

00382



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

21
2ej-

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EL CENTRO F, LA BANDA K Y
EL CENTRO F_A EN FLUORITA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS
(FISICA)

P R E S E N T A:

DANIEL CARDENAS GARCIA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CARLOS RUIZ MEJIA

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



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.

**DEDICO ESTE TRABAJO
A MI PADRE: ING. DANIEL CÁRDENAS CHIMAL
A MI MADRE: SRA. MAURA GARCÍA DE CÁRDENAS
A MIS HERMANAS: TERE, MAURA , MARTHA Y LILÍ
A MI HERMANO SERGIO RAMÓN
A MIS AMIGAS Y AMIGOS**

Y ESPECIALMENTE, A GABY

**UN SINCERO RECONOCIMIENTO PARA MI
PROFESOR Y AMIGO
DR. CARLOS RUIZ MEJÍA**

INDICE

INDICE

INTRODUCCION	2
LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER	9
LA APROXIMACION DE HARTREE	18
EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR	24
CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION	38
CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH	46
EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA	60
RESULTADOS PARA EL CENTRO F	75
LA BANDA K EN FLUORITA	81
EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA	86
CONCLUSIONES	93
APENDICE	98
REFERENCIAS	102

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Entre los materiales más estudiados se encuentran los cristales iónicos. Estos están formados por iones positivos o cationes, y iones negativos o aniones. En estos cristales, la mayor parte de la energía de la red se debe a la interacción Coulombiana.

Dentro de los cristales iónicos, los más estudiados son los halogenuros alcalinos. La mayoría de estos tiene la estructura del NaCl. Se tienen menos cálculos teóricos de la fluorita (y cristales con esa estructura).

La fluorita, CaF_2 , es un cristal incoloro y transparente. Debido a sus propiedades ópticas se emplea en la construcción de objetivos para microscopios y otros instrumentos ópticos de precisión. Es el compuesto del flúor más abundante en la naturaleza. Tiene una dureza de 4 y un punto de fusión de 1350 °C.

Como se ha mencionado, la fluorita es incolora, sin embargo, se puede colorear debido a la presencia de centros de color en su red cristalina. Un centro de color es un defecto de la red que absorbe parte de la luz visible, por lo que el cristal toma el color correspondiente [1].

El centro de color más simple es el centro F (en alemán, Farbzentrum; Farbe = color). El centro F ha sido identificado como un electrón ligado a una vacancia de anión [2,3]. Es decir, uno de los aniones del cristal no se encuentra en su posición, dando lugar a una vacancia, y un electrón es atrapado por dicha vacancia. Se puede considerar al electrón como atrapado por un pozo de potencial producido por la ausencia del anión.

INTRODUCCION

El electrón atrapado en el sólido cristalino puede ocupar una serie de niveles de energía, y el electrón pasará de un nivel a otro al emitir o absorber energía. El sólido cristalino contiene una gran cantidad de partículas interactuantes, y como consecuencia, el problema de calcular las funciones de onda y los niveles de energía del sistema es extremadamente complicado. Entonces se hace necesario utilizar una serie de aproximaciones que simplifican dicho problema. En primer lugar se supone que los núcleos en el cristal están en reposo. En un cristal real éste no es el caso, sin embargo la influencia del movimiento nuclear en el comportamiento de los electrones se puede tratar como una perturbación del caso en el que están en reposo. Aún con la suposición anterior, se tiene un problema de muchos electrones que se puede resolver haciendo más aproximaciones. En el caso de los sólidos, la aproximación más utilizada es la de un electrón. En esta aproximación la función de onda del sistema está dada por una combinación de funciones de onda en las que cada una sólo tiene las coordenadas de un electrón.

Una formulación rigurosa del problema de los centros de color requiere que todos los electrones se traten de una manera equivalente. Sin embargo, el problema se simplifica si se reconoce que los electrones que pertenecen a las capas cerradas de los iones están más fuertemente ligados que los asociados con el centro de color. Esto permite suponer que los electrones de capa cerrada de los iones simplemente contribuyen al potencial que sienten los electrones en exceso y no es necesario considerarlos

INTRODUCCION

individualmente. Un modelo que se basa en esta suposición es el método de ion puntual de Gourary y Adrian [4]. En éste los iones se reemplazan por iones puntuales y se utiliza el potencial resultante junto con funciones variacionales de prueba. Dicha aproximación desprecia los efectos del tamaño de los iones. Bartram, Stoneham y Gash [5] propusieron una técnica muy simple con la que expresan los efectos del tamaño de los iones por medio de los coeficientes de funciones delta localizadas en los sitios de los iones. Con esto se desprecia la variación de la función de onda de prueba en el volumen que ocupan los iones. En esta aproximación, el efecto de corrección de tamaño de ion es remover el potencial de ion puntual del interior de los iones y reemplazarlo por un potencial promedio. Utilizando estos métodos es posible efectuar cálculos para centros de color más complicados como son el F_A , Z , F_d , etc., así como estados más allá del primer estado excitado.

Como ejemplo de transiciones a dichos estados excitados se tiene una transición débil en la parte de mayor energía en la banda F y que se conoce como la banda K . Actualmente se considera que la banda K se origina por la transición $1s$ a $3p$ [6]. Recientemente Ruiz-Mejía [7] estudió la banda K en seis halogenuros alcalinos. Ese fue el primer cálculo de la banda K usando los modelos de ion puntual y la corrección de tamaño de ion. En ese trabajo se demostró que la aplicación de los modelos mencionados daba resultados teóricos acordes con los experimentales.

También se han realizado cálculos para las energías de centros F_A

INTRODUCCION

en halogenuros alcalinos [8,9] utilizando ambos métodos.

En un cristal de CaF_2 contaminado con Mg^{++} (de menor tamaño que los iones de calcio constituyentes), se forman los centros F_A . El centro F_A consiste en un centro F con uno de los primeros vecinos (ion de calcio) reemplazado por un ion diferente. La presencia de dos bandas de absorción identifica al centro F_A .

El propósito de este trabajo es efectuar el cálculo de las energías de absorción del centro F, la banda K y el centro F_A en cristales con la estructura de la fluorita. Para este cálculo se utilizan los métodos de Gourary y Adrian [4], y de Bartram et al. [5], así como las correcciones debidas a la polarización y la distorsión de la red cristalina. Si bien existen métodos más precisos y elaborados para tratar el proceso de absorción del centro F, como el de Öpik y Wood [10], en general son demasiado complicados, por lo que sólo han sido aplicados a los halogenuros alcalinos más simples. Los métodos de Gourary y Adrian [4], y de Bartram et al. [5] son más fáciles de aplicar y se pueden generalizar a centros más complicados.

Para efectuar los cálculos, se desarrollaron los programas en lenguaje C (Microsoft® C 6.0). Los programas se ejecutaron en una PC-AT COMPAQ ProLinea 3/25zs con coprocesador matemático.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el **CAPITULO 1** se describe la aproximación de Born y Oppenheimer que permite separar la parte electrónica de la energía del cristal de la parte asociada con el movimiento nuclear.

INTRODUCCION

Una vez que se tiene la ecuación de la parte electrónica, es necesario simplificarla. Así, en el **CAPITULO 2** se describe la aproximación de Hartree para reducir el problema de muchos electrones al de un solo electrón.

En el **CAPITULO 3** se describe el modelo de Gourary y Adrian para el cálculo de la energía de absorción del centro F. Se muestran cuatro tipos de funciones de onda de prueba para calcular las energías de los estado base y excitado entre los que ocurre la transición óptica.

La presencia del centro de color polariza al cristal. En el **CAPITULO 4** se encuentra la corrección a la energía de absorción debida a la energía de polarización.

En el cálculo de la energía de los niveles es necesario tomar en cuenta que los iones no son puntuales. En el **CAPITULO 5** se describe la corrección de tamaño de ion de Bartram, Stoneham y Gash al modelo de Gourary y Adrian.

Al retirar un ion negativo del cristal, se produce una vacancia que lo deforma. En el **CAPITULO 6** se encuentran los cambios en la energía debidos a los efectos de distorsión en la red cristalina.

En el **CAPITULO 7** aparecen los resultados de los cálculos teóricos

INTRODUCCION

para el centro F de acuerdo con las diferentes aproximaciones empleadas.

La transición del electrón del centro F desde el estado base hasta el segundo estado excitado produce una banda de absorción característica. En el CAPITULO 8 se describe la banda K en fluorita utilizando la función de prueba electrónica de tipo I.

En cristales con un exceso de impurezas alcalino-terreas se forman los centros F_A . En el CAPITULO 9 se describe el centro F_A , impureza Mg en fluorita. En este caso, se utilizan los cuatro tipos de funciones de prueba y se señala como se modifican éstas por la presencia de la impureza.

En el CAPITULO 10 se encuentran las conclusiones de este trabajo, así como un esquema comparativo de los niveles de energía de los centros F y F_A .

Finalmente, en el APENDICE se representa la estructura cristalina de la fluorita y se dan las coordenadas de los iones que la componen.

CAPITULO 1
*LA APROXIMACION DE BORN Y
OPPENHEIMER*

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

Como se sabe la masa de un electrón es $m_e = 9.10956 \times 10^{-31}$ kg en tanto que una unidad de masa atómica representa 1.66053×10^{-27} kg [12]. Un ion de Litio, por ejemplo, tiene siete unidades de masa atómica, lo que equivale a que éste tenga una masa más de diez mil veces mayor que la masa del electrón ($M_{Li} = 12760 m_e$).

El hecho de que la masa nuclear sea mucho mayor que la masa electrónica es la base que permite las aproximaciones teóricas de cálculo de los niveles de energía de los sólidos. Los núcleos tienen una mayor inercia que los electrones y esto implica que es más difícil moverlos y que la energía asociada con su movimiento es mucho menor que la asociada con el movimiento de los electrones alrededor de los núcleos. Como el periodo del movimiento es del orden de la constante de Planck, h , entre la energía, los periodos nucleares son correspondientemente mayores que los electrónicos. Entonces, resulta una buena aproximación considerar que los núcleos están fijos para realizar el cálculo del movimiento electrónico. Además, de acuerdo con la aproximación adiabática, el movimiento nuclear se puede calcular bajo la suposición de que los electrones tienen un movimiento promedio para cada arreglo de los núcleos.

En un cristal, el movimiento nuclear consiste de vibraciones de los núcleos alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red. Así, el cristal tiene niveles de energía electrónicos y vibracionales. Para estimar el orden de magnitud de estas energías, considérese un cristal con constante de la red igual a

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

a. Entonces, la energía E_e asociada con el movimiento de un electrón de valencia es del orden de h^2/ma^2 de acuerdo con el principio de Heisenberg, donde m es la masa electrónica. Para valores de a de algunos bohrs, esto corresponde a frecuencias de transición en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético. En particular, esto concuerda con el caso de la fluorita.

Para estimar la energía vibracional, se toma en cuenta que los modos normales de vibración de los núcleos alrededor de sus posiciones de equilibrio están dados por los de un oscilador armónico asociado de masa M y constante K . M es del orden de una masa nuclear típica. K se puede estimar observando que el desplazamiento a lo largo de un modo normal una distancia a debe producir un cambio en la energía del orden de la energía electrónica E_e debido a que tan gran desplazamiento producirá una distorsión sustancial de la función de onda electrónica, entonces, se puede suponer

$$K \approx E_e/a^2 \quad (1.1)$$

Así, la energía asociada con un modo bajo de vibración es

$$E_v \approx h (K/M)^{1/2} \approx (m/M)^{1/2} E_e \quad (1.2)$$

Recordando el caso del Litio, por ejemplo, es fácil ver que E_v es unas cien veces menor que E_e y corresponde a transiciones en el

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

infrarrojo cercano. Se puede observar que los niveles de energía electrónicos y vibracionales se pueden obtener como una aproximación basada en una expansión en serie de potencias de m/M . Este es el caso de acuerdo con Born y Oppenheimer [13]. Ellos utilizaron como parámetro de expansión el desplazamiento vibracional (del orden de a). Un oscilador de energía E_v y constante K cumple

$$E_v = K x^2 \quad (1.3)$$

y tiene un desplazamiento x del orden de

$$x \approx (E_v/K)^{1/2} \approx a (E_v/E_e)^{1/2} \approx a (m/M)^{1/4} \quad (1.4)$$

Entonces, el parámetro de expansión es $(m/M)^{1/4}$. En términos de éste, la energía electrónica es de orden cero, la contribución de primer orden a la energía se anula y la energía vibracional es de segundo orden.

En general, para efectuar los cálculos teóricos, se considera un cristal iónico en el que se desprecian los efectos de superficie y se supone que la concentración de imperfecciones en el cristal es tan pequeña que la interacción entre éstas es despreciable.

Entonces, en este sistema se pueden tratar los defectos de una manera individual en el cristal, y cualquiera de ellos presentará exactamente las mismas características.

Se puede modelar el cristal como un sistema de electrones y

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

núcleos que interactúan entre ellos. Siguiendo este modelo, el operador Hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eN} + \hat{U}_{NN} \quad (1.5)$$

donde \hat{T}_e y \hat{T}_N representan los operadores de energía cinética de los electrones y núcleos respectivamente; \hat{U}_{ee} , \hat{U}_{eN} y \hat{U}_{NN} representan los operadores de las interacciones electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo respectivamente.

La ecuación de Schrödinger para el sistema será (en unidades atómicas o Hartree):

$$\hat{H} \phi = \left(-\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_j \Delta_j + \hat{U}(\bar{x}, \bar{R}) \right) \phi = \epsilon \phi \quad (1.6)$$

Donde $\phi = \phi(\bar{x}, \bar{R})$ es la función de onda del sistema, \bar{x} es el conjunto de coordenadas, incluido el espín, de los electrones del sistema, y \bar{R} es el conjunto de coordenadas espaciales de los núcleos. La suma \sum_j es sobre todos los electrones, la suma \sum_i es sobre todos los núcleos y M_i es la masa del i-ésimo núcleo. La energía potencial del sistema es

$$\hat{U}(\bar{x}, \bar{R}) = \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eN} + \hat{U}_{NN} \quad (1.7)$$

Y finalmente, ϵ es la energía del estado en consideración.

De acuerdo con el principio de Franck-Condon, un proceso de excitación óptica electrónica tiene una duración mucho menor que

la del periodo asociado con las vibraciones de la red. Así, en el modelo de la red estática, que es la base de la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer, se considera que los electrones responden instantáneamente a las vibraciones de la red, mientras que la red responde solamente a las posiciones promedio de los electrones.

Siguiendo con la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda del cristal completo se factoriza en una función de onda nuclear para un estado electrónico dado y una función de onda electrónica en la que aparecen las coordenadas nucleares únicamente como parámetros. Una vez realizado lo anterior, la atención se centra en la función de onda electrónica, y se hace la suposición de que las coordenadas nucleares se mantienen en un valor correspondiente a su valor promedio en un estado base electrónico dado.

