



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTOS ISOTÓPICOS DE LOS MODOS PARES DE
HIDRÓGENO MOLECULAR EN SILICIO CRISTALINO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A:

MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ



ASESOR DE TESIS:

FÍS. LUCIO ANDRADE BUENDIA

2006



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 esta 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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTOS ISOTÓPICOS DE LOS MODOS PARES DE
HIDRÓGENO MOLECULAR EN SILICIO CRISTALINO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A:

MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ



ASESOR DE TESIS:

FÍS. LUCIO ANDRADE BUENDIA

2006

<p>1. Datos del alumno Romero Martínez Martín 53160781 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 093097716</p>
<p>2. Datos de Tutor Fís. Lucio Andrade Buendía</p>
<p>3. Datos del sinodal 1 Dr. Jorge Rickards Campbell</p>
<p>4. Datos del sinodal 2 Dr. Manuel de Llano de la Garza</p>
<p>5. Datos del sinodal 3 Dr. Gabriel Torres Villaseñor</p>
<p>6. Datos del sinodal 4 Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Efectos isotópicos de los modos pares locales de hidrógeno molecular en silicio cristalino 117p 2006</p>

- ❖ *Dedico esta tesis a las personas que amo, a mi esposa Lupita a mis hijos Martín , Emilio y al próximo o próxima, aunque todavía estás en el vientre.*
- ❖ *A mis padres por su apoyo y todo lo demás.*
- ❖ *Al grupo de Física de Superficies del departamento de Física de la Facultad de Ciencias.*
- ❖ *A mi Asesor el Fis. Lucio Andrade Buendía por su apoyo académico y humano, por haber sido más que un maestro un amigo.*
- ❖ *A la Maestra Margarita Sánchez y Sánchez por su amistad y su apoyo.*

ÍNDICE:

ANTECEDENTES

a) Motivación Experimental.....	1
b) Motivación Teórica.....	11

INTRODUCCIÓN

A) La red monoatómica.....	21
A.1) El cristal perfecto.....	22
B) La red diatómica.....	25
B.1) El cristal perfecto.....	27
C) La red tipo diamante.....	30
C.1) El cristal perfecto.....	31
D) Red clásica con defectos.....	36

CAPÍTULO 1

Modelo molecular

1. El Oscilador Armónico Mecánica Clásica.....	44
1.2 El Oscilador Armónico Mecánica Cuántica.....	48
1.3 Modelo con dos átomos Mecánica Clásica.....	59
1.4 Modelo molecular.....	64
1.5 Conclusiones.....	68

CAPÍTULO 2

Modelo de masas

2.1 Redes en tres dimensiones.....	73
2.1.1 Modos de vibración en una celda general (a).....	74
2.1.2 Cristales de gas raros (A).....	79
2.1.3 Cristales covalentes (A).....	80
2.2.1 Criterio de Ajuste.....	80
2.3.1 Red de Diamante.....	81
2.3.2 Problema de valores propios.....	83
2.3.3 Modelo de Masas.....	86
2.3.4 Discusión de Resultados.....	89

CAPÍTULO 3

Modelo de Impureza

3.1 Modelo de Impureza.....	90
3.2 Cálculo de las frecuencias de los Fonones Localizados.....	92
3.3 Discusión de los Resultados.....	95

Conclusiones Finales.....	96
---------------------------	----

BIBLIOGRAFÍA.....	97
-------------------	----

Apéndice.....	101
---------------	-----

ANTECEDENTES

Desde hace más de 6 décadas grupos de científicos han estado investigando sobre las propiedades de los materiales; entre muchas otras han analizado las propiedades ópticas y acústicas. De esta investigación se han obtenido diversos resultados; cabe aclarar que éstos son en tantas ramas que no acabaría solo en mencionarlas en este trabajo. Sin embargo, si nos referimos al silicio cristalino como material y al hidrógeno molecular como imperfección y nos restringimos al efecto que este último causa en los fonones de la red cristalina, y más concretamente a la absorción ó emisión de fotones por los fonones, entonces sí, podemos presentar algo más apropiado. A una parte de esto último es a lo que se referirá esta tesis, en particular, al cálculo de las frecuencias que producen los fonones localizados que son causados por las moléculas de hidrógeno en el silicio cristalino.

a) MOTIVACIÓN EXPERIMENTAL

Desde hace años existe un material muy importante, el silicio que se usa en las comunicaciones, la aeronáutica y la aeronáutica espacial; en pocas palabras éste se utiliza en estas áreas porque es un gran semiconductor. Hace más de 30 años se ha estado buscando la posibilidad de detectar hidrógeno molecular en silicio cristalino. Esto se ha logrado muy recientemente. Posteriormente de este gran descubrimiento en la física, se ha estudiado por varios años este tipo de material, el silicio ya para uso en la industria y el desarrollo de la humanidad. A medida que esto ha avanzado los físicos teóricos y experimentales, y sumándose algunos ingenieros, han hecho lo imposible por poder entender los cambios en la materia y en el campo electromagnético dentro del material cuando se añade hidrogeno molecular, y se ha encontrado que existen formas de vibración en las redes de átomos descritas por los llamados fonones, que no son más que partículas cuánticas con energías cuantizadas de estas formas de vibración de los átomos en las redes cristalinas. Este tipo de vibraciones, por ser de fonones, es a nivel microscópico, es decir, se tiene que describir cuánticamente, pero se demuestra que para calcular algunas características de estos sistemas se puede tener un tratamiento clásico^(1,2). En los experimentos que se mencionen en los próximos párrafos se destacaran dos tipos de espectroscopía: Raman e infrarrojo. En la del infrarrojo se hace incidir luz en el material y mediante la interacción con el campo electromagnético se excita a los fonones del cristal produciendo fonones localizados. Una imagen de lo que es un fonón localizado en forma sencilla se puede explicar de la siguiente forma*. Si se unieran muchas pelotitas iguales en un solo hilo, éstas van a oscilar de la misma forma; pero si en medio de éstas se pone una pelota más pequeña y se hace vibrar con la mano el hilo, las pelotas iguales van a oscilar de un modo, pero conforme uno se acerca a la pelota chica, posiblemente ésta va a moverse más; imaginemos entonces que la cuantización de la energía de la vibración anterior es la del fonón. Además por saber la forma de la onda (con la masa más chica) se le llamaría fonón localizado y éste se representaría en una frecuencia o varias dependiendo de las impurezas que se introduzcan en el material. Estas frecuencias son las que se van a recopilar para poder comparar los resultados que se obtendrán en el cálculo de éste trabajo. No es tan sencillo lo que acabo de decir por lo que este cálculo se presentará de tal forma que se justifique cada una de las cosas que se van a utilizar. Tomando en cuenta el procedimiento que se sigue y las consideraciones matemáticas que se presentarán, se irá de lo simple a lo complicado.

La importancia de estos estudios data de los años 60's y tienen gran importancia ya que el silicio es uno de los materiales más importantes, ya que es uno de los semiconductores más destacados, como lo mencionamos anteriormente. Por eso el gran afán por saber el comportamiento de este cristal con ó sin imperfecciones. Además, en la historia sólo se ha podido resolver satisfactoriamente el problema con sólo una imperfección ya que los métodos matemáticos desarrollados no han podido resolver para más imperfecciones. En este trabajo se va a usar un método capaz de resolver el problema de dos imperfecciones intersticiales, uno tan poderoso que se podría usar no nada más para este problema sino para cualquier número de impurezas y en diversos materiales. Como se mencionará que existen experimentos para poder encontrar las frecuencias de vibración de los fonones localizados producidos por moléculas de hidrógeno, voy a presentar los resultados experimentales tales como fueron surgiendo durante los últimos años. Posteriormente mencionaré las diferencias en las hipótesis físicas, así como en los resultados que se obtienen en tales trabajos. Este resumen que presento tiene un carácter muy general pero tiene el propósito de incorporar los elementos más importantes para el desarrollo de la tesis.

*El concepto de fonón se irá estableciendo de manera formal durante el desarrollo de este trabajo.

Siguiendo una cronología de los experimentos que se han llevado a cabo a partir del año de 1996 se destaca a Murakami ^(3,14) Teniendo en cuenta que en un cristal de silicio tratado con hidrógeno, su fonón localizado entra en resonancia con la onda electromagnética, por eso se puede detectar su frecuencia. El hidrógeno se implanta en el silicio a bajas temperaturas; Murakami encuentra que el hidrógeno aislado no es estable en el silicio, estos forman complejos con otras moléculas. Además, de los cálculos realizados con anterioridad se predice que en el silicio existen varias formas de amarre con el hidrógeno. En primeras aproximaciones introduce el hidrógeno molecular al silicio pero sólo se logra en forma de plateletas, esto es, como si hubiera una nube de moléculas de hidrógeno y esto sólo muestra como resultado una frecuencia de vibración parecida a la de la molécula de hidrogeno en el vacío. Buscando la mejor forma de introducir el hidrógeno molecular, una de ellas puede ser en una posición tetrahedral en forma intersticial a consecuencia de las bajas energías. Existen isótopos del hidrógeno como el deuterio con los cuales se hacen mediciones también de las frecuencias de sus fonones localizados. Asimismo, estos isótopos son usados para calcular sus frecuencias; en el cálculo que se presentará de ésta tesis también se reportarán. Murakami después de haber hecho su experimento con espectroscopía Raman a diferentes temperaturas con tratamientos para fases diferentes del silicio (gas, líquido, sólido), encuentra una frecuencia para el fonón del hidrógeno molecular de aproximadamente 4158 cm^{-1} (ver Fig. 1) a una temperatura de 400° C , además de una frecuencia para el fonón de la molécula de deuterio en 2990 cm^{-1} (Tabla 1). De este experimento se presume la abundancia de deuterio en el silicio a una temperatura de 300° C . Además, por las concentraciones de fósforo utilizadas en su tratamiento, el resultado de la línea del hidrógeno es un poco diferente a los que se obtienen; esto se debe a que se forman dentro del silicio una forma de plateletas, en donde se considera a estas moléculas no amarradas a la red, sino como si estuvieran en una forma de nube, en donde las moléculas permanecen como en el vacío. Por eso el parentesco de la línea al hidrógeno en el vacío (tabla 1), lo que da una sugerencia de que el hidrógeno permanece en sitio intersticial. En éste trabajo no se menciona nada de la dirección en que la molécula vibra.

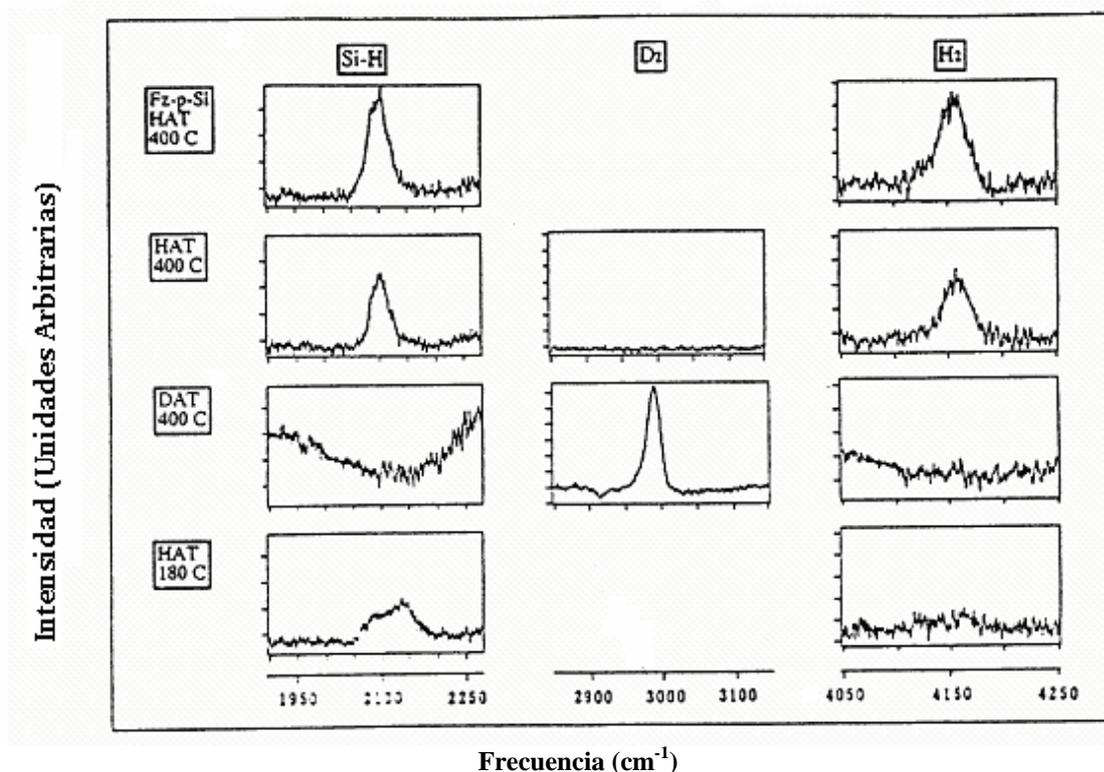


Fig.1 Espectro Raman observado a tres rangos de frecuencia para hidrógeno y deuterio moleculares obteniendo su frecuencia en 4 clases de muestras. HAT y DAT significan “tratamiento átomo de hidrógeno” y “tratamiento átomo de deuterio”, respectivamente. El renglón en la parte más alta es para la muestra de silicio (zona- flotada) y los otros, para las muestras de silicio implantado y subsecuentemente templado. Esta figura aparece en la referencia [3]

Corrimientos Raman observados (Anchura media) (cm ⁻¹)		Sólido ^a	Líquido ^a	Gas ^b
H ₂	para-H ₂ (<i>J</i> = 0,2,...)	Q ₁ (0) 4152 (0.4)	Q ₁ (0) 4154 (0.3)	Q ₁ (0) 4161 Q ₁ (2) 4143
	4158 ± 3 (34 ± 2)			
D ₂	ortho-H ₂ (<i>J</i> = 1,3,...)	Q ₁ (1) 4143 (0.4)	Q ₁ (1) 4146 (0.4)	Q ₁ (1) 4155 Q ₁ (3) 4125
	ortho-D ₂ (<i>J</i> = 0,2,...)	Q ₁ (0) 2982 (0.2)	Q ₁ (0) 2988 (0.35)	Q ₁ (0) 2994 Q ₁ (2) 2987
	2990 ± 2 (20 ± 1)			
	para-D ₂ (<i>J</i> = 1,3,...)	Q ₁ (1) 2982 (0.2)	Q ₁ (1) 2985 (0.4)	Q ₁ (1) 2991 Q ₁ (3) 2981
^a Referencia[63] ^b Referencia[64]				

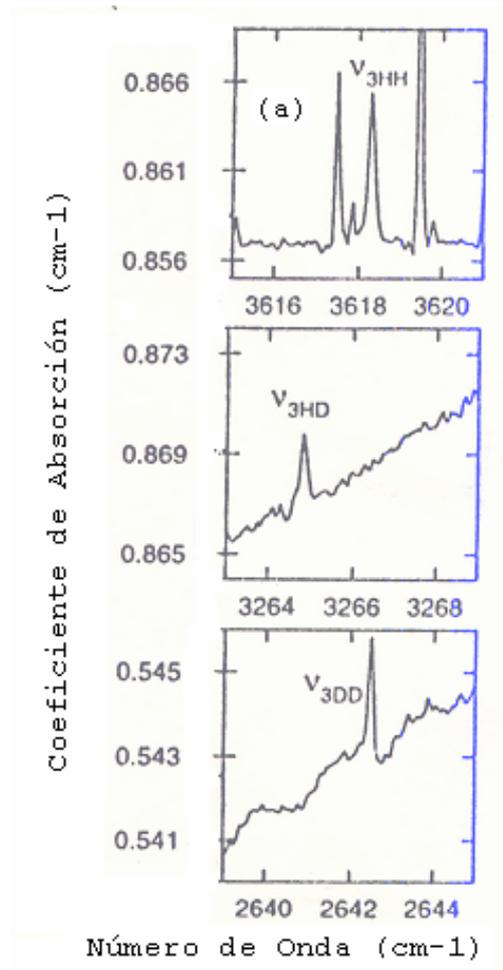
Tabla 1. Tabla de líneas vibracionales Raman que aparece en la Ref. [3]. En esta tabla también se incorporaron las medidas hechas por otros autores en diferentes fases.

Murakami se dio cuenta junto con sus colegas que la frecuencia de vibración que encontró se asemeja a la del hidrógeno molecular, pero como si estuviera libre; esto es por la forma de introducir el hidrógeno en el silicio. Muchos estudios posteriores fueron sucesivamente confirmando la forma en que se acomoda el hidrógeno en silicio y que es en forma de nube (en plateletas) y lo que se busca es tener la molécula de hidrógeno lo más ordenada que se pueda, por lo que se siguió con más experimentos y por supuesto éste resultado no es considerado para nuestro trabajo ya que se busca una medida más notable en la que se pueda afirmar que la interacción es con el hidrógeno molecular, cuando la molécula está aislada en el cristal de silicio (no en plateletas), pero ligada con los átomos de silicio.

Un año después Pritchard et. al. ⁽⁴⁾ realizan un experimento para encontrar la frecuencia de vibración del hidrógeno molecular en silicio cristalino pero con infrarrojo, en el cual se encuentran unas frecuencias de vibración para las moléculas hidrógeno-hidrógeno, hidrógeno-deuterio y deuterio-deuterio, (HH, HD, DD), midiendo el coeficiente de absorción óptica en el infrarrojo. Lo destacado de este resultado es la observación de los modos de vibración para los pares, HH, HD, DD, (Fig.2, Tabla 2). Los dos últimos pares no están considerados como modelos de estructura del (HH), además la aparición de los mismos dan pauta para considerar que las moléculas de hidrógeno se amarran en sitios intersticiales en la posición tetrahedral, sin saber aún la dirección de vibración de la molécula.

Es de notarse en este trabajo que el silicio cristalino fue calentado en un rango de temperaturas entre $1100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1300^{\circ}\text{C}$ en H₂, D₂ ó mezclas de los dos gases, es decir, fue hidrogenado a diferencia del experimento descrito antes en que el silicio fue bombardeado (implantado) y después fue recocido. Este proceso de hidrogenación incorpora relativamente poco hidrógeno en el silicio, a saber, 5×10^{14} moléculas/cm³. También, es conocido que el tipo de crecimiento del silicio que es Czochralski tiene boro y fósforo y carbón que está en concentraciones abajo del límite de detección que es de 2×10^{15} partículas/cm³. El espectro infrarrojo fué obtenido con las muestras enfriadas a una temperatura de 10 K. Ahora, en la Tabla 2 (ver página siguiente) presentamos las frecuencias de los modos de vibración localizados del experimento de Pritchard et al ⁽⁴⁾. Al observar la tabla 2, notamos que en ella se añaden diferentes medidas experimentales hechas por los autores del trabajo mencionado y también muchas otras realizadas por otros autores. A saber, las frecuencias ν_1 (Si) en 3788.7 cm.⁻¹ y ν_2 (Si) en 3730.8 cm.⁻¹ corresponden a frecuencias relacionadas con la molécula de hidrógeno pero unida a un átomo de oxígeno. Estas medidas no son objeto de nuestra discusión. La frecuencia ν_3 (Si) es la que a nosotros nos interesa

ya que corresponde a la frecuencia de la molécula de hidrógeno. Por supuesto aparecen también en el mismo renglón las frecuencias de las moléculas de HD y DD. La tabla 2 también contiene: la frecuencia de la molécula de hidrógeno en forma de plateletas, la frecuencia del hidrógeno molecular en arseniuro de galio (GaAs), la frecuencia del hidrógeno molecular como gas y finalmente las frecuencias de la molécula de agua (H_2O). Como podemos ver asimismo en la tabla aparecen cocientes de las frecuencias y una última columna adonde estos cocientes son corregidos por efectos de anharmonicidad en las vibraciones. Entonces la frecuencia obtenida por primera vez en el experimento para el fonón localizado producido por la molécula de hidrógeno en silicio cristalino es de 3618.3 cm^{-1} y para los fonones localizados producidos por las moléculas de hidrógeno-deuterio y deuterio-deuterio 3264.8 cm^{-1} y 2642.5 cm^{-1} respectivamente.



*Fig. 2 Espectro de alta resolución de infrarrojo. En la figura más alta se muestra la frecuencia de hh en 3618.3 cm^{-1} , en la de en medio se señala la frecuencia de hd a 3264.8 cm^{-1} y la de abajo para dd a 2642.5 cm^{-1} en silicio cristalino, ésta gráfica es parte de la que aparece en la referencia [4]. Las líneas adicionales en (a) son debidas a la absorción de moléculas de agua en la atmósfera.

*La figura 2 es una modificación de la Fig.7 que aparece en la referencia [4]. Se modificó así para dar más realce a las vibraciones producidas por el hidrógeno molecular y sus isótopos en silicio cristalino ya que estas vibraciones son las que vamos a estudiar en ésta tesis.

Defecto	ν_{HH} (cm^{-1})	ν_{HH}/ν_{HD}	ν_{HD} (cm^{-1})	ν_{HD}/ν_{DD}	ν_{DD} (cm^{-1})	ν_{HH}/ν_{DD}	ν_{HH}/ν_{DD}^e (corregido)
ν_1 (Si)	3788.9	1.147	3304.3	1.191	2775.4	1.365	1.382
ν_2 (Si)	3730.8	1.136	3285.3	1.210	2716.0	1.374	1.391
ν_3 (Si)	3618.3	1.108	3264.8	1.235	2642.5	1.369	1.387
H ₂ (Si) ^a	4158				2990	1.391	1.406
H ₂ (Si) ^b	4157	1.145	3629	1.213	2991	1.390	1.405
H ₂ (GaAs) ^c	3934.1	1.141	3446.5	1.212	2842.6	1.384	1.400
H ₂ (gas) ^c	4161.1	1.146	3632.1	1.213	2993.6	1.390	1.405
H ₂ O (gas) ^d	3756	1.013	3707	1.330	2788	1.347	1.364
	3657	1.341	2727	1.021	2671	1.369	1.386

Tabla 2 Frecuencias (cm^{-1}) de los modos de vibración en el infrarrojo para los pares HH, HD, DD observados en el silicio cristalino. Ver referencia[4]. Las referencias de las notas que siguen fueron corregidas. Nota: (a) Referencias [3] y [14]. La frecuencia Raman para la molécula HD no fue medida antes. (b) Referencia[63], (c) Referencia[9], (d) Referencia[62], (e) Valores corregidos por la anarmonicidad.

Otro experimento hecho con espectroscopía Raman realizado por Leitch et. al.⁽⁵⁾ en 1998 y reafirmado en 1999⁽⁶⁾, toma en entredicho los resultados del primer experimento mencionado de Murakami, para volver a poner en evidencia la existencia de las frecuencias de HH y DD, sólo que entra a discusión otra parte de la física que considera la formación de las moléculas de hidrógeno molecular que dependan de la temperatura. Lo que queremos decir aquí es que las medidas experimentales de Pritchard et al.⁽⁴⁾ fueron realizadas a una temperatura de 10 K (baja temperatura). En cambio en el experimento que estamos describiendo de Leitch et. al.^(5,6) las mediciones Raman se hicieron a temperatura ambiente, principalmente. Esta es la razón por lo que los valores de las frecuencias de los fonones localizados en los dos trabajos difieren por aproximadamente 17 cm^{-1} . Este corrimiento en frecuencia, debido al efecto térmico por haberse hecho las medidas experimentales a temperaturas diferentes, tampoco va a ser analizado en este trabajo. Sin embargo, es importante señalar estas diferencias en las diversas medidas experimentales para propósitos de comparación con los cálculos teóricos. Se le dio un tratamiento de plasma para poder meter el hidrógeno en el silicio, esto para lograr que exista una limpieza del cristal amarrando al hidrógeno en la red del silicio, dando como referencia que para poder formar el hidrógeno en el silicio en el tratamiento bastan temperaturas del orden de 150°C .

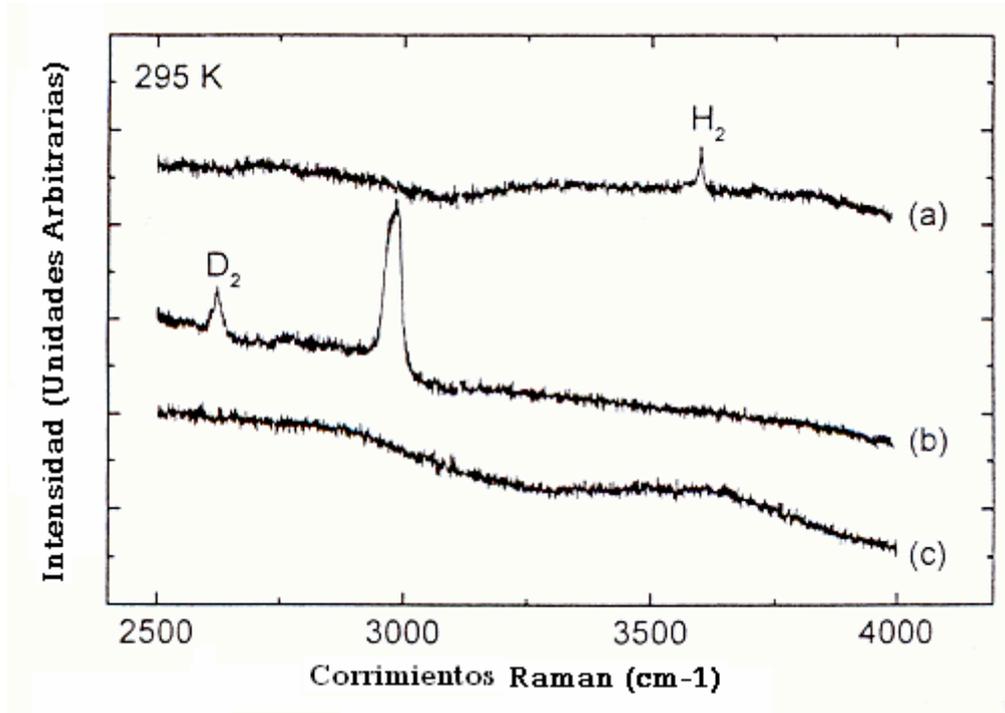


Fig. 3 Espectro Raman a temperatura ambiente de Si:P ($0.07 \Omega \text{cm}$) después expuesto a un plasma a 150°C por 3 horas. Curva (a) Plasma H_2 . Curva (b) Plasma D_2 y Curva (c) sin plasma. Longitud de onda de excitación del láser del ión de argón 488nm . Figura tomada de la referencia [5].

En la figura 3 se muestra el espectro Raman en el silicio expuesto a 150°C . El pequeño brinco a 3601cm^{-1} se hace aparecer apenas para el plasma de HH [curva (a)]. No se muestra en el espectro obviamente el largo pico a 4157cm^{-1} , el que corresponde al signo de HH asociado a otro tipo de impurezas (hidrógeno en plateletas). La exposición del DD resulta en un pico a 2622cm^{-1} [curva (b)]. El largo pico a 2991cm^{-1} corresponde a la plateleta de DD. Además, la curva (c) muestra que esos picos no se desarrollan, sino se construyen al exponer la red al plasma y no es posible la identificación del pico en HD, sino hasta que se trate el silicio en el plasma $\text{H}_2:\text{D}_2$, que no se hizo en este trabajo. Los resultados de la Fig. 3 se resumen en la tabla 3, junto con los resultados reportados por Pritchard et al. para la molécula de hidrógeno en silicio cristalino, por medio de líneas de modos de vibración en el infrarrojo. Se dice que con el decrecimiento de la temperatura se pueden obtener mejores frecuencias.

Matriz	H ₂ (cm ⁻¹)	D ₂ (cm ⁻¹)	HD (cm ⁻¹)	Ref.
Si (295 K)	3601	2622	...	[3]
Si (10 K)	3618	[3]
Si (10 K)	3618.3	2642.5	3264.8	[2]
GaAs (77 K)	3934.1	2842.6	3446.5	[6]
H ₂ (gas)	4161.1	2993.6	3632.1	[65]

Tabla 3. Resultados presentados hasta el momento, frecuencias Raman para H₂ en el sitio T en Si y GaAs, con el dato para H₂ en la fase gas. Esta tabla aparece en la referencia [5], por supuesto la lista de referencias fueron modificadas apropiadamente.

Tenemos que hacer notar que el valor de las frecuencias Raman con este tratamiento ha disminuido 500cm⁻¹, en comparación con las frecuencias para la forma de gas (plateletas). La buena correlación con algunos datos teóricos predicen que las moléculas de hidrógeno tienen una posición intersticial en la forma tetrahedral, pero sin saber en que dirección vibran.

En esos días en los que Leicht hizo su experimento, Pritchard et. al.⁽⁷⁾, publicaron otro artículo en el que hacen énfasis en la frecuencia de 3618.3 cm⁻¹ en el que presentan una explicación de ésta debido a la concentración de oxígeno que se introduce para poder penetrar las impurezas de hidrógeno, además dan luz verde para poder afirmar que las impurezas del hidrógeno se deben colocar en posición intersticial en el sitio tetrahedral, de este estudio sale paralelamente poder afirmar por primera vez en que dirección podrían vibrar. El estudio más profundo realizado por Pritchard et. al.⁽⁷⁾, en el que usan la técnica de templado con las muestras, confirma las frecuencias para el HH en 3618 cm⁻¹ con la molécula aislada en un sitio intersticial en la red y alineamientos para la molécula en las direcciones <111> y <110> para poder explicar la actividad óptica. Se considera entonces que la posibilidad de la alineación de vibración de la molécula de hidrógeno es en la dirección <111> ya que en ésta dirección los momentos dipolares no son cero y en cambio, para la dirección <100> el momento dipolar es cero, por lo que se prosigue a realizar más estudios a varias temperaturas para poder limpiar más la matriz y así definir con más claridad la posición correcta. También la dirección del fonón localizado puede ser la dirección <110>. En particular, para este trabajo de tesis no se van a calcular los momentos dipolares ni el coeficiente de absorción óptica, nosotros únicamente vamos a calcular las frecuencias de los fonones locales en silicio cristalino, debidas a las moléculas de hidrogeno y sus corrimientos isotópicos. Queremos mencionar aquí, que en la literatura teórica publicada sobre este tema que presentaremos adelante, tampoco se calcula el coeficiente de absorción óptica en general, sino solamente las frecuencias de los fonones localizados.

Posteriormente Zhou y Stalova⁽⁸⁾ hacen un estudio experimental en donde por medio de piezo-espectroscopía dan una sugerencia en la cual afirma que la orientación de la vibración de las moléculas de hidrógeno molecular es la dirección <100>. En este sentido el tratamiento de tensión uniaxial en conjunción con espectroscopía de infrarrojo prueban las propiedades de la molécula aislada de hidrógeno molecular en silicio cristalino. Por otro lado, la vibración de alargamiento de la molécula aislada de hidrógeno intersticial en semiconductores, fue observada por primera vez en GaAs por espectroscopía Raman⁽⁹⁾, encontrando una frecuencia de 2934.1 cm⁻¹ (77° K), otra línea de H₂ que variaba de la anterior por 8.2 cm⁻¹ fue medida también. De ahí, ellos llegan a la conclusión que la molécula de H₂ esta rotando, puesto que se conoce que el orden de magnitud de la frecuencia de rotación de una molécula es de aproximadamente 8 cm⁻¹. Para el caso del hidrógeno molecular en silicio cristalino Zhou y Stalova encuentran la frecuencia del fonón localizado en 3618.4 cm⁻¹ (4 K). El efecto por el estiramiento uniaxial en la línea 3618.4 cm⁻¹ se muestra en la figura 4. Éste consiste en una no degeneración del modo de vibración. La polarización depende del espectro y está determinada por la dirección del momento de transición M para el modo de vibración. Para el dato [100], en donde la componente es observada en una

dirección de polarización, predice que para ésta, la dirección $\langle 100 \rangle$ es la correcta. Para el dato $[110]$ aparecen un par de líneas en la dirección $\langle 110 \rangle$ y para $[111]$ se piensa que no existe rotación dado que se presenta el momento de transición estático llegando así a la contradicción puesto que la dirección de vibración estimada por estos estudios es la $\langle 100 \rangle$ y en los estudios anteriores se mencionaron como direcciones de vibración la $\langle 111 \rangle$ principalmente y ocasionalmente en algún artículo la $\langle 110 \rangle$. Este trabajo de Zhou y Stalova incorpora dudas respecto a la dirección de vibración de la molécula de hidrógeno en el sitio tetrahedral del silicio cristalino. Nosotros aceptamos en este trabajo que efectivamente en la dirección $\langle 111 \rangle$ no debe haber rotación de la molécula. Esto será aclarado más adelante.

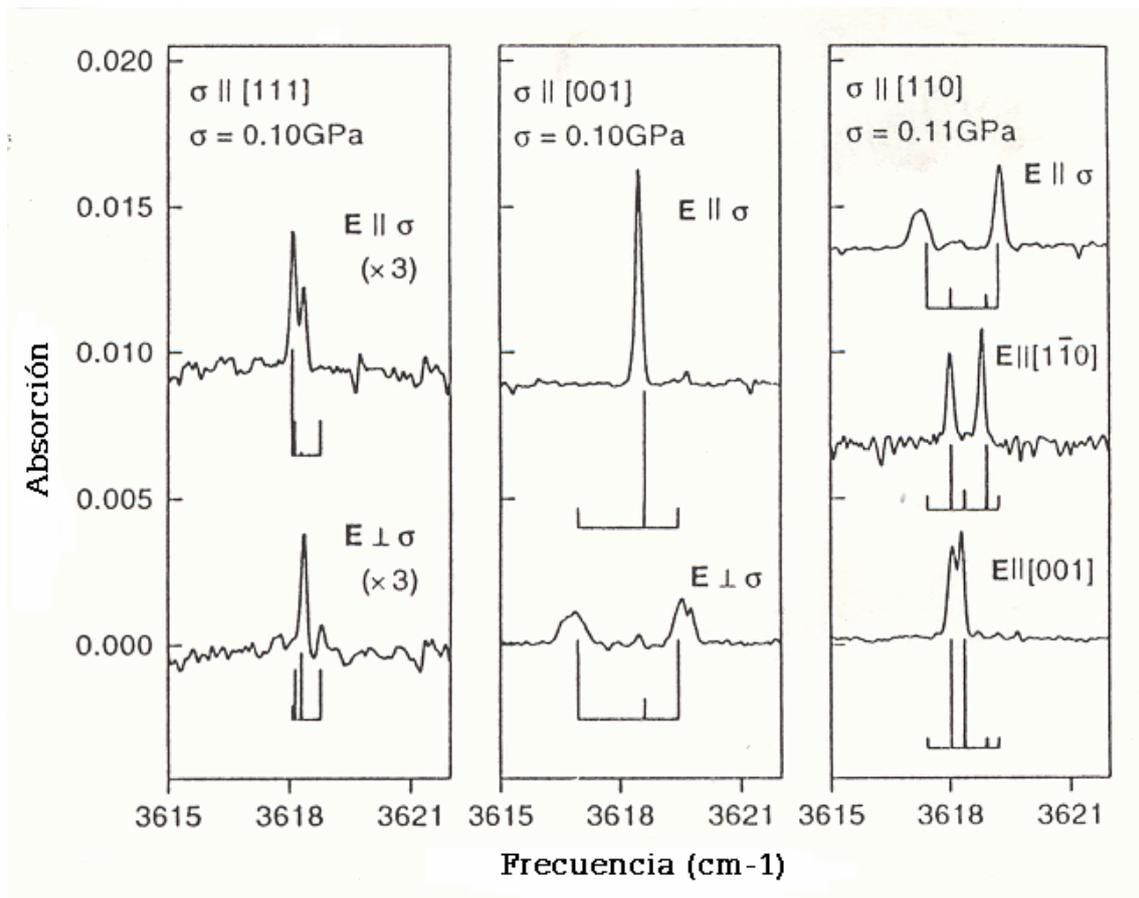


Fig. 4 Efecto de estiramiento en la línea de absorción vibracional de 3618.4 cm^{-1} asignada a la molécula de H_2 en Si. La dirección de estiramiento, magnitud de estiramiento σ y la dirección del vector de polarización E para la luz incidente aparecen en la figura. Esta figura es copiada de la referencia [8].

Las frecuencias de vibración para los fonones localizados medidas hasta ahora para la molécula de hidrógeno intersticial en la literatura se resumen en la siguiente Tabla 4.

Matriz	(Temperatura)	Espectroscopía	Moléculas			Referencias
			H ₂ (cm ⁻¹)	D ₂ (cm ⁻¹)	HD (cm ⁻¹)	
Si	(295 K)	Raman	3601	2622	-	Leitch et al. [5]
Si	(10 K)	Raman	3618	-	-	Leitch et al. [5]
Si	(10 K)	Infrarrojo	3618.3	2642.5	3264.8	Pritchard et al. [4],[7]
Si	(4 K)	Infrarrojo	3618.3	-	-	Zhou y Stalova [8]

Tabla 4. Resumen de las frecuencias de vibración reportadas para hidrógeno molecular en el sitio T intersticial en silicio cristalino.

Los excelentes resultados del Raman y del infrarrojo a baja temperatura y temperatura ambiente han mostrado la frecuencia del fonón localizado producido por la molécula de hidrógeno aislada posicionada en el sitio intersticial en el silicio. Estos datos se van a comparar con los resultados teóricos que se van a presentar aquí. Ahora, de todo esto los datos obtenidos de las espectroscopías Raman e infrarrojo del hidrógeno molecular en el silicio cristalino expuesto al plasma, obligan a decir que las moléculas del hidrógeno molecular se presentan en una posición tetrahedral, en sitios intersticiales en la matriz del silicio cristalino y la frecuencia de vibración está en un rango de 3601 cm⁻¹ para una temperatura de 295° K hasta 3618 cm⁻¹ para una temperatura de 4° K. El efecto de la reducción en 500 cm⁻¹ el valor de la frecuencia para la molécula de hidrógeno en silicio cristalino comparada con la del hidrógeno gaseoso (4158 cm⁻¹) representa un gran reto para mí el poder calcular ésta frecuencia teóricamente. Estos son los resultados experimentales con los que comencé la tesis. Sin embargo, durante la realización de este cálculo encontramos nuevos resultados experimentales que se acoplaron mejor a los obtenidos teóricamente. En lo que sigue haremos la reseña de éstos. Hasta el momento solo hemos encontrado en los datos experimentales tres líneas para las frecuencias de vibración de las moléculas de hidrógeno y sus isótopos en silicio cristalino, dadas por 3618.3 cm⁻¹ para HH, 3265 cm⁻¹ para HD y 2642.6 cm⁻¹ para DD. Una búsqueda más exhaustiva de la literatura⁽¹⁰⁾ para este problema, me dio información adicional de otras frecuencias de fonones localizados, debidas también a las moléculas de hidrógeno y sus isótopos en silicio cristalino y también a otras frecuencias que aparecen en esos experimentos en los cuales los autores no consideraron como relevantes. En este trabajo sí tomaremos en cuenta, tanto las presentadas por esos autores como las examinadas por nosotros en esos trabajos. Las discusiones de los experimentos y los cálculos teóricos están totalmente fuera del alcance de nuestra tesis, sin embargo, extraeremos de ellas los resultados importantes que van a ser necesarios en nuestra discusión. En lo que sigue trataré de dar cuenta de estos hechos. Primero en marzo del 2002 Chen et al.⁽¹¹⁾ publicaron un artículo en donde mediante infrarrojo encuentran una nueva línea de absorción para la frecuencia de vibración del HD en 3191.1 cm⁻¹. En la Fig. 6 se muestran los cambios en la intensidad de dos líneas de absorción en 3265 cm⁻¹ y 3191.1 cm⁻¹. La primera es la línea que ya mencionamos en los experimentos anteriores para el HD y la segunda es la nueva línea para esta misma molécula. La diferencia en frecuencia entre estas líneas es de 73.9 cm⁻¹. Esta diferencia tan grande ellos creen que se debe a que la molécula rota, pero, la medición de rotación de una molécula en particular para la de hidrogeno es de 8 cm⁻¹, por consiguiente vendría una pregunta obligada ¿Por qué 74 cm⁻¹, de la rotación de la molécula? También, además de la línea anterior ellos encuentran otra nueva frecuencia para temperaturas de 293 ° K de 3425 cm⁻¹ solo que ésta no es de relevancia para su investigación ya que no creen que sea debida a la molécula intersticial de HD ni a ninguna de las demás mediciones. Aquí esta línea si la incorporaremos en nuestra discusión. Además de ¿En verdad rota la molécula o entran en juego otro tipo de efectos físicos? estas preguntas son muy importantes para este trabajo ya que son motivo de la discusión que se hará conforme vaya avanzando nuestro trabajo y porque en esta tesis se tratara de responder a las mismas.

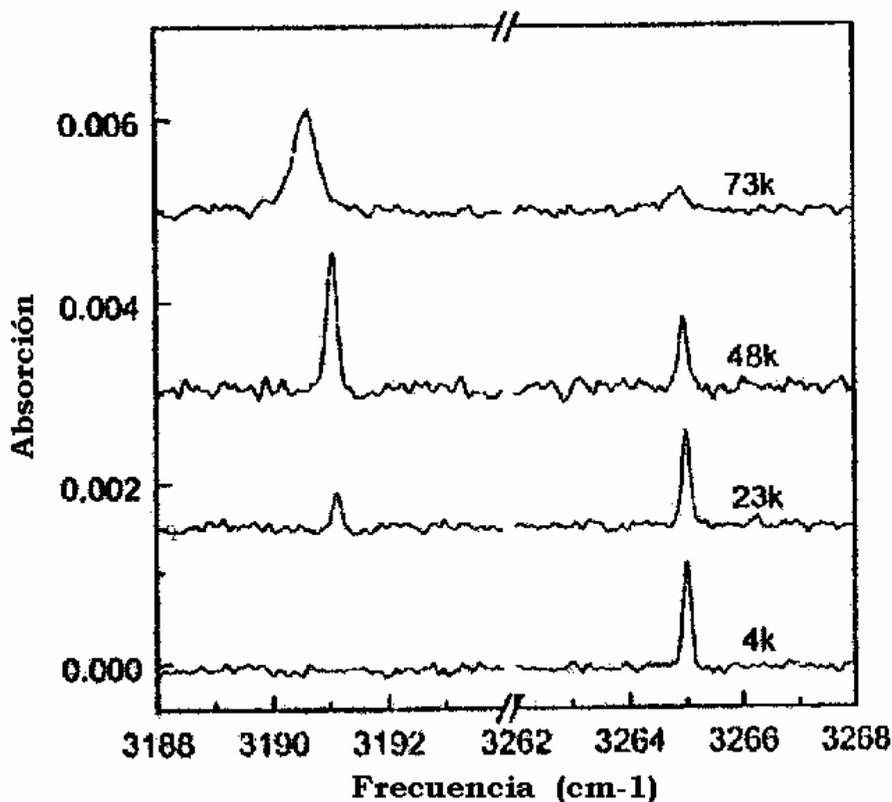


Fig. 6 Espectro de frecuencia en función de la temperatura para las líneas de absorción de 3265 cm^{-1} y 3191.1 cm^{-1} asignadas para la molécula intersticial HD en silicio. Nótese que existe un pequeño corrimiento debido a las diferentes temperaturas. Las disminuciones y aumentos de las intensidades de las líneas no serán motivo de nuestra discusión. Esta figura es la Fig.1 de la referencia [11].

