{a^2 (P_r P_H)^{1/2} (P_r + P_H - 2Q_{rH})^{3/2}} \right] \quad (3.8)$$

$$E_{1r} = \frac{e a q_1}{a^2 P_r}$$

3 aproximaciones a mayor orden

$$+ \sum_H \frac{\mu_{1H}}{a^3} \left[\frac{3(Q_{rH} - P_H)(P_r - Q_{rH}) - Q_{rH}(P_r + P_H - 2Q_{rH})}{(P_r P_H)^{1/2} (P_r + P_H - 2Q_{rH})^{3/2}} \right] \quad (3.9)$$

$$E_{1r} = \frac{e a q_1}{a^3 P_r}$$

$$- \sum_H \frac{\mu_{1H}}{a^3} \left[\frac{Q_{rH}(P_r + P_H - 2Q_{rH}) + 3(P_r - Q_{rH})(P_H - Q_{rH})}{(P_r P_H)^{1/2} (P_r + P_H - 2Q_{rH})^{3/2}} \right] \quad (3.10)$$

Definimos

$$b_{rH} = \frac{Q_{rH}(P_r + P_H - 2Q_{rH}) + 3(P_r - Q_{rH})(P_H - Q_{rH})}{(P_r P_H)^{1/2} (P_r + P_H - 2Q_{rH})^{3/2}} \quad (3.11)$$

Así,

$$E_{1r} = \frac{e a q_1}{a^3 P_r} - \sum_H \frac{\mu_{1H}}{a^3} b_{rH} \quad (3.12)$$

Como $\mu_{1r} = \mu_{1r} P_r$ y $E_{1r} = E_{1r} P_r$, entonces,

$$a_{1r} E_{1r} = \mu_{1r} \quad (3.13)$$

3 aproximaciones a mayor orden

Así,

$$\mu_{1r} = \alpha_{1r} E_{1r} = \frac{\alpha_{1r}}{a^3} \left[\frac{e a q_1}{P_r} - \sum_H \mu_{1H} b_{rH} \right] \quad (3.14)$$

Definimos

$$\mu_{1r} = e a m_{1r} \quad \text{y} \quad \beta_{1r} = \frac{\alpha_{1r}}{a^3} \quad (3.15)$$

Entonces,

$$m_{1r} = \beta_{1r} \left[\frac{q_1}{P_r} - \sum_H m_{1H} b_{rH} \right] \quad (3.16)$$

Tomando en cuenta la posición simétrica de algunos iones respecto de la línea que pasa por la impureza y la vacancia tenemos,

$$m_{1r} = \beta_{1r} \left[\frac{q_1}{P_r} - \sum_H m_{1H} \sum_H' b_{rH} \right] \quad (3.17)$$

Este es un sistema de infinitas ecuaciones con infinitas incógnitas. Si tomamos los N vecinos cercanos en forma individual y a los demás como continuo, como en la aproximación a orden cero, tenemos,

3 aproximaciones a mayor orden

$$m_{1H} = \frac{M_H a^2}{R_{rH}^2} = \frac{M_H}{P_H} \quad (3.18)$$

$$m_{1r} = \beta_{1r} \left[\frac{q_1}{P_r} - \sum_{H=1}^N m_{1H} \sum_H' b_{rH} - \sum_{H=N+1}^{\infty} \frac{b_{rH}}{P_H} M_H \right] \quad (3.19)$$

O bien,

$$\frac{q_1}{P_r} - \sum_{H=N+1}^{\infty} \frac{b_{rH}}{P_H} M_H = \frac{1}{b_{rH}} m_{1r} + \sum_{H=1}^N m_{1H} \sum_H' b_{rH} \quad (3.20)$$

Ahora tomamos E_r en dirección $-r_{2r}$

$$E_{2r} = E_{2r}(-r_{2r})$$

$$E_{2r} = -\frac{e q_2}{R_{2r}^2} + \sum_H' \left[\frac{3(\mu_{2H} \Gamma_{2H} = (R_{2r} - R_{2H}))((R_{2r} - R_{2H}) = r_{2r})}{|R_{2r} - R_{2H}|^3} - \frac{\mu_{2H} \Gamma_{2H} = r_{2r}}{|R_r - R_H|^3} \right] - \left[\frac{3\mu_r = R_r}{R_r^3} R_r = r_{2r} - \frac{\mu_r = r_{2r}}{R_r^3} \right] \quad (3.21)$$

Los dos últimos sumandos corresponden al campo debido al dipolo en el origen (en la impureza i) sobre el ion r.

3 aproximaciones a mayor orden

Donde:

$$\mu_1 = \alpha_1 E_0 = \alpha_1 \frac{e}{2^{3/2} a^2} (i + j) \quad (3.22)$$

Así,

$$E_{2r} = -\frac{e a Q_2}{a^3 P_{2r}} + \sum_H \frac{\mu_{2H}}{a^3} \sum_H b_{2rH} + \frac{a e}{a^3} \alpha_1 D \quad (3.23)$$

donde

$$b_{2rH} = \frac{Q_{2rH} (P_{2r} + P_{2H} - 2Q_{2rH}) + 3(P_{2r} - Q_{2rH})(P_{2H} - Q_{2rH})}{(P_{2r}P_{2H})^{1/2} (P_{2r} + P_{2H} - 2Q_{2rH})^{3/2}} \quad (3.24)$$

$$P_{2r} = \frac{R_{2r}^2}{a^2} \quad \text{y} \quad Q_{2rH} = \frac{R_{2r} \cdot R_{2H}}{a^2} \quad (3.25)$$

$$0 = -\frac{1}{2^{3/2}} \left[\frac{3(\Gamma + H) \cdot R_r}{R_r^2} R_r \cdot \Gamma_{2r} - \frac{(\Gamma + H) \cdot \Gamma_{2r}}{R_r^2} \right] \quad (3.26)$$

Como

$$\mu_{2r} = \mu_{2r} (-\Gamma_{2r}) \quad \text{y} \quad E_{2r} = E_{2r} (-\Gamma_{2r}) \quad (3.27)$$

3 aproximaciones a mayor orden

entonces,

$$\mu_{2r} = \alpha_r E_{2r} = \alpha_r \left[-\frac{e a q_2}{a^3 P_{2r}} + \sum_N \frac{\mu_{2N}}{a^3} \sum_N' b_{2rN} + \frac{a e}{a^3} \alpha_1 0 \right] \quad (3.28)$$

Definimos

$$\mu_{2N} = e a m_{2N} \quad \text{y} \quad \beta_{2r} = \frac{\alpha_r}{a^3}$$

Entonces,

$$m_{2r} = \beta_{2r} \left[\frac{-q_2}{P_{2r}} - \sum_N m_{2N} \sum_N' b_{2rN} - \alpha_1 0 \right] \quad (3.29)$$

Este es un sistema de infinitas ecuaciones con infinitas incógnitas. Si tomamos los N vecinos cercanos en forma individual y a los demás como continuo, como en la aproximación a orden cero, tenemos,

$$m_{2N} = \frac{M_N a^2}{R_{2rN}^2} = \frac{M_N}{P_{2N}} \quad (3.30)$$

3 Aproximaciones a mayor orden

$$m_{2r} = \beta_{2r} \left[\frac{-q_2}{P_{2r}} - \sum_{H=1}^N m_{2H} \sum_H b_{2rH} - \sum_{H=N+1}^{\infty} \frac{b_{rH}}{P_H} M_H - \alpha_1 0 \right] \quad (3.31)$$

O bien,

$$\frac{-q_2}{P_{2r}} - \sum_{H=N+1}^{\infty} \frac{b_{rH}}{P_H} M_H - \alpha_1 0 = \frac{1}{b_{rH}} m_{2r} + \sum_{H=1}^N m_{2H} \sum_H b_{rH} \quad (3.32)$$

El número de ecuaciones depende del orden de aproximación deseado; la solución más exacta requeriría un número infinito de ecuaciones. En esta parte del trabajo seguimos a Rittner et al.^{10,101}, quienes estudiaron complejos formados por dos vacancias. Para obtener la energía de polarización se procede como sigue:

El momento dipolar μ_{1r} , inducido en el ion r, es el que proviene del campo efectivo de la impureza localizada en el origen y por los otros dipolos inducidos por dicha impureza; y μ_{2r} es debido al campo correspondiente producido por la vacancia. Estas dos partes son consideradas separadamente, de tal manera que ξ_1 es el potencial en la posición 1 y ξ_2 es el potencial en la posición 2. La expresión para el trabajo de polarización debido a ξ_1 y ξ_2 es,

$$W = - \frac{1}{2} \left[e q_1 \xi_1 + e q_2 \xi_2 \right] \quad (3.33)$$

3 aproximaciones a mayor orden

donde

$$E_1 = - \sum_{r=1}^N \left[\frac{\mu_{1r}}{R_{1r}^2} - \frac{\mu_{2r} \cos \theta_r}{R_{1r}^2} \right] \quad (3.34a)$$

$$E_2 = + \sum_{r=1}^N \left[\frac{\mu_{2r}}{R_{2r}^2} - \frac{\mu_{1r} \cos \theta_r}{R_{2r}^2} \right] \quad (3.34b)$$

A este trabajo hay que añadir el debido a la impureza,

$$W_z = - \mu_z \cdot E_0 \quad (3.35)$$

Si E_{1L} representa la contribución del resto de la red más allá de los vecinos cercanos al potencial en 1 y similarmente E_{2L} , entonces,

$$W_L = - \frac{1}{2} \left[\epsilon Q_1 E_{1L} + \epsilon Q_2 E_{2L} \right] \quad (3.36)$$

LOCALIZACION DE LOS IONES

Para efectuar los cálculos hemos colocado al complejo de la siguiente manera:

Impureza en el origen $(0,0,0)$

Vacancia en $(1,1,0)$

En la página 47, inmediatamente después de la ecuación (3.16), dijimos que algunos iones tienen una posición simétrica respecto de la línea que pasa por la impureza y la vacancia. En la figura de la página 56 se puede observar que este es el caso, por ejemplo, para los iones que están en la posición $(0,0,1)$ y $(0,0,-1)$.

Esta simetría permite asignar al momento dipolar de estos dos iones la misma variable $m_{r,1}$. Así, al aprovechar la simetría respecto de la recta que pasa por la impureza y la vacancia, reducimos el número de variables y el número de ecuaciones simultáneas que debemos resolver. En la misma figura de la página 56 aparecen las variables asignadas a los primeros vecinos del complejo. La lista completa de variables asignadas aparece a continuación:

Vecinos	Variable	Número	Coordenadas
Primeros		10	
	$m_{r,1}$	2	$(0,0,1)$ $(0,0,-1)$
	$m_{r,2}$	2	$(1,0,0)$ $(0,1,0)$