Para hacer un tratamiento perturbativo del problema, se consideran fijos a los núcleos en la posición promedio (esto significa que todas las \bar{R} 's son constantes) y el Hamiltoniano que describe el movimiento de los electrones se obtiene anulando T_n (los núcleos están en reposo), por lo que la ecuación estacionaria de Schrödinger se reduce a

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_j \Delta_j + \hat{U}(\bar{x}, \bar{R}) \right) \Psi_n(\bar{x}|\bar{R}) = E_n(\bar{R}) \Psi_n(\bar{x}|\bar{R}) \quad (1.8)$$

Donde $\Psi_n(\bar{x}|\bar{R})$ es la función de onda electrónica que tiene las

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

coordenadas \bar{R} de los núcleos únicamente como parámetros. De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, se utilizan las soluciones de la ecuación (1.8) para desarrollar las soluciones de la ecuación (1.6):

$$\Phi(\bar{x}, \bar{R}) = \sum_n \Psi_n(\bar{x}|\bar{R}) \chi_n(\bar{R}) \quad (1.9)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (1.6) y simplificando con la ayuda de la ecuación (1.8) se obtiene

$$\sum_n [T_N \Psi_n \chi_n + E_n \Psi_n \chi_n] = \epsilon \sum_n \Psi_n \chi_n \quad (1.10)$$

Al desarrollarse se puede ver que

$$T_N \Psi_n \chi_n = \Psi_n T_N \chi_n + \chi_n T_N \Psi_n - \sum_i \frac{1}{M_i} (\nabla_i \Psi_n) \cdot (\nabla_i \chi_n) \quad (1.11)$$

Se continúa con la aproximación de Born-Oppenheimer y se propone que en la región cercana a las posiciones de equilibrio de los núcleos, las funciones electrónicas varían lentamente con \bar{R} por lo que los dos últimos términos del lado derecho de la ecuación (1.11) son despreciables comparados con los demás. Con esta aproximación, la ecuación (1.10) se reduce a

$$\sum_n \Psi_n [T_N \chi_n + E_n \chi_n] = \epsilon \sum_n \Psi_n \chi_n \quad (1.12)$$

Multiplicando la expresión anterior por Ψ_n e integrando sobre

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

todas las variables electrónicas, queda finalmente la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta_i + E_n(\bar{R}) \right) \chi_n(\bar{R}) = \epsilon \chi_n(\bar{R}) \quad (1.13)$$

Esta ecuación muestra que la energía electrónica $E_n(\bar{R})$ del estado en consideración es el potencial que determina el movimiento nuclear.

Una vez que se conoce el potencial adiabático $E_n(\bar{R})$ para cada estado electrónico, es posible determinar la configuración de equilibrio de los núcleos para cada estado. Dicho potencial es función de las coordenadas nucleares, $E_n(\bar{R}) = E_n(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots)$. Se dice que el sistema está en equilibrio cuando se anulan las fuerzas que actúan sobre el mismo:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \bar{R}_i} \right)_0 = 0 \quad (1.14)$$

Donde el subíndice 0 indica que se evalúa \bar{R}_i en \bar{R}_{0i} que es la posición de equilibrio estable del i-ésimo núcleo. Una posición de equilibrio es estable si un ligero desplazamiento del sistema sólo produce un pequeño movimiento alrededor de dicha posición.

Como las desviaciones de la posición de equilibrio son pequeñas, se puede desarrollar $E_n(\bar{R})$ en serie de Taylor alrededor de \bar{R}_0 conservando únicamente hasta los términos de segundo orden. Se define $\bar{\eta}_i$ como la desviación del i-ésimo ion del punto de

LA APROXIMACION DE BORN Y OPPENHEIMER

equilibrio, es decir, $\bar{R}_i = \bar{R}_{0i} + \bar{\eta}_i$, y se toman éstas desviaciones como las nuevas coordenadas. Se desarrolla $E_n(\bar{R})$ alrededor de \bar{R}_0 , entonces

$$E_n(\bar{R}) = E_n(\bar{R}_0) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial \bar{R}_i} \right)_0 \eta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \bar{R}_i \partial \bar{R}_j} \right)_0 \eta_i \eta_j + \dots \quad (1.15)$$

Los términos lineales en $\bar{\eta}_i$ se anulan automáticamente como consecuencia de la condición de equilibrio. El primer término de la serie es la energía potencial de la posición de equilibrio, y si se hace coincidir con ella el cero de la energía potencial, también se anulará. Quedan entonces, como primera aproximación, los términos cuadráticos:

$$E_n(\bar{R}) \approx \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \bar{R}_i \partial \bar{R}_j} \right)_0 \eta_i \eta_j \quad (1.16)$$

Como se puede observar, si se supone que las vibraciones de los iones son pequeñas, se puede adoptar la aproximación armónica en la ecuación (1.13) y determinar $\chi_n(\bar{R})$ como producto de funciones de onda de osciladores armónicos. Entonces, se obtienen las funciones de onda $\Phi(\bar{x}, \bar{R})$ del sistema y a partir de éstas se pueden calcular las cantidades de interés.

En este trabajo sólo se considerará la solución de la ecuación electrónica (1.8) puesto que varias de las propiedades mecánicas y termodinámicas, y la mayoría de las propiedades ópticas del cristal están determinadas por ésta.

CAPITULO 2
LA APROXIMACION DE HARTREE

LA APROXIMACION DE HARTREE

Una vez que se ha desacoplado el movimiento de los electrones del movimiento de la red, es necesario reducir el problema de muchos electrones al de un electrón. Una aproximación muy útil es la aproximación de Hartree [14]. En ésta se considera explícitamente el potencial electrón-ion.

Considérese un sistema con n electrones. De acuerdo con el método autoconsistente de Hartree, el movimiento de cada electrón en el campo de los $n - 1$ electrones restantes está modelado por la ecuación de Schrödinger para una partícula. Por lo que se debe separar la ecuación de n partículas en un sistema de n ecuaciones de una sola partícula.

La ecuación de Schrödinger para n partículas es:

$$\hat{H} \Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) = E \Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) \quad (2.1)$$

Se hacen las suposiciones de que Ψ es separable como producto de funciones de una sola partícula en la forma simple

$$\Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) = \psi_1(\bar{r}_1) \dots \psi_n(\bar{r}_n) \quad (2.2)$$

y de que el operador Hamiltoniano se puede escribir

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \dots + \hat{H}_n \quad (2.3)$$

LA APROXIMACION DE HARTREE

con las correspondientes contribuciones a la energía

$$E = E_1 + \dots + E_n \quad (2.4)$$

Entonces, se tienen las n ecuaciones para una partícula

$$\hat{H}_j \psi_j(\bar{r}_j) = E_j \psi_j(\bar{r}_j) \quad (2.5)$$

donde

$$\hat{H}_j = -\frac{1}{2} \Delta_j + \hat{U}_j(\psi_1 \dots \psi_n) \quad (2.6)$$

\hat{U}_j es el operador que incluye la interacción del j -ésimo electrón con el resto de las partículas del sistema. Se deben considerar algunas ideas físicas que permitan expresar \hat{U}_j de la ecuación (2.5) de una manera simple y lo más apegada a la realidad. Para representar la periodicidad de la red, \hat{U}_j deberá incluir la carga positiva de los núcleos de los iones,

$$\frac{Z_i^+}{|\bar{R}_i - \bar{r}|}$$

donde \bar{R}_i y Z_i^+ son las coordenadas y carga positiva del i -ésimo ion.

Además deberá mostrar el hecho de que cada electrón interactúa con los campos eléctricos de los demás electrones. Para esto

LA APROXIMACION DE HARTREE

considérense los $n-1$ electrones restantes como una distribución uniforme de carga negativa con densidad de carga ρ dada por:

$$\rho(\bar{r}) = - \sum_j |\psi_j(\bar{r})|^2 \quad (2.7)$$

Entonces la ecuación (2.5) queda expresada como

$$\begin{aligned} - \frac{1}{2} \Delta_j \psi_j(\bar{r}_j) - \sum_i \frac{Z_i^+}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} \psi_j(\bar{r}_j) \\ - \sum_{b \neq j} \psi_j(\bar{r}_j) \int \frac{|\psi_b(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d^3r' = E_j \psi_j(\bar{r}_j) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Resulta claro que la ecuación (2.8) expresa un conjunto de ecuaciones ya que hay una por cada nivel electrónico ocupado. A este conjunto de ecuaciones se le conoce como ecuaciones de Hartree en la representación de un electrón. La solución de este sistema de ecuaciones se lleva a cabo mediante un método autoconsistente. En este método se proponen inicialmente unas funciones de onda de prueba $\psi_j(\bar{r})$ y a partir de éstas se obtienen los potenciales. Se resuelve la ecuación y se obtiene un nuevo grupo de funciones $\psi_j(\bar{r})$. A continuación se obtienen nuevos valores de los potenciales a partir de las funciones de onda $\psi_j(\bar{r})$ obtenidas y se resuelve de nueva cuenta la ecuación de Schrödinger. El procedimiento se repite hasta que se obtiene un valor constante del potencial.

LA APROXIMACION DE HARTREE

Las ecuaciones de Hartree representan físicamente el movimiento de cada electrón en un campo local obtenido al promediar las posiciones de los demás electrones a través de la distribución de carga $-\psi_j(\bar{r})^2$ determinadas por sus propias funciones de onda. Las funciones $\psi_j(\bar{r})$ se conocen como "orbitales", definición debida a Mulliken [15], y son los análogos mecánico-cuánticos de las órbitas clásicas. La descripción completa de un estado electrónico incluye también la cuantización del espín. Este puede verse como un grado de libertad interno adicional que tiene dos estados posibles. A menos que se incluyan interacciones magnéticas explícitamente en el Hamiltoniano, las variables espaciales y de espín de cada electrón son rigurosamente separables. Así que no se tomarán en cuenta las variables de espín.

Por último, en las ecuaciones de Hartree, hay que tomar en cuenta el hecho físico de que el sistema consta de n partículas idénticas y por lo tanto se debe manifestar la simetría de los estados del sistema. Con esta consideración se llegaría a la aproximación de Hartree-Fock (que no se tratará).

Finalmente, la función de onda total queda:

$$\Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) = \psi_1(\bar{r}_1) \dots \psi_n(\bar{r}_n) \quad (2.9)$$

El segundo paso que se da para obtener la aproximación de Hartree consiste en minimizar, a través de un principio variacional, la energía

LA APROXIMACION DE HARTREE

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\bar{r} / \int \Psi^* \Psi d\bar{r} \quad (2.10)$$

evaluada en un estado dado. Con la condición, $\int \psi_i^* \psi_j d\bar{r} = \delta_{ij}$, se obtiene

$$E = \sum_{j=1}^n \epsilon_j + \sum_{b>j}^n \sum_{j=1}^n \delta_{jb} \quad (2.11)$$

donde

$$\epsilon_j = \int \psi_j^*(\bar{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta_j - \sum_i \frac{z_i^*}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} \right) \psi_j(\bar{r}) d\bar{r} \quad (2.12)$$

$$\delta_{jb} = \int \psi_j^*(\bar{r}) \left(\int \frac{\psi_b^*(\bar{r}') \psi_b(\bar{r}')}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d\bar{r}' \right) \psi_j(\bar{r}) d\bar{r} \quad (2.13)$$

Dexter [16] analizó ampliamente la factibilidad en la aplicación de esta aproximación al estudio de defectos, particularmente centros de color.

CAPITULO 3
EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN
PARA LOS CENTROS DE COLOR

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

En 1957, Gourary y Adrian [4] presentaron tres diferentes tipos de funciones de onda de prueba para el electrón del centro F, así como una forma de efectuar el cálculo de la energía de dicho centro de color basada en la aproximación de Hartree. En éste modelo de Gourary y Adrian se considera a los iones que forman el cristal como si fuesen cargas puntuales, de tal forma que se construye una ecuación de Hartree para el orbital del centro F sin tomar en cuenta los efectos del tamaño de los iones, ni los efectos de intercambio y traslape. Además, otra consideración importante dentro de este método es la suposición de que los iones se encuentran en las mismas posiciones que ocuparían en una red perfecta a $T = 0$. Por otra parte, entre más confinada se encuentre la distribución de carga del electrón del centro de color dentro de la vacancia [3], más se justificará, hasta cierto punto, el ignorar los efectos de tamaño de ion y de interacción entre el electrón atrapado por la vacancia y los electrones de capa cerrada si se toma en cuenta que el potencial será esencialmente correcto dentro de la vacancia. Sin embargo, es improbable que la concentración de la carga del electrón dentro de la vacancia sea lo suficientemente completa como para que los efectos de intercambio y tamaño de ion sean totalmente despreciables. Para el estudio se considera un cristal halogenuro alcalino-térreo con la estructura de la fluorita y casi perfecto (con la salvedad de que contiene un centro color). En la vacancia de este centro F se coloca el origen de un sistema coordenado, Figura 3.1.

Centro F

$\text{Ca}^{++} = \bigcirc$

$\text{F}^- = \bigcirc$

Vacancia = 

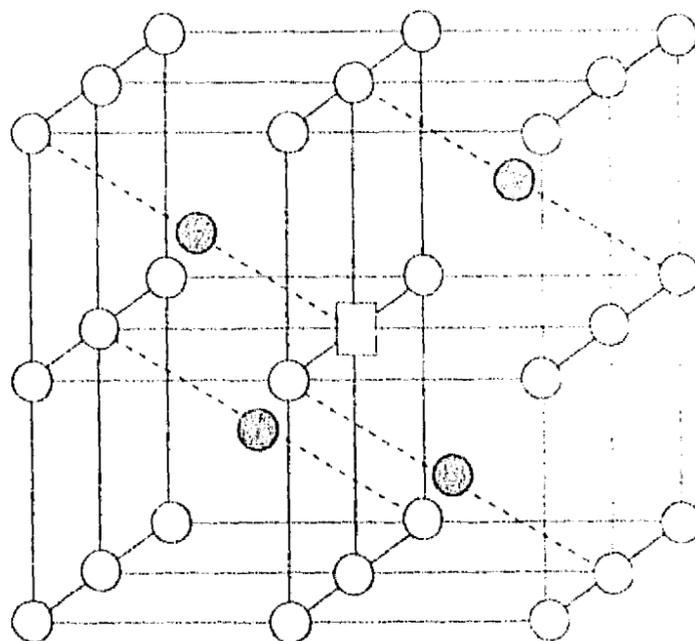


FIGURA 3.1

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

Entonces, este cristal está constituido por N núcleos, $n-1$ electrones en capa cerrada (que pertenecen ya sea a un ion positivo o a uno negativo) y un electrón extra (el del centro de color) con coordenadas $\bar{r} = a(x, y, z)$.

Como se ha visto, utilizando el método de Hartree se obtiene:

$$E = \sum_{j=1}^n \epsilon_j + \sum_{b>j}^n \sum_{j=1}^n \delta_{jb} \quad (3.1)$$

donde

$$\epsilon_j = \int \psi_j^*(\bar{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta_j - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i^+}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} \right) \psi_j(\bar{r}) d\bar{r} \quad (3.2)$$

$$\delta_{jb} = \int \psi_j^*(\bar{r}) \left(\int \frac{\psi_b^*(\bar{r}') \psi_b(\bar{r}')}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d\bar{r}' \right) \psi_j(\bar{r}) d\bar{r} \quad (3.3)$$

Donde Z_i^+ es la carga positiva del i -ésimo ion.

Este sistema de ecuaciones es extremadamente difícil de resolver y se acostumbra tratar por medio de consideraciones físicas que permitan efectuar más aproximaciones.

Se considera que el electrón más importante es el del centro de color, y por lo tanto, no es necesario tomar en cuenta al resto de los electrones de una manera particular.