En noviembre del mismo año en Alemania Labrov y Weber⁽¹²⁾ presentan un estudio de estados orto-para del spin nuclear en las moléculas intersticiales HH y DD en silicio cristalino. En este estudio usando espectroscopía Raman encuentran dos líneas más, estando éstas en 3627 cm^{-1} la línea para HH y en 2645 cm^{-1} la línea ortho-DD respectivamente. Ver Figura 7.

La línea en 3618 cm^{-1} estará asociada al ortho HH y la línea en 2642 cm^{-1} al para DD. Las asignaciones de las líneas como ortho ó para, se hacen en base a las reglas de selección de la dispersión Raman y se checa con las razones de las intensidades de las líneas, obteniendo buen acuerdo con el experimento. Proponen un modelo teórico en el que el desdoblamiento de las líneas la asocian a la parte anarmónica del potencial. Por otro lado y también en forma muy importante Lavrov y Weber mencionan estudios de espectroscopía Raman hechos por Kitajima et al.⁽¹³⁾ donde conducen su estudio a temperatura ambiente. Este equipo observa una frecuencia de 3177 cm^{-1} para la molécula intersticial HD pero para Lavrov y su equipo, es una frecuencia que no creen que sea conveniente comparar con sus propias mediciones ni con los demás reportes ya que así como con la de 3425 cm^{-1} se cree que no pertenecen a frecuencias de los fonones de la red provocados por la molécula de hidrógeno en el cristal de silicio. Para nosotros esta frecuencia de 3177 cm^{-1} como la anterior de 3425 cm^{-1} creemos que se deben asignar a la molécula intersticial HD en el silicio cristalino. Esto será vuelto a considerar al comparar los resultados de nuestro cálculo teórico con los experimentos.

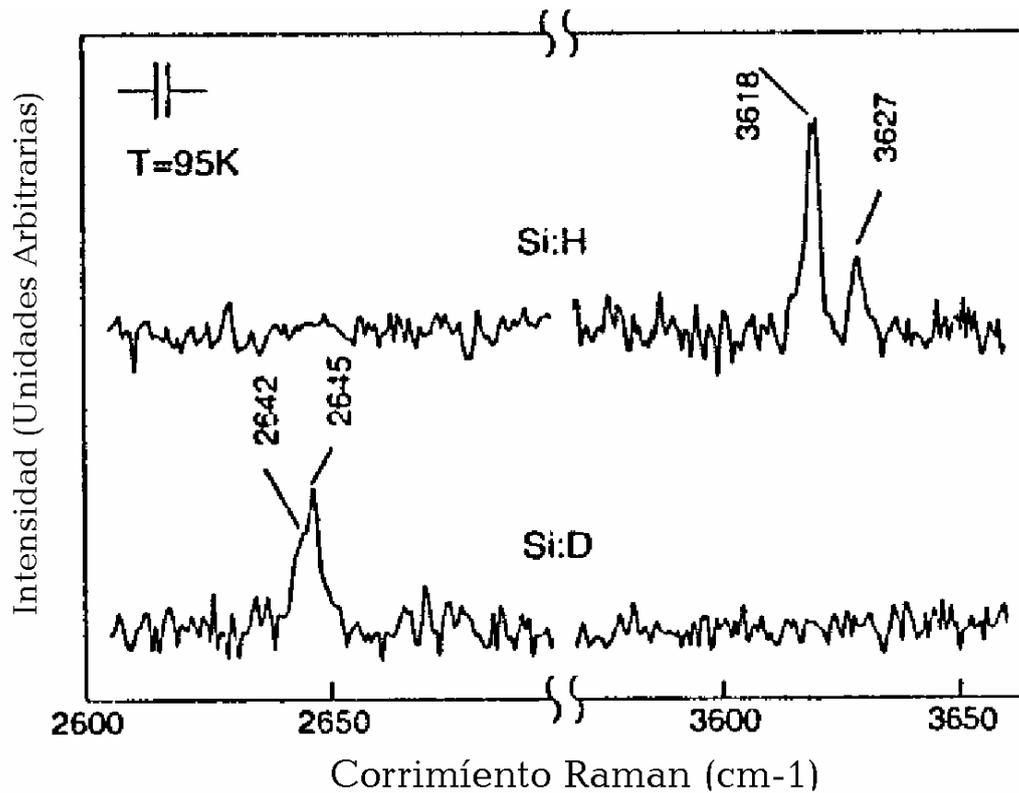


Fig. 7 Espectros Raman para HH (arriba) y DD (abajo) expuestos en un plasma a 230 °C por 4 horas. Los espectros están levantados en la figura para claridad. Ver Fig. 1 de la referencia [12].

b) MOTIVACIÓN TEÓRICA

Paralelamente a los experimentos mencionados en la parte anterior de esta investigación se han hecho varios cálculos teóricos, para poder obtener las frecuencias de los fonones localizados producidas por el hidrógeno molecular en el silicio cristalino. Los diversos trabajos han propuesto distintas direcciones para la vibración de la molécula de hidrógeno. Todos los cálculos asumen la posición tetrahedral en un sitio intersticial para las evaluaciones. En lo que sigue haremos un pequeño recuento en forma cronológica y uniremos los resultados en las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Un caso adicional considerado es el de la dirección $\langle 110 \rangle$. También en esta reseña vamos a desarrollar el material de una manera muy sucinta como la hicimos en la parte experimental.

Durante 1997 algunos físicos destacados hicieron varios estudios teóricos de hidrógeno en semiconductores, algunos de ellos son Nakamura et. al.⁽¹⁵⁾ quienes en su primera publicación sobre el tema calculan los potenciales de las moléculas de hidrógeno en cúmulos en silicio ($\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ son 10 átomos de silicio con 16 de hidrógeno) con el método Hartree-Fock, dándose cuenta que el sitio tetrahedral para la molécula de hidrógeno es un lugar estable. Además, calculan una frecuencia de vibración para la molécula de hidrógeno de 4470 cm^{-1} . Este valor obtenido para la frecuencia lo comparan con los medidos experimentalmente por K. Murakami et. al.⁽³⁾ y N. Fukata et. al.⁽¹⁴⁾ en 4158 cm^{-1} .

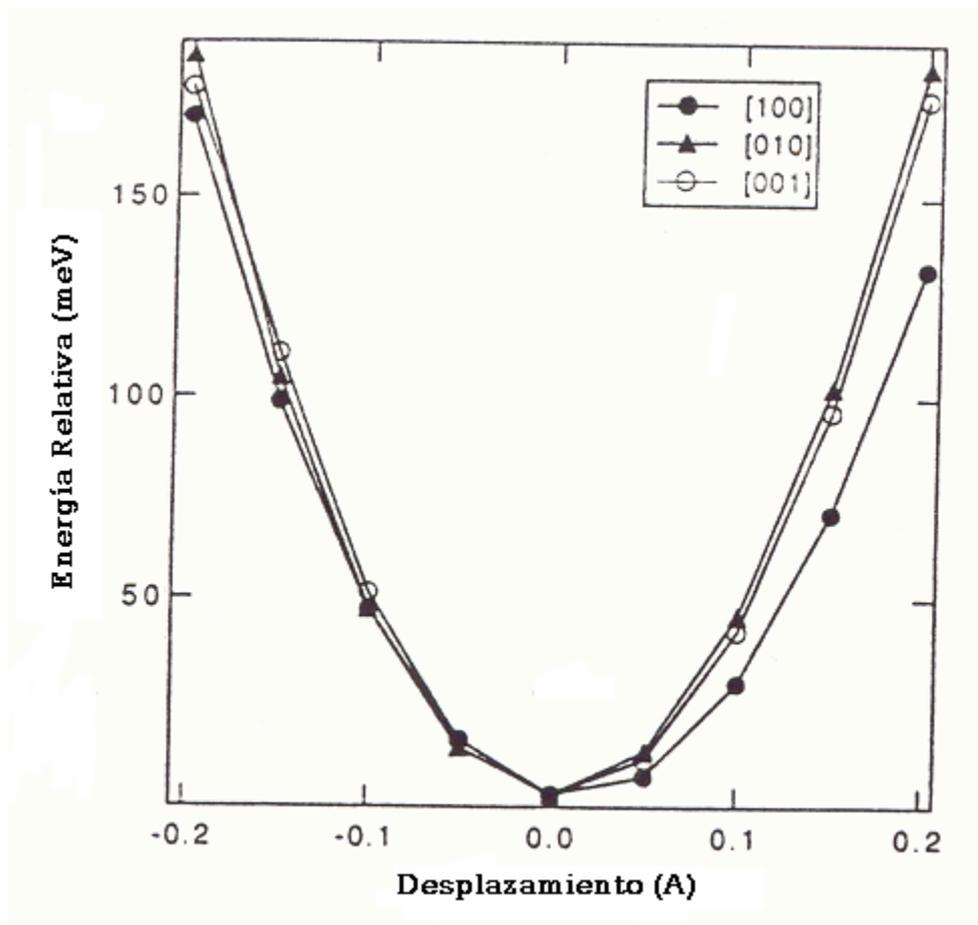


Fig. 8 Perfiles de la energía potencial cuando el centro de masas de H_2 es desplazado del potencial mínimo en las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ y $\langle 001 \rangle$. Gráfica tomada de la referencia [15].

La figura 8 muestra la energía potencial del centro de masas de H_2 desplazándose hacia el mínimo en las direcciones $\langle 1,0,0 \rangle$, $\langle 0,1,0 \rangle$ y $\langle 0,0,1 \rangle$, los valores obtenidos del cálculo de las frecuencias de los fonones se presentan en la tabla 5.

Método	Frecuencia (cm^{-1})	H-H Distancia (Å)	Ref.
HF/3-21G	4470	0.702	[15]
LDA/ Pseudopotenciales	2300	0.86	[19,20]
Experimento	4158	—	[14,3]

Tabla 5. Parámetros de H_2 en Si; Cálculo Hartree-Fock (HF) y aproximación de densidad local (LDA). Tabla 2. de la referencia [15].

Este cálculo lo hicieron Nakamura et. al.⁽¹⁵⁾ usando estructuras geométricas para computadora (Hartree Fock self-consistent field (SCF)) con teoría de split-balance basis set (3-21G), que mejoró los cálculos de las moléculas de hidrógeno. El cálculo de H_2 en $Si_{10}H_{16}$ también muestra que la molécula de hidrógeno se amarra en un sitio tetrahedral y se encuentra a una frecuencia de $4500 \pm 45 cm^{-1}$ haciendo una comparación con el experimento de Murakami et. al. de $4158 cm^{-1}$. En este cálculo no se obtienen las frecuencias de los fonones localizados para los casos HD y D_2 . También se afirma que el

valor para la frecuencia calculado antes por Van de Walle et. al.^(19,20) de 2300 cm.⁻¹ está afectado por errores numéricos. Nótese bien que aunque el cálculo realizado por Nakamura et. al.⁽¹⁵⁾ es para la molécula de hidrógeno amarrada en silicio cristalino, los autores lo comparan con el resultado experimental de Murakami et. al.⁽³⁾, que es para hidrógeno en plateletas, es decir, como si estuviera libre (o como en fase gaseosa).

También Nakamura et. al.⁽¹⁶⁾ hacen un cálculo de las frecuencias de vibración con el mismo método pero para elementos del grupo IV (diamante, silicio y germanio), sólo que en éste, usan un programa llamado GAUSSIAN94 (Molecular Simulation Inc.), obteniendo frecuencias de vibración para hidrógeno molecular (ver Tabla 6). Por otro lado, también llegan al mismo resultado; que las moléculas de hidrógeno se colocan en el sitio tetrahedral, sugiriendo que la dirección de vibración molecular es la <100>.

	Constante de Red [Å]	Molécula de Hidrogeno (H2)			
		Longitud de enlace [Å]	Frecuencia vibracional [cm ⁻¹]	Carga Mulliken	$\Delta E = E1-E3$ [eV]
Diamante	3.57	0.632	5533	0.312	6.85
Silicio	5.66	0.709	4423	0.003	-2.27
Germanio	5.82	0.712	4402	-0.029	-2.71

Tabla 6. Parámetros de la molécula de hidrógeno para cálculos de cristales en el grupo IV con HF/3-21G. Tomada de la referencia [16] ahí es la tabla 1.

La frecuencia obtenida para el fonón del hidrógeno molecular en silicio cristalino es de 4423 cm.⁻¹. Esta frecuencia la comparan con el valor experimental de 4158 cm.⁻¹. Aquí podemos establecer las mismas observaciones que en el caso anterior.

A finales de 1997 Okamoto et. al.⁽¹⁷⁾ realizaron el cálculo de las frecuencias de vibración del fonón local de hidrógeno molecular en Si, basándose en cálculos de primeros principios con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), así como en la aproximación de la densidad local (LDA) en la teoría de la densidad de la funcional. En estos cálculos se encuentra que la posición tetrahedral en un sitio intersticial para H₂ en Si, da que la frecuencia de vibración del hidrogeno molecular muestra un cambio descendiente sustancial comparado con el de la frecuencia de vibración de la molécula como si estuviera en el vacío (4158 cm.⁻¹), que se había presentado unos meses antes pero que se comparaba bien con los resultados obtenidos por Pritchard et. al.⁽⁴⁾ (3618.3 cm.⁻¹) de espectroscopía infrarroja. Okamoto et. al.⁽¹⁷⁾ hacen un gran énfasis en los cálculos de las frecuencias de H₂ en el silicio (Tabla 7), en especial en la dirección <111>, en donde hay una frecuencia de 3363 cm.⁻¹ obtenida con el método GGA y 3078 cm.⁻¹ con el método de LDA, lo que dirige la investigación a estudiar la vibración en esta dirección <111>. Dado que en los experimentos se reporta una frecuencia de vibración de la molécula de hidrógeno en el silicio cristalino de 3618.3 cm.⁻¹, es en esta dirección donde existe una menor discrepancia de los resultados obtenidos en este trabajo con el resultado experimental de Pritchard et. al.⁽⁴⁾.

	δE (eV)	r_e (Å)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
LDA				
$T\langle 100 \rangle$	0	0.829	3020	960
$T\langle 111 \rangle$	0.003	0.825	3078	902
GGA				
$T\langle 100 \rangle$	0.002	0.800	3310	767
$T\langle 111 \rangle$	0	0.797	3363	714
Experimento (Ref. 3)			4158	2
Experimento (Ref. 4)			3618	542

Tabla 7 La energía total relativa (δE) obtenida por el LDA y GGA para la molécula de hidrógeno molecular en el sitio tetrahedral dentro del silicio cristalino, También se muestran la longitud de enlace (r_e), la frecuencia vibracional (ν) y la diferencia de la frecuencia [$\Delta\nu = \nu(gas) - \nu(bulto)$] de la molécula de H₂. Tabla IV de la referencia [17].

El considerable corrimiento de la frecuencia del fonón localizado en este caso se adscribe a la redistribución de la densidad de carga alrededor de la molécula de H₂. También mencionan en este trabajo que en un cálculo anterior hecho por Jones⁽¹⁸⁾, él obtiene descenso como ellos, en la frecuencia del fonón localizado. Este descenso es de (906 cm⁻¹) que comparan con los que Okamoto et al⁽¹⁷⁾ obtienen de 767 cm⁻¹ y 714 cm⁻¹ ó 960 cm⁻¹ y 902 cm⁻¹ según la dirección de la vibración y del método de su aproximación. Un hecho notable aquí es que tampoco calculan los corrimientos isotópicos con HD y D₂. Ni en el trabajo de Okamoto et. al.⁽¹⁷⁾ ni en el de Jones⁽¹⁸⁾. Sin embargo, debemos mencionar que éste es el primer trabajo en donde un cálculo de primeros principios se acerca al valor experimental obtenido por Pritchard et. al.⁽⁴⁾ en 3618.3 cm⁻¹. Como este valor se aleja mucho del otro valor obtenido en el experimento por Murakami et. al.⁽³⁾ de 4158 cm⁻¹ entonces esto induce a los autores a sugerir que puede haber diferentes formas estructurales para el H₂ en Si cristalino. Actualmente sabemos debido a muchos más experimentos y cálculos teóricos que efectivamente esto sucede. Nótese que el acercamiento en el valor de la frecuencia es cualitativo.

Un año más tarde, Van de Walle⁽²¹⁾ realiza una investigación donde sus cálculos son basados en la teoría de la densidad de la funcional y la aproximación de densidad local (LDA), además, usa pseudopotenciales abinitio para describir la organización de los átomos de los semiconductores y para el hidrógeno usará el potencial de Coulomb. La molécula intersticial H₂ está calculada en una supercelda de 32-átomos, siendo este tamaño uno muy apropiado para extraer las propiedades de las moléculas intersticiales. El cálculo se hace a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ ya que se basa en la mínima energía, dado que para la dirección $\langle 111 \rangle$ existe una diferencia mayor en la energía de 0.01 eV. En la tabla 8 se presentan los resultados del trabajo realizado para varios semiconductores, a saber, In As, Ga As, Ga P, Ga N y Si. También se observan los sitios en donde se coloca la molécula de hidrógeno, así como otros parámetros del sistema. El valor de 3396 cm⁻¹ para el fonón producido por la molécula de hidrógeno intersticial en silicio, vibrando en la dirección $\langle 1,0,0 \rangle$, disminuye mucho su valor del encontrado por Murakami et. al. y se parece más al valor experimental encontrado que es de 3618 cm⁻¹. Una vez más, debemos notar que no se calculan los efectos isotópicos, aunque si se incluye una corrección por anarmonicidad.

Material	$a(\text{Å})$	Sitio	$\rho(T_d)(e^- / \text{Å}^3)$	$\Delta E(\text{eV})$	$d_0(\text{Å})$	$k(\text{eV} / \text{Å}^2)$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$
Vacío	0	0	0.771	31.7	4135	0
InAs	6.08	T_d^{In}	0.012	0.45	0.785	28.4	3917	-218
		T_d^{As}	0.013	1.12	0.789	27.6	3856	-279
GaAs	5.65	T_d^{Ga}	0.015	0.85	0.791	27.1	3824	-311
		T_d^{As}	0.019	1.27	0.802	24.9	3750	-385
GaP	5.43	T_d^{Ga}	0.019	0.96	0.798	25.5	3709	-426
		T_d^P	0.021	1.18	0.792	26.6	3789	-346
Si	5.43	T_d	0.023	0.80	0.817	21.4	3396	-739
GaN	4.50	T_d^{Ga}	0.046	2.90	0.789	27.4	3847	-288
		T_d^N	0.038	4.35	0.760	33.8	4271	-136

Tabla 8 Resultados de primeros principios para la estructura, la energía y las propiedades vibracionales de la molécula de H_2 orientada a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ en sitios tetrahedrales en diferentes semiconductores. Tabla 1 de la referencia [21].

Unos meses después Hourahine⁽²²⁾ y su equipo calculan las frecuencias de vibración de la molécula de hidrógeno molecular en silicio cristalino usando cúmulos y la teoría de la funcional de la densidad local publicada por ellos mismos⁽²³⁾. Encontraron que la molécula es estable cuando está orientada a lo largo de $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, y $\langle 110 \rangle$. Estas tres configuraciones son esencialmente adonde se degenera la energía. Hourahine et. al. concluyen que la molécula rota, lo cual aquí no se va a averiguar ya que ese es tema de otro trabajo, su trabajo se basa asimismo en energías mínimas. Cabe destacar, que todo lo anterior se hace en un sitio tetrahedral en una posición intersticial, también se hace un estudio encontrando constantes de densidad de carga interatómica, haciendo referencia ahora a la dirección $\langle 110 \rangle$.

Molécula Libre	H-H	H-D	D-D
Cálculo	4424.8	3831.2	3128.9
Expt. Ref. [3,14]	4161	3632	2993
Molécula en el sitio T_d			
Alineación	H-H	H-D	D-D
[110]	3708.4	3217.1	2622.2
[111]	3713.0	3221.4, 3221.6	2625.5
[100]	3606.8	3128.6	2559.1
Expt. Ref. [4]	3618.3	3264.8	2642.5
Molécula en el vacío	H-H	H-D	D-D
Cálculo	4324.6	3745.9, 3743.8	3057.9

Tabla 9 Frecuencias teóricas calculadas y experimentales medidas (cm^{-1}) de la molécula libre de hidrógeno y moléculas atrapadas en silicio cristalino y sus isótopos con diferentes alineamientos. Tabla 1 de la referencia 22.

La tabla número 9, presenta el cálculo de Hourahine y su equipo⁽²²⁾, donde se muestran las frecuencias calculadas para la molécula libre, los experimentos correspondientes a éste caso son: las tres frecuencias para la molécula en silicio cristalino y sus corrimientos isotópicos, las tres direcciones de vibración de la molécula y cálculos para el caso de las moléculas de H₂, HD y D₂ en las plateletas. Es muy importante señalar de este artículo: los dos valores para la frecuencia del fonón localizado con el isótopo HD cuando la alineación de la molécula es la <111>. En éste trabajo, se demuestra que los desdoblamientos ortho-para no se deben de poder resolver experimentalmente, ya que los efectos del campo cristalino son suficientemente fuertes para enfriar la rotación molecular. Las direcciones <110> y <111> son las adecuadas para la emisión de la radiación. Entonces se puede notar que en esta teoría se desprende además de la frecuencia de H₂, otras dos frecuencias de los isótopos llamados HD y DD, para los cuales ya se encuentran reportadas las frecuencias de vibración experimentales y además son motivo de comparación en ésta tesis.

Paralelamente Okamoto et. al.⁽²⁴⁾, vuelven a realizar otro trabajo para obtener las frecuencias de vibración, usando cálculos abinitio orbital molecular en donde examinan los efectos de la correlación electrónica, los conjuntos base, el tamaño del cúmulo y añaden la anarmonicidad. Después de intensos estudios en los que comparan sus cálculos con los realizados por Nakamura et. al.^(15,16), llegan a la conclusión de que los resultados obtenidos por éstos últimos autores están equivocados, ya que las correcciones que ellos obtienen ahora, efectivamente disminuyen mucho el valor de la frecuencia calculada por Nakamura et. al.^(15,16). Esto sugiere que como Nakamura et. al.^(15,16) estaban comparando el valor de la frecuencia con el obtenido por Murakami et. al.⁽³⁾ y no con el de Pritchard et. al.⁽⁴⁾, sus resultados estaban en un error muy grande. Concluyeron solamente, que la frecuencia de la molécula de hidrogeno molecular en el sitio tetrahedral dentro del silicio cristalino es de 275 cm.⁻¹, menor que el valor de la frecuencia de la molécula libre. Aquí pondremos el valor de la frecuencia en 3883 cm.⁻¹, ya que en el artículo de Okamoto et. al.⁽²⁴⁾, reportan una cantidad muy grande de los valores, según las diversas aproximaciones. Es de mencionarse una vez más que no hacen cálculos para los corrimientos isotópicos.

En 1999 Van de Walle et. al.⁽²⁵⁾, siguen con la discusión de que el hidrógeno intersticial se pone en un sitio tetrahedral, sin embargo, llegan a la conclusión presentando un estudio de primeros principios como el anterior⁽²¹⁾, en el que las moléculas intersticiales tienden a colocarse en el sitio tetrahedral a lo largo de la dirección <100>. La frecuencia obtenida para la molécula de H₂ es como la anterior de 3396 cm.⁻¹. Hacen también cálculos de las frecuencias de la molécula de H₂ en otros materiales: In As, Ga As, Ga P, y Ga N. Tampoco calculan los efectos isotópicos para ningún caso.

Hourahine et. al.⁽²⁶⁾ el mismo año, realizan otro cálculo de frecuencias usando el código AIMPRO teniendo resultados de 4385 cm.⁻¹ para HH, 3796 cm.⁻¹ y 3804 cm.⁻¹ para HD y 3101 cm.⁻¹ para DD en la dirección <111> en plateletas, tomando en cuenta las frecuencias observadas de la espectroscopía Raman, concluyen que el modo del hidrógeno molecular en el sitio tetrahedral intersticial es la línea de 4158 cm.⁻¹ y se debe a pequeños vacíos producidos en el cristal en donde se encuentra la molécula de H₂ y los cuales se producen por el tratamiento de plasmas.

Uno de los últimos trabajos hecho en 1999 es por unos coreanos Kim et. al.⁽²⁷⁾, donde él y su equipo calcularon las frecuencias de vibración para H₂ y H₂* complejo en silicio cristalino. Hasta ahora todas las teorías anteriores las hemos presentado en forma muy resumida, lo cual puede dar al lector una falsa impresión ya que son muy complicadas, sin embargo, en este caso vamos a transcribir del artículo de Kim et. al.⁽²⁷⁾, el segundo inciso de su trabajo: “2. Método de Cálculo”, para hacer notar un poco el estado del arte en este tema: “Nuestros cálculos están basados en el método del pseudopotencial de primeros principios dentro de la aproximación de la funcional de la densidad local⁽²⁸⁾. Los pseudopotenciales no locales que conservan la norma, son generados por el esquema de Troullier y Martins⁽²⁹⁾ y después transformados hacia la forma separable de Kleinman y Bylander⁽³⁰⁾. La expresión de Ceperley-Alder para el potencial de correlación de intercambio es usada⁽³¹⁾. Este potencial da longitudes de amarre más cortas para los dos amarres Si-H del complejo H₂*, elevando las frecuencias vibracionales asociadas al H, comparadas a las que se obtienen usando la fórmula de interpolación de Wigner. También llevamos a cabo, cálculos en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) empleando la forma PW91 de la energía de correlación de intercambio⁽³²⁾, y encontramos que las longitudes de amarre para el enlace H-H de H₂ y el enlace Si-H del H₂* decrecen ligeramente, mientras que las frecuencias locales de vibración

están en mejor acuerdo con los experimentos. Las funciones de onda son desarrolladas en un conjunto base de ondas planas con energía cinética de corte hasta 64 Rydbergs a lo largo de todo este trabajo.

Como la energía de corte es disminuida, hay una tendencia de bajar más a las frecuencias vibracionales. Con la energía cinética de corte de 64 Rydbergs, aseguramos que la energía total, longitud de enlace y frecuencias vibracionales estén convergiendo bien. Empleamos una supercelda conteniendo 32 átomos hospederos, los cuales también muestran ser suficientes para calcular las frecuencias vibracionales^(18,21). Al probar una supercelda más grande de 64 átomos no encontramos diferencia en las propiedades energéticas y estructurales de los complejos asociados al H. Para llevar a cabo la suma en la zona de Brillouin de la densidad de carga usamos los puntos especiales E, los cuales fueron generados desde un circuito Monkhorst-Pack⁽³³⁾ en la supercelda de 32 átomos, aunque solamente en el punto P en la supercelda de 64 átomos. La minimización de la energía es realizada por el eficiente método de relajamiento de Jacobi modificado⁽³⁴⁾ y la geometría atómica es optimizada calculando las fuerzas de Hellmann-Feynman⁽³⁵⁾. De lo anterior podemos observar que los cálculos de frecuencias de los fonones localizados con estas metodologías son difíciles de realizar, sin embargo, nosotros solo extraeremos lo esencial de los modelos para poder comparar los resultados obtenidos con los experimentos y entre los diversos trabajos. Continuando con nuestro resumen Kim et. al.⁽²⁷⁾ obtienen los modos normales de vibración diagonalizando la matriz dinámica. Para la impureza molecular H₂ en silicio cristalino encuentran que la energía más baja para la molécula es cuando ésta se encuentra en el sitio tetrahedral vibrando en la dirección <100>. Para las orientaciones <110> y <111> la posición de la molécula está ligeramente corrida del sitio tetrahedral. La diferencia de energía de las distintas orientaciones, es muy baja de aproximadamente 0.01 eV. como se muestra en la tabla 10.

Modos	LDA			GGA			Otro Calc.	Expt.
	[100]	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]		
ΔE (eV mol ⁻¹)	0	0.008	0.012	0	0.008	0.011		
d_{H-H} (Å)	0.813	0.810	0.808	0.783	0.780	0.779		
ω (cm ⁻¹)	Magnitud			3556	3603	3643	3363 ^a 3396 ^d 3708 ^e	3618 ^{b,c}
	long. displ.	494		513	688	699		
	hard trans. displ.				614	522		
	soft trans. displ.				301	522		
	hard angular vib.				500	389		
	soft angular vib.				379	389		
	hard twist	605		651				
	soft twist	369		417				

^a [17] ^b [4] ^c [5] ^d [15] ^e [22].

Tabla 10. Las energías relativas calculadas (ΔE), longitud de enlaces (d_{H-H}) y frecuencias locales de vibración para la molécula de hidrógeno molecular en las orientaciones <100>, <110> y <111> hechas por LDA y GGA son enlistadas y comparadas con otros cálculos y experimentos. Tabla 2 de la referencia [19].

Los resultados son semejantes a los obtenidos antes, sin embargo, la orientación de la molécula sigue estando en controversia. Aunque la orientación <100> no es infrarroja activa, los autores sugieren que la molécula podría ser corrida del sitio tetrahedral por el efecto de campos que rompieran la simetría, pero en este cálculo no se encuentra ningún corrimiento del sitio tetrahedral para la orientación <100>. Que las energías relativas tengan un valor muy pequeño, sugiere que la molécula esta rotando pero hasta la fecha en que se publicó este artículo no se habían encontrado los efectos ortho-para de la molécula de H₂ en silicio cristalino. Un hecho muy claro en este trabajo, son una gran cantidad de fonones con bajas frecuencias que aparecen en el cálculo y que no se han medido experimentalmente. Finalmente, una vez más haremos notar que los autores no calculan tampoco los efectos isotópicos con las moléculas HD y D₂.

En la siguiente tabla vamos a colocar los resultados más destacados de los diferentes cálculos teóricos que hemos presentado.

Matriz	Molécula	Dirección			Referencia
		<1,0,0> (cm ⁻¹)	<1,1,1> (cm ⁻¹)	<1,1,0> (cm ⁻¹)	
Si	H2	2300			[19,20]
Si	H2	4470			[15]
Si	H2	4423			[16]
Si	H2	3310	3363		[17]
Si	H2	3561			[18]
Si	H2	3396			[21]
Si	H2	3606.8	3713	3708.4	[22]
Si	HD	3128.6	3221.4,3221.6	3217.1	[22]
Si	D2	2559.1	2625.5	2622.2	[22]
Si	H2	3396			[25]
Si	H2		4385		[26]
Si	HD		3796,3804		[26]
Si	D2		3101		[26]
Si	H2	3260,3556	3643	3603	[27]
		494 513	699	688	
		605 651	522	614	
		369 417	522	301	
			389	500	
			388	379	

Tabla 11 Resultados teóricos presentados hasta el 2000 y que hemos analizado en la motivación teórica.

Se da uno cuenta que los resultados teóricos no satisfacen las expectativas de sus autores ya que no coinciden con los resultados experimentales. Además de que los teóricos como ya se dijo no calculan sus corrimientos isotópicos. La dirección de vibración de la molécula también es controversial ya que hacen los cálculos en direcciones de vibración de la molécula diferentes, unos aseguran que se coloca en la dirección de vibración <100> y otros en la dirección <111>, y algunos más afirman y proponen la dirección <110> por cuestiones físicas. Los valores mismos de las frecuencias están muy alejadas de los resultados experimentales, la mayoría de los autores obtienen la frecuencia de un solo fonón localizado y debemos recordar aquí que en la motivación experimental mencionamos hasta ocho frecuencias de fonones localizados. Por otro lado, debemos notar que un cálculo teórico obtiene hasta 20 frecuencias de fonones, estando la mayoría muy alejadas de las frecuencias medidas en los experimentos. De la misma manera que presentaremos la recopilación de los resultados teóricos en la tabla 11 vamos a construir una análoga para los resultados experimentales que discutimos en la parte de la Motivación Experimental.

Matriz	Temperatura	Espectroscopía	Moléculas			Referencia
			H2 (cm ⁻¹)	HD (cm ⁻¹)	D2 (cm ⁻¹)	
Si	400 K	Raman	4158		2990	[3,15]
Si	10 K	Infrarrojo	<u>3618.3</u>	<u>3264.8</u>	<u>2642.5</u>	[4,7]
Si	295 K	Raman	3601		2622	[5,6]
Si	10 K	Raman	<u>3618</u>			[5,6]
Si	4 K	Infrarrojo	<u>3618.4</u>			[8]
Si	4-73 K	Raman		<u>3265</u>		[11]
Si	23-73 K	Raman		<u>3191.1</u>		[11]
Si	293 K	Raman		<u>3425</u>		[11]
Si	95 K	Raman	<u>3627,3618</u>		<u>2645,2642</u>	[12]
Si	295 K	Raman		<u>3177</u>		[13]

Tabla 12. Frecuencias de vibración experimentales recopiladas hasta el 2002. Se marcaron las frecuencias que se van a usar en este trabajo que son ocho.

Esta tesis se ha basado en trabajos hechos hasta el 2002, en donde aparecen ya no tres frecuencias (HH, HD, DD), sino 6 frecuencias 2 para HH, 2 para HD, 2 para DD experimentales. Estos resultados se presentan en la tabla 12 de esta motivación. Cabe destacar que en la tabla anterior hay 6 frecuencias pero como mencionamos anteriormente aparecen 2 frecuencias más para la molécula intersticial HD. Estas últimas frecuencias se dijo no se toman en cuenta por sus autores, ya que según sus puntos de vista no son frecuencias producidas por los fonones. Para nosotros éstas frecuencias si son de relevancia porque creemos que si son producidas por los fonones e incluso podemos llegar a pensar que son para la molécula de DH, ya que en la red no puede haber simetría, este hecho lo vamos a mostrar más adelante. Como las frecuencias medidas son muy cercanas pero distintas en este trabajo las que vamos a comparar con nuestros resultados teórico están subrayadas.

INTRODUCCIÓN

En los experimentos presentados anteriormente se estudia el coeficiente de absorción óptico infrarrojo ó el corrimiento Raman. En esas gráficas se observa la forma de la curva, su ancho y su altura. En éste trabajo sólo se va a calcular la frecuencia del fonón local, debido a la impureza de hidrógeno (deuterio) ó hidrógeno-deuterio. Para poder entender la física del problema de los fonones localizados en el caso de hidrógeno molecular en silicio cristalino, se debe partir de la idea de poder calcular las frecuencias de vibración de los modos localizados en redes cristalinas. Los quanta de esos modos son las energías de las partículas cuánticas del sólido, que son los fonones y que tienen las frecuencias de los modos^(1,2). Estos fonones son importantes, ya que contribuyen entre otros efectos a la capacidad calorífica del cristal, pero también a interacciones con otras formas de energía, dispersan electrones y por lo tanto son causa de la resistividad, entre otros muchos efectos en los cristales. Sin embargo, a nosotros nos interesa la modificación de estos fonones y la interacción de ellos (ya modificados) con el campo

electromagnético cuantizado, es decir, con los fotones. Este proceso se da en la absorción infrarroja, el efecto Raman es otro proceso físico que aquí no vamos a describir, está descrito con todo detalle en la literatura y remitiremos al lector a ella⁽³⁶⁾.

Como mencionamos anteriormente, vamos a calcular las frecuencias de los fonones locales producidos por la impureza molecular en silicio cristalino. Para eso, ahora describiremos brevemente el fenómeno físico. La impureza de hidrógeno en el cristal de silicio produce modos normales de vibración localizados, los quanta de energía de estos modos, son las energías de los fonones localizados. Al incidir la radiación electromagnética sobre el cristal dopado, excita un fonón del bulto del cristal que está en un estado de energía bajo y lo convierte en un fonón localizado que tiene una energía más alta, éste fonón excitado después se desexcita y emite el fotón correspondiente. La forma de la desexcitación, también es muy complicada y no la vamos a considerar aquí. A nosotros tan solo nos interesa que los experimentales nos den los valores de las energías de los fonones localizados y serán éstas energías las que calcularemos aquí en ésta tesis. En ésta introducción vamos a calcular las energías (frecuencias) de los fonones localizados, pero sabemos que esas frecuencias son las mismas que las de los modos localizados^(1,2). Ahora, más que calcular las frecuencias de todos los fonones del bulto del cristal, nos interesa calcular las frecuencias de los fonones localizados que se producen por efecto de la imperfección, que serán las mismas que las de los modos localizados que se producen en la red por efecto de la imperfección. Esto está demostrado en la literatura⁽²⁾ y lo vamos a usar aquí, de tal forma que presentaremos primero la forma como calcular las frecuencias de los modos vibracionales de la red y después como se modifican éstos al introducir una imperfección para poder calcular las frecuencias de los modos vibracionales localizados. Una red cristalina, está constituida por átomos que a su vez contienen electrones y núcleos atómicos. Todas estas partículas están en interacción, pero hay que separar los movimientos electrónicos de los movimientos nucleares, para ello, tenemos que usar primero la aproximación Born-Oppenheimer^(1,2) ó aproximación adiabática, que nos permite separar el movimiento de los electrones de el de las vibraciones de la red (núcleos de átomos acoplados moviéndose en potenciales efectivos). Para los núcleos de los átomos, los electrones les proporcionan el campo de fuerzas en el que se van a mover de forma tal, que aquí empezaremos la descripción de nuestro sistema de esta manera.

Se empezará a explicar como se encuentran las frecuencias de las vibraciones de una red cristalina usando la mecánica clásica. Primero se muestra la parte física y matemática de redes muy simples como es la de una red infinita con masas iguales (red monoatómica) y fuerzas atómicas iguales continuando con otra red con masas diferentes (red diatómica) y fuerzas atómicas iguales además de la red con las mismas masas solo que diferentes fuerzas interatómicas (red tipo diamante), obviamente cristales limpios. La descripción física que se usa en estas tres redes, es puramente con mecánica clásica. Cabe destacar que nosotros vamos a calcular frecuencias de fonones en donde entra la pregunta ¿Porqué mencionar un cálculo clásico, si el estudio de fonones es puramente cuántico? Esto es, porque en el capítulo siguiente se demostrará que si se hace el cálculo para una o dos partículas en este tipo de problemas usando la mecánica cuántica, llegamos a que las frecuencias cuánticas y clásicas son las mismas, y por simplicidad, dado que éste resultado se puede generalizar a una red de una infinidad de partículas como lo mencionamos antes^(1,2,38), se usará aquí un tratamiento clásico. En éstas redes limpias, encontraremos todas las frecuencias de los modos del bulto del cristal, los modos son ondas que se desplazan a todo lo largo de la red. Sin embargo, es conocido⁽³⁷⁾ que al incorporar un átomo diferente o más en general imperfecciones en la red limpia, se producen los modos localizados con frecuencias que aparecen en las regiones prohibidas de las frecuencias de los modos del cristal limpio y con desplazamientos de los átomos que se localizan en la región alrededor del átomo impureza. Como en éste trabajo, vamos a calcular las frecuencias de los fonones localizados que se producen por una molécula de hidrógeno en silicio cristalino, queremos mostrar primero de forma muy sencilla, cómo se producen estos modos localizados y cómo se calculan sus frecuencias.

Así que para finalizar, escogeremos un red de las tres anteriores, a saber, la red monoatómica de masas iguales y fuerzas interatómicas iguales, y con una impureza o defecto. En éste caso, el defecto es sustitucional, esto es, se cambia la masa de un átomo y se pone en ese lugar la impureza (el otro átomo). El cálculo se hará en una dimensión, pero la técnica puede generalizarse a tres dimensiones. Para las redes limpias en las dos primeras seguiremos el trabajo de Quinn⁽³⁹⁾, y para la tercera aquí presentaremos

resultados obtenidos antes⁽⁴⁰⁾. Estos últimos resultados fueron obtenidos primero siguiendo técnicas heurísticas (1978) y después con el método de diferencia finita (1980). Por otro lado para la red con imperfección la mayoría de la formulación presente es la realizada por A. A. Maradudin⁽⁴¹⁾, que sigue un trabajo original de Montroll y Potts⁽⁴²⁾. El cálculo que aquí presentaremos, es el que aparece en el libro de Paterson⁽⁴³⁾. Este mismo cálculo de la frecuencia de los modos localizados en una red lineal, también ha sido presentado en el libro de Taylor⁽⁴⁴⁾ usando una formulación desarrollada por Dyson. Otra formulación de la función de Green para el mismo problema, ha sido publicada por Prato y Condat⁽⁴⁵⁾. La red monoatómica de fuerzas entre átomos iguales y con la impureza isotópica, también ha sido resuelta con los métodos heurísticos de la onda reflejada⁽⁴⁶⁾ y la matriz C ⁽⁴⁷⁾ y finalmente en, forma analítica de forma muy sencilla⁽⁴⁸⁾ con el método de diferencia finita⁽⁴⁹⁾. En nuestro trabajo, no sólo es una impureza, sino dos, ya que es una molécula de hidrógeno y en una red tipo diamante, por si fuera poco la impureza no es substitucional sino intersticial, en lugar de cambiar masas se le agregan dos átomos. Este cálculo lo haremos con Mecánica Clásica, pero aún así, se tendrá que usar una técnica matemática más poderosa que la Función de Green y que se llama el método de Diferencia Finita⁽⁴⁹⁾.

A) LA RED MONOATÓMICA

Para las redes consideradas en esta introducción, el modelo que seguiremos asume a los átomos como partículas con masas y cargas puntuales. El número de átomos en la red será infinito por facilidad y la red será unidimensional. En tres dimensiones, la introducción del concepto de red recíproca, permite la simple identificación de varios planos e interplanos espaciados en las estructuras de un cristal. Usando esto, es posible relacionar los hechos geométricos de la difracción de rayos X con las construcciones geométricas que dan origen a las celdas unitarias de las redes recíprocas, las llamadas zonas de Brillouin. Un rayo de radiación electromagnética se puede representar con un vector de onda. O sea, la radiación monocromática que va desde el origen en la dirección de incidencia y de longitud 2π veces el recíproco de la longitud de onda del haz. Cuando la longitud de onda y la incidencia del rayo a un conjunto de planos del cristal cumplan con las condiciones de reflexión, un vector de onda del haz termina sobre la superficie del plano perpendicular bisector de un vector de la red recíproca y esas superficies definen las zonas de Brillouin. Muchos de estos fenómenos que acontecen en la química y la física del estado sólido, se pueden describir con términos similares.

