

24  
25



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

Centros F<sub>A</sub> en CsF

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

EDGAR RAYMUNDO LOPEZ TELLEZ



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1989



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

## INDICE

INTRODUCCION		1
CAPITULO 1	GENERALIDADES DE LOS CRISTALES HALOGENUROS ALCALINOS Y DEL CENTRO F	
1.1	Propiedades de los cristales halogenuros alcalinos	4
1.2	Generalidades del centro F	7
1.3	Ley de Ivey	9
CAPITULO 2	MODELOS TEORICOS PARA EL CENTRO F	
2.1	Modelo de Schwartz y Krumhansl	11
2.2	Modelo de Gourary y Adrian	22
2.3	Modelo de Bartram, Stoneham y Gash	32
2.4	Modelo de Inui y Uemura	42
CAPITULO 3	CENTRO F <sub>A</sub> EN HALOGENUROS ALCALINOS	
3.1	Generalidades del centro F <sub>A</sub>	45
3.2	Estudios del centro F <sub>A</sub> en halogenuros alcalinos	50
CAPITULO 4	CENTRO F EN HALOGENUROS DE CESIO	54
CAPITULO 5	METODO PARA EL TRATAMIENTO DE CENTROS F <sub>A</sub> EN CsF	56
CAPITULO 6	RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
6.1	Resultados	61
6.2	Conclusiones	65

## INDICE

APENDICE 1	PRINCIPIO DE FRANCK-CONDON	68
APENDICE 2	CALCULO DE $\bar{V}_{P1}$ Y $\bar{T}$	70
APENDICE 3	CALCULO DE $F_{A1}$ Y $F_{A2}$	78
APENDICE 4	VALORES DE LAS CONSTANTES	79
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA		80

## INTRODUCCION

### INTRODUCCION

El estudio de centros F ha ocupado un lugar central dentro de la investigación de las propiedades de las imperfecciones de sólidos cristalinos.

El propósito de este trabajo es el estudio de algunos modelos teóricos de centro F y básicamente obtener la energía de absorción para el centro F<sub>A</sub> en el CsF con impurezas monovalentes de Li, Na, K y Rb, tomando para el cálculo diferentes tipos de funciones de onda analizando el comportamiento de los resultados y tratar de obtener alguna relación con las conclusiones obtenidas en el trabajo realizado por Ruiz-Mejía<sup>(1)</sup> para centro F en halogenuros de cesio.

El modelo que se toma como base es el de Gourary y Adrian<sup>(2)</sup> que considera a los iones del cristal como cargas puntuales y que éstos ocupan las posiciones que ocuparían en una red perfecta a  $T = 0$ , de aquí se desprende la corrección propuesta por Bartram et al.<sup>(3)</sup>, que considera el tamaño de los iones.

Para tratar de dar una visión general de este trabajo, a continuación se describe de qué aspectos está constituido.

Capítulo I: Generalidades de los cristales halogenuros alcalinos y del centro F.

Se describen algunas propiedades de los cristales halogenuros

## INTRODUCCION

alcalinos y generalidades del centro F. También se menciona la importancia de la ley de Ivey. Así podemos ubicar el tratamiento que se le da al centro F y  $F_A$  en los capítulos 3, 4 y 5.

### Capítulo 2: Modelos Teóricos para el centro F.

Se mencionan algunos modelos teóricos sobre centro F que dan una visión del tratamiento para este defecto en los cristales halogenuros alcalinos, siendo la base para el tratamiento del centro  $F_A$  en los cristales de fluoruro de cesio (CsF).

### Capítulo 3: Centro $F_A$ en halogenuros alcalinos.

Se describen las características del centro  $F_A$  en los cristales halogenuros alcalinos y se discuten algunos artículos referentes a su estudio. De tal forma, que como los cristales de CsF tiene estructura NaCl, entonces es fácil desarrollar el tratamiento para centro  $F_A$  en estos cristales.

### Capítulo 4: Centro F en halogenuros de cesio.

Se discuten los estudios sobre centro F, mencionados en el trabajo de Ruiz-Mejía<sup>(1)</sup> que dan pie al estudio de centros  $F_A$  en CsF.

### Capítulo 5: Método para el tratamiento de centros $F_A$ en CsF.

Se describe el método utilizado para realizar los cálculos de las energías de transición  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  del centro  $F_A$  en el CsF con

## INTRODUCCION

diferentes impurezas.

Capítulo 6: Resultados y conclusiones.

Se muestran los resultados obtenidos y se discute el comportamiento de los mismos. Se hacen comparaciones con los resultados obtenidos en otros trabajos y el nuestro.

Apéndice 1: Principio de Franck-Condon

Se explican las consideraciones propuestas por Franck-Condon, para el tratamiento de cristales iónicos que son utilizadas en los modelos teóricos descritos en el capítulo 2.

Apéndice 2: Cálculo de  $\bar{V}_{PI}$  y  $\bar{T}$ .

Se desarrollan explícitamente los cálculos para obtener las expresiones de las energías potenciales de ion puntual  $\bar{V}_{PI}$  y de las cinéticas  $\bar{T}$  para los estados base y primer excitado del centro  $F_A$ .

Apéndice 3: Cálculo de  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$ .

Se muestran las expresiones teóricas para obtener el cálculo de las energías de transición  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$ .

Apéndice 4: Valores de las constantes.

Contiene los valores de las constantes de los iones utilizadas para los cálculos realizados.

## CAPITULO 1

### PROPIEDADES DE LOS CRISTALES HALOGENUROS ALCALINOS

Muchos de los halogenuros alcalinos cristalizan con estructura NaCl (red cristalina centrada en la cara; cada tipo de ion tiene seis vecinos cercanos del otro tipo), las únicas excepciones son CsCl, CsBr, y CsI los cuales cristalizan con estructura CsCl (red cristalina centrada en el cuerpo; cada ion tiene ocho iones como primeros vecinos del otro tipo).

Las distribuciones de carga de los aniones y los cationes constituyentes de estos cristales decae rápidamente con la distancia. Debido a la naturaleza de corto alcance de las fuerzas repulsivas y de su rápido crecimiento al acercarse los iones, es posible tratar a los iones como esferas elásticas con un radio definido. La distancia anión-cation es entonces la simple suma de radios iónicos. Sin embargo, otra posibilidad es tratar a los iones como cargas puntuales.

Los halogenuros alcalinos son aislantes con una brecha de energía del orden de 10 eV. De esta forma, su espectro óptico correspondiente a la transición de un electrón de una banda de valencia a una banda de conducción, cae dentro del ultravioleta. Dentro del espectro muchos de los picos debidos a la absorción por los excitones son encontrados sobre la longitud de onda larga de los niveles de ionización. La banda del excitón corresponde a la transición de un ion halógeno a un estado excitado.



Cuando los cristales halogenuros alcalinos son expuestos a rayos X, o son bombardeados por electrones o partículas pesadas, aparecen nuevas bandas de absorción. Muchas de estas bandas son producidas por hoyos o electrones atrapados en imperfecciones dentro del cristal.

Cuando los cristales contienen algún tipo de defecto, es necesario mantener la neutralidad de la carga dentro del cristal, por ejemplo, si un cristal diatómico contiene un número de vacancias de un constituyente, entonces deben de existir un número igual de iones intersticiales del otro constituyente (defectos de Frenkel), o bien, deben existir el mismo número de vacancias de este último (defectos de Schottky). Es también posible balancear la carga perdida debida a un ion negativo que produce una vacancia con un electrón localizado en la vacancia o en la vecindad de la misma. Tal electrón puede considerarse ligado a una carga positiva y que en general tiene un espectro con niveles de energía. Excitaciones entre estos niveles producen una serie de líneas de absorción óptica análogas a las de átomos aislados. Este tipo de defectos es conocido como centros de color, ya que su presencia produce un cambio de color en contraste con la característica de transparencia que presenta un cristal perfecto.

Los centros de color que contienen electrones atrapados se les llama centros de color con exceso de electrones, mientras que los que contienen hoyos se les denomina centros de color con

exceso de hoyos. Es posible generar centros de color con exceso de electrones sin la formación de los otros por un simple proceso de coloración aditiva. En este proceso, el cristal es calentado a una temperatura debajo del punto de fusión y que contiene iones alcalinos en exceso. Esto permite introducir iones alcalinos y electrones al cristal. La presencia en exceso de iones alcalinos provoca la formación de vacancias de iones positivos o cationes intersticiales en los cuales el exceso de electrones es atrapado. También, si el cristal es calentado con exceso de iones halógenos se forman centros de color con exceso de hoyos. Es fácil diferenciar las bandas de centros de color con exceso de electrones y las de exceso de hoyos, las primeras caen dentro de la región visible o en el ultravioleta cercano, las segundas tienen una longitud de onda más corta.

Para un sistema tan complicado como lo es un cristal imperfecto es realmente difícil indicar exactamente los factores que determinan los niveles de energía de un electrón atrapado. Así que es necesario asumir modelos físicos, reemplazarlos por modelos matemáticos idealizados, y entonces se pueden deducir sus propiedades con cálculos aproximados.

## GENERALIDADES DEL CENTRO F

El modelo de de Boer considera al centro F (del alemán Farbe que significa color) como un electrón atrapado en el campo de una vacancia de un ion negativo (figura 1.1).

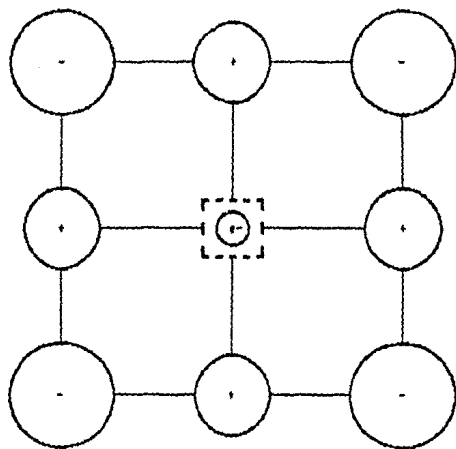


Figura 1.1. Configuración del centro F.

Todos los modelos que se discutirán más adelante toman el modelo de de Boer y una característica esencial: en la región de la vacancia, la energía potencial se asemeja a la de una caja tridimensional. Por ejemplo, la figura 1.2 ilustra la parte simétrica esférica del potencial de ion puntual<sup>[4]</sup>. Este es justamente el potencial electrostático generado por los iones en el cristal, tratados como cargas puntuales. La energía potencial es constante (igual a la energía de Madelung típica de  $-9$  eV.) cerca de los primeros vecinos (típicamente  $3 \text{ \AA}$ ), después crece rápidamente y oscila según crece  $r$ , cayendo en un promedio de  $-e^2/r$ . Además en todos los cálculos para la absorción del centro F se asume que los electrones han sido tomados de la red por la aproximación de Born-Oppenheimer, que la red está en equilibrio, y también se considera válido el principio de Franck-Condon.

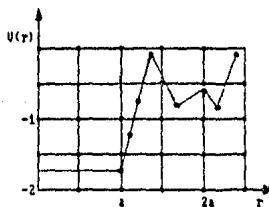


Figura 1.2. Parte esféricamente simétrica del potencial (en unidades arbitrarias) del electrón del centro F. Los puntos son datos experimentales<sup>[4]</sup>.

## LEY DE IVEY

El modelo más fácil que se sugiere para el tratamiento del centro F es el de una caja infinita, en este modelo la energía entre el estado base ( $1s$ ) y el primer estado excitado ( $2p$ ) está dado por:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (1.1)$$

Este modelo funciona bastante bien para varios propósitos. Se encuentra experimentalmente que, si  $a$  es tomada como la distancia de separación entre los primeros vecinos, la energía  $E_F$  de la banda F, puede correlacionarse con la distancia interiónica  $a$  para varios halogenuros alcalinos (y otros halogenuros de cesio) como:

$$E_F = 17.7 a^{-1.84} \quad (1.2)$$

donde  $a$  está en Angstroms y  $E_F$  en eV. Una relación de este tipo fue derivada primero por Mollow (1931) y más tarde modificada por Ivey (1947).

La última expresión (ec. (1.2)), ha sido modificada según la aproximación que se toma en cuenta para el cálculo de la energía de la banda F. Por ejemplo, el modelo que propone Gourary y Adrian<sup>(2)</sup>, considerando a los iones como cargas puntuales, concuerda sustancialmente con la expresión empírica dada por Ivey.