Así que sólo se trata una manera individual al electrón del centro de color por medio de la función $\psi_f(\bar{r})$. Entonces, la ecuación (3.1) queda,

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

$$E_F = \int \Psi_F^*(\bar{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i^+}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} \right) \Psi_F(\bar{r}) d\bar{r} \\ + \int \Psi_F^*(\bar{r}) \left(\sum_{b=2}^n \int \frac{\psi_b^*(\bar{r}') \psi_b(\bar{r}')}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d\bar{r}' \right) \Psi_F(\bar{r}) d\bar{r} \quad (3.4)$$

Adicionalmente, se supone que cada uno del resto de los $n-1$ electrones, que originalmente estaban representados por las funciones $\psi_b(\bar{r})$, se puede representar por una función promedio $\psi_0(\bar{r})$. Los $n-1$ electrones están distribuidos en los N iones. Si denotamos como Z_i^- el número de electrones en el i -ésimo ion, entonces el segundo término del lado derecho de la ecuación (3.4) queda:

$$\int \Psi_F^*(\bar{r}) \left(\sum_{i=1}^N Z_i^- \int \frac{|\psi_0(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d\bar{r}' \right) \Psi_F(\bar{r}) d\bar{r}$$

Finalmente, la suposición de que los iones son puntuales conduce a modelar la distribución electrónica de los electrones restantes como una delta de Dirac centrada en cada ion:

$$|\psi_0(\bar{r}')|^2 = \delta(\bar{r}' - \bar{R}_i)$$

Y el segundo término queda,

$$\int \Psi_F^*(\bar{r}) \left(\sum_{i=1}^N Z_i^- \int \frac{\delta(\bar{r}' - \bar{R}_i)}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d\bar{r}' \right) \Psi_F(\bar{r}) d\bar{r}$$

Como

$$\int \frac{\delta(\bar{r}' - \bar{R}_i)}{|\bar{r}' - \bar{r}|} d\bar{r}' = \frac{1}{|\bar{R}_i - \bar{r}|}$$

entonces,

$$\rightarrow \int \psi_F^*(\bar{r}) \left(\sum_{i=1}^N \frac{Z_i^-}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} \right) \psi_F(\bar{r}) d\bar{r}$$

Así, la ecuación (3.4) se puede escribir

$$E_F = \int \psi_F^*(\bar{r}) \left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{IP} \right] \psi_F(\bar{r}) d\bar{r} \quad (3.5)$$

donde V_{IP} es el potencial en la aproximación de iones puntuales y está dado por

$$V_{IP} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_i^+}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} + \frac{Z_i^-}{|\bar{R}_i - \bar{r}|} \right) \quad (3.6)$$

Finalmente, notando que $Z_i = Z_i^+ + Z_i^-$ es la valencia del i -ésimo ion, y tratando un cristal infinito ($N \rightarrow \infty$), se obtiene la aproximación de Gourary y Adrian [3],

$$E_F = \int \psi_F^*(\bar{r}) \left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{PI} \right] \psi_F(\bar{r}) d\bar{r} \quad (3.7)$$

$$\text{con } V_{PI} = - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{Z_i}{|\bar{R}_i - \bar{r}|}$$

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

Para poder efectuar los cálculos, se hace una expansión de la energía potencial V_{PI} alrededor del centro de la vacancia. La expansión de la energía potencial V_{PI} queda de la siguiente manera:

$$V_{PI}(\vec{r}) = - \sum_{x_1, y_1, z_1 = -\infty}^{\infty} Z_1 V_1 \quad (3.8)$$

donde

$$V_1(\vec{r}) = \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}|} = \left(a^2 (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2 \right)^{-1/2} \quad (3.9)$$

Se expande $V_1(\vec{r})$ en polinomios de Lagrange $P_m(\cos\theta)$, donde θ es el ángulo entre los vectores \vec{r} y \vec{R}_1 .

$$V_1(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} \delta_m P_m(\cos\theta) \quad (3.10)$$

Y los coeficientes δ_m están dados por

$$\delta_m = \begin{cases} \frac{r^m}{(a\rho_1)^{m+1}} ; & \text{si } r < a\rho_1 \\ \frac{(a\rho_1)^m}{r^{m+1}} ; & \text{si } a\rho_1 < r \end{cases}$$

$$Y \quad \rho_1 = |\vec{R}_1| = \left(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \right)^{1/2}$$

Para los cálculos en el cristal de fluorita, se supone que el centro F se encuentra en el origen de un sistema coordenado.

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

Debido al campo de los iones puntuales del cristal, la energía potencial del electrón extra con coordenadas $\vec{r} = a(x, y, z)$ es de la forma:

$$V_{PI}(\vec{r}) = - \sum_{x_1, y_1, z_1}^{\prime} Z_{ni} \left(a^2 (x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2 \right)^{-1/2} \\ - \sum_{x_1, y_1, z_1}^{\prime\prime} Z_{pi} \left(a^2 (x-x_1-.5)^2 + (y-y_1-.5)^2 + (z-z_1-.5)^2 \right)^{-1/2} \quad (3.11)$$

Z_{pi} y Z_{ni} son las valencias de los i -ésimos iones positivo y negativo respectivamente, a es la mínima distancia entre iones de la red, $\vec{R}_i = (ax_1, ay_1, az_1)$ son las coordenadas del i -ésimo ion, la prima en la primera suma indica que el punto $(0,0,0)$ se omite y la doble prima en la segunda suma indica que sólo se toman valores de x_1, y_1, z_1 tales que $x_1 + y_1 + z_1$ sea un número par (Ver Apéndice "Estructura de la Fluorita"). Además se supone que los iones no se polarizan [3].

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

$$E_F = \int \left\{ \Psi_F^*(\vec{r}) \left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{PI}(\vec{r}) \right] \Psi_F(\vec{r}) \right\} d\tau / \int |\Psi_F(\vec{r})|^2 d\tau \quad (3.12)$$

donde E_F denota la energía base del centro F en la cual V_{PI} es la energía potencial del electrón atrapado (electrón extra) en el campo de la red de iones puntuales.

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

En sus cálculos Gourary y Adrian utilizan una función 1s para el estado base y una función 2p para el estado excitado entre los que pueden ocurrir las transiciones ópticas. Además usan tres tipos de funciones radiales de prueba.

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

$$\Psi_f(\text{base}) = (1/4\pi)^{1/2} R_b(r) \quad (3.13)$$

$$\Psi_f(\text{excitado}) = (3/4\pi)^{1/2} R_p(r) \cos\theta \quad (3.14)$$

Las funciones radiales apropiadas R se señalarán más adelante. Debido a la ortogonalidad de los armónicos esféricos, para las funciones de prueba Ψ_f dadas anteriormente, solamente la contribución del término esférico simétrico en la expansión de V_{p1} no desaparece, por lo que el cálculo se simplifica. Dicho término se denota V_{10} .

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

Funciones tipo I

Estado base:

$$R_b(r) = 2(\xi/a)^{3/2} \exp(-\xi r/a) \quad (3.15)$$

Estado excitado:

$$R_o(r) = (2/\sqrt{3}) (\xi'/a)^{5/2} r \exp(-\xi' r/a) \quad (3.16)$$

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

Las funciones de prueba tipos II y III también se fueron escogidas en función del potencial V_{PI} . Ambos tipos de funciones de prueba tienen la forma apropiada para una partícula atrapada en una cavidad esférica. Por lo que se espera que modelen la situación dentro de la vacancia.

Fuera de la vacancia, las funciones del tipo II son hidrogenoides y por lo tanto suponen que el potencial fuera de la vacancia es similar al potencial de Coulomb.

Funciones tipo II

Estado base:

$$R_b(r) = \begin{cases} A j_0(\xi r/a) \exp(-\eta), & r < a \\ A j_0(\xi) \exp(-\eta r/a), & r > a \end{cases} \quad (3.17)$$

donde

$$\eta = 1 - \xi \cot \xi \quad (3.18)$$

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

Estado excitado:

$$R_o(r) = \begin{cases} A' j_1(\xi' r/a) \exp(-\eta'), & r < a \\ A' j_1(\xi') (r/a) \exp(-\eta' r/a), & r > a \end{cases} \quad (3.19)$$

donde

$$\eta' = 3 - \xi'^2 (1 - \xi' \cot \xi')^{-1} \quad (3.20)$$

De nueva cuenta, ξ y ξ' son parámetros a minimizar.

Las funciones tipo III son apropiadas si resulta que las oscilaciones de V_{p1} fuera de la vacancia (las oscilaciones son causadas por la presencia de la red periódica) tienen un efecto despreciable en el movimiento del electrón atrapado.

Funciones tipo III.

Estado base:

$$R_b(r) = \begin{cases} A j_0(\xi r/a) k_0(\eta), & r < a \\ A j_0(\xi) k_0(\eta r/a), & r > a \end{cases} \quad (3.21)$$

donde

$$\eta = -\xi \cot \xi \quad (3.22)$$

y

$$k_0(x) = (1/x) \exp(-x) \quad (3.23)$$

Estado excitado:

$$R_o(r) = \begin{cases} A' j_1(\xi' r/a) k_1(\eta'), & r < a \\ A' j_1(\xi') k_1(\eta' r/a), & r > a \end{cases} \quad (3.24)$$

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

donde

$$\eta' = f(\xi') + \left\{ [f(\xi')]^2 + 2f(\xi') \right\}^{1/2} \quad (3.25)$$

$$f(\xi') = \frac{1}{2} \xi'^2 (\xi' \cot \xi' - 1)^{-1} \quad (3.26)$$

$$k_1(x) = (1/x + 1/x^2) \exp(-x) \quad (3.27)$$

η es determinada 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 .

La sustitución de las funciones de prueba I en la ecuación de minimización de la energía, ec. (3.10) lleva a las siguientes expresiones para el cálculo de las energías.

Estado base:

$$E_b = \xi^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_H^- - \sum_{x_1, y_1, z_1=-\infty}^{\infty} (1 + \rho_1 \xi) (1/\rho_1) \exp(-2\xi \rho_1) \right. \\ \left. - \sum_{x_1, y_1, z_1=-\infty}^{\infty} 2 (1 + \rho_1 \xi) (1/\rho_1) \exp(-2\xi \rho_1) \right\} \quad (3.28)$$

con

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

Estado excitado:

$$E_o = \xi'^2/2a^2 - (1/a) \left\{ \alpha_M + \frac{1}{3} \sum_{z_1, y_1, x_1 \geq 0}^{\infty} h_1 (-1)^{x_1 + y_1 + z_1} (1/\rho_1) \right. \\ \left. \exp(-2\xi'\rho_1) [3 + (9/2)\xi'\rho_1 + 3(\xi'\rho_1)^2 + (\xi'\rho_1)^3] \right\} \quad (3.29)$$

α_M es la constante de Madelung en la posición de un ion negativo para la estructura de la fluorita. La prima en la primera suma indica la omisión del punto (0,0,0) y la doble prima en la segunda suma indica que sólo se toman valores de x_1, y_1, z_1 tales que $x_1 + y_1 + z_1$ sea un número par.

Además de los tres tipos de funciones de prueba que utilizan Gourary y Adrian, se ha incluido una función de prueba que ha dado buenos resultados. Esta función es la función gaussiana [17] y se denominará tipo IV.

Funciones tipo IV

Estado base:

$$R_b(r) = \left(\frac{2\xi^2}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\xi^2 r^2) = A_1 \exp(-\xi^2 r^2) \quad (3.30)$$

Estado excitado:

$$R_o(r) = \left(\frac{2^7 \xi'^{10}}{\pi^3} \right)^{1/4} r \exp(-\xi'^2 r^2) = A_2 r \exp(-\xi'^2 r^2) \quad (3.31)$$

EL MODELO DE GOURARY Y ADRIAN PARA LOS CENTROS DE COLOR

Las expresiones para las energías quedan:

Estado base:

$$E_b = \frac{3}{2} \xi^2 + \sum_i' \left(\frac{\pi}{2} \right)^{3/2} A_1^2 \frac{1}{r_i \xi^3} \operatorname{erf}(\sqrt{2} \xi r_i) \quad (3.32)$$

donde

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

Estado excitado:

$$E_e = \frac{5}{2} \xi'^2 + \sum_i' \left\{ \frac{\pi}{3} \frac{A_2^2}{(\sqrt{2} \xi')^2} \exp(-2 \xi'^2 r_i^2) + \frac{\pi A_2^3}{r_i (\sqrt{2} \xi')^5} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{2} \xi' r_i) \right\} \quad (3.33)$$

CAPITULO 4
CORRECCION DEBIDA A LA
ENERGIA DE POLARIZACION

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

El remover un ion negativo y reemplazarlo por un electrón da lugar a varios cambios. Los electrones que pertenecen a las capas cerradas de los iones y el electrón del centro de color se intercambian de una manera diferente a la que ocurre entre los electrones de capa cerrada de los iones. Este fenómeno es apreciable fundamentalmente en los iones alcalino-térreos situados como primeros vecinos y afecta en mayor medida a sus electrones más externos, ver Figura 4.1 en la siguiente página.

La naturaleza relativamente difusa de la nube electrónica del centro de color da lugar a efectos de polarización en el cristal. A diferencia de los electrones de capa cerrada de un ion negativo, se tiene que una porción no despreciable de la carga electrónica se encuentra fuera de la esfera delimitada por los primeros vecinos, y que otra parte estará aún fuera de la esfera delimitada por los segundos vecinos. Por lo tanto, existe un campo eléctrico que actúa sobre los vecinos cercanos y los polariza. En un centro de color neutro no hay exceso de carga y la porción de carga electrónica fuera de la vacancia decae velozmente con la distancia. Así, el efecto de la polarización de las partes distantes del medio disminuye rápidamente en los centros de color neutros.

Una manera simple de encontrar los efectos de la polarización es calcular el campo que actúa en cada uno de los vecinos del centro de color y utilizar la teoría usual de polarización. Con esto se hace una estimación del cambio en la energía del electrón del centro de color debido a la polarización.

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

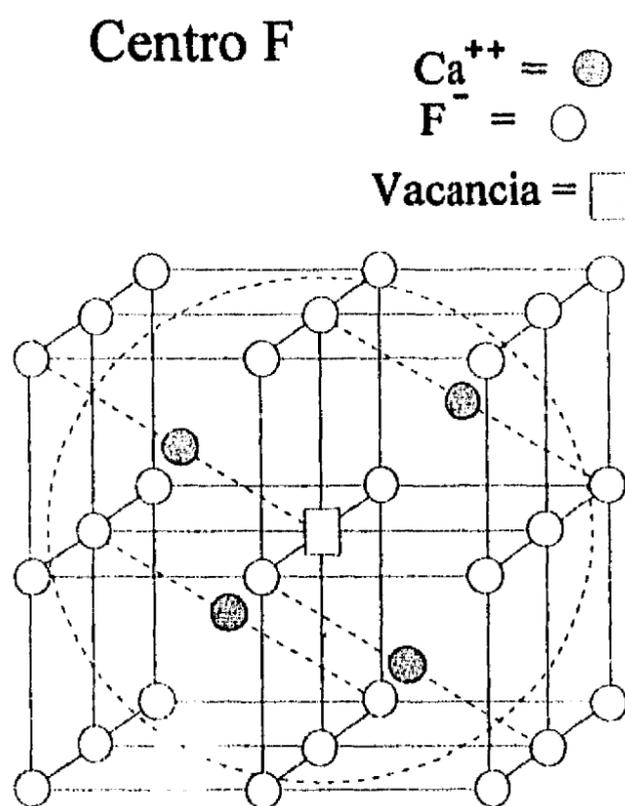


FIGURA 4.1

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

Primero se evalúan los efectos de polarización por medio del cálculo de la carga de polarización q_i que actúa en el i -ésimo ion. Puesto que el cristal es neutro y el centro de color no tiene exceso de carga, se espera que los efectos de polarización no resulten muy grandes. Entonces, el cálculo se puede realizar de una forma muy simplificada.