Las vibraciones de la red, muchas veces se pueden encontrar en la literatura ejemplificadas como ondas en la red, entonces las amplitudes de la onda físicamente representan los desplazamientos de los átomos o iones de su posición en reposo. Como a los desplazamientos atómicos se les pueden asignar diferentes ondas con longitudes de onda diferentes y por lo tanto números de onda distintos, vamos a restringir el valor de los números de onda a la primera zona de Brillouin. Considere las ondas longitudinales que pueden representar alguna vibración de los átomos de un modelo de red monoatómica en una sola dimensión. Las amplitudes de los posibles modos de vibración, pueden ser representados como en la figura A.1 En ésta se muestra que los desplazamientos de los puntos de la red para movimientos de la longitud de onda $4a$ y $2a$ son distintos, pero no hay diferencia entre las longitudes $5a$ y $3a$ de la onda en términos de la amplitud de onda de los puntos de la red.

La longitud de onda crítica, tiene un solo valor para la descripción de las vibraciones de la red y ocurre en $\lambda = 2a$, esto es, cuando el vector de onda termina sobre la primera zona de Brillouin de esta estructura del modelo en una dimensión

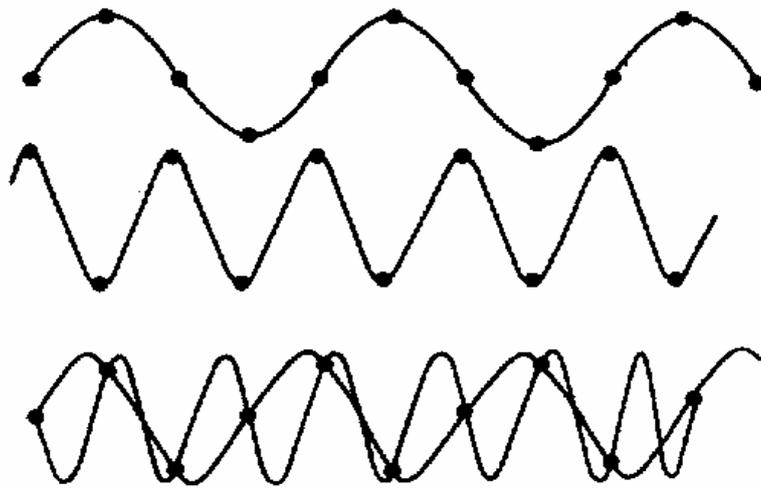


Fig. A.1 Movimientos longitudinales en la red unidimensional que son desplazamientos que se presenta a lo largo del eje vertical, pero que en realidad, los desplazamientos son sobre el eje horizontal de la red como se muestra en la Fig. A.2. Figura 1.23 de la referencia [39].

A.1) EL CRISTAL PERFECTO

Vamos ahora a realizar el estudio de la dinámica de esta red sencilla. Recordamos que estamos usando la mecánica clásica*, de tal forma que para facilitar este análisis sencillo de los átomos sobre los sitios de la red que tienen masas iguales (ver figura A.2), hacemos las siguientes suposiciones: vamos a considerar solamente interacciones a primeros vecinos. Para calcular la fuerza sobre cualquier átomo desplazado de su posición de equilibrio, que es proporcional al desplazamiento de la partícula, se debe obedecer la ley de Hooke. La constante de esta fuerza la denominaremos K .

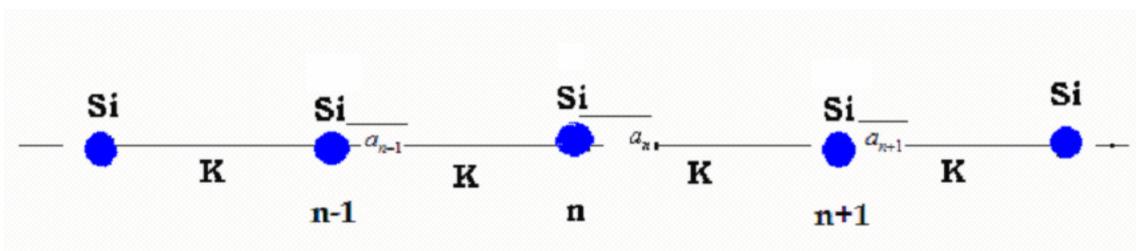


Figura A.2 Red monoatómica con una infinidad de átomos representando al átomo y sus primeros vecinos así como sus desplazamientos a_n constantes de fuerza K y masas iguales.

*El caso Mecánico Cuántico de este problema, está tratado de manera clara y en forma muy elegante, usando segunda cuantización en de Llano⁽³⁸⁾. También está analizado en las ref. [43] p. 58, [51] p.13 y en [1,2].

Las ecuaciones de movimiento de todos los átomos de la red son semejantes y serán representadas por una de ellas. A saber, la ecuación de movimiento para el átomo n que se construye usando la segunda ley de Newton es de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 a_n}{dt^2} &= K(a_{n-1} - a_n) + K(a_{n+1} - a_n) \\ &= K(a_{n-1} + a_{n+1} - 2a_n) \end{aligned} \quad (1)$$

En (1) m es la masa de los átomos y a_{n-1} , a_n , y a_{n+1} son los desplazamientos de las partículas designadas con los números n-1, n, n+1. Las ecuaciones (1) son un número infinito de ecuaciones diferenciales-diferencias finitas acopladas, que vamos a resolver en forma heurística, proponiendo como solución para ellas la siguiente:

$$a_n = a_1^* \exp[-i(\chi x - \omega t)] \quad (2)$$

Substituyendo la ecuación (2) en la ecuación de movimiento para el sistema (1) tenemos:

$$\begin{aligned} m\omega^2 a_1 \exp[-i(\chi x - \omega t)] &= \\ K \{ a_1 \exp[-i(\chi x - \omega t)] \exp(-i\chi) &+ a_1 \exp[-i(\chi x - \omega t)] \exp(i\chi) - 2a_1 \exp[-i(\chi x - \omega t)] \} \end{aligned}$$

Que al simplificar da la siguiente relación

$$m\omega^2 = 4K \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\chi a}{2} \right) \quad (3)$$

en donde hemos usado que

$$1 - \cos x = \sin^2(x/2) \quad (4)$$

Vamos a reescribir la ecuación (3) así:

$$\omega^2 = \left(\frac{4K}{m} \right) \sin^2 \left(\frac{\chi a}{2} \right) \quad (5)$$

Recordamos que χ es el número de onda reducido, el cual en términos de la longitud de onda se escribe como:

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda}$$

*Nota: χ en realidad no es una variable continua, como se podría pensar al observarla en la ecuación (2), más bien depende del índice n y es igual a χ_n , donde a es el parámetro de la red, sin embargo, con esto en mente seguiremos la notación de la ref. [21].

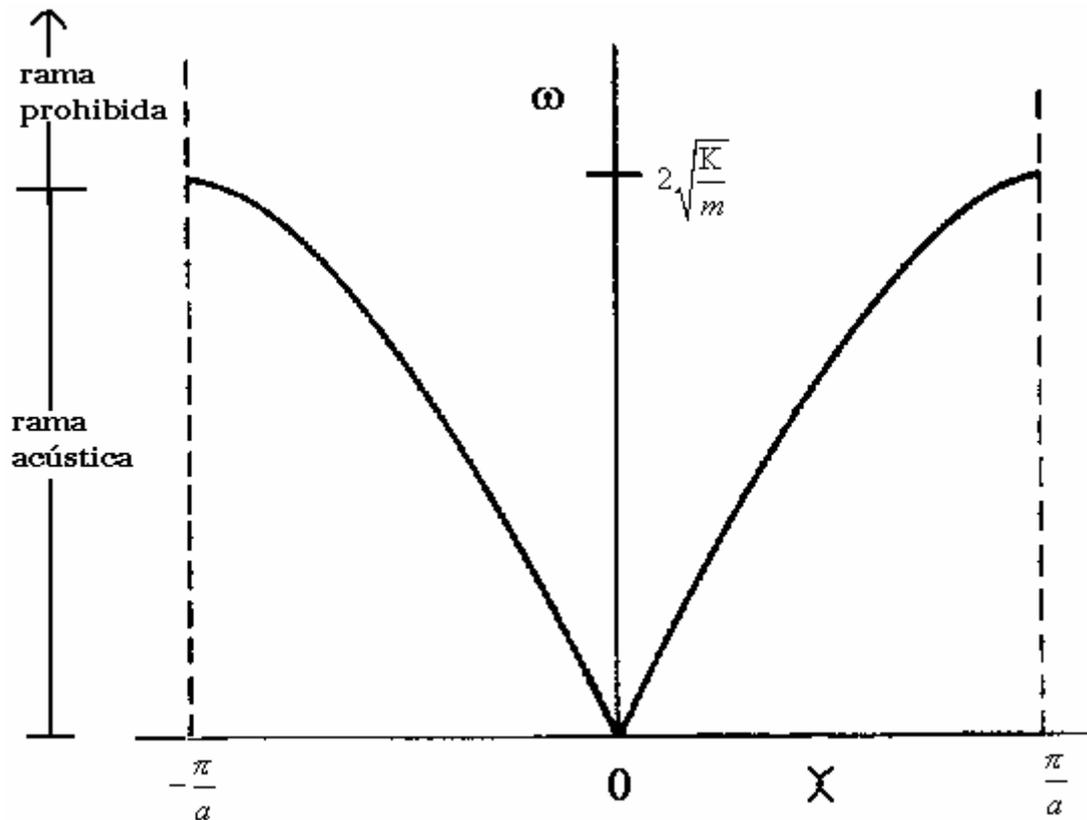


Fig. A.3 Relación de dispersión para la ecuación (5) de las frecuencias de las vibraciones de la red monoatómica en una dimensión, incluye interacciones a primeros vecinos. Figura 1.24 de la ref. [39].

La ecuación (5) es la relación de dispersión entre la frecuencia y el número de onda χ (longitud de onda λ) y su gráfica se muestra en la Fig. A3. Esta relación de dispersión, muestra claramente que la solución tipo onda (2), asigna a cada frecuencia dos ondas con número de onda de magnitud igual, pero con diferente signo, es decir, son ondas que viajan en direcciones opuestas. La velocidad de las ondas en la red es función de la longitud de la onda. Las frecuencias permitidas para las ondas en esta red monoatómica, están contenidas en una región que toma como valor mínimo cero y como valor máximo $2\sqrt{\frac{K}{m}}$, como se observa en la Fig. A3. La región de frecuencias por arriba de éste máximo, no está permitida para los modos de la red limpia. Este hecho será muy importante en el caso de los modos localizados^(37,48). A la región permitida, se le denomina la rama acústica de los modos normales de vibración en esta red. La velocidad de fase c es:

$$c = \frac{\omega}{\chi} \quad (6)$$

Que resulta ser variable. Y la velocidad de grupo según Smith^(50,52) es:

$$\bar{V}_g = \frac{d\omega}{d\chi} \quad (7)$$

El vector de onda, se incrementa desde cero con frecuencia cero, hasta la frecuencia máxima permitida dada por:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \quad (8)$$

para el valor máximo de $\chi \pm \frac{\pi}{a}$.

En la región de energías más bajas ó frecuencias más bajas, el seno del ángulo se aproxima al ángulo mismo y en ese caso ω es una constante múltiplo de χ . Éste es el rango donde el sólido se puede considerar como un medio homogéneo y a las frecuencias altas la velocidad de fase está limitada por el máximo en ω y dado que la velocidad de grupo es una función coseno, la velocidad de grupo y la velocidad de fase se hacen cero en los límites de la zona de Brillouin. Esto corresponde a la formación de ondas estacionarias y significa que bajo vibraciones forzadas, la red monoatómica limpia no puede transmitir frecuencias arriba del valor de la máxima frecuencia. Esa región de frecuencias, se denominará como la región de frecuencias prohibidas para la red limpia como mencionamos antes. Esta formación de ondas estacionarias checa con el resultado intuitivo, en el cual la difracción de Bragg debe ocurrir para cualquier onda en la red con vector de onda, terminando en los límites de la zona de Brillouin. En una dimensión las ondas que inciden y se reflejan, viajan en direcciones opuestas a lo largo de la línea de puntos que forman estas ondas. Si a esta red infinita, le agregamos un límite en el número de partículas usando algunas de las condiciones a la frontera conocidas para este propósito, restringiríamos el número de frecuencias al número de partículas N. En el caso de la condición cíclica, los límites de la condición cíclica restringen el número de posibles modos de vibración. El número máximo de modos de vibración para N partículas en una dimensión, es N. Entonces, la relación de dispersión de la Fig. A.3 es de forma casi-continua, y solo muestra una serie de puntos discretos. Sin embargo, la diferencia de frecuencias y la energía entre los posibles tipos de vibración son pequeñas, y por eso una representación continua es posible.

B) LA RED DIATÓMICA

En comparación con el apartado anterior, ahora la diferencia sólo se nota por los dos tipos diferentes de átomos (ver figura B.1).

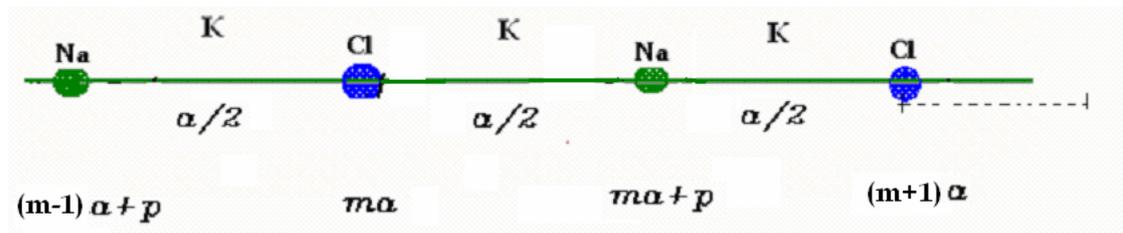


Figura B.1 Se representa una red diatómica con dos masas diferentes (Cl, Na) y constantes de fuerza K iguales. La red sigue siendo de un número infinito de átomos.

Existen moléculas donde pueden convivir dos átomos y tener una constante de fuerza entre ellos, en el artículo A), se estudió la red monoatómica con el fin de ir progresivamente estudiando las redes, hasta llegar a la que se estudia en este trabajo y así poder de una manera más clara, llegar al tipo de cálculo con el que se analiza el problema general de ésta tesis.

Hay dos casos relevantes para una celda con dos átomos, el primero es más simple, su red de Bravais tiene dos átomos idénticos, un ejemplo claro de ésta, es una estructura hexagonal de empaquetamiento cercano y el segundo en donde la red contiene partículas alternas de diferente masa y/o carga, que es el caso de la estructura del cloruro de sodio. En ambos casos hay cambios en el espectro de vibración. En la Fig. B.2 se muestra la estructura del cloruro de sodio. Además, la red en una dimensión con dos masas diferentes está representada en la figura B.1.

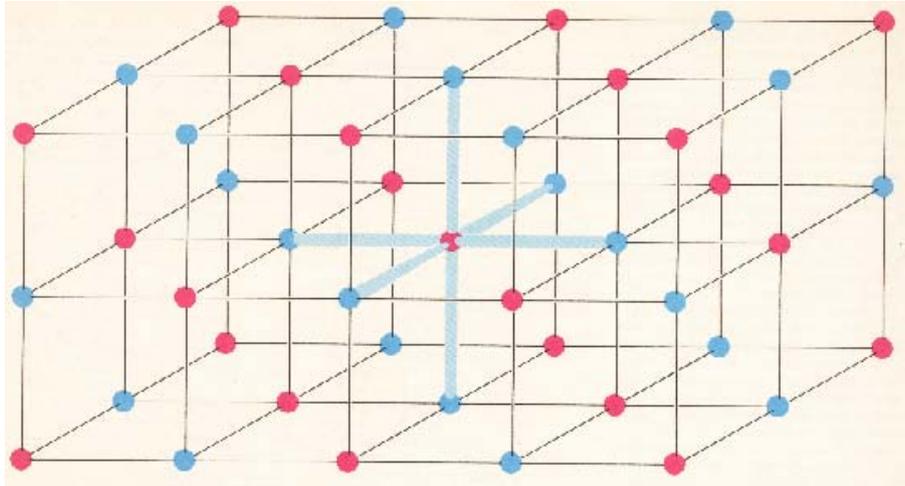


Fig. B.2 Estructura del cloruro de sodio. Tomada de la ref. [53] está en la Pág. 76.

En una red monoatómica, las vibraciones están representadas por una función armónica simple, sin embargo, en una red diatómica o multiatómica, las varias diferencias de fase posibles entre las componentes armónicas de las funciones que describen los movimientos de todos los átomos de la red, dan origen a modos posibles de vibración extras. Estas nuevas vibraciones, en las cuales los átomos se mueven en direcciones opuestas en los sitios vecinos y para las cuales la presencia de átomos de diferente masa resulta en un cambio en el centro de masa de la molécula, son ligeramente reactivas a la radiación y así conocidas como modos en la rama óptica*. Ya dijimos antes, que las vibraciones análogas de la red monoatómica, están en la rama de la acústica. El modo de vibración acústico, está relacionado por la gran contribución vibracional al calor específico de los sólidos⁽⁵⁴⁾.

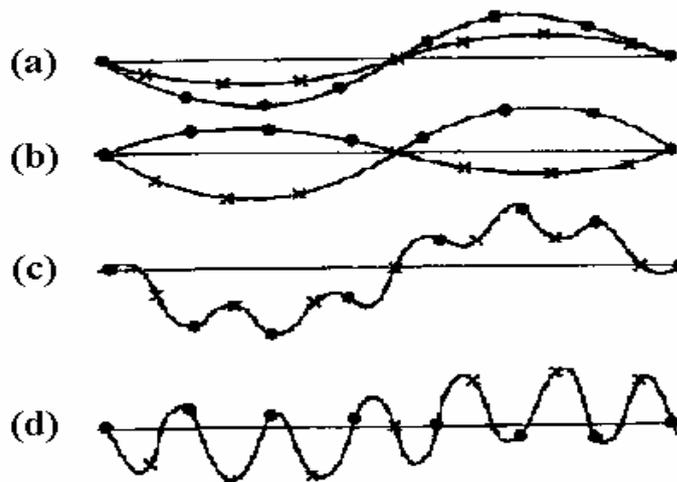


Fig. B.3 Modos de vibración de tipo acústico y óptico para una red unidimensional. El desplazamiento horizontal del movimiento se ha representado como vertical. Como ambas figuras son parte de una misma perturbación ω y χ son las mismas. (a) y (b) ondas separadas, (c) y (d) ondas resultantes para cada caso. Figura 1.25 de la referencia [39].

* El caso Mecánico Cuántico de la red diatómica unidimensional aparece en las referencias [1] y [2].

En la Fig. B.3, se ilustran amplitudes de desplazamiento de los modos de vibración acústicos y ópticos para una red diatómica en una dimensión, ambas, como funciones separadas que corresponden a los diferentes desplazamientos de los dos tipos de partículas, y también, como una sola onda que pasa a través de todas las partículas. Dado que ambos tipos de vibración pueden ser estimuladas por la misma longitud de onda, ésta es mantenida constante en la Fig. B.3.

B.1) EL CRISTAL PERFECTO

En el modelo unidimensional de la red diatómica, se pueden elegir dos tipos de átomos idénticos en la línea, espaciados ma y $ma + p$ (ver figura B.1), donde m corre desde 1 hasta N (número de átomos de la red) con un límite de periodicidad, esto es, como en el caso de la red monoatómica, pero con átomos extra a una distancia p para cada punto de la red. Ó alternativamente, como en la estructura del cloruro de sodio, ocupando un sodio y un cloro, con una distancia inter-iónica de $a/2$. En ese modelo, el número de partículas es de $2N$. Nosotros en ésta tesis resolveremos el caso $N \rightarrow \infty$.

Para este modelo, vamos a considerar que la fuerza entre ellas es la misma y de tipo Hooke, de manera que usando (1), podemos escribir las ecuaciones de movimiento para los dos tipos de partículas de la forma siguiente:

$$m_1 \ddot{a}_{2n} = K(a_{2n-1} + a_{2n+1} - 2a_{2n}) \quad (9)$$

y

$$m_2 \ddot{a}_{2n+1} = K(a_{2n} + a_{2n+2} - 2a_{2n+1}) \quad (10)$$

La constante de fuerza K entre m_1 y m_2 es la misma, por ser las mismas fuerzas atómicas y se va alternando a lo largo de la línea entre las masas m_1 y m_2 de la red. Para las ecuaciones (9) y (10), existen soluciones de la forma de la ecuación (2) y se pueden expresar como:

$$a_{2n} = a_1 \exp[-i(2n\kappa D - \omega t)] \quad (11)$$

y

$$a_{2n+1} = b_1 \exp(-i[(2n+1)\kappa D - \omega t]) \quad (12)$$

Donde a_1 y b_1 son las máximas amplitudes de desplazamiento de las ondas, describiendo los desplazamientos de las partículas de cada tipo y D es la distancia para la partícula espaciada $a/2$. La substitución de las ecuaciones (11) y (12) en las ecuaciones (9) y (10), conducen a las dos ecuaciones homogéneas siguientes:

$$(m_1 \omega^2 - 2K)a_1 + 2b_1 K \cos(\kappa D) = 0 \quad (13)$$

y

$$2a_1 K \cos(\kappa D) + (m_2 \omega^2 - 2K)b_1 = 0 \quad (14)$$

Después, haciendo la substitución:

$$2 \cos(\kappa D) = \exp(i\kappa D) + \exp(-i\kappa D) \quad (15)$$

se obtiene el siguiente determinante para a_1 y b_1 y las dos ecuaciones tienen solución no trivial, sólo, si los coeficientes del determinante son cero:

$$\begin{vmatrix} m_1\omega^2 - 2K & 2K \cos(\kappa D) \\ 2K \cos(\kappa D) & m_2\omega^2 - 2K \end{vmatrix} = 0 \quad (16)$$

De (16) obtenemos

$$(m_1\omega^2 - 2K)(m_2\omega^2 - 2K) - 4K^2 \cos^2(\kappa D) = 0 \quad (17)$$

que se puede escribir como

$$m_1m_2\omega^4 - 2Km_1^2 - 2Km_2^2 + 4K^2 - 4K^2 \cos^2(\kappa D) = 0 \quad (18)$$

ó también de la siguiente forma

$$\omega^4 - 2\omega^2 K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + \frac{4K^2}{m_1m_2} \sin^2(\kappa D) = 0 \quad (19)$$

quedando finalmente, la relación de dispersión para las frecuencias de esta red diatómica de ésta manera:

$$\omega^2 = \left\{ K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{1}{m_1m_2} \sin^2(\chi D) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (20)$$

En la tabla B.1.1 se presentan los valores críticos de ω como función del número de onda κ y se comparan con los resultados de la red monoatómica. La relación de dispersión se puede graficar de muchas maneras que se muestran en la figura B.4.

κ	$\omega +$	$\omega -$
~ 0	$\sqrt{2K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$	0
$\frac{\pi}{a}$	$\sqrt{\frac{2K}{m_1}}$	$\sqrt{\frac{2K}{m_2}}$

Tabla B.1.1 Valores particulares de la frecuencia angular ω , para las vibraciones de una red en una dimensión de NaCl en función de κ . $\omega +$ es la suma de la función (20), $\omega -$ es la diferencia. Tabla 1.6 de la ref. [39] debidamente corregida.

En la Fig. B.4(a), la zona reducida es adoptada. Pero para el caso de la red, solo necesitamos que κ esté en el rango de la primera zona de Brillouin, éstas son las que tienen significado físico. La figura B.4 (b), de la zona extendida, fue usada para construir la figura anterior B.4(a), sumándole apropiadamente el vector G de la red recíproca al vector κ , para la representación de la rama óptica. La representación en la zona periódica corresponde a la Fig. B.4(c).

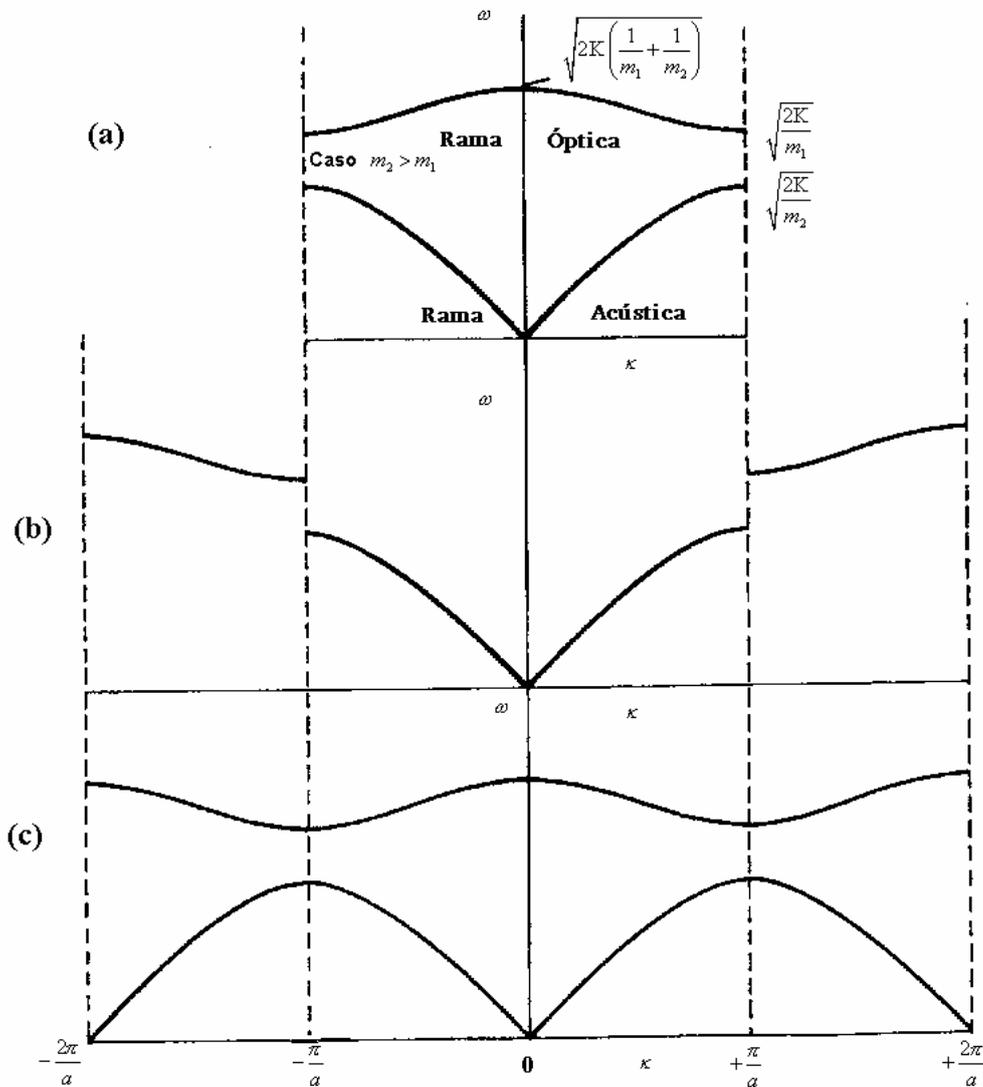


Fig. B.4 La relación de dispersión para la red diatómica lineal en la aproximación a primeros vecinos, con masa de átomos m_1 y m_2 de la ecuación 20, (a) en el esquema de la zona reducida, (b) en el esquema de la zona extendida, (c) en el esquema de la zona periódica. Figura 1.26 de la ref. [39].

Un hecho muy importante para nosotros, se observa claramente en la Fig. B.4(a). No solamente aparecen dos ramas de frecuencias para los modos vibracionales en esta red, sino que aparece una brecha prohibida de frecuencias para los modos en este tipo de red, esta brecha prohibida está entre la rama acústica y la rama óptica. Como en la red monoatómica también se tiene la brecha prohibida que está arriba de la máxima frecuencia del cristal perfecto. Estas brechas prohibidas son muy relevantes en el estudio de los modos localizados en estas redes. Un estudio muy completo de los modos en esta red pueden encontrarse en la referencia [52] y también en la referencia [54].

C) LA RED TIPO DIAMANTE

Existen otros tipos de moléculas en las cuales podemos tener partículas idénticas pero con diferente constante de fuerza y también con diferente configuración y por lo tanto simetría, éstas son las llamadas redes de forma de diamante (Fig. C.1).

Como vamos a estudiar las vibraciones de la red en la dirección $\langle 111 \rangle$, solamente vamos a construir una red unidimensional en esa dirección semejante a las mencionadas. A diferencia de las otras redes, aquí se presentan dos constantes de fuerza K y k . En las anteriores solo teníamos una. Note que esta red tiene también partículas idénticas cuya masa es m . Los modos de vibración en esta red, van a cambiar de tal manera que por ser una sola masa o más bien masas idénticas, se perderán las formas que se habían obtenido en el segmento anterior y aparecen otras muy semejantes. Como lo mencioné antes, uno de los ejemplos más conocidos de éste tipo de análisis, es el cristal de silicio (Fig. C.1) en la dirección $\langle 111 \rangle$.

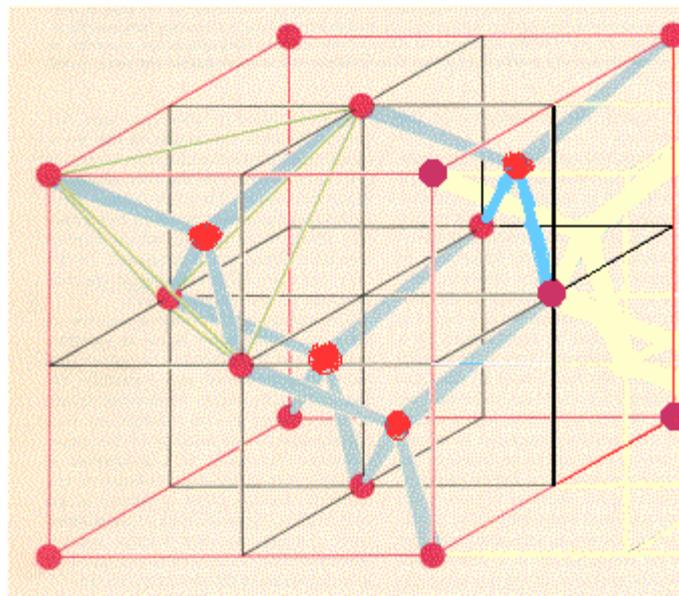


Fig. C.1 Red de forma de diamante (silicio). Tomada de la ref. [53] está en la Pág. 76.

La red a lo largo de la dirección $\langle 1,1,1 \rangle$ la podemos representar de la siguiente manera:

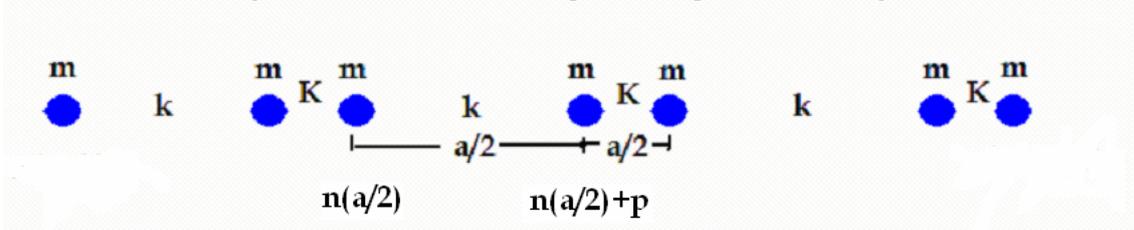


Fig. C.2 Red monoatómica tipo diamante con una infinitud de átomos de la misma masa m y dos constantes para las fuerzas entre los átomos K y k . Esta figura fue tomada de la ref.[55].

C.1) EL CRISTAL PERFECTO

Para este modelo de red de diamante *en la dirección $\langle 111 \rangle$, se puede elegir, como se ha estado haciendo, dos tipos de átomos idénticos en la línea, espaciados na y $na + p$ donde n corre desde 1 hasta N , con una distancia inter-iónica por celda de $a/2$. En éste modelo, el número de partículas también es de $2N$ y la única diferencia en este análisis son K y k , las cuales representan las constantes de Hooke de las dos fuerzas sobre la masa m que existen en este tipo de red en la dirección mencionada.

Para éste modelo como se usarán dos fuerzas, siguiendo la ecuación (2), se pueden deducir las ecuaciones de movimiento para las dos masas con partículas idénticas, quedando la forma siguiente:

$$m\ddot{a}_{2n} = Ka_{2n-1} + Ka_{2n+1} - 2ka_{2n} \quad (21)$$

y

$$m\ddot{a}_{2n+1} = ka_{2n} + ka_{2n+2} - 2Ka_{2n+1} \quad (22)$$

donde se consideran sólo $2N$ partículas. Para las ecuaciones (21) y (22) existen soluciones de la forma de la ecuación (1) que se pueden expresar como:

$$a_{2n} = a_1 \exp[-i(2n\kappa D - \omega t)] \quad (23)$$

y

$$a_{2n+1} = b_1 \exp(-i[(2n+1)\kappa D - \omega t]) \quad (24)$$

donde a_1 y b_1 son las amplitudes de las ondas, describiendo los desplazamientos de las partículas de cada tipo en el mismo punto y D es la distancia de la ínter partícula espaciada $a/2$.

*La solución general para éste modelo de red usando el Método de Diferencia Finita fue obtenida en la Ref. [55]. En la sección 2.3.1 del segundo Capítulo se documentará todo su estudio. El caso Mecánico Cuántico de la red de diamante unidimensional aparece en la ref. [56].

La substitución de las ecuaciones (23) y (24) en las ecuaciones (21) y (22), conducen a las dos ecuaciones homogéneas siguientes:

$$(m\omega^2 - 2k)a_1 + 2b_1K \cos(\kappa D) = 0 \quad (25)$$

y

$$2a_1k \cos(\kappa D) + (m\omega^2 - 2K)b_1 = 0 \quad (26)$$

Ahora siguiendo el mismo procedimiento que antes y haciendo uso de la misma relación anterior ecuación (15)

$$2 \cos(\kappa D) = \exp(i\kappa D) + \exp(-i\kappa D) \quad (27)$$

Se tienen las dos ecuaciones que tienen solución no trivial, sólo, si el determinante de los coeficientes a_1 y b_1 es cero:

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - 2k & 2K \cos(\kappa D) \\ 2k \cos(\kappa D) & m\omega^2 - 2K \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

Ó el siguiente sistema:

$$(m\omega^2 - 2k)(m\omega^2 - 2K) - 4kK \cos^2(\kappa D) = 0 \quad (29)$$

$$m^2\omega^4 - 2Km\omega^2 - 2km\omega^2 + 4F_1F_2 - 4kK \cos^2(\kappa D) = 0 \quad (30)$$

Y la relación de dispersión para la frecuencia en forma sencilla como*:

$$\omega^4 - 2\omega^2 \left(\frac{K+k}{m} \right) + \frac{4kK}{m^2} \sin^2(\kappa D) = 0 \quad (31)$$

En los límites de la zona de Brillouin, la red diatómica en cualquiera de las representaciones, presenta dos rangos de frecuencia prohibidos, son evidentes los modos ópticos y acústicos en la relación de dispersión de la frecuencia como función del vector de onda, la energía prohibida similar, abre un boquete (la brecha prohibida de energía), que se encuentra en la relación de dispersión de energía del vector de onda, para las regiones de energía correspondientes.

*Esta relación de dispersión para la frecuencia de los modos vibracionales fue obtenida por primera vez en la Ref. [55]

En una red poliatómica, cada átomo adicional en la unidad de la estructura, introduce otra rama en la relación de dispersión, separada por un hueco de energía prohibida de las otras ramas del espectro. Se obtienen las soluciones casi idénticas del análisis de las posibles vibraciones, de la red de partículas idénticas con dos posibles constantes de fuerza.

La ecuación análoga a las ecuaciones (5) y (20) en este caso es

$$\omega^2 = \frac{K_1 + K_2}{m} \pm \left[\left(\frac{K_1 + K_2}{m} \right)^2 - \frac{4K_1K_2}{m^2} \sin^2(\kappa D) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

En la Tabla C.1.1 se presentan los valores de las frecuencias de los modos vibracionales para las orillas de las ramas en esta red.

κ	ω_+	ω_-
~ 0	$\sqrt{\frac{2(K_1 + K_2)}{m}}$	0
$\left(\frac{\pi}{a}\right)$	$\sqrt{\frac{2K_1}{m}}$	$\sqrt{\frac{2K_2}{m}}$

Tabla C.1.1 Valores particulares de la frecuencia angular ω para las vibraciones de una red tipo diamante en función de κ , ω_+ , es la suma de la función en la ecuación (32) y ω_- la diferencia. Tomada de la ref. [55].

En el límite de constantes de fuerzas iguales y desplazamientos $p = a/2$, o de masas iguales en la red de NaCl, el análisis se hace idénticamente a la red de la monoatómica simple, pero con la mitad del espacio interatómico. De (32) definimos ω_+ para $\kappa = 0$ y $\kappa = \frac{\pi}{a}$ y ω_- para $\kappa = 0$ y $\kappa = \frac{\pi}{a}$. y obtenemos de (32) de los valores de:

$$\omega_+ = \begin{cases} \sqrt{\frac{2k + K}{m}}, \kappa = 0 \\ \sqrt{\frac{2K}{m}}, \kappa = \frac{\pi}{a} \end{cases} \quad (33)$$

y

$$\omega_{\pm} = \begin{cases} 0, \kappa = 0 \\ \sqrt{\frac{2K}{m}}, \kappa = \frac{\pi}{a} \end{cases} \quad (34)$$

En la Fig. C.2.(a) se adopta la zona reducida el rango de κ será el de la primera de Brillouin, como en el caso de la red diatómica, los casos (b) y (c) son representaciones en la zona extendida y la zona periódica respectivamente

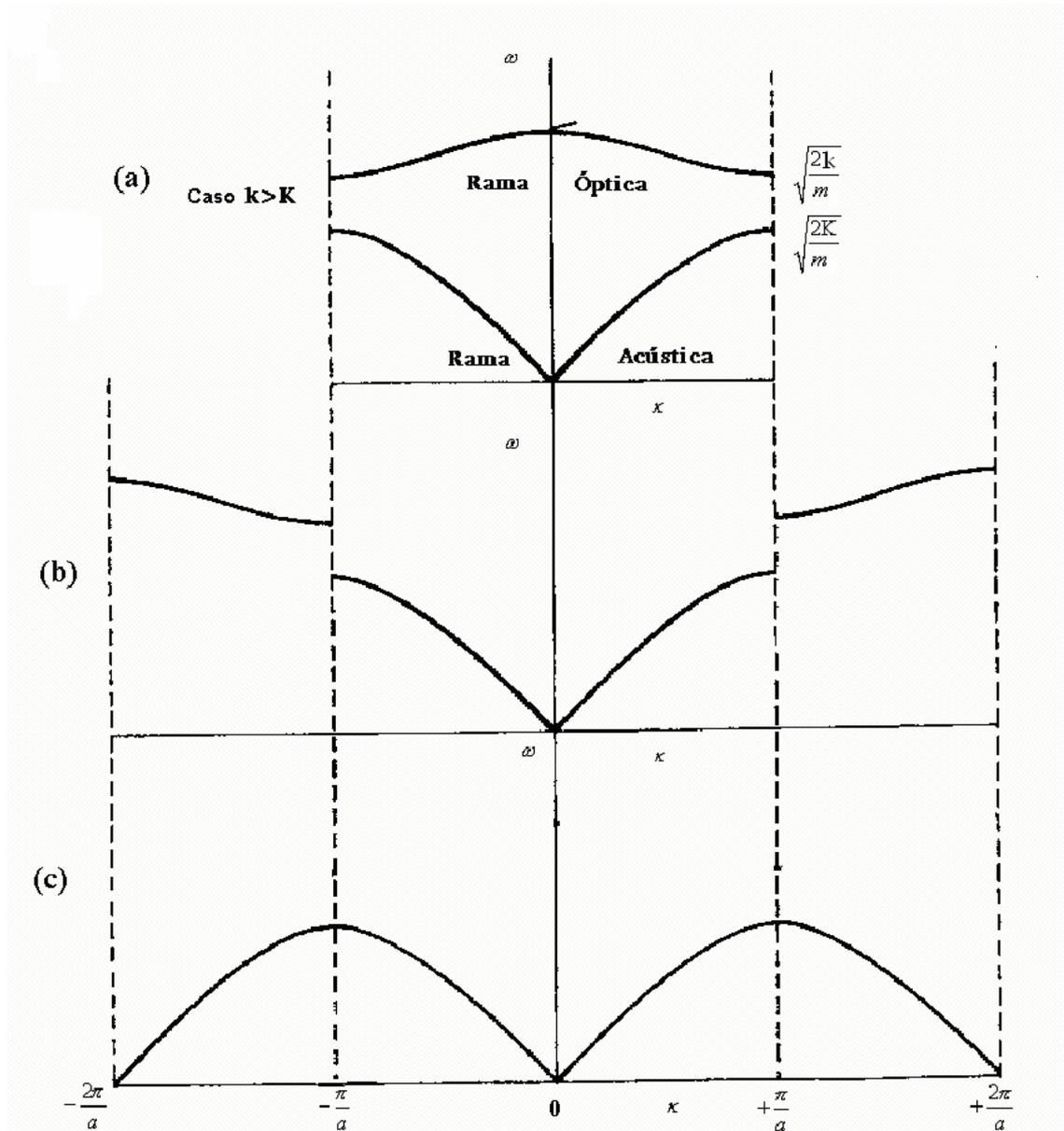


Fig. C.2. (a) Esquema de la zona reducida para los modos ópticos y acústicos en el caso especial, cubierto por la ecuación (32). (b) Esquema de la zona extendida usando las zonas de Brillouin convencionales, determinadas por la red escogida con espacio a . El esquema más realista es tomar en cuenta el efecto de la distancia interatómica de separación $a/2$ y usar la primera zona definida por $(-2\pi/a)$ a $(+2\pi/a)$. Esto lleva un modo acústico y a un modo óptico como se esperaba. Figura tomada de la Ref. [55].

El esquema de la zona reducida para este caso especial, se muestra en Fig. C.2. Las bandas ópticas y acústicas están degeneradas en la Zona de Brillouin con límites $\kappa = \pm(\pi/a)$, determinada por la red que tiene espacio a (De hecho la red monoatómica tiene un espacio de $a/2$). Esto se enfatiza en el esquema de la zona extendida para la parte Brillouin, dividida en zonas, que se muestra en la Fig. C.2 (b). Se encuentra la relación de dispersión exacta para la red monoatómica con periodo $a/2$, dentro de la primera zona de Brillouin dividida en zonas correspondientes, a ésta opción de red. Manteniendo la red espaciada al valor a , que se introdujo; con esto se obtiene la proyección del plano de deslizamiento en el eje x , partiendo en dos la red espaciada y extinguiendo los vectores de G , que son múltiplo impar del vector de la red recíproca escogida de magnitud eficazmente $(2\pi/a)$.

La zona agrandada que se puede escoger libremente en el ejemplo unidimensional por el cambio de vector de la red, tiene importancia en las estructuras periódicas bidimensionales y tridimensionales. Allí la presencia de planos de deslizamiento o rotaciones de la carga, puede requerir un cambio en las zonas de Brillouin, dividida en el tamaño a lo largo de las direcciones que corresponden a la acción de éstos funcionamientos de simetría, que en la proyección, alteran los espacios de la red eficazmente. El resto de la zona de Brillouin en tales casos, está inalterada por la presencia de los elementos de simetría complejos. La zona agrandada es conocida como la zona Jones (Jones 1960)⁽⁵⁷⁾.