También en el modelo de Bartram et al.<sup>(3)</sup>, que considera en sus cálculos el modelo de Gourary y Adrian tomando en cuenta el tamaño del ion, encuentra una expresión normalizada a la ley de Ivey dada por

$$\Delta E_{Ivey} = 4.18 \alpha^{-1.84} \quad (1.3)$$

Estos dos modelos son la base del desarrollo de nuestro trabajo, considerando que los cristales de CsF tiene estructura NaCl. En el capítulo 5, se harán las consideraciones correspondientes para tratar al centro  $F_A$  con las expresiones dadas por Gourary y Adrian<sup>(2)</sup>, y Bartram et al.<sup>(3)</sup>.

## CAPITULO 2 MODELOS TEORICOS

### MODELO DE SCHWARTZ Y KRUMHANSL

El modelo para el tratamiento de centro F dado por Schwartz y Krumhansl<sup>(9)</sup> considera un cristal iónico que tiene una vacancia de un ion negativo, con carga efectiva  $Z$ , y un electrón atrapado en dicha vacancia. El cristal es considerado un dieléctrico continuo y la vacancia una cavidad de radio  $R$ . Dentro de la vacancia, la energía potencial toma en cuenta la suma de dos términos: la energía de Madelung ( $-q_M/a$ ;  $a$  es la distancia interiónica), y la energía de polarización  $W$ , la cual se considera constante alrededor de la cavidad. Para calcular  $W$ , se divide en una parte óptica y otra iónica, teniendo así:

$$W = W_{\text{ion}} + W_{\text{opt}} \quad (2.1)$$

$W_{\text{opt}}$  se obtiene debido a que los electrones de capa cerrada siguen el movimiento del electrón atrapado adiabáticamente.

Sin embargo, cuando el electrón se introduce en la cavidad, la carga neta de la cavidad es  $(Z - 1)$ .

Para calcular la energía potencial debido a la polarización óptica tomaremos en cuenta el modelo de la cavidad de Jost.

Consideremos un medio infinito con constante dieléctrica  $K$  con una cavidad de radio  $R$ , dentro de esta cavidad se encuentra una carga positiva en el centro, así se tiene una distribución uniforme en el centro de la cavidad (ver figura 2.1).

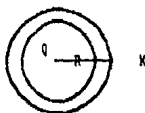


Figura 2.1. Carga dentro de una cavidad de radio  $R$  que genera una distribución de carga con simetría esférica.

Tomando en cuenta la expresión de la ley de Gauss para un medio dieléctrico se tiene que

$$\int D \cdot dS = 4\pi Q \quad (2.2)$$

donde  $Q$  es la carga neta dentro del medio (se tomará una carga unitaria, es decir,  $Q=1$  por comodidad, y el medio como una esfera de radio  $r$ ). Así, para una esfera con distribución de carga uniforme  $D$  es constante, y como el área de la esfera es  $4\pi r^2$  entonces de (2.2) se tiene que la componente radial de desplazamiento eléctrico es:

$$D_r = 1/r^2 \quad (2.3)$$



Ahora para calcular el campo eléctrico, se toma la ley de Gauss nuevamente, sustituyendo en (2.2) E por D.

Como en un medio dieléctrico

$$E_r = E_0/K \quad (2.4)$$

donde  $E_0$  representa el campo eléctrico en el vacío, entonces por la ley de Gauss

$$E_0 = 1/r^2 \quad (2.5)$$

El vector de polarización está definido por

$$P = (D - E)/4\pi \quad (2.6)$$

Así, de (2.3) a (2.6) se tiene que la componente radial del vector de polarización es

$$P_r = (D_r - E_r)/4\pi = (1 - 1/K)/4\pi r^2 \quad (2.7)$$

Por otra parte, el potencial debido a la polarización está constituido de dos términos, el primero depende de la densidad de carga volumétrica y el segundo de la densidad de carga superficial de la cavidad, entonces

$$\phi(r) = \int \left\{ \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dV' + \frac{\sigma(r')}{|r-r'|} dS' \right\} \quad (2.8)$$

donde

$$\rho = -\nabla \cdot P \quad \text{y} \quad \sigma = -P \cdot \hat{n} = -P_n \quad (2.9)$$

$\hat{n}$  es el vector unitario en la dirección de  $P$ . Por (2.7) se obtiene que

$$\rho = 0 \quad \text{para } r \neq 0 \quad (2.10)$$

de tal forma que en nuestro caso no contribuye la polarización debido a la densidad volumétrica de carga. Así, por (2.9), (2.7), sustituyendo en (2.8) e integrando se obtiene

$$\phi(r) = -(1 - 1/K)/R \quad (2.11)$$

en cualquier punto dentro de la cavidad.

Regresando al modelo de Schwartz y Krumhansl se obtiene que la energía potencial del electrón debida a la polarización óptica es entonces

$$W_{opt} = - \int_z^{z-1} \left\{ (1 - 1/k_0)/R \right\} q \, dq = (1 - 1/k_0)(Z - 1/2)/R \quad (2.12)$$

donde  $k_0$  toma en cuenta la polarización de los electrones de capa cerrada.

Para el cálculo de  $W_{ion}$ , se considerara una fracción de la carga electrónica ( $p(r)$ ) dentro de una esfera de radio  $r$ , dibujada alrededor del centro de la cavidad y otra fracción correspondiente a la carga electrónica fuera de la esfera ( $q(r)$ ). Así,

$$p(r) + q(r) = 1 \quad (2.13)$$

donde

$$p(r) = 4\pi \int_0^r [\Psi(r)]^2 r^2 dr \quad (2.14)$$

y  $\Psi(r)$  representa la función de onda del electrón atrapado dentro de la vacancia.

Asumiendo simetría esférica, se tiene

$$W_{ion} = c \int_{\infty}^{\infty} (Z - p(r)) r^{-2} dr \quad (2.15)$$

donde  $c$  es

$$c = 1/k_0 - 1/k \quad (2.16)$$

Cabe aclarar el sentido de las tres constantes que aparecen en la expresión anterior y que dependen de cada cristal.

$k_0$  es la constante dieléctrica de alta frecuencia que toma en

cuenta la polarización de los electrones en capa cerrada cuando los núcleos están fijos,  $k$  es la constante dieléctrica que describe la polarización compuesta por los electrones en capa cerrada y los núcleos en movimiento, y  $c$  es un parámetro usual constituido de las dos anteriores que describe la polarización debida al desplazamiento de los iones cuando los electrones en capa cerrada se ajustan instantáneamente en sus posiciones.

Así,  $W$  se reescribe

$$W = W_0 + W_q \quad (2.17)$$

donde

$$W_0 = (1 - 1/k)(Z - 1)/R + (1 - 1/k_0)(1/2R) \quad (2.18)$$

y

$$W_q = c \int_0^{\infty} q(r) r^{-2} dr \quad (2.19)$$

El primer término en  $W_0$  representa la contribución de la polarización debido al apantallamiento completo del electrón, y desaparece para  $Z = 1$ . El segundo término representa el cambio de la energía óptica cuando el electrón es removido.  $W_q$  corrige el hecho de que en su órbita el electrón no produce un apantallamiento completo.

Fuera de la cavidad, es decir para  $r > R$ , la energía potencial está dada por

$$V_0(r) = -Z'/r + V_q(r) + V_L(r) \quad (2.20)$$

donde

$$Z' = (Z - 1)/k + 1/k_0 \quad (2.21)$$

y

$$V_q(r) = c \int_r^{\infty} q(s) s^{-2} ds \quad (2.22)$$

Aquí  $V_L(r)$  es el potencial de una red cristalina perfecta.

Para  $r < R$  la ecuación de Schrödinger es

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \alpha_M/\alpha + W - \chi - E \right\} \Psi_1 = 0 \quad (2.23)$$

donde  $\chi$  es la energía del estado más bajo de la banda de conducción, y  $E$  es medida desde el fondo de la banda de conducción. Para  $r > R$ , la ecuación de Schrödinger es

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - Z'/r + V_q(r) + V_L(r) - E \right\} \Psi_0 = 0 \quad (2.24)$$

Definido el modelo con (2.23) y (2.24), y con la condición de

continuidad de la función de onda en  $r=R$ , el problema se vuelve muy complicado para resolver. Schwartz y Krumhansl buscaron un caso más simple que permitiera resolver exactamente las ecuaciones y poder evaluar las correcciones a primer orden en teoría de perturbaciones. Para  $r < R$ , el primer paso es tomar la ecuación a orden cero como

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \alpha_M/a + W_0 - \chi - E_0 \right\} \Psi_i = 0 \quad (2.25)$$

y el término de perturbación como  $W_q$ . Las soluciones de (2.25), que son finitas en el origen son

$$\Psi_i = B_l Y_{lm}(\theta, \phi) j_l(\kappa r) \quad (2.26)$$

donde  $Y_{lm}$  es un armónico esférico,  $j_l$  es la función esférica de Bessel de orden  $l$ ,  $B_l$  es un factor de normalización y

$$\kappa = \left\{ 2(E_0 + \chi - W_0 + \alpha_M/a) \right\}^{1/2} \quad (2.27)$$

Para  $r > R$ , se toma la solución asintótica de (2.24) en la forma

$$\Psi_0 = u_0(r) g_0(r) \quad (2.28)$$

donde  $u_0(r)$  es la función menor de la banda de conducción que

satisface

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_L(r) \right\} u_0(r) \quad (2.29)$$

y  $g_0(r)$  toma la forma

$$g_0(r) = Y_{lm}(\theta, \phi) f_0(r) \quad (2.30)$$

con

$$f_0(r) = B_0 r^{\lambda-1} e^{-\beta r} (1 + A/r) \quad (2.31)$$

Aquí,

$$\beta\lambda = Z', \quad \beta^2 = -2E_0 \quad (2.32)$$

y para  $l = 0$

$$A = -\lambda(\lambda - 1)/2\beta \quad (2.33)$$

para  $l = 1$

$$A = 1/\beta - \lambda(\lambda - 1)/2\beta \quad (2.34)$$

de esta forma se puede calcular la corrección a primer orden de la energía. Para  $l = 0$ , el término de perturbación para  $r > R$  es

$$V_q(r) - V_A(r) = \nabla \ln(g_0(r)) \cdot \nabla \ln(u_0(r)) \quad (2.35)$$

donde

$$V_A(r) = A(\lambda - 1)(\lambda - 2)/2(r + A)r^2 \quad (2.36)$$

el último término de (2.35) es orden muy alto, y es muy pequeño en el primer orden del cálculo. Así para  $l = 0$ . La energía a primer orden es

$$E = E_0 + p(R)W_q + \int_A^{\infty} f_0^2(r) \left( V_q(r) - V_A(r) \right) r^2 dr \quad (2.37)$$

La condición de continuidad en la función de onda y su derivada radial en  $r=R$  llevan a resolver la siguiente ecuación de eigenvalor

$$\xi \cot \xi = (RZ' - \eta)\eta + \frac{RZ'(RZ' - \eta)}{2\eta^3 - RZ'(RZ' - \eta)} + (R/u_0(R)) \frac{du_0(R)}{dR} \quad (2.38)$$

sujeto a

$$\xi^2 + \eta^2 = 2R^2(\chi - W_0 + \alpha_M/\alpha) \quad (2.39)$$

Aquí,

$$\xi = \alpha R, \quad \eta = \beta R \quad (2.40)$$



La tabla 2.1 muestra los valores de los parámetros  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\lambda$ , el radio R y las energías obtenidas

Tabla 2.1

Valores de energía y parámetros para NaCl y KCl										
HA	RCu $\lambda$	$\chi$ (eV)	Z'	$W_0$ (eV)	$\xi$	$\eta$	$\lambda$	$-E_0$ (eV)	$-E$ (eV)	
NaCl	1s	5.06	-0.5	0.444	1.49	2.30	2.78	0.81	4.10	3.85
NaCl	2p	5.06	-0.5	0.444	1.49	3.11	1.83	1.23	1.77	1.23
KCl	1s	5.09	-0.5	0.469	1.42	2.21	2.58	0.92	3.48	3.18
KCl	2p	5.09	-0.5	0.469	1.42	2.97	1.66	1.44	1.44	0.82

## MODELO DE GOURARY Y ADRIAN

El modelo de Gourary y Adrian<sup>[2]</sup>, considera a los iones como cargas puntuales, de tal forma se construye una ecuación de Hartree-Fock para el orbital del centro F sin tomar en cuenta los efectos del tamaño de los iones, así como los efectos de intercambio y traslape. Otra consideración importante dentro de este método es la suposición de que los iones ocupan las mismas posiciones que deberían ocupar en una red perfecta a  $T = 0$ .

El no considerar los efectos de tamaño de ion y de interacción entre el electrón atrapado (en el campo de un ion puntual de la red) y los iones de capa cerrada, es justificado tomando en cuenta que el potencial será el correcto dentro de la vacancia ya que la mayoría de la distribución de la carga del electrón atrapado está dentro de dicha vacancia. Visto de otro modo, es improbable que la concentración de la carga del electrón dentro de la vacancia sea suficientemente completa para hacer notar los pequeños efectos de intercambio y tamaño de ion.