En un ion que pertenece a un cristal neutro la distribución de carga es tal que el momento dipolar en ausencia de un campo externo se hace cero, es decir, el centro de la distribución de carga electrónica coincide con el núcleo.

Si existe un campo externo \vec{E} , la fuerza que éste ejercerá sobre el núcleo positivo estará en la dirección opuesta a la fuerza ejercida sobre la distribución electrónica. Como resultado, el campo externo tiende a mover el centro de la distribución de carga electrónica de tal manera que ya no coincida con el núcleo. Por otra parte, la fuerza de atracción entre núcleo y electrones se opone a dicho movimiento. A consecuencia de lo anterior, se llega a una situación de equilibrio en la que el ion tiene un momento dipolar diferente de cero.

El momento dipolar inducido se puede representar como [18]

$$\vec{\mu} = \alpha_e \vec{E} \quad (4.1)$$

donde α_e es la polarizabilidad electrónica del ion. En general, los electrones de las capas electrónicas externas contribuyen más

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

a la polarizabilidad electrónica que los de las capas internas, debido a que están menos fuertemente ligados. Esto explica el hecho de que los iones positivos tienen polarizabilidades menores que los átomos neutros mientras que los iones negativos tienen polarizabilidades mayores que los átomos neutros [19].

Experimentalmente, se tiene que α_0 varía poco y se puede considerar constante desde bajas frecuencias hasta frecuencias que se encuentran en el ultravioleta.

Puesto que el cristal es neutro, se puede suponer que la vacancia dejada por un ion negativo tiene una carga que es equivalente al de una carga positiva centrada en esa vacancia. Entonces, la distribución de carga de dicha vacancia se puede modelar por medio de una delta de Dirac.

Por otra parte, la distribución de carga del electrón atrapado por la vacancia está dada por el cuadrado de la función de onda de prueba. Así, la distribución de carga de polarización total se escribe

$$\rho(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) - (1/4\pi) [R(r)]^2 \quad (4.2)$$

donde $\delta(\vec{r})$ es la función de Dirac tridimensional con centro en la vacancia y $(1/4\pi) [R(r)]^2$ es la distribución de carga del electrón del centro de color.

La carga de polarización q_i que actúa en el i -ésimo ion que se encuentra a una distancia \vec{r}_i del centro de la vacancia está dada por,

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

$$q_1(r_1) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_1} \rho(\bar{r}) r^2 dr \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi \quad (4.3)$$

Se sustituye la distribución de carga $\rho(\bar{r})$

$$q_1(r_1) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_1} \left(\delta(\bar{r}) - (1/4\pi) [R(r)]^2 \right) r^2 dr \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi \quad (4.4)$$

Se resuelven las integrales y se obtiene

$$q_1(r_1) = 1 - \int_0^{r_1} [R(r)]^2 r^2 dr = \int_{r_1}^{\infty} [R(r)]^2 r^2 dr \quad (4.5)$$

Por lo tanto, la carga de polarización que actúa sobre cada uno de los primeros vecinos en el estado base es:

$$q_1(a) = \int_a^{\infty} [R_b(r)]^2 r^2 dr \quad (4.6)$$

Y la carga sobre cada uno de los segundos vecinos es:

$$q_2(2a/\sqrt{3}) = \int_{2a/\sqrt{3}}^{\infty} [R_b(r)]^2 r^2 dr \quad (4.7)$$

Se obtienen expresiones análogas para el estado excitado reemplazando $R_b(r)$ por $R_o(r)$.

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

El campo \bar{e}_i debido a la carga de polarización q_i sobre el i -ésimo ion es

$$\bar{e}_i = \frac{q_i}{r_i^2} \hat{r}_i \quad (4.8)$$

donde \hat{r}_i es el vector unitario que va del centro de la vacancia al i -ésimo ion.

Entonces, el dipolo $\bar{\mu}_i$ inducido en el i -ésimo ion es aproximadamente

$$\bar{\mu}_i = \alpha_i \bar{e}_i = \alpha_i \frac{q_i}{r_i^2} \hat{r}_i \quad (4.9)$$

y apunta hacia afuera de la vacancia en la dirección radial. α_i es la polarización de i -ésimo ion. Hay n_i dipolos situados simétricamente alrededor de la vacancia que producen un potencial cuya componente esféricamente simétrica es:

$$- n_i \alpha_i \frac{q_i}{r_i^4} \text{ si } r < r_i \quad (4.10)$$

y cero en otro caso. Esto conduce a un cambio en la energía en el que sólo interviene la parte simétrica:

$$\epsilon_i = - n_i \mu_i \bar{e}_i = - n_i \alpha_i \frac{q_i^2}{r_i^4} \quad (4.11)$$

CORRECCION DEBIDA A LA ENERGIA DE POLARIZACION

Entonces, la energía de polarización está dada por:

$$E_{\text{Pol}} = - \sum_i^{\infty} n_i \alpha_i \frac{q_i^2}{r_i^4} \quad (4.12)$$

Donde la suma es sobre todas las capas de iones del cristal. En la siguiente tabla aparecen los valores de polarización utilizados.

Tabla 4.1

Ion	α_i [bohr ³]
Ca ⁺⁺	3.172
Sr ⁺⁺	5.803
Ba ⁺⁺	10.460
Mg ⁺⁺	0.634
F ⁻	7.018

Debe notarse que esta aproximación es muy simple y no toma en cuenta el hecho de que el dipolo inducido en cada ion se debe no sólo a la carga de polarización q_i , sino también a los dipolos que se forman en los demás iones. Para efectuar una mejor aproximación se pueden emplear otros métodos como el de Mott y Littleton [20] o una modificación de Cárdenas et al. [21].

CAPITULO 5
*CORRECCION DE BARTRAM,
STONEHAM Y GASH*

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

Como se ha visto anteriormente, en el método de Gourary y Adrian [4] se considera a los iones que forman el cristal como cargas puntuales. No se toman en cuenta los efectos del tamaño de los iones, ni los efectos de intercambio y traslape. Además, se hace la suposición de que los iones se encuentran en las mismas posiciones que ocuparían en una red perfecta a $T = 0$.

En 1968, Bartram et al. [5] propusieron una modificación al modelo de ion puntual que sí toma en cuenta los efectos del tamaño del ion. La modificación está basada en el método del pseudopotencial de Phillips y Kleinman [5]. En esta aproximación se desprecian las variaciones de las funciones de prueba en los iones y se obtiene una forma simple del pseudopotencial. Esto da lugar a una corrección que se añade al Hamiltoniano del sistema. Esta aproximación, aunque menos precisa que la de Wood y colaboradores [22,23,24,25], mantiene la simplicidad en el cálculo de la aproximación de ion puntual y puede utilizarse de una manera más directa en el cálculo de centros de color de baja simetría.

El pseudopotencial que Bartram et al. emplearon tiene la forma:

$$V_p = V_{PI} + \sum_{\gamma} [A_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma})B_{\gamma}] \delta(\bar{r} - \bar{r}_{\gamma}) \quad (5.1)$$

Donde V_{PI} es el potencial del ion puntual (es decir, el de Gourary y Adrian), U_{γ} es el potencial en el ion γ debido a los demás iones y está dado por

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

$$U_i = S \frac{\alpha_H^S}{a} - \frac{1}{a\rho_i} \quad (5.2)$$

Donde S es un factor que toma el valor 1 si el ion γ es positivo y -1 si es negativo; α_H^S es la constante de Madelung apropiada para cada ion (recuérdese que hay dos constantes de Madelung en la fluorita) y \bar{V}_p es el valor esperado del potencial V_p del modelo de ion puntual que se calcula autoconsistentemente, es decir, se da un valor de \bar{V}_p , se obtiene V_p , lo que da lugar a un nuevo \bar{V}_p y así sucesivamente, esperando convergencia. Los coeficientes A_γ y B_γ dependen de las propiedades de los iones solamente, y están dados aproximadamente por

$$A_\gamma = 4 \pi Q_\gamma r_{ion\gamma}^2 \quad B_\gamma = (4\pi/3) r_{ion\gamma}^3 \quad (5.3)$$

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

Para definir los términos necesarios se hará una derivación del teorema de pseudopotencial.

Por simplicidad se supone que:

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

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

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (5.4)$$

donde

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5.5)$$

y

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \quad (5.6)$$

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

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

$$\hat{P} = \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (5.7)$$

El operador \hat{P} conmuta con \hat{H} ,

$$[\hat{H}, \hat{P}] = \hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H} \quad (5.8)$$

entonces, puesto que H es real, se tiene:

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (5.9)$$

Además,

$$\hat{P}^2 = \sum_c (|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|) = \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| = P \quad (5.10)$$

es decir, \hat{P} es idempotente.

Si se considera el problema de eigenvalor

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) |\Phi\rangle = \hat{E} |\Phi\rangle \quad (5.11)$$

donde V_R es un potencial no local definido por

$$\hat{V}_R = \hat{P} \hat{O}_P \hat{P} \quad (5.12)$$

donde \hat{O}_P es un operador arbitrario, se sigue por la conmutatividad de \hat{P} con \hat{H} y del hecho que \hat{P} es idempotente que:

$$\begin{aligned} (1 - \hat{P})(\hat{H} + \hat{V}_R - \hat{E}) |\Phi\rangle &= (\hat{H} + \hat{V}_R - \hat{E} - \hat{P}\hat{H} - \hat{P}\hat{V}_R + \hat{P}\hat{E}) |\Phi\rangle \\ &= (\hat{H} + \hat{P}\hat{O}_P - \hat{E} - \hat{P}\hat{H} - \hat{P}^2\hat{O}_P + \hat{P}\hat{E}) |\Phi\rangle \\ &= (\hat{H} - \hat{E})(1 - \hat{P}) |\Phi\rangle = 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

finalmente

$$(1 - \hat{P}) |\Phi\rangle = |\Psi_V\rangle \quad (5.14)$$

$$\hat{E} = E_V \quad (5.15)$$

Entonces, se puede determinar un eigenvalor de valencia E_v de la ec. (5.4) resolviendo el problema de eigenvalor

$$(\hat{T} + \hat{V}_p) |\phi\rangle = E_v |\phi\rangle \quad (5.16)$$

donde \hat{V}_p es un pseudopotencial definido por

$$\hat{V}_p = \hat{V} + \hat{V}_R \quad (5.17)$$

y $|\phi\rangle$ es una pseudofunción de onda de prueba. Entonces, la eigenfunción de valencia $|\psi_v\rangle$ se puede recobrar por la ortogonalización de $|\phi\rangle$ a los orbitales de capa como lo indica la ec. (5.14).

El resultado anterior es el teorema de pseudopotencial. Este proceso lleva más rápidamente a la convergencia de la expansión de una onda plana en el caso de los cálculos de estructura de banda y a la de un centro en el caso de los cálculos de centros de color. Con el objeto de derivar el pseudopotencial óptimo se toma el criterio de minimización del valor esperado de la energía cinética (grado de confinamiento del electrón en la vacancia); de acuerdo con el teorema de pseudopotencial, esto es equivalente a maximizar el valor esperado del pseudopotencial [26], es decir,

$$\delta \bar{V} = 0 \quad (5.18)$$

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

donde

$$\bar{V} = \langle \Phi | \hat{V}_p | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (5.19)$$

Se utiliza una combinación lineal de las funciones de onda $|\Phi_t\rangle$ de los orbitales de los iones de capa cerrada para la función de onda $|\Phi\rangle$ [26]:

$$|\Phi\rangle = \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle |\Phi_t\rangle \quad (5.20)$$

debido a la ec. (5.4)

$$\hat{H}|\Phi_t\rangle = E_t|\Phi_t\rangle \quad (5.21)$$

y a la ec. (5.11)

$$\hat{V}_R|\Phi\rangle = (\bar{E} - E_t)|\Phi\rangle \quad (5.22)$$

Hacemos la sustitución en (5.20)

$$\hat{V}_R|\Phi\rangle = \sum_t (\bar{E} - E_t) \langle \Phi_t | \Phi \rangle |\Phi_t\rangle \quad (5.23)$$

$$\Rightarrow \langle \Phi | \hat{V}_R | \Phi \rangle = (\bar{E} - E_t) \langle \Phi_t | \Phi \rangle \quad (5.24)$$

de (5.18) y (5.19)

$$\delta\bar{V} = \frac{\langle \Phi | \Phi \rangle \langle \delta\Phi | \hat{V}_p | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{V}_p | \Phi \rangle \langle \delta\Phi | \Phi \rangle}{[\langle \Phi | \Phi \rangle]^2} = 0 \quad (5.25)$$

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

$$\delta\bar{V} = \frac{\langle \delta\Phi | \hat{V}_p | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} - \bar{V}_p \frac{\langle \delta\Phi | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = 0 \quad (5.26)$$

$$\rightarrow \langle \delta\Phi | \hat{V}_p | \Phi \rangle - \bar{V}_p \langle \delta\Phi | \Phi \rangle = 0 \quad (5.27)$$

Usando la definición [2],

$$\delta|\Phi\rangle = \sum_t \alpha_t |\Phi_t\rangle, \quad (5.28)$$

$$\rightarrow \sum_t \alpha_t \langle \Phi_t | \hat{V}_p | \Phi \rangle - \bar{V}_p \sum_t \alpha_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle = 0 \quad (5.29)$$

$$\rightarrow \sum_t \alpha_t \left\{ \langle \Phi_t | \hat{V}_p | \Phi \rangle - \bar{V}_p \langle \Phi_t | \Phi \rangle \right\} = 0 \quad (5.30)$$

$$\rightarrow \langle \Phi_t | \hat{V}_p | \Phi \rangle - \bar{V}_p \langle \Phi_t | \Phi \rangle = 0 \quad (5.31)$$

Se resta (5.31) de (5.24), y como $\hat{V}_p = \hat{V} + \hat{V}_R$

$$\rightarrow - \langle \Phi_t | \hat{V} | \Phi \rangle + \bar{V}_p \langle \Phi_t | \Phi \rangle = (\bar{E} - E_t) \langle \Phi_t | \Phi \rangle \quad (5.32)$$

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

$$\rightarrow - \sum_t |\Phi_t\rangle \langle \Phi_t | \hat{V} | \Phi \rangle + \bar{V}_p \sum_t |\Phi_t\rangle \langle \Phi_t | \Phi \rangle = \sum_t (\bar{E} - E_t) \langle \Phi_t | \Phi \rangle |\Phi_t\rangle$$

De acuerdo con las definiciones dadas en (5.7), (5.19) y (5.20)

$$\hat{V}_R |\Phi\rangle = \hat{P}(\bar{V} - \hat{V}) |\Phi\rangle \quad (5.33)$$

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

Se suma y se resta $\hat{V}|\Phi\rangle$

$$\hat{V}_p|\Phi\rangle = \hat{V}|\Phi\rangle + \hat{P}(\bar{V} - \hat{V})|\Phi\rangle \quad (5.34)$$

Entonces, el pseudopotencial óptimo que satisface (5.18) está dado por:

$$\hat{V}_p = \hat{V}_{PI} + (\hat{V} - \hat{V}_{PI}) + \hat{P}(V - \hat{V}) \quad (5.35)$$

Los dos términos finales de la ec. (5.35) constituyen la corrección al Hamiltoniano debida al tamaño de ion. La primera aproximación se hace al suponerse un modelo de bandas delgadas para los estados de capa y al no considerar el traslape de los orbitales de iones de capa sobre los diferentes centros. Entonces el operador de proyección \hat{P} se puede expresar como

$$\hat{P} = \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} \quad (5.36)$$

donde \hat{P}_{γ} efectúa la proyección sobre los orbitales de capa del ion γ . En esta aproximación \hat{V} y \hat{V}_{PI} se pueden expresar análogamente como la suma de las contribuciones individuales de los iones

$$\hat{V} = \sum_{\gamma} \hat{V}_{\gamma} \quad (5.37)$$

$$\hat{V}_{PI} = \sum_{\gamma} \hat{V}_{PI\gamma} \quad (5.38)$$

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

\hat{V}_p es entonces

$$\hat{V}_p = \hat{V}_{pI} + \sum_{\gamma} (\hat{V}_{\gamma} - \hat{V}_{pI\gamma}) + \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} \bar{V} - \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} \hat{P}_{\gamma} \hat{V}_{\gamma'} \quad (5.39)$$

Si se separa la suma del último término, se obtiene

$$\hat{V}_p = \hat{V}_{pI} + \sum_{\gamma} (\hat{V}_{\gamma} - \hat{V}_{pI\gamma}) + \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} V - \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} \hat{V}_{\gamma} - \sum_{\gamma} \sum_{\gamma \neq \gamma'} \hat{P}_{\gamma} \hat{V}_{\gamma'} \quad (5.40)$$

Se define

$$\hat{U}_{\gamma} = \sum_{\gamma \neq \gamma'} \hat{V}_{\gamma'} \quad (5.41)$$

$$\hat{V}_p = \hat{V}_{pI} + \sum_{\gamma} (\hat{V}_{\gamma} - \hat{V}_{pI\gamma}) + \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} V - \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} \hat{V}_{\gamma} - \sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} \hat{U}_{\gamma} \quad (5.42)$$

Se suma y se resta $\sum_{\gamma} \hat{P}_{\gamma} \hat{V}_{pI\gamma}$ para obtener finalmente

$$\hat{V}_p = \hat{V}_{pI} + \sum_{\gamma} [(1 - \hat{P}_{\gamma}) (\hat{V}_{\gamma} - \hat{V}_{pI\gamma}) - \hat{P}_{\gamma} \hat{V}_{pI\gamma} + \hat{P}_{\gamma} (V - \hat{U}_{\gamma})] \quad (5.43)$$

Cada término en la suma sobre γ en la ec. (5.43) está altamente localizado dentro de la capa del ion γ .