El uso de la zona Jones evita las degeneraciones que aparecen en el vector de onda ó vector de onda de frecuencia en la zona de Brillouin sobre la zona de las caras, debido a la presencia de elementos de simetría complejos.

Un ejemplo importante de la zona Jones surge en la estructura de diamante, con el grupo del espacio $Fd3m$. La celda unitaria convencional cúbica centrada en la cara se muestra en Fig. C.3. El elemento de simetría complejo importante, es el plano de diamante con la componente del plano $(a/4)(e_x + e_y + e_z)$. La zona de Brillouin, es la celda de Wigner-Seitz, de la red recíproca centrada en el cuerpo definida por las bisectrices perpendiculares al plano de los ocho posibles vectores de G de magnitud $(2\sqrt{3})(\pi/a)$, junto con las bisectrices perpendiculares a los seis planos de los vectores de G de magnitud $4\pi/a$. Este segundo conjunto de planos, trunca las esquinas del octaedro regular formado con el primer conjunto de planos exclusivamente. La proyección de diamante, sin embargo, extingue simplemente estos vectores de la red recíproca, dado que está efectivamente dobla la periodicidad de puntos de la red en proyección, sobre los tres ejes mayores. La zona de Jones, entonces, es el octaedro regular de la Fig. C.3.(b)

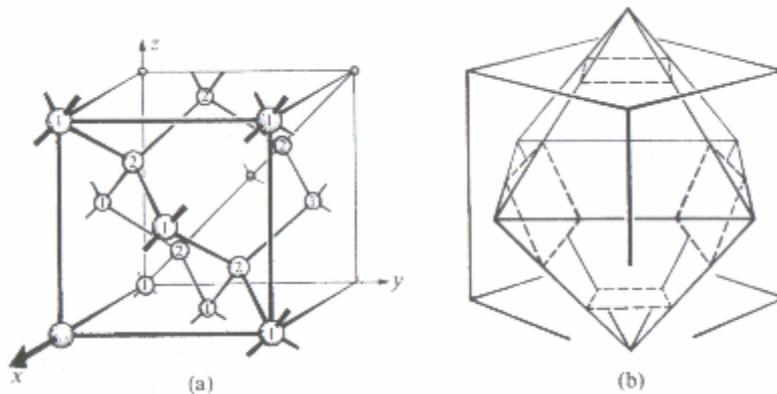


Fig. C.3. (a) La estructura de Diamante, la celda cúbica centrada en la cara, con ocho átomos por unidad cúbica, el espacio celular $Fd3m$ de grupo; dos átomos por unidad de la estructura, por ejemplo en la dirección $\langle 0,0,0 \rangle$ y $(a/4, a/4, a/4)$. (b) La zona de Jones para esta estructura, permite extinción de los vectores de la celda de magnitud recíproca $(4\pi/a)$.

D) RED CLÁSICA CON DEFECTOS

Resumiendo lo que hemos presentado en esta primera parte de la introducción de manera general, señalaremos que hemos calculado las frecuencias y las formas de los modos de vibración de tres redes unidimensionales. En todas las redes, aparecen regiones de frecuencia prohibidas para los modos de los cristales perfectos. Ahora, continuaremos nuestra presentación seleccionando una de estas redes, pero con una imperfección en ella y vamos a mostrar un hecho muy significativo, que es la aparición de modos que se llamarán localizados, debido a que sus formas se alejan mucho de las formas de los modos del cristal perfecto y además, sus frecuencias correspondientes aparecen en las brechas prohibidas de frecuencia del cristal limpio. Así, como las soluciones a las redes limpias que han aparecido hasta ahora son muy sencillas en su cálculo, las soluciones para las redes con imperfecciones, resultan muy complicadas. Como adelantamos en esta parte, seguiremos el trabajo presentado en el libro de Patterson⁽⁴³⁾.

Para adentrarnos a lo que queremos, se seguirá con una pequeña aproximación en este trabajo, es decir, seleccionaremos una red con un número infinito de átomos y apenas un defecto sustitucional, digo apenas un defecto, ya que el cálculo de la tesis es con dos defectos y en posiciones intersticiales. El modelo de red infinita que vamos a usar, es la red monoatómica de masas iguales y con interacciones iguales hacia ambos lados, éste modelo, lo hemos descrito a partir de la página 24.

La mayoría del material en esta sección, se derivó hace muchos años por el señor Rayleigh, sin embargo, en lo que nosotros presentamos, se muestran las técnicas más modernas (las funciones de Green). Aunque el cálculo se hará en una dimensión, la técnica puede generalizarse a tres dimensiones. La mayoría de la formulación presente es la que exhiben A. A. Maradudin⁽⁴¹⁾. Ya hicimos referencia a que éste mismo cálculo, también es presentado en el libro de Taylor⁽⁴⁴⁾, usando una formulación desarrollada por Dyson. Otra formulación de la función de Green para el mismo problema, ha sido publicada por Prato y Condat⁽⁴⁵⁾. La primera formulación de este problema con la función de Green en occidente, fue hecha por Montroll y Potts⁽⁴²⁾. Sin embargo, el estudio moderno de la vibración de una red cristalina con defectos usando la función de Green, empezó con Lifshitz⁽⁵⁸⁾ en 1945 aproximadamente. Un método matemático diferente, el método de diferencia finita⁽⁴⁹⁾ ha mostrado como obtener la solución a este problema en una forma analítica, sin recurrir a soluciones heurísticas⁽⁴⁸⁾. Por otro lado, Schaefer⁽⁵⁹⁾ mostró experimentalmente por primera vez, que estos modos locales existen en la naturaleza al medirlos. Schaefer examinó la absorción infrarroja de iones H⁻ (impurezas) en KCl.

En esta sección, la palabra defecto se usa de una manera más bien especializada, el único defecto considerado, será el átomo que substituiremos con masa diferente en algún átomo del cristal organizado. Haciendo referencia a la figura A.2 y a la ecuación (1). Si en esta ecuación (1), eliminamos la parte temporal y escribimos los máximos desplazamientos alrededor de la posición de equilibrio a_n por u_n .

Esta ecuación se podrá escribir definiendo un operador p tal que:

$$pu_n = \omega^2 mu_n + K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (35)$$

en donde u_n es la máxima amplitud de vibración del átomo n , con la masa m y frecuencia ω . Para una red perfecta (en la aproximación armónica del vecino más cercano con $K = m\omega_c^2 / 4 =$ constante del resorte),

$$pu_n = 0 \quad (35')$$

Esta es la ecuación que resolvimos antes para obtener las frecuencias del cristal perfecto ecuación (1). Si ahora, el cristal tiene uno o más defectos, siempre pueden escribirse las ecuaciones que describen las vibraciones resultantes en la forma siguiente:

$$p u_n = \sum_k d_{nk} u_k \quad (36)$$

Por ejemplo, si hay un átomo defecto de masa m' en $n = 0$ y si las constantes de resorte no cambian, entonces

$$d_{nk} = (m - m') \omega^2 \delta_n^0 \delta_k^0 \quad (37)$$

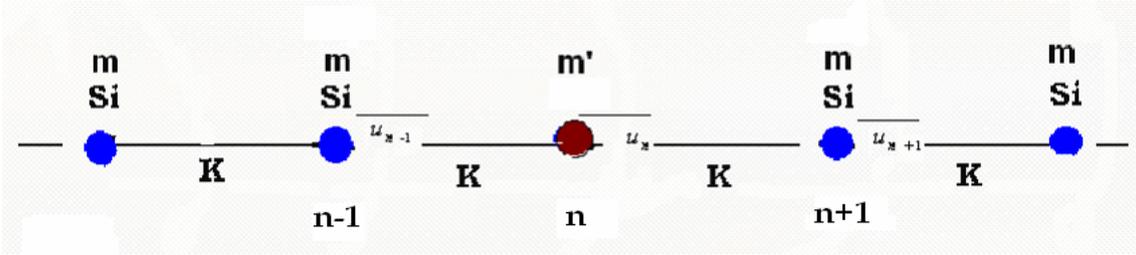


Fig. D.1 Red infinita con una masa m' (o defecto) sustitucional en la posición $n=0$.

La ecuación (36) se resolverá con la ayuda de las funciones de Green. La función de Green (G_{Mn}) para este problema se define por

$$p G_{Mn} = \delta_{Mn} \quad (38)$$

Para motivar la introducción de G_{Mn} , es útil demostrar que una solución a (36) está dada por

$$u_n = \sum_{l,k} G_{nl} d_{lk} u_k \quad (39)$$

Dado que p opera sobre el índice n en $p u_n$, tenemos

$$\begin{aligned} p G_{nl} &= \sum_{l,k} p G_{nl} d_{lk} u_k \\ &= \sum_{l,k} \delta_{nl} d_{lk} u_k \\ &= \sum_k d_{nk} u_k \end{aligned}$$

y entonces (39) es una solución formal de (36).

El próximo paso es encontrar una expresión explícita para G_{Mn} . Como antes, si suponemos que nuestra red tiene un número finito de átomos que llamaremos N , en donde N es un número constante y para eso hemos usado la condición de frontera cíclica podemos escribir:

$$\delta_{Mn} = \frac{1}{N} \sum_{s=0}^{N-1} \exp \left[\frac{2\pi i s}{N} (M - n) \right] \quad (40)$$

Como G_{Mn} está determinada por la red y se están usando las condiciones cíclicas, debe ser posible hacer un análisis de Fourier de la G_{Mn} :

$$G_{Mn} = \frac{1}{N} \sum_{s=0}^{N-1} g_s \exp \left[\frac{2\pi i s}{N} (M - n) \right] \quad (41)$$

De la definición de p , nosotros podemos escribir

$$\begin{aligned} p \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n) \right] &= \omega^2 m \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n) \right] \\ + \gamma \left\{ \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n - 1) \right] - 2 \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n) \right] + \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n + 1) \right] \right\} \end{aligned} \quad (42)$$

Para probar que se pueden encontrar soluciones de la forma (41), se necesita sólo sustituir (41) y (40) en (38). Se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{s=0}^{N-1} g_s \left(\omega^2 m \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n) \right] \right. \\ \left. + \gamma \left\{ \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n - 1) \right] - 2 \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n) \right] + \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n + 1) \right] \right\} \right) \\ = \frac{1}{N} \sum_{s=0}^{N-1} \exp \left[2\pi i \frac{s}{N} (M - n) \right] \end{aligned} \quad (43)$$

Operando en ambos lados de la ecuación resultante con

$$\sum_{m-n} \exp \left[-\frac{2\pi i}{N} (M - n) s' \right]$$

se encuentra

$$\sum_s g_s \left\{ \omega^2 m \delta_s^{s'} - 2K \delta_s^{s'} \left[1 - \cos \left(2\pi s / N \right) \right] \right\} = \sum_s \delta_s^{s'} \quad (44)$$

Así G de la forma (41) se ha encontrado con tal que

$$g_s = \frac{1}{m\omega^2 - 2K(1 - \cos(2\pi s / N))} = \frac{1}{m\omega^2 - 4K \sin^2(\pi s / N)} \quad (45)$$

Por (41), G_{Mn} sólo es una función de $M - n$, y puede ser probado⁽⁶⁰⁾ que G_{Mn} sólo es una función de $|M - n|$. Así es conveniente definir

$$G_{Mn} = G_l \quad (46)$$

Donde $l = |M - n| \geq 0$.

Es posible encontrar una expresión más conveniente para G_l . Primero se define

$$\cos \phi = 1 - \frac{m\omega^2}{2K} \quad (47)$$

Entonces para una red perfecta en la región permitida de frecuencias, la cual fué obtenida en la sección A.1 tenemos:

$$0 < \omega^2 \leq \omega_c^2 = \frac{4K}{m}$$

La $\omega_c^2 = \frac{4K}{m}$ está definida en la ecuación (8).

Por (47) tenemos que

$$1 \geq 1 - \frac{m\omega^2}{2K} \geq -1 \quad (48)$$

Así cuando ϕ es real en (47), ω^2 se restringe al rango definido por (48). Con esta definición, se puede demostrar que una expresión general para las G 's es*

$$G_n = \frac{1}{2K \sin \phi} \left(\cot \frac{N\phi}{2} \cos n\phi + \sin |n|\phi \right) \quad (49)$$

El problema de un defecto masa en una red lineal puede resolverse ahora. El cambio relativo en la masa m , estará dada por e al definido de la siguiente forma

$$e = (m - m') / m \quad (50)$$

y usando (37) y (39), se llega a

$$u_n = G_n m e \omega^2 u_0 \quad (51)$$

Poniendo $n = 0$ en (51), usando (49) y (47), se tiene (suponiendo $u_0 \neq 0$, esto nos limita a modos que no son antisimétricos)

$$\frac{1}{G_0} = 2 \frac{K \sin \phi}{\cot(N\phi/2)} = e m \omega^2 = 2eK(1 - \cos \phi)$$

o

$$\frac{\sin \phi}{\cot(N\phi/2)} = e(1 - \cos \phi)$$

o

*La derivación de G_n aparece en la referencia [41] y las referencias citadas ahí.

$$\tan \frac{N\phi}{2} = e \tan \frac{\phi}{2} \quad (52)$$

Me gustaría resolver para ω^2 como una función de e . Esto puede encontrarse a través de ϕ como función de e usando (52). Para e pequeña, se tiene

$$\phi(e) = \phi(0) + \frac{\partial \phi}{\partial e}_{e=0} e \quad (53)$$

De (52)

$$\phi(0) = 2\pi s / N \quad (54)$$

Diferenciando (52), se encuentra

$$\frac{d}{de} \tan \frac{N\phi}{2} = \frac{d}{de} \left(e \tan \frac{\phi}{2} \right)$$

o

$$\frac{N}{2} \sec^2 \frac{N\phi}{2} \frac{\partial \phi}{\partial e} = \tan \frac{\phi}{2} + \frac{e}{2} \sec^2 \frac{\phi}{2} \frac{\partial \phi}{\partial e}$$

o

$$\frac{\partial \phi}{\partial e}_{e=0} = \frac{\tan(\phi/2)}{(N/2) \sec^2(N\phi/2)_{e=0}} \quad (55)$$

Combinando (53), (54), y (55), se puede encontrar

$$\phi \approx \frac{2\pi s}{N} + \frac{2e}{N} \tan \frac{\pi s}{N} \quad (56)$$

Por consiguiente, para e pequeña, se puede escribir

$$\begin{aligned} \cos \phi &\approx \cos \left(\frac{2\pi s}{N} + \frac{2e}{N} \tan \frac{\pi s}{N} \right) \\ &= \cos \frac{2\pi s}{N} \cos \left(\frac{2e}{N} \tan \frac{\pi s}{N} \right) - \sin \frac{2\pi s}{N} \sin \frac{2e}{N} \tan \frac{\pi s}{N} \\ &\approx \cos \frac{2\pi s}{N} - \frac{2e}{N} \tan \frac{\pi s}{N} \sin \frac{2\pi s}{N} \\ &= \cos \frac{2\pi s}{N} - \frac{4e}{N} \sin^2 \frac{\pi s}{N} \end{aligned} \quad (57)$$

Usando (47), se tiene

$$\omega^2 \approx \frac{2K}{m} \left(1 - \cos \frac{2\pi s}{N} + \frac{4e}{N} \sin^2 \frac{\pi s}{N} \right) \quad (58)$$

Usando la fórmula del ángulo mitad $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta)$, se puede reformular (58) en la forma

$$\omega \approx \omega_c \left| \sin \frac{\pi s}{N} \right| \left(1 + \frac{e}{N} \right) \quad (59)$$

Se pueden hacer varios comentarios físicos sobre (59). Como se notó antes, si la descripción de los modos de la red está dada por modos simétricos (alrededor de la impureza) y por modos antisimétricos, entonces este desarrollo es válido para los modos simétricos. Los modos antisimétricos no pueden afectarse debido a que en ellos $u_0 = 0$ siempre, sin importar entonces que la masa del átomo en u_0 sea lo que sea. Cuando $m > m'$, entonces $e > 0$ y todas las frecuencias (de los modos simétricos) se corren hacia arriba.

Cuando $m < m'$, entonces $e < 0$ y todas las frecuencias (de los modos simétricos) son corridas hacia abajo. Cuando $N \rightarrow \infty$ que es el caso que nos interesa, el cambio de la frecuencia de todos los modos dado por (59) es despreciable. Realmente, cuando $N \rightarrow \infty$, hay un modo para el caso $e > 0$, que cambia en la frecuencia por una cantidad no despreciable. Este modo es el modo localizado que produce la impureza. La razón por la que no hemos encontrado ese modo aún, es el que no hemos permitido a la ϕ definida por (47) ser compleja. Recuerde, ϕ real sólo corresponde a modos cuya amplitud no disminuye, es decir, son modos periódicos y son llamados los modos del bulto. Con las impurezas, es razonable buscar modos cuya amplitud cambie. Por consiguiente como es razonable buscar modos cuya amplitud cambie, entonces aceptamos que $\phi = \pi + iz$. ($\phi = \pi$ corresponde al modo de frecuencia más alta perturbado). Entonces de (52), se obtiene:

$$\tan \left(\frac{N}{2}(\pi + iz) \right) = e \tan \frac{1}{2}(\pi + iz) \quad (60)$$

Dado que $\tan(A + B) = (\tan A + \tan B)/(1 - \tan A \tan B)$, entonces como $N \rightarrow \infty$ (y permanece un número par), se obtiene

$$\tan \left(\frac{N\pi}{2} + \frac{iNz}{2} \right) = \tan \frac{iNz}{2} = i \quad (61)$$

También

$$\begin{aligned} \tan \left(\frac{\pi + iz}{2} \right) &= \frac{\sin(\pi/2 + iz/2)}{\cos(\pi/2 + iz/2)} = -\frac{\sin(\pi/2)\cos(iz/2)}{\sin(\pi/2)\sin(iz/2)} \\ &= -\cot \frac{iz}{2} = +i \coth \frac{z}{2} \end{aligned} \quad (62)$$

Combinando (60), (61), y (62), tenemos

$$e \coth \frac{z}{2} = 1 \quad (63)$$

La ecuación (63) puede resolverse para z para así obtener

$$z = \ln \frac{1+e}{1-e} \quad (64)$$

Pero

$$\begin{aligned} \cos \phi &= \cos(\pi + iz) = \cos \pi \cos iz \\ &= -\frac{1}{2}(\exp z + \exp -z) \\ &= -\frac{1+e^2}{1-e^2} \end{aligned} \quad (65)$$

por (63). Combinando (65) y (47), se encuentra finalmente

$$\omega^2 = \frac{\omega_c^2}{1-e^2} \quad (66)$$

La ecuación anterior es la frecuencia de un modo localizado como función de la masa del átomo sustitucional impureza m' . De acuerdo a lo anterior el modo con frecuencia dada por (66) puede ser considerablemente corrido aún cuando $N \rightarrow \infty$. La amplitud de la onda, también puede estimarse. Combinando los resultados previos y permitiendo $N \rightarrow \infty$, se encuentra

$$u_n = (-1)^{|n|} \frac{(m-m')}{2K} \frac{\omega_c^2}{2e} \left(\frac{1-e}{1+e} \right)^{|n|} u_0 = (-1)^n \left(\frac{1-e}{1+e} \right)^{|n|} u_0 \quad (67)$$

Éste es de verdad un modo localizado porque su amplitud, ecuación (67), se extingue cuando se va fuera de la impureza. También la frecuencia de este modo localizado, ecuación (66), aparece en la región de frecuencias prohibidas para los modos del cristal limpio. Obviamente la frecuencia del modo

localizado, es mayor que la máxima frecuencia del modo del bulto del cristal $\omega_c = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$ ecuación (8)

de la sección A.1. Entre menor es la masa de la impureza, la frecuencia del modo localizado crece. Como

la frecuencia del modo localizado aparece por arriba de la máxima frecuencia de los modos del bulto, a éste modo se le llama en la literatura, modo local. Recordemos ahora que las frecuencias de los fonones (modos) locales, que vimos en la motivación experimental, obtenidas en los experimentos realizados son frecuencias muy altas y que se encuentran por arriba de la máxima frecuencia de los fonones (modos) del bulto del silicio cristalino. En esos casos, las frecuencias son originadas por la impureza molecular de H_2 en el cristal. Un comentario muy pertinente en éste momento es señalar que hemos presentado aquí la solución de un problema de muchos cuerpos con N grande y $N \rightarrow \infty$, y que hemos logrado obtener esta solución de manera analítica usando el poderoso método de la funcional de Green (ó funciones de Green). Al principio de ésta introducción, dimos referencia de las diferentes técnicas con éste método usadas para obtener las solución del problema que aquí fue presentado. Sin embargo, debemos mencionar que en la literatura, sólo se han podido resolver en forma analítica, problemas con unas cuantas imperfecciones y en muy pocas redes cristalinas*. Para nuestro caso, tenemos una molécula de H_2 en un sitio intersticial en silicio cristalino, es decir, impurezas en sitios intersticiales. Hasta ahora, el método de la funcional de Green para éstos casos, no ha sido desarrollado (parece ser que no es aplicable). Pero aún más, para la red que vamos a usar al calcular las frecuencias de los fonones localizados en éste trabajo no hay ninguna función de Green publicada para ella en la literatura, lo cual nos conducirá a realizar el cálculo, usando una nueva técnica matemática⁽⁴⁹⁾, que ha sido publicada para salvar las dificultades arriba mencionadas.

CAPITULO 1

El propósito del primer capítulo de este trabajo, consiste en calcular las frecuencias de los fonones localizados descritas en los antecedentes debidas a la incorporación de una impureza de hidrógeno molecular en una posición tetrahedral en un cristal de silicio, usando una teoría molecular propuesta recientemente y aplicada en el cálculo de frecuencias de fonones localizados en semiconductores y halogenuros alcalinos ⁽⁶¹⁾. Como este modelo molecular es muy sencillo aprovecharemos primero para mostrar como en un cálculo clásico y en un cálculo cuántico de la vibración de un átomo sometido a una fuerza tipo Hooke la frecuencia de vibración es la misma. Haremos dos cosas principalmente; primero se exhibirá como se estudia el problema cuántico de la vibración de una partícula sometida a una fuerza de Hooke. Después, se describirá de manera cualitativa y semicuantitativa como extender este tema para obtener las frecuencias de dos, tres y cuatro partículas con la misma masa y sometidas a fuerzas tipo Hooke entre ellas.

Enseguida incorporaremos dos masas extrañas y calcularemos los cambios en las frecuencias de las vibraciones localizadas en este sistema. Al final presentaremos de manera resumida la aplicación de éste modelo ⁽⁶²⁾ al cálculo de las frecuencias de los fonones localizados que produce el hidrógeno molecular en silicio y a sus corrimientos isotópicos. En este caso el modelo molecular que nosotros usaremos para el cálculo de las frecuencias (4 masas atómicas), no da como resultado las frecuencias de los fonones localizados que se miden experimentalmente en el silicio cristalino, sin embargo, por facilidad en este trabajo a estas frecuencias también las llamaremos frecuencias de los fonones localizados que se producen en la “red”.

Antes de todo debemos notar que las frecuencias de los átomos tienen un mismo valor si se obtienen con física clásica ó con mecánica cuántica, en otras palabras se demostrará que las frecuencias de Newton o de la física clásica son las mismas que las de Schrödinger o de la mecánica cuántica. Para esto resolveré primero el oscilador armónico con la mecánica clásica (Newton), posteriormente trataremos el mismo problema con la mecánica cuántica (Schrödinger).

*Para un recuento de tales problemas consultar de la ref. [49]; L.Andrade, J.Phys.: Condens Matter, **1**,2163(1989). También en éste trabajo se presenta una recopilación bibliográfica de todas las técnicas matemáticas usadas en la literatura para calcular las frecuencias de los modos localizados en este tipo de redes.

MODELO MOLECULAR

1.1 EL OSCILADOR ARMÓNICO. MECÁNICA CLÁSICA.

En este primer ejemplo del capítulo, se estudia un sistema de gran importancia práctica, pero cuyo tratamiento matemático es de complejidad menor que las redes consideradas en la introducción. Este sistema, el oscilador armónico, sirve como una base para construir un modelo útil para el tratamiento vibracional de los átomos en las moléculas y en los sólidos, y es un asunto de gran interés para los dedicados a la espectroscopía como un medio para obtener la información fundamental sobre la estructura molecular de las moléculas y los cristales. Para nosotros, el modelo molecular, será el primer modelo en el que calcularemos las frecuencias que produce la molécula de hidrógeno en el silicio cristalino. Este modelo molecular es un modelo muy elemental, pero tiene incorporados a él los efectos que se observan en los experimentos descritos en la motivación experimental, que son los efectos isotópicos, a saber como cambian las frecuencias de los fonones localizados al cambiar las masas de las imperfecciones.

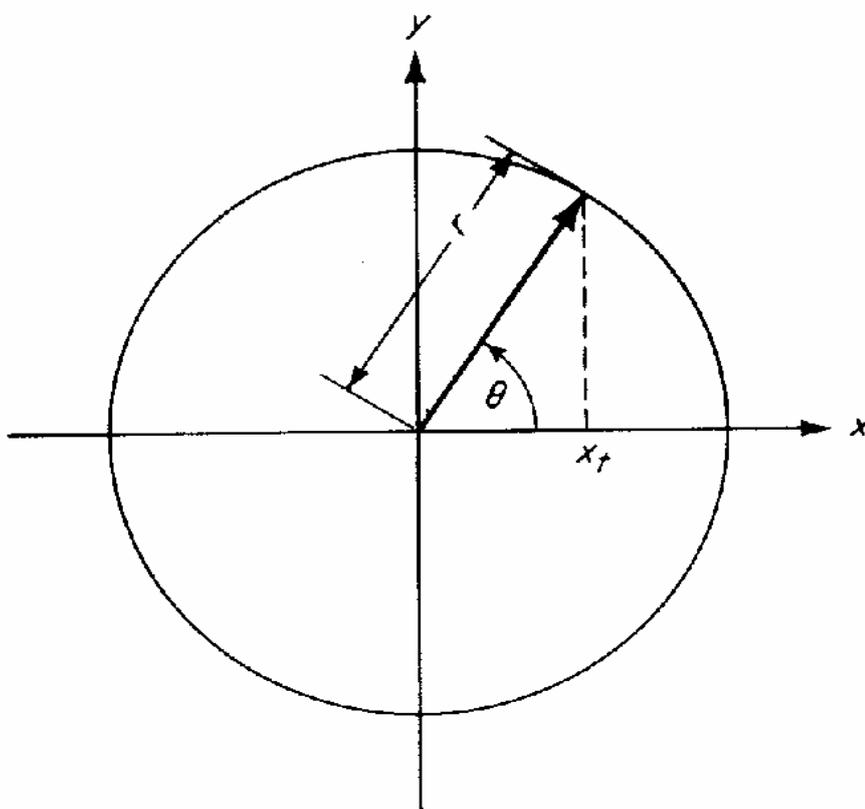


Fig. 1.1 Movimiento armónico simple, descrito por el punto x_t cuando el radio vector de longitud r , rota en el plano xy alrededor del origen con velocidad angular constante. Fig. que aparece en la ref. [62]. Ahí es la Fig. A.7.

Empezaremos con una breve revisión del tratamiento clásico de la cinemática del oscilador armónico⁽⁶²⁾. Considere un radio vector de módulo r que lleva a cabo la rotación planar, alrededor del origen con una velocidad angular uniforme ω (vea Fig. 1.1). La proyección de la punta de este vector sobre el eje x describe un movimiento periódico, el cual es llamado movimiento armónico simple. Refiriéndose a Fig. 1.1, se ve que el valor instantáneo de la proyección x para cualquier t es

$$x_t = r \cos \theta \quad (68)$$

Como la velocidad angular ω está dada por θ/t , la Eq. (68) llega a ser

$$x_t = r \cos \omega t \quad (69)$$

El punto x_t tiene la velocidad instantánea

$$\dot{x}_t = -\omega r \sin \omega t \quad (70)$$

y la aceleración

$$\ddot{x}_t = -\omega^2 r \cos \omega t \quad (71)$$

La sustitución de $r \cos \omega t$ (69) en (71), lleva a la ecuación diferencial del movimiento armónico, a saber,

$$\ddot{x}_t + \omega^2 x_t = 0 \quad (72)$$

Note que esta ecuación es idéntica en forma a la ecuación dependiente del tiempo de la cuerda vibrante, también a la de un movimiento periódico, el cual es armónico. De la ecuación anterior, se puede ver que la aceleración dividida por el desplazamiento es igual a la constante $-\omega^2$. Puede decirse que esta condición, proporciona una definición de movimiento armónico.

Si el punto x_t está asociado con una masa m , su energía cinética se da por la expresión dinámica

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}_t^2 \quad (73)$$

La fuerza que actúa sobre la masa m es, usando la 2ª ley de Newton

$$F = m \ddot{x}_t \quad (74)$$

Y sustituyendo (72) en (74)

$$F = -m\omega^2 x_t$$

Cuando se escribe la velocidad angular como $\omega = 2\pi f_0$, donde f_0 es la frecuencia del movimiento, la fuerza se vuelve

$$F = -4\pi^2 m f_0^2 x_t = -K x_t \quad (75)$$

donde $K = 4\pi^2 m f_0^2$ es conocida como la constante de fuerza (ò la constante de la ley de Hooke). La constante de fuerza K , es la fuerza por unidad de desplazamiento que tiende a restaurar la partícula a la

posición de equilibrio $x_t = 0$. Aquí es conveniente recordar, que estamos discutiendo el movimiento de un átomo de masa m , moviéndose alrededor de una posición de equilibrio, de manera que tenemos que detenemos a volver a decir que estamos en aproximación Born-Oppenheimer, es decir, la fuerza aplicada a la masa m , tiene su origen en los electrones atómicos y en la dinámica cuántica que son los que producen ese efecto sobre la masa. La energía potencial está dada por

$$V = -\int_0^{x_t} \bar{F} d\bar{x} = K \int_0^{x_t} x dx = \frac{1}{2} K x_t^2 \quad (76)$$

y la función Lagrangiano del sistema es

$$L(x_t, \dot{x}_t) = T(\dot{x}_t) - V(x_t) = \frac{1}{2} m \dot{x}_t^2 - \frac{1}{2} K x_t^2 \quad (77)$$

La ecuación de movimiento del sistema con el Lagrangiano (77) se vuelve entonces

$$m \ddot{x}_t + K x_t = 0 \quad (78)$$

La solución de (72) ó (78) y su estudio clásico, son muy conocidas y pueden ser revisadas en las referencias siguientes [65]. Aquí solo queremos remarcar que, de acuerdo con lo anterior, la velocidad angular uniforme del movimiento periódico en la masa m , que asignamos como ω , está conectada con la

frecuencia $f_o = \frac{\omega}{2\pi}$ del movimiento armónico simple. El valor de velocidad angular en éste

movimiento es $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$. Note, que éste valor de la velocidad angular está a la mitad en la gráfica de la

relación de dispersión, para todos los modos de la red monoatómica que estudiamos en la introducción Fig. A.3. Por otro lado, sabemos que un estudio usando la mecánica clásica para los átomos, es incorrecto, de manera que tenemos que avocarnos ha analizar el estudio correspondiente, usando la mecánica cuántica de manera tal que, podríamos obtener el hamiltoniano del sistema y presentar la discusión del oscilador armónico cuántico en la forma conocida, sin embargo, vamos a extender primero el problema a un sistema con dos grados de libertad, es decir, con dos masas m_1 y m_2 conectadas por un resorte y sometidas ambas a una fuerza de Hooke (como el caso de dos átomos vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio en una molécula). Ya sabemos que este sistema también debe ser estudiado con la mecánica cuántica, sin embargo, antes de tomar ese caso, vamos ahora a resolver el problema de las dos masas en un sistema de coordenadas que se llamarán generalizadas. Esto será absolutamente necesario al estudiar los sistemas de muchas partículas, para construir los operadores cuánticos en forma sencilla y poder resolver el sistema cuántico. Entonces, aunque este sistema lo podemos estudiar como en el caso anterior, en un sistema de coordenadas fijo, será más conveniente estudiarlo en coordenadas generalizadas y así lo presentaremos enseguida ⁽⁶²⁾: para esto primero consideremos la situación más general: dos masas m_1 y m_2 conectadas por un resorte que obedece la ley de Hooke, x_1 y x_2 representan las posiciones instantáneas de m_1 y m_2 respectivamente, relativas a algún punto de referencia arbitrario (vea Fig. 1.2). En general, el movimiento de este sistema consistirá en tres tipos de movimiento: el movimiento traslacional, es decir, movimiento del sistema en conjunto a través del espacio el movimiento rotacional y el movimiento de vibración. Por simplicidad, reprimiré las partículas para sólo seguir la línea de sus centros y así eliminar el movimiento rotatorio. Tampoco incluiremos el movimiento traslacional, de manera que como mencionamos antes, el movimiento vibracional de estas dos partículas lo estudiaremos definiendo las coordenadas generalizadas. Podemos probar en este caso también ⁽⁶²⁾, que las frecuencias que aparecen en este movimiento vibracional son las mismas, para las descripciones desde ambos sistemas de referencia; el fijo y el de las coordenadas generalizadas*. Sin embargo, esto no lo haremos aquí de manera que nos restringiremos a estudiar el sistema en coordenadas generalizadas.

*Nota. Este comportamiento de la frecuencia se da en la descripción en clásica ó en la descripción cuántica para estos sistemas con cualquier número de partículas.

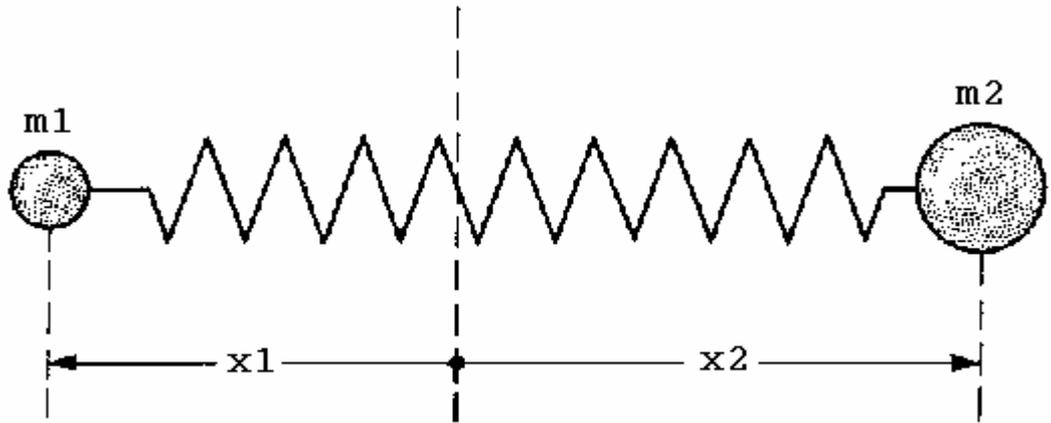


Fig. 1.2. Dos partículas conectadas por un resorte (ley de Hooke), y bajo movimiento vibracional, a lo largo de la línea de los centros. Fig.4-B de la ref. [62].

Por lo tanto en lugar de analizar el movimiento de este sistema por lo que se refiere a las coordenadas x_1 y x_2 y velocidades \dot{x}_1 y \dot{x}_2 es conveniente definir las coordenadas generalizadas q_1 y q_2 de la siguiente forma

$$q_1 = x_2 - x_1 \quad (79)$$

$$q_2 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad (80)$$

La coordenada generalizada q_1 se llama la coordenada relativa, ya que ésta elimina el punto de referencia arbitrario para x_1 y x_2 y sin embargo, expresa la posición de una masa relativa a la otra. La coordenada generalizada q_2 , se llama coordenada del centro de gravedad, ya que ésta, define el centro de gravedad del sistema; a saber, q_2 es el punto entre las dos masas tal que el momento $(m_1 + m_2)q_2$ es igual a la suma de los momentos $m_1 x_1$ y $m_2 x_2$.

Usando (79) y (80), la energía cinética del sistema es

$$T = \frac{1}{2}(m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2) = \frac{1}{2} M \dot{q}_2^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{q}_1^2 \quad (81)$$

donde $M = m_1 + m_2$ (la masa total del sistema) y μ es la masa reducida del sistema. La energía potencial está dada por

$$V = \frac{1}{2} K (x_2 - x_1)^2 = \frac{1}{2} K q_1^2 \quad (82)$$

donde K es la constante de fuerza del resorte que los une. Las ecuaciones del movimiento para el Lagrangiano son

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} - \frac{\partial L}{\partial q_1} = 0 \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} - \frac{\partial L}{\partial q_2} = 0 \quad (83)$$

donde la función de Lagrange está dada por

$$L(q_1, q_2, \dot{q}_1, \dot{q}_2) = \frac{1}{2}(M\dot{q}_2 + \mu\dot{q}_1^2 - Kq_1^2) \quad (84)$$

La forma explícita de la primera ecuación lagrangiana es

$$\mu\ddot{q}_1 + Kq_1 = 0 \quad (85)$$

la cual describe el movimiento vibracional y es de la misma forma a la ecuación de una sola partícula (78), es decir, un oscilador armónico. El sistema de dos partículas se comporta como una sola partícula de masa μ que vibra alrededor de alguna posición de equilibrio $q_1 = x_2 - x_1$.

La forma explícita de la segunda ecuación de movimiento del Lagrangiano es

$$M\ddot{q}_2 = 0 \quad (86)$$

que describe sólo el movimiento del centro de gravedad del sistema, es decir, el movimiento de traslación. La ecuación (86), establece que el sistema se mueve ó no se mueve en conjunto, a través del espacio con una velocidad uniforme.

Ahora, se construirá el Hamiltoniano clásico de este ejemplo anterior. De la Eq. (84), se obtendrán los momentos generalizados

$$p_1 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} = \mu\dot{q}_1 \quad p_2 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} = M\dot{q}_2 \quad (87)$$

El Hamiltoniano es entonces

$$H = p_1\dot{q}_1 + p_2\dot{q}_2 - L = \frac{1}{2}\mu\dot{q}_1^2 + \frac{1}{2}M\dot{q}_2^2 + \frac{1}{2}Kq_1^2 \quad (88)$$

Como H no depende explícitamente del tiempo, el sistema es conservativo, y H representa la energía total (traslacional y vibracional) del sistema. Usando (87), el Hamiltoniano también puede escribirse como

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{p_1^2}{\mu} + \frac{p_2^2}{M} \right) + \frac{1}{2}Kq_1^2 \quad (89)$$

Ahora vamos a resolver el problema Mecánico Cuántico de este sistema de dos partículas.

1.2 EL OSCILADOR ARMÓNICO. MECÁNICA CUÁNTICA

Usando el procedimiento de operadores, el operador del Hamiltoniano mecánico cuántico del sistema se vuelve

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right) + \frac{1}{2}Kq_1^2 \quad (90)$$

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico del sistema de dos partículas es entonces

$$H\Psi(q_1, q_2) = E\Psi(q_1, q_2) \quad (91)$$

Asumiendo una solución de la forma

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi(q_1)\phi(q_2) \quad (92)$$

para llevar a cabo una separación de las variables, uno obtiene las dos ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq_1^2} + \frac{1}{2} Kq_1^2 \right) \psi(q_1) = E_v \psi(q_1) \quad (93)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq_2^2} \phi(q_2) = E_T \phi(q_2) \quad (94)$$

donde E_v es la energía de vibración y E_T es la energía de translación. La segunda ecuación describe solo, el movimiento de translación y es la ecuación de Schrödinger para una partícula libre con tal que el sistema no esté confinado.

Esta solución no nos interesa en este momento, de manera que estudiaremos solamente la primera ecuación con algún detalle, ya que ésta, describe el movimiento de vibración del sistema. Por conveniencia en la notación, se reemplazara q_1 por x y se quitará el subíndice en la energía.

Reemplazando la constante de fuerza K con $4\pi^2 \mu f_0^2 = \mu\omega^2$ el operador del Hamiltoniano vibracional se vuelve

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{P_{op}^2}{\mu} + \mu\omega^2 x^2 \right) \quad (95)$$

Es ahora conveniente definir las constantes

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar} \quad \in = \frac{2E}{\hbar\omega} = \frac{2E}{\hbar f_0} \quad (96)$$

y los operadores adimensionales

$$\xi = \sqrt{\alpha} x \quad P = (\hbar\omega\mu)^{-1/2} P_{op} = \frac{1}{i} \frac{d}{d\xi} \quad (97)$$

Usando los operadores anteriores, se define el Hamiltoniano adimensional

$$\bar{H} = \frac{H}{\hbar\omega} = \frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) = \frac{1}{2} (P^2 + \xi^2) \quad (98)$$

que satisface la ecuación de eigenvalores

$$\bar{H}\psi(\xi) = \frac{1}{2} \in \psi(\xi) \quad (99)$$

Debido a la manera que se define \in en (96) está claro que H y \bar{H} tienen las mismas eigenfunciones. Se escribirá la ecuación de Schrödinger (99) en forma diferencial

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2)\psi = 0 \quad (100)$$

y se buscan las soluciones que se comporten bien. La ventaja de expresar la ecuación de Schrödinger en una forma adimensional, es que uno llega a las ecuaciones y soluciones que son independientes de las magnitudes de cualquiera de las constantes que aparecen en cualquier sistema específico.

Resolviendo (100) se nota primero, que para cualquier ϵ dada, uno puede encontrar siempre $|\xi|$ tal que $\xi^2 \square \epsilon$. En (100) entonces los acercamientos a la forma asintótica son

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad (101)$$

Una solución aproximada a (101) que es correcta a primer orden en ξ es

$$\psi = Ae^{-1/2\xi^2} + Be^{1/2\xi^2} \xi \quad (102)$$

Es ahora conveniente, el juego entre A y B ponerlo a cero y poner la constante restante igual a la unidad. En principio, no importa qué constante se elimine, pero en la práctica, uno se lleva un poco de menos esfuerzo matemático poniendo B = 0.

La solución asintótica resultante aproximada es

$$\psi = e^{-1/2\xi^2} \quad (103)$$

Ahora debe modificarse para que sea una solución exacta de (100), que se comporte bien en el intervalo entero $-\infty \leq \xi \leq \infty$. Una posible solución general es de la forma

$$\psi = e^{-1/2\xi^2} H(\xi) \quad (104)$$

donde todavía la función desconocida $H(\xi)$ * debe escogerse para llegar a una solución apropiada para ψ . En particular, es necesario que $H(\xi)$ se escoja, para que ψ se acerque a cero cuando ξ se acerca a infinito. Sustituyendo (104) en (100), uno obtiene

$$H'' - 2\xi H' + (\epsilon - 1)H = 0 \quad (105)$$

donde se usa la notación de la diferencial abreviada

$$H' = \frac{dH(\xi)}{d\xi} \quad H'' = \frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2} \quad (106)$$

Se asume que $H(\xi)$ ahora puede expresarse como una serie de ξ , digamos,

$$H(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j \quad (107)$$

*Nota. Para las discusiones acerca de la motivación de este acercamiento al resolver las ecuaciones diferenciales ver [66] y [67]. Queremos hacer notar que H se ha estado usando para designar al Hamiltoniano del sistema. Sin embargo, también en la literatura se usa la H para designar a los polinomios de Hermite. Aquí también seguiremos esa costumbre de manera que nos disculpamos con el lector por incorporar alguna confusión en el trabajo.