Considérese un cristal halogenuro alcalino con un centro F. Está constituido de  $N$  núcleos,  $n-1$  electrones en capa cerrada (ya sea de un ion positivo o negativo) y un electrón extra.

La energía potencial del electrón extra es de la forma.

$$V_L(r) = \sum_{x_i, y_i, z_i = -\infty}^{\infty} (-1)^{x_i + y_i + z_i} \left[ (x - ax_i)^2 + (y - ay_i)^2 + (z - az_i)^2 \right]^{-1/2} \quad (2.41)$$

La prima en la sumatoria indica que el punto (0,0,0) se omite. Además se asume que los iones no se polarizan.

El orbital del centro F es determinado por la minimización de la funcional

$$E_F^{EH} = \int \left\{ \Psi_F^H(r) \left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_L(r) \right] \Psi_F(r) \right\} dr / \int |\Psi_F(r)|^2 dr \quad (2.42)$$

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

La energía potencia  $V_L$  se expande alrededor del centro de la vacancia en términos de armónicos cúbicos, es decir, combinaciones lineales de armónicos esféricos, los cuales pertenecen a representaciones irreducibles del grupo cúbico.

$$\begin{aligned} V_L(r) = & V_{00}(r) \mathcal{Q}(\Gamma_1^0, 0, 0 | \theta, \phi) + V_{40}(r) \mathcal{Q}(\Gamma_4^0, 4, 0 | \theta, \phi) \\ & + V_{00}(r) \mathcal{Q}(\Gamma_1^0, 8, 0 | \theta, \phi) + V_{80}(r) \mathcal{Q}(\Gamma_8^0, 8, 0 | \theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.43)$$

donde

$$Q\Gamma_i^p, l, \mu_l | \theta, \phi = \sum_{m=-l}^l C\Gamma_i^p, l, \mu_l; m | \theta, \phi Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.44)$$

es la representación de grupo cúbico, tomando en cuenta que el rango posible para  $\mu_l$  es  $0 \leq \mu_l \leq 2l$

En sus cálculos Gourary y Adrian utilizan tres tipos de funciones radiales de prueba.

En la notación de Gourary y Adrian las funciones tienen la forma:

$$\Psi_f(\text{base}) = (1/4\pi)^{1/2} R\Gamma_{1,0,0}^* | r \rangle \quad (2.45)$$

$$\Psi_f(\text{excitado}) = (3/4\pi)^{1/2} R\Gamma_{1,0}^0 | r \rangle \cos\theta \quad (2.46)$$

Las  $R$ 's son funciones radiales apropiadas que se discutirán más adelante. Para las funciones de prueba  $\Psi_f$  dadas anteriormente, solamente la del término esférico simétrico en la expansión de  $V_L$  no desaparece, el cual es denotado por  $V_{00}$ , de tal forma que el cálculo se simplifica.

El primer par de funciones (tipo I para Gourary y Adrian) son hidrogenóides dadas por:

## Funciones tipo I

Estado base:

$$R\Gamma_{1,0,0}^0 | r \rangle = 2(\xi/a)^{3/2} \exp(-\xi r/a) \quad (2.47)$$

Estado excitado:

$$R\Gamma_{1,1,0}^0 | r \rangle = (2/\sqrt{3})(\xi'/a)^{3/2} \exp(-\xi' r/a) \quad (2.48)$$

Aquí  $\xi$  y  $\xi'$  son parámetros variacionales determinados por minimización de energía. Las funciones hidrogenoides fueron escogidas en función de la gráfica convencional para el potencial de la vacancia de un ion negativo que es cualitativamente similar al potencial de Coulomb (figura 1.2).

Los otros dos pares de funciones (tipo II y III), también se escogieron en función del potencial  $V_L$ . Dentro de la vacancia, ambos tipos de funciones tienen la forma apropiada para una partícula atrapada en una caja esférica. Fuera de la vacancia, las funciones del tipo II son hidrogenoides, lo cual es aplicable si el potencial debido a la pérdida del ion negativo es como el potencial de Coulomb. Las funciones tipo III son apropiadas para oscilaciones de  $V_L$  fuera de la vacancia y se considera que tiene un efecto despreciable en el movimiento del electrón atrapado en esa región.

## Funciones tipo II

Estado base:

$$R(\Gamma_1^0, 0, 0 | r) = \begin{cases} A J_0(\xi r/a) \exp(-\eta), & r < a \\ A J_0(\xi) \exp(-\eta r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.49)$$

donde  $\eta = 1 - \xi \cot \xi$  (2.50)

Estado excitado:

$$R(\Gamma_4^0, 1, 0 | r) = \begin{cases} A' J_1(\xi' r/a) \exp(-\eta'), & r < a \\ A' J_1(\xi') (r/a) \exp(-\eta' r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.51)$$

donde  $\eta' = 3 - \xi'^2 (1 - \xi' \cot \xi')^{-1}$  (2.52)

## Funciones tipo III.

Estado base:

$$R(\Gamma_1^0, 0, 0 | r) = \begin{cases} A J_0(\xi r/a) k_0(\eta), & r < a \\ A J_0(\xi) k_0(\eta r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.53)$$

donde  $\eta = -\xi \cot \xi$  (2.54)

y  $k_0(x) = (1/x) \exp(-x)$  (2.55)

Estado excitado:

$$R(\Gamma_4^0, 1, 0 | r) = \begin{cases} A' j_1(\xi' r/a) k_1(\eta'), & r < a \\ A' j_1(\xi') k_1(\eta' r/a), & r > a \end{cases} \quad (2.58)$$

donde 
$$\eta' = r(\xi') + \left\{ [r(\xi')]^2 + 2r(\xi') \right\}^{1/2} \quad (2.57)$$

$$r(\xi') = \frac{1}{2} \xi'^2 (\xi' \cot \xi' - 1)^{-1} \quad (2.58)$$

$$k_1(x) = (1/x + 1/x^2) \exp(-x) \quad (2.59)$$

$\eta$  es determinado por la condición de continuidad para las funciones en  $r = a$ .  $A$  es una constante de normalización,  $j_n(x)$  es la función esférica de Bessel de orden  $n$ , y  $k_n(x)$  es la función modificada de Henkel de orden  $n$ .

A continuación se muestran las expresiones para las energías.

Estado base:

Tipo I

$$E(\Gamma_1^0) = \xi^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_M + \sum_{z_1 \geq y_1}^{\infty} \sum_{z_1 \geq x_1 \geq 0} h_1 (-1)^{x_1 + y_1 + z_1} (1 + \rho_1 \xi) (1/\rho_1) \exp(-2\xi) \right\} \quad (2.60)$$

$$\text{donde} \quad h_i = (3!/\eta_i!) 2^{3-0_i} \quad (2.61)$$

$$\text{y} \quad \rho_i = (x_i + y_i + z_i)^{1/2} \quad (2.62)$$

$\eta_i$  es el número de veces que cualquier número se repite en el triplete  $(x_i, y_i, z_i)$  y  $0_i$  es el número de veces que se repite el cero en el triplete.  $\alpha_M$  es la constante de Madelung para la estructura de la red NaCl. La prima en la sumatoria omite el punto  $(0,0,0)$ .

Tipo II

$$\begin{aligned} E(\Gamma_i^0) &= (1/2a^2) \left\{ \xi^2 - [G(\xi)/\eta] \left[ \eta^2 - 3\eta - \frac{1}{2} + \xi^2 \left( 1 - 1/\eta + \frac{1}{2} \eta^{-2} \right) \right] \right\} \\ &- (1/\omega) \left\{ \alpha_M - \frac{1}{2} \eta^{-3} G(\xi) \sum_{\substack{x_i \geq y_i \geq z_i \\ x_i \geq 0}}^{\infty} h_i (-1)^{x_i + y_i + z_i} (1 + \rho_i \xi) \right. \\ &\quad \left. (1/\rho_i) \exp(-2\eta(\rho_i - 1)) \right\} \quad (2.63) \end{aligned}$$

donde

$$[G(\xi)]^{-1} = \left[ 1 - (1/2\xi) \operatorname{sen} 2\xi \right] (\operatorname{sen} \xi)^{-2} + (1/\eta) \left( 1 + 1/\eta + \frac{1}{2} \eta^{-2} \right) \quad (2.64)$$

Tipo III

$$E(\Gamma_i^0) = (1/2a^2) \xi^2 \eta (1 + \eta)^{-1} - (1/\omega) \left\{ \alpha_M + \left[ 2\eta \xi^2 (1 + \eta)^{-1} (\xi^2 + \eta^2)^{-1} \right] \right\}$$



$$\left[ \sum_{z_i, y_i, z_x, z_0}^{\infty} h_i(-1)^{x_i+y_i+z_i} \left\{ (2\eta\rho_i)^{-1} \exp[-2\eta(\rho_i - 1)] + \exp(2\eta) E_i(-2\eta\rho_i) \right\} \right] \quad (2.65)$$

Estado excitado:

Tipo I

$$E(\Gamma_4^0) = \xi'^2 / 2a^2 - (1/\omega) \left\{ \alpha_M + \frac{1}{2} \sum_{z_i, y_i, z_x, z_0}^{\infty} h_i(-1)^{x_i+y_i+z_i} (1/\rho_i) \exp(-2\xi'\rho_i) [3 + (9/2)\xi'\rho_i + 3(\xi'\rho_i)^2 + (\xi'\rho_i)^3] \right\} \quad (2.66)$$

Tipo II

$$E(\Gamma_4^0) = (1/2a^2) \left\{ \xi'^2 - 2G'(\xi') \left[ (2\eta')^{-3} (\xi'^2 + \eta'^2) [(2\eta')^4 + 4(2\eta')^3 + 12(2\eta')^2 + 24(2\eta') + 24] - 2(2\eta')^{-3} [(2\eta')^3 + 3(2\eta')^2 + 6(2\eta') + 6] \right] \right. \\ \left. - (1/\omega) \left\{ \alpha_M - \frac{1}{2} \eta'^{-3} G'(\xi') \sum_{z_i, y_i, z_x, z_0}^{\infty} h_i(-1)^{x_i+y_i+z_i} (1/\rho_i) \exp[-2\eta'(\rho_i - 1)] [3 + (9/2)\eta'\rho + 3(\eta'\rho)^2 + (\eta'\rho_i)^3] \right\} \right\} \quad (2.67)$$

donde

$$[G'(\xi')]^{-1} = 1 - J_0(\xi') J_2(\xi') [J_1(\xi')]^{-2} + 2(2\eta')^{-5} [(2\eta')^4 + 4(2\eta')^3 + 12(2\eta')^2 + 24(2\eta') + 24] \quad (2.68)$$

Tipo III

$$\begin{aligned}
 E(\Gamma_4^0) &= (1/2a^2)[\xi'^2 - G'(\xi')\eta'^{-2}(1 + \eta'/2)(\xi'^2 + \eta'^2)] \\
 &- (1/\omega) \left\{ a_M - G'(\xi') \sum_{z_i \geq y_i \geq x_i \geq 0}^{\infty} h_i [-1]^{x_i + y_i + z_i} \left[ \exp((2\eta') \{ E_i(-2\eta' \rho_i) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} (\eta' \rho_i)^{-2} (\eta' \rho_i - 1) \exp[-2\eta' (\rho_i - 1)] \right] \right\} \quad (2.69)
 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
 [G'(\xi')]^{-1} &= \eta'^{-2} [1 + (\eta'/2)] + (1 + 1/\eta')^2 \left\{ [\xi' J_1(\xi')]^{-2} \left[ \frac{1}{2} (1 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + (2\xi')^{-1} \sin 2\xi') - [J_0(\xi')]^2 \right] \right\} \quad (2.70)
 \end{aligned}$$

Gourary y Adrian encuentran los mejores valores de las energías, es decir, los valores más bajos para el estado base si se toman las funciones del tipo III y para el estado excitado funciones del tipo I.

Los parámetros para las diferentes funciones de onda y sus energías correspondientes se dan en las tablas 2.2 y 2.3 para los estados base y excitado.

Tabla 2.2

HA	TIPO I			TIPO III		
	$\alpha$	$\zeta$	$E(\Gamma_1^*)$	$\zeta$	$\eta$	$E(\Gamma_1^*)$
LiF	3.80	1.71	-0.267	2.26	1.86	-0.297
NaF	4.37	1.81	-0.244	2.30	2.06	-0.271
LiCl	4.86	1.87	-0.227	2.34	2.06	-0.253
NaCl	5.31	1.92	-0.214	2.36	2.38	-0.238
KCl	5.93	1.99	-0.198	2.37	2.44	-0.219
RbBr	6.48	2.04	-0.185	2.40	2.52	-0.205

Energías (en u.a.) del centro F para el estado base en la aproximación de ion puntual.