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 $\hat{V}_p - \hat{V}_{pI}$, obteniéndose como resultado

$$\langle \Phi | \hat{V}_p | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{V}_{pI} | \Phi \rangle + \sum_{\gamma} C_{\gamma} |\Phi(r_{\gamma})|^2 \quad (5.44)$$

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

donde

$$C_\gamma = A_\gamma + (\bar{V} - \hat{U}_\gamma) B_\gamma \quad (5.45)$$

$$A_\gamma = \int (1 - \hat{P}_\gamma) (\hat{V}_\gamma - \hat{V}_{PI\gamma}) d\tau - \int \hat{P}_\gamma \hat{V}_{PI\gamma} d\tau \quad (5.46)$$

$$B_\gamma = \int \hat{P}_\gamma d\tau \quad (5.47)$$

Los coeficientes C_γ incorporan los efectos del tamaño del ion, A_γ y B_γ son solamente característicos de los iones, pero \hat{U}_γ depende de la estructura del cristal (incluyendo defectos), mientras que \bar{V} puede determinarse autoconsistentemente para cada estado. En la Tabla 5.1 aparecen los valores de A_γ y B_γ que se usaron en los cálculos [5].

Tabla 5.1

Ion	A_γ [hartree bohr ³]	B_γ [bohr ³]
Ca ⁺⁺	72.235	43.43
Sr ⁺⁺	90.735	65.39
Ba ⁺⁺	129.360	110.34
Mg ⁺⁺	35.525	12.64
F ⁻	-28.935	48.88

Para la extensión en la que el conjunto de los orbitales ocupados de iones de capa se aproxima a un conjunto completo dentro del ion, el operador de proyección \hat{P}_γ se aproxima a una función δ

debido el teorema de cerradura. Es decir, \hat{P}_γ tiende rápidamente a cero fuera del ion de capa. Así se tienen las siguientes relaciones

$$\hat{P}_\gamma = \sum_c |\Psi_{\gamma c}(\bar{r})\rangle \langle \Psi_{\gamma c}(\bar{r}')| \approx \begin{cases} \delta(\bar{r}-\bar{r}') & r < r_{ion\gamma} \\ 0 & r > r_{ion\gamma} \end{cases} \quad (5.48)$$

donde $r_{ion\gamma}$ es el radio del ion γ . Esto sugiere que \hat{P}_γ es la proyección sobre el interior del ion γ , y $1-\hat{P}_\gamma$ sobre el exterior. Finalmente, incluyendo la energía cinética \hat{T} , las energías de los estados base y primer excitado se obtienen minimizando la funcional de la energía:

$$E_\gamma = \bar{T} + \bar{V}_{PI} + \sum_\gamma [A_\gamma + (\bar{V}_p - U_\gamma)B_\gamma] |\psi(r_\gamma)|^2 \quad (5.49)$$

Bartram et al. [5] aplicaron este método para calcular las energías de transición del centro F. Utilizaron las funciones de prueba de Gourary y Adrian [3]. Al no obtener los resultados satisfactorios que esperaban (las energías eran demasiado grandes para compuestos con cationes grandes y demasiado pequeñas para compuestos con aniones grandes), redujeron todos los coeficientes A_γ por un factor α para ajustar sus resultados teóricos con la relación experimental de Mollwo-Ivey [5]. Este factor lo justificaron señalando que la discrepancia con los valores experimentales se debía al hecho de que las A_γ tenían una magnitud muy grande comparadas con las B_γ , entonces la corrección de tamaño de ion añadía un potencial repulsivo demasiado fuerte para

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

cationes grandes y un potencial atractivo demasiado fuerte para aniones grandes. Además, señalan que como la función de onda del estado excitado es más extendida (difusa) que la del estado base, estos potenciales en demasía tienen un mayor efecto en el estado excitado. Encontraron que el valor $\alpha = 0.53$ daba el mejor ajuste de mínimos cuadrados. Entonces, la funcional de la energía que minimizaron es:

$$E_{\gamma} = \bar{T} + \bar{V}_{p1} + \sum_{\gamma} [\alpha A_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma}) B_{\gamma}] |\Phi(r_{\gamma})|^2 \quad (5.50)$$

La utilidad de la definición del parámetro α depende de que tan bien sirve para diferentes centros de color. Puesto que el valor de α lo obtuvieron para los halogenuros alcalinos, Bartram et al. lo pusieron a prueba para los halogenuros alcalino-térreos CaF_2 , Sr_2F y BaF_2 . El método de cálculo que siguieron fue esencialmente el mismo que para los halogenuros alcalinos con las modificaciones apropiadas para la estructura de la fluorita. Utilizaron las funciones de prueba de Gourary y Adrian e incluyeron las contribuciones de 20 capas de iones alrededor del centro F. En la Tabla 5.2 (siguiente página) aparecen los resultados que obtuvieron.

Encontraron que el valor $\alpha = 0.53$ daba buenos resultados y concluyeron que la definición de un conjunto de coeficientes A_{γ} que incorpora el factor α estaba suficientemente justificado.

CORRECCION DE BARTRAM, STONEHAM Y GASH

Tabla 5.2

Compuesto	$\Delta E_{\text{teor.}}$	$\Delta E_{\text{exp.}}^a$	$\Delta E_{\text{teor.}}^b$
CaF ₂	0.132	0.1215	0.1175
SrF ₂	0.107	0.103	0.107
BaF ₂	0.0765	0.0735	0.0965

CAPITULO 6
EFECTOS DE DISTORSION EN LA
RED CRISTALINA

EFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

Estos son efectos que no pueden despreciarse a priori y frecuentemente son responsables de la aparición de fenómenos físicos tales como la luminiscencia. La ausencia de un ion negativo ocasiona que la posición de los iones que rodean al centro de color se modifique. En general, la posición de los primeros vecinos será la que más se modifique. Entonces, se hará la suposición simple de que únicamente estos se mueven, ver Figura 6.1. Se supondrá que se desplazan en dirección de la vacancia y se hará caso omiso de cualquier otra modificación en las posiciones. Los cambios que se producen modifican a:

- (a) la energía electrostática
- (b) la energía repulsiva
- (c) la energía de ion puntual
- (d) la energía de polarización
- (e) la energía de corrección de tamaño de ion

A continuación presentamos las expresiones de cada una de éstas.

(a) Cambio en la energía electrostática.

La teoría de Born de la energía de la red en un cristal iónico está basada en la suposición de que el cristal está formado por iones positivos y negativos [19]. Born supone que la distribución de carga en los iones es esféricamente simétrica, así que la fuerza entre cualesquier par de iones depende sólo de la distancia entre ellos y es independiente de la dirección.

Considérese una red con la estructura de NaCl. Si se define como a

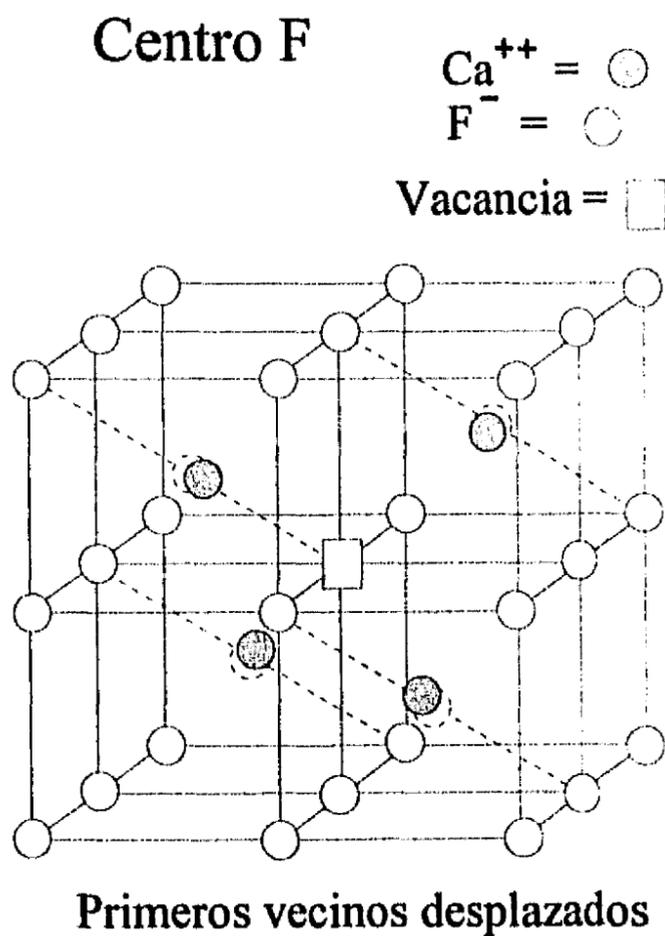


FIGURA 6.1

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

a la menor distancia interiónica, entonces un ion de sodio estará rodeado por seis iones de cloro a una distancia a , 12 iones de sodio a una distancia $a\sqrt{2}$, ocho iones de cloro a $a\sqrt{3}$, etc. Así la energía coulombiana de este ion en el campo de todos los demás iones es:

$$\epsilon_c = - \frac{e^2}{a} \left[\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right] \quad (6.1)$$

donde e es la carga por ion. Nótese que debido a que las fuerzas coulombianas decrecen lentamente con la distancia, no es suficiente considerar unas pocas capas de iones alrededor del ion central.

Claramente, el coeficiente de e^2/a es un número determinado únicamente por la estructura del cristal. Series de este tipo han sido calculadas por Madelung [27], Ewald [28] y Evjen [29]. Para la estructura de NaCl el resultado es

$$\epsilon_c = -\alpha_M e^2/a \quad \text{con} \quad \alpha_M = 1.747558\dots \quad (6.2)$$

A la constante α_M se le llama constante de Madelung. Las constantes de Madelung de otras estructuras cristalinas compuestas por iones positivos y negativos son [30]:

	CsCl	$\alpha_M = 1.762670$
(Zincblenda)	ZnS	$\alpha_M = 1.6381$
(Wurtzita)	ZnS	$\alpha_M = 1.641$

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

En (6.2), e representa en general la carga electrónica multiplicada por la valencia de los iones en consideración. En el caso de los cristales anteriores, la constante de Madelung es la misma para los iones positivos como para los negativos debido a que si se intercambian las posiciones de éstos en el cristal se obtiene la misma configuración. Para un cristal de fluorita no se tiene el mismo resultado, por lo que existen dos constantes de Madelung diferentes $\alpha_M^- = 1.762$ (en unidades e/a) y $\alpha_M^+ = 3.315$ para las posiciones de los iones negativos y positivos respectivamente [11].

El signo menos en (6.2) indica que la fuerza coulombiana promedio de los demás iones sobre el ion en consideración es de naturaleza atractiva.

Para calcular el cambio en la energía electrostática, sólo se toman en cuenta los cuatro primeros vecinos del centro de color. Primero se calcula la energía de los cuatro iones sin desplazar. Las posiciones de los iones son:

- ion (1) ... $a(0,0,1)$
- ion (2) ... $a(-2\sqrt{2}/3, 0, -1/3)$
- ion (3) ... $a(\sqrt{2}/3, \sqrt{2}/\sqrt{3}, -1/3)$
- ion (4) ... $a(\sqrt{2}/3, -\sqrt{2}/\sqrt{3}, -1/3)$

Si se define A_{ij} como la interacción entre los iones i y j , se tiene

$$A_{ij} = q_i q_j / r_{ij} \quad (6.3)$$

EFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

donde q_i y q_j son las valencias de los iones i y j respectivamente y r_{ij} es la distancia entre ellos. Claramente,

$$A_{12} = \frac{4}{a} \frac{1}{2\sqrt{2}/\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{6}}{a} \quad (6.4)$$

y además, $A_{12} = A_{13} = A_{14} = A_{23} = A_{24} = A_{34}$.

Por lo tanto, la energía entre cuatro iones sin desplazar es

$$A_t = 6 \frac{\sqrt{6}}{a} \quad (6.5)$$

Si los cuatro iones se desplazan una cantidad σa en dirección al centro de color, entonces sus nuevas posiciones son:

- ion (1) ... $a(1-\sigma) (0,0,1)$
- ion (2) ... $a(1-\sigma) (-2\sqrt{2}/3, 0, -1/3)$
- ion (3) ... $a(1-\sigma) (\sqrt{2}/3, \sqrt{2}/\sqrt{3}, -1/3)$
- ion (4) ... $a(1-\sigma) (\sqrt{2}/3, -\sqrt{2}/\sqrt{3}, -1/3)$

y aparecen cuatro vacancias en sus lugares anteriores. Dichas vacancias se denominarán (1v), (2v), (3v) y (4v) respectivamente. Ahora, la interacción entre los iones desplazados y entre éstos y las vacancias se denomina A_{ij}^d .

Así,

$$A_{12}^d = \frac{4}{a} \frac{1}{2\sqrt{2}/\sqrt{3}} \frac{1}{(1-\sigma)} = \frac{\sqrt{6}}{a(1-\sigma)} \quad (6.6)$$

EFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

donde, $A_{12}^d = A_{13}^d = A_{14}^d = A_{23}^d = A_{24}^d = A_{34}^d$.