4 localización de los iones

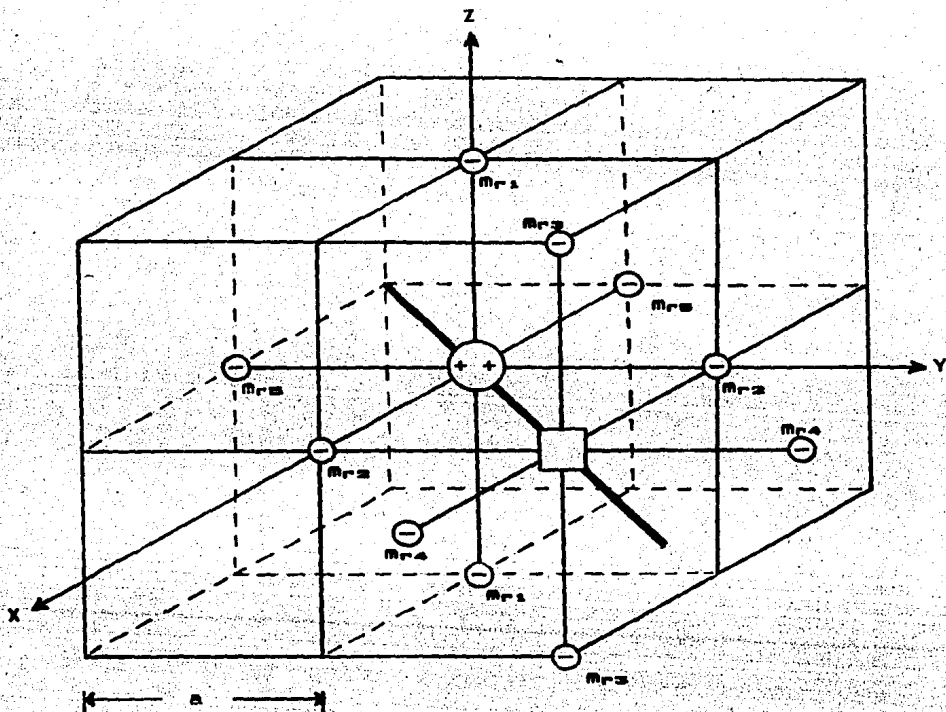
Vecinos	Variable	Número	Coordenadas
	$m_{r,3}$	2	(1, 1, 1) (1, 1, -1)
	$m_{r,4}$	2	(2, 1, 0) (1, 2, 0)
	$m_{r,5}$	2	(0, -1, 0) (-1, 0, 0)
Segundos		18	
	$m_{r,6}$	2	(1, -1, 0) (-1, 1, 0)
	$m_{r,7}$	1	(-1, -1, 0)
	$m_{r,8}$	4	(1, 0, 1) (1, 0, -1) (0, 1, 1) (0, 1, -1)
	$m_{r,9}$	4	(-1, 0, 1) (-1, 0, -1) (0, -1, 1) (0, -1, -1)
	$m_{r,10}$	2	(2, 0, 0) (0, 2, 0)
	$m_{r,11}$	1	(2, 2, 0)
	$m_{r,12}$	4	(2, 1, 1) (2, 1, -1) (1, 2, 1) (1, 2, -1)

4 localización de los ítems

Vecinos	Variable	Número	Coordenadas
Terceros		12	
	$m_{r, 13}$	4	(1, -1, 1) (-1, 1, 1) (1, -1, -1) (-1, 1, -1)
	$m_{r, 14}$	2	(-1, -1, 1) (-1, -1, -1)
	$m_{r, 15}$	2	(2, 2, 1) (2, 2, -1)
	$m_{r, 16}$	4	(2, 0, 1) (0, 2, 1) (2, 0, -1) (0, 2, -1)
Cuartos		8	
	$m_{r, 17}$	2	(0, 0, 2) (0, 0, -2)
	$m_{r, 18}$	2	(-2, 0, 0) (0, -2, 0)
	$m_{r, 19}$	2	(3, 1, 0) (1, 3, 0)
	$m_{r, 20}$	2	(1, 1, 2) (1, 1, -2)

El índice r toma los valores 1 ó 2 dependiendo de si se toma respecto de la impureza o de la vacancia.

4 localizacion de los iones



RESULTADOS

RESULTADOS A ORDEN CERO.

La ecuación (2.10) queda:

$$W = \frac{e^2 a^3}{2} \left[3.6094 M_+ + 10.9295 M_- \right] \quad (5.1)$$

W_z se obtiene a partir de la ecuación (2.12), y W^* de la ecuación (2.13). Los valores de las energías están en electrón-volts.

Halogenuro Alcalino	W	- W_z	W^*
LiCl	7.9071	0.2351	7.6720
NaCl	5.8383	0.1645	5.6737
KCl	4.3040	0.1055	4.1984
RbCl	3.9082	0.0897	3.8185
LiBr	7.9673	0.1807	7.7866
NaBr	6.2688	0.1300	6.1389
KBr	4.6687	0.0872	4.5814
RbBr	4.1984	0.0744	4.1240
LiI	7.8718	0.1266	7.7452
NaI	6.2688	0.0941	6.1747
KI	5.0708	0.0664	5.0044
RbI	4.5819	0.0570	4.5249
LiF	7.4395	0.6302	6.8093
NaF	4.3710	0.3602	4.0108
KF	3.0308	0.2018	2.8890
RbF	2.7130	0.1622	2.5508

5 resultados

RESULTADOS A PRIMER ORDEN.

n	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
1,1	0.1185	0.0963	0.0724	0.0646	0.1305	0.1088	0.0852	0.0766
1,2	0.1190	0.0968	0.0731	0.0653	0.1312	0.1093	0.0859	0.0773
1,3	0.0249	0.0221	0.0172	0.0152	0.0252	0.0232	0.0193	0.0174
1,4	0.0216	0.0170	0.0118	0.0100	0.0239	0.0191	0.0140	0.0121
1,5	0.1185	0.0963	0.0723	0.0645	0.1305	0.1087	0.0851	0.0764
2,1	0.0201	0.0193	0.0158	0.0141	0.0207	0.0205	0.0178	0.0163
2,2	0.1160	0.0950	0.0720	0.0645	0.1285	0.1076	0.0848	0.0765
2,3	0.1177	0.0958	0.0721	0.0643	0.1299	0.1083	0.0849	0.0763
2,4	0.1182	0.0960	0.0722	0.0643	0.1303	0.1085	0.0849	0.0763
2,5	0.0269	0.0201	0.0134	0.0112	0.0290	0.0222	0.0157	0.0135

n	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
1,1	0.1455	0.1249	0.1020	0.0928	0.0644	0.0433	0.0280	0.0237
1,2	0.1465	0.1257	0.1028	0.0936	0.0644	0.0436	0.0284	0.0241
1,3	0.0249	0.0246	0.0215	0.0199	0.0169	0.0115	0.0072	0.0059
1,4	0.0271	0.0226	0.0171	0.0150	0.0112	0.0071	0.0041	0.0032
1,5	0.1454	0.1248	0.1019	0.0926	0.0643	0.0432	0.0280	0.0236
2,1	0.0207	0.0220	0.0200	0.0187	0.0125	0.0096	0.0064	0.0053
2,2	0.1443	0.1242	0.1018	0.0927	0.0611	0.0421	0.0278	0.0236
2,3	0.1450	0.1245	0.1017	0.0925	0.0633	0.0428	0.0278	0.0235
2,4	0.1453	0.1247	0.1018	0.0925	0.0638	0.0429	0.0278	0.0235
2,5	0.0317	0.0256	0.0189	0.0164	0.0163	0.0093	0.0050	0.0039

5 resultados

HA	ξ_1	$-\xi_2$	W	W_L	$-W_z$	W_T
LiCl	5.3564	4.2660	4.8112	0.9607	0.2351	5.5368
NaCl	3.9903	3.2063	3.5983	0.9173	0.1645	4.3510
KCl	2.6907	2.1742	2.4325	1.0005	0.1055	3.3274
RbCl	2.3062	1.8642	2.0852	1.0866	0.0897	3.0821
LiBr	5.5141	4.3934	4.9537	0.9624	0.1807	5.7343
NaBr	4.2389	3.4036	3.8213	0.9174	0.1300	4.6087
KBr	3.0121	2.4329	2.7225	0.9465	0.0872	3.5817
RbBr	2.6044	2.1057	2.3550	1.0004	0.0744	3.2811
LiI	5.6158	4.4721	5.0440	0.9439	0.1266	5.8613
NaI	4.4844	3.6000	4.0422	0.8571	0.0941	4.8052
KI	3.3609	2.7110	3.0359	0.8870	0.0664	3.8565
RbI	2.9443	2.3782	2.6612	0.9160	0.0570	3.5203
LiF	3.7573	2.9476	3.3525	0.9820	0.6302	3.7042
NaF	2.1990	1.7522	1.9756	1.1910	0.3602	2.8063
KF	1.2332	0.9904	1.1118	1.4466	0.2018	2.3565
RbF	0.9869	0.7938	0.8904	1.5301	0.1622	2.2583

5 resultados

RESULTADOS A SEGUNDO ORDEN.

m	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
1,1	0.1186	0.0968	0.0730	0.0651	0.1306	0.1094	0.0860	0.0774
1,2	0.1191	0.0981	0.0745	0.0668	0.1314	0.1107	0.0878	0.0793
1,3	0.0249	0.0223	0.0174	0.0153	0.0253	0.0236	0.0191	0.0178
1,4	0.0216	0.0168	0.0115	0.0097	0.0239	0.0190	0.0138	0.0119
1,5	0.1186	0.0968	0.0729	0.0651	0.1306	0.1094	0.0860	0.0773
1,6	0.0003	0.0038	0.0109	0.0150	0.0002	0.0027	0.0084	0.0117
1,7	0.0003	0.0039	0.0109	0.0150	0.0002	0.0027	0.0084	0.0118
1,8	0.0003	0.0039	0.0111	0.0152	0.0002	0.0028	0.0085	0.0119
1,9	0.0003	0.0039	0.0109	0.0150	0.0002	0.0027	0.0084	0.0118
1,10	0.0005	0.0054	0.0114	0.0143	0.0005	0.0047	0.0104	0.0132
1,11	0.0001	0.0012	0.0029	0.0037	0.0001	0.0009	0.0024	0.0031
1,12	0.0001	0.0017	0.0041	0.0054	0.0001	0.0013	0.0034	0.0045
2,1	0.0202	0.0196	0.0160	0.0143	0.0208	0.0209	0.0182	0.0166
2,2	0.1162	0.0962	0.0735	0.0659	0.1287	0.1090	0.0867	0.0784
2,3	0.1178	0.0963	0.0727	0.0649	0.1300	0.1089	0.0857	0.0772
2,4	0.1183	0.0966	0.0728	0.0650	0.1304	0.1093	0.0859	0.0773
2,5	0.0269	0.0260	0.0132	0.0110	0.0290	0.0222	0.0156	0.0133
2,6	0.0005	0.0052	0.0111	0.0140	0.0004	0.0045	0.0101	0.0129
2,7	0.0001	0.0156	0.0034	0.0043	0.0001	0.0012	0.0028	0.0036
2,8	0.0003	0.0038	0.0108	0.0149	0.0002	0.0027	0.0083	0.0117
2,9	0.0001	0.0017	0.0041	0.0054	0.0001	0.0012	0.0033	0.0045
2,10	0.0003	0.0038	0.0108	0.0149	0.0002	0.0027	0.0083	0.0117
2,11	0.0003	0.0038	0.0109	0.0149	0.0002	0.0027	0.0084	0.0117
2,12	0.0003	0.0038	0.0109	0.0149	0.0002	0.0027	0.0084	0.0117

5 resultados

m	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
1,1	0.1456	0.1255	0.1031	0.0939	0.0646	0.0437	0.0281	0.0235
1,2	0.1467	0.1272	0.1052	0.0961	0.0646	0.0440	0.0286	0.0241
1,3	0.0249	0.0249	0.0221	0.0205	0.0170	0.0117	0.0071	0.0058
1,4	0.0271	0.0225	0.0170	0.0148	0.0113	0.0071	0.0040	0.0032
1,5	0.1455	0.1256	0.1031	0.0939	0.0645	0.0436	0.0280	0.0235
1,6	0.0001	0.0016	0.0056	0.0081	0.0011	0.0112	0.0241	0.0301
1,7	0.0001	0.0016	0.0056	0.0082	0.0011	0.0111	0.0240	0.0299
1,8	0.0001	0.0017	0.0057	0.0083	0.0011	0.0113	0.0245	0.0308
1,9	0.0001	0.0016	0.0056	0.0081	0.0011	0.0111	0.0240	0.0300
1,10	0.0004	0.0039	0.0089	0.0115	0.0010	0.0080	0.0147	0.0174
1,11	0.0001	0.0007	0.0018	0.0024	0.0003	0.0026	0.0050	0.0059
1,12	0.0001	0.0009	0.0025	0.0034	0.0004	0.0038	0.0075	0.0010
2,1	0.0208	0.0223	0.0206	0.0193	0.0126	0.0098	0.0064	0.0052
2,2	0.1445	0.1256	0.1042	0.0953	0.0613	0.0426	0.0280	0.0236
2,3	0.1451	0.1251	0.1028	0.0937	0.0635	0.0432	0.0279	0.0234
2,4	0.1454	0.1254	0.1030	0.0938	0.0640	0.0434	0.0279	0.0234
2,5	0.0317	0.0255	0.0187	0.0163	0.0164	0.0094	0.0050	0.0038
2,6	0.0004	0.0038	0.0088	0.0112	0.0009	0.0075	0.0141	0.0168
2,7	0.0001	0.0008	0.0021	0.0027	0.0005	0.0037	0.0064	0.0075
2,8	0.0001	0.0017	0.0056	0.0082	0.0010	0.0108	0.0238	0.0300
2,9	0.0001	0.0009	0.0024	0.0034	0.0004	0.0039	0.0077	0.0094
2,10	0.0001	0.0016	0.0055	0.0081	0.0011	0.0110	0.0238	0.0298
2,11	0.0001	0.0016	0.0056	0.0081	0.0011	0.0111	0.0239	0.0298
2,12	0.0001	0.0016	0.0056	0.0081	0.0011	0.0110	0.0239	0.0298