Tabla 2.3

HA	TIPO I			TIPO III		
	$\alpha$	$\zeta'$	$E(\Gamma_4^0)$	$\zeta$	$\eta$	$E(\Gamma_4^0)$
LiF	3.80	2.00	-0.138	3.03	2.67	-0.150
NaF	4.37	2.20	-0.137	3.14	3.00	-0.152
LiCl	4.86	2.30	-0.135	3.21	3.23	-0.152
NaCl	5.31	2.40	-0.133	3.26	3.40	-0.150
KCl	5.93	2.50	-0.129	3.32	3.63	-0.146
RbBr	6.48	2.60	-0.125	3.37	3.84	-0.142

Energías (en u.a.) del centro F para el estado excitado.

## MODELO DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

Se propone una modificación al modelo de ion puntual (modelo de Gourary y Adrian), tomando en cuenta los efectos del tamaño del ion, como se mostrará más adelante. Dicha corrección se añade al hamiltoniano. El tratamiento del problema se resuelve con el método del pseudopotencial, que tiene la forma:

$$V_p = V_{PI} + \sum_{\gamma} [A_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma})B_{\gamma}] \delta(r - r_{\gamma}) \quad (2.71)$$

donde  $V_{PI}$  es el potencial del ion puntual (Gourary y Adrian),  $U_{\gamma}$  es el potencial en el ion  $\gamma$  debido a los demás iones, y  $\bar{V}_p$  es el valor esperado del potencial de modelo de ion puntual  $V_p$  que se calcula autoconsistentemente. Los coeficientes  $A_{\gamma}$  y  $B_{\gamma}$  dependen de las propiedades de los iones solamente, se toman en cuenta un número grande de iones para su cálculo.

## APROXIMACION DEL PSEUDOPOTENCIAL

El método del pseudopotencial ha sido aplicado extensivamente en cálculos de estructura de bandas, particularmente para metales y su aplicación a centros de color ha sido explotada por Gourary y Fein<sup>(6)</sup>, Kübler y Friauf<sup>(4)</sup>. La relación con el trabajo de Bartram et al.<sup>(3)</sup>, se expone a continuación.

Para definir términos se hará una derivación del teorema de

pseudopotencial.

Por simplicidad se asume que todos los iones están en configuración de capas cerradas y sólo existe un electrón en exceso. Se busca los eigenvalores y las eigenfunciones de la ecuación

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.72)$$

donde

$$H = T + V \quad (2.73)$$

$$T = -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad (2.74)$$

y  $V$  es el potencial de un electrón, el cual es el mismo para todos los estados. Se procede a distinguir un conjunto finito de eigenfunciones  $|\Psi_c\rangle$  como orbitales de capa. Las eigenfunciones restantes  $|\Psi_v\rangle$  son llamadas orbitales de valencia (Aquí, las  $|\Psi_c\rangle$  son identificadas con los orbitales ocupados por los iones y se asumen mutuamente ortogonales, y las  $|\Psi_v\rangle$  con los estados del electrón en exceso). Se introduce un operador de proyección  $P$  para los estados de capa

$$P = \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (2.75)$$

el cual conmuta con  $H$ .

$$[H, P] = HP - PH \quad (2.76)$$

como H es real:

$$[H, P] = 0 \quad (2.77)$$

Además P es idempotente, es decir,  $P = P^2$  (2.78)

$$P^2 = \sum_c (|\psi_c\rangle\langle\psi_c| |\psi_c\rangle\langle\psi_c|) = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| = P \quad (2.79)$$

Considerando el problema de eigenvalor

$$(H + V_R) |\Phi\rangle = \tilde{E} |\Phi\rangle \quad (2.80)$$

donde  $V_R$  es un potencial no local definido por

$$V_R = P O_p \quad (2.81)$$

y  $O_p$  es un operador arbitrario. Se sigue por la conmutatividad de P con H y como P es idempotente

$$\begin{aligned} (1 - P)(H + V_R - \tilde{E}) |\Phi\rangle &= (H + V_R - \tilde{E} - PH - PV_R + P\tilde{E}) |\Phi\rangle \\ &= (H + P O_p - \tilde{E} - PH - P^2 O_p + P\tilde{E}) |\Phi\rangle \\ &= (H - \tilde{E})(1 - P) |\Phi\rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.82)$$

finalmente

$$(1 - P)|\Phi\rangle = |\Psi_V\rangle \quad (2.83)$$

$$\tilde{E} = E_V \quad (2.84)$$

Así un eigenvalor de valencia  $E_V$  de la ec.(2.72) puede ser determinado resolviendo el problema de eigenvalor

$$(T + V_P)|\Phi\rangle = E_V|\Phi\rangle \quad (2.85)$$

donde  $V_P$  es un pseudopotencial definido por

$$V_P = V + V_R \quad (2.86)$$

y  $|\Phi\rangle$  es una pseudofunción de onda. La eigenfunción de valencia  $|\Psi_V\rangle$  puede entonces recobrase por la ortogonalización de  $|\Phi\rangle$  a los orbitales de capa como lo indica la ec. (2.83). Lo anterior constituye el teorema de pseudopotencial. Este proceso asegura la convergencia de la expansión de un onda plana en los cálculos de estructura de banda y una expansión de un centro en los cálculos de centros de color.

Para derivar el pseudopotencial óptimo se toma el criterio de minimización del valor esperado de la energía cinética. Por virtud

del teorema de pseudopotencial, esto es equivalente a maximizar el valor esperado del pseudopotencial<sup>(7)</sup>, es decir,

$$\delta \bar{V} = 0 \quad (2.87)$$

donde

$$\bar{V} = \langle \Phi | V_p | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (2.88)$$

Así, utilizando una expresión para la función de onda como combinación de lineal de las funciones de onda de los orbitales de los iones de capa cerrada<sup>(7)</sup>;

$$|\Phi\rangle = \sum_l \langle \Phi_l | \Phi \rangle |\Phi_l\rangle \quad (2.89)$$

por (2.72)

$$H |\Phi_l\rangle = E_l |\Phi_l\rangle \quad (2.90)$$

y de (2.80)

$$V_R |\Phi\rangle = (\hat{E} - E_l) |\Phi\rangle \quad (2.91)$$

sustituyendo (2.89)

$$V_R |\Phi\rangle = \sum_l (\hat{E} - E_l) \langle \Phi_l | \Phi \rangle |\Phi_l\rangle \quad (2.92)$$



$$\rightarrow \langle \phi | V_p | \phi \rangle = \langle \tilde{E} - E_t \rangle \langle \phi_t | \phi \rangle \quad (2.93)$$

de (2.87) y (2.88)

$$\delta \bar{V} = \frac{\langle \phi | \phi \rangle \langle \delta \phi | V_p | \phi \rangle - \langle \phi | V_p | \phi \rangle \langle \delta \phi | \phi \rangle}{[\langle \phi | \phi \rangle]^2} = 0 \quad (2.94)$$

$$= \frac{\langle \delta \phi | V_p | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - \frac{\bar{V}_p \langle \delta \phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = 0 \quad (2.95)$$

$$\rightarrow \langle \delta \phi | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \langle \delta \phi | \phi \rangle = 0 \quad (2.96)$$

$$\text{Sea } \delta | \phi \rangle = \sum_t \alpha_t | \phi_t \rangle^{(8)} \quad (2.97)$$

$$\rightarrow \sum_t \alpha_t \langle \phi_t | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \sum_t \alpha_t \langle \phi_t | \phi \rangle = 0 \quad (2.98)$$

$$\rightarrow \sum_t \alpha_t \{ \langle \phi_t | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \langle \phi_t | \phi \rangle \} = 0 \quad (2.99)$$

$$\rightarrow \langle \phi_t | V_p | \phi \rangle - \bar{V}_p \langle \phi_t | \phi \rangle = 0 \quad (2.100)$$

Restando (2.100) de (2.93) y como  $V_p = V + V_n$

$$\rightarrow - \langle \phi_t | V | \phi \rangle + \bar{V}_p \langle \phi_t | \phi \rangle = \langle \tilde{E} - E_t \rangle \langle \phi_t | \phi \rangle \quad (2.101)$$

Multiplicando por  $| \phi_t \rangle$  y sumando sobre  $t$

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

Por las definiciones dadas en (2.75), (2.88) y (2.89)

$$V_R |\Phi\rangle = P\bar{V} - V |\Phi\rangle \quad (2.102)$$

Sumando y restando  $V|\Phi\rangle$

$$V_P |\Phi\rangle = V|\Phi\rangle + P\bar{V} - V |\Phi\rangle \quad (2.103)$$

Así el pseudopotencial óptimo que satisface (2.87) está dado por:

$$V_P = V_{PI} + (V - V_{PI}) + P\bar{V} - V \quad (2.104)$$

Los dos últimos términos de la ec. (2.104) constituyen la corrección del tamaño de ion al hamiltoniano. La primera aproximación se hace al asumir un modelo de bandas delgadas para los estados de capa y sin considerar el traslape de los orbitales de iones de capa sobre los diferentes centros. Entonces el operador de proyección  $P$  puede expresarse como

$$P = \sum_{\gamma} P_{\gamma} \quad (2.105)$$

donde  $P_{\gamma}$  proyecta sobre los orbitales de capa del ion  $\gamma$ . En esta aproximación  $V$  y  $V_{PI}$  pueden expresarse similarmente como la suma de las contribuciones de los iones individualmente

$$V = \sum_{\gamma} V_{\gamma} \quad (2.106)$$

$$V_{PI} = \sum_{\gamma} V_{PI\gamma} \quad (2.107)$$

y  $V_P$  es entonces

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) + \sum_{\gamma} P_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} P_{\gamma} V_{\gamma'} \quad (2.108)$$

Separando la suma del último término se tiene

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) + \sum_{\gamma} P_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} P_{\gamma} V_{\gamma} - \sum_{\gamma} \sum_{\gamma' \neq \gamma} P_{\gamma} V_{\gamma'} \quad (2.109)$$

definiendo

$$U_{\gamma} \equiv \sum_{\gamma' \neq \gamma} V_{\gamma'} \quad (2.110)$$

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) + \sum_{\gamma} P_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} P_{\gamma} V_{\gamma} - \sum_{\gamma} P_{\gamma} U_{\gamma} \quad (2.111)$$

Sumando y restando  $\sum_{\gamma} P_{\gamma} V_{PI\gamma}$  se obtiene finalmente

$$V_P = V_{PI} + \sum_{\gamma} [(1 - P_{\gamma})(V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) - P_{\gamma} V_{PI\gamma} + P_{\gamma}(\bar{V} - U_{\gamma})] \quad (2.112)$$

Cada término en la suma sobre  $\gamma$  en la ec.(2.112) está altamente localizado dentro de la capa del ion  $\gamma$ .

La variación de  $|\Phi\rangle$  sobre cada uno de los iones de capa no se

toma en cuenta en los cálculos del valor esperado de  $V_p - V_{PI}$ , teniendo como resultado

$$\langle \bar{\psi} | V_p | \bar{\psi} \rangle = \langle \bar{\psi} | V_{PI} | \bar{\psi} \rangle + \sum_{\gamma} C_{\gamma} |\langle \bar{\psi} | r_{\gamma} \rangle|^2 \quad (2.113)$$

donde

$$C_{\gamma} = A_{\gamma} + (\bar{V} - U_{\gamma}) B_{\gamma} \quad (2.114)$$

$$A_{\gamma} = \int (1 - P_{\gamma}) (V_{\gamma} - V_{PI\gamma}) d\tau - \int P_{\gamma} V_{PI\gamma} d\tau \quad (2.115)$$

$$B_{\gamma} = \int P_{\gamma} d\tau \quad (2.116)$$

Los coeficientes  $C_{\gamma}$  incorporan los efectos del tamaño del ion.  $A_{\gamma}$  y  $B_{\gamma}$  son solamente característicos de los iones, pero  $U_{\gamma}$  depende de la estructura del cristal (incluyendo defectos), mientras que  $\bar{V}$  puede determinarse autoconsistentemente para cada estado.