Por otra parte,

$$A_{12v}^d = - \frac{4}{a \sqrt{8 + (4 - 3\sigma)^2} / \sqrt{3}} = - \frac{4 \sqrt{3}}{a \sqrt{8 + (4 - 3\sigma)^2}} \quad (6.7)$$

y en este caso, $A_{12v}^d = A_{13v}^d = A_{14v}^d = A_{21v}^d = A_{23v}^d = A_{24v}^d = A_{31v}^d =$
 $A_{32v}^d = A_{34v}^d = A_{41v}^d = A_{42v}^d = A_{43v}^d$

Por lo tanto, la energía con los cuatro iones desplazados es:

$$A_t^d = 6 \frac{\sqrt{6}}{a (1 - \sigma)} - 48 \frac{\sqrt{3}}{a \sqrt{8 + (4 - 3\sigma)^2}} \quad (6.8)$$

Finalmente, el cambio en la constante de Madelung en la posición del centro de color debido al desplazamiento de los cuatro iones:

$$A_H = \frac{8}{a (1 - \sigma)} - \frac{8}{a} = \frac{8\sigma}{a (1 - \sigma)} \quad (6.9)$$

Por lo tanto, el cambio E_{o1} en la energía electrostática resulta,

$$E_{o1} = A_H + A_t^d - A_t$$

$$E_{o1} = \frac{8\sigma}{a (1 - \sigma)} + 6 \frac{\sqrt{6}}{a (1 - \sigma)} - 48 \frac{\sqrt{3}}{a \sqrt{8 + (4 - 3\sigma)^2}} - 6 \frac{\sqrt{6}}{a}$$

$$E_{o1} = \frac{1}{a} \left((8 + 6\sqrt{6}) \frac{\sigma}{(1 - \sigma)} - 48 \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8 + (4 - 3\sigma)^2}} \right) \quad (6.10)$$

EFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

(b) Cambio en la energía repulsiva.

Si sólo existiera la interacción Coulombiana, los iones se agruparían en un sólo punto; los sólidos iónicos se colapsarían [19].

Para evitar que la estructura cristalina se colapse, deben existir también fuerzas repulsivas entre los iones. Estas fuerzas se hacen importantes cuando las capas electrónicas de iones vecinos comienzan a traslaparse y aumentan enormemente al disminuir la distancia interiónica r . Estas fuerzas deben discutirse cuánticamente porque no son de naturaleza clásica. Sin embargo, en sus primeros trabajos, Born hizo la suposición simple de que la energía repulsiva entre dos iones y como función de la separación r entre estos podía ser expresada en la forma B'/r^n donde B' y n eran constantes características de los iones del cristal en consideración. Si se enfoca la atención nuevamente en un ion en particular, se puede escribir la energía repulsiva para este ion debido a la presencia de todos los demás de la siguiente manera

$$\epsilon_r = B/r^n \quad (6.11)$$

donde B y B' están relacionadas por un factor numérico. En vista de que las fuerzas repulsivas dependen fuertemente de la distancia entre partículas, la energía repulsiva está determinada principalmente por los vecinos cercanos al ion central. La energía total de un ion debido a la presencia de todos los demás es:

$$\epsilon = - \alpha_M e^2/r + B/r^n \quad (6.12)$$

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

Suponiendo que los dos tipos de fuerza discutidos son los únicos que se deben tomar en cuenta y despreciando efectos de superficie, se encuentra que la energía de enlace total del cristal formado por N iones positivos y N iones negativos es:

$$E(r) = N \epsilon \quad (6.13)$$

Se ha multiplicado por N en vez de por $2N$ debido a que de otra forma la energía por par de iones en el cristal se hubiese contado dos veces. Si se considera al cristal en el cero absoluto, entonces las condiciones de equilibrio requieren que E sea un mínimo, lo cual se dará para el valor de equilibrio $r = a$, donde a representa la distancia interiónica mínima en el cristal a $T=0$. Para este mínimo, $(dE/dr)_{r=a} = 0$. A partir de esto se obtiene la siguiente relación entre los parámetros n y B :

$$B = (\alpha_n e^2/n) a^{n-1} \quad (6.14)$$

Lo que da una energía de la red:

$$E_L = E(a) = -N \alpha_n \frac{e^2}{a} \left[1 - \frac{1}{N} \right] = N \epsilon_L \quad (6.15)$$

donde $\epsilon_L = \epsilon(a)$. La distancia interiónica se puede conocer a partir de difracción de rayos X; también se conoce la carga por ion, y por lo tanto se puede conocer la energía de la red si se conoce el coeficiente repulsivo n .

EFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

Resulta obvio que las fuerzas repulsivas que actúan entre dos iones dependen de la distribución de los electrones en el ion, y principalmente del número de electrones en las capas externas. Por ejemplo, se espera que n sea mayor en NaCl que en LiCl debido a que el ion Na^+ tiene ocho electrones externos en tanto que el ion Li^+ sólo tiene dos. A partir de un tratamiento aproximado de la interacción entre configuraciones de capas electrónicas cerradas, Pauling [31,32] llegó a los siguientes valores de n como función de las capas electrónicas.

Tabla 6.1
configuración electrónica

tipo de ion	K	L	M	N	O	n
He	2	5
Ne	2	8	7
Ar (Cu)	2	8	8 (18)	9
Kr (Ag)	2	8	18	8 (18)	...	10
Xe (Au)	2	8	18	18	8 (18)	12

Esta tabla debe usarse tomando el promedio de n para los iones de los dos tipos que forman el cristal. En la siguiente tabla aparecen los valores de n para CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 .

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

Tabla 6.2

HAT	n
CaF ₂	8.0
SrF ₂	8.5
BaF ₂	9.5

En el caso de la fluorita (CaF₂) se tienen los iones Ca⁺⁺ y F⁻ con configuraciones del tipo Ar y Ne respectivamente, es por esto que, $n = (9 + 7)/2 = 8$. Los iones Sr⁺⁺ y Ba⁺⁺ tienen configuraciones del tipo Kr y Xe respectivamente.

Primero calculemos el cambio en el ion (1) situado en $a(0,0,1)$. Los primeros vecinos de este ion son siete iones de Flúor y el centro de color. Las posiciones de los siete iones de Flúor son:

- ion (1f) ... $a(\sqrt{2}/3, -\sqrt{2}/\sqrt{3}, 2/3)$,
- ion (2f) ... $a(2\sqrt{2}/3, 0, 4/3)$
- ion (3f) ... $a(0, 0, 2)$
- ion (4f) ... $a(\sqrt{2}/3, \sqrt{2}/\sqrt{3}, 2/3)$
- ion (5f) ... $a(-2\sqrt{2}/3, 0, 2/3)$
- ion (6f) ... $a(-\sqrt{2}/3, -\sqrt{2}/\sqrt{3}, 4/3)$
- ion (7f) ... $a(-\sqrt{2}/3, \sqrt{2}/\sqrt{3}, 4/3)$

Se define R_{1j} a la energía repulsiva entre el ion (1) y vecino j.

EFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

Se utiliza la forma

$$R_{1j} = \frac{\alpha_M a^{n-1}}{n r_{1j}^n} \quad (6.16)$$

donde α_M es la constante de Madelung en el ion (1), r_{1j} es la distancia entre el ion (1) y el ion j, y n es una constante que para el caso de la fluorita toma el valor $n = 8$.

Entonces,

$$R_{11f} = \frac{\alpha_M}{na} \quad (6.17)$$

Y se tiene que, $R_{11f} = R_{12f} = R_{13f} = R_{14f} = R_{15f} = R_{16f} = R_{17f}$.

Así,

$$R_{t1} = 7 \frac{\alpha_M}{na} \quad (6.18)$$

Una vez que el ion (1) toma la posición $a(1-\sigma)(0,0,1)$, se tiene

$$R_{11f}^d = \frac{\alpha_M}{na} \left[\frac{8}{9} + \left(\frac{1}{3} - \sigma \right)^2 \right]^{-n/2} \quad (6.19)$$

Y hay tres iguales: $R_{11f}^d = R_{14f}^d = R_{15f}^d$.

$$R_{12f}^d = \frac{\alpha_M}{na} \left[\frac{8}{9} + \left(-\frac{1}{3} - \sigma \right)^2 \right]^{-n/2} \quad (6.20)$$

Y hay tres iguales: $R_{12f}^d = R_{16f}^d = R_{17f}^d$.

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

$$R_{13r}^d = \frac{\alpha_H}{na} (1 - \sigma)^{-n} \quad (6.21)$$

Así,

$$R_{t1}^d = \frac{\alpha_H}{na} \left\{ 3 \left[\frac{8}{9} + \left(\frac{1}{3} - \sigma \right)^2 \right]^{-n/2} + 3 \left[\frac{8}{9} + \left(-\frac{1}{3} - \sigma \right)^2 \right]^{-n/2} + (1 - \sigma)^{-n} \right\} \quad (6.22)$$

El mismo resultado se obtiene para los iones (2), (3) y (4).

Entonces, el cambio en la energía repulsiva es

$$E_{rep} = 4 R_{t1}^d - 4 R_{t1}$$

$$E_{rep} = \frac{\alpha_H}{na} \left\{ 12 \left[\frac{8}{9} + \left(\frac{1}{3} - \sigma \right)^2 \right]^{-n/2} + 12 \left[\frac{8}{9} + \left(-\frac{1}{3} - \sigma \right)^2 \right]^{-n/2} + 4 (1 - \sigma)^{-n} - 28 \frac{\alpha_H}{na} \right\} \quad (6.23)$$

(c) Cambio en la energía del ion puntual.

El cambio en la energía del ion puntual está dado por:

$$\Delta \bar{V}_{PI} = \int \psi_F^*(\bar{r}) \Delta V_{PI} \psi_F(\bar{r}) d\bar{r} \quad (6.24)$$

$$\Delta V_{PI} = -4 \frac{2}{a(1-\sigma)} + 4 \frac{2}{a} \quad (6.25)$$

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

El primer término de ΔV_{PI} es la contribución de los cuatro primeros vecinos en su nueva posición. El número 2 se refiere a la valencia de dichos iones. El segundo término corresponde a la antigua posición de los iones. Así,

$$\Delta V_{PI} = - \frac{8 \sigma}{a (1 - \sigma)} \quad (6.26)$$

(d) Cambio en la energía de polarización.

Los cuatro primeros vecinos del centro de color se encuentra inicialmente a una distancia a del centro de la vacancia. Después de que se han desplazado, se encuentran a una distancia $a(1 - \sigma)$ del centro de la vacancia. Entonces, la energía de polarización E_p cambia únicamente en el término que involucra a los cuatro primeros vecinos. Este cambio está dado por:

$$\Delta E_{Pol} = - 4 \alpha_+ \left(\frac{q_1^2 (a (1 - \sigma))}{a^4 (1 - \sigma)^4} - \frac{q_1^2 (a)}{a^4} \right) \quad (6.27)$$

donde el primer término dentro del paréntesis corresponde a los iones en las posiciones desplazadas y el segundo corresponde a las posiciones originales. Puesto que los cuatro primeros vecinos son iones de calcio, tenemos que α_+ es la polarización de dichos iones.

(e) Cambio en la energía de corrección de tamaño de ion.

Al moverse los cuatro primeros vecinos del centro de color, el cambio en la energía de corrección de tamaño de ion aparece en las

EFFECTOS DE DISTORSION EN LA RED CRISTALINA

expresiones del valor esperado de la energía potencial \bar{V}_p , en el potencial U_1 sobre cada primer vecino debido a todos los demás iones y en la función de onda de prueba ϕ . Los valores de las constantes A_1 y B_1 de los iones primeros vecinos no cambian. Entonces, la ecuación queda:

$$\begin{aligned} \Delta V_{TI} = & 4 [\alpha A_1 + (\bar{V}_p(a - a\sigma) - U_1(a - a\sigma)) B_1] |\phi(a - a\sigma)|^2 \\ & - 4 [\alpha A_1 + (\bar{V}_p(a) - U_1(a)) B_1] |\phi(a)|^2 \end{aligned} \quad (6.28)$$

El primer sumando corresponde a la contribución cuando los primeros vecinos están desplazados y se encuentran a una distancia $a(1 - \sigma)$ del centro de color, mientras que el segundo sumando es la contribución cuando los iones no están desplazados.

CAPITULO 7
RESULTADOS PARA EL CENTRO F

RESULTADOS PARA EL CENTRO F

En las siguientes tablas aparecen: la energía de ion puntual E_{pi} , la energía de polarización E_{pol} , la energía de corrección de tamaño de ion E_{IS} , la energía de corrección debida a la distorsión de la red E_{dist} y la energía total E_{tot} . Todos los valores están en hartrees. Los valores BSG son los calculados en el artículo de Bartram, Stoneham y Gash [5]. Los valores BL son los calculados por Bennett y Lidiard [33] siguiendo una aproximación de ion puntual. Los valores experimentales (exp) provienen del artículo de Cavenett et al. [34]. Finalmente, los valores I, II, III y IV son los calculados en este trabajo con las funciones respectivas.

RESULTADOS PARA EL CENTRO F

Tabla 7.1

Estado base centro F

HAT		E_{PI}	E_{pol}	E_{IS}	E_{dist}	E_{tot}
CaF ₂	BSG	-0.2675	-0.0045	-0.0090	-0.0010	-0.2815
	I	-0.24141	-0.00590	-0.01147	-0.00087	-0.25965
	II	-0.26769	-0.00471	-0.01018	-0.00112	-0.28370
	III	-0.26737	-0.00463	-0.00846	-0.00103	-0.28149
	IV	-0.28399	-0.00354	-0.00860	-0.00049	-0.29662
SrF ₂	BSG	-0.2555	-0.0055	-0.0285	-0.0035	-0.2930
	I	-0.22551	-0.00611	-0.02913	-0.00297	-0.26372
	II	-0.25629	-0.00582	-0.02868	-0.00352	-0.29431
	III	-0.25572	-0.00548	-0.02854	-0.00327	-0.29301
	IV	-0.27589	-0.00367	-0.02185	-0.00167	-0.30308
BaF ₂	BSG	-0.2395	-0.0085	-0.0575	-0.010	-0.3155
	I	-0.21102	-0.00931	-0.06177	-0.00896	-0.29106
	II	-0.24073	-0.00875	-0.05834	-0.01046	-0.31828
	III	-0.23952	-0.00839	-0.05746	-0.01004	-0.31541
	IV	-0.26038	-0.00559	-0.04633	-0.00504	-0.31734

RESULTADOS PARA EL CENTRO F

Tabla 7.2

Estado excitado centro F

HAT		E_{PI}	E_{pol}	E_{IS}	E_{dist}	E_{tot}
CaF ₂	BSG	-0.1505	-0.0200	-0.0135	-0.0070	-0.1500
	I	-0.13018	-0.02154	-0.01098	-0.00550	-0.13524
	II	-0.15053	-0.01997	-0.01351	-0.00697	-0.15002
	III	-0.14874	-0.01976	-0.01346	-0.00668	-0.14836
	IV	-0.16582	-0.01292	-0.00824	-0.00309	-0.16741
SrF ₂	BSG	-0.1495	-0.0220	-0.0245	-0.0100	-0.1855
	I	-0.12591	-0.02299	-0.02032	-0.01114	-0.15808
	II	-0.14949	-0.02201	-0.02453	-0.01002	-0.18601
	III	-0.14766	-0.02174	-0.02398	-0.00928	-0.18410
	IV	-0.16089	-0.01971	-0.02115	-0.00627	-0.19548
BaF ₂	BSG	-0.1470	-0.0250	-0.0745	-0.0075	-0.2390
	I	-0.12380	-0.02886	-0.07170	-0.00848	-0.21588
	II	-0.14721	-0.02497	-0.07453	-0.00752	-0.23919
	III	-0.14502	-0.02448	-0.07333	-0.00695	-0.23588
	IV	-0.15987	-0.02489	-0.06135	-0.00477	-0.24132

Tabla 7.3

Energía de absorción, $\Delta E(F) = E_g(F) - E_b(F)$

HAT	BSG	BL	I	II	III	IV	exp.
CaF ₂	0.132	0.1175	0.12441	0.13368	0.13313	0.12921	0.1215
SrF ₂	0.107	0.107	0.10564	0.10826	0.10891	0.10760	0.103
BaF ₂	0.0765	0.0965	0.07518	0.07909	0.07953	0.07602	0.0735

RESULTADOS PARA EL CENTRO F

Los resultados de la Tabla 7.1 indican que la corrección de tamaño de ion es mayor que la energía de polarización y la corrección debida a la distorsión de la red. En cambio, en la Tabla 7.2 se observa que para el estado excitado, en el caso del cristal CaF_2 se tiene que la polarización es más importante que la corrección de tamaño de ion. Para el SrF_2 las contribuciones de la energía de polarización y la corrección de tamaño de ion son muy parecidas. Finalmente, en el BaF_2 la energía de polarización no es tan importante.