5 resultados

HA	ξ_1	$-\xi_2$	W	W_L	$-W_z$	W_T
LiCl	5.3532	4.2703	4.8117	0.9400	0.2351	5.5161
NaCl	3.9547	3.2049	3.5798	0.7127	0.1645	4.1279
KCl	2.6384	2.1032	2.3707	0.5549	0.1055	2.8202
RbCl	2.2545	1.7532	2.0039	0.5201	0.0897	2.4343
LiBr	5.5113	4.3987	4.9550	0.9461	0.1807	5.7204
NaBr	4.2089	3.4227	3.8158	0.7591	0.1300	4.4449
KBr	2.9543	2.4082	2.6813	0.5893	0.0872	3.1833
RbBr	2.5405	2.0499	2.2952	0.5435	0.0744	2.7644
LiI	5.6138	4.4778	5.0458	0.9242	0.1266	5.8534
NaI	4.4584	3.6310	4.0447	0.7536	0.0941	4.7042
KI	3.3074	2.7310	3.0192	0.6272	0.0664	3.5800
RbI	2.8807	2.3798	2.6303	0.5772	0.0570	3.1505
LiF	3.7645	2.9364	3.3505	0.8911	0.6302	3.6114
NaF	2.2394	1.9957	1.9175	0.5795	0.3602	2.1368
KF	1.3350	0.6630	0.9990	0.4584	0.2018	1.2556
RbF	1.1224	0.3973	0.7598	0.4317	0.1622	1.0294

5 resultados

RESULTADOS A TERCER ORDEN.

m	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
1,1	0.1195	0.0971	0.0731	0.0652	0.1317	0.1099	0.0862	0.0775
1,2	0.1202	0.0985	0.0747	0.0669	0.1328	0.1115	0.0881	0.0795
1,3	0.0253	0.0223	0.0174	0.0154	0.0257	0.0238	0.0197	0.0178
1,4	0.0217	0.0168	0.0115	0.0097	0.0241	0.0191	0.0138	0.0119
1,5	0.1196	0.0971	0.0731	0.0652	0.1319	0.1100	0.0862	0.0775
1,6	0.0003	0.0040	0.0111	0.0152	0.0002	0.0029	0.0086	0.0120
1,7	0.0003	0.0040	0.0111	0.0152	0.0002	0.0029	0.0086	0.0121
1,8	0.0003	0.0040	0.0112	0.0154	0.0002	0.0029	0.0087	0.0121
1,9	0.0003	0.0040	0.0111	0.0152	0.0002	0.0029	0.0086	0.0120
1,10	0.0006	0.0054	0.0114	0.0143	0.0005	0.0047	0.0104	0.0132
1,11	0.0001	0.0012	0.0029	0.0037	0.0001	0.0010	0.0024	0.0031
1,12	0.0001	0.0016	0.0041	0.0054	0.0001	0.0013	0.0033	0.0045
1,13	0.0255	0.0222	0.0168	0.0146	0.0261	0.0237	0.0092	0.0171
1,14	0.0256	0.0223	0.0169	0.0147	0.0263	0.0239	0.0194	0.0172
1,15	0.0103	0.0087	0.0062	0.0053	0.0110	0.0094	0.0073	0.0064
1,16	0.0219	0.0175	0.0128	0.0112	0.0244	0.0197	0.0150	0.0133
2,1	0.0207	0.0197	0.0161	0.0143	0.0214	0.0212	0.0183	0.0167
2,2	0.1172	0.0966	0.0737	0.0661	0.1301	0.1097	0.0870	0.0787
2,3	0.1187	0.0966	0.0728	0.0650	0.1311	0.1095	0.0859	0.0773
2,4	0.1194	0.0969	0.0730	0.0651	0.1318	0.1099	0.0861	0.0774
2,5	0.0272	0.0200	0.0132	0.0111	0.0293	0.0223	0.0156	0.0133
2,6	0.0005	0.0052	0.0111	0.0140	0.0004	0.0046	0.0102	0.0129
2,7	0.0001	0.0015	0.0034	0.0043	0.0001	0.0012	0.0028	0.0036

5 resultados

m	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
2,8	0.0003	0.0039	0.0110	0.0151	0.0002	0.0028	0.0085	0.0119
2,9	0.0001	0.0016	0.0041	0.0054	0.0001	0.0012	0.0033	0.0045
2,10	0.0003	0.0039	0.0110	0.0151	0.0002	0.0028	0.0085	0.0120
2,11	0.0003	0.0040	0.0111	0.0152	0.0002	0.0029	0.0086	0.0120
2,12	0.0003	0.0040	0.0111	0.0152	0.0002	0.0029	0.0086	0.0120
2,13	0.0210	0.0170	0.0125	0.0110	0.0235	0.0192	0.0147	0.0131
2,14	0.0114	0.0093	0.0066	0.0056	0.0119	0.0100	0.0076	0.0066
2,15	0.0255	0.0222	0.0168	0.0146	0.0262	0.0238	0.0193	0.0172
2,16	0.0251	0.0219	0.0167	0.0145	0.0257	0.0235	0.0191	0.0170

m	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
1,1	0.1471	0.1262	0.1035	0.0942	0.0651	0.0437	0.0281	0.0235
1,2	0.1490	0.1284	0.1057	0.0966	0.0648	0.0441	0.0286	0.0241
1,3	0.0254	0.0250	0.0222	0.0206	0.0174	0.0117	0.0071	0.0058
1,4	0.0272	0.0224	0.0170	0.0149	0.0117	0.0072	0.0041	0.0032
1,5	0.1474	0.1264	0.1036	0.0943	0.0651	0.0437	0.0280	0.0235
1,6	0.0001	0.0018	0.0058	0.0084	0.0012	0.0113	0.0242	0.0303
1,7	0.0001	0.0018	0.0059	0.0085	0.0012	0.0113	0.0241	0.0301
1,8	0.0001	0.0018	0.0059	0.0085	0.0011	0.0114	0.0246	0.0309
1,9	0.0001	0.0018	0.0059	0.0085	0.0012	0.0113	0.0242	0.0301
1,10	0.0004	0.0039	0.0090	0.0115	0.0010	0.0081	0.0147	0.0174
1,11	0.0001	0.0007	0.0018	0.0025	0.0003	0.0027	0.0051	0.0060
1,12	0.0001	0.0009	0.0025	0.0034	0.0004	0.0038	0.0076	0.0092
1,13	0.0261	0.0253	0.0219	0.0201	0.0172	0.0113	0.0066	0.0052

5 resultados

m	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
1,14	0.0266	0.0256	0.0221	0.0202	0.0172	0.0113	0.0066	0.0052
1,15	0.0116	0.0107	0.0086	0.0077	0.0059	0.0039	0.0023	0.0018
1,16	0.0278	0.0231	0.0181	0.0162	0.0116	0.0078	0.0049	0.0041
2,1	0.0214	0.0226	0.0208	0.0194	0.0131	0.0099	0.0064	0.0052
2,2	0.1466	0.1268	0.1047	0.0957	0.0615	0.0426	0.0280	0.0236
2,3	0.1466	0.1258	0.1033	0.0940	0.0640	0.0433	0.0279	0.0234
2,4	0.1473	0.1263	0.1035	0.0942	0.0646	0.0435	0.0280	0.0234
2,5	0.0320	0.0254	0.0188	0.0163	0.0168	0.0094	0.0050	0.0038
2,6	0.0004	0.0038	0.0088	0.0113	0.0009	0.0076	0.0141	0.0168
2,7	0.0001	0.0008	0.0021	0.0028	0.0005	0.0037	0.0065	0.0075
2,8	0.0001	0.0018	0.0058	0.0084	0.0011	0.0108	0.0239	0.0301
2,9	0.0001	0.0009	0.0025	0.0034	0.0004	0.0039	0.0078	0.0094
2,10	0.0001	0.0018	0.0058	0.0084	0.0011	0.0111	0.0240	0.0300
2,11	0.0001	0.0018	0.0059	0.0085	0.0011	0.0112	0.0240	0.0300
2,12	0.0001	0.0018	0.0059	0.0085	0.0011	0.0112	0.0240	0.0300
2,13	0.0269	0.0226	0.0178	0.0160	0.0108	0.0075	0.0048	0.0040
2,14	0.0124	0.0112	0.0090	0.0079	0.0071	0.0044	0.0025	0.0020
2,15	0.0265	0.0256	0.0221	0.0202	0.0169	0.0112	0.0066	0.0052
2,16	0.0258	0.0251	0.0218	0.0200	0.0167	0.0111	0.0065	0.0052

HA	\bar{E}_1	$-\bar{E}_2$	W	W_L	$-W_2$	W_T
LiCl	5.5818	4.4707	5.0263	0.5131	0.2351	5.3043
NaCl	4.1134	3.3406	3.7270	0.4106	0.1645	3.9731
KCl	2.7411	2.1883	2.4647	0.3521	0.1055	2.7113

5 resultados

HA	\bar{x}_1	$-\bar{x}_2$	W	W_L	$-W_z$	W_T
RbCl	2.3405	1.8230	2.0818	0.3469	0.0897	2.3390
LiBr	5.7496	4.6123	5.1810	0.5160	0.1807	5.5163
NaBr	4.3804	3.5717	3.9761	0.4306	0.1300	4.2767
KBr	3.0700	2.5052	2.7876	0.3608	0.0872	3.0611
RbBr	2.6383	2.1305	2.3844	0.3472	0.0744	2.6573
LiI	5.8639	4.7078	5.2858	0.5089	0.1266	5.6681
NaI	4.6417	3.7943	4.2180	0.4214	0.0941	4.5453
KI	3.4383	2.8430	3.1406	0.3704	0.0664	3.4446
RbI	2.9929	2.4740	2.7335	0.3521	0.0570	3.0286
LiF	3.9405	3.0748	3.5077	0.4947	0.6302	3.3722
NaF	2.3290	1.6667	1.9978	0.3843	0.3602	2.0219
KF	1.3811	0.6985	1.0398	0.3611	0.2018	1.1991
RbF	1.1584	0.4241	0.7913	0.3591	0.1622	0.9882

5 resultados

RESULTADOS A CUARTO ORDEN.

m	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
1,1	0.1195	0.0977	0.0739	0.0660	0.1318	0.1106	0.0871	0.0785
1,2	0.1201	0.0983	0.0745	0.0667	0.1328	0.1112	0.0878	0.0792
1,3	0.0253	0.0222	0.0172	0.0152	0.0257	0.0236	0.0195	0.0176
1,4	0.0217	0.0168	0.0115	0.0097	0.0241	0.0191	0.0138	0.0119
1,5	0.1197	0.0977	0.0738	0.0660	0.1320	0.1106	0.0871	0.0785
1,6	0.0003	0.0039	0.0110	0.0151	0.0002	0.0028	0.0085	0.0119
1,7	0.0003	0.0039	0.0110	0.0150	0.0002	0.0028	0.0085	0.0118
1,8	0.0003	0.0040	0.0111	0.0153	0.0002	0.0029	0.0086	0.0120
1,9	0.0003	0.0039	0.0110	0.0150	0.0002	0.0028	0.0085	0.0118
1,10	0.0006	0.0054	0.0114	0.0143	0.0005	0.0047	0.0103	0.0131
1,11	0.0001	0.0012	0.0029	0.0037	0.0001	0.0010	0.0024	0.0031
1,12	0.0001	0.0016	0.0041	0.0053	0.0001	0.0013	0.0033	0.0044
1,13	0.0254	0.0220	0.0166	0.0144	0.0260	0.0235	0.0189	0.0168
1,14	0.0256	0.0221	0.0166	0.0144	0.0263	0.0236	0.0190	0.0168
1,15	0.0103	0.0086	0.0062	0.0053	0.0110	0.0094	0.0072	0.0063
1,16	0.0219	0.0174	0.0127	0.0111	0.0244	0.0196	0.0149	0.0132
1,17	0.0006	0.0054	0.0113	0.0141	0.0005	0.0047	0.0103	0.0130
1,18	0.0006	0.0054	0.0113	0.0141	0.0005	0.0047	0.0103	0.0130
1,19	0.0001	0.0014	0.0030	0.0038	0.0001	0.0011	0.0026	0.0033
1,20	0.0001	0.0017	0.0042	0.0055	0.0001	0.0013	0.0034	0.0046
2,1	0.0207	0.0196	0.0159	0.0142	0.0214	0.0210	0.0181	0.0165
2,2	0.1171	0.0964	0.0734	0.0659	0.1301	0.1094	0.0867	0.0784
2,3	0.1188	0.0972	0.0736	0.0658	0.1312	0.1101	0.0869	0.0783