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

siguientes relaciones

$$P_{\gamma} = \sum_c |\Psi_{\gamma c}(r)\rangle \langle \Psi_{\gamma c}(r')| \approx \begin{cases} \delta(r-r') & r < r_{ion\gamma} \\ 0 & r > r_{ion\gamma} \end{cases} \quad (2.117)$$

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

Finalmente tomando en cuenta la energía cinética  $T$ , las energías del estado base y primer excitado se obtienen minimizando la funcional de la energía de la forma:

$$E_{\gamma} = \bar{T} + \bar{V}_{PI} + \sum_{\gamma} [A_{\gamma} + C\bar{V}_p - U_{\gamma}] B_{\gamma} |\Psi(r_{\gamma})|^2 \quad (2.118)$$

## MODELO DE INUI Y UEMURA

Inui y Uemura<sup>(6)</sup> tratan al centro F por un método el cual ocasiona el uso de un orbital molecular como una función de prueba, la cual también depende del uso de cierto potencial efectivo. Físicamente, el modelo implica que el electrón atrapado esté probablemente en la vecindad del centro de la vacancia, por lo tanto, el potencial actuando sobre él puede calcularse por métodos similares con los cuales se hace la evaluación de la constante de Madelung. Por ejemplo, la constante de Madelung se puede calcular, dividiendo el cristal en cubos eléctricamente neutros y sumando sus contribuciones al potencial. Esto ocasiona el asignar cargas fraccionales a varios iones, ya que un ion es frecuentemente contado como parte de un cubo y parte de otro. Esta técnica da una convergencia rápida de las series ya que las contribuciones multipolares de unidades neutrales decrece rápidamente con la distancia. Un cubo típico consiste de un ion negativo en el centro, seis iones positivos cercanos, doce iones negativos (segundos vecinos), y ocho iones positivos (terceros vecinos). El ion del centro de cubo sólo ocurre una vez en el cubo, sus seis vecinos cercanos están entre dos cubos, los doce segundos vecinos pertenecen a cuatro cubos, y sus terceros vecinos son parte de ocho cubos. Así, en el cálculo del potencial, se da un peso unidad al ion central, mitad del peso unidad a los primeros vecinos, y así sucesivamente. Inui y Uemura consideran el

caso donde el ion del centro no existe y proceden al cálculo tal como el cubo. Este potencial es entonces considerado como una representación adecuada del potencial de la red, ya que los cubos omitidos son unidades neutrales. Un error del 10% en el desarrollo del potencial resulta con este procedimiento. Este potencial "gran molecular" es entonces usado en conjunción con una función de onda orbital molecular que consiste de orbitales de Hartree centrados en cada uno de los seis primeros vecinos. El cálculo que reportan es para los halógenos de litio, ya que los orbitales para el litio son muy simples. Mientras Inui y Uemura llevan a cabo un cálculo variacional, sus parámetros variacionales son los coeficientes en la superposición lineal de los orbitales atómicos los cuales resuelven la función de onda variacional.

Otra aproximación considerada por Inui y Uemura es el modelo de "pequeño molecular" que consiste en la vacancia y solamente sus seis vecinos cercanos. El correcto comportamiento asintótico ( $-1/r$ ) de la energía potencial es obtenido por la asignación de una carga efectiva de  $1/6$  de cada uno de los seis cationes cercanos a la vacancia. Los resultados para ambas aproximaciones los muestra la tabla 2.4.

Tabla 2.4

	LiF	LiCl	LiBr	LiI
Pequeño molecular	0.217	0.170	0.188	0.136
Gran molecular	0.157	0.127	0.118	0.105
Experimental	0.180	0.115	0.101	0.086

Energías de transición del centro F (en u.a.). Los datos experimentales también se encuentran dentro de la misma referencia.

Se observa que las energías de transición calculadas en base a el modelo "gran molecular" son más cercanas a las experimentales que las calculadas con el modelo "pequeño molecular". Sin embargo, no es tan claro que la aproximación sea válida para centros más complicados en halogenuros alcalinos.



### CAPITULO 3 GENERALIDADES DEL CENTRO F<sub>A</sub>

Una perturbación mucho más fuerte puede ser aplicada al centro F en una forma interna por su asociación con otra imperfección puntual. En la configuración F<sub>A</sub>, un ion positivo más cercano del centro F es reemplazado por un ion alcalino de menor tamaño, así que un centro F se forma con simetría local reducida (C<sub>4v</sub>), ver figura 3.1

La irradiación dentro de la banda F cerca de la temperatura ambiente convierte los centros F de un sistema en centros de estructura más compleja. La razón de conversión, números relativos, y la naturaleza de centros agregados F formados, depende fuertemente de la pureza del cristal. Son conocidas tres secuencias de centros secundarios<sup>(10)</sup>:

1) En cristales "puros", donde los centros F son en su mayoría defectos, se forma la secuencia (centros M, R, N...); los modelos más probables para estos centros son agregados de dos, tres, y más centros F.

2) En un cristal con un contenido predominante de iones alcalinos extrínsecos (de tamaño más pequeño que los iones alcalinos constituyentes), se forman los centros F<sub>A</sub>.

3) En cristales con un predominante contenido de impurezas positivas divalentes, se forma la secuencia de centros Z.

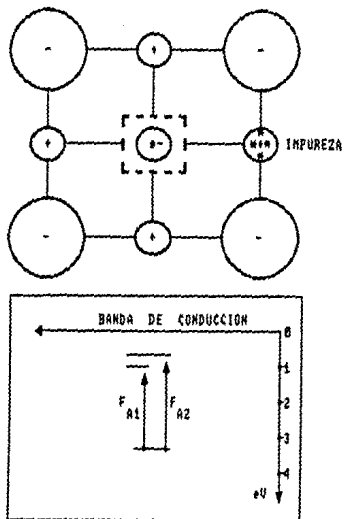


Figura 3.1. Configuración del centro  $F_A^{(40)}$ .

Como todos estos centros son producidos por centros F bajo condiciones similares en el mismo intervalo de temperatura, se puede esperar un mecanismo básico de formación. La interrogante es la naturaleza del mecanismo, la cual debe envolver el movimiento iónico al aumentar la temperatura. Se han tenido teorías confusas desde que Seitz propuso modelos de agregación de centros F basados en un hipotética alta movilidad de una doble vacancia.

Se pueden mencionar dos razones del estudio cuantitativo de la cinética de agregación F para que el caso más simple y favorable resulte ser la formación de centros  $F_A$ .

a) Las concentraciones de dos imperfecciones necesarias para la reacción  $F \rightarrow F_A$  (centros F e impurezas positivas) pueden variar independientemente y pueden analizarse fácilmente por técnicas ópticas y químicas.

b) La reacción producto ( $F \rightarrow F_A$ ) tiene cerca del 100% de posibilidades de conversión y que además su estructura microscópica es bien conocida y fácilmente detectable por sus características de absorción.

El proceso de conversión  $F \rightarrow F_A$ , estudiado por Härtel y Lütty<sup>(11)</sup> puede resumirse de la siguiente manera:

La irradiación con luz F libera con eficiencia totalmente

cuántica un electrón del centro  $F$ , dejando una vacancia. El electrón liberado es atrapado por otro centro  $F$ , formando un centro  $F'$ . Si después de la conversión  $F \rightarrow F'$  (realizada, por ejemplo, por un destello corto de luz de alta intensidad a  $50^\circ\text{C}$ ) el cristal es inmediatamente enfriado, no se encuentra agregación de centros. Si en cambio, después de la misma conversión el cristal permanece con la temperatura de conversión en la obscuridad durante cierto tiempo (tan largo para que los centros  $F'$  permanezcan térmicamente estables), se forman los centros  $F_A$ . De tal manera, que la formación de los centros  $F_A$  no es causada directamente por absorción óptica, pero sí por la presencia prolongada en el cristal de los productos de la reacción de absorción de luz. Como el número de esos productos primarios de la reacción ( $F'$ /pares de vacancias) no crece linealmente con el número de cuantos absorbidos (debido a la saturación en la conversión  $F \rightarrow F'$  causada por crecimiento de procesos reversibles), la razón de formación  $F_A$  no es totalmente proporcional a la intensidad de la luz absorbida. Sin embargo, el número de centros  $F_A$  formados durante el tiempo  $\Delta t$  es proporcional al número de  $F'$ /pares de vacancia, los cuales estuvieron presentes en el cristal durante ese tiempo. Más aún, se encuentra que la razón de formación  $F_A$  depende linealmente de la concentración de la impureza positiva contenida en el cristal.

La ecuación que se obtiene experimentalmente para centros  $F_A(Na)^{140}$  es:

$$d[F_A]/dt = [F'/\text{pares vacancias}][Na^+] 2 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1} \exp(-0.6 \text{ eV}/kT)$$

Esta es la ecuación para una reacción bimolecular entre dos patrones, los cuales vienen de la asociación por un proceso térmico de difusión.

La reducción de la simetría cúbica del centro F a la tetragonal del centro  $F_A$  provoca una división de una triple degeneración de la transición F en dos componentes, una transición ( $F_{A1}$ ) polarizada en la dirección de la impureza positiva cercana, y una doble transición degenerada ( $F_{A2}$ ) polarizada en un plano perpendicular a la otra, ver figura 3.1. Esta asignación de vectores de transición fue verificada por experimentos ópticos<sup>142</sup>. En la figura 3.1 se indica el tamaño de los picos observados experimentalmente. Ya que la carga está concentrada en los primeros vecinos, al reemplazar un ion positivo cercano el primer estado excitado (con respecto al estado base) decrece en forma significativa a lo largo del eje central (electrón-impureza), de tal forma que la energía de transición  $F_{A1}$  es menor comparada con la energía de transición  $F_{A2}$  debido a que el estado excitado en la dirección perpendicular al eje central no cambia demasiado.

ESTUDIOS DEL CENTRO  $F_A$  EN HALOGENUROS ALCALINOS

Kojima et al.<sup>(13)</sup>, proponen el modelo teórico para el centro A ( $CF_A$ ) en KCl que consiste en un centro F teniendo como vecino cercano a la vacancia un ion de sodio ( $Na^+$ ) para tratar de explicar las bandas de absorción A y B (denominadas después como bandas  $A_1$  y  $A_2$  respectivamente) descubiertas por Petroff<sup>(14)</sup> en la vecindad de la banda F cuando un cristal de KCl era irradiado con luz F a temperatura ambiente. Estudiando espectros de cristales puros y cristales dopados con  $Na^+$ , encontraron que la temperatura favorable para detectar centros A era de  $-30^{\circ}C$ , donde la banda A crece y alcanza su valor de saturación. También encontraron que la estabilidad de los centros A era mucho menor que la de los centros M, ya que se destruyen térmicamente con una energía de activación de 0.43 eV. El estudio se basa solamente en cristales KCl:Na, donde los estados base y primer excitado son representados por una combinación lineal de los orbitales atómicos de los cationes que rodean a la vacancia, y el descenso del estado excitado no degenerado es una función de la diferencia en las energías de ionización de los átomos e impurezas huéspedes.

Weber y Dick<sup>(15)</sup> utilizan el modelo de Bartram et al.<sup>(2)</sup>, y consideran que la corrección del tamaño de ion es una perturbación sobre la aproximación de ion puntual debido al pseudopotencial centrado en la vecindad de los iones. Estudian el comportamiento

de los resultados utilizando el modelo de Bartram et al.<sup>(13)</sup> para centros F, F<sub>A</sub> y Z<sub>1</sub>.

Encuentran que el factor empírico  $\alpha^{(13)}$  da una separación en la energía de absorción con dirección incorrecta si  $\alpha=0.53$  y que usando  $\alpha=1$  se concuerda con los resultados experimentales, mientras que se tiene una gran discrepancia con la relación de Mollow e Ivey para absorción de centro F, aclarando que el estudio sólo se hace para KCl:Na. Excluyen dentro de sus cálculos la polarización iónica y distorsión de la red. Sin embargo es autoconsistente con el potencial de la red.

Alig<sup>(14)</sup> evaluó los cambios de energía de absorción F<sub>A1</sub> y F<sub>A2</sub> de los centros F<sub>A</sub> relativos a la absorción del centro F, básicamente usando la corrección de tamaño del ion de Bartram et al. sin el factor  $\alpha=0.53$ , pero incluyó estudios de los efectos de los desplazamientos de los vecinos cercanos a la vacancia, polarización iónica y correcciones a la aproximación de Bartram et al., aunque no toma en cuenta la dinámica de la red. También encuentra que las funciones propuestas por Gourary y Adrian concentran la carga en el sitio de la impureza.