Las derivadas de $H(\xi)$ que aparecen en (105) entonces son

$$H' = \sum_j j a_j \xi^{j-1} \quad H'' = \sum_j j(j-1) a_j \xi^{j-2} \quad (108)$$

Sustituyendo (108) en (105) y agrupándose los términos que tienen la misma potencia de ξ , se obtiene

$$\sum_j [j(j-1) a_j \xi^{j-2} + (\epsilon - 1 - 2j) a_j \xi^j] = 0 \quad (109)$$

Esta ecuación se satisface para todos los valores de ξ sólo si cada coeficiente de cada potencia de ξ , se hace cero individualmente. El coeficiente general de ξ^j ($j = 0, 1, \dots, \infty$), se ve por inspección que es

$$(j+1)(j+2) a_{j+2} + (\epsilon - 1 - 2j) a_j = 0 \quad (110)$$

Resolviendo para la razón de los coeficientes a_{j+2} y a_j se llega a la fórmula de recurrencia

$$\frac{a_{j+2}}{a_j} = \frac{2j+1-\epsilon}{(j+1)(j+2)} \quad (111)$$

De (104) y (107) se ve que cada término de ψ es de la forma $\xi^j e^{-1/2\xi^2}$. Para los valores grandes del índice j , el factor ξ^j se parecerá al término en la expansión de la serie de Maclaurin e^{ξ^2} . Así que el término dominante en ψ para j grande, será de la forma

$$e^{\xi^2} e^{-1/2\xi^2} = e^{1/2\xi^2} \quad (112)$$

qué tiende a infinito cuando ξ es grande. Esta conducta asintótica es inconsistente con el requisito de buen comportamiento. Por lo tanto se escoge $H(\xi)$ no como una serie infinita, sino una serie finita que se detiene a algún valor particular del entero j . Se da como símbolo a este valor terminal de j llamarlo v . Es entonces necesario que el numerador de (111) valga cero para $j = v$, a saber,

$$2v+1-\epsilon = 0 \quad (113)$$

Dado que si v es un valor particular de j , puede tener cualquiera de los valores $0, 1, 2, \dots$. Como ϵ dependerá del entero v se escribirá ahora como ϵ_v . Usando (96) y resolviendo (113) para ϵ_v , se consigue

$$\epsilon_v = 2v+1 = \frac{2E_v}{hf_0} \quad (114)$$

Los eigenvalores vibracionales se dan entonces por

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) hf_0 \quad (115)$$

Al entero v se llama al número cuántico vibracional. Se ve que la energía de un oscilador armónico esta cuantizada en las unidades de $\frac{1}{2}hf_0$ donde f_0 es la frecuencia de vibración fundamental, dada clásicamente por

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\mu} \right)^{1/2} \quad (116)$$

En (116) ω es la frecuencia angular $\omega = 2\pi f_0 = \frac{K^{1/2}}{\mu}$. Este problema de dos masas diferentes m_1 y m_2 se reduce cuando las masas son iguales a m a uno de masa total $M = 2m$ y masa reducida $\mu = \frac{m}{2}$. Entonces como $\mu = \frac{m}{2}$ la frecuencia angular será $\omega = \sqrt{\frac{2K}{m}}$ que es la frecuencia angular de éste sistema de dos partículas (átomo ligados) por una fuerza tipo Hooke. La otra frecuencia es cero, como ya lo mencionamos antes y corresponde a la translación del sistema. Note que estas frecuencias han sido obtenidas de un cálculo con la Dinámica Cuántica. Más adelante mostraremos que un cálculo con la mecánica clásica dará los mismos valores para las frecuencias de vibración en esos sistemas. Finalmente también es importante señalar que la frecuencia angular de un solo átomo de masa m en su descripción cuántica (67) tiene un valor de $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$ que es exactamente igual a la frecuencia obtenida en la descripción clásica ecuaciones (72) y (78) de la parte 1.1 de la tesis. La energía más baja posible del oscilador armónico es $E_0 = \frac{1}{2}hf_0$ y la función de onda para el estado cuántico del oscilador armónico unidimensional es

$$\psi_v(\xi) = N_v H_v(\xi) e^{-1/2\xi^2} \quad (117)$$

donde N_v es una constante de la normalización. Las funciones $H_v(\xi)$ son conocidas desde hace mucho tiempo por matemáticos y tienen el nombre de polinomios de Hermite.

Pueden encontrarse formas explícitas para estos polinomios de varias maneras diferentes. Se ve que la fórmula de recurrencia (111) genera un juego de coeficientes con índices impar, ó un juego de coeficientes con índices par, dependiendo si un a_j dado es impar o par, respectivamente. Como la serie (107) contiene ambas potencias par e impar de ξ , es evidente que un solo valor de v definido por (113), no puede determinar $H_v(\xi)$ en alguna potencia finita de ξ a menos que se ponga $a_0 = 0$ cuando v es impar y $a_1 = 0$ cuando v es par. Los polinomios de Hermite entonces tienen la siguiente forma

$$\begin{aligned} H_v(\xi) &= \sum_{j=0}^{1/2v} a_{2j} \xi^{2j} & v &= 0, 2, 4, \dots \\ H_v(\xi) &= \sum_{j=0}^{1/2(v+1)} a_{2j-1} \xi^{2j-1} & v &= 1, 3, 5, \dots \end{aligned} \quad (118)$$

Para $v = 0, 2, 4, \dots$, uno debe escoger un coeficiente a_0 arbitrario, para $v = 1, 3, 5, \dots$, uno debe escoger un coeficiente a_1 arbitrario. Generalmente, es más simple escoger el coeficiente de ξ^v en $H_v(\xi)$ como 2^v , y entonces calcular los coeficientes restantes de éste. Usando ésta opción para ξ^v y usando (111), (113), y (118), se obtiene para los primeros seis polinomios de Hermite

$$\begin{aligned}
H_0(\xi) &= 1 \\
H_1(\xi) &= 2\xi \\
H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\
H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\
H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\
H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi
\end{aligned} \tag{119}$$

Los polinomios de Hermite también se definen convenientemente por la función generadora⁽⁶⁷⁾

$$G(\xi, m) \equiv e^{\xi^2 - (m-\xi)^2} \equiv \sum_n \frac{H_n(\xi)m^n}{n!} \tag{120}$$

donde m^* se llama una variable auxiliar. Tratare de mostrar que esta función generadora es sumamente conveniente para derivar relaciones generales satisfechas por los polinomios de Hermite y para la evaluación de integrales que involucran los polinomios de Hermite.

Diferenciando la segunda expresión (120) v veces con respecto a m y haciendo $m \rightarrow 0$, se consigue

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^v G}{\partial m^v} \right)_{m \rightarrow 0} &= e^{\xi^2} \left[\frac{\partial^v}{\partial (m-\xi)^v} e^{-(m-\xi)^2} \right]_{m \rightarrow 0} \\
&= (-1)^v e^{\xi^2} \left[\frac{\partial^v}{\partial \xi^v} e^{-(m-\xi)^2} \right]_{m \rightarrow 0} \\
&= (-1)^v e^{\xi^2} \frac{\partial^v}{\partial \xi^v} e^{-\xi^2}
\end{aligned} \tag{121}$$

Semejantemente, diferenciando la última expresión derecha en (120) v veces con respecto a m y haciendo $m \rightarrow 0$, se obtiene

$$\left(\frac{\partial^v G}{\partial m^v} \right)_{m \rightarrow 0} = \left[\frac{\partial^v}{\partial m^v} \sum_n \frac{H_n(\xi)m^n}{n!} \right]_{m \rightarrow 0} = H_v(\xi) \tag{122}$$

ya que sólo el término $n = v$ no contiene m después de v diferenciaciones. Igualando (121) y (122), se consigue

$$H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{\partial^v}{\partial \xi^v} e^{-\xi^2} \tag{123}$$

la cual, es una fórmula conveniente para obtener los polinomios de Hermite. Por ejemplo,

*Nota. El parámetro m lo hemos estado usando para la masa del átomo. Sin embargo, también en la literatura se usa la m para designar a la función generadora de los polinomios de Hermite. Aquí también seguiremos esa costumbre de manera que nos disculpamos con el lector por incorporar alguna confusión en el trabajo.

$$H_0(\xi) = (-1)^0 e^{\xi^2} \frac{\partial^0}{\partial \xi^0} e^{-\xi^2} = e^{\xi^2} e^{-\xi^2} = 1$$

$$H_1(\xi) = (-1)^1 e^{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} e^{-\xi^2} = (-1)e^{\xi^2} (-2\xi e^{-\xi^2}) = 2\xi$$
(124)

La función generadora también puede usarse para obtener dos relaciones de recurrencia, muy útiles y satisfechas por los polinomios de Hermite y sus derivadas. Diferenciando (120) con respecto a ξ , uno obtiene

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 2mG = \sum_n \frac{H_n^1(\xi)m^n}{n!}$$
(125)

La segunda expresión en (125) también puede escribirse como

$$2mG = 2 \sum_n \frac{nH_{n-1}(\xi)m^n}{n!}$$
(126)

Igualando los coeficientes de las mismas potencias de m en las expresiones (125) y (126), uno consigue

$$H_n^1(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi)$$
(127)

Similarmente, (120) puede diferenciarse con respecto a m para obtener

$$\frac{\partial G}{\partial m} = 2(\xi - m)G = \sum_n \frac{H_n(\xi)m^{n-1}}{(n-1)!}$$
(128)

Igualando los coeficientes como antes conduce a las relaciones

$$H_{n+1}(\xi) = -2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0$$
(129)

La constante de normalización N_ν , puede evaluarse en general por el uso de la función generadora (120). Específicamente, se considera el comportamiento de la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_\nu(\xi)H_\omega(\xi)e^{-\xi^2} d\xi$$
(130)

Usando la función generadora (120), primero se construye la integral

$$\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\xi, m)G(\xi, n)e^{-\xi^2} d\xi \\
&= \sum_v \sum_{\omega} \frac{m^v n^{\omega}}{v! \omega!} \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi)H_{\omega}(\xi)e^{-\xi^2} d\xi \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} e^{\xi^2 - (m-\xi)^2} e^{\xi^2 - (n-\xi)^2} d\xi \\
&= e^{2mn} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\xi-m-n)^2} d\xi
\end{aligned} \tag{131}$$

Usando el cambio de la variable $\xi - m - n = y$, la integral anterior se vuelve

$$I = e^{2mn} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \pi^{1/2} e^{2mn} \tag{132}$$

Expandiendo la exponencial e^{2mn} en una serie de Maclaurin, la integral I se vuelve

$$I = \pi^{1/2} \left[1 + 2mn + \frac{(2mn)^2}{2!} + \dots + \frac{(2mn)^v}{v!} + \dots \right] \tag{133}$$

Como se vé en (131), la integral (130) es simplemente el coeficiente de $m^v n^{\omega}$ en la expresión (133). Este coeficiente, es no cero sólo cuando $v = \omega$. Así se ve que

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi)H_{\omega}(\xi)e^{-\xi^2} d\xi = 0 \quad \text{cuando} \quad v \neq \omega \tag{134}$$

Esta condición de ortogonalidad se sigue del Teorema 3.6, que aparece en la ref. [62] pág. 82. El factor de normalización N_v , se obtiene notando de (133), que cuando $v = \omega$ entonces

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(\xi)e^{-\xi^2} d\xi = 2^v v! \pi^{1/2} \tag{135}$$

Así que:

$$N_v = \left(\frac{1}{2^v v!} \pi^{-1/2} \right)^{1/2} \tag{136}$$

En términos de la variable x

$$\psi_v(x) = N_v^1 H_v(x) e^{-1/2 \alpha x^2} \quad N_v^1 = \left(\frac{1}{2^v v!} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \right)^{1/2} \tag{137}$$

La figura 1.3 resume en forma gráfica los eigenvalores y eigenfunciones del operador \bar{H} para $v = 0, 1, 2, \text{ y } 3$. Note que las funciones de onda tienen las mismas formas generales que las funciones de onda para la partícula en una caja. El hecho de que las funciones de onda no desaparecen en el límite clásico $\xi = \pm(2v+1)^{1/2}$, puede considerarse como un ejemplo del efecto túnel.

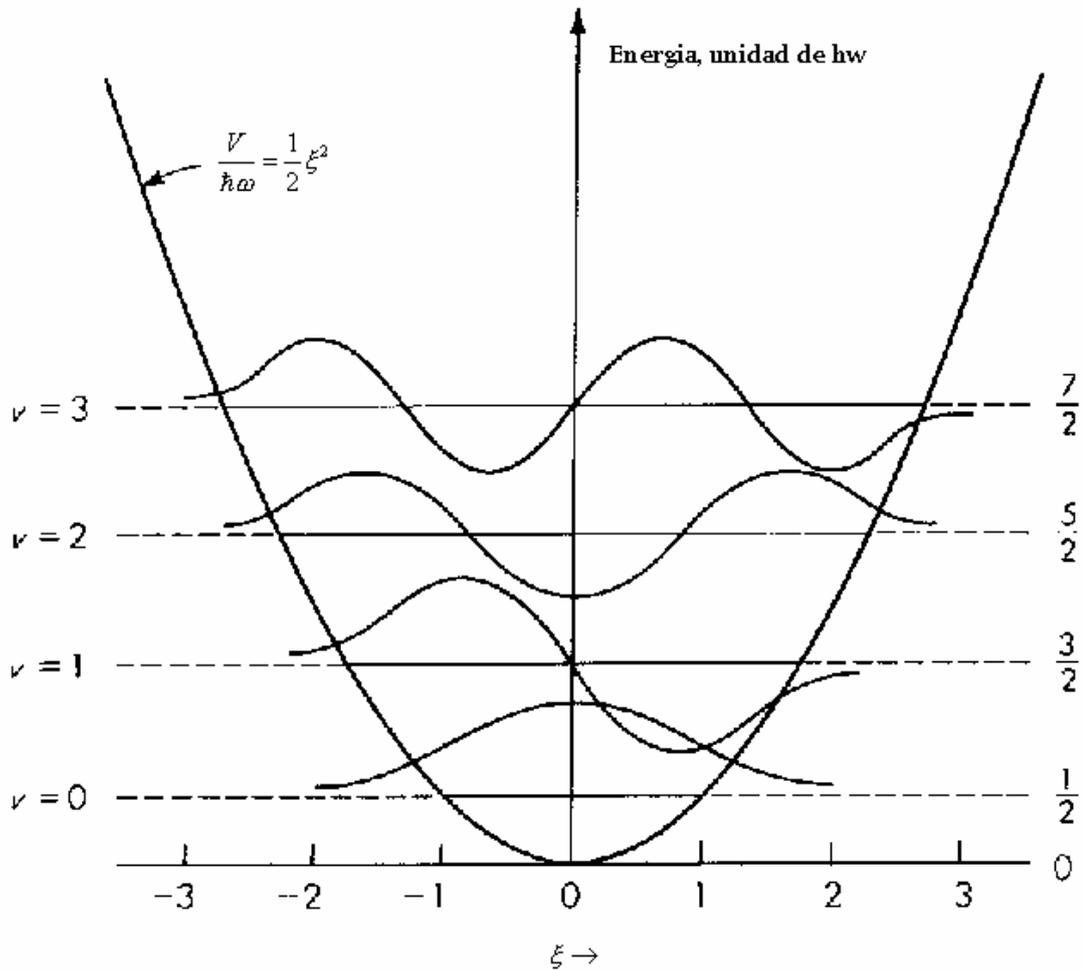


Fig. 1.3. Eigenvalores y eigenfunciones del operador Hamiltoniano del oscilador armónico. Todos menos las eigenfunciones se dibujan a escala. Las líneas horizontales sólidas indican valores permitidos de $\frac{1}{2}\epsilon_v$, tienen una longitud igual a $2|\xi| = 2(2v+1)^{1/2}$, donde $|\xi|$ es el valor máximo de ξ permitido por la mecánica clásica para un oscilador armónico que tiene la misma energía total. Aunque las eigenfunciones se muestran sobrepuestas sobre el diagrama de nivel de energía, sólo la abscisa (el eje horizontal) de la última, es relevante a estas funciones. La escala vertical de las eigenfunciones es arbitraria y se intenta que sea interpretada cualitativamente.

Para terminar la discusión del oscilador armónico incorporaremos un método que es muy útil al estudiar los movimientos vibracionales en sistemas de muchos cuerpos. Nosotros sólo exhibiremos este método simbólico en el caso de una partícula. Al método a menudo se le llama el método de operadores. Es muy poderoso y es un desarrollo que vale la pena incorporarlo aquí para más adelante hablar de él cuando nos referiremos a su aplicación en el caso de sistemas con muchas partículas.

Con un poco de manipulación se verifica prontamente que el Hamiltoniano (98) puede factorizarse como sigue:

$$\bar{H} = 2^{-1/2}(\xi + iP)2^{-1/2}(\xi - iP) - \frac{1}{2} \quad (138)$$

o, alternativamente,

$$\bar{H} = 2^{-1/2}(\xi - iP)2^{-1/2}(\xi + iP) + \frac{1}{2} \quad (139)$$

Es conveniente introducir un par de operadores adjuntos

$$F = 2^{-1/2}(\xi + iP) \quad F^+ = 2^{-1/2}(\xi - iP) \quad (140)$$

qué satisfacen la relación de conmutación

$$[F, F^+] = 1 \quad (141)$$

El Hamiltoniano se vuelve entonces

$$\bar{H} = FF^+ - \frac{1}{2} = F^+F + \frac{1}{2} \quad (142)$$

Los operadores FF^+ y F^+F (los cuales son auto-adjuntos) y difieren de \bar{H} , por sólo una constante aditiva tienen las mismas eigenfunciones como \bar{H} , es decir,

$$\begin{aligned} \bar{H}\psi &= \frac{1}{2}\epsilon\psi \\ (FF^+)\psi &= \frac{1}{2}(\epsilon + 1)\psi \\ (F^+F)\psi &= \frac{1}{2}(\epsilon - 1)\psi \end{aligned} \quad (143)$$

Por conveniencia en las manipulaciones que se van a hacer más tarde, se denota el operador F^+F por el símbolo \mathcal{G} . Ahora formando el operador $\mathcal{G}F$ y extendiendo, se consigue

$$\begin{aligned} \mathcal{G}F &= F^+FF = (FF^+ - 1)F = FF^+F - F \\ &= F(F^+F - 1) = F(\mathcal{G} - 1) \end{aligned} \quad (144)$$

Note que la relación de conmutación (141) se ha usado en el segundo paso. Similarmente

$$\mathcal{G}F^+ = F^+(\mathcal{G} + 1) \quad (145)$$

Ahora considere una eigenfunción particular ψ_ν y \mathcal{G} que satisface la ecuación de eigenvalores

$$\mathcal{G}\psi_\nu = \epsilon_\nu\psi_\nu \quad (146)$$

donde $\epsilon_\nu = \frac{1}{2}(\epsilon_\nu - 1)$. De acuerdo al Teorema 3-2 de la ref. [62] pág. 74 el valor esperado del operador

$\mathcal{G} = F^+F$ siempre es positivo ó cero. Así $\epsilon_\nu \geq 0$ lo cual significa que $\epsilon_\nu \geq 1$. La igualdad sólo se puede sostener si

$$F\psi_\nu = 0 \quad (147)$$

Es decir, sólo si el operador F aniquila a ψ_v . Ahora considere el caso $\varepsilon_v > 0$ y $F\psi_v \neq 0$. Aplicando el operador \mathcal{G} a la función $F\psi_v$ y usando (144), se consigue

$$\mathcal{G}(F\psi_v) = (\mathcal{G}F)\psi_v = F(\mathcal{G}-1)\psi_v = F(\varepsilon_v - 1)\psi_v = (\varepsilon_v - 1)F\psi_v \quad (147)$$

Así se ve que $F\psi_v$ es una eigenfunción de \mathcal{G} con el eigenvalor $\varepsilon_v - 1$. En general, se encuentra

$$\mathcal{G}(F^n\psi_v) = (\varepsilon_v - n)F^n\psi_v \quad (148)$$

Se observa que el operador F , tiene el efecto de operar sobre una eigenfunción de \mathcal{G} con eigenvalor ε_v para producir una nueva eigenfunción $F\psi_v$ con un eigenvalor disminuido por una unidad. Si $\varepsilon_v \geq 0$, ésta reducción de los eigenvalores, debe detenerse en el eigenvalor más bajo $\varepsilon_0 = 0$. Así, debe existir una eigenfunción, digamos ψ_0 , tal que $F\psi_0 = 0$ y $\varepsilon_0 = 0$. Entonces de (148) se ve que los eigenvalores ε_v son $0, 1, 2, \dots$. Para una función dada ψ_v tomará v operaciones de F para llevar a la aniquilación, así que $\varepsilon_v - v = 0$. Se concluye entonces que:

$$\varepsilon_v = v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (149)$$

Dado que $\varepsilon_v = \frac{1}{2}(\varepsilon_v - 1)$ y $\varepsilon_v = \frac{2E_v}{hf_0}$, se encuentra que

$$E_v = (v + \frac{1}{2})hf_0 \quad (150)$$

los cuales son justo los eigenvalores de la energía, dados por (115).

Por el mismo método usado para obtener (148), uno encuentra que

$$\mathcal{G}[(F^+)^n\psi_n] = (\varepsilon_v + 1)(F^+)^n\psi_n \quad (151)$$

Los operadores F y F^+ se llaman operadores escalera bajada y subida, respectivamente. Operadores de este tipo, son muy útiles. Debe notarse que los operadores bajada y subida, no son Hermitianos y por consiguiente no corresponden a las cantidades observables. Las funciones de onda del oscilador armónico se obtienen resolviendo primero la relación (147), es decir,

$$(\xi + iP)\psi_0 = 0 \quad (152)$$

Reestructurando y poniendo en forma de ecuación diferencial, obtenemos

$$\frac{d\psi_0}{d\xi} + \xi\psi_0 = 0 \quad (153)$$

Una solución bien comportada de esta ecuación es

$$\psi_0(\xi) = e^{-1/2\xi^2} \quad (154)$$

la cual, salvo un factor de normalización, es la misma función de onda que se deriva de (117) y (118).

Las eigenfunciones más altas, se obtienen por el uso del operador F^+ de subida, a saber,

$$\psi_n(\xi) = \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-1/2\xi^2} \quad (155)$$

Se muestra prontamente que estas soluciones se comportan automáticamente bien. Ya que $\psi_0(\xi)$ es una función que se comporta bien. Debe notarse que el método del operador involucra la solución de una ecuación diferencial de primero orden sencilla. Considerando que el método polinómico discutido antes involucra una solución de una ecuación diferencial de segundo orden, relativamente más difícil, las soluciones se convierten en soluciones bien determinadas por las ecuaciones diferenciales de primer orden, en particular las del oscilador armónico simple. Hasta ahora, hemos mostrado que la frecuencia del oscilador armónico clásico y el oscilador armónico cuántico, son iguales. Hemos también estudiado, el cálculo cuántico de dos átomos acoplados por un potencial de tipo Hooke en coordenadas generalizadas, obteniendo las frecuencias de las dos vibraciones que en éste caso son para una de las

pseudopartículas cero, y para la otra $\omega = \sqrt{\frac{2K}{m}}$, además de presentar el método operacional para exhibir las funciones propias de éste sistema. Pero ahora regresaremos al problema de dos átomos acoplados con una fuerza de Hooke clásicamente para calcular las frecuencias de estos átomos.

1.3 Modelo con dos Átomos. MECÁNICA CLÁSICA

Ahora regresaremos a la Fig. 1.2, pero el caso que nos interesa que es el de masas iguales $m_1 = m_2 \equiv m$ para la descripción del sistema de dos partículas conectadas por una fuerza tipo Hooke. Ya tenemos las ecuaciones de movimiento de los átomos en coordenadas generalizadas, a saber, ecuaciones (85) y (86), cuyas soluciones son sencillas. La (85), fué obtenida antes y es semejante a la (72) ó a la (78) y su solución es la de un oscilador armónico. La (86), ya dijimos que describe el movimiento del centro de gravedad del sistema. Sin embargo, ahora vamos a estudiar éste sistema, desde las coordenadas que anteriormente llamamos fijo. Las ecuaciones de movimiento para estas dos partículas de masas m las podemos describir de la siguiente forma

$$m\ddot{x}_1 = -K(x_1 - x_2) \quad (156)$$

$$m\ddot{x}_2 = -K(x_2 - x_1) \quad (157)$$

en donde x_1 y x_2 son ahora las coordenadas para cada una de las masas con centros en las posiciones de equilibrio desde donde cada una de ellas vibra. Ver figura 1.4.

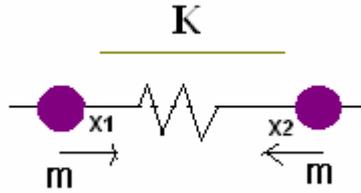


Fig. 1.4 Molécula sencilla de dos átomos con masa m y constante de fuerza K

Tenemos una pareja de ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas. El estudio de éste problema, está realizado en muchos libros, es muy sencillo y no lo haremos aquí. Como lo que nos interesa es obtener las frecuencias de vibración de éste sistema, seguiremos la ref. [61]*. Las frecuencias están determinadas al resolver el siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} K - \omega^2 m & -K \\ -K & K - \omega^2 m \end{vmatrix} = 0 \quad (158)$$

Se pasa a resolver el determinante para poder encontrar las frecuencias ω , dando una ecuación de cuarto grado, pero solo son dos frecuencias, por ser solo dos átomos (dos grados de libertad), salen cuatro ya que las frecuencias se doblan, esto es, se intercambia el signo pero de antemano se sabe que las frecuencias que sirven son las positivas.

El determinante resulta:

$$(K - m\omega^2)^2 - K^2 = 0 \quad (159)$$

Evidentemente resultando con las dos frecuencias que siguen

$$\omega = 0 \quad (160)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad (161)$$

Nótese que la frecuencia cero corresponde a la traslación total del sistema de dos partículas. Por otro lado, la otra frecuencia es, como lo mencionamos antes, la misma frecuencia que encontramos en la descripción cuántica del sistema. De lo analizado hasta éste momento, podemos afirmar que en la descripción cuántica de los dos átomos acoplados y en la descripción clásica de éste sistema, aparecen las mismas frecuencias. Esta es la razón, por lo que la frecuencia del modo localizado que exhibimos en D, en la Introducción también resultará ser la que aparece en el estudio cuántico de ésta “red”, es decir, será la frecuencia del fonón localizado en esa “red” calculada clásicamente. Estos resultados son básicos y serán utilizados a lo largo de todo lo que sigue.

*De la ref. [61] ver: L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1980.

En la segunda parte de este capítulo, vamos a presentar el cálculo de las frecuencias de los fonones localizados en el silicio cristalino dopado con el hidrógeno molecular medidas en los experimentos descritos en la motivación experimental de esta tesis. Este cálculo está basado en una extensión, a un método originalmente propuesto por Barker y Sievers para calcular la frecuencia localizada que produce un átomo impureza sustitucional en semiconductores del grupo IV y semiconductores compuestos de los grupos III-V ⁽⁶⁸⁾. En ese trabajo los autores reportan que el modelo molecular propuesto por ellos da resultados para las frecuencias de los modos localizados que están entre el 10% y 20% por debajo de los obtenidos en los experimentos discutidos. En su cálculo ellos no cambian las fuerzas que actúan sobre el átomo impureza sino solamente cambian la masa del átomo impureza. También analizan en esa investigación otros modelos teóricos para corregir las diferencias entre los cálculos teóricos y los experimentos. Fue sorprendente que un modelo tan sencillo fuese capaz de producir resultados que se comparaban bien con el experimento y que otros modelos más elaborados de moléculas dieran resultados que se alejaban mucho de los obtenidos en las medidas experimentales. Aquí haremos notar, que no calculan los corrimientos isotópicos con su modelo molecular. Una extensión a ese modelo para incorporar los cambios en esas fuerzas, fue presentado ⁽⁶⁹⁾. La incorporación en el cambio de la fuerza permitió no solamente corregir ese 10% a 20% de error en las frecuencias de los modos localizados sino calcular los corrimientos isotópicos en las frecuencias también obteniendo resultados que para las frecuencias de los modos localizados, quedan por debajo del 3% en todos los casos analizados para los semiconductores del grupo IV y semiconductores compuestos de los grupos III-V y con corrimientos isotópicos muy acordes con los resultados experimentales. Debido a este éxito en los cálculos de las frecuencias de los modos localizados con este modelo molecular este fue extendido para aplicarlo a los halogenuros alcalinos, con un átomo impureza, que cambia también su fuerza de enlace con los vecinos cercanos ⁽⁷⁰⁾. Los resultados obtenidos tanto para las frecuencias de los modos localizados como para sus corrimientos isotópicos en este caso también estuvieron como en el caso de los semiconductores.

Sucesivas extensiones a este modelo molecular, fueron realizadas incorporando en las moléculas la impureza y varios átomos que mejoraron tanto las frecuencias de los modos localizados como sus corrimientos isotópicos. En particular se estudiaron ⁽⁷¹⁾ los casos para Si, Ge y GaP, con impurezas atómicas como H, B, C, N y Si. Otra vez en todos los casos se obtuvieron mejores resultados aunque esa mejoría ya no cambiaba mucho con el número de átomos considerados para el sistema molecular. Hasta este punto hemos relatado algunos de los cálculos de las frecuencias de los fonones localizados, cuando la impureza consiste en un átomo sustitucional en la red cristalina. Sin embargo, los átomos imperfección también se colocan intersticiales en los cristales. Este método molecular, también fue aplicado a este tipo de sistemas ⁽⁷²⁾. En particular, el caso del H atómico en GaP fue estudiado ⁽⁷³⁾, así como 0 atómico en GaP también ⁽⁷⁴⁾, además de muchos otros casos obteniendo resultados acorde con el experimento como el caso de la impureza sustitucional. En este último trabajo también se trató el caso en el que el dopamiento produce más de un átomo impureza como imperfección. Dos casos fueron abordados principalmente con varias impurezas y además intersticiales. Primero, el de dos átomos de hidrógeno colocados en una forma isomérica ⁽⁷⁴⁾ y el que presentaremos en esta tesis que es el de la molécula de hidrógeno en silicio cristalino ⁽⁷⁷⁾.

En la figura 1.5a se muestra la celda del silicio la cual presenta una estructura de diamante, si se observa la dirección $\langle 1,1,1 \rangle$, sería la diagonal que se representa en la figura 1.5b, por lo que para poder empezar el estudio vamos a colocar en la figura a la molécula de hidrógeno orientada en la dirección $\langle 1,1,1 \rangle$. Antes de realizar esto, vamos a presentar dos celdas del silicio cristalino, figura 1.6

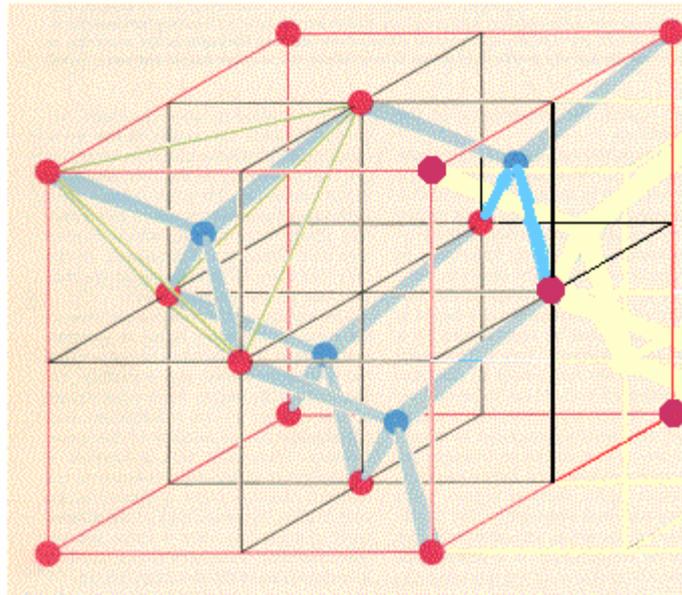


fig.1.5a

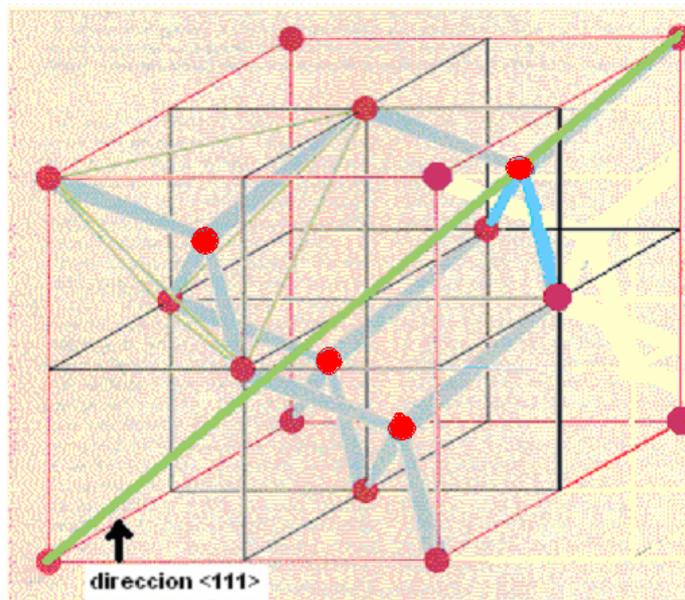


fig. 1.5 b

Fig. 1.5 Cristal de estructura de diamante. a) En la b) se muestra la red que presenta la dirección que se va a estudiar, esta figura muestra la red sin defectos.

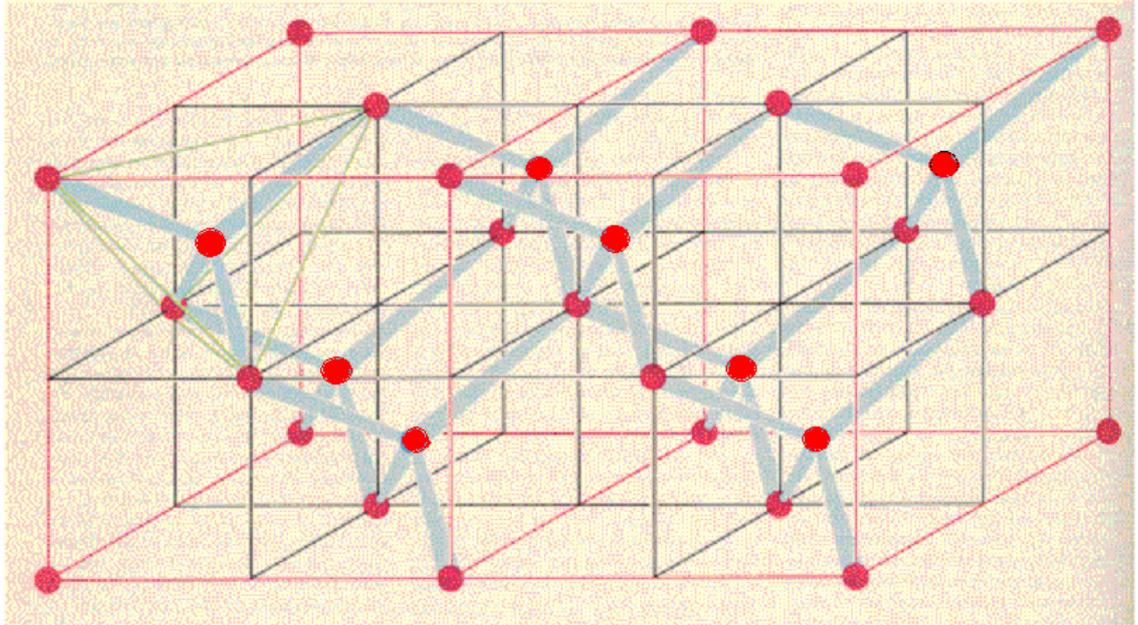


Fig. 1.6 Se muestran dos celdas del silicio cristalino limpio.

Recordemos ahora el problema que nos ocupa en el que se van a calcular las frecuencias de los fonones pares locales de H_2 y sus combinaciones isotópicas en silicio cristalino. En la Fig. 1.7 mostramos el cristal de silicio al cual le hemos incorporado la molécula de hidrógeno en una posición tetrahedral (T)*.

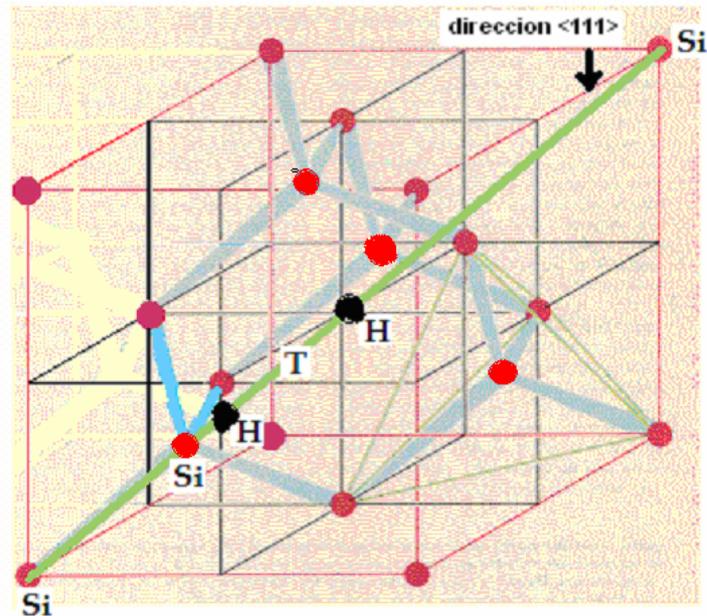


Fig. 1.7 Celda del cristal con las impureza de H_2 intersticialmente en la dirección $\langle 111 \rangle$.

*El centro de masa de la molécula de H_2 se localiza en una posición tetrahedral (T).

Haciendo un aumento de la Fig.1.7 podemos separar la línea en donde vibran los átomos de silicio en esa dirección junto con las imperfecciones. Esto lo reproducimos en la Fig. 1.8 Nótese que únicamente tomaremos en cuenta para el cálculo de las frecuencias de los fonones localizados, en este caso los cuatro átomos de la celda elemental en esa dirección (aproximación de modelo molecular), que es la $\langle 111 \rangle$. En realidad en la red de silicio con la molécula de hidrógeno k_1 entre m y m_1 y k_1 entre m_1 y m , son muy diferentes. Esta situación incorpora de hecho 3 parámetros que deben de ajustarse a los datos experimentales. La solución de éste problema es complicada, sin embargo, en éste trabajo haremos la aproximación que aparece en la Fig. 1.8. Con este modelo de dos parámetros, calcularemos las frecuencias de los modos localizados en este sistema de la siguiente forma. Para el caso del hidrógeno molecular ó el deuterio molecular el sistema queda así:

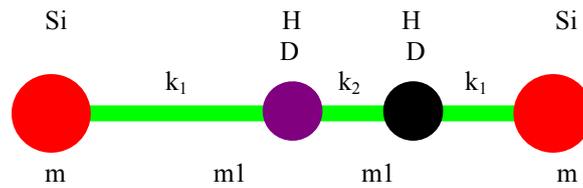


Fig. 1.8 Red de átomos de silicio con hidrógeno molecular.

1.4 MODELO MOLECULAR

El modelo de la figura 1.8 lo resolvemos extendiendo el cálculo realizado para el caso de dos átomos que presentamos en 1.3 de éste capítulo. Como en el caso de 2 átomos, el determinante que se obtiene ahora para calcular las frecuencias es ^(76,77).

$$\begin{vmatrix} -m\omega^2 + k_2 & -k_2 & 0 & 0 \\ -k_2 & k_1 + k_2 - m_1\omega^2 & -k_1 & 0 \\ 0 & -k_1 & k_1 + k_2 - m_1\omega^2 & -k_2 \\ 0 & 0 & -k_2 & k_2 - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (162)$$

Con valor de las frecuencias como sigue:

$$\omega_1 = 0 \quad (163)$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{(m + m_1)k_2}{mm_1}} \quad (164)$$

$$\omega_3 = \sqrt{\frac{k_2}{2m} + \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{2m_1} - \frac{\sqrt{-8mk_1k_2m_1 + (-2mk_1 - k_2(m + m_1))^2}}{2mm_1}} \quad (165)$$

$$\omega_4 = \sqrt{\frac{k_2}{2m} + \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{2m_1} + \frac{\sqrt{-8mk_1k_2m_1 + (-2mk_1 - k_2(m + m_1))^2}}{2mm_1}} \quad (166)$$

Nótese que en este caso, la masa m representa a los átomos de silicio y la masa m_1 a los átomos de hidrógeno ó a los átomos de deuterio. Para el caso en donde tengamos una molécula con un átomo de hidrógeno y un átomo de deuterio tenderemos la siguiente figura:

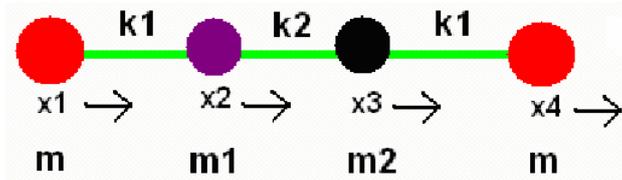


Fig. 1.9 Red de un átomo de hidrógeno y un átomo de deuterio en silicio.

Cuyas frecuencias son obtenidas del siguiente determinante ^(76,77):

$$\begin{vmatrix} -m\omega^2 + k_2 & -k_2 & 0 & 0 \\ -k_2 & k_1 + k_2 - m_1\omega^2 & -k_1 & 0 \\ 0 & -k_1 & k_1 + k_2 - m_2\omega^2 & -k_2 \\ 0 & 0 & -k_2 & k_2 - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (167)$$

Por lo tanto las frecuencias obtenidas $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ y son las soluciones de la siguiente ecuación de eigenvalores:

$$\begin{aligned} & 2m^2\omega^2k_1k_2 + m^2\omega^2k_2^2 - 2mk_1k_2^2 - m^2\omega^4k_1m_1 - m^2\omega^4k_2m_1 \\ & + 2m\omega^2k_1k_2m_1 + m\omega^2k_2^2m_1 - k_1k_2^2m_1 - \\ & m^2\omega^4k_1m_2 - m^2\omega^4k_2m_2 + 2m\omega^2k_1k_2m_2 + m\omega^2k_2^2m_2 \\ & - k_1k_2^2m_2 + m^2\omega^6m_1m_2 - 2m\omega^4k_2m_1m_2 + \omega^2k_2^2m_1m_2 = 0 \end{aligned} \quad (168)$$

La evaluación de las frecuencias de los modos localizados con este modelo molecular, procede de la siguiente forma ^(69,71,72,73,74,75,76,77). En las ecuaciones (164) y (166) sustituimos los valores experimentales de las frecuencias de los modos localizados, para la molécula de hidrógeno. El valor más alto de la frecuencia lo asignamos a un modo localizado $\omega_2 = 3627\text{cm}^{-1}$ en la ecuación (164), de ahí obtenemos el valor de k_2 , haciendo m igual a la masa del silicio cristalino 27.98503 u.a. y m_1 igual a la masa de los átomos de hidrógeno 1.00814 u.a. Después en la ecuación (166) a la otra frecuencia le asignamos el otro valor del modo localizado haciendo $\omega_4 = 3618.3\text{cm}^{-1}$ y con esto determinamos el valor de k_1 .