5 resultados

m	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	LiBr	NaBr	KBr	RbBr
2,4	0.1194	0.0975	0.0737	0.0659	0.1318	0.1105	0.0870	0.0784
2,5	0.0272	0.0200	0.0132	0.0111	0.0293	0.0223	0.0156	0.0133
2,6	0.0005	0.0052	0.0111	0.0140	0.0004	0.0045	0.0101	0.0128
2,7	0.0001	0.0015	0.0034	0.0043	0.0001	0.0012	0.0028	0.0036
2,8	0.0003	0.0038	0.0109	0.0150	0.0002	0.0028	0.0084	0.0118
2,9	0.0001	0.0016	0.0041	0.0054	0.0001	0.0012	0.0033	0.0044
2,10	0.0003	0.0039	0.0109	0.0150	0.0002	0.0028	0.0084	0.0118
2,11	0.0003	0.0039	0.0110	0.0150	0.0002	0.0028	0.0085	0.0118
2,12	0.0003	0.0039	0.0110	0.0150	0.0002	0.0028	0.0085	0.0118
2,13	0.0210	0.0169	0.0124	0.0109	0.0235	0.0191	0.0146	0.0130
2,14	0.0114	0.0092	0.0065	0.0055	0.0119	0.0100	0.0075	0.0066
2,15	0.0255	0.0220	0.0165	0.0143	0.0262	0.0235	0.0189	0.0168
2,16	0.0250	0.0217	0.0165	0.0143	0.0257	0.0233	0.0188	0.0167
2,17	0.0001	0.0016	0.0041	0.0054	0.0001	0.0012	0.0033	0.0045
2,18	0.0001	0.0015	0.0032	0.0040	0.0001	0.0012	0.0028	0.0035
2,19	0.0006	0.0054	0.0112	0.0140	0.0005	0.0047	0.0103	0.0129
2,20	0.0006	0.0054	0.0112	0.0140	0.0005	0.0047	0.0103	0.0129

m	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
1,1	0.1472	0.1269	0.1046	0.0955	0.0651	0.0439	0.0282	0.0237
1,2	0.1489	0.1281	0.1053	0.0961	0.0648	0.0441	0.0286	0.0241
1,3	0.0253	0.0249	0.0220	0.0203	0.0174	0.0117	0.0071	0.0057
1,4	0.0272	0.0224	0.0170	0.0149	0.0117	0.0072	0.0040	0.0032
1,5	0.1474	0.1270	0.1047	0.0955	0.0651	0.0438	0.0282	0.0236

3 resultados

m	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
1,6	0.0001	0.0018	0.0058	0.0083	0.0012	0.0113	0.0242	0.0302
1,7	0.0001	0.0018	0.0058	0.0083	0.0012	0.0113	0.0240	0.0300
1,8	0.0001	0.0018	0.0058	0.0084	0.0011	0.0113	0.0246	0.0308
1,9	0.0001	0.0018	0.0058	0.0083	0.0012	0.0113	0.0241	0.0300
1,10	0.0004	0.0039	0.0089	0.0115	0.0010	0.0081	0.0147	0.0173
1,11	0.0001	0.0007	0.0018	0.0024	0.0003	0.0027	0.0051	0.0060
1,12	0.0001	0.0009	0.0024	0.0033	0.0004	0.0038	0.0076	0.0092
1,13	0.0260	0.0250	0.0215	0.0197	0.0172	0.0113	0.0066	0.0052
1,14	0.0265	0.0253	0.0216	0.0197	0.0172	0.0113	0.0066	0.0052
1,15	0.0116	0.0106	0.0085	0.0076	0.0059	0.0039	0.0023	0.0018
1,16	0.0278	0.0230	0.0179	0.0160	0.0116	0.0078	0.0049	0.0041
1,17	0.0004	0.0039	0.0089	0.0114	0.0010	0.0080	0.0143	0.0168
1,18	0.0004	0.0039	0.0089	0.0114	0.0010	0.0079	0.0143	0.0168
1,19	0.0001	0.0009	0.0021	0.0027	0.0003	0.0024	0.0047	0.0057
1,20	0.0001	0.0009	0.0025	0.0034	0.0004	0.0038	0.0079	0.0097
2,1	0.0214	0.0224	0.0205	0.0192	0.0131	0.0099	0.0064	0.0052
2,2	0.1466	0.1264	0.1043	0.0953	0.0615	0.0426	0.0280	0.0236
2,3	0.1467	0.1265	0.1044	0.0953	0.0640	0.0434	0.0280	0.0235
2,4	0.1474	0.1269	0.1046	0.0954	0.0646	0.0436	0.0281	0.0235
2,5	0.0320	0.0255	0.0189	0.0164	0.0168	0.0095	0.0050	0.0039
2,6	0.0003	0.0038	0.0088	0.0113	0.0009	0.0076	0.0141	0.0167
2,7	0.0001	0.0008	0.0021	0.0027	0.0005	0.0037	0.0065	0.0075
2,8	0.0001	0.0018	0.0057	0.0083	0.0011	0.0108	0.0238	0.0300
2,9	0.0001	0.0009	0.0024	0.0033	0.0004	0.0039	0.0078	0.0094
2,10	0.0001	0.0018	0.0058	0.0083	0.0011	0.0111	0.0239	0.0299

5 resultados

m	LiI	NaI	KI	RbI	LiF	NaF	KF	RbF
2,11	0.0001	0.0018	0.0058	0.0083	0.0011	0.0112	0.0240	0.0299
2,12	0.0001	0.0018	0.0058	0.0083	0.0011	0.0112	0.0240	0.0299
2,13	0.0269	0.0225	0.0176	0.0158	0.0108	0.0075	0.0048	0.0040
2,14	0.0124	0.0111	0.0088	0.0078	0.0071	0.0044	0.0025	0.0020
2,15	0.0264	0.0252	0.0216	0.0197	0.0169	0.0112	0.0065	0.0051
2,16	0.0258	0.0248	0.0214	0.0196	0.0167	0.0111	0.0065	0.0051
2,17	0.0001	0.0009	0.0025	0.0034	0.0004	0.0037	0.0077	0.0095
2,18	0.0001	0.0010	0.0022	0.0029	0.0003	0.0027	0.0051	0.0060
2,19	0.0004	0.0039	0.0089	0.0114	0.0010	0.0079	0.0141	0.0167
2,20	0.0004	0.0039	0.0089	0.0113	0.0010	0.0078	0.0142	0.0167

HA	E_1	$-E_2$	W	W_L	$-W_2$	W_T
LiCl	5.5796	4.4698	5.0247	0.5117	0.2351	5.3013
NaCl	4.0952	3.3346	3.7149	0.3972	0.1645	3.9475
KCl	2.7081	2.1801	2.4441	0.3230	0.1055	2.6615
RbCl	2.3009	1.8138	2.0574	0.3098	0.0897	2.2775
LiBr	5.7478	4.6114	5.1796	0.5150	0.1807	5.5139
NaBr	4.3649	3.5658	3.9654	0.4202	0.1300	4.2556
KBr	3.0407	2.4972	2.7690	0.3374	0.0872	3.0192
RbBr	2.6033	2.1219	2.3626	0.3173	0.0744	2.6056
LiI	5.8623	4.7068	5.2846	0.5083	0.1266	5.6663
NaI	4.6290	3.7878	4.2084	0.4146	0.0941	4.5289
KI	3.4139	2.8345	3.1241	0.3534	0.0664	3.4112
RbI	2.9635	2.4654	2.7145	0.3300	0.0570	2.9875

5 resultados

HA	\bar{E}_1	$-\bar{E}_2$	W	W _L	-W _z	W _T
LiF	3.9363	3.0740	3.5052	0.4887	0.6302	3.3637
NaF	2.2984	1.6577	1.9781	0.3443	0.3602	1.9621
KF	1.3327	0.6807	1.0067	0.2965	0.2018	1.1013
RbF	1.1045	0.4026	0.7536	0.2873	0.1622	0.8786

CONCLUSIONES

Hemos calculado la energía de polarización de un complejo formado por una vacancia y una impureza divalente (Eu^{++}) en 16 halogenuros alcalinos. Para los cálculos hemos considerado individualmente a los vecinos cercanos del complejo y hemos supuesto que el campo en cada dipolo que se forma en cada ión es el producido por la carga en el complejo, así como por el campo producido por los demás dipolos inducidos. Este procedimiento introducido por Ruiz Mejía y Oseguera⁽²⁾ (que lo aplicaron a primeros vecinos), fue llevado a ordenes cero, primero, segundo, tercero y cuarto, es decir, hasta cuartos vecinos.

En la tabla de la página 74 aparecen los resultados obtenidos de energía total W_r , el subíndice r indica el orden al que pertenecen y W_r' es el valor obtenido en el trabajo de Ruiz Mejía, Oseguera, Murrieta y Rubio⁽¹⁾, en el cual se sigue un procedimiento diferente para encontrar el resultado. La diferencia principal estriba en que en dicho trabajo se calcula la energía de polarización en la vacancia, en tanto que en este trabajo se calcula el promedio de la energía de polarización en la impureza y la vacancia. Las energías que aparecen en la tabla de la página 74 están en eV.

Como se puede observar, a medida que aumenta el orden disminuye la energía. Los resultados a orden cuarto, W_{r4} , son, exceptuando NaF, KF y RbF, mayores que los W_r' . Claramente hay importantes cambios en la energía cuando vamos del orden cero al

4 conclusiones

primero. Por otra parte hay cambios importantes al ir de primero a cuarto orden para NaCl, KCl, RbCl, RbBr, RbI, NaF, KF y RbF. Sin embargo ya no hay cambios grandes en ninguno de los halogenuros alcalinos cuando vamos de segundo a cuarto orden. El defecto que estamos considerando es de baja simetría. Así, el resultado que hemos obtenido es importante debido a que en muchos trabajos se ha considerado necesario tomar en cuenta una gran cantidad de vecinos, y en cambio, nosotros encontramos que, al menos para el cálculo de la energía de polarización, no es necesario tomar tantos.

6 conclusiones

Energía de Polarización desde Orden Cero hasta Cuarto Orden

HA	W_{T0}	W_{T1}	W_{T2}	W_{T3}	W_{T4}	$W_{T'}$
LiCl	7.6720	5.5368	5.5161	5.3043	5.3013	4.3930
NaCl	5.6737	4.3510	4.1279	3.9731	3.9476	3.0680
KCl	4.1984	3.3274	2.8202	2.7113	2.6615	2.2480
RbCl	3.8185	3.0821	2.4343	2.3390	2.2775	2.0850
LiBr	7.7866	5.7343	5.7204	5.5163	5.5139	4.7430
NaBr	6.1389	4.6087	4.4449	4.2767	4.2556	3.3780
KBr	4.5814	3.5817	3.1833	3.0611	3.0192	2.4530
RbBr	4.1240	3.2811	2.7644	2.6573	2.6056	2.2440
LiI	7.7452	5.8613	5.8534	5.6681	5.6663	5.2810
NaI	6.1747	4.8052	4.7042	4.5453	4.5289	3.8220
KI	5.0044	3.8565	3.5800	3.4446	3.4112	2.7800
RbI	4.5249	3.5203	3.1505	3.0286	2.9873	2.5660
LiF	6.8093	3.7042	3.6114	3.3722	3.3637	3.0558
NaF	4.0108	2.8063	2.1368	2.0219	1.9621	2.4000
KF	2.8890	2.3565	1.2556	1.1991	1.1013	2.1060
RbF	2.5508	2.2583	1.0294	0.9882	0.8786	2.0800

$W_{T'}$ es el valor obtenido en el trabajo de Ruiz Mejía, Oseguera, Murrieta y Rubio^[11]. Las energías están en eV.