Brown y Vail<sup>(17)</sup> calculan las energías de absorción y emisión del centro F en cristales halogenuros alcalinos con estructura NaCl utilizando la configuración fuera de centro (saddle-point)

que muestra la figura 3.2 con funciones de prueba del tipo gaussiana (localmente simétrica) y polinomios de Legendre. Utilizan el modelo de Bartram et al. tratando autoconsistentemente la distorsión de la red aunque excluyen la polarización iónica. De este estudio se desprende la investigación sobre centros  $F_A$  tipo I y II en KCl hecha por Ong y Vail<sup>(18)</sup> tomando en consideración el modelo de Brown y Vail y la configuración de vacancia. Utilizan como función de prueba una función gaussiana (esféricamente localizada) para el electrón en exceso y hacen cálculos en base al modelo de ion puntual (Gourary y Adrian) y la corrección del tamaño del ion (Bartram et al.), además no consideran a los iones como cargas polarizables con la interacción coulombiana. Encuentran que en la configuración fuera de centro el centro  $F_A:Na$  es estable, contrario al experimento. También mencionan que el modelo no es apropiado para la emisión del centro  $F_A:Li$  en configuración fuera de centro, sin embargo hacen notar que se obtiene una estimación adecuada de las energías de reorientación para ambos tipos de centros. También incluyen la distorsión de red estática. Vail y Harker<sup>(19)</sup> utilizan pseudofunciones de prueba flexibles adaptadas simétricamente para estimar variacionalmente las energías de absorción óptica de centros  $F_A$  en KCl:Na, KCl:Li, RbCl:Na y KF:Li y centros F en KCl, RbCl y KF. Consideran el modelo de Bartram et al. y no toman en cuenta distorsión de la red excepto para un desplazamiento estático de la impureza. Se



encuentra resultados comparables con los obtenidos por Ong y Vail para  $\alpha$  igual a 1 y 0.53 para los niveles de energía, sin embargo, para las energías de absorción se obtiene  $\approx 0.5$  eV más grandes que las experimentales. Además sugieren que la función gaussiana es la más apropiada para cálculos de centros  $F$  y  $F_A$ .

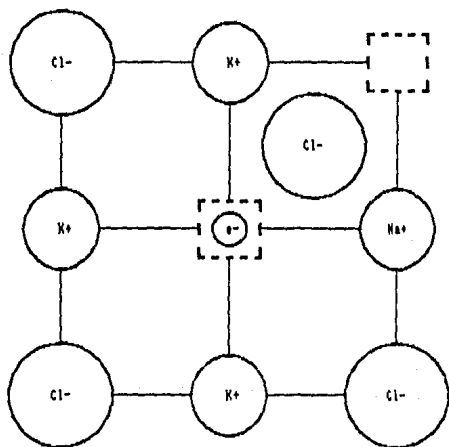


Figura 3.2. Configuración fuera de centro (saddle-point) del centro  $F_A$ , tomando en cuenta un cristal de KCl con impureza de sodio ( $Na^+$ ).

## CAPITULO 4 CENTRO F EN HALOGENUROS DE CESIO

Recientemente Ruiz-Mejía<sup>(11)</sup> hizo un estudio sobre centro F en halogenuros de cesio, donde es aplicado el método de ion puntual (Gourary y Adrian<sup>(12)</sup>) y el de corrección de tamaño del ion (Bartram et al.<sup>(13)</sup>), además en él hace una discusión sobre otros artículos publicados al respecto.

Se encuentra que los valores para los niveles de energía del centro F reportados por Radhakrishna et al.<sup>(120)</sup> para halogenuros de cesio, usando las funciones de onda de Gourary y Adrian tipo I y II, son muy grandes y quizá incorrectos. También los resultados indican que probablemente la estructura utilizada por Sivansankar<sup>(121)</sup> sea de tipo NaCl y no estructura CsCl como lo indica en su publicación.

Por otra parte Dochy<sup>(122)</sup> calcula las energías de absorción del centro F en CsF, CsCl, CsBr y CsI tomando en cuenta los efectos de distorsión de la red, con varias funciones de onda dando como conclusión que el factor de reducción  $\alpha$  depende fuertemente del tipo de función utilizada.

Ong y Adetunji<sup>(123)</sup> utilizan el método de red estática para calcular la distorsión alrededor del centro F en halogenuros de cesio, encontrando resultados cercanos a los experimentales<sup>(10)</sup>.

Se encuentra que las energías de absorción obtenidas por Dochy para la función de onda de Gourary y Adrian tipo I, con  $\alpha=1$ , son muy parecidas a las reportadas por Ong<sup>(24)</sup>. Para los dos cálculos se considera relajación de la red, sin embargo, Ong<sup>(24)</sup> utiliza una función gaussiana. En los trabajos de Ong<sup>(24)</sup> y Ong y Adetunji<sup>(23)</sup> se utiliza una expansión de las funciones de onda como la suma de orbitales de Slater.

La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos de los trabajos mencionados en este capítulo junto con los experimentales para centro F en CsCl, CsBr y CsI.

Tabla 4.1

	$E_{R1}$	$E_H$	$E_{O1}$	$E_{O2}$	$E_D$	$E_{R2}$	$E_{OA}$	$E_S$	$E_E$
CsCl	0.0654	0.0637	0.0775	0.0930	0.0945	0.0882	0.0709	0.0895	0.0800
CsBr	0.0582	0.0585	0.0750	0.0845	0.0815	0.0709	0.0764	0.0730	0.0720
CsI	0.0568	0.0550	0.0635	0.0750	0.0740	0.0684	0.0636	0.0650	0.0620

Energías de absorción (en u.a.) para centro F en los halogenuros de cesio CsCl, CsBr y CsI (considerando estructura CsCl):

- $E_{R1}$  :  $\alpha=0.45$  (Ruiz-Mejía<sup>(1)</sup>).  
 $E_H$  :  $\alpha=0.53$  (Harker<sup>(25)</sup>).  
 $E_{O1}, E_{O2}$  :  $\alpha=0.70$  y  $\alpha=1.0$  respectivamente (Ong<sup>(24)</sup>)  
 $E_D$  :  $\alpha=1.0$  (Dochy<sup>(22)</sup>)  
 $E_{R2}$  :  $\alpha=1.0$  con estructura NaCl (Ruiz-Mejía<sup>(1)</sup>)  
 $E_{OA}$  :  $\alpha=0.70$  (Ong y Adetunji<sup>(23)</sup>)  
 $E_S$  :  $\alpha=1.0$  (Sivansankar<sup>(21)</sup>)  
 $E_E$  : experimental<sup>(10)</sup>

### CAPITULO 5 METODO PARA EL TRATAMIENTO DE CENTROS $F_A$ EN $CsF$

El electrón en exceso con coordenadas (0,0,0) que presenta un centro  $F_A$  tiene una energía potencial de la forma

$$V_L(r) = \sum'_{x_\gamma, y_\gamma, z_\gamma = -\infty}^{\infty} \left[ -1 \right]^{x_\gamma + y_\gamma + z_\gamma} \left\{ (x - ax_\gamma)^2 + (y - ay_\gamma)^2 + (z - az_\gamma)^2 \right\}^{-1/2} \quad (5.1)$$

que es el potencial de ion puntual utilizado por Gourary y Adrian<sup>(2)</sup> (ec. (2.41).  $a$  es la distancia interiónica,  $(ax_\gamma, ay_\gamma, az_\gamma)$  son las coordenadas del  $\gamma$ -ésimo ion y la prima en la sumatoria indica que el punto (0,0,0) es omitido (ya que son las coordenadas del electrón en el cristal).

Teniendo esta consideración se puede aplicar el método de corrección de tamaño de ion propuesto por Bartram et al.<sup>(3)</sup> considerando el pseudopotencial  $V_p$  que tiene la expresión dada en (2.71)

$$V_p = V_{PI} + \sum_\gamma [A_\gamma + (\bar{V}_p - U_\gamma) B_\gamma] \delta(r - r_\gamma) \quad (5.2)$$

Donde  $V_{PI}$ ,  $A_\gamma$ ,  $\bar{V}_p$ ,  $U_\gamma$  y  $B_\gamma$  fueron descritos en el capítulo 2.

Para el caso del centro  $F_A$  dentro de la sumatoria está considerado el efecto que provoca la impureza (con coordenadas de

un primer vecino al electrón) al pseudopotencial  $V_p$ .

Así que, para calcular las energías de absorción para el estado base y excitado se tiene que minimizar la funcional (ec. (2.118)) de la energía dada por

$$E(\lambda) = \bar{T} + \bar{V}_{PI} + \sum_{\gamma} [\Lambda_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma})B_{\gamma}] |\Phi(r_{\gamma})|^2 \quad (5.4)$$

donde  $\lambda$  es un parámetro variacional que permite minimizar la expresión para un valor dado de  $\bar{V}_p$ , que es calculado por

$$\bar{V}_p = \langle \Phi | V_p | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (5.5)$$

Las expresiones analíticas para  $\bar{T} + \bar{V}_{PI}$  fueron tomadas del artículo de Gourary y Adrian<sup>(2)</sup> para las funciones tipo I, II y III. (capítulo 2).

Las expresiones de las funciones de prueba gaussiana esférica (localmente simétrica) para ambos estados se presentan a continuación

Para el estado base,

$$\Phi_1(r, \lambda_1) = \left[ \frac{2\lambda_1^2}{\pi} \right]^{3/4} \exp(-\lambda_1^2 r^2) \equiv A_1 \exp(-\lambda_1^2 r^2) \quad (5.6)$$

para el estado excitado

$$\psi_2(r, \lambda_2) = \left( \frac{2^7 \lambda_2^{10}}{\pi^3} \right)^{1/4} r \cos\theta \exp(-\lambda_2^2 r^2) \equiv A_2 r \cos\theta \exp(-\lambda_2^2 r^2) \quad (5.7)$$

el subíndice 1 indica el estado base y 2 el primer estado excitado, así que  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son los parámetros variacionales correspondientes al estado base y primer excitado respectivamente.

Entonces se deben de tomar los valores esperados para las energías cinética y potencial de las expresiones

$$\bar{T} = \langle \psi_x | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_x \rangle \quad (5.8)$$

$$\bar{V}_{PI} = \langle \psi_x | V | \psi_x \rangle \quad (5.9)$$

donde

$$\nabla^2 = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] - \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (5.10)$$

en coordenadas esféricas.

y

$$V = \frac{1}{|r-r'|} = V_L \quad (5.11)$$

Las expresiones para  $\bar{T} + \bar{V}_{PI}$  (ver apéndice 2) están dadas entonces por:

Para el estado base

$$(\bar{T} + \bar{V}_{PI})_1 = \sum_{\lambda_1} \lambda_1 + \sum_{\gamma} \left( \frac{\pi}{2} \right)^{3/2} A_1^2 \frac{1}{r_\gamma \lambda_1^3} \operatorname{erfc}(\sqrt{2} \lambda_1 r_\gamma) \quad (5.12)$$

para el estado excitado

$$(\bar{T} + \bar{V}_{PI})_2 = \sum_{\lambda_2} \lambda_2^2 + \sum_{\gamma} \left\{ \frac{\pi}{3} \frac{A_2^2}{(\sqrt{2} \lambda_2)^2} \exp(-2 \lambda_2^2 r_\gamma^2) + \frac{\pi A_2^2}{r_\gamma (\sqrt{2} \lambda_2)^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{2} \lambda_2 r_\gamma) \right\} \quad (5.13)$$

La prima en la sumatoria indica que el punto (0,0,0) es omitido.

Por otra parte el potencial  $U_\gamma$  está dado por:

$$U_\gamma = \pm \frac{\alpha_M}{a} - \frac{1}{r_\gamma} \quad (S.14)$$

donde  $\alpha_M$  es la constante de Madelung para la estructura NaCl,  $a$  es la distancia interiónica y  $r_\gamma$  es la distancia al ion  $\gamma$ . Ya que el potencial  $U_\gamma$  es el mismo en una celda el signo  $\pm$  indica el signo de la carga de los iones de la celda en cuestión.



CAPITULO 6  
RESULTADOS

Tabla 6.1

$\alpha=0.53$	$-E_{1s}^I$	$-E_{1s}^{II}$	$-E_{1s}^{III}$	$-E_{1s}^{IV}$	$-E_{2p}^I$	$-E_{2p}^{II}$	$-E_{2p}^{III}$	$-E_{2p}^{IV}$
CsF: Li	0.2250	0.2326	0.2493	0.2603	0.1331	0.1514	0.1497	0.1555
CsF: Na	0.2250	0.2327	0.2493	0.2616	0.1323	0.1510	0.1493	0.1551
CsF: K	0.2268	0.2354	0.2517	0.2645	0.1357	0.1595	0.1585	0.1639
CsF: Rb	0.2288	0.2376	0.2588	0.2688	0.1432	0.1719	0.1677	0.1760

Niveles de energía (en u.a.) para las funciones de onda tipo I, II y III de Gourary y Adrian y para la función gaussiana (tipo IV) para el centro  $F_A$  en CsF. El subíndice 1s corresponde al estado base y el subíndice 2p al estado excitado.