En la Tabla 7.3 aparece la energía de absorción para cada uno de los cristales con las diferentes funciones de prueba. Se observa que las funciones de tipo I dan valores que difieren en un 2.5% (en el peor caso) de los valores experimentales. Esto indica que el pozo de potencial del centro F en los cristales con la estructura de la fluorita es muy parecido al potencial de Coulomb. Los siguientes resultados más cercanos a los experimentales se obtienen con las funciones gaussianas. En la Figura 7.1 aparece la banda de absorción del centro F en cristales con la estructura de la fluorita.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

RESULTADOS PARA EL CENTRO F

Banda de Absorción Centro F

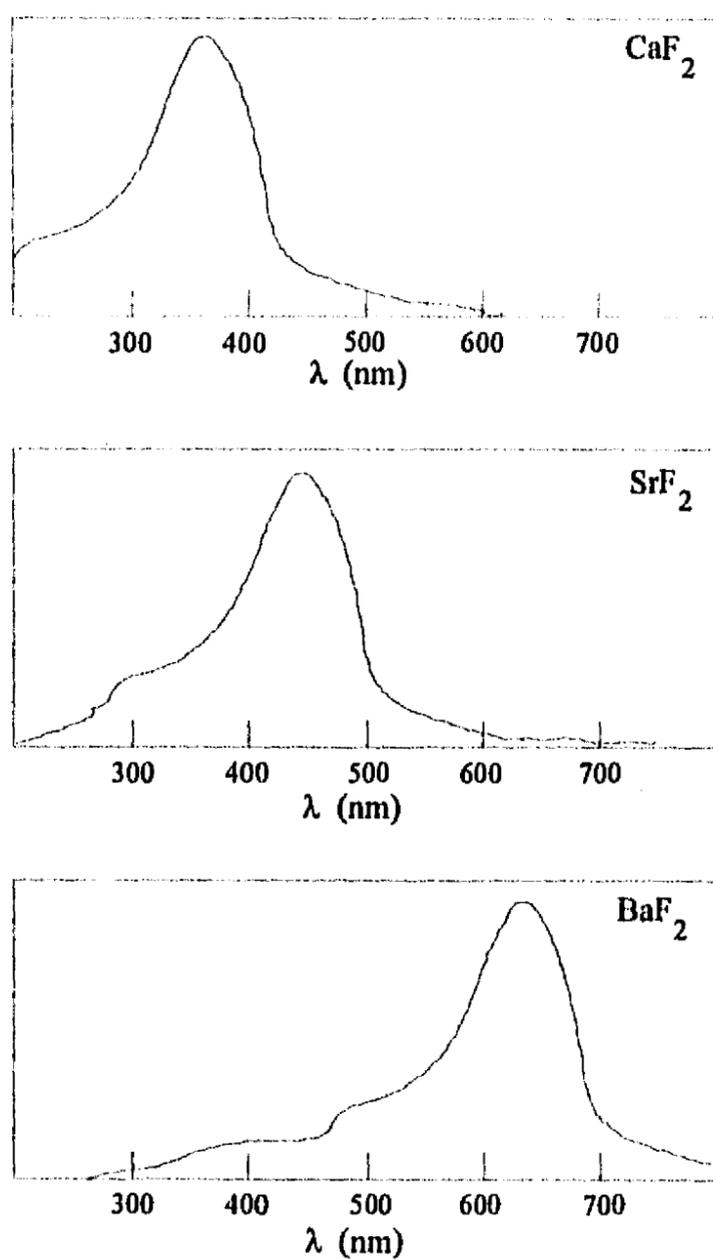


FIGURA 7.1

CAPITULO 8
LA BANDA K EN FLUORITA

LA BANDA K EN FLUORITA

Se sabe que la banda de absorción F se debe a la excitación del electrón del centro F hacia un estado excitado cercano a la banda de conducción. De hecho, la banda F no tiene una forma simple de campana, sino que presenta también una protuberancia en la parte de menores longitudes de onda. Seitz [35] sugirió el nombre de "banda K" para dicha protuberancia.

La banda K corresponde a transiciones del electrón del centro F a estados excitados entre el primer estado excitado y la banda de conducción. Aunque es difícil medir esta banda con precisión, la mayoría de los artículos concuerda con la forma y la posición de ésta. Mott y Gurney [36] fueron los primeros en sugerir que la banda K era el resultado de una superposición de transiciones en el centro F del estado $1s$ a los estados np con n mayor o igual a tres. Actualmente se considera que la banda K resulta de la transición de $1s$ a $3p$.

Recientemente, Ruiz-Mejía [7] aplicó los métodos de Gourary y Adrian, y Bartram et al. al cálculo de la banda K en Halogenuros Alcalinos. Utilizó cinco funciones de prueba para obtener la absorción óptica de la banda K. Los mejores resultados, muy cercanos a los experimentales, los obtuvo con una función de tipo gaussiano. También encontró que con el método de Gourary y Adrian se obtenían resultados similares a los del método de Bartram et al. por lo que se concluye que la banda K sólo depende de a , el parámetro de la red. Por lo anterior, el cálculo de la banda K en cristales con la estructura de la fluorita se hará únicamente con

LA BANDA K EN FLUORITA

la función tipo gaussiano.

La función de prueba para el estado excitado 3p tienen la forma:

$$\Psi_{3p} = (3/4\pi)^{1/2} R_{3p}(r) \cos\theta \quad (8.1)$$

Donde R_{3p} aparece a continuación:

$$R_{3p}(r) = Ar^2 \exp[-\xi^2(r/a)^2] \quad (8.2)$$

A es una constante de normalización y ξ es un parámetro variacional que se determina por minimización de la energía.

A continuación aparece la expresión de la energía del estado 3p para esta función de prueba con el método de Gourary y Adrian.

$$E_{3p} = 1.9 \frac{\xi^2}{a^2} + \frac{4\pi A^2}{3(\sqrt{2}\xi/a)^6} \sum_{x_1, y_1, z_1=-\infty}^{\infty} \left\{ \left(\frac{(\sqrt{2}\xi/ar_1)^2}{4} + \frac{7}{8} \right) \exp[-2(\xi/a)^2 r_1^2] - \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\xi/a} \operatorname{erf}(\sqrt{2}\xi/a r_1) \right\} \quad (8.3)$$

donde $\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-t) dt \quad (8.4)$

LA BANDA K EN FLUORITA

Para el modelo de Bartram et al., la expresión de la energía resulta ser

$$\begin{aligned}
 E_{3p} = & 1.9 \frac{\xi^2}{a^2} \\
 & + \frac{4\pi A^2}{3(\sqrt{2}\xi/a)^6} \sum_{x_1, y_1, z_1=-\infty}^{\infty} \left\{ \left(\frac{(\sqrt{2}\xi/ar_1)^2}{4} + \frac{7}{8} \right) \exp[-2(\xi/a)^2 r_1^2] \right. \\
 & \left. - \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}\xi/a r_1} \operatorname{erf}(\sqrt{2}\xi/a r_1) \right\} \\
 & + \sum_{\gamma} [A_{\gamma} + (\bar{V}_p - U_{\gamma})B_{\gamma}] A^2 r^4 \exp[-2\xi^2(r/a)^2] \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

En este caso el factor α se igualó a 1 [7].

En la Tabla 8.1 aparecen los valores calculados.

Tabla 8.1

HAT	$-E_{1s}^{GA}$	$-E_{1s}^{BSG}$	$-E_{3p}^{GA}$	$-E_{3p}^{BSG}$	ΔE^{GA}	ΔE^{BSG}
CaF ₂	0.28399	0.29662	0.14031	0.14165	0.14368	0.15497
SrF ₂	0.27589	0.30308	0.15059	0.16534	0.12530	0.13774
BaF ₂	0.26038	0.31734	0.14936	0.19419	0.11102	0.12315

Como se puede observar, los valores de las energías de los estados base y segundo excitado calculados con el modelo de Gourary y Adrian son menores que los que se obtienen con el modelo de

LA BANDA K EN FLUORITA

Bartram et al. Por otra parte, también es mayor la absorción calculada con el modelo de Bartram et al.

CAPITULO 9
EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

El centro F es el centro de color más simple que tiene atrapado un electrón, pero no es el único posible. En cristales con un contenido predominante de iones alcalino-térreos extrínsecos (de tamaño más pequeño que los iones alcalino-térreos constituyentes) se forman los centros F_A . El centro F_A consiste en un centro F con uno de los primeros vecinos (ion alcalino-térreo) reemplazado por un ion diferente. Por ejemplo, en CaF_2 en vez de un ion Ca^{++} , se tiene un ion Mg^{++} , como se ve en la Figura 9.1 de la siguiente página. A diferencia del centro F que es caracterizado por una banda de absorción, son dos las bandas de absorción que identifican al centro F_A .

Para un centro F_A con un ion alcalino-térreo como impureza divalente que sustituye al ion alcalino-térreo propio del cristal en el lugar $(0,0,a)$, los cambios en la energía respecto de la expresión para el centro F aparecen en la polarización, en la corrección de tamaño de ion y en las correcciones por desplazamiento de éstas. La expresión de la energía potencial aparece a continuación.

$$V_{F_A} = V_F + [A_I - A_C + (\bar{V}_P - U_I) (B_I - B_C)] \delta(r - r_I) - (\alpha_I - \alpha_C) q_I^2 / r_I^4 \quad (9.1)$$

V_F representa la energía potencial del centro F. Los subíndices I y C se refieren a la impureza y el catión que será sustituido por

EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

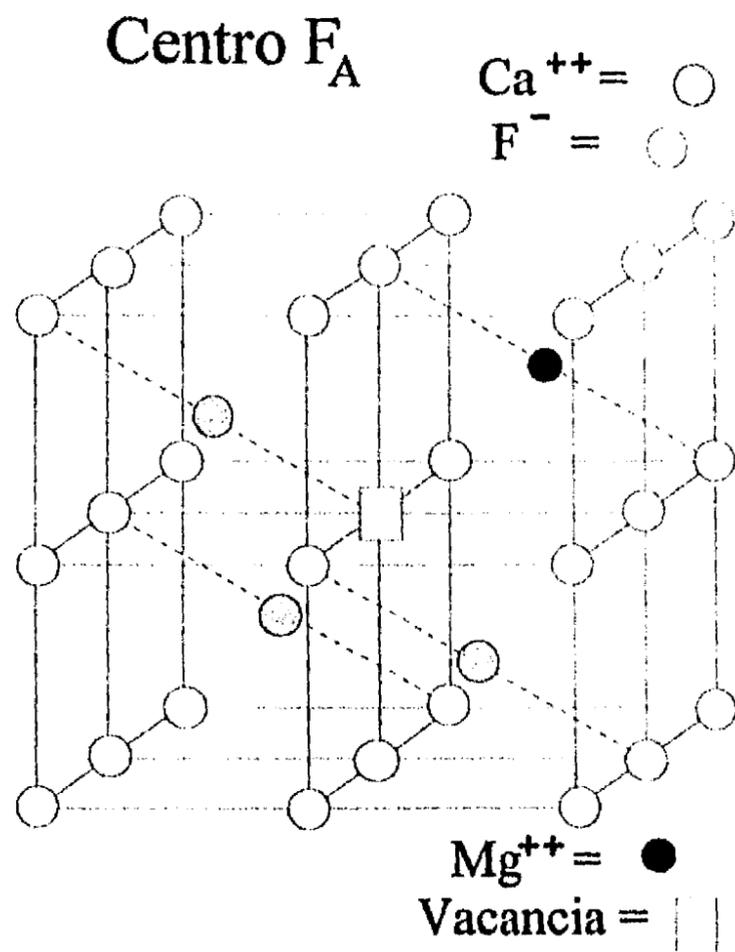


FIGURA 9.1

EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

ésta. En el caso del centro F, los valores propios de las funciones ortogonales 2p son degenerados debido a su simetría esférica. En el centro F_A , una de las funciones 2p está orientada sobre el eje Z. Las restantes están en el plano ortogonal al eje Z y se comportan como las del centro F. En las siguientes tablas aparecen los valores de las energías de los estados base y primer excitado del centro F_A en CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 con impureza Mg.

Tabla 9.1

		Estado base centro F_A , impureza Mg				
HAT		E_{PI}	E_{pol}	E_{IS}	E_{dist}	E_{tot}
CaF_2	I	-0.24141	-0.00531	-0.01064	-0.00859	-0.26595
	II	-0.26769	-0.00424	-0.00947	-0.01105	-0.29245
	III	-0.26737	-0.00417	-0.00787	-0.01017	-0.28958
	IV	-0.28399	-0.00319	-0.00800	-0.00484	-0.30002
SrF_2	I	-0.22551	-0.00550	-0.02709	-0.02931	-0.28741
	II	-0.25629	-0.00524	-0.02667	-0.03474	-0.32294
	III	-0.25572	-0.00493	-0.02654	-0.03227	-0.31946
	IV	-0.27589	-0.00330	-0.02032	-0.01648	-0.31599
BaF_2	I	-0.21102	-0.00838	-0.05745	-0.03167	-0.30852
	II	-0.24073	-0.00788	-0.05426	-0.03451	-0.33738
	III	-0.23952	-0.00755	-0.05344	-0.03382	-0.33433
	IV	-0.26038	-0.00503	-0.04309	-0.02788	-0.33638

EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

Tabla 9.2

Estado excitado centro F_A , impureza Mg

HAT		E_{PI}	E_{pol}	E_{IS}	E_{dist}	E_{tot}
CaF ₂	I	-0.13018	-0.01939	-0.01018	-0.01358	-0.15297
	II	-0.15053	-0.01797	-0.01256	-0.01746	-0.17340
	III	-0.14874	-0.01778	-0.01252	-0.01607	-0.17007
	IV	-0.16582	-0.01163	-0.00766	-0.00765	-0.17744
SrF ₂	I	-0.12591	-0.02069	-0.01890	-0.01231	-0.17781
	II	-0.14949	-0.01981	-0.02281	-0.01489	-0.20700
	III	-0.14766	-0.01957	-0.02230	-0.01478	-0.20431
	IV	-0.16089	-0.01974	-0.01967	-0.00643	-0.20673
BaF ₂	I	-0.12380	-0.02597	-0.06668	-0.01252	-0.22897
	II	-0.14721	-0.02247	-0.06931	-0.01521	-0.25420
	III	-0.14502	-0.02203	-0.06820	-0.01515	-0.25040
	IV	-0.15987	-0.02240	-0.06306	-0.01109	-0.25642

Tabla 9.3

Energía de absorción, $\Delta E(F) = E_o(F) - E_b(F)$

HAT	I	II	III	IV
CaF ₂	0.11298	0.11905	0.11915	0.12258
SrF ₂	0.10960	0.11594	0.11515	0.10926
BaF ₂	0.07955	0.08318	0.08393	0.07996

EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

Comparando la Tabla 9.3 con la Tabla 7.3 se observa que los valores calculados de la energía de absorción del centro F son menores que para el centro F_A en el caso del CaF_2 . Mientras que para el SrF_2 y el BaF_2 se cumple lo opuesto.