FORMULA DE LORENTZ

Para conocer el campo eléctrico local, es decir, el campo eléctrico en un punto dentro del dieléctrico, utilizamos el método siguiente:

Supongamos una esfera de radio R con centro en el punto en que estamos interesados. Esta esfera es muy pequeña comparada con las dimensiones del dieléctrico, pero lo suficientemente grande como para contener un gran número de moléculas en su interior. Entonces el campo local E_L estará dado por las contribuciones siguientes,

$$E_L = E_L + E_s + E_H + E_p \quad (A1.1)$$

donde

E_L es el campo externo aplicado,

E_s es el campo despolarizante debido a la distribución superficial de carga en la superficie de la esfera que imaginamos,

E_H es el campo debido a la distribución superficial de carga en la superficie de la esfera,

E_p es el campo debido a los dipolos interiores a la esfera.

Llamemos E al campo eléctrico dentro del dieléctrico. Puesto que,

$$E_L = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (A1.2)$$

donde σ es la distribución superficial de carga que provoca el

Al fórmula de Lorentz

campo externo. Además tenemos que

$$P = \sigma_p \quad (A1.3)$$

donde σ_p es la distribución superficial de carga producida por el campo externo en las paredes del dieléctrico y causante del campo despolarizante, es decir,

$$E_d = - \frac{1}{\epsilon_0} P \quad (A1.4)$$

En el dieléctrico, el vector de desplazamiento D mantiene su componente normal continua,

$$\begin{aligned} D &= E && \text{fuera del material} \\ D &= \epsilon_0 E + P && \text{dentro del material} \end{aligned} \quad (A1.5)$$

Por lo tanto,

$$\epsilon_0 E_L = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 E + \epsilon_0 E_d \quad (A1.6)$$

$$E = E_L + E_d \quad (A1.7)$$

La ecuación (A1.1) queda,

$$E_A = E + E_H + E_p \quad (A1.8)$$

Para calcular el campo E_H , supongamos un anillo de área $2\pi R^2 \sin\theta d\theta$ en la superficie de la esfera. La densidad superficial de carga sólo depende del ángulo θ y puesto que debemos considerar únicamente la componente horizontal, tenemos

Al fórmula de Lorentz:

$$- P \cos\theta = r \quad (A1.9)$$

Por lo tanto, la carga en el anillo será $- P \cos\theta \, 2\pi R^2 \sin\theta \, d\theta$ y el campo producido por esta distribución en el centro de la esfera, y en dirección del campo aplicado E será

$$dE_H = \frac{P \cos^2\theta \, 2\pi R^2 \sin\theta \, d\theta}{R^3} \quad (A1.10)$$

Y el campo en el centro, debido a toda la superficie esférica será,

$$E_H = 2\pi P \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \quad (A1.11)$$

Así,

$$E_H = 2\pi P \left. \frac{\cos^3\theta}{3} \right|_{\theta=0}^{\theta=2\pi} = \frac{4\pi}{3} P \quad (A1.12)$$

Para el campo E_p supongamos que los átomos o moléculas dentro de la esfera tienen coordenadas x_1, y_1, z_1 y momentos dipolares con componentes μ_x, μ_y, μ_z , todos ellos con valor constante y orientados en la misma dirección. Las coordenadas toman valores enteros si tomamos como unidad de medida la distancia interatómica del retículo cúbico. La contribución de los dipolos al campo en la dirección de x es:

$$E_x = \sum_i \left[\mu_x \frac{3x_1^2 - r_1^2}{r_1^5} + \mu_y \frac{3x_1 y_1}{r_1^5} + \mu_z \frac{3x_1 z_1}{r_1^5} \right] \quad (A1.13)$$

Al fórmula de Lorentz

donde $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$.

Como las coordenadas recorren los mismos valores enteros positivos y negativos, entonces los términos cruzados se anulan. Así,

$$E_x = \mu_x \sum_i \left[\frac{3 x_i^2 - r_i^2}{r_i^5} \right] \quad (A1.14)$$

Por simetría,

$$\sum_i x_i^2 = \sum_i y_i^2 = \sum_i z_i^2 = \sum_i \frac{r_i^2}{3} \quad (A1.15)$$

Por lo tanto, $E_x = 0$. Análogamente, $E_y = 0$ y $E_z = 0$, entonces

$$E_p = 0$$

E_p es cero aún para sustancias amorfas. De hecho, para la mayoría de los materiales E_p igual a cero es una buena hipótesis de trabajo. Así, el campo E_i se reduce a

$$E_i = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (A1.16)$$

A2 valores de las constantes

VALORES DE LAS CONSTANTES

	α_+	α_-	a	k_m
LiCl	0.03	2.96	2.5700	2.75
NaCl	0.41	2.96	2.8100	2.25
KCl	1.33	2.96	3.1400	2.13
RbCl	1.98	2.96	3.2700	2.19
LiBr	0.03	4.16	2.7450	3.16
NaBr	0.41	4.16	2.9805	2.62
KBr	1.33	4.16	3.2930	2.33
RbBr	1.98	4.16	3.4270	2.33
LiI	0.03	6.43	3.0000	3.80
NaI	0.41	6.43	3.2310	2.91
KI	1.33	6.43	3.5260	2.69
RbI	1.98	6.43	3.6630	2.63
LiF	0.03	0.64	2.0086	1.92
NaF	0.41	0.64	2.3100	1.74
KF	1.33	0.64	2.6700	1.85
RbF	1.98	0.64	2.8200	1.93

La impureza de Eu^{++} tiene $\alpha_1 = 1.11$.

Los valores de las α son por 10^{-24} cm^3 ; los de las a son por 10^{-2} cm .

CALCULO DE W_L

W_L es la energía de los iones del resto de la red, es decir, no toma en cuenta a los vecinos cercanos. Así en la aproximación a orden cero, no toma en cuenta impureza ni vacancia; en la aproximación a primer orden, no toma en cuenta impureza ni vacancia ni primeros vecinos; en aproximación a segundo orden, no toma en cuenta impureza ni vacancia ni primeros ni segundos vecinos; etc. Este hecho se señala con un asterisco en la suma.

W_L está dada por

$$W_L = \frac{e}{2} (\bar{E}_{1L} - \bar{E}_{2L}) \quad (A3.1)$$

Donde,

$$\bar{E}_{1L} = \sum_i^* \left[\frac{\mu_{1i}}{R_{1i}^2} - \frac{\mu_{2i} \text{ COST}_i}{R_{1i}^2} \right] \quad (A3.2a)$$

$$\bar{E}_{2L} = \sum_i^* \left[-\frac{\mu_{2i}}{R_{2i}^2} + \frac{\mu_{1i} \text{ COST}_i}{R_{2i}^2} \right] \quad (A3.2b)$$

$$\bar{E}_{1L} = \sum_i^* \left[\frac{M_i a^3 e}{R_{1i}^4} - \frac{M_i a^3 \text{ COST}_i}{R_{1i}^2 R_{2i}^2} \right] \quad (A3.3a)$$

$$\bar{E}_{2L} = \sum_i^* \left[-\frac{M_i a^3 e}{R_{2i}^4} + \frac{M_i a^3 \text{ COST}_i}{R_{1i}^2 R_{2i}^2} \right] \quad (A3.3b)$$

Al cálculo de M_i .

Así,

$$W_L = \frac{e^{\alpha} a^{\alpha}}{2} \left[\sum_i M_i \left[\frac{1}{R_{1i}^{\alpha}} + \frac{1}{R_{2i}^{\alpha}} - \frac{2 \text{COST}_i}{R_{1i}^{\alpha} R_{2i}^{\alpha}} \right] \right] \quad (\text{A3.4})$$

donde

$$\text{COST}_i = \frac{R_{1i}^{\alpha} + R_{2i}^{\alpha} - 2}{2 R_{1i} R_{2i}} \quad (\text{A3.5})$$

$$W_L = \frac{e^{\alpha} a^{\alpha}}{2} \left[M_+ \sum_{\substack{i \\ \text{pos}}} \left[\frac{1}{R_{1i}^{\alpha}} + \frac{1}{R_{2i}^{\alpha}} - \frac{2 \text{COST}_i}{R_{1i}^{\alpha} R_{2i}^{\alpha}} \right] \right. \\ \left. + M_- \sum_{\substack{i \\ \text{neg}}} \left[\frac{1}{R_{1i}^{\alpha}} + \frac{1}{R_{2i}^{\alpha}} - \frac{2 \text{COST}_i}{R_{1i}^{\alpha} R_{2i}^{\alpha}} \right] \right] \quad (\text{A3.6})$$

Se define

$$2C = \sum_i \left[\frac{1}{R_{1i}^{\alpha}} + \frac{1}{R_{2i}^{\alpha}} - \frac{2 \text{COST}_i}{R_{1i}^{\alpha} R_{2i}^{\alpha}} \right] a^{\alpha} \quad (\text{A3.7})$$

$$2C = \sum_i \left[\frac{1}{P_{1i}^{\alpha}} + \frac{1}{P_{2i}^{\alpha}} - \frac{2 \text{COST}_i}{P_{1i} P_{2i}} \right] \quad (\text{A3.8})$$

Al cálculo de W_L

Así,

$$W_L = e^2 a^3 (M_+ C_+ + M_- C_-) \quad (A3.9)$$

VALORES DE $2C$

Todos los iones positivos excepto impureza y vacancia

$$2C_{+1} = 3.6094$$

Todos los iones negativos

$$2C_{-1} = 10.9295$$

Iones positivos sin segundos vecinos

$$2C_{+2} = 0.7178$$

Iones negativos sin primeros vecinos

$$2C_{-2} = 1.2937$$

Iones positivos sin segundos ni cuartos vecinos

$$2C_{+3} = 0.5286$$

Iones negativos sin primeros ni terceros vecinos

$$2C_{-3} = 0.7044$$

Para orden cero se usan $2C_{+1}$ y $2C_{-1}$; para primer orden, $2C_{+1}$ y $2C_{-2}$
; para segundo orden, $2C_{+2}$ y $2C_{-2}$; para tercer orden, $2C_{+2}$ y $2C_{-3}$
y para cuarto orden, $2C_{+3}$ y $2C_{-3}$.

Para calcular los valores, se tomaron todos los iones hasta la capa cien.

Al cálculo de W , ξ_1 y ξ_2

CALCULO DE W , ξ_1 Y ξ_2

W es la energía debida a los vecinos que se toman individualmente. En orden cero no hay. En primero, segundo, tercero y cuarto orden hay 5, 12, 16 y 20 grupos de vecinos respectivamente, lo cual denotamos con una N en la suma.

$$W = \frac{e}{2} (\xi_1 - \xi_2) \quad (A4.1)$$

$$\xi_1 = + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mu_{1i}}{R_{1i}^2} - \frac{\mu_{2i} \text{ COST}_i}{R_{2i}^2} \right] \quad (A4.2)$$

$$\xi_2 = + \sum_{i=1}^N \left[- \frac{\mu_{2i}}{R_{2i}^2} + \frac{\mu_{1i} \text{ COST}_i}{R_{2i}^2} \right] \quad (A4.3)$$

i	R_{1i}	R_{2i}	COST_i
1	a	a√3	1/√3
2	a	a	0
3	a√3	a	1/√3
4	a√5	a	2/√5
5	a	a√5	2/√5
6	a√2	2a	1/√2
7	a√2	a√8	1
8	a√2	a√2	1/2
9	a√2	a√6	√3/2
10	2a	a√2	1/√2
11	a√8	a√2	1

M cálculo de U, E₁ y E₂

i	R _{1i}	R _{2i}	COST _i
12	aJ6	aJ2	J3/2
13	aJ3	aJ5	3/J15
14	aJ3	3a	5/J27
15	3a	aJ3	5/J27
16	aJ5	aJ3	3/J15
17	2a	aJ6	2/J6
18	2a	aJ10	3/J10
19	aJ10	2a	3/J10
20	aJ6	2a	2/J6