Tabla 6.2

$\alpha=0.53$	TIPO I		TIPO II		TIPO III		TIPO IV	
	$F_{A1}$	$F_{A2}$	$F_{A1}$	$F_{A2}$	$F_{A1}$	$F_{A2}$	$F_{A1}$	$F_{A2}$
CsF: Li	-0.0108	0.0063	-0.0287	0.0097	-0.0260	0.0092	-0.0269	0.0151
CsF: Na	-0.0108	0.0083	-0.0292	0.0096	-0.0260	0.0092	-0.0276	0.0148
CsF: K	-0.0100	0.0045	-0.0234	0.0069	-0.0198	0.0068	-0.0227	0.0109
CsF: Rb	-0.0095	0.0025	-0.0132	0.0047	-0.0135	0.0037	-0.0129	0.0066

Valores teóricos de las energías de transición (en u.a.)  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  del centro  $F_A$  para CsF.

Tabla 6.3

	Na		Li	
	$-F_{A1}$	$F_{A2}$	$-F_{A1}$	$F_{A2}$
Weber y Dick <sup>(19)</sup>	0.0129	0.0019	0.0175	0.0027
Alig <sup>(16)</sup>	0.0114	0.0023	0.0145	0.0030
Ong y Vail <sup>(20)</sup>	0.0076	0.0224	0.0183	0.0126
Experimental <sup>(10)</sup>	0.0072	0.0015	0.0126	0.0023
* Tipo I	0.0108	0.0083	0.0108	0.0083
* Tipo II	0.0292	0.0096	0.0287	0.0097
* Tipo III	0.0260	0.0092	0.0260	0.0092
* Tipo IV	0.0276	0.0148	0.0269	0.0151

Energías de transición  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  (en u.a.) para KCl en otros trabajos con impurezas de Li y Na. Se muestran también los resultados obtenidos en este trabajo para CsF (marcados con \*).

Tabla 6.4

	CsF:Li	CsF:Na	CsF:K	CsF:Rb
$\lambda_{is}^I$	1.72	1.72	1.72	1.71
$V_{is}^I$	-0.2710	-0.2710	-0.2728	-0.2743
$\lambda_{ip}^I$	2.18	2.17	2.18	2.19
$V_{ip}^I$	-0.2087	-0.2058	-0.2098	-0.2174
$\lambda_{is}^{II}$	2.33	2.32	2.31	2.31
$V_{is}^{II}$	-0.3096	-0.3095	-0.3114	-0.3132
$\lambda_{ip}^{II}$	3.15	3.15	3.15	3.14
$V_{ip}^{II}$	-0.2457	-0.2453	-0.2538	-0.2650
$\lambda_{is}^{III}$	2.24	2.24	2.23	2.23
$V_{is}^{III}$	-0.2991	-0.2992	-0.3007	-0.3038
$\lambda_{ip}^{III}$	3.23	3.23	3.24	3.24
$V_{ip}^{III}$	-0.2337	-0.2333	-0.2445	-0.2542
$\lambda_{is}^{IV}$	1.02	1.02	1.01	1.01
$V_{is}^{IV}$	-0.3088	-0.3091	-0.3121	-0.3164
$\lambda_{ip}^{IV}$	1.07	1.07	1.07	1.07
$V_{ip}^{IV}$	-0.2445	-0.2441	-0.2529	-0.2670

Valores del parámetro variacional  $\lambda$  para los estados base y excitado correspondientes a la tabla 6.1. Los  $V_p^x$  son los valores obtenidos para el pseudopotencial utilizando el método de Bartram et al., (el superíndice x representa el tipo de función utilizada).

Tabla 6.5

$\alpha=0.53$	$-E_{1s}^I$	$-E_{1s}^{II}$	$-E_{1s}^{III}$	$-E_{1s}^{IV}$	$-E_{2p}^I$	$-E_{2p}^{II}$	$-E_{2p}^{III}$	$-E_{2p}^{IV}$
	0.2313	0.2423	0.2585	0.2754	0.1502	0.1899	0.1849	0.1976

Energías de absorción del centro F (en u.a.) para el CsF.

Tabla 6.6

$\alpha=0.53$	$\Delta E^I$	$\Delta E^{II}$	$\Delta E^{III}$	$\Delta E^{IV}$	$\Delta E^O$	$\Delta E^{II}$	$\Delta E^D$	Exp
	0.0811	0.0524	0.0736	0.0778	0.0720	0.0757	0.0672	0.0695

Diferencia de las energías de absorción del centro F (en u.a.) para el CsF, donde  $\Delta E^X = E_{2p}^X - E_{1s}^X$  (el superíndice x indica el tipo de función usada). Se muestran los cálculos de otros trabajos: de Ong<sup>[24]</sup> ( $\Delta E^O$ ), Harker<sup>[25]</sup> ( $\Delta E^{II}$ ), Dochy<sup>[22]</sup> ( $\Delta E^D$ ) y experimental<sup>[10]</sup> (Exp).

## CONCLUSIONES

La Tabla 6.1 muestra los resultados obtenidos para el estado base (1s) y excitado (2p) del centro  $F_A$  utilizando el modelo de corrección de tamaño de ion propuesto por Bartram et al. con valor para el parámetro  $\alpha=0.53$ . Las energías fueron obtenidas usando las funciones de Gourary y Adrian (tipos I, II y III) y las funciones gaussianas esféricas localmente simétricas (tipo IV). Se hicieron los cálculos para  $\alpha=1$  pero no se encontró convergencia para el valor de  $\bar{V}_p$ .

El orden en que están colocados los resultados coincide con el tamaño de la impureza, es decir, el litio es el de menor tamaño y el de mayor es el rubidio. Entonces es claro que la energía del estado base para los cuatro tipos de funciones disminuye cuando el tamaño de la impureza aumenta. Si colocamos como impureza al cesio, como su tamaño es aún mayor, entonces la energía disminuye aún más, esto confirma que el estado base del cristal sin impureza (nos referimos al centro F en CsF. Ver tabla 6.5) es el de menor energía.

Con respecto al estado excitado se encuentra que la energía disminuye si se compara el sodio con litio y también disminuye al comparar potasio con rubidio. El comportamiento de los resultados sugiere que existe un tamaño (intermedio) de impureza en el cristal a donde converge la energía del estado excitado, lo cual

invita a estudiar más a fondo el problema.

La tabla 6.2 muestra los valores  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  para CsF utilizando los resultados presentados en la tabla 6.1. Hasta donde sabemos no existen valores experimentales para las energías de transición  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$ , de cualquier manera se encuentra que los resultados son cualitativamente y cuantitativamente cercanos (del mismo orden de magnitud) a los valores de las energías de transición  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  para cálculos de KCl en otros trabajos, ver la tabla 6.3. Cabe mencionar que los datos experimentales disponibles sólo son para KCl, de tal forma que no existió manera de comparar estos resultados considerando la distancia interiónica del cristal.

Ruiz-Mejía<sup>(1)</sup> encontró que para halogenuros alcalinos con estructura CsCl el método de Bartram et al. no puede ser aplicado para valores de  $\alpha$  más allá de 0.53, en el caso de las funciones de Gourary y Adrian para el estado excitado. Para cristales de CsF encontramos que para  $\alpha=1$  no hay convergencia para el estado excitado en el centro  $F_A$  con las impurezas utilizadas, tanto para las funciones de Gourary y Adrian como para la funciones gaussianas. Por lo tanto, podemos sugerir que para halogenuros de cesio tampoco se tendrá solución para las energías tomando  $\alpha > 0.53$  con las funciones gaussianas, sin embargo, es un problema abierto que atacaremos en trabajos posteriores.

La tabla 6.4 muestra los valores para el parámetro variacional  $\lambda$  y el potencial  $\bar{V}_p$  para ambos estados con los cuatro tipos de funciones, los cuales representan el valor del parámetro con el cual se encontró el potencial óptimo respectivamente.

La tabla 6.5 muestra los valores de las energías para los estados base y excitado del centro F para el CsF. Así que, con el fin de comparar los resultados obtenidos con los de otros estudios, la tabla 6.6 muestra las diferencias de energías (para centro F en CsF) dadas por Harker ( $\Delta E^H$ ), Dochy ( $\Delta E^D$ ), Ong ( $\Delta E^O$ ) y también los nuestros. Se observa que el resultado más cercano al experimental es el de Dochy. Sin embargo, nuestros cálculos con la función gaussiana no se alejan más allá del 12% ( $\Delta E^{IV}$ ) del valor experimental.

Finalmente, un breve comentario sobre del método utilizado: El modelo de Bartram et al.<sup>(3)</sup> requiere de trabajo sencillo en computadora para realizar cálculos.

## APENDICE 1 PRINCIPIO DE FRANK-CONDON

La excitación electrónica puede producirse de diferentes maneras, por ejemplo:

- a) Los electrones pueden excitarse térmicamente.
- b) Los electrones pueden absorber fonones.
- c) Los electrones pueden absorber energía de partículas incidentes cargadas.

Los procesos de excitación son discutidos en términos de diagramas de niveles de energía.

En los cristales iónicos uno puede distinguir entre la constante dieléctrica de alta frecuencia  $k_0$  y la constante dieléctrica estática  $k$ . La primera es un resultado del desplazamiento electrónico solamente, y la segunda se debe a los desplazamientos electrónicos y los desplazamientos iónicos. Para cristales iónicos  $k$  es mucho mayor que  $k_0$ . Estas cantidades entran en discusión dentro del análisis de los diagramas de niveles de energía como una consecuencia del principio de Frank-Condon, en los estados por el cual, cuando un electrón es excitado ópticamente, el núcleo de los iones puede considerarse que permanece en reposo durante el proceso de excitación. Es decir, el



principio de Franck-Condon indica que, un proceso de excitación óptica tiene lugar con una duración mucho menor comparada con la duración del período asociado con las vibraciones de la red.

APENDICE 2  
CALCULO DE  $\bar{V}_{PI}$  Y  $\bar{T}$

Para el estado base la función gaussina es:

$$\Phi_1(r, \lambda_1) = \left[ \frac{2\lambda_1^2}{\pi} \right]^{3/4} \exp(-\lambda_1^2 r^2) \equiv A_1 \exp(-\lambda_1^2 r^2) \quad (A2.1)$$

el potencial de ion puntual está dado por:

$$\bar{V}_{PI} = \sum_l \langle \Phi_1 | \frac{1}{|r-r_l|} | \Phi_1 \rangle \quad (A2.2)$$

La parte del potencial se puede expresar en términos de los polinomios de Legendre ( $P_n$ ) de la siguiente forma

$$\frac{1}{|r-r_l|} = \sum_n \delta_n P_n \quad (A2.3)$$

donde

$$\delta_n = \begin{cases} \frac{r^n}{r_l^{n+1}} & ; \quad r < r_l \\ \frac{r_l^n}{r^{n+1}} & ; \quad r > r_l \end{cases} \quad (A2.4)$$

y

$$P_0 = 1$$

$$P_1 = \cos\theta$$

$$P_2 = (3\cos^2\theta - 1)/2$$

Así que la parte angular en la integrales se puede representar en términos de estos polinomios.