Habiendo obtenido el valor de los parámetros k_1 y k_2 , ahora los mantenemos fijos y calculamos las frecuencias para la molécula de deuterio cambiando el valor de m_1 al valor de la masa del átomo de deuterio 2.01474 u.a. y obtenemos para el corrimiento isotópico las frecuencias de 2609.81 cm^{-1} y 2603.97 cm^{-1} con las ecuaciones (164) y (166). Finalmente usamos la ecuación (169). Por la forma del determinante no se pueden factorizar las frecuencias como en las ecuaciones de la (163) a la (166) para calcular los corrimientos isotópicos para los casos de la molécula hidrógeno-deuterio ó deuterio-hidrógeno. Es obvio que estos dos últimos casos dan el mismo resultado teórico para las frecuencias que son 3622.66 cm^{-1} y 2606.08 cm^{-1} debido a la simetría del modelo.

En la tabla 1.1 observamos las frecuencias de los modos localizados para la molécula de hidrógeno en silicio cristalino calculadas con el modelo y sus corrimientos isotópicos y también los resultados medidos presentados en la motivación experimental. En esta tabla tuvimos que seleccionar de todos los resultados presentados en los experimentos algunos de ellos, aunque éstos no fueron obtenidos a la misma temperatura. Asimismo, las condiciones de los experimentos tienen algunas pequeñas diferencias que pueden cambiar los valores de las frecuencias y que no vamos a discutir aquí, ya que esas variaciones son pequeñas en comparación con el efecto que estamos estudiando. Se deben a otros efectos físicos que nosotros no estamos tomando en cuenta

Resultados Obtenidos

a) Teóricos ^(77,78)	b) Experimentales ^(4,5,6,7,8,11,12)
<p>HH</p> <p>— 3627</p> <p>— 3618.3</p> <p>HD</p> <p>— 3622.66</p> <p>DD</p> <p>— 2606.88</p> <p>— 2609.81</p> <p>— 2603.97</p>	<p>— 3627</p> <p>— 3618.3</p> <p>— 3425</p> <p>— 3624.8</p> <p>— 3191.1</p> <p>— 3264.8</p> <p>— 2645</p> <p>— 2642.5</p>

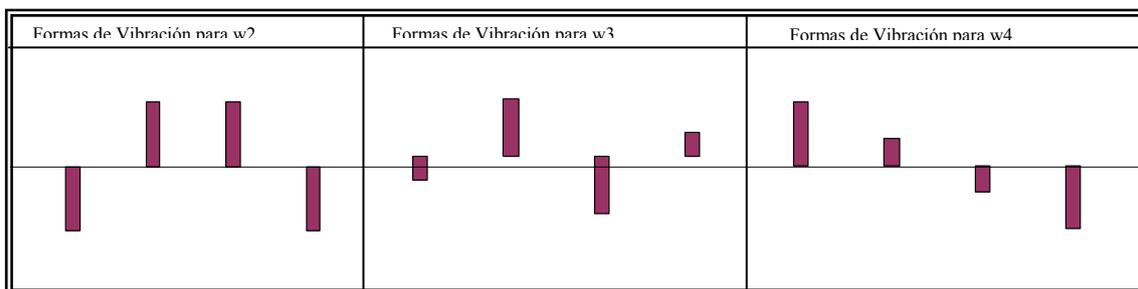
Tabla 1.1 (a) Frecuencias de los modos pares locales para la molécula de hidrógeno y sus isótopos en silicio cristalino, calculadas con el modelo molecular (Resultados Teóricos). (b) frecuencias de los mismos modos obtenidas en los experimentos.

Las frecuencias obtenidas en el cálculo con el modelo molecular para el corrimiento isotópico con los átomos de deuterio en silicio, está por abajo y difiere el 1.33% del resultado experimental: este corrimiento isotópico calculado con este modelo, es muy bueno y es acorde con los cálculos obtenidos en las extensiones hechas con este modelo molecular ^(69,70,71,72,73,74) para diversas impurezas en semiconductores y halogenuros alcalinos. Un hecho muy importante, es que en éste cálculo, la separación de las líneas para el caso deuterio-deuterio, que es de 2.5 cm^{-1} en el experimento, se mantiene en el cálculo teórico igual a 5.84 cm^{-1} . Aquí debemos señalar que este

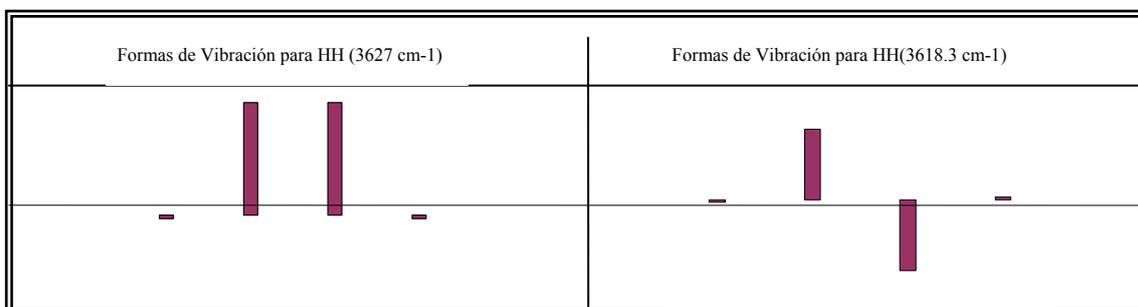
desdoblamiento de las líneas, experimentalmente también se ha encontrado para las impurezas de un átomo de hidrógeno en una posición bond centered (centrada en el enlace), intersticial y un átomo de boro sustituyendo a un átomo de silicio de la red.

Este caso también es muy polémico en la literatura y solamente ha sido explicado usando el método de diferencia finita ⁽⁷⁸⁾. Al observar la tabla 1.1, notamos que para los casos hidrógeno-deuterio ó deuterio-hidrógeno, en los experimentos aparecen 4 líneas experimentales. Sin embargo, en el resultado teórico solamente 2. Esto se debe a que nuestro modelo molecular es aproximado como señalamos antes y para realizar este cálculo se tiene que usar un modelo de tres parámetros y no dos como lo hemos hecho nosotros. Las frecuencias de las líneas son muy sensiblemente dependientes de los valores de estos parámetros. Pero lo más importante es que hay efectos que pertenecen al problema de muchos cuerpos y que no puedan ser incorporados en estos modelos moleculares. Por otro lado, las frecuencias calculadas para el corrimiento isotópico hidrógeno-deuterio, aparecen: una 5.8% arriba y la otra 18% abajo de los valores experimentales. Estas diferencias tan grandes pensamos que se deben al hecho de haber usado un modelo tan sencillo para calcular estos modos pares localizados en este sistema. No estableceremos comparaciones con los modelos teóricos presentados por la Motivación Teórica de los Antecedentes, ya que en esos modelos, casi en ningún caso se calcula el efecto isotópico que resulta ser una buena prueba para valorar los cálculos Teóricos. También en esos Cálculos Teóricos, las frecuencias de los fonones localizados siempre tienen diferencias muy grandes con los experimentos y lo peor de todo es que no son resultados coherentes.

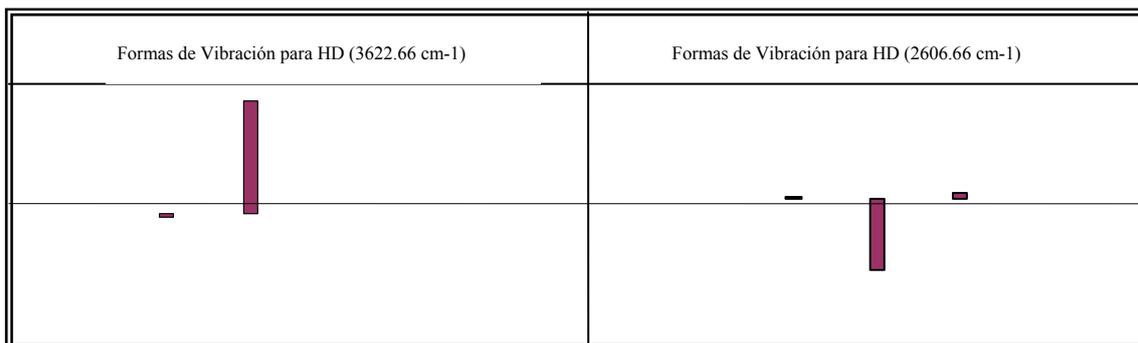
Ahora graficamos las vibraciones para HH, HD y DD para las dos frecuencias, comparándolas con las formas del cristal perfecto



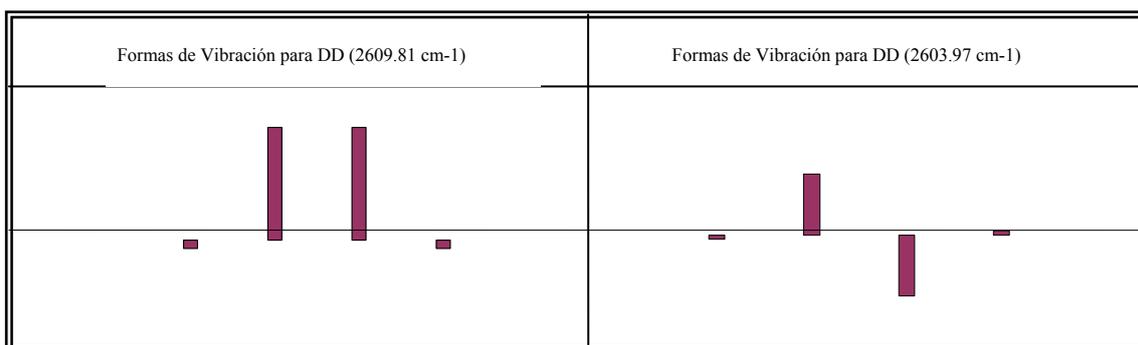
a)



b)



c)



d)

Fig. 1.12 Formas de la vibración, a) para el cristal perfecto, b) para las soluciones en HH, c) para las soluciones en HD y d) para las soluciones de DD. Cabe destacar que estas representaciones es de las soluciones para los desplazamientos en x de las ecuaciones de movimiento de la red de 4 átomos de este modelo obtenidas de la misma forma que en las ecuaciones (156) y (157) para el ejemplo de 2 átomos, dadas como resultados de resolver tales ecuaciones, con una solución de la forma $x_n = \mu_n \cos(\omega t + p)$ con n el numero de átomos, con esto se tiene como resultado un sistema que depende de masas, frecuencias y constantes de fuerza interatómicas.

1.5 CONCLUSIONES

Al observar la tabla 1.1 y la Fig. 1.12 vemos que; los resultados obtenidos se aproximan al valor experimental para el corrimiento isotópico del deuterio-deuterio, de hecho, esta comparación tiene solo el 1.33% de error, con este dato estamos convencidos de que nuestro cálculo es muy bueno ya que los valores teóricos presentados anteriormente presentan un error del 15% o más, y sobre todo no tienen una coherencia apropiada. Que el corrimiento isotópico hidrógeno-hidrógeno, deuterio-deuterio sea correctamente descrito es una consecuencia de que el modelo molecular propuesto por Barker y Sievers^(37,68) reproduce muy bien la dinámica de las imperfecciones de las redes cristalinas a una primera aproximación. Sin embargo, las diferencias tan grandes para el caso hidrógeno-deuterio, se deben primero a que el modelo molecular de dos parámetros es muy sobresimplificado para explicar los efectos físicos y es necesario extender este modelo de imperfección a un modelo de tres parámetros. Pero sobre todo es necesario incorporar los efectos físicos debidos a que el sistema sea de muchos cuerpos lo cual nos obliga a considerar el problema con un modelo de red más general y eso será el tema de los siguientes capítulos.

CAPITULO 2

MODELO DE RED RED DE DIAMANTE

Como los modelos moleculares son una primera aproximación en el estudio de los modos localizados, ahora usaremos modelos con un número muy grande de átomos, es decir, tenemos que tratar el problema como uno de muchos cuerpos. También sabemos que la dinámica de las redes cristalinas es un tema muy extenso de la materia condensada que ha sido tratado desde principios del siglo pasado. En particular, en el estudio de los fonones localizados en cristales, hay una enorme cantidad de Teorías publicadas para calcular sus frecuencias, tanto en semiconductores como en halogenuros alcalinos. Ninguna de ellas vamos a discutir aquí, solamente mencionaremos los resultados de algunas de esas teorías en conexión directa con el cálculo de las frecuencias de los modos localizados en silicio cristalino producidos por impurezas de hidrógeno molecular como lo hicimos en la motivación teórica de los antecedentes de ésta tesis y en otros muchos casos pero de forma muy general. Por otro lado, desde hace muchos años se ha insistido en la potencialidad de redes sencillas como las primeras dos que describimos en la introducción para explicar los fenómenos físicos asociados a la modificación de los modos (fonones) del bulto de un cristal cuando éste es dopado⁽⁷⁹⁾. De manera que en lo que sigue vamos a presentar un resumen* breve en donde se han realizado cálculos de las frecuencias de los modos localizados en éstas redes con imperfecciones y esos resultados se han aplicado para comparar con los obtenidos en los experimentos llevados a cabo con infrarrojo y Raman.

Los primeros autores que usando el modelo de red y de imperfección de la parte D de la introducción lo aplicaron al caso del centro U (un átomo de H⁻ substituye en la red cristalina a un átomo de Cl⁻) en KCl fueron Rosenstock y Klick⁽⁸⁰⁾. La aplicación en éste caso es muy cualitativa (físicamente poco clara) ya que la fórmula que utilizaron para calcular la frecuencia del modo localizado producido por la impureza substitucional de H⁻ en Cloruro de Potasio es la que derivamos antes ecuación (66)

$$\omega^2 = \frac{\omega_c^2}{1 - e^2}, \text{ en donde } \omega_c = \frac{4K}{m} \text{ y } e = 1 - \frac{m'}{m}, \text{ siendo } m \text{ la masa de los átomos del cristal, } m' \text{ la}$$

masa del átomo impureza y K la constante de Hooke de los potenciales entre los átomos de la red. La derivación de éstos últimos resultados, debemos recordar que fue realizado para una red monoatómica con una impureza substitucional que no modifica la fuerza entre el átomo impureza y sus átomos vecinos. No obstante, los autores considerando que las masas de los átomos de cloro y potasio no son tan diferentes; isótopos de cloro 34.97997 a.u. y 36.97766 a.u. y de potasio 38.9761 a.u. y 40.97486 a.u., lo cual es relativamente cierto, aplicaron la fórmula anterior en su trabajo. Como también en esta fórmula no se modifican las fuerzas entre la impureza y el átomo imperfección como ya mencionamos anteriormente, entonces queda un solo parámetro a determinar que es la constante K , ésta se fija con la frecuencia

máxima de esta red que es $\omega_c = \frac{4K}{m}$ la que a su vez se hace igual a la frecuencia del rayo residual

(restrahlen) del cloruro de potasio. Los autores mencionan además, que aproximan una red tridimensional por una red unidimensional, sin embargo, sus resultados teóricos estuvieron 17% por arriba del valor experimental. Un buen resultado para una aproximación tan cruda.

Quienes volvieron ha aplicar la teoría anterior al efecto isotópico del centro U(H) en cloruro de potasio fueron Mitsuishi y Yoshinaga⁽⁸¹⁾. También analizan el caso del centro U pero en KBr. Para el bromuro de potasio las masas ya no son tan cercanas, a saber, las masas de los isótopos de bromo son 78.94349 a.u. y 80.94215 a.u., de manera que entonces tienen que usar un nuevo cálculo para la frecuencia de los modos localizados en una red diatómica, como la de la parte B de la introducción de la tesis, realizado con ayuda de la Función de Green por Wallis y Maradudin^{(82)**}.

*Este es un resumen adaptado a la Tesis que aparece en L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, otoño 1978.

**Esta fórmula para la frecuencia había sido obtenida antes por P.Mazur, E.W.Montroll and R.B.potts, J. Wash. Acad.Sci.46,2(1956) sin utilizar la técnica de la Función de Green. La solución a este problema también fué publicada por J.Hori and T.Asahi, Progr.Theor.Phys.17,523(1957) usando la técnica de la matriz de transferencia T y recursos numéricos.

El criterio para determinar la constante de fuerza K fué con el rayo residual como el realizado por Rosenstock y KlicK. Sus resultados están en una aproximación semejante a los del caso anterior. El modelo de imperfección usado en los casos anteriores en los dos tipos de red monoatómica y diatómica solamente cambia la masa del átomo impureza razón por la cual los resultados obtenidos al compararlos con los experimentos difieren mucho en el valor de las frecuencias de los fonones localizados.

Un modelo de imperfección más apropiado no solamente cambia la masa del átomo impureza sino también cambia las fuerzas de éste con sus vecinos más cercanos. La obtención de la fórmula para la frecuencia de los fonones localizados para este nuevo modelo de imperfección en la misma red monoatómica que estamos usando de la parte D de la introducción, fue realizada por Montroll y Potts⁽⁴²⁾, usando la técnica de la función de Green. Esta fórmula para la frecuencia fue aplicada por Dawber y Elliot⁽⁸³⁾ y Newman y Willis⁽⁸⁴⁾ para evaluar las frecuencias de los modos localizados producidos por impurezas de B^{10} y B^{11} ó C^{12} , C^{13} en silicio cristalino respectivamente. Como analizan el corrimiento isotópico que se produce en las frecuencias de los modos localizados al cambiar átomos imperfección en la red cristalina usan el mismo criterio de ajuste de Rosenstock y Click para obtener el valor del parámetro K del cristal perfecto y para determinar el parámetro que simula el cambio de las fuerzas entre la impureza y los átomos vecinos K' usan un valor experimental de un modo local con la masa del átomo correspondiente y con esos valores de los parámetros calculan las otras frecuencias. Es importante señalar que al aplicar estos criterios implícitamente se está suponiendo que las vibraciones de los átomos se llevan a cabo en alguna de las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ ó $\langle 001 \rangle$ del silicio cristalino. Esta suposición físicamente no es muy razonable ya que no ajustan el valor de la K a la frecuencia experimental de los fonones en esa dirección.

Un cálculo, con una red diatómica como la del aparte B de la introducción, de los modos locales producidos por un átomo sustitucional de hidrógeno (H) en NaCl, NaBr y KCl, y del corrimiento isotópico del modo brecha producido por una impureza sustitucional de Cl en KI fué presentado por Bala et.al.⁽⁸⁵⁾ en el cual también cambian las fuerzas del átomo impureza con sus vecinos cercanos pero ahora en la red diatómica. En éste cálculo que es de carácter numérico utilizan la técnica matemática conocida como fuerzas extra⁽⁸⁶⁾. Aquí la frecuencia de los modos localizados es expresada en términos de un determinante que tiene el tamaño del número de átomos de la red. En el trabajo se muestra que las frecuencias de los modos local y brecha no cambian su valor por más de 0.01% y 0.5% cuando el número de átomos de la red se incrementa de 5 a 21 concluyendo, por lo tanto, que esas frecuencias son independientes del número de átomos de la red. El parámetro K del cristal perfecto se ajusta como antes y también el parámetro K' se ajusta con las frecuencias del modo local y brecha para cada caso respectivamente. Ya que el cálculo es numérico, lo realizan para cada una de las masas de los isótopos obteniendo valores muy aproximados para la constante K' en cada caso. La comparación del efecto isotópico para los modos brecha es ocho veces mejor que un cálculo con una red tridimensional según estos autores. También Hattori et.al.⁽⁸⁷⁾ aplicaron el trabajo de Nitsuishi y Yoshinaga a impurezas de Li y Na en halogenuros de plata (AgBr y AgCl). Todos los resultados obtenidos en este trabajo se aproximan bien a los experimentos, sin embargo, la aplicación del modelo de imperfección da resultados que se pueden considerar un poco cualitativas. Hay otro trabajo en la literatura, presentado por Barker et.al. en el que este mismo modelo de red de dos átomos también se usa en el semiconductor GaP con impurezas de oxígeno para obtener las frecuencias del modo local y su corrimiento isotópico⁽⁸⁸⁾. En este trabajo no se puede usar la fórmula para la frecuencia obtenida por Wallis y Meradudin [82] ó Montroll et.al.[42], ya que la impureza de oxígeno es una impureza intersticial y no sustitucional como los centros U en cloruro de potasio* y parece ser que la función de Green no se puede aplicar en la forma actual a impurezas intersticiales, de manera que los autores hacen un cálculo numérico con una red de 50 átomos para resolver este caso. Los resultados obtenidos por estos autores predicen el corrimiento isotópico** pero este efecto no había sido medido experimentalmente en esa época para el fosforo de galio por lo que este cálculo no pudo ser valorado de forma precisa.

*También hay experimentos en los que los centros U no son sustitucionales sino intersticiales, se les llama centros U_1 .

El corrimiento isotópico del GaP:O fue medido experimentalmente por W. Ulrici, B.Clerjoud and D. Côte, Physica **B273-b274, 807(1999).

También es muy cuestionable aplicar este tipo de red diatómica a un semiconductor como el fosforo de galio. No obstante, su cálculo es aplicado a este tipo de cristal. En realidad, ya habíamos mencionado que todos los cálculos para las frecuencias de los modos localizados con estos modelos de sustitución isotópica (en los que no se cambian los potenciales entre átomo impureza y sus vecinos cercanos) se alejan mucho de los experimentos (20%), sin embargo, cuando se usa un modelo de imperfección atómico en el que si se cambian estas fuerzas como el usado por Barker et.al.⁽⁸⁸⁾, todos ellos resultan ser mejores que los realizados con otros modelos de red mucho más elaborados para calcular las frecuencias de los modos localizados.

Lucovsky et.al.⁽⁸⁹⁾ extendieron los estudios anteriores realizados con estas redes monoatómica y diatómica a los cristales reales, incorporando una nueva forma para obtener el valor de la constante K . Para ello usaron una regla de suma de Brout⁽⁹⁰⁾ y Blackam⁽⁹¹⁾ y la aplicaron en el centro y en la orilla de la zona de Brillouin. Esta regla de suma incorpora no sólo la frecuencia de los modos transversales ópticos que hemos venido usando hasta el momento sino también el longitudinal óptico en el centro y en la orilla de la zona Brillouin*. Los autores estudian aproximadamente 20 cristales halogenuros alcalinos y semiconductores con diversas impurezas y muestran que los resultados de los cálculos de las frecuencias de estos modos localizados con estas redes son siempre mejores que los realizados con modelos tridimensionales mucho más sofisticados. En estas sofisticaciones usadas en las teorías generales, se describen a los átomos de la red no como masas y cargas puntuales como lo estamos haciendo en ésta tesis, sino como verdaderos átomos con sus celdas electrónicas y tomando no la interacción entre masas atómicas que nosotros consideramos como una interacción armónica, sino con fuerzas entre los núcleos de los átomos a primeros, segundos y hasta dieciocho vecinos más cercanos y fuerzas entre todas las celdas electrónicas. Los modelos de las imperfecciones también son muy complejos. Ahora bien, tanto las redes como las imperfecciones incorporan una gran cantidad de parámetros que se tienen que ajustar a diferentes experimentos haciendo los análisis muy elaborados. Por supuesto, todos los cálculos son de carácter numérico y utilizan la simetría de las redes y de las imperfecciones (teoría de grupos) y las técnicas de la función de Green. Aún así, los cálculos hechos con redes como las de la introducción e impurezas aún isotópicas, siempre son superiores a los realizados con redes tridimensionales^(80,81,83,84,85,86,87,88). La aplicación de estas redes en esta forma a los cristales semiconductores y halogenuros alcalinos, es cuestionable. También la forma de obtener la K .

Barker y Sievers⁽⁹²⁾ hacen un estudio teórico con una red de 48 átomos y fundamentan porqué estos modelos de red se pueden aplicar a los cristales reales tridimensionales para experimentos con espectroscopía del infrarrojo y dispersión Raman. También, hacen un estudio numérico sobre los modos locales, brecha y resonantes en esta red de 48 átomos. Y añaden una explicación física de cómo estas redes lineales se acoplan a la radiación de forma tal que el modelo que se está usando en realidad es un modelo tridimensional. Esta es la razón por la que los cálculos realizados con redes como las descritas hasta ahora se aproximan bien a los resultados experimentales. Además, los autores en éste trabajo, proponen el modelo molecular que presentamos en la segunda parte el capítulo 1 de ésta tesis en donde se muestra que las frecuencias de los modos localizados están entre el 10% y el 20% por debajo de los valores obtenidos en los experimentos como señalamos en el capítulo 1.

Los modelos de imperfección que incorporan dos masas como átomos impurezas en la red diatómica de la parte B de la introducción, fueron analizados por Behera et.al. en una serie de trabajos. En el primero de ellos Behera y Patnaik⁽⁹³⁾ hacen uso de la Función de Green y con ayuda de la transformación M^* desarrollada por Maradudin et.al.⁽⁹⁴⁾ y Patnaik y Mahanty⁽⁹⁵⁾ obtienen en forma implícita (muy complicada) la fórmula para la frecuencia de los modos localizados para un par de átomos (masas isotópicas) colocados a una distancia de segundo vecinos. Es importante señalar que en este trabajo los autores presentan modos locales, brecha y resonantes. Sin embargo, ha sido probado matemáticamente, usando el método de diferencia finita⁽⁹⁴⁾, que para una red con un número infinito de átomos como la usada por Behera y Patnaik⁽⁹³⁾ no pueden existir los modos resonantes. Lo anterior ha sido comprobado fehacientemente en un nuevo cálculo para la obtención de la fórmula para la frecuencia de los modos locales y brecha que ha sido obtenida de manera explícita y en forma analítica en función de los parámetros del sistema usando el método de diferencia finita⁽⁹⁷⁾. En este último trabajo se corrigieron errores de cálculo numérico que aparecen en el artículo original de Behera y Patnaik⁽⁹³⁾. Estos errores de

*Esta forma de calcular la constante K produce solamente un corrimiento en las ramas de la frecuencia del cristal limpio en este modelo. Esto está demostrado en L.Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 1979-1980.

cálculo dieron origen a la supuesta aparición de los modos resonantes mencionados por Behera y Patnaik. Para comparar con el experimento los autores ajustan la constante K como lo propusieron Lucovsky et.al.⁽⁷⁹⁾ en los casos de pares de impurezas de Br, Cl, Na, F y Rb en los halogenuros alcalinos KI, KCl y NaCl. Sus resultados están muy alejados de los experimentos para los modos brecha. Ellos aseguran que esto se debe a que no cambian las fuerzas de los átomos impurezas con sus vecinos cercanos. A lo largo de esta discusión hemos mencionado que un modelo de imperfección que no cambia las fuerzas de los átomos impureza con sus vecinos cercanos da malos resultados al ser comparados con los experimentales, de manera que, la afirmación de Behera y Patnaik es parcialmente cierta, pero también mencionamos que el cálculo hecho por estos autores tiene errores que son debidos a lo complejo de los cálculos con la técnica de la función de Green. Por otro lado, tampoco se han medido en el experimento los corrimientos isotópicos de estos modos de brecha, ya que son muy pequeños⁽⁹⁸⁾, para poder evaluar el modelo propuesto.

En un trabajo posterior Behera y Patnaik⁽⁹⁹⁾ extendieron el modelo de imperfección anterior añadiendo un cambio en las fuerzas de los átomos impureza con sus vecinos cercanos al interior de la red y calculan la fórmula para la frecuencia, usando la función de Green y la transformación M^* de Maradudin et.al.⁽⁹⁴⁾, de los modos pares resonantes. Aplican este cálculo para impurezas de Na, Cl y F en KI, KCl y NaCl. Como ya se señaló anteriormente en esta red ya fué demostrado que ningún modelo de imperfección dará origen a modos resonantes⁽⁹⁶⁾.

Un poco después Behera y Patnaik⁽¹⁰⁰⁾ estudian el caso de dos átomos impurezas colocados en posiciones a vecinos cercanos en la red diatómica también. Tratan como antes los modos locales, brecha y resonantes y los comparan con el modelo de imperfecciones colocadas a segundos vecinos para átomos de Li+, Cs+ y Na+ en KI y variando la masa del otro átomo. Sus resultados son muy cualitativos. Añaden los casos de pares de impurezas BB, BP, BAs, BSb y GeGe en Si cristalino y SiSi en Ge cristalino y comparan sus resultados con los experimentos. Su comparación con el experimento ya es muy confusa. Alguno de ellos, por ejemplo, el caso de BB en silicio cristalino fué estudiado usando el método de diferencia finita⁽¹⁰¹⁾ y se mostró ahí que los resultados que se obtienen al comparar con el experimento están dentro del margen de error que este modelo tan sencillo produce como lo hemos discutido hasta ahora y no como son obtenidos en el trabajo de Behera y Patnaik⁽¹⁰⁰⁾. Ya sabemos que hay errores en este tipo de cálculos como lo mencionamos antes ya que los modos resonantes que Behera y Patnaik⁽¹⁰⁰⁾ mencionan son debidos a errores en su trabajo. Los otros resultados obtenidos son de dudosa confianza.

Como los resultados obtenidos por Behera y Patnaik en sus anteriores trabajos^(93,99,100) se alejan de los obtenidos en los experimentos Behera et.al.⁽¹⁰⁰⁾ incorporan un nuevo criterio, semejante al de Lucovsky, Brodsky and Burstein⁽⁸⁹⁾, para evaluar la constante K de los experimentos y así estudiar los modos brecha. Sus resultados se comparan un poco mejor con los experimentos, pero en ningún caso analizan el efecto isotópico de estos modos brecha, el cual podría ser una prueba muy buena para su teoría. Presentan los casos de Ga y As en fosforo de indio y su comparación resulta cualitativa con el experimento. Una vez más consideran que su modelo de masas impide que obtengan resultados que se acerquen al experimento.

La discusión de la última red, a saber, la red de diamante de la parte C de la introducción se realizará en la tercera parte de éste capítulo. Del resumen anterior, vamos a señalar dos hechos importantes que van a definir la continuación de la realización de la presente tesis. Primero, desde el punto de vista matemático a su vez, dos cosas deben ser mencionadas. La primera es que sólo dos tipos de red habían sido analizadas rigurosamente (son las que hemos presentado aquí) y la segunda es que las soluciones que se habían obtenido han sido para unos cuantos modelos de imperfecciones (en el resumen anterior están todas las publicadas en la literatura). Segundo, desde el punto de vista de la aplicación de estos modelos para entender los fenómenos físicos en los experimentos, estas aplicaciones, tienen un carácter cualitativo exclusivamente. Sin embargo, en el resumen también fue señalado explícitamente que a pesar de lo anterior, los resultados obtenidos con estos modelos de red, siempre se comparan mejor con los experimentos que los calculados con las teorías que manejan el estado del arte actual en estos temas [en la motivación teórica, presentamos las que han sido publicadas para el caso del hidrógeno molecular en silicio cristalino]. Este segundo hecho importante es la razón por la que vamos a seguir en este trabajo una teoría que ha venido desarrollando el “Grupo de Física de Superficies” del departamento de física de

la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, para calcular las frecuencias de los fonones localizados en semiconductores y halogenuros alcalinos desde Mayo de 1975, que se llama método de diferencia finita⁽⁴⁹⁾. Hasta este momento, éste método ha permitido obtener la solución analítica para 15 redes cristalinas limpias, entre las que se encuentran las tres presentadas en estas tesis, las dos estudiadas hasta ahora y la de diamante. De esta última como ya mencionamos también haremos un resumen apropiado más adelante. La teoría incluye una metodología que permite obtener las soluciones en estas redes cuando tienen cualquier tipo de imperfección en una forma muy efectiva. Esta metodología plantea la obtención de la solución como problemas de valores propios. Las redes incluyen interacciones a primeros, segundos y terceros vecinos más cercanos y son de uno, dos o más átomos diferentes. Es de hacer notar también que cualquier modelo de imperfección puede ser resuelto analíticamente.

Por otro lado y no menos importante, tomando como base las evaluaciones cualitativas presentadas en el resumen anterior, el estudio de otras teorías y las ideas de Barker y Sievers⁽³⁷⁾ en cuanto a que los resultados obtenidos para el cálculo de la frecuencia de los fonones localizados con estas redes son aplicables a los experimentos, se han desarrollado las ideas físicas apropiadas⁽¹⁰³⁾ para que los parámetros que aparecen en éstas redes, se ajusten a los experimentos de dispersión de neutrones de baja energía en los cristales limpios, considerando que estas medidas solamente corresponden a fonones que se desplazan a lo largo de direcciones de alta simetría, como son las direcciones cristalinas. De manera que para introducir el uso de esos modelos de red en la solución de nuestro problema en este capítulo 2, vamos primero a presentar de forma cualitativa esas ideas para fundamentar como se miden y que resultados se presentan en los cristales reales limpios, para las frecuencias de los fonones. Es decir, con argumentos de simetría discutiremos como en estos cristales reales las frecuencias de los modos se miden en los experimentos a lo largo de direcciones de alta simetría en las cuales se forman las redes que nosotros usamos. Las medidas experimentales se realizan con dispersión de neutrones de baja energía. Como ya mencionamos, mostraremos algunos espectros de cristales moleculares, metálicos y semiconductores. Por supuesto, reproduciremos las figuras obtenidas para el silicio cristalino. En la segunda parte mostraremos el método propuesto⁽¹⁰⁶⁾ para ajustar los parámetros del cristal limpio a los experimentos de neutrones para después hacer una reseña histórica para la red de diamante mencionada en la parte C de la introducción, así como, los diferentes modelos de imperfección en los que se han calculado las fórmulas para las frecuencias de los fonones localizados y su aplicación a los experimentos para finalmente presentar el cálculo de las frecuencias de los modos (fonones) localizados para el caso de la molécula de hidrógeno en silicio cristalino, comparando los resultados con los experimentos y las otras teorías.

2.1 RED EN TRES DIMENSIONES

Empezaremos ahora con un resumen acerca de los modos vibracionales en redes reales. Después de haber hecho el primer modelo molecular, se tratará de hacer ahora otro modelo, pero antes se hará una pequeña introducción* en la que trataré de explicar un poco el fenómeno físico que se está estudiando. Se sabe que el movimiento de vibración se da en tres dimensiones dada la simetría en la que se compone, por lo que si uno fuera estricto se tendría que dar un estudio de los tres movimientos que se presentan, pero dadas las teorías que se van a presentar a continuación, se hace solo el movimiento en una sola dimensión, esto, se va a demostrar a continuación. Se hace esta demostración ya que el estudio que se sigue es más complicado al que se hizo en el primer capítulo.

*Resumen basado en la ref. [104]

2.1.1 Modos de vibración en una red general (a)

Usando las propiedades de simetría discutidas en la primera parte de la introducción y analogías del tratamiento detallado de los modelos de redes lineales en la segunda parte de la introducción, es ahora posible ver la forma esencial del espectro de los modos en una red tridimensional general. Supóngase que se tiene un cristal con p átomos en cada celda y N celdas. Habrá $3pN$ grados de libertad y también $3pN$ modos. Estos modos se describirán por vectores de onda \bar{q} los cuales están uniformemente distribuidos sobre la zona de Brillouin. Hay $3pN$ de tales valores permitidos de \bar{q} juntos. Así las frecuencias $\omega(\bar{q})$ formarán funciones casi continuas sobre la zona, y para acomodar todos los modos debe haber $3p$ ramas del espectro. De esas ramas, tres serán acústicas tales que:

$$\omega(\bar{q}) \rightarrow s\bar{q} \text{ cuando } \bar{q} \rightarrow 0 \quad (169)$$

En estos modos acústicos, los átomos se moverán más o menos juntos como ellos lo hicieron en la red lineal.

Hay tres ramas ahora porque hay tres direcciones independientes de movimiento para cada partícula. Para \bar{q} en una dirección de alta simetría, hay una rama que corresponde a modos longitudinales en los cuales los átomos se mueven paralelos a \bar{q} y dos ramas que corresponden a modos transversales en los cuales ellos se mueven en forma perpendicular a \bar{q} . Sin embargo, cuando la dirección de \bar{q} no está simplemente relacionada a los planos del cristal, ésta distinción sencilla no existe. En este trabajo vamos a considerar modos para \bar{q} en una dirección de alta simetría. La dirección será la dirección $\langle 111 \rangle$ del silicio cristalino. Las ondas acústicas de longitud de onda grande están simplemente relacionadas a las constantes elásticas del cristal, dado que ellas producen tensión uniforme sobre volúmenes grandes. Por ejemplo, en un cristal cúbico con \bar{q} a lo largo de un eje del cubo se ve como en la figura 2.1 que la onda longitudinal es compresional, dando origen a regiones alternadas densas y enrarecidas de átomos. Ninguna tensión lateral tiene lugar y el movimiento se gobierna por el módulo axial para esta dirección. Este normalmente se llama C_{11} y está dado por (carga longitudinal por unidad de área de la de sección transversal) / (aumento en la longitud por unidad de longitud). En una escala microscópica, éste se relaciona a la componente x de la fuerza del desplazamiento en la dirección x u_x por

$$X_x = C_{11} \frac{\partial u_x}{\partial x}$$

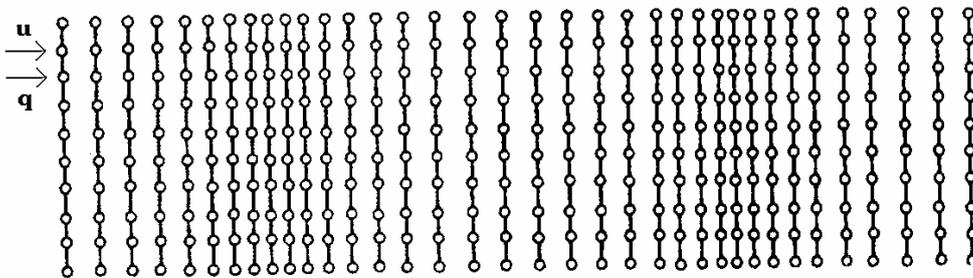


Figura 2.1 Compresión (longitudinal) de la onda acústica en un cristal cúbico. El desplazamiento de los átomos es paralelo a \bar{q} y da las regiones alternadas al cristal comprimido y extendido. Figura 3.6 de la ref. [104].

La fuerza total en un elemento pequeño de ancho δx es

$$X_x(x + \delta x) - X_x(x) = \delta x \frac{\partial X_x}{\partial x} \quad (170)$$

dando una ecuación de movimiento

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \quad (171)$$

dónde ρ es la densidad. La velocidad de estas ondas longitudinales es entonces

$$s_1 = (C_{11} / \rho)^{1/2} \quad (172)$$

Las ondas transversales por otro lado dan lugar a una tensión de corte (vea figura 2.2). Esto está gobernado por el módulo de rigidez apropiado C_{44} dado por la fuerza tangencial por unidad de área dividido por la deformación angular. La fuerza en la dirección y se relaciona al desplazamiento u_y en la dirección x y está dada por:

$$Y_x = C_{44} \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (172)$$

La fuerza total en un pedazo pequeño es

$$Y_x(x + \delta x) - Y_x(x)$$

y de nuevo la ecuación de movimiento toma la forma

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} \quad (173)$$

La velocidad de la onda es

$$s_t = (C_{44} / \rho)^{1/2}$$

Las velocidades de las ondas en las direcciones generales están relacionadas a las constantes de rigidez de una manera mucho más complicada.

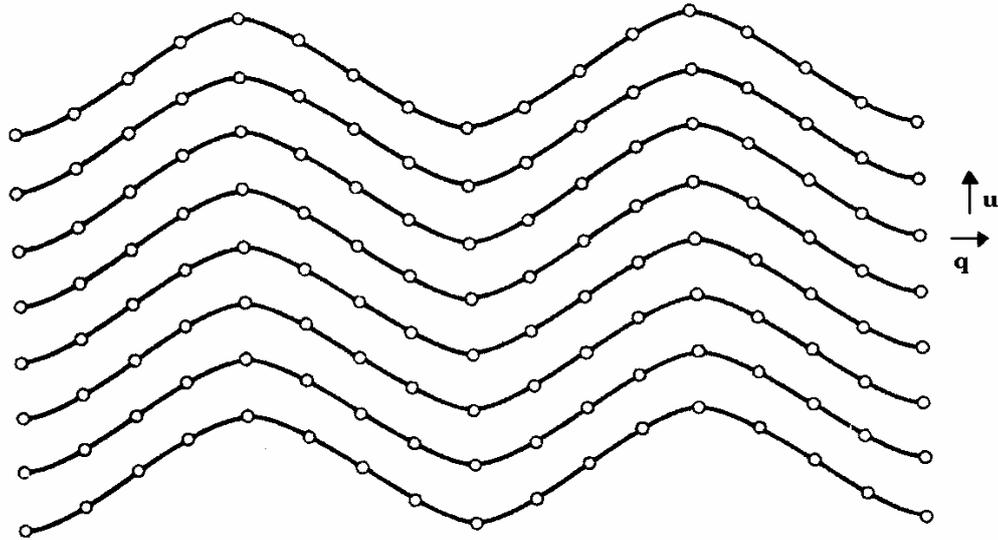


Figura 2.2 Onda acústica (transversal) de corte en un cristal cúbico. Los desplazamientos atómicos son perpendiculares a \bar{q} . Tomada de la ref. [104] en la pág. 61.

Las otras $3(p - 1)$ ramas, son las ramas ópticas en $\omega(\bar{q}) \rightarrow \text{constante}$ con $\bar{q} \rightarrow 0$ aunque no todas ellas producirán momentos dipolares, los cuales interactúan fuertemente con un campo eléctrico. Los tipos rotacionales y otros tipos de simetría en la celda unitaria afectarán los detalles del espectro. Por ejemplo, en un cristal cúbico algunos modos ópticos en $\bar{q} = 0$ estarán triplemente degenerados, debido a la equivalencia de movimiento a lo largo de los tres ejes del cristal. Todos los modos ópticos en $\bar{q} = 0$ son caracterizados por diferente movimiento relativo de los átomos en la celda.