ECUACIONES PARA CUARTO ORDEN

Las ecuaciones que resultan de (3.20) y (3.32), con $\alpha_r = \alpha_1/a^2$, son:

$$\begin{aligned}
 1 - 0.0291 M_+ + 0.1220 M_- &= (1/\beta_- + 0.25) m_{1,1} + 1.0607 m_{1,2} \\
 &+ 0.3220 m_{1,3} + 0.1521 m_{1,4} + 1.0607 m_{1,5} + 0.5443 m_{1,6} \\
 &+ 0.2722 m_{1,7} + 1.7431 m_{1,8} + 1.7431 m_{1,9} + 0.2147 m_{1,10} \\
 &+ 0.0349 m_{1,11} + 0.1839 m_{1,12} + 0.6440 m_{1,13} + 0.3220 m_{1,14} \\
 &+ 0.0468 m_{1,15} + 0.2502 m_{1,16} - 1.9259 m_{1,17} + 0.2147 m_{1,18} \\
 &+ 0.0473 m_{1,19} - 0.1063 m_{1,20} \quad (A5.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 - 0.1011 M_+ - 0.1618 M_- &= 1.0607 m_{1,1} + (1/\beta_- + 0.5303) m_{1,2} \\
 &+ 0.4082 m_{1,3} - 0.3394 m_{1,4} + 0.7803 m_{1,5} + 0.8715 m_{1,6} \\
 &+ 0.1644 m_{1,7} + 1.9585 m_{1,8} + 0.8732 m_{1,9} - 1.8927 m_{1,10} \\
 &- 0.0506 m_{1,11} - 0.2412 m_{1,12} + 0.6440 m_{1,13} + 0.2357 m_{1,14} \\
 &- 0.2357 m_{1,15} - 0.6384 m_{1,16} + 0.2147 m_{1,17} + 0.1814 m_{1,18} \\
 &- 0.1410 m_{1,19} + 0.0730 m_{1,20} \quad (A5.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/3 - 0.2137 M_+ - 0.2860 M_- &= 0.3220 m_{1,1} + 0.4082 m_{1,2} \\
 &+ (1/\beta_- + 0.1667) m_{1,3} + 0.5477 m_{1,4} + 0.3889 m_{1,5} \\
 &+ 0.2629 m_{1,6} + 0.0706 m_{1,7} + 1.5989 m_{1,8} + 0.4040 m_{1,9} \\
 &+ 0.4444 m_{1,10} - 0.7573 m_{1,11} + 0.4806 m_{1,12} + 0.1218 m_{1,13} \\
 &- 0.4370 m_{1,14} + 0.7234 m_{1,15} + 0.2711 m_{1,16} + 0.0978 m_{1,17} \\
 &+ 0.0131 m_{1,18} - 0.1490 m_{1,20} \quad (A5.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/5 - 0.2615 M_+ - 0.2740 M_- &= 0.1521 m_{1,1} - 0.3394 m_{1,2} \\
 &+ 0.7477 m_{1,3} + (1/\beta_- + 0.3889) m_{1,4} + 0.1300 m_{1,5} \\
 &+ 0.1547 m_{1,6} + 0.0420 m_{1,7} + 0.4358 m_{1,8} + 0.2148 m_{1,9} \\
 &+ 1.0064 m_{1,10} + 2.2474 m_{1,11} + 0.2769 m_{1,12} + 0.0718 m_{1,13} \\
 &+ 0.1581 m_{1,14} + 0.9547 m_{1,15} + 0.1104 m_{1,16} + 0.0645 m_{1,17} \\
 &- 1.4924 m_{1,18} + 0.2156 m_{1,20} \quad (A5.4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 + 0.0130 M_+ + 0.1292 M_- &= 1.0607 m_{1,1} + 0.7803 m_{1,2} \\
 &+ 0.2357 m_{1,3} + 0.1300 m_{1,4} + (1/\beta_- + 0.5303) m_{1,5} \\
 &+ 0.8715 m_{1,6} + 0.7071 m_{1,7} + 0.8732 m_{1,8} + 1.9585 m_{1,9} \\
 &+ 0.1814 m_{1,10} + 0.0371 m_{1,11} + 0.2126 m_{1,12} + 0.6440 m_{1,13} \\
 &+ 0.4082 m_{1,14} + 0.0645 m_{1,15} + 0.2738 m_{1,16} + 0.2147 m_{1,17} \\
 &- 1.8927 m_{1,18} + 0.0554 m_{1,19} + 0.1109 m_{1,20} \quad (A5.5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 + 0.0232 M_+ + 0.1427 M_- &= 0.5443 m_{1,1} + 0.8715 m_{1,2} \\
 &+ 0.2629 m_{1,3} + 0.1547 m_{1,4} + 0.8715 m_{1,5} \\
 &+ (1/\beta_- + 0.0884) m_{1,6} + 0.1875 m_{1,7} + 1.1220 m_{1,8} \\
 &+ 1.1220 m_{1,9} + 0.3081 m_{1,10} + 0.0379 m_{1,11} + 0.2343 m_{1,12} \\
 &+ 1.7741 m_{1,13} + 0.2629 m_{1,14} + 0.0634 m_{1,15} + 0.3411 m_{1,16} \\
 &+ 0.1925 m_{1,17} + 0.3081 m_{1,18} + 0.0442 m_{1,19} + 0.1148 m_{1,20} \quad (A5.6)
 \end{aligned}$$

85 ecuaciones para cuarto orden

$$\begin{aligned}
 1/2 + 0.0020 M_+ + 0.0977 M_- &= 0.5443 m_{1,1} + 0.3289 m_{1,2} \\
 &+ 0.1411 m_{1,3} + 0.0841 m_{1,4} + 1.4142 m_{1,5} + 0.3750 m_{1,6} \\
 &+ 1/\beta_+ m_{1,7} + 0.4763 m_{1,8} + 1.7678 m_{1,9} + 0.1163 m_{1,10} \\
 &+ 0.0262 m_{1,11} + 0.1464 m_{1,12} + 0.5258 m_{1,13} + 1.6330 m_{1,14} \\
 &+ 0.0473 m_{1,15} + 0.1954 m_{1,16} + 0.1925 m_{1,17} + 0.5000 m_{1,18} \\
 &+ 0.0430 m_{1,19} + 0.0833 m_{1,20} \quad (A5.7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 - 0.0480 M_+ - 0.0613 M_- &= 0.8715 m_{1,1} + 0.9793 m_{1,2} \\
 &+ 0.9479 m_{1,3} + 0.2179 m_{1,4} + 0.4366 m_{1,5} + 0.5610 m_{1,6} \\
 &+ 0.1191 m_{1,7} + (1/\beta_+ + 0.7485) m_{1,8} + 0.8369 m_{1,9} \\
 &+ 0.3462 m_{1,10} + 0.0340 m_{1,11} + 0.0452 m_{1,12} + 1.1500 m_{1,13} \\
 &+ 0.2020 m_{1,14} + 0.0194 m_{1,15} - 0.6978 m_{1,16} + 0.3081 m_{1,17} \\
 &+ 0.1544 m_{1,18} + 0.0186 m_{1,19} - 0.1047 m_{1,20} \quad (A5.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 + 0.0131 M_+ + 0.1136 M_- &= 0.8715 m_{1,1} + 0.4366 m_{1,2} \\
 &+ 0.2020 m_{1,3} + 0.1074 m_{1,4} + 0.9793 m_{1,5} + 0.5610 m_{1,6} \\
 &+ 0.4419 m_{1,7} + 0.8369 m_{1,8} + (1/\beta_+ + 0.7485) m_{1,9} \\
 &+ 0.1544 m_{1,10} + 0.0314 m_{1,11} + 0.1841 m_{1,12} + 1.1500 m_{1,13} \\
 &+ 0.9479 m_{1,14} + 0.0553 m_{1,15} + 0.2553 m_{1,16} + 0.3081 m_{1,17} \\
 &+ 0.3462 m_{1,18} + 0.0489 m_{1,19} + 0.1054 m_{1,20} \quad (A5.9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/4 - 0.2468 M_+ - 0.2503 M_- &= 0.2147 m_{1,1} - 1.8927 m_{1,2} \\
 &+ 0.4444 m_{1,3} + 1.0064 m_{1,4} + 0.1814 m_{1,5} + 0.3081 m_{1,6} \\
 &+ 0.0581 m_{1,7} + 0.6925 m_{1,8} + 0.3087 m_{1,9} \\
 &+ (1/\beta_+ + 0.0663) m_{1,10} + 0.0884 m_{1,11} + 0.7440 m_{1,12} \\
 &+ 0.5423 m_{1,13} + 0.0978 m_{1,14} + 0.1193 m_{1,15} + 1.8993 m_{1,16} \\
 &+ 0.1326 m_{1,17} + 0.0975 m_{1,18} - 0.3014 m_{1,19} + 0.1667 m_{1,20} \quad (A5.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/8 - 0.2372 M_+ - 0.2473 M_- &= 0.0698 m_{1,1} - 0.1012 m_{1,2} \\
 &+ 0.0743 m_{1,3} + 0.0739 m_{1,4} + 0.0262 m_{1,7} + 0.1361 m_{1,8} \\
 &+ 0.1254 m_{1,9} + 0.1768 m_{1,10} + 1/\beta_+ m_{1,11} + 1.2247 m_{1,12} \\
 &+ 0.1465 m_{1,13} + 0.0457 m_{1,14} + 1.8856 m_{1,15} + 0.3620 m_{1,16} \\
 &+ 0.0680 m_{1,17} + 0.0411 m_{1,18} + 0.6325 m_{1,19} + 0.1571 m_{1,20} \quad (A5.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/6 - 0.2467 M_+ - 0.2760 M_- &= 0.0920 m_{1,1} - 0.1206 m_{1,2} \\
 &- 0.3786 m_{1,3} + 1.1237 m_{1,4} + 0.1063 m_{1,5} + 0.1171 m_{1,6} \\
 &+ 0.0366 m_{1,7} + 0.0452 m_{1,8} + 0.1841 m_{1,9} + 0.3720 m_{1,10} \\
 &+ 0.3062 m_{1,11} + (1/\beta_+ + 0.6139) m_{1,12} + 0.2339 m_{1,13} \\
 &+ 0.0644 m_{1,14} + 0.2262 m_{1,15} + 1.1803 m_{1,16} + 0.1156 m_{1,17} \\
 &+ 0.0572 m_{1,18} + 0.1800 m_{1,19} + 0.4278 m_{1,20} \quad (A5.12)
 \end{aligned}$$