Entonces la integral se calcula (se omite la sumatoria por comodidad) de la siguiente forma

$$\bar{V}_{PI} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \left\{ \bar{\Phi}_1^* \left[ \frac{1}{|r-r_l|} \right] \bar{\Phi}_1 r^2 \sin\theta \right\} dr d\theta dp \quad (A2.5)$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{r_l} \left\{ \bar{\Phi}_1^* \left[ \frac{1}{r} \right] \bar{\Phi}_1 r^2 \sin\theta \right\} dr d\theta dp$$

$$+ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{r_l}^\infty \left\{ \bar{\Phi}_1^* \left[ \frac{1}{r} \right] \bar{\Phi}_1 r^2 \sin\theta \right\} dr d\theta dp$$

$$\bar{V}_{PI} = 4\pi A_1^2 \left\{ \frac{1}{r} \int_0^{r_l} \exp(-2\lambda_1^2 r^2) r^2 dr + \int_{r_l}^\infty \exp(-2\lambda_1^2 r^2) r dr \right\} \quad (A2.6)$$

Con el cambio de variable

$$t = \sqrt{2\lambda_1} r \quad (A2.7)$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_{PI} = 4\pi A_1^2 \left\{ \frac{1}{r_1} \left( \frac{1}{\sqrt{2\lambda_1}} \right)^3 \int_0^{r_1} \exp(-t^2) t^2 dt \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{\sqrt{2\lambda_1}} \right)^2 \int_{r_1}^{\infty} \exp(-t^2) t dt \right\} \quad (A2.8) \end{aligned}$$

Integrando por partes se obtiene finalmente

$$\bar{V}_{PI} = \left( \frac{\pi}{2} \right)^{3/2} A_1^2 \frac{1}{r_1 \lambda_1^3} \operatorname{erfc}(\sqrt{2\lambda_1} r_1) \quad (A2.9)$$

donde

$$\operatorname{erfc}(z) = \int_0^z \exp(-t^2) dt \quad (A2.10)$$

Para la energía cinética se tiene la expresión

$$\bar{T} = \langle \xi_1 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \xi_1 \rangle \quad (A2.11)$$

El laplaciano en coordenadas esféricas es:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 |\psi_1\rangle = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial}{\partial r} |\psi_1\rangle \right\} \quad (A2.12)$$

nótese que no interviene la parte angular en  $\theta$ , ni en  $\varphi$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 |\psi_1\rangle = (3\lambda_1^2 - 2\lambda_1^4 r^2) |\psi_1\rangle \quad (A2.13)$$

Entonces el valor esperado para la energía cinética se obtiene integrando lo sig.

$$\bar{T} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \left\{ \psi_1^* (3\lambda_1^2 - 2\lambda_1^4 r^2) \psi_1 r^2 \sin\theta \right\} dr d\theta d\varphi \quad (A2.14)$$

$$= 3\lambda_1^2 - 8\pi\lambda_1^4 A_1^2 \int_0^\infty \exp(-2\lambda_1^2 r^2) r^4 dr \quad (A2.15)$$

utilizando el cambio de variable dado en (A.7)

$$\bar{T} = 3\lambda_1^2 - 4\pi\lambda_1^4 A_1^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_1} \right)^5 \left\{ 2 \int_0^\infty \exp(-t^2) t^4 dt \right\} \quad (A2.16)$$

como  $\Gamma(z) = 2 \int_0^\infty \exp(-t^2) t^{2z-1} dt$  (A2.17)

$$\bar{T} = 3\lambda_1^2 - 4\pi\lambda_1^4 A_1^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_1} \right)^5 \Gamma(5/2) \quad (A2.18)$$

$$\bar{T} = \frac{3}{2} \lambda_1^2 \quad (A2.19)$$

Así que la expresión para las energías está dada por:

$$\left\{ \bar{T} + \bar{V}_{PI} \right\}_1 = \frac{3}{2} \lambda_1 + \sum_l \left( \frac{\pi}{2} \right)^{3/2} \lambda_1^2 \frac{1}{r_l \lambda_1^3} \operatorname{erfc}(\sqrt{2} \lambda_1 r_l) \quad (A2.20)$$

Para el estado excitado la función gaussiana es:

$$\Phi_2(r, \lambda_2) = \left( \frac{2^7 \lambda_2^{10}}{\pi^3} \right)^{1/4} r \cos \theta \exp(-\lambda_2^2 r^2) \equiv A_2 r \cos \theta \exp(-\lambda_2^2 r^2) \quad (A2.21)$$

Entonces la energía potencial será

$$\bar{V}_{PI} = \sum_l \langle \Phi_2 | \frac{1}{|r-r_l|} | \Phi_2 \rangle \quad (A2.22)$$

omitiendo otra vez la sumatoria

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \left\{ \Phi_2^* \left[ \frac{1}{|r-r_l|} \right] \Phi_2 r^4 \cos^2 \theta \sin \theta \right\} dr d\theta dp \quad (A2.23)$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{r_l} \left\{ \Phi_2^* \left[ \frac{1}{r_l} \right] \Phi_2 r^4 \cos^2 \theta \sin \theta \right\} dr d\theta dp$$

$$+ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{r_i}^\infty \left\{ \frac{3}{2} \left[ \frac{1}{r} \right] \frac{1}{2} r^4 \cos^2 \theta \sin \theta \right\} dr d\theta dp \quad (A2.24)$$

$$= 2\pi A_2^2 \left\{ \frac{1}{r_i} \int_0^\pi \int_{r_i}^\infty \left[ \exp(-2\lambda_2^2 r^2) r^4 \cos^2 \theta \sin \theta \right] dr d\theta dp \right. \\ \left. + \int_0^\pi \int_{r_i}^\infty \left[ \exp(-2\lambda_2^2 r^2) r^3 \cos^2 \theta \sin \theta \right] dr d\theta dp \right\} \quad (A2.25)$$

$$= \frac{2}{3}\pi A_2^2 \left\{ \frac{1}{r_i} \int_0^\pi \int_{r_i}^\infty \exp(-2\lambda_2^2 r^2) r^4 dr + \int_{r_i}^\infty \exp(-2\lambda_2^2 r^2) r^3 dr \right\} \quad (A2.26)$$

con el cambio de variable dado en (A.7)

$$V_{PI} = \frac{2}{3}\pi A_2^2 \left\{ \frac{1}{r_i} \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_2} \right)^3 \int_0^{r_i} \exp(-t^2) t^4 dt \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_2} \right)^4 \int_{r_i}^\infty \exp(-t^2) t^3 dt \right\} \quad (A2.27)$$

Integrando por partes y por (A.10)

$$V_{PI} = \frac{\pi}{3} \frac{A_2^2}{(\sqrt{2}\lambda_2)^2} \exp(-2\lambda_2^2 r_i^2) + \frac{\pi A_2^3}{r_i (\sqrt{2}\lambda_2)^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{2}\lambda_2 r_i) \quad (A2.28)$$

Y la energía cinética

$$\bar{T} = \langle \psi_2 | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_2 \rangle \quad (A2.29)$$

El laplaciano toma ahora en cuenta la parte en  $\theta$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_2 \rangle = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial}{\partial r} | \psi_2 \rangle \right\} - \frac{1}{2} \frac{1}{r^2 \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} | \psi_2 \rangle \right\}$$

$$= \left[ \frac{\partial^2}{r^2} + 5\lambda_2^2 + 2\lambda_2^4 r^2 \right] | \psi_2 \rangle \quad (A2.30)$$

$$\bar{T} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \left\{ \psi_2^* \left[ \frac{\partial^2}{r^2} + 5\lambda_2^2 + 2\lambda_2^4 r^2 \right] \psi_2 r^2 \text{sen}\theta \right\} dr d\theta d\phi \quad (A2.31)$$

$$= 5\lambda_2^2 + \frac{4}{3} \pi A_2^2 \left\{ 2 \int_0^\infty \exp(-2\lambda_2^2 r^2) r^2 dr \right.$$

$$\left. + 2\lambda_2^4 \int_0^\infty \exp(-2\lambda_2^2 r^2) r^4 dr \right\} \quad (A2.32)$$

utilizando el cambio de variable (A.7)

$$\bar{T} = 5\lambda_2^2 + \frac{4}{3} \pi A_2^2 \left\{ \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_2} \right)^3 2 \int_0^\infty \exp(-t^2) t^2 dt \right.$$



$$+ 2\lambda_2^4 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_2} \right\}^7 2 \int_0^\infty \exp(-t^2) t^6 dt \} \quad (A2.33)$$

por (A.17)

$$\bar{T} = 3\lambda_2^2 + \frac{4}{3} \pi A_2^2 \left\{ \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_2} \right)^3 \Gamma(3/2) + 2\lambda_2^4 \left( \frac{1}{\sqrt{2}\lambda_2} \right)^7 \Gamma(7/2) \right\} \quad (A2.34)$$

finalmente

$$\bar{T} = \frac{5}{2} \lambda_2^2 \quad (A2.35)$$

Así que

$$\left\{ \bar{T} + \bar{V}_{PI} \right\}_2 = \frac{5}{2} \lambda_2^2 + \sum_i \left\{ \frac{\pi}{3} \frac{\lambda_2^2}{(\sqrt{2}\lambda_2)^2} \exp(-2\lambda_2^2 r_i^2) \right. \\ \left. + \frac{\pi A_2^2}{r_i (\sqrt{2}\lambda_2)^5} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{2}\lambda_2 r_i) \right\} \quad (A2.36)$$

APENDICE 3  
 CALCULO DE  $F_{A1}$  Y  $F_{A2}$

Las expresiones para el cálculo de las energías de transición  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  fueron tomadas del artículo de Ong y Vall<sup>(2d)</sup>.

$$F_{A2} = E_{1s}(CF) - E_{1s}(CF_A) \quad (A3.1)$$

$$F_{A1} = E_{1s}(CF) - E_{1s}(CF_A) - \{E_{2p}(CF) - E_{2p}(CF_A)\} \quad (A3.2)$$

considerando a la separación (split) entre  $F_{A1}$  y  $F_{A2}$  como

$$\text{split} = E_{2p}(CF) - E_{2p}(CF_A) \quad (A3.3)$$

APENDICE 4  
VALORES DE LAS CONSTANTES

Ion	$A_{\gamma}$	$B_{\gamma}$
Li	23.26	12.71
Na	28.02	18.87
K	50.74	59.90
Rb	59.17	84.54
Cs	88.00	139.05
F	-23.97	48.88

Coefficientes del pseudopotencial<sup>(3)</sup> para un número de iones con configuración de capa cerrada. Las unidades de  $A_{\gamma}$  son u.a.  $\times \alpha_0^2$  y las unidades de  $B_{\gamma}$  son  $\alpha_0^3$ , donde  $\alpha_0$  es el radio de Bohr.

$$\alpha_0 = 5.29177 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$\alpha_M = 1.747558 ; \text{ constante de Madelung para la estructura NaCl}$$

$$\alpha = 3 \text{ \AA} ; \text{ distancia interiónica para el CsF}$$

## REFERENCIAS

- [1] C. Ruiz-Mejía, *phys. stat. sol. (b)* 147, 593 (1988).
- [2] B.S. Gourary and F.J. Adrian, *Phys. Rev.* 105, 1180 (1957).
- [3] R.H. Bartram, A.M. Stoneham and P. Gash, *Phys. Rev.* 176, 1014 (1968).
- [4] J.K. Kübler and R.J. Friauf, *Phys. Rev.* 140, A1742 (1965).
- [5] J.A. Krumhansl and N. Schwartz, *Phys. Rev.* 89, 1154 (1953).
- [6] B.S. Gourary and A.E. Fein, *J. Appl. Phys. Suppl.* 33, 331 (1962).
- [7] M.H. Cohen and V. Heine, *Phys. Rev.* 122, 1821 (1961).
- [8] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 118, 287 (1959).
- [9] Seitz F. and Turnbull D., *Solid State Physics*, Academic Press, New York 1960, Vol. X, p. 205.
- [10] W.B. Fowler, *Physics of Colour Centers*, Academic Press, New York 1968, Cap. 2.
- [11] H. Härtel and F. Lüty, *Z. Physik*, 177, 369 (1963).
- [12] F. Lüty, *Z. Physik*, 185, 17 (1961).
- [13] K. Kojima, N. Nishimaki and T. Kojima, *J. Phys. Soc Japan* 16, 2033 (1961).
- [14] St. Petroff, *Z. Phys.* 127, 443 (1950).
- [15] W. Weber and B.G. Dick, *phys. stat. sol.* 36, 723 (1969).
- [16] R.C. Alig, *Phys. Rev.* 82, 2108 (1970).
- [17] R.J. Brown and J.M. Vail, *phys. stat. sol.* 40, 737 (1970).

#### REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

- [18] C.K. Ong and J.M. Vail, Phys. Rev. B10, 7104 (1978).
- [19] J.M. Vail and A.H. Harker, Phys. Rev. B20, 2506 (1979).
- [20] S. Radhakrishna, N.M. Nigam and V.S. Sivansankar, Phys. Rev. B15, 1187 (1977).
- [21] V.S. Sivansankar, C. Sankar and P.W. Whippoy, phys. stat. sol. (b) 100, 261 (1980).
- [22] F. Dochy, phys. stat. sol. (b) 93, 328 (1979).
- [23] C.K. Ong and J. Adetunji, phys. stat. sol. (b) 116, K19 (1983).
- [24] C.K. Ong, J. Phys. C. Solid State Phys. 15, 427 (1982).
- [25] A.H. Harker, J. Phys. C9, 2273 (1976).
- [26] C.K. Ong and J.M. Vail, Phys. Rev. B8, 1626 (1973).

#### BIBLIOGRAFIA

Dekker, A. J., Solid State Physics, Macmillan, India (1981).

Reitz, J. R., Milford, F. J., Christy, R. W., Fundamentos de la Teoria Electromagnética, F.E.I., México (1984).

W.B. Fowler, Physics of Colour Centers, Academic Press, New York 1968.

Seitz F. and Turnbull D., Solid State Physics, Academic Press, New York 1960, Vol. X.