Si el cristal tiene constituyentes moleculares bien definidos, se esperan ramas que corresponden al movimiento interno de la molécula. Tales ramas tenderán a ser planas en el espacio \bar{q} , particularmente cuando ellas están a frecuencias altas, dado que ellas no se propagarán fácilmente de una molécula a la próxima. La discusión anterior está referida a cristales limpios.

En principio el espectro de modos de los sólidos, puede ahora ser determinado totalmente en forma experimental, por dispersión de neutrones inelásticos⁽¹⁰⁵⁾. En la práctica esto se ha hecho para muchos materiales simples y se ha complementado con la información de radiación electromagnética: rayos X y propiedades ópticas. En la figura 2.3 se reproducen algunos de estos resultados para el caso del gas raro neón.

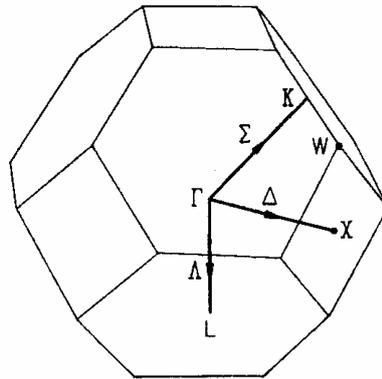
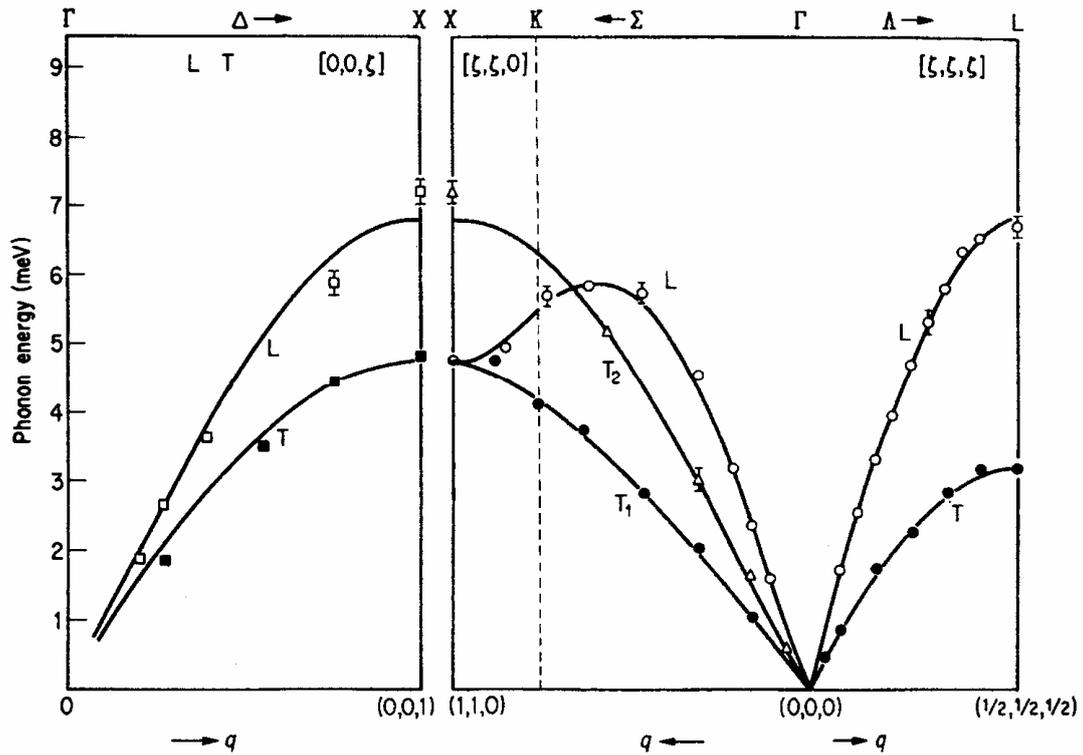


Figura 2.3 Espectro de vibración medido $h\omega(\bar{q})$ para varias direcciones en la zona del f.c.c. Ne a 47 K (J.A. Leake et al., Phys. Rev. **181**, 125 (1969)). Las líneas de \bar{q} mostradas, están en una zona de Brillouin, con la notación convencional \bar{q} se da en las unidades de $2\pi/a$. Figura 3.8 de la ref. [104].

Nótese la semejanza cualitativa tan grande de la rama transversal T en la dirección $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$ en la gráfica hacia el punto L con la Fig.A.3 de esta tesis. La rama longitudinal L no va a ser considerada por nosotros. Debemos recordar acá que el cristal de Ne es monoatómico y es un cristal sin imperfecciones.

En realidad para desplegar toda la información sobre $h\omega(\bar{q})$ se necesitaría una figura en cuatro dimensiones, ya que q varía en tres dimensiones. Los resultados se trazan por consiguiente habitualmente para \bar{q} , que varía a lo largo de las varias líneas en la zona de Brillouin. Para el caso de referencia, estas líneas y sus puntos del fin son representados por las letras. En las figuras 2.3 y 2.4 se muestran las zonas para cristales c.c. y b.c.c. con la notación convencional. Estas curvas son importantes por dos razones. Primero estas proporcionan la información completa sobre las propiedades vibracionales de una red en la aproximación armónica de todas las propiedades termodinámicas que pueden derivarse. Esta información se complementa por los datos en las amplitudes atómicas relativas de los modos que también pueden determinarse de la intensidad del neutrón esparcido, de donde pueden derivarse muchas otras propiedades. En segundo lugar los resultados pueden en un principio, analizarse para encontrar las constantes de fuerza detalladas entre los átomos, y para aprender sobre las fuerzas atómicas en los sólidos. Si se especifica la celda centrada en la posición \bar{R}_l por l se deben definir tres desplazamientos perpendiculares para cada uno de los átomos de p en esta celda por $u_\alpha(l)$ donde la $u_\alpha(l)$ tiene 3p valores. Para la energía potencial la generalización directa de lo que hicimos en la primera parte de la Introducción nos conduce a que se pueden construir expresiones de la siguiente forma:

$$\sum_{\alpha,\beta} \sum_{l,l'} \Lambda_{\alpha,\beta}(l,l') u_\alpha(l) u_\beta(l') \quad (174)$$

Las Λ s se llaman las constantes de fuerza. Debido a la simetría traslacional ellas dependen sólo de la posición relativa

$$\bar{R} = \bar{R}_l - \bar{R}_{l'}$$

y no de la posición real \bar{R}_l en el cristal. El rango y la forma de las Λ s, es de interés particular ya que determina el origen de las fuerzas interatómicas. Las frecuencias características $\omega_i^2(\bar{q})$ como en (5), (20) y (32) ahora depende de la transformada de Fourier

$$\Lambda_{\alpha\beta}(q) = \sum_R \Lambda_{\alpha\beta}(R) \exp(iq \cdot R) (u_n - v_n) \quad (175)$$

También debemos mencionar que estas generalizaciones producen muchas constantes de fuerza $\Lambda_{\alpha,\beta}$ que en estos modelos son parámetros que no son calculados de primeros principios y que dependen del potencial interatómico. De manera que se tienen que ajustar a medidas experimentales como las que estamos describiendo, que se hacen con neutrones de baja energía⁽¹⁰⁵⁾. Para nuestros modelos de red, solamente usamos dos constantes de fuerza para la red, ya que discutimos los fonones en una dirección de alta simetría que es la $\langle 111 \rangle$ con potencial armónico, lo que hace que nuestra discusión sea mucho más sencilla.

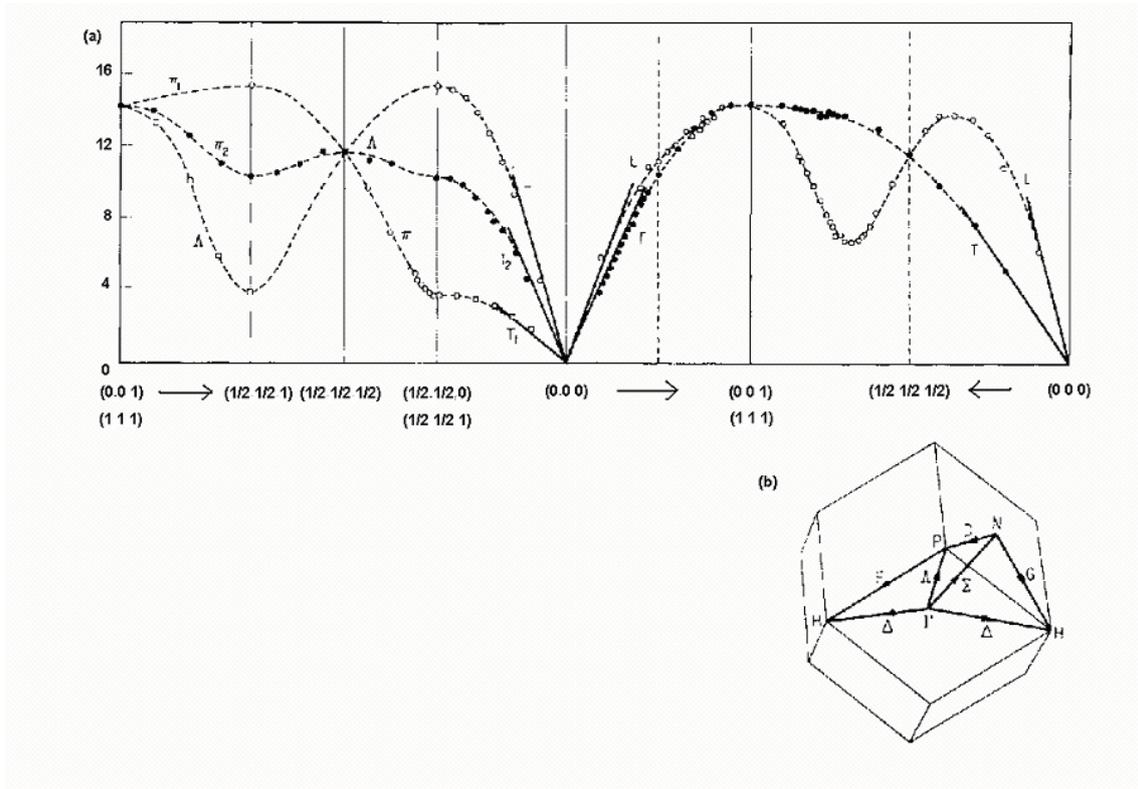


Fig. 2.4 (a) Espectro vibracional medido de b.c.c. Na a 90 °K. Modos longitudinales y transversales marcados hacia L y T. (b) Las líneas donde \bar{q} es medida, son mostradas en la zona de Brillouin. (A. D. B. Woods et. al. Phys. Rev. 128, 1112 (1962)) Fig.3.11 de la ref. [104].

2.1.2 Cristales de gases raros (A)

La Figura 2.3 muestra el espectro de frecuencia para el gas raro neón sólido con cara-centra cúbica. La red recíproca es cúbica-centrada en el cuerpo y la zona de Brillouin es un octaedro truncado, como se muestra en la figura debajo de las curvas de dispersión. Las curvas se muestran para tres direcciones de \bar{q} en la zona. En la dirección $\langle 100 \rangle$ (\bar{q} se designa con Δ) y la dirección $\langle 111 \rangle$ (llamada Λ), hay dos modos transversales generados (es decir dos modos de la misma frecuencia para cada \bar{q}), así que, sólo se ven dos curvas. Todas las curvas tienen una forma simple similar a la A.3, B.4 y C.2 de la introducción. Esto muestra que las Λ s aquí son de corto alcance, como es esperado en un cristal de Van der Waals en donde sólo los vecinos más cercanos son importantes. En las fuerzas también se encuentra, lo que se llama central, es decir $V(R)$, que depende sólo de la longitud de R . En este caso la parte armónica de la energía potencial es

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right) \left[\frac{R \cdot u}{R} \right]^2$$

y sólo el desplazamiento atómico a lo largo de la línea de centros de un par atómico tiene una fuerza restauradora debido a la interacción dentro de ese par. Las fuerzas entre segundos vecinos y fuerzas anisotrópicas son sólo, un por ciento de las fuerzas más grandes entre los vecinos más cercanos.

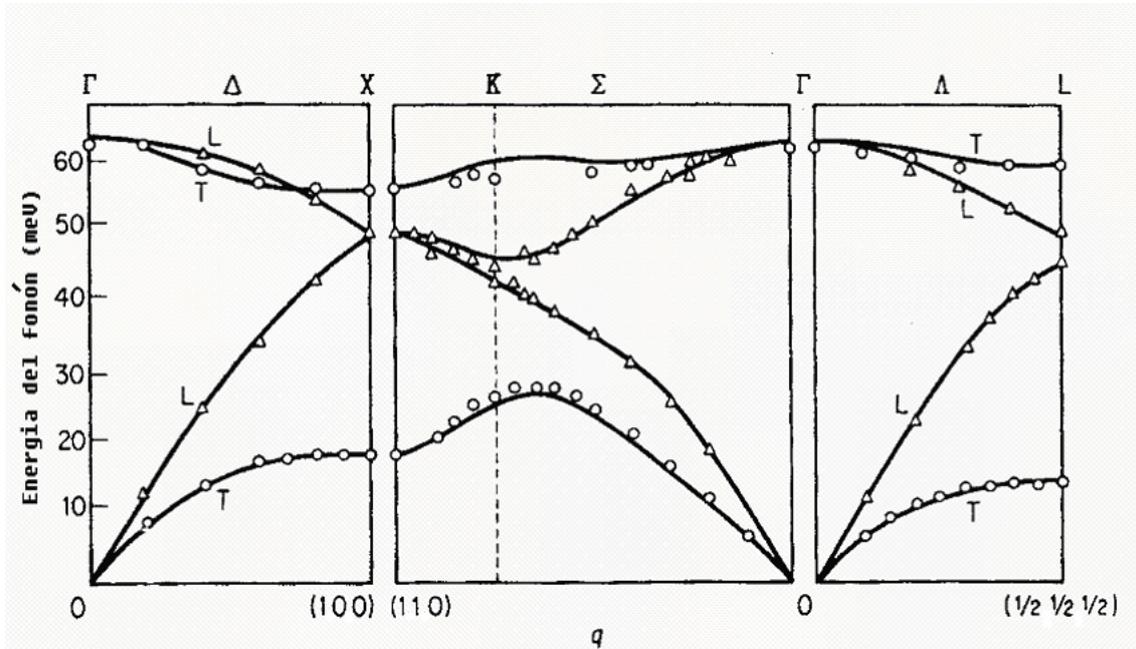


Fig. 2.5 Espectro vibracional medido $\hbar\omega(\bar{q})$ para Si. (G. Dolling Inelastic Scattering of Neutrons. Chalk River Conf. p. 41 I.A.E.A (1963)). La zona de Brillouin tiene la misma forma como la figura 2.3. \bar{q} , está en unidades de π/a . Fig.3.9 de la ref.[104].

2.1.3 Cristales covalentes (A)

La figura 2.5 muestra el espectro para el semiconductor silicio, otra vez para las tres direcciones de simetría de \bar{q} . Aquí hay dos átomos en cada celda (la estructura del diamante, figura C.1) y las curvas son recordativas para la red tipo diamante Fig. C.2. La red espacial es cúbica centrada en la cara. La simetría hace que las tres ramas ópticas se degeneren para $\bar{q} = 0$ y esto conduce a varias otras degeneraciones en posiciones simétricas en la zona. Las constantes de fuerza Λ han sido determinadas usando una computadora para introducir los datos. Como puede esperarse en un cristal covalente de este tipo hay una contribución grande de los vecinos más cercanos que son los covalentemente ligados. También la fuerza constante para el movimiento a lo largo del enlace (apretamiento) es diferente a esa perpendicular a él (torcimiento). Sin embargo, la forma real de las curvas (particularmente la llanura de las ramas transversales) indica la influencia de fuerzas del rango más largas. Éstas pueden describirse en términos del modelo de celdas (capas). Las curvas continuas representan los resultados de los cálculos con ese modelo de celdas (capas). Los puntos y los triángulos son las medidas experimentales.

2.2.1 CRITERIO DE AJUSTE

En esta parte vamos a presentar un criterio presentado⁽¹⁰³⁾ para obtener las constantes de fuerza para el modelo de red que usamos en el cálculo de las frecuencias de los modos localizados (fonones). Para esto primero vamos a regresar a las figuras 1.5a), 1.5b) y 1.7 de la segunda parte del capítulo 1. La figura 1.7 muestra la red de silicio cristalino con la impureza que es una molécula de hidrógeno alineada en una dirección preferencial de simetría que es la $\langle 111 \rangle$ y colocada en un sitio T(tetrahedral) de acuerdo

a los experimentos presentados en la motivación experimental. Recordemos ahora que estamos considerando todo el cristal y que la densidad de imperfecciones (moléculas de H_2) en silicio es aproximadamente como vimos antes 5×10^{14} moléculas/cm³. Lo cual quiere decir que las demás celdas unitarias que reproducen la red, serán limpias. Esto permitirá considerar como una red la que describimos en la parte C1 de la introducción. Los parámetros K y k que representan las constantes de fuerza en esta red de diamante, ahora las podemos obtener de las curvas experimentales para el silicio cristalino Fig.2.5.

2.3.1 RED DE DIAMANTE

Al principio de este capítulo nos referimos al hecho que la red diamante también puede explicar los fenómenos físicos asociados a la modificación de los modos (fonones) del bulto de un cristal cuando éste está dopado, de manera que ahora vamos a resumir de forma muy breve* también en donde se han realizado cálculos de las frecuencias de los modos localizados en esta red con imperfecciones y esos resultados se han aplicado para comparar con los obtenidos en los experimentos llevados a cabo con infrarrojo y Raman. “El estudio de esta red de diamante fue realizado en la Facultad de Ciencias⁽⁵⁵⁾ siguiendo el método de diferencia finita⁽⁴⁹⁾. En este trabajo se obtienen las soluciones generales para los modos del cristal perfecto usando la técnica de operadores y se estudian con todo detalle el espectro de frecuencias de los modos (fonones) no localizados, la densidad de modos y se presentan además gráficas de las formas de los modos no localizados.

El primer modelo de imperfección en esta red fue aquel que sustituye solamente la masa de un átomo de la red. Este problema fue resuelto⁽¹⁰⁶⁾ como un problema de valores propios siguiendo el método de diferencia finita^(49,55). Se obtuvo en este caso la fórmula para la frecuencia de los modos localizados, sus formas y las condiciones para su existencia en función de la masa de la imperfección. Y en una serie de trabajos desde 1983** hasta la fecha el mismo autor ha aplicado este modelo de imperfección para estudiar el corrimiento isotópico en las frecuencias de los modos (fonones) localizados en cristales de silicio, germanio y diamante con átomos sustitucionales de H, B, C y N en Si; B y Si en Ge y N en C. Para el primer caso las frecuencias de los isótopos de H estuvieron 2% por debajo de los resultados experimentales, los del N, 4% por abajo y para los del B y C, ambos por arriba del 11%. En el segundo caso del germanio, los isótopos del B resultaron ser mayores por menos del 6% y los del Si mayores por menos del 1.5%. En el caso del diamante con isótopos de N se comprobó que efectivamente no hay fonones locales. Un resultado acorde con las medidas experimentales. Por supuesto, los valores mismos de las frecuencias se alejan todavía un poco del experimento en los casos tratados, esto se debe a no haber incorporado en el modelo de imperfección las fuerzas diferentes del átomo impureza con sus vecinos cercanos, sin embargo, con este modelo de red de diamante, los resultados obtenidos mejoran mucho con respecto a los obtenidos con la red de Born y que fueron descritos al principio de este capítulo para los mismos materiales. No debemos olvidar que los cálculos obtenidos con la red de Born mejoran mucho con respecto a los obtenidos con la Teorías publicadas hasta ahora, de tal manera que entonces aún con este modelo de imperfección primitivo, la red de diamante da resultados más acordes con los experimentales. Esto último tiene que ver con el hecho de que esta red que estamos describiendo reproduce muy bien los rangos de frecuencia de los fonones de los cristales perfectos en la dirección $\langle 111 \rangle$. Y en este nuevo modelo de dos parámetros K y k , estos fueron obtenidos según el criterio descrito en la sección 2.2.1.

Un nuevo modelo de imperfección que cambia las fuerzas del átomo impureza con sus vecinos cercanos en la dirección del eje cristalográfico cristalino que es la dirección de movimiento de los fonones y que le asigna el mismo valor a la constante de fuerza que fue incorporado⁽¹⁰⁷⁾ para estudiar el caso de H en Si cristalino⁽¹⁰⁸⁾. Este nuevo modelo de imperfección en esta red de diamante, también fue resuelto como un problema de valores propios con el método de diferencia finita^(49,55). Las constantes de fuerza del cristal fueron obtenidas como ha sido descrito hasta ahora. Los resultados en este caso fueron

*Este resumen se tomó de L.Andrade. Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 2000.

**Para obtener información precisa sobre los trabajos ver la referencia del renglón anterior.

sorprendentemente buenos, ya que la frecuencia para el fonón producido por el D estuvo solamente 0.6% por abajo del resultado experimental***. Este resultado es muy cercano al experimento a pesar de que el modelo de imperfección en este caso no es muy realista****. Una vez más se infiere de lo anterior que la red de diamante parece ser que es la más adecuada para describir los fonones localizados que la red de Born.

El verdadero modelo de imperfección substitutional en esta red de diamante fue introducido desde finales de 1984⁽¹⁰⁹⁾ y resuelto usando al método de diferencia finita^(49,55). En este trabajo se obtiene de manera analítica la ecuación de frecuencias para los modos localizados como problema de eigenvalores y las condiciones de existencia para los modos como función de la masa del átomo imperfección y las constantes de las fuerzas de este átomo con sus vecinos cercanos. Como este modelo de imperfección modifica las dos fuerzas del átomo con sus vecinos cercanos, introduce dos constantes de interacción como parámetros para el átomo impureza. Este modelo de imperfección fue aplicado al caso de la impureza substitutional de carbón en el cristal de silicio⁽¹¹⁰⁾ ya que en este sistema se tienen 3 medidas experimentales para los fonones producidos por C^{12} , C^{13} y C^{14} respectivamente, de forma tal que 2 de las medidas experimentales se usarán para calcular las dos constantes que introduce la imperfección. Los parámetros asociados al cristal perfecto se calcularon como ya fue descrito. En este trabajo se obtuvieron resultados que se aproximan mucho al experimento. El error correspondiente a la frecuencia del fonón calculado por la teoría está 2.24% por arriba de medido en el experimento. Los que mencionamos arriba para este caso con el modelo que sólo cambia la masa, estuvieron 11% arriba del experimento. De tal forma que pudimos comprobar que la red de diamante con su modelo de imperfección substitutional apropiado, da los mejores resultados obtenidos con teoría alguna. Sin embargo, había detalles muy sutiles en los cálculos que nos hicieron sospechar que algo en estos últimos trabajos no se estaba entendiendo completamente (problema matemático asociado a soluciones numéricas de ecuaciones no lineales). De ninguna forma estamos señalando que el método de diferencia finita no fuese aplicable en este caso particular. Al contrario de lo único que estábamos seguros, era que la aplicación de este método era totalmente correcta. El problema radicó en el criterio de ajuste para calcular K' y k' . Un asunto de una trascendencia fundamental en este tipo de problemas. Esto fue resuelto recientemente de manera definitiva con un nuevo criterio de ajuste para calcular K' y k' ⁽¹¹¹⁾. En este trabajo se estudia el caso de B en Si y se obtiene un resultado para la frecuencia del fonón que está 0.33% arriba del valor experimental. Comparado con el obtenido con el modelo de masa isotópica que fue 11% arriba del experimento se observa una mejoría extraordinaria. Casi un orden de magnitud. De tal forma que podemos señalar ahora que la red de diamante con los modelos de imperfección apropiados para las impurezas y los criterios adecuados para calcular los parámetros fenomenológicos de la teoría dan resultados que comparados con los obtenidos con las redes de Born ó con los obtenidos con otras teorías publicadas son mucho mejores no sólo en los valores numéricos sino en la consistencia de todos sus resultados". Al presentar los estudios hechos en la red diatómica de Born, nos referimos al caso del O intersticial en fosforo de galio y al cálculo numérico de las frecuencias de los modos localizados ya que la técnica de la función de Green no es aplicable para este tipo de imperfección colocada en un sitio de la red que no coincide con un átomo del cristal perfecto. "Desde el punto de vista matemático, el problema del átomo intersticial no había sido resuelto de una forma satisfactoria ya que es un problema difícil de resolver. Por estas razones el primer modelo de imperfección en la red de diamante para un átomo impureza intersticial solamente coloca al átomo impureza entre dos átomos impureza del cristal perfecto y deja las constantes de las fuerzas del átomo impureza con sus vecinos más cercanos igual a la constante de fuerza entre los vecinos como si el átomo impureza no estuviera ahí. Este problema fue resuelto en forma analítica⁽¹¹²⁾ usando el método de diferencia finita^(49,55) como un problema de valores propios. En este trabajo se obtienen las fórmulas para las frecuencias de los modos localizados y las condiciones para su existencia, las cuales se presentan en forma gráfica. Un gran resultado para la técnica de diferencia finita con respecto a las otras publicadas para el mismo propósito. Este modelo de imperfección fue aplicado para estudiar el efecto isotópico de H, D; O^{16} , O^{18} y C^{12} , C^{13} en silicio cristalino⁽¹¹³⁾ resultando las frecuencias de los fonones localizados 38% mayor, 35% menor y 9% menor a los resultados experimentales respectivamente. Resultados que son semejantes a los que describimos al principio del capítulo para las redes de Born. Y que se deben, como ya sabemos en la red de diamante ha haber dejado a la fuerza el átomo impureza con sus vecinos sin cambio. Desde el punto de vista matemático, que

***Los resultados experimentales para el H en Silicio cristalino con los que se compara este trabajo, aparecen en: G.R. Bai, H.W.Qi, L.M.Xie and T.S. Shi, Solid State Commun. 56,277(1985) Estos resultados también fueron usados en el trabajo descrito antes para la impureza (isotópica) H en Silicio cristalino. Nuevas medidas experimentales han modificado estos resultados. Esto será discutido más adelante.

****Esta aproximación para las fuerzas en el átomo impureza con sus vecinos, se hizo para evitar complicaciones matemáticas asociadas a la obtención de soluciones en ecuaciones no lineales.

mencionamos arriba, el resultado del problema intersticial es muy bueno pero para la aplicación a los experimentos ese modelo de imperfección debió mejorarse. El modelo para átomo intersticial que modifica tanto la masa del átomo impureza como las fuerzas que ese átomo tiene con sus vecinos cercanos, fue resuelto usando el método de diferencia finita^(49,55) como un problema de valores propios⁽¹¹⁴⁾. En ese trabajo se obtienen en forma analítica, las fórmulas para las frecuencias de los modos localizados. Otra vez la diferencia finita avanzando matemáticamente. Este modelo de imperfección fue usado para estudiar los efectos isotópicos de H, D; B¹⁰, B¹¹, C¹², C¹³ y O¹⁶, O¹⁸ en silicio cristalino⁽¹¹⁵⁾. Las constantes de fuerza de todos los potenciales atómicos fueron obtenidos de la misma forma como se ha venido describiendo en los modelos de imperfección anteriores en esta red de diamante. Los resultados obtenidos con este modelo de imperfección son: para la frecuencia del fonón localizado del átomo de deuterio en silicio cristalino, ésta queda 1.9% por debajo del valor experimental; en el caso del O¹⁸, la frecuencia del fonón localizado se calcula 0.53% arriba de la medición del infrarrojo; el fonón del carbono 13 se obtiene y está 0.25% arriba de la medición experimental y finalmente el fonón del B¹¹ está 0.36% abajo del obtenido en el experimento.

Como puede observarse estos resultados obtenidos están todos por abajo del ½ % de error con respecto a los obtenidos en las medidas experimentales excepto el caso de la impureza de H que tiene un error de aproximadamente 2% (un valor 8 veces mayor que los otros). Esto se mejoró cuando los resultados experimentales fueron corregidos en este caso como veremos más adelante. No obstante, podemos calificar a la aplicabilidad de esta teoría como sorprendentemente apropiada para calcular las frecuencias de los fonones localizados en semiconductores del grupo IV con esta red de diamante. Un nuevo cálculo con resultados experimentales más actuales para el caso del H en Si cristalino mejora un poco los valores de las frecuencias de los fonones localizados, el error disminuye al 1.6%⁽¹¹⁶⁾. De lo presentado en éste Capítulo 2 hasta ahora podemos concluir de forma general que la red diamante es muy apropiada para calcular las frecuencias de los fonones localizados en semiconductores del grupo IV de la tabla periódica de los elementos a la cual pertenece el silicio cristalino y que para el tratamiento matemático es imprescindible usar el método de diferencia finita^(49,55). Además recordar que los modelos de imperfección deben ser apropiados para describir el fenómeno físico correspondiente y que si es así, los valores de las frecuencias que se obtendrán se acercarán correctamente a los valores experimentales. En lo que sigue de este capítulo vamos a aplicar este método de diferencia finita al motivo de esta tesis: obtener las frecuencias de los fonones localizados que se producen por moléculas de hidrógeno y sus isótopos en silicio cristalino. El primer modelo de masas que discutiremos enseguida y el modelo general del siguiente capítulo fueron presentados en congresos nacionales Ref. [118] y Ref. [119] respectivamente.

2.3.2. PROBLEMA DE VALORES PROPIOS

En la figura 1.7 se presentó una celda unitaria del silicio cristalino con una molécula de hidrógeno en una posición intersticial con los átomos vibrando en la dirección <111>. De ahí tomamos el modelo molecular que presentamos como la figura 1.8. Ahora presentamos el modelo de red de diamante con la molécula de hidrógeno (deuterio; deuterio-hidrógeno) como una imperfección intersticial en una posición tetrahedral vibrando a lo largo de la dirección cristalina <111>. Esta figura corresponde al modelo más general, el cual será analizado con todo detalle en el siguiente capítulo, sin embargo, como vamos a resolver el problema como han sido resueltos todos los mencionados en la sección 2.3.1 de este capítulo, como problema de valores propios, preferimos obtener la solución para el modelo de imperfección más general ahora y en lo que resta de este capítulo analizar el modelo de masas y dejar la discusión del modelo de imperfección más general para el siguiente capítulo. Esta forma de trabajo también fue realizada así y la razón de esto fue mencionada en la introducción. Ahora observamos la Figura C.2 y en ella colocamos a la molécula de hidrógeno {deuterio, hidrógeno-deuterio) de manera que la red con la imperfección está descrita por la Figura 2.8

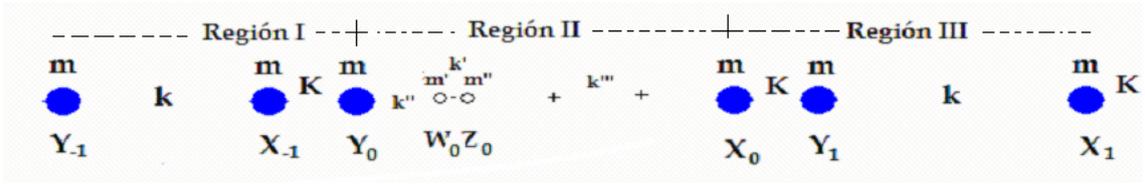


Fig. 2.8 Modelo de red de diamante conteniendo a la molécula imperfecta en una posición tetrahedral como impureza intersticial. Figura tomada de la primera referencia [118].

Los parámetros correspondientes son: m que denota la masa de los átomos de la red limpia y m' y m'' a los átomos de la molécula. Como antes K y k son las constantes de fuerza de la red perfecta k' la constante de fuerza de los átomos en la molécula, k'' la constante de fuerza de uno de los átomos de la molécula con otro átomo de Silicio y k''' la constante de fuerza del otro átomo de la molécula con otro átomo de Silicio en la dirección cristalina $\langle 111 \rangle$. Las Y_n , X_n , ω_o y Z_o denotan las máximas amplitudes de las vibraciones atómicas alrededor de sus posiciones de equilibrio*.

Para resolver el problema necesitamos por un lado las ecuaciones de movimiento de los átomos imperfecta y sus vecinos cercanos que las escribimos como:

$$x_{-1} + (x - \rho_2 - 1)y_0 + \rho_2 w_0 = 0 \quad (176)$$

$$\rho_2 y_0 + (\varepsilon_1 x - \rho_2 - \rho_1)w_0 + \rho_1 z_0 = 0 \quad (177)$$

$$\rho_1 w_0 + (\varepsilon_2 x - \rho_1 - \rho_3)z_0 + \rho_3 x_0 = 0 \quad (178)$$

$$\rho_3 z_0 + (x - \rho_3 - 1)x_0 + y_1 = 0 \quad (179)$$

en donde hemos definido $x = \frac{m\omega^2}{K}$, $\varepsilon_1 = \frac{m'}{m}$, $\varepsilon_2 = \frac{m''}{m}$, $\rho = \frac{k}{K}$, $\rho_1 = \frac{k'}{K}$, $\rho_2 = \frac{k''}{K}$ y $\rho_3 = \frac{k'''}{K}$

Y por el otro, las soluciones generales para las ecuaciones de movimiento de todos los átomos de la red limpia que fueron obtenidas de manera analítica usando la técnica de operadores^(49,55). Con estas soluciones generales construimos las soluciones que vamos a probar satisfagan un problema de eigenvalores de manera que cumplirán las condiciones de localización^(49,55). También el método de diferencia finita proporciona el camino para obtener la solución del problema de eigenvalores, si este usa el método por pasos, desarrollado en la ref.[49]. Entonces la solución que proponemos para este problema de valores propios será:

$$y_n = C_2 E_{1,2}^{-n} \quad n \leq 0 \quad (180)$$

$$x_n = \left(\frac{1 + \rho E_{1,2}}{1 + \rho - \chi} \right) C_2 E_{1,2}^{-(n+1)} \quad n \leq -1 \quad (181)$$

$$\omega_o = W_o \quad (182)$$

$$z_o = Z_o \quad (183)$$

$$y_n = C_1 E_{1,2}^n \quad n \geq 1 \quad (184)$$

$$x_n = \left(\frac{E_{1,2} + \rho}{1 + \rho - \chi} \right) C_1 E_{1,2}^n \quad n \geq 0 \quad (185)$$

*Notación tomada de las referencias [55] y [118]

En la solución del problema de eigenvalores ecuaciones de la (180) a la (185), W_o , Z_o , C_1 y C_2 son constantes arbitrarias y $E_{1,2}$ se definió en [50] como:

$$E_{1,2} = \frac{\Omega_1 \pm (\Omega_1^2 - 4)^{1/2}}{2} \quad (186)$$

en donde:

$$\Omega_1 = \frac{\chi^2 - 2\chi(\rho+1)2\rho}{\rho} \quad (187)$$

Sustituyendo (180), (181), (182), (183), (184), y (185) en las ecuaciones (176), (177), (178) y (179), obtenemos un sistema homogéneo para las constantes W_o , Z_o , C_1 y C_2 , que es el siguiente:

$$[(1 + \rho E_1) + (x - \rho_2 - 1)(1 + \rho - x)]C_2 + (1 + \rho - x)\rho_2 W_0 = 0 \quad (188)$$

$$\rho_2 C_2 + (\varepsilon_1 x - \rho_2 - \rho_1)W_0 + \rho_1 Z_0 = 0 \quad (189)$$

$$\rho_1(1 + \rho - x)W_0 + (\varepsilon_2 x - \rho_1 - \rho_3)(1 + \rho - x)Z_0 + (E_1 + \rho)\rho_3 C_1 = 0 \quad (190)$$

$$\rho_3(1 + \rho - x)Z_0 + [(x - \rho_3 - 1)(E_1 + \rho) + (1 + \rho - x)E_1]C_1 = 0 \quad (191)$$

En las ecuaciones anteriores simplificamos la notación denotando a $E_{1,2}$ de (186) como E_1 . Buscamos soluciones del sistema de ecuaciones (188), (189), (190) y (191) diferentes de la trivial, por lo tanto, el determinante del sistema tiene que ser cero.

$$\begin{vmatrix} 1 + \rho E_1 + (x - \rho_2 - 1)(1 + \rho - x) & \rho_2(1 + \rho - x) & 0 & 0 \\ \rho_2 & \varepsilon_1 x - \rho_2 - \rho_1 & \rho_1 & 0 \\ 0 & \rho_1(1 + \rho - x) & (\varepsilon_2 x - \rho_1 - \rho_3)(1 + \rho - x) & \rho_3(E_1 + \rho) \\ 0 & 0 & \rho_3(1 + \rho - x) & (\rho - \rho_3)E_1 + \rho(x - \rho_3 - 1) \end{vmatrix} = 0 \quad (192)$$

Al resolver el determinante (192) obtenemos un polinomio de segundo grado en E_1 que presentamos en el Apéndice (ecuación B). Para obtener la fórmula de la frecuencia de los modos localizados solamente tenemos que sustituir la E_1 dada por la ecuación (186), a la que incorporamos el valor de Ω_1 dado por la ecuación (187), en el polinomio obtenido para E_1 del determinante (192). Así obtenemos en forma analítica la fórmula para las frecuencias de los modos localizados en esta red de diamante con una molécula de hidrógeno (deuterio, hidrógeno-deuterio) como impureza intersticial. La ecuación para la frecuencia la presentamos también en el Apéndice (ecuación A) como un polinomio de séptimo grado en la variable x . Recordemos que $x = \frac{m\omega^2}{K}$ y también que obtener la E_1 significa obtener la solución del problema de eigenvalores, ecuaciones (180), (181), (182), (183), (184) y (185). Por supuesto también se deben obtener los valores de las constantes W_o , Z_o , C_1 y C_2 de las ecuaciones (188), (189), (190) y (191) para tener la solución completa*.

*Esta solución del problema como uno de los valores propios fue presentada en el primer trabajo de la referencia [118]

2.3.3 MODELO DE MASAS

El modelo de masas siguiente fué presentado en el Congreso de la Sociedad Mexicana de Física Ref. [118]. En este modelo de masas solo incorporamos a la molécula de hidrógeno en la posición tetrahedral y no modificamos las constantes de las fuerzas de los átomos de la molécula con los átomos del silicio vecinos más cercanos en la dirección $\langle 111 \rangle$.

Pero la constante de fuerza de los átomos de la molécula la hacemos igual a las constantes de las fuerzas entre los átomos del cristal perfecto del Silicio, por lo tanto en este modelo se considera a $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = \rho_3 = \rho$. Esto es, se va a considerar un modelo más simple. Este modelo lo presentamos en la Figura 2.9

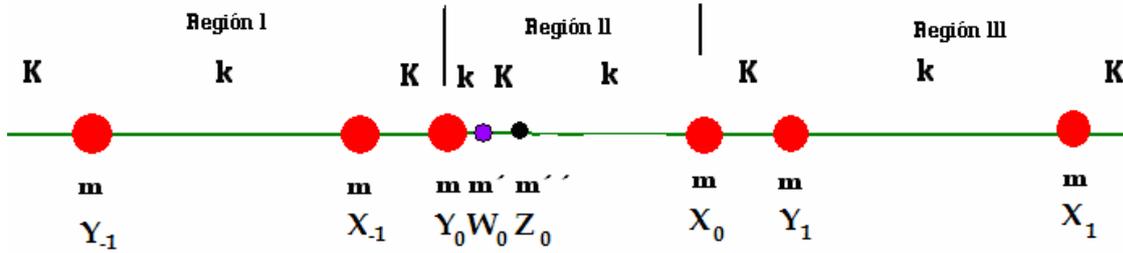


Figura 2.9. Red infinita de Silicio cristalino en la dirección $\langle 111 \rangle$ para dos imperfecciones isotópicas diferentes con masa m' y m'' intersticiales.