AS ecuaciones para cuarto orden

$$\begin{aligned}
 1/3 + 0.0520 M_+ - 0.3726 M_- &= 0.3220 m_{1,1} + 0.3220 m_{1,2} \\
 &+ 0.2403 m_{1,3} + 0.1385 m_{1,4} + 0.3220 m_{1,5} + 0.8871 m_{1,6} \\
 &+ 0.1315 m_{1,7} + 1.1500 m_{1,8} + 1.1500 m_{1,9} + 0.2711 m_{1,10} \\
 &+ 0.0366 m_{1,11} + 0.2339 m_{1,12} + (1/\beta_- + 0.2884) m_{1,13} \\
 &+ 0.2403 m_{1,14} + 0.0631 m_{1,15} + 0.4482 m_{1,16} + 0.2711 m_{1,17} \\
 &+ 0.2711 m_{1,18} + 0.0539 m_{1,19} + 0.1291 m_{1,20} \quad (A5.13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/3 + 0.0231 M_+ - 0.4393 M_- &= 0.3220 m_{1,1} + 0.2357 m_{1,2} \\
 &+ 0.1218 m_{1,3} + 0.0718 m_{1,4} + 0.4082 m_{1,5} + 0.2629 m_{1,6} \\
 &+ 0.8165 m_{1,7} + 0.4040 m_{1,8} + 1.8959 m_{1,9} + 0.0978 m_{1,10} \\
 &+ 0.0228 m_{1,11} + 0.1290 m_{1,12} + 0.4806 m_{1,13} \\
 &+ (1/\beta_- + 0.1667) m_{1,14} + 0.0418 m_{1,15} + 0.1731 m_{1,16} \\
 &+ 0.2711 m_{1,17} + 0.4444 m_{1,18} + 0.0379 m_{1,19} + 0.0805 m_{1,20} \quad (A5.14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/9 - 0.2315 M_+ - 0.4161 M_- &= 0.0468 m_{1,1} - 0.0680 m_{1,2} \\
 &- 0.4370 m_{1,3} + 0.1581 m_{1,4} + 0.0645 m_{1,5} + 0.0634 m_{1,6} \\
 &+ 0.0237 m_{1,7} + 0.0387 m_{1,8} + 0.1106 m_{1,9} + 0.1193 m_{1,10} \\
 &+ 0.9428 m_{1,11} + 0.4523 m_{1,12} + 0.1262 m_{1,13} + 0.0418 m_{1,14} \\
 &+ (1/\beta_- + 0.1389) m_{1,15} + 0.2852 m_{1,16} + 0.0641 m_{1,17} \\
 &+ 0.0376 m_{1,18} + 0.4057 m_{1,19} + 0.1931 m_{1,20} \quad (A5.15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/5 - 0.2614 M_+ - 0.4003 M_- &= 0.1251 m_{1,1} - 0.3192 m_{1,2} \\
 &+ 0.3617 m_{1,3} + 0.4774 m_{1,4} + 0.1369 m_{1,5} + 0.1706 m_{1,6} \\
 &+ 0.0489 m_{1,7} - 0.6978 m_{1,8} + 0.2553 m_{1,9} + 0.9496 m_{1,10} \\
 &+ 0.0905 m_{1,11} + 1.1803 m_{1,12} + 0.4482 m_{1,13} + 0.0865 m_{1,14} \\
 &+ 0.1426 m_{1,15} + (1/\beta_- + 0.2504) m_{1,16} + 0.1487 m_{1,17} \\
 &+ 0.0830 m_{1,18} + 0.0876 m_{1,19} + 0.2518 m_{1,20} \quad (A5.16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/4 - 0.2780 M_+ - 0.7612 M_- &= -1.9259 m_{1,1} + 0.2147 m_{1,2} \\
 &+ 0.2711 m_{1,3} + 0.1104 m_{1,4} + 0.2147 m_{1,5} + 0.1925 m_{1,6} \\
 &+ 0.0962 m_{1,7} + 0.6163 m_{1,8} + 0.6163 m_{1,9} + 0.1326 m_{1,10} \\
 &+ 0.0340 m_{1,11} + 0.2312 m_{1,12} + 0.5423 m_{1,13} + 0.2711 m_{1,14} \\
 &+ 0.0641 m_{1,15} + 0.2974 m_{1,16} + (1/\beta_+ + 0.0313) m_{1,17} \\
 &+ 0.1326 m_{1,18} + 0.0517 m_{1,19} + 0.3136 m_{1,20} \quad (A5.17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/4 - 0.3423 M_+ - 0.7942 M_- &= 0.2147 m_{1,1} + 0.1814 m_{1,2} \\
 &+ 0.0978 m_{1,3} + 0.0645 m_{1,4} - 1.8927 m_{1,5} + 0.3081 m_{1,6} \\
 &+ 0.2500 m_{1,7} + 0.3087 m_{1,8} + 0.6925 m_{1,9} + 0.0975 m_{1,10} \\
 &+ 0.0206 m_{1,11} + 0.1145 m_{1,12} + 0.5423 m_{1,13} + 0.4444 m_{1,14} \\
 &+ 0.0376 m_{1,15} + 0.1660 m_{1,16} + 0.1326 m_{1,17} \\
 &+ (1/\beta_+ + 0.0663) m_{1,18} + 0.0356 m_{1,19} + 0.0646 m_{1,20} \quad (A5.18)
 \end{aligned}$$

AS ecuaciones para cuarto orden

$$\begin{aligned}
 1/10 - 0.3456 M_{-} - 0.5274 M_{-} &= 0.0473 m_{1,1} - 0.1410 m_{1,2} \\
 + 0.0131 m_{1,3} - 1.4924 m_{1,4} &+ 0.0554 m_{1,5} + 0.0442 m_{1,6} \\
 + 0.0215 m_{1,7} + 0.0371 m_{1,8} &+ 0.0977 m_{1,9} - 0.3014 m_{1,10} \\
 + 0.3162 m_{1,11} + 0.3600 m_{1,12} &+ 0.1079 m_{1,13} + 0.0379 m_{1,14} \\
 + 0.4057 m_{1,15} + 0.1751 m_{1,16} &+ 0.0517 m_{1,17} + 0.0356 m_{1,18} \\
 + (1/\beta_{-} + 0.0530) m_{1,19} &+ 0.0970 m_{1,20} \quad (A5.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/6 - 0.3099 M_{-} - 0.5974 M_{-} &= - 0.1063 m_{1,1} + 0.0730 m_{1,2} \\
 - 0.4190 m_{1,3} + 0.2156 m_{1,4} &+ 0.1109 m_{1,5} + 0.1148 m_{1,6} \\
 + 0.0417 m_{1,7} - 0.2094 m_{1,8} &+ 0.2107 m_{1,9} + 0.1667 m_{1,10} \\
 + 0.0786 m_{1,11} + 0.8556 m_{1,12} &+ 0.2582 m_{1,13} + 0.0805 m_{1,14} \\
 + 0.1931 m_{1,15} + 0.5035 m_{1,16} &+ 0.3136 m_{1,17} + 0.0646 m_{1,18} \\
 + 0.0970 m_{1,19} + (1/\beta_{-} &+ 0.0260) m_{1,20} \quad (A5.20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 - 0.0291 M_{+} + 0.1220 M_{-} &- 0.1361 \alpha_r = (1/\beta_{-} + 0.25) m_{2,3} \\
 + 1.0607 m_{2,2} + 0.3220 m_{2,1} &+ 0.1521 m_{2,5} + 1.0607 m_{2,4} \\
 + 0.5443 m_{2,10} + 0.2722 m_{2,11} &+ 1.7431 m_{2,6} + 1.7431 m_{2,12} \\
 + 0.2147 m_{2,4} + 0.0349 m_{2,7} &+ 0.1839 m_{2,9} + 0.6440 m_{2,14} \\
 + 0.3220 m_{2,15} + 0.0468 m_{2,14} &+ 0.2502 m_{2,13} - 1.9259 m_{2,20} \\
 + 0.2147 m_{2,19} + 0.0473 m_{2,18} &- 0.1063 m_{2,17} \quad (A5.21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 - 0.1011 M_{+} - 0.1618 M_{-} &- 0.3536 \alpha_r = 1.0607 m_{2,3} \\
 + (1/\beta_{-} + 0.5303) m_{2,2} &+ 0.4082 m_{2,1} - 0.3394 m_{2,5} \\
 + 0.7803 m_{2,4} + 0.8715 m_{2,10} &+ 0.1644 m_{2,11} + 1.9585 m_{2,6} \\
 + 0.8732 m_{2,12} - 1.8927 m_{2,4} &- 0.0506 m_{2,7} - 0.2412 m_{2,9} \\
 + 0.6440 m_{2,14} + 0.2357 m_{2,15} &- 0.2357 m_{2,14} - 0.6384 m_{2,13} \\
 + 0.2147 m_{2,20} + 0.1814 m_{2,19} &- 0.1410 m_{2,18} + 0.0730 m_{2,17} \quad (A5.22)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/3 - 0.2137 M_{+} - 0.2860 M_{-} &- 0.4082 \alpha_r = 0.3220 m_{2,3} \\
 + 0.4082 m_{2,2} + (1/\beta_{-} &+ 0.1667) m_{2,1} + 0.5477 m_{2,5} \\
 + 0.3889 m_{2,4} + 0.2629 m_{2,10} &+ 0.0706 m_{2,11} + 1.5989 m_{2,6} \\
 + 0.4040 m_{2,12} + 0.4444 m_{2,4} &- 0.7573 m_{2,9} + 0.4806 m_{2,14} \\
 + 0.1218 m_{2,15} + 0.4370 m_{2,14} &+ 0.7234 m_{2,13} + 0.2711 m_{2,20} \\
 + 0.0978 m_{2,19} + 0.0131 m_{2,18} &- 0.1490 m_{2,17} \quad (A5.23)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/5 - 0.2615 M_{+} - 0.2740 M_{-} &+ 0.4743 \alpha_r = 0.1521 m_{2,3} \\
 - 0.3394 m_{2,2} + 0.7477 m_{2,1} &+ (1/\beta_{-} + 0.3889) m_{2,5} \\
 + 0.1300 m_{2,4} + 0.1547 m_{2,10} &+ 0.0420 m_{2,11} + 0.4358 m_{2,6} \\
 + 0.2148 m_{2,12} + 1.0064 m_{2,4} &+ 2.2474 m_{2,9} + 0.2769 m_{2,14} \\
 + 0.0718 m_{2,15} + 0.1581 m_{2,14} &+ 0.9547 m_{2,13} + 0.1104 m_{2,20} \\
 + 0.0645 m_{2,19} - 1.4924 m_{2,18} &+ 0.2156 m_{2,17} \quad (A5.24)
 \end{aligned}$$

85 ecuaciones para cuarto orden

$$\begin{aligned}
 1 + 0.0130 M_+ + 0.1292 M_- - 0.0822 \alpha_r &= 1.0607 m_{2,3} \\
 + 0.7803 m_{2,2} + 0.2357 m_{2,1} + 0.1300 m_{2,0} \\
 + (1/\beta_+ + 0.5303) m_{2,4} + 0.8715 m_{2,10} + 0.7071 m_{2,11} \\
 + 0.8732 m_{2,8} + 1.9585 m_{2,12} + 0.1814 m_{2,4} + 0.0371 m_{2,7} \\
 + 0.2126 m_{2,9} + 0.6440 m_{2,14} + 0.4082 m_{2,15} + 0.0645 m_{2,14} \\
 + 0.2738 m_{2,13} + 0.2147 m_{2,20} - 1.8927 m_{2,19} + 0.0554 m_{2,18} \\
 + 0.1109 m_{2,17} & \quad (A5.25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 + 0.0232 M_+ + 0.1427 M_- - 0.0938 \alpha_r &= 0.5443 m_{2,3} \\
 + 0.8715 m_{2,2} + 0.2629 m_{2,1} + 0.1547 m_{2,0} + 0.8715 m_{2,4} \\
 + (1/\beta_+ + 0.0884) m_{2,10} + 0.1875 m_{2,11} + 1.1220 m_{2,8} \\
 + 1.1220 m_{2,12} + 0.3081 m_{2,4} + 0.0379 m_{2,7} + 0.2343 m_{2,9} \\
 + 1.7741 m_{2,14} + 0.2629 m_{2,15} + 0.0634 m_{2,14} + 0.3411 m_{2,13} \\
 + 0.1925 m_{2,20} + 0.3081 m_{2,19} + 0.0442 m_{2,18} + 0.1148 m_{2,17} & \quad (A5.26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 + 0.0020 M_+ + 0.0977 M_- - 0.0442 \alpha_r &= 0.5443 m_{2,3} \\
 + 0.3289 m_{2,2} + 0.1411 m_{2,1} + 0.0841 m_{2,0} + 1.4142 m_{2,4} \\
 + 0.3750 m_{2,10} + 1/\beta_+ m_{2,11} + 0.4763 m_{2,8} + 1.7678 m_{2,12} \\
 + 0.1163 m_{2,4} + 0.0262 m_{2,7} + 0.1464 m_{2,9} + 0.5258 m_{2,14} \\
 + 1.6330 m_{2,15} + 0.0473 m_{2,14} + 0.1954 m_{2,13} + 0.1925 m_{2,20} \\
 + 0.5000 m_{2,19} + 0.0430 m_{2,18} + 0.0833 m_{2,17} & \quad (A5.27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 - 0.0480 M_+ - 0.0613 M_- - 0.2210 \alpha_r &= 0.8715 m_{2,3} \\
 + 0.9793 m_{2,2} + 0.9479 m_{2,1} + 0.2179 m_{2,0} + 0.4366 m_{2,4} \\
 + 0.5610 m_{2,10} + 0.1191 m_{2,11} + (1/\beta_+ + 0.7485) m_{2,8} \\
 + 0.8369 m_{2,12} + 0.3462 m_{2,4} + 0.0340 m_{2,7} + 0.0452 m_{2,9} \\
 + 1.1500 m_{2,14} + 0.2020 m_{2,15} + 0.0194 m_{2,14} - 0.6978 m_{2,13} \\
 + 0.3081 m_{2,20} + 0.1544 m_{2,19} + 0.0186 m_{2,18} - 0.1047 m_{2,17} & \quad (A5.28)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/2 + 0.0131 M_+ + 0.1136 M_- - 0.0595 \alpha_r &= 0.8715 m_{2,3} \\
 + 0.4366 m_{2,2} + 0.2020 m_{2,1} + 0.1074 m_{2,0} + 0.9793 m_{2,4} \\
 + 0.5610 m_{2,10} + 0.4419 m_{2,11} + 0.8369 m_{2,8} \\
 + (1/\beta_+ + 0.7485) m_{2,12} + 0.1544 m_{2,4} + 0.0314 m_{2,7} \\
 + 0.1841 m_{2,9} + 1.1500 m_{2,14} + 0.9479 m_{2,15} + 0.0553 m_{2,14} \\
 + 0.2553 m_{2,13} + 0.3081 m_{2,20} + 0.3462 m_{2,19} + 0.0489 m_{2,18} \\
 + 0.1054 m_{2,17} & \quad (A5.29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/4 - 0.2468 M_+ - 0.2503 M_- - 0.1250 \alpha_r &= 0.2147 m_{2,3} \\
 - 1.8927 m_{2,2} + 0.4444 m_{2,1} + 1.0064 m_{2,0} + 0.1814 m_{2,4} \\
 + 0.3081 m_{2,10} + 0.0581 m_{2,11} + 0.6925 m_{2,8} + 0.3087 m_{2,12} \\
 + (1/\beta_+ + 0.0663) m_{2,4} + 0.0884 m_{2,7} + 0.7440 m_{2,9} \\
 + 0.5423 m_{2,14} + 0.0978 m_{2,15} + 0.1193 m_{2,14} + 1.8993 m_{2,13} \\
 + 0.1326 m_{2,20} + 0.0975 m_{2,19} - 0.3014 m_{2,18} + 0.1667 m_{2,17} & \quad (A5.30)
 \end{aligned}$$