En la Tabla 9.4 se encuentran los valores de F_{A1} , F_{A2} y el Split de acuerdo con las expresiones de Weber y Dick:

$$F_{A1} = (E_b(F) - E_b(F_A)) - (E_o(F) - E_o(F_A)) \quad (9.2)$$

$$F_{A2} = E_b(F) - E_b(F_A) \quad (9.3)$$

$$\text{Split} = E_o(F) - E_o(F_A) \quad (9.4)$$

EL CENTRO F_A , Mg EN FLUORITA

Tabla 9.4

HAT		F_{A1}	F_{A2}	Split
CaF ₂	I	-0.01143	0.00630	0.01773
	II	-0.01463	0.00875	0.02338
	III	-0.01362	0.00809	0.02171
	IV	-0.00663	0.00340	0.01003
SrF ₂	I	0.00396	0.02369	0.01973
	II	0.00764	0.02863	0.02099
	III	0.00624	0.02645	0.02021
	IV	0.00161	0.01291	0.01125
BaF ₂	I	0.00437	0.01746	0.01309
	II	0.00409	0.01910	0.01501
	III	0.00440	0.01892	0.01452
	IV	0.00394	0.01904	0.01510

CAPITULO 10
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

DISCUSION

CENTRO F

Los resultados utilizando las funciones II y III son prácticamente los mismos y corresponden a los valores calculados por Bartram et al. [5]. De los cuatro tipos de funciones que se utilizaron, las funciones I y IV son las que dan valores más cercanos a los experimentales: difieren de éstos en 2.5% y 5% respectivamente. Las funciones tipo I son hidrogenoides y están de acuerdo con la imagen convencional de que el potencial de la vacancia del ion negativo es similar al potencial Coulombiano.

Las correcciones a la energía de ion puntual fueron en orden de importancia (debido a su magnitud): corrección de tamaño de ion, energía de polarización y energía de distorsión de la red (que a su vez incluye las modificaciones a la energía de polarización y a la corrección de tamaño de ion).

La energía de polarización se calculó permitiendo que se desplazaran únicamente los primeros vecinos.

BANDA K

Los valores de absorción son menores con el método de Gourary y Adrian [4] que con el método de Bartram et al. [5], y difieren en un 10% entre ellos. Las energías calculadas para el segundo estado excitado del centro F son negativas, por lo que dicho estado es ligado.

CONCLUSIONES

CENTRO F_A

Al igual que en el centro F, los resultados utilizando las funciones II y III son prácticamente los mismos.

Las correcciones a la energía de ion puntual fueron en orden de importancia (debido a su magnitud): corrección de tamaño de ion, energía de distorsión de la red y energía de polarización. En este caso, la energía de polarización resultó similar que la calculada para el centro F a pesar que la polarización del Mg^{++} es menor que la de los iones Ca^{++} , Sr^{++} y Ba^{++} .

La contribución absoluta de la corrección debida a la distorsión aumentó; el ion Mg^{++} es menor que los iones Ca^{++} , Sr^{++} y Ba^{++} y propició una deformación de la red de un orden de magnitud en el caso del estado base pero sólo el doble en el estado excitado.

CONCLUSIONES

Se aplicaron los modelos de ion puntual (Gourary y Adrian [4]), corrección de tamaño de ion (Bartram et al. [5]), corrección debida a la energía de polarización y corrección debida a la distorsión de la red para el tratamiento de los centros F y F_A . Se efectuaron los cálculos de las energías de absorción de los centros F y F_A , así como de la banda K para los halogenuros alcalino-térreos CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 ; todos ellos con la estructura de la fluorita. La impureza divalente para el caso del centro F_A fue el ion Mg^{++} .

En la Figura 10.1 que se encuentra en la página siguiente aparece un esquema cualitativo de las posiciones de los niveles de energía

CONCLUSIONES

Esquema Cualitativo de los Niveles de Energía
de los centros F y F_A

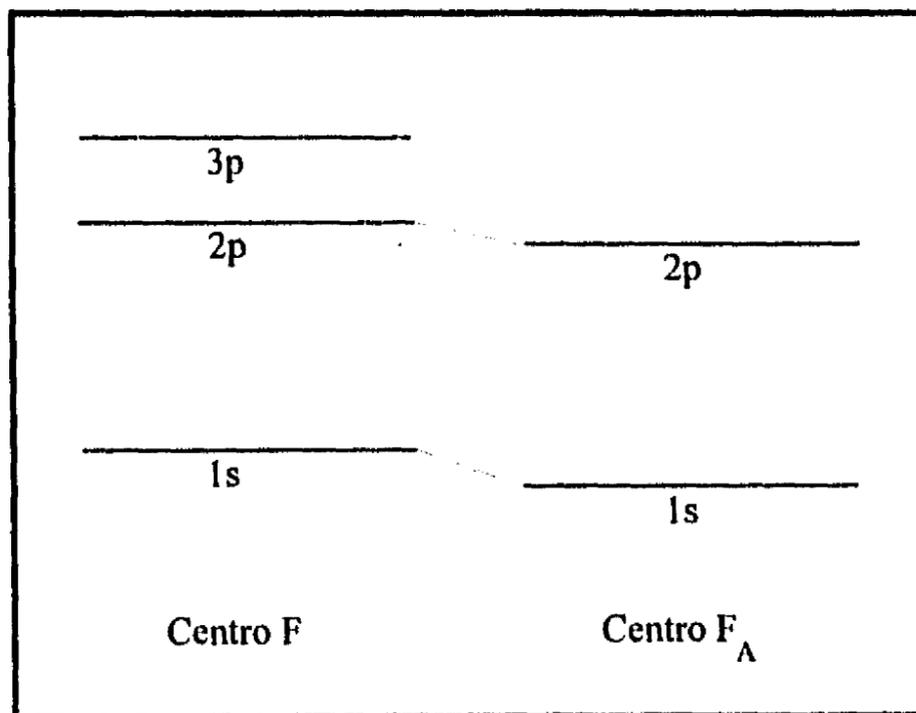


FIGURA 10.1

CONCLUSIONES

1s, 2p y 3p del centro F y 1s y 2p del centro F_A . Podemos comparar los resultados para funciones de prueba gaussianas. Estos aparecen en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1

		E_{1s}	E_{2p}	E_{3p}
CaF ₂	centro F	-0.29662	-0.16741	-0.14165
	centro F_A	-0.30002	-0.17744	
SrF ₂	centro F	-0.30308	-0.19548	-0.16534
	centro F_A	-0.31599	-0.20673	
BaF ₂	centro F	-0.31734	-0.24132	-0.19419
	centro F_A	-0.33638	-0.25642	

En todos los casos, las energías de los estados base y excitado del centro F_A son menores que las energías correspondientes del centro F. Por otra parte, las energías de absorción del centro F_A son mayores para SrF₂ y BaF₂, en tanto que lo opuesto se cumple para el CaF₂.

Este trabajo se puede extender a centros de color más complicados como son el F_d y el Z.

APENDICE

APENDICE

ESTRUCTURA DE LA FLUORITA (CAF₂)

La Figura A.1 representa la estructura cristalina de la fluorita, en la que los átomos de calcio ocupan los sitios de una estructura cúbica centrada en las caras, mientras que los iones de flúor están en los centros de los ocho pequeños cubos que forman la estructura cúbica.

Si se sitúa el origen de coordenadas en un ion de flúor, Figura A.2, se tendrán cuatro iones de calcio como vecinos cercanos. Al denominar a la distancia entre sus vecinos más cercanos como a ,

los iones de fluor ocuparán las posiciones $a(x,y,z)$

$$\text{con } x = \frac{\sqrt{2}}{3} (x + y - 2z), \quad y = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (-x + y), \quad z = \frac{2}{3} (x + y + z),$$

donde x , y y z son enteros. $a = 2.36$ angstroms = 4.46 bohrs.

Por otra parte, los iones de calcio ocuparán las posiciones

$a(x,y,z)$

$$\text{con } x = \frac{\sqrt{2}}{3} (x + y - 2z), \quad y = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (-x + y), \quad z = \frac{2}{3} (x + y + z) + 1,$$

donde $x + y + z$ es un número par.

El sistema coordenado está dispuesto de manera que uno de los primeros vecinos (ion de calcio) ocupe la posición $(0,0,a)$.

Hay dos constantes de Madelung en la fluorita. Una en la posición de los iones negativos $\alpha_H^- = 1.762$ (en unidades e/a) y otra para los iones positivos $\alpha_H^+ = 3.315$ [11].

Fluorita

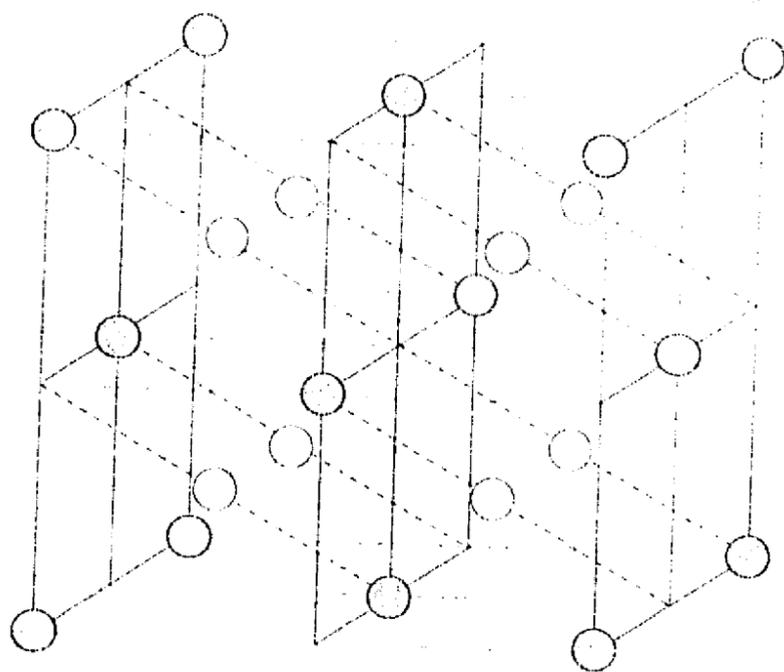
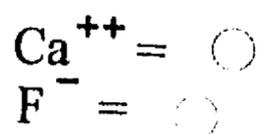


FIGURA A.1

Fluorita

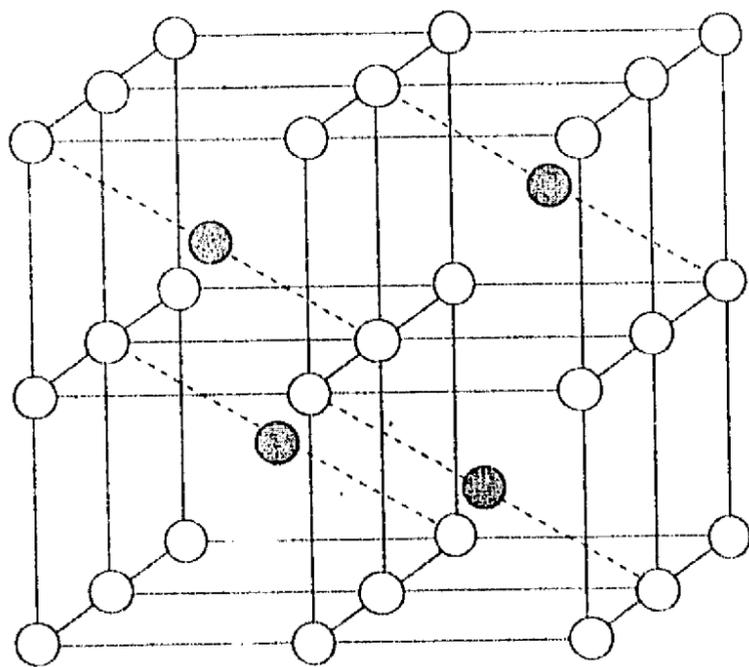
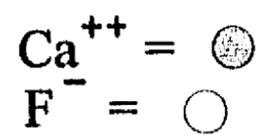


FIGURA A.2

REFERENCIAS

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] N.M. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, HOLT, RINEHART AND WINSTON, Great Britain, 1976.
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, USA, 1971.
- [3] B.S. Gourary and F.J. Adrian, *Solid State Physics*, vol. X, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1960).
- [4] B.S. Gourary and F.J. Adrian, *Phys. Rev.* **105**, 1180 (1957).
- [5] R.H. Bartram, A.M. Stoneham and P. Gash, *Phys. Rev.* **176**, 1014 (1968).
- [6] W.B. Fowler, *Physics of Colour Centres*, Academic Press, New York, 1965.
- [7] C. Ruiz-Mejía, *Phys. Rev.* **43**, 7288 (1991).
- [8] C. Ruiz-Mejía, *phys. stat. sol. (b)* **147**, 593 (1988).
- [9] E.R. López-Téllez, D. Cárdenas-García and C. Ruiz-Mejía, *phys. stat. sol. (b)* **149**, 223 (1989).
- [10] R.F. Wood and U. Öpik, *Phys. Rev.* **179**, 783 (1969).
- [11] A.D. Franklin, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 823 (1968).
- [12] R. Resnick, D. Halliday, *PHYSICS.- For Students of Science and Engineering*, John Wiley & Sons, USA, 1989.
- [13] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [14] S.M. Blinder, *Ame. J. Phys.* **33**, 431 (1965).
- [15] R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* **41**, 49 (1932).

REFERENCIAS

-
- [16] D.L. Dexter, *Solid State Physics*, vol. VI, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1958).
- [17] W. Weber and B.G. Dick, *phys. stat. sol.* **36**, 723 (1969).
- [18] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, USA, 1975.
- [19] Dekker, A.J., *Solid State Physics*, Macmillan Press Ltd., India, 1981.
- [20] N.F. Mott and M.J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 485 (1938).
- [21] D. Cárdenas-García, E.R. López-Téllez and C. Ruiz-Mejía, *Rev. Mex. Fís.* **36**, 555 (1990).
- [22] R.F. Wood and J. Korrynga, *Phys. Rev.* **123**, 1138 (1961).
- [23] A. Meyer and R.F. Wood, *Phys. Rev.* **133**, A1436 (1964).
- [24] R.F. Wood and H.W. Joy, *Phys. Rev.* **136**, A451 (1964).
- [25] R.F. Wood, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 615 (1965).
- [26] M.H. Cohen and V. Heine, *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).
- [27] E. Madelung, *Physik Z.* **19**, 524 (1918).
- [28] P.P. Ewald, *Ann. Physik* **64**, 253 (1921).
- [29] H.M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- [30] J. Sherman, *Chem. Revs.* **11**, 93 (1932).
- [31] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.* **114**, 181 (1927).
- [32] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 765 (1927).
- [33] H.S. Bennett and A.B. Lidiard, *Phys. Letters* **18**, 253 (1968).
- [34] B.C. Cavenett, W. Hayes and I.C. Hunter, *Solid State Commun.* **5**, 653 (1967).