AS ecuaciones para cuarto orden

$$\begin{aligned}
 1/8 - 0.2371 M_+ - 0.2472 M_- + 0.3536 \alpha_r &= 0.0698 m_{2,3} \\
 - 0.1012 m_{2,2} + 0.0743 m_{2,4} + 0.0759 m_{2,10} + 0.0262 m_{2,11} \\
 + 0.1361 m_{2,8} + 0.1254 m_{2,12} + 0.1768 m_{2,6} + 1/\beta_+ m_{2,7} \\
 + 1.2247 m_{2,9} + 0.1465 m_{2,14} + 0.0457 m_{2,18} + 1.8856 m_{2,14} \\
 + 0.3620 m_{2,13} + 0.0680 m_{2,20} + 0.0411 m_{2,19} + 0.6325 m_{2,18} \\
 + 0.1571 m_{2,17} & \quad (A5.31)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/6 - 0.2467 M_+ - 0.2760 M_- + 0.0765 \alpha_r &= 0.0920 m_{2,3} \\
 - 0.1206 m_{2,2} - 0.3786 m_{2,1} + 1.1237 m_{2,8} + 0.1063 m_{2,4} \\
 + 0.1171 m_{2,10} + 0.0366 m_{2,11} + 0.0452 m_{2,8} + 0.1841 m_{2,12} \\
 + 0.3720 m_{2,6} + 0.3062 m_{2,7} + (1/\beta_+ + 0.6139) m_{2,9} \\
 + 0.2339 m_{2,14} + 0.0644 m_{2,18} + 0.2262 m_{2,14} + 1.1803 m_{2,13} \\
 + 0.1156 m_{2,20} + 0.0572 m_{2,19} + 0.1800 m_{2,18} + 0.4278 m_{2,17} & \quad (A5.32)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/3 + 0.0520 M_+ - 0.3726 M_- - 0.0657 \alpha_r &= 0.3220 m_{2,3} \\
 + 0.3220 m_{2,2} + 0.2403 m_{2,1} + 0.1385 m_{2,8} + 0.3220 m_{2,4} \\
 + 0.8871 m_{2,10} + 0.1315 m_{2,11} + 1.1500 m_{2,8} + 1.1500 m_{2,12} \\
 + 0.2711 m_{2,6} + 0.0366 m_{2,7} + 0.2339 m_{2,9} \\
 + (1/\beta_- + 0.2884) m_{2,14} + 0.2403 m_{2,18} + 0.0631 m_{2,14} \\
 + 0.4482 m_{2,13} + 0.2711 m_{2,20} + 0.2711 m_{2,19} + 0.0539 m_{2,18} \\
 + 0.1291 m_{2,17} & \quad (A5.33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/3 + 0.0231 M_+ - 0.4393 M_- - 0.0353 \alpha_r &= 0.3220 m_{2,3} \\
 + 0.2337 m_{2,2} + 0.1218 m_{2,1} + 0.0718 m_{2,8} + 0.4082 m_{2,4} \\
 + 0.2629 m_{2,10} + 0.8165 m_{2,11} + 0.4040 m_{2,8} + 1.8959 m_{2,12} \\
 + 0.0978 m_{2,6} + 0.0228 m_{2,7} + 0.1290 m_{2,9} + 0.4806 m_{2,14} \\
 + (1/\beta_- + 0.1667) m_{2,18} + 0.0418 m_{2,14} + 0.1731 m_{2,13} \\
 + 0.2711 m_{2,20} + 0.4444 m_{2,19} + 0.0379 m_{2,18} + 0.0805 m_{2,17} & \quad (A5.34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/9 - 0.2315 M_+ - 0.4161 M_- + 0.1361 \alpha_r &= 0.0468 m_{2,3} \\
 - 0.0680 m_{2,2} - 0.4370 m_{2,1} + 0.1581 m_{2,8} + 0.0645 m_{2,4} \\
 + 0.0634 m_{2,10} + 0.0237 m_{2,11} + 0.0387 m_{2,8} + 0.1106 m_{2,12} \\
 + 0.1193 m_{2,6} + 0.9428 m_{2,7} + 0.4523 m_{2,9} + 0.1262 m_{2,14} \\
 + 0.0418 m_{2,18} + (1/\beta_- + 0.1389) m_{2,14} + 0.2852 m_{2,13} \\
 + 0.0641 m_{2,20} + 0.0376 m_{2,19} + 0.4057 m_{2,18} + 0.1931 m_{2,17} & \quad (A5.35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/5 - 0.2614 M_+ - 0.4003 M_- - 0.0609 \alpha_r &= 0.1251 m_{2,3} \\
 - 0.3192 m_{2,2} + 0.3617 m_{2,1} + 0.4774 m_{2,8} + 0.1369 m_{2,4} \\
 + 0.1706 m_{2,10} + 0.0489 m_{2,11} - 0.6978 m_{2,8} + 0.2553 m_{2,12} \\
 + 0.9496 m_{2,6} + 0.0905 m_{2,7} + 1.1803 m_{2,9} + 0.4482 m_{2,14} \\
 + 0.0865 m_{2,18} + 0.1426 m_{2,14} + (1/\beta_- + 0.2504) m_{2,13} \\
 + 0.1487 m_{2,20} + 0.0830 m_{2,19} + 0.0876 m_{2,18} + 0.2518 m_{2,17} & \quad (A5.36)
 \end{aligned}$$

AS ecuaciones para cuarto orden

$$\begin{aligned}
 1/4 - 0.2780 M_+ - 0.7612 M_- - 0.0481 \alpha_r = & - 1.9259 m_{2,3} \\
 + 0.2147 m_{2,2} + 0.2711 m_{2,1} + 0.1104 m_{2,8} + 0.2147 m_{2,4} \\
 + 0.1925 m_{2,10} + 0.0962 m_{2,11} + 0.6163 m_{2,9} + 0.6163 m_{2,12} \\
 + 0.1326 m_{2,6} + 0.0340 m_{2,7} + 0.2312 m_{2,5} + 0.5423 m_{2,14} \\
 + 0.2711 m_{2,13} + 0.0641 m_{2,14} + 0.2974 m_{2,15} \\
 + (1/\beta_+ + 0.0313) m_{2,20} + 0.1326 m_{2,17} + 0.0517 m_{2,18} \\
 + 0.3136 m_{2,17} \quad (A5.37)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/4 - 0.3423 M_+ - 0.7942 M_- - 0.0291 \alpha_r = & 0.2147 m_{2,3} \\
 + 0.1814 m_{2,2} + 0.0978 m_{2,1} + 0.0645 m_{2,8} - 1.8927 m_{2,4} \\
 + 0.3081 m_{2,10} + 0.2500 m_{2,11} + 0.3087 m_{2,9} + 0.6925 m_{2,12} \\
 + 0.0975 m_{2,6} + 0.0206 m_{2,7} + 0.1145 m_{2,5} + 0.5423 m_{2,14} \\
 + 0.4444 m_{2,13} + 0.0376 m_{2,14} + 0.1660 m_{2,15} + 0.1326 m_{2,20} \\
 + (1/\beta_+ + 0.0663) m_{2,17} + 0.0356 m_{2,18} + 0.0646 m_{2,17} \quad (A5.38)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/10 - 0.3456 M_+ - 0.5274 M_- + 0.0699 \alpha_r = & 0.0473 m_{2,3} \\
 - 0.1410 m_{2,2} + 0.0131 m_{2,1} - 1.4924 m_{2,8} + 0.0554 m_{2,4} \\
 + 0.0442 m_{2,10} + 0.0215 m_{2,11} + 0.0371 m_{2,9} + 0.0977 m_{2,12} \\
 - 0.3014 m_{2,6} + 0.3162 m_{2,7} + 0.3600 m_{2,5} + 0.1079 m_{2,14} \\
 + 0.0379 m_{2,13} + 0.4057 m_{2,14} + 0.1751 m_{2,15} + 0.0517 m_{2,20} \\
 + 0.0356 m_{2,17} + (1/\beta_+ + 0.0530) m_{2,18} + 0.0970 m_{2,17} \quad (A5.39)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/6 - 0.3099 M_+ - 0.5974 M_- - 0.0361 \alpha_r = & - 0.1063 m_{2,3} \\
 + 0.0730 m_{2,2} - 0.4190 m_{2,1} + 0.2156 m_{2,8} + 0.1109 m_{2,4} \\
 + 0.1148 m_{2,10} + 0.0417 m_{2,11} - 0.2094 m_{2,9} + 0.2107 m_{2,12} \\
 + 0.1667 m_{2,6} + 0.0786 m_{2,7} + 0.8556 m_{2,5} + 0.2582 m_{2,14} \\
 + 0.0805 m_{2,13} + 0.1931 m_{2,14} + 0.5035 m_{2,15} + 0.3136 m_{2,20} \\
 + 0.0646 m_{2,17} + 0.0970 m_{2,18} + (1/\beta_+ + 0.0260) m_{2,17} \quad (A5.40)
 \end{aligned}$$

REFERENCIAS

1. J. R. Reitz and J. L. Gammel, J. Chem. Phys. **19**, 894 (1951).
2. M. P. Tosi and F. G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids **25**, 45 (1964)
3. F. Bassani and F. G. Fumi, Nuovo Cimento **11**, 274 (1954)
4. T. Iwasaki and H. Wakabayasi. The 90th Anniversary Bulletin of Chuo University (1975).
5. C. Ruiz Mejía and U. Oseguera, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. **10**, 125 (1984).
6. N. F. Mott and M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **53**, 206 (1957).
7. I. M. Boswarva and J. H. Simpson, Can. J. Phys. **51**, 1923 (1973).
8. J. H. Simpson, Can. J. Phys. **50**, 729 (1972).
9. E. S. Rittner, R. A. Hunter and F. K. Du Pra, J. Chem. Phys. **17**, 198 (1949).
10. E. S. Rittner, R. A. Hunter and F. K. Du Pra, J. Chem. Phys. **17**, 204 (1949)
11. C. Ruiz Mejía, U. Oseguera, H. Murrieta and J. Rubio, J. Chem. Phys. **73**, 60 (1980).

BIBLIOGRAFIA

- Dekker, A.J., Solid State Physics, Macmillan, India (1981).
- Jackson, J.D., Classical Electrodynamics, 2nd ed., Wiley, New York (1982).
- Reitz, J.R., Milford, F.J., Christy, R.W., Fundamentos de la Teoría Electromagnética, F.E.I., México (1984).