En este caso se define también el parámetro $\varepsilon = \frac{m'}{m}$. Este se refiere al cociente de las masas y como éstas son iguales, como en las sustituciones isotópicas H-H ó D-D, entonces con la aproximaciones anteriores la ecuación de eigenvalores para las frecuencias del apéndice A se reduce a :

$$\begin{aligned}
 & (\rho^4 \varepsilon^2 - 2\rho^4 \varepsilon^3 + \rho^4 \varepsilon^4)x^5 + (2\rho^4 \varepsilon^2 + 2\rho^4 \varepsilon^3 - 2\rho^4 \varepsilon^4 - 2\rho^5 \varepsilon - 2\rho^4 \varepsilon + 2\rho^5 \varepsilon^2 + 2\rho^5 \varepsilon^3 - 2\rho^5 \varepsilon^4)x^4 + \\
 & (\rho^6 - 10\rho^4 \varepsilon^2 + 4\rho^4 \varepsilon^3 + \rho^4 \varepsilon^4 + 4\rho^5 \varepsilon + 4\rho^4 \varepsilon - 12\rho^5 \varepsilon^2 - 2\rho^6 \varepsilon^2 + 2\rho^5 + 4\rho^5 \varepsilon^3 + 2\rho^5 \varepsilon^4 + \rho^6 \varepsilon^4)x^3 + \\
 & (-4\rho^6 + 4\rho^4 \varepsilon^2 - 4\rho^4 \varepsilon^3 + 8\rho^5 \varepsilon + 4\rho^4 \varepsilon + 8\rho^5 \varepsilon^2 + 4\rho^6 \varepsilon^2 - 4\rho^5 - 8\rho^5 \varepsilon^3 + 4\rho^6 \varepsilon - 4\rho^6 \varepsilon^3)x^2 + \\
 & (4\rho^4 \varepsilon^2 - 16\rho^5 \varepsilon - 8\rho^4 \varepsilon + 8\rho^5 \varepsilon^2 + 4\rho^6 \varepsilon^2 - 4\rho^5 - 8\rho^6 \varepsilon)x + 8\rho^5 + 8\rho^6
 \end{aligned}$$

(193)

La ecuación de frecuencias en este caso es un polinomio de quinto grado en x. Las demás letras denotan los parámetros del sistema, es decir, de la red y de la impureza. El método anterior es solo para el caso en que la masa de las imperfecciones son iguales, falta el caso en donde las masas son diferentes ver figura 2.9, para este caso seguimos usando:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= m'/m \\
 \varepsilon_2 &= m''/m
 \end{aligned}$$

Entonces la ecuación para las frecuencias se escribirá como:

$$\begin{aligned}
& (-\rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 - \rho^4 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 + \rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 + \rho^4 \varepsilon_2 \varepsilon_1) x^5 + (\rho^4 \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1^2 \rho^4 + \rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 \\
& + \rho^4 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 - 2 \rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 - \rho^5 \varepsilon_2 - \rho^4 \varepsilon_2 - \rho^5 \varepsilon_1 - \rho^4 \varepsilon_1 + \rho^5 \varepsilon_1^2 + \rho^5 \varepsilon_2^2 \\
& + \rho^5 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 + \rho^5 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 - 2 \rho^5 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2) x^4 + (\rho^6 - 2 \rho^4 \varepsilon_2^2 - 2 \varepsilon_1^2 \rho^4 + 2 \rho^5 \\
& + 2 \rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 + 2 \rho^4 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 + \rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 - 6 \rho^4 \varepsilon_2 \varepsilon_1 + 2 \rho^5 \varepsilon_2 + 2 \rho^4 \varepsilon_2 + 2 \rho^5 \varepsilon_1 \\
& + 2 \rho^4 \varepsilon_1 - 4 \rho^5 \varepsilon_1^2 - 4 \rho^5 \varepsilon_2^2 - \rho^6 \varepsilon_2^2 - \rho^6 \varepsilon_1^2 + 2 \rho^5 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 + 2 \rho^5 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 \\
& + 2 \rho^5 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 - 4 \rho^5 \varepsilon_2 \varepsilon_1 + \rho^6 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2) x^3 + (-4 \rho^6 - 4 \rho^5 - 2 \rho^4 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 \\
& - 2 \rho^4 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 + 4 \rho^4 \varepsilon_2 \varepsilon_1 + 4 \rho^5 \varepsilon_2 + 2 \rho^4 \varepsilon_2 + 4 \rho^5 \varepsilon_1 + 2 \rho^4 \varepsilon_1 + 2 \rho^5 \varepsilon_1^2 \\
& + 2 \rho^5 \varepsilon_2^2 + 2 \rho^6 \varepsilon_2^2 + 2 \rho^6 \varepsilon_1^2 - 4 \rho^5 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 - 4 \rho^5 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 + 4 \rho^5 \varepsilon_2 \varepsilon_1 + 2 \rho^6 \varepsilon_1 \\
& - 2 \rho^6 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 - 2 \rho^6 \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 + 2 \rho^6 \varepsilon_2) x^2 + (\rho^4 \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1^2 \rho^4 - 4 \rho^5 + 2 \rho^4 \varepsilon_2 \varepsilon_1 \\
& - 8 \rho^5 \varepsilon_2 - 4 \rho^4 \varepsilon_2 - 8 \rho^5 \varepsilon_1 - 4 \rho^4 \varepsilon_1 + 2 \rho^5 \varepsilon_1^2 + 2 \rho^5 \varepsilon_2^2 + \rho^6 \varepsilon_2^2 + \rho^6 \varepsilon_1^2 \\
& + 4 \rho^5 \varepsilon_2 \varepsilon_1 - 4 \rho^6 \varepsilon_1 - 4 \rho^6 \varepsilon_2 + 2 \rho^6 \varepsilon_2 \varepsilon_1) x + 8 \rho^5 + 8 \rho^6 = 0
\end{aligned}$$

También en este caso la ecuación de frecuencias es un polinomio de quinto grado. Para calcular las frecuencias de los modos localizados usaremos el criterio de ajuste descrito en 2.21 para obtener el valor de K y k , por lo tanto de ρ . Entonces para obtener la frecuencia en el caso H-H, calculamos primero el valor de $\varepsilon = 0.03602323$ y sustituimos este valor junto con el de $\rho = 0.05$ en la ecuación (193) y obtenemos un polinomio de quinto grado en x que es el siguiente:

$$\begin{aligned}
& .7536651890 \cdot 10^{-8} x^5 - .4551814901 \cdot 10^{-6} x^4 + .1501462087 \cdot 10^{-5} x^3 - \\
& .2851310546 \cdot 10^{-6} x^2 - .3200013439 \cdot 10^{-5} x + .2625000 \cdot 10^{-5} = 0
\end{aligned}$$

De esta ecuación tenemos que despejar la x dándonos las siguientes raíces

$$-1.452156638, 1.363765610, 1.463544469, 2.111596996, 56.90896596$$

Para obtener el valor de la frecuencia usamos la relación entre x y ω anterior que es $x = \frac{m\omega^2}{K}$. Entonces ω se puede describir en términos de la frecuencia del máximo modo transversal óptico del cristal perfecto*.

$$\omega^2 = \frac{\omega_{to}^2}{2.1} x \quad (195)$$

El valor experimental de esta frecuencia es 520 cm^{-1} . Con lo anterior las frecuencias que obtenemos son en cm^{-1} .

$$432.4146791 \text{ I}, 419.0478016, 434.1068649, 521.4338431, 2706.973745$$

Estos números son las frecuencias que estamos buscando pero observamos que la primera es compleja, lo que quiere decir que esta no es solución de nuestro problema. Las dos siguientes son frecuencias por debajo de la rama óptica que no son fácilmente medibles en los experimentos. La de 521.43 cm^{-1} está muy cercana a la máxima frecuencia transversal óptica del silicio y tampoco es fácilmente medible. Al menos no conocemos ningún reporte hasta la fecha. La última es la que nos interesa del fonón localizado.

*Ver L. Andrade. Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1984.

Para el caso DD se va hacer exactamente el mismo procedimiento solo que el valor de la masa cambia de la siguiente manera $\varepsilon = 0.071991432$ por supuesto es el cociente de la masa de deuterio y la masa del silicio llegando a la siguiente ecuación

$$.1449980077 \cdot 10^{-7}x^5 - .6645683125 \cdot 10^{-6}x^4 + .1872340223 \cdot 10^{-5}x^3 + .2445452296 \cdot 10^{-6}x^2 - .4146760047 \cdot 10^{-5}x + .2625000 \cdot 10^{-5} = 0$$

Obteniendo las siguientes raíces

$$-1.500297851, .7080189463, 1.471453762, 2.114084407, 28.47687866$$

Quedando las siguientes frecuencias

$$439.5238437 \text{ I}, 301.9368612, 435.2782892, 521.7408698, 1914.872617$$

La discusión para los primeros cuatro valores de las frecuencias es como en el caso anterior de manera que la última es la del fonón localizado.

Para el caso de HD se usa la ecuación para dos masas diferentes (194) cuyos parámetros son los siguientes $\varepsilon_1 = 0.03602323$, $\varepsilon_2 = 0.071991432$ donde la primera es para hidrogeno y la otra para deuterio. Se obtiene la ecuación que sigue

$$.1449980077 \cdot 10^{-7}x^5 - .6645683124 \cdot 10^{-6}x^4 + .1872340224 \cdot 10^{-5}x^3 + .244545230 \cdot 10^{-6}x^2 - .4146760047 \cdot 10^{-5}x + .2625000 \cdot 10^{-5} = 0$$

Con las raíces siguientes

$$-1.476121474, .9289195597, 1.467404173, 2.101654036, 42.81107086$$

y las frecuencias siguientes

$$435.9681327 \text{ I}, 345.8459945, 434.6789118, 520.2047452, 2347.857541$$

Otra vez los primeros cuatro valores son como los anteriores y la última es la frecuencia del fonón localizado. En este último cálculo si tomamos el caso DH y solo se intercambian las masas, nos dan las mismas que para HD por lo que ya no lo ponemos

En la siguiente Tabla vamos a colocar los resultados obtenidos hasta ahora para este modelo de masas junto a una recopilación de los resultados experimentales. Esto lo enfatizamos otra vez, ya que como relatamos en la motivación experimental, estas medidas pertenecen a distintos experimentos hechos a diferentes temperaturas. No hay un solo experimento que reporte todas las frecuencias de los fonones localizados a la misma temperatura. Pero para propósitos de comparación vamos a usar esta Tabla.

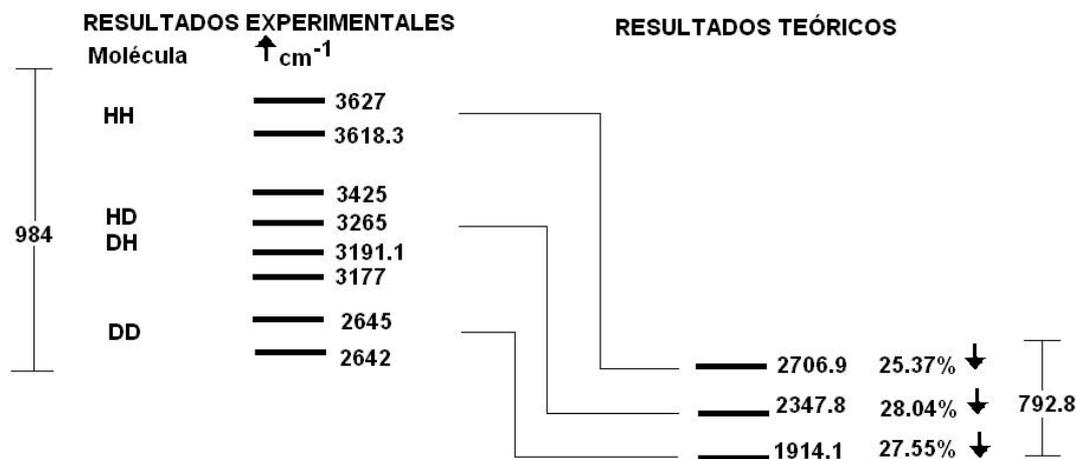


Tabla 1. Medidas experimentales para los fonones y resultados teóricos obtenidos con el modelo de masas en la red diamante.

2.3.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la Tabla 1 notamos que hay una enorme diferencia entre los resultados experimentales y los obtenidos con esta teoría para el modelo de masas. Una primera diferencia es que el número de fonones localizados medidos en los experimentos es de ocho, sin embargo, la teoría predice solamente tres. Pero debemos recordar que este cálculo fue realizado en 2001, para esa fecha, solamente habían sido medidas las frecuencias de tres fonones localizados, de manera que nuestro cálculo por lo que se refería al número de fonones cuyas frecuencias habían sido medidas, estaban bien. En cuanto a las frecuencias obtenidas en el cálculo teórico, éstas diferían por aproximadamente 28% de las experimentales. Un resultado que está en línea con los que habían sido obtenidos para otros modelos de imperfección en esta red de diamante cuando las impurezas no cambian las fuerzas en la región de la imperfección como fue descrito antes en este capítulo. Tomando esa diferencia es del orden de magnitud de la que se obtiene con los modelos moleculares isotópicos (20)% como se describe en la segunda parte del capítulo 1, al calcular la frecuencia de impurezas sustitucionales en semiconductores del grupo IV y semiconductores compuestos de los grupos III-IV con modelos moleculares. Por otro lado la diferencia en la frecuencia del fonón con mayor frecuencia y el fonón con menor frecuencia “corrimiento isotópico”[972], no difiere mucho de la experimental [1004] de manera que podemos concluir que el cálculo con este modelo de imperfección en la red diamante es adecuado dentro de las limitaciones impuestas por un modelo de imperfección que no cambia las fuerzas entre los átomos en la región de la red en la que se encuentra. Un comentario adicional que podemos hacer es que este cálculo compite con ventajas con las teorías que usan el estado del arte actual para este tipo de problemas y que fueron presentados al principio de la tesis en la motivación teórica.

Capítulo 3

3.1 MODELO DE IMPUREZA

En la motivación experimental de la tesis hicimos referencia a que durante la realización de ésta, aparecieron nuevos resultados experimentales refs.[11,12] ya que añadimos otro que no conocíamos ref.[13] e incorporamos otro que aparece en el experimento pero que sus autores no lo consideran como un fonón no localizado a la impureza molecular. Esto añade cinco fonones localizados más de los tres a los cuales hicimos referencia en los capítulos anteriores. Además, en este caso de impureza molecular general, observamos de la Fig. 2.8 que tenemos un problema con tres parámetros k' , k'' y k''' ; los cuales son las constantes de fuerza de los átomos de la molécula con sus vecinos en la dirección $\langle 111 \rangle$ y la interna de la molécula. Esto otro presentaba una seria dificultad para calcular estas tres constantes con los pocos datos experimentales con los que contábamos. Por lo tanto tuvimos que hacer una simplificación de este modelo general sobre bases físicas, la hipótesis fue la siguiente: Como la distancia de un átomo de hidrógeno en la molécula al átomo de silicio más cercano es muy parecida a la que hay entre dos átomos de silicio cuando están en su situación más alejada en el cristal limpio vamos a considerar que los valores de las constantes de fuerza respectivas son muy parecidas. Nosotros las hacemos iguales, es decir, $k''' \equiv k'$. Esto nos conduce a un problema de ajuste para determinar las constantes de fuerza de la impureza para volverlo más sencillo, tenemos que ajustar dos, a saber k' y k'' . Aún así, al hacer el resumen de una sola imperfección substitucional en esta red de diamante ya describimos como el problema para ajustar 2 constantes de fuerza es un problema muy complejo, asociado a la resolución de ecuaciones no lineales que fue resuelto hasta el 2004 Ref. [116], de tal manera que hicimos un primer ajuste para calcular las dos constantes con el criterio que usábamos para la impureza substitucional. Los resultados de estos cálculos fueron presentados en 2000 y 2003 Ref. [118]. Estos resultados fueron cercanos al experimento pero tienen detalles muy sutiles que hacen sospechar que no sean verdaderas soluciones del problema como en el caso de la impureza substitucional. Ya que en el 2004 resolvimos este problema de dos constantes, ahora presentamos, el cálculo de las frecuencias con este nuevo método de ajuste en lo que sigue.

Uno de los resultados del primer ajuste ref.[118] es que no solo se tenían que presentar una y solo una frecuencia por cada constante ajustada, desde el primer ajuste se ve que debe de salir , más de una frecuencia, claro esto se debe al modelo, pero en la Sección 2.3.3 aparece una ecuación de 5° grado y de las cinco raíces una sola corresponde con el fonón localizado. Ahora en éste modelo más general aparece una ecuación de 7° grado, tenemos dos raíces adicionales, de las cuales una se descarta por razones físicas, pero la otra es de otro fonón localizado*. La matemáticas de este problema son muy complicadas, esto lo refuerzo en la parte de la introducción, ya que se han hecho cálculos con una imperfección y dos imperfecciones substitucionales usando la función de green, pero no se sabe que ésta sirva para imperfecciones intersticiales por lo que se busca una solución alternativa llamada de diferencia finita.

Vamos ahora también a recordar las medidas experimentales. Primero, se presentaron tres líneas que se tenían desde un principio, pero no se podían encontrar las otras experimentalmente. Una de éstas fue encontrada por físicos estadounidenses entre los que destacan Stalova, Chen, Fowler, etc⁽¹⁾. Otra aparece en su trabajo pero no fue considerada por ellos. Aquí fué reinterpretada. Otras dos fueron encontradas por unos alemanes llamados Lavrov y Weber⁽¹²⁾, para ser exactos en marzo y noviembre del año 2002, generando respuestas a los resultados que en este trabajo se tenían para así lograr perfeccionarlos. Y una más por Kitajima et. al. Ref [13].

Ahora vuelvo a presentar las dos figuras experimentales de la motivación experimental Fig. 6 y Fig. 7 en donde aparecen los nuevos fonones localizados.

*Este argumento surgió en un estudio semejante muy largo ref. [119], hecho para obtener las frecuencias de los fonones localizados producidos por una impureza substitucional de Boro y una impureza intersticial de Hidrógeno en Silicio cristalino.

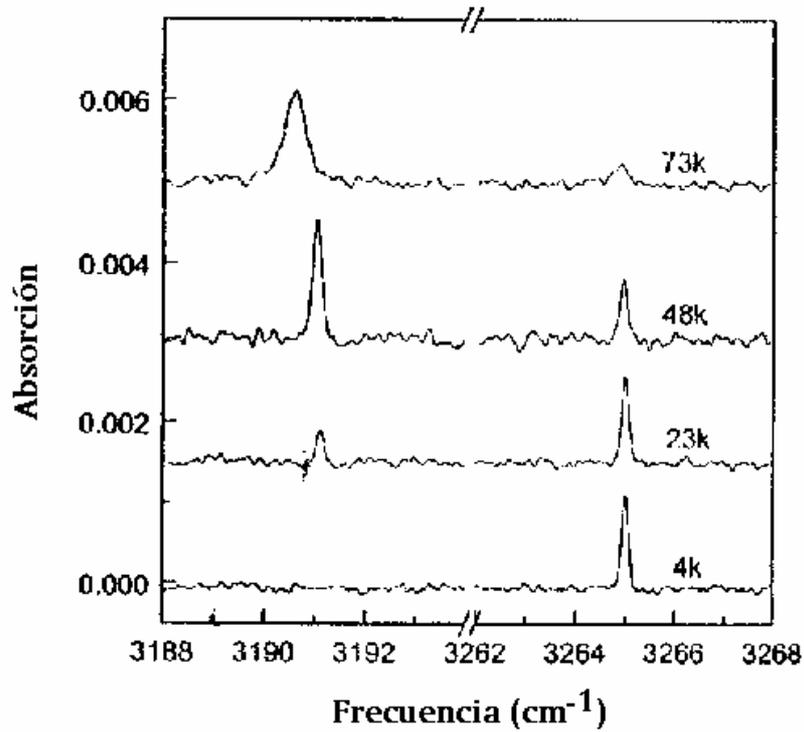


Fig. 3.2 (Fig. 6) Espectro Raman para HH (arriba) y DD (abajo) expuestos en un plasma a 230°C por 4 horas. Los espectros están levantados en la figura para claridad, ver fig. 1 de la referencia [11].

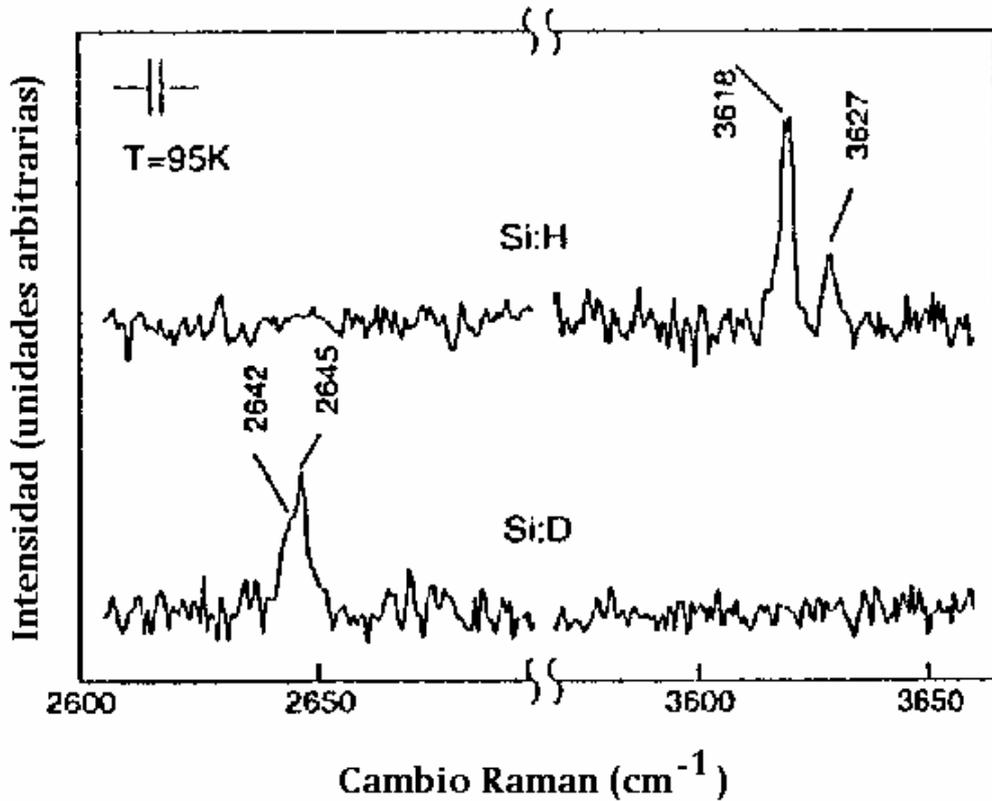


Fig. 3.1 a) Espectro desarrollado para H₂ en Si muestra las frecuencias 3191.1 cm⁻¹ y 3265 cm⁻¹ (ya encontrada) , b)Espectro desarrollado por HH y DD a 230°C. Ref. [12]

Por mi parte como ya dije, llevo dos métodos para estudiar el problema en la dirección <111>, uno es, el modelo molecular⁽⁷⁷⁾ y otro, la red de diamante con impureza molecular isotópica⁽¹¹⁸⁾ y la red de diamante con impureza general pero con un método de ajuste tentativo⁽¹¹⁸⁾. Ahora voy a comparar los resultados de los nuevos experimentos para poder llegar a una conclusión con los cálculos realizados con el nuevo método de ajuste para las constantes, propuesto en el 2004 Ref. [116]. Esto es, se han encontrado hasta estos días 8 frecuencias ver tabla 3.1 para las cuatro posibles posiciones de las moléculas intersticiales. Hasta el modelo de masas, solo se habían presentado tres y entonces ¿donde están las otras?. La siguiente tabla recopila de todos los experimentos, las frecuencias de los fonones localizados que en esta tesis vamos a tomar como referencia para comparar con nuestro cálculo teórico.

Resultados	Experimentales
Molécula	Frecuencia (cm ⁻¹)
HH	3627
HH	3618.3
HD	3425*
HD	3265
HD	3191.1
HD	3177
DD	2645
DD	2642

Tabla 3.1 Resultados experimentales recopilados hasta 2006. Nota: el valor con * es un valor que no se menciona como frecuencia de fonón por los autores.

3.2 CÁLCULOS DE LAS FRECUENCIAS DE LOS FONONES LOCALIZADOS

Para obtener las frecuencias de los fonones localizados usamos las ecuaciones A y B del apéndice con la restricción ya definida para el modelo de imperfección, es decir, $k \equiv k''$. Entonces el método de ajuste para calcular k' y k'' de los experimentos será descrito enseguida. Ahora en nuestra ecuación de valores propios (ecuación (A)) tenemos que encontrar los valores de ρ_1 y ρ_2 . En ésta se sustituyen los valores conocidos el primero va a ser x y se va a calcular de la siguiente manera. De la ecuación

$$x = m\omega^2 / k$$

se puede llegar* a la siguiente expresión que depende de la frecuencia transversal óptica que para el Silicio es 522 cm⁻¹

$$x = \frac{2.1}{\omega_o^2} \omega^2 \quad (195)$$

donde como ya se dijo ω_o es la frecuencia trasversal óptica del silicio (522 cm.⁻¹) y ω es la frecuencia experimental, una para cada caso, esto es, una para HH, DD y HD. A saber para HH es 3618.3 cm.⁻¹, para HD es 3264.8 cm.⁻¹ y para DD es 2642.5 cm.⁻¹ quedando para los valores de las x

$$x_{hh}=100.8991326793499801$$

$$x_{hd}=82.14695168890650460$$

$$x_{dd}=53.81561165059232835$$

*Ver L. Andrade. Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1984. ref. [107].

Haciendo la aproximación del modelo de imperfección, esto es, $\rho = \rho_3$ como ya mencionamos antes, hacemos una de las variables $k \equiv k'''$. Ahora tomando una x y el valor de ρ (ya se definió cómo se calcula en el capítulo anterior). Se sustituyen en la ecuación de valores propios (ecuación A). De aquí se obtiene la primera ecuación con dos incógnitas ρ_1 y ρ_2 , se sustituyen también los cocientes de las masas hidrógeno en silicio ó deuterio en silicio ($\varepsilon_1 = m'/m, \varepsilon_2 = m''/m$), ésta, es la primera ecuación. Cabe destacar que este cálculo se hace ajustando a la frecuencia del HH, para esta primera ecuación se usa la xhh nada más pero se pudo haber ajustado a la frecuencia de DD. También pero de otra forma a la de DH ó HD. En esta tesis si se hizo pero se tomaron los resultados más cercanos a los documentados en los experimentos.

Nota: En el programa usado se cambia $\rho = r, \rho_1 = r1, \rho_2 = r2, \rho_3 = r3, \varepsilon_1 = Z1, \varepsilon_2 = Z2$

Ecuación 1 para ρ_1 y ρ_2 .

$$\begin{aligned} &16612.913r2r1^2-2449.254r2^2r1^2-93830.110r1r2+ \\ &17870.065r2^2r1+115631.459r2+4607.337r1-32513.222r2^2- \\ &825.374r1^2-5626.766=0 \end{aligned} \quad (187)$$

La segunda sale de sustituir las x y la ρ anteriores en la ecuación (187) y ésta a su vez en la (186) con la restricción que $|E_1| < 1$, el valor de E_1 se sustituye a su vez en la ecuación B del apéndice y de ahí se obtiene la segunda ecuación para ρ_1 y ρ_2 .

$$\begin{aligned} &-5673201.887r1r2+19964986.448r2+38792917.852r1- \\ &71105110.469=0 \end{aligned} \quad (197)$$

Obtengo ρ_1 y ρ_2 , lo que quiere decir que se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, por lo que con esto, puedo calcular la solución simultánea, siendo estos los resultados:

$$\begin{aligned} &\{r1 = 1.820, r2 = 0.048\}, \\ &\{r2 = 3.533-3.367I, r1 = 1.807+1.744I\}, \\ &\{r2 = 3.533+3.367I, r1 = 1.807-1.744I\}, \\ &\{r1 = 3.831, r2 = 43.759\} \end{aligned}$$

Estas son las soluciones del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (196) y (197). Se observa que de las cuatro parejas dos son complejas, estas no nos sirven y de las otras dos la última tiene una $r2$ muy grande físicamente no parece razonable este valor, por lo que vamos a usar a la primera pareja. Ya obtenidos todos los parámetros requeridos podemos obtener las frecuencias de forma que procedemos a calcular las raíces del polinomio de 7° grado (ecuación de valores propios). Como ajustamos con el valor de xhh, en el polinomio nos aparecerá x correspondiente al ajuste, ya que la frecuencia que usamos es la de 3618.3. El polinomio lo podemos escribir como:

$$\begin{aligned} &.825 \cdot 10^{-5} - .145 \cdot 10^{-9} x^6 + .301 \cdot 10^{-7} x^5 - .161 \cdot 10^{-5} x^4 + .552 \cdot 10^{-5} x^3 - \\ &.214 \cdot 10^{-5} x^2 - .942 \cdot 10^{-5} x = 0 \end{aligned}$$

Esto es un polinomio de sexto grado en x . Cuyas raíces son:

$$-1.3005462, 1.3478584, 1.4821378, 2.1096690, 100.8991326, 102.4634369$$

A la x , después la introducimos en la expresión dada por (195), despejando la w y así es como tenemos cada uno de los resultados de las frecuencias de los fonones localizados del hidrógeno molecular en el silicio cristalino, enseguida se presentan las frecuencias obtenidas:

$$410.7 \text{ I}, 418.1, 438.5, 523.2, 3618.3, 3646.2$$

En este primer caso obtenemos obviamente la frecuencia experimental para el caso HH, digo obvio ya que la x_{hh} la sacamos primero y solo regresamos al valor. De estas seis frecuencias la compleja pues no se utiliza ya que físicamente no se puede analizar, las dos siguientes están por abajo de la banda óptica como ya encontramos en el modelo de masas del capítulo anterior, hay una muy cercana a la orilla de la rama transversal óptica que es muy difícil de medir y las dos últimas son las referentes a el ajuste HH (3618.3 cm^{-1}) y una adicional (3646.2 cm^{-1}) que se cree que es el otro fonón localizado medido en el experimento. Para obtener los valores de las frecuencias para los casos , D2 , H-D y D-H vamos a hacer el mismo procedimiento anterior así es que pasaremos a hacer el caso DD, presentando la ecuación en x usando la misma solución r_1 y r_2 solo cambiando las masas de HH por DD.

$$-.2 \cdot 10^{-56} x^7 - .111 \cdot 10^{-8} x^6 + .116 \cdot 10^{-6} x^5 - .317 \cdot 10^{-5} x^4 + .845 \cdot 10^{-5} x^3 + .661 \cdot 10^{-6} x^2 - .153 \cdot 10^{-4} x + .825 \cdot 10^{-5} = 0$$

Cuyas raíces son:

$$-5599199, -1.3218089, .6991218, 1.4862240, 2.1167056, 49.4776991, 51.2712186$$

Convirtiendo a frecuencias de fonones nos queda

$$27 \text{ I}, 414.1 \text{ I}, 301.1, 439.1, 524.0, 2533.7, 2579.2$$

Ahora tenemos dos frecuencias complejas, las otras cinco correspondientes a las discutidas en el caso HH Pasamos al cálculo de HD. Se presentan la ecuación correspondiente con masas H y D (ver apéndice)

$$.825 \cdot 10^{-5} - .280 \cdot 10^{-9} x^6 + .507 \cdot 10^{-7} x^5 - .233 \cdot 10^{-5} x^4 + .695 \cdot 10^{-5} x^3 - .727 \cdot 10^{-6} x^2 - .124 \cdot 10^{-4} x = 0$$

Con raíces como sigue

$$-1.3218072, .9185907, 1.4862151, 2.1023387, 76.9736460, 100.8623712$$

Sustituyendo en (195) queda

$$414.1 \text{ I}, 345.2, 439.1, 522.2, 3160.3, 3617.6$$

Que tiene 5 frecuencias como los casos anteriores. Por ultimo el caso DH, cuya ecuación es la siguiente:

$$.825 \cdot 10^{-5} - .582 \cdot 10^{-9} x^6 + .754 \cdot 10^{-7} x^5 - .245 \cdot 10^{-5} x^4 + .714 \cdot 10^{-5} x^3 - .819 \cdot 10^{-6} x^2 - .124 \cdot 10^{-4} x = 0$$

Sus raíces le siguen

$$-1.3005465, .9183811, 1.4821419, 2.1023751, 49.5153159, 76.9918270$$

Y frecuencias

$$410.7 \text{ I}, 345.2, 438.5, 522.2, 2534.7, 3160.7$$

Las dos frecuencias de fonones localizados en este caso DH, difieren a las calculadas para HD. Este resultado es consistente con la falta de simetría en la colocación de la molécula en la red de diamante. Un resultado físico muy importante. En la siguiente Tabla presentamos los resultados experimentales de los fonones con los que vamos a comparar y los resultados del cálculo con la teoría.

RESULTADOS EXPERIMENTALES		RESULTADOS TEÓRICOS	
Molécula	↑ cm ⁻¹		
HH	3627	3646.2	0.53% ↑
	3618.3	3618.3	
HD	3425	3617.6	5.54% ↑
	3265	3160.7	3.19% ↓
DH	3191.1	3160.3	0.53% ↑
	3177		
DD	2645	2579.2	18.82% ↓
	2642	2534.7	4.17% ↓
		2533.7	4.1% ↓

Vertical scale on the left: 984 (spanning from 3627 to 3177). Vertical scale on the right: 1112.5 (spanning from 3646.2 to 2533.7).

Tabla 1. Medidas experimentales para los fonones y resultados teóricos obtenidos con el modelo de imperfección en la red de diamante.

3.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De la observación de la tabla anterior, un primer hecho importante se refiere al número de fonones localizados producidos por la molécula de hidrógeno (deuterio, hidrógeno-deuterio, deuterio-hidrógeno) medidos en los experimentos (8) y a los calculados por esta teoría (8). Por lo que se refiere a las frecuencias hay un fonón cuya frecuencia está cerca del 19% por abajo del valor experimental, cuatro que difiere en aproximadamente 5% y dos por 0.53%, la otra se usó para evaluar las dos constantes de fuerza. El “corrimiento isotópico máximo” de 984 cm⁻¹ no difiere mucho del calculado teóricamente de 1112.5cm⁻¹. La diferencia en la frecuencia del fonón con 19% está de acuerdo con las diferencias obtenidas en los cálculos con modelos de imperfección que cambian solamente las masas y no las constantes de fuerza en la redes de Born como fue descrito en la sección 2.1 del capítulo anterior. Para los siguientes cuatro fonones estas diferencias son semejantes a las obtenidas también con modelos de imperfección que cambian solamente las masas pero en la red de diamante como fue referido en la sección 2.3.1 y los dos últimos fonones con diferencias de 0.53% pertenecen a modelos de imperfección en los que si se cambian las fuerzas de los átomos imperfección en la red de diamante. Nosotros en esta tesis creemos que estas diferencias en las frecuencias se deben a la aproximación que usamos para el modelo de imperfección de la molécula impureza, es decir, haber aproximado a la constante de fuerza que llamamos k^m con la del cristal perfecto. Pero recuérdese lo que fue referido en la sección 2.3.1 con respecto a los modelos de imperfección en esta red de diamante que usan dos constantes de fuerza para las imperfecciones. Se presentó ahí un problema severo de solución de ecuaciones no lineales que se resolvió más de 10 años después. Por cierto, este hecho permitió haber presentado la solución de este problema aquí en forma correcta. Esto lo digo porque enfrentar el problema buscando un método de ajuste adecuado para las 3 constantes de fuerza parece ser que es un problema que se llevará algo de tiempo resolver. Este modelo de imperfección, aunque sea aproximado supera con mucho el que presentamos en el capítulo anterior que llamamos “Modelo de Masas” en la red diamante, no solamente en el número de fonones localizados, sino en el valor de las frecuencias encontradas para estos fonones. También al “Modelo Molecular” del capítulo 1, el cual produce 6 fonones y no 8 como el experimento. Además las diferencias en las frecuencias en ese Modelo Molecular para el caso HD, fueron del orden de 18% con respecto al experimento. Mi conclusión es que, a pesar de las limitaciones del modelo de

imperfección, este cálculo da resultados sorprendentes, sobre todo si se comparan los resultados con los obtenidos por todas las teorías que manejan el estado del arte en estos temas. Para reafirmar esto último: si revisamos la Tabla de la motivación teórica que presenta todos los cálculos de las frecuencias de los fonones localizados realizados hasta la fecha y comparamos estos con los nuestros, la ventaja del cálculo de mi tesis es evidente.

CONCLUSIONES FINALES

Los resultados experimentales de acuerdo a lo presentado en la “Motivación Experimental” confirman tres de las frecuencias de los fonones localizados, vía mediciones Raman ó infrarrojo. Otras cuatro frecuencias solamente han sido medidas una sola vez ya sea a través de Raman o infrarrojo. Una más de estas frecuencias aparece en uno de los experimentos, pero sus autores no la consideran, nosotros la incorporamos como frecuencia del otro fonón localizado. Esta última idea surgió de un estudio teórico^(119,120,121) sobre experimentos de fonones localizados en silicio debido a impurezas de boro e hidrógeno en él. Además, los experimentos en el caso de la molécula de hidrógeno en silicio cristalino, se hicieron a diferentes temperaturas. Sería deseable un experimento a una sola temperatura, donde se midieran las frecuencias de los ocho fonones localizados. Las teorías actuales que usan el “estado del arte” en estos temas no reportan un acuerdo satisfactorio entre sus resultados y los experimentos. Por lo que se refiere a mi cálculo, en primer lugar el modelo molecular presentado en este trabajo en el capítulo 1, ofrece también una respuesta adecuada para el estudio de los fonones localizados que está de acuerdo con todos los otros estudios hechos con este modelo molecular para muchas otras impurezas en silicio cristalino. Por lo que se refiere al modelo de masas del Capítulo 2, sus resultados concordaron con los obtenidos para otras redes de diamante en las que se incorporaron impurezas sustitucionales ó impurezas intersticiales. El modelo de impureza del capítulo 3, da respuestas muy consistentes con los experimentos y resultados buenos que se acercan a los experimentos dentro de las limitaciones de este modelo en la red diamante. Por primera vez se da una explicación física que está de acuerdo con los experimentos. También se muestra en la red de diamante con una molécula como impureza intersticial el poder de la técnica de diferencia finita, para obtener la fórmula para las frecuencias de los fonones localizados en este caso.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Electrons and Phonons, J.M Ziman (Oxford University Press, 1963)p.6.
- 2.- L. Andrade, Notas del Curso de Doctorado. Temas selectos de Física Matemática. Fonones en redes cristalinas. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México (1977); L. Andrade, Notas del Curso de Doctorado. Seminario de Investigación (Análisis de los estados de impureza, superficie e interfase a través de la matriz S y de la Función de Green. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México (1978).
- 3.-K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, Phys. Rev. Lett. **77**, 3161 (1996).
- 4.-R. E Pritchard, M. J. Ashwin, J. H. Tucker, R. C. Newman, E. C. Lightowlers, M. J. Binns, S. A. McQuaid, and R. Falster, Phys. Rev. **B56**, 13118 (1997).
- 5.- A. W. R. Leitch, V. Alex, and J. Weber, Phys. Rev. Lett. **81**, 421 (1998).
- 6.- A. W. R. Leitch, V. Alex, and J. Weber, Materials Science and Eng. **B58**, 6 (1999).
- 7.- R. E Pritchard, M. J. Ashwin, J. H. Tucker and R. C. Newman, Phys. Rev. **BR15048** (1998).
- 8.- J. Anna Zhou and Michael Stalova, Phys. Rev. Lett. **83**, 1351(1999).
- 9.-J. Vetterhöffer, J. Wagner, and J. Weber, Phys. Rev. Lett. **77**, 5409 (1996).
- 10.-L. Andrade, Comunicación privada.
- 11.- E. E. Chen, M. Stalova, W. B. Fowler and P. Walters, Phys. Rev. Lett. **88**, 105507(2002).
- 12.- E. V. Lavrov and J. Weber, Phys. Rev. Lett. **89**, 215501(2002).
- 13.-M. Kitajima, K. Ishioka, K. Nakanoya and T. Mori, Physica (Amsterdam) **273B-274B**, 192 (1999).
- 14.- N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi and H. Haneda, Phys. Rev. **B56**, 6642 (1997).
- 15.- K. G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, K. Murakami, Solid State Commun. **101**, 735. (1997).
- 16.- G. Kazutaka, K. G. Nakamura, K. Ishioka and M. Kitajima, Jpn J. Appl. Phys. **36**. 1479 (1997).
- 17.-Y. Okamoto, M. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. **B56** R 10016 (1997).
- 18.- R. Jones, Physica **B170**, 181 (1991).
- 19.- C.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam and S.T. Pantelides, Phys. Rev. **839**, 10791 (1989).
- 20.- C.G. Van de Walle, Phys. Rev. **849**, 4579 (1994).
- 21.-C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **80**, 2177 (1998).
- 22.-B. Hourahine, R. Jones, S. Öberg, R. C. Newman, P. R. Briddon, and E. Roduner, Phys. Rev. **B57**, 12666 (1998).
- 23.-B.Hourahine, R. Jones, S. Öberg and P.R. Briddon, Mater. Sci. Forum **258-263**, 277 (1997).
- 24.-Y. Okamoto, M. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. **B58**, 7701 (1998).
- 25.-C. G. Van de Walle and J. P. Goss, Mat. Sci. and Eng. **B58**, 17(1999).
- 26.-B. Hourahine, R. Jones, S. Öberg and P. R. Briddon, Mat. Sci. and Eng. **B58**, 24(1999).
- 27.- Y-S Kim, Y-G. Jin; J-W. Jeong and K.J. Chang, Semicond. Sci. Technol. **14**, 1042(1999).
- 28.-M. L. Cohen, Phys. Scr. T **1**, 5(1982).
- 29.-N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. **B43**, 1993(1991).
- 30.-L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425(1982).
- 31.-D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566(1980).
- 32.-J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids' 91 ed. P. Zeische and M. Eschring (Berlin: Akademic) p.11.
- 33.-H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. **B13**, 5188(1976).
- 34.-C. H. Park, I. H. Lee and K. J. Chang, Phys. Rev. **B47**, 15996(1993).
- 35.-H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Leipzig: Deuticke) p. 285
- 36.- H.Ibach and H.Lüth, Solid State Physics (Springer-Verlag, Berlín 1990) p.62; D.H.Talwar, H. Vandevyver and M. Zigoné, J. Phys. C.: Solid St. Phys. **13**, 3775 (1980).
- 37.- A.S. Barker Jr. and A.J. Sievers, Rev. Mod. Phys. vol **47**, suppl. 2, S1(1975).
- 38.- M. de Llano, Mecánica Cuántica Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México (1996) p.62
- 39.-C. M. Quinn, An Introduction To The Quantum Chemistry Of Solids (Clarendon Press. Oxford, 1973) p. 43

- 40.-L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1976; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1980.
- 41.- A.A. Maradudin Brandeis University Summer Institute Lectures in Theoretical Physics, vol. 2, (W.A. Benjamin, New York, 1963)
- 42.- E.W. Montroll and R.B. Potts, Phys. Rev. **100**, 525 (1955)
- 43.- J.D. Patterson, Introduction to the Theory of Solid State Physics, (Addison-Wesley, 1971) p.53
- 44.- P.L. Taylor, A Quantum Approach to the Solid State (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970), p.294
- 45.- D.Prato, and C. A. Condat, Am. J. Phys., Vol. **51**, 140 (1983).
- 46.-L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1975; L. Andrade and J. Borau. Bull. Am. Phy. Soc. **21**, 794 (1976).
- 47.-C. H. Saavedra y L. Andrade, Bol. Soc. Méx. Fís. **Nº4**, 182(1977)
- 48.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1977.
- 49.-L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera (1976); L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 1976-1977; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1977; L. Andrade, Proc.^{5th} Latinamerican Symp. Solid State Physics (Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, 1977) p. 7; L. Andrade, 4th International Conference on Solid Surfaces and 3th European Conference on Surface Science. Cannes. France. Sep. (1980);L. Andrade, Lecture Notes in Physics, Recent Progress in Many-Body Theories ed. Zabolitzky J. G., de Llano M., Fortes M. and Clark J. W.(Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981) **Vol. 142** p. 309; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 1982; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1983; L. Andrade, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 2163(1989); L. Andrade y M. Sánchez, Internat. J. Quant. Chem. **36**, 553(1989).
- 50.-R. A. Smith, Wave mechanics of crystalline solids (2nd edn.) Chapman and Hall (London, 1969).
- 51.- D. Pines, Elementary Excitations in Solids (W.A.Benjamin, New York, Amsterdam, 1964)p.13
- 52.- L. Brillouin. Wave propagations in periodic structures. (Dover New York, 1953); L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1976.
- 53.- M.L Cohen, V. Heine and J.C. Phillips, The Quantum Mechanics of Materials, Sci. Am. Vol. **246**, Nº6, (1982) p.66
- 54.- C. Kittel, Introduction to the solid state physics. (Wiley, New York, 3rd edn.); L. Andrade, Notas del curso de Licenciatura. Física Moderna III. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México (1976, 1980, 1994);
- 55.-L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1980.
- 56.-L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1981.
- 57.-H. Jones, Theory of Brillouin zones and electronic status in crystals. (North Holland, Amsterdam 1960).
- 58.- Para una cronología de estos trabajos ver de la Ref. [50]; L. Andrade, Lecture Notes in Physics, Recent Progress in Many-Body Theories ed.J.G. Zabolitzky, M de Llano, M. Fortes and J.W. Clark (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1981) p.309
- 59.- G. Schaefer, J.Phys.Chem. Solids **12**, 233 (1960).
- 60.- Ver problema 2.4 de la referencia [44].
- 61.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1980; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1986; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1990; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 1993-1994; M. L. S. Sosa, P. C. Palacios y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **11-3**, 136 (1997); P. C. Palacios, M. L. S. Sosa, y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **11-3**, 137 (1997); M. L. S. Sosa y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **12-3**, 74 (1998); P. C. Palacios y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **12-3**, 107 (1998); L. Andrade, P. C. Palacios y M. L. S. Sosa, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **14-3**, 22 (2000); L. Andrade, M. S. Sánchez y V. F. B. Martínez, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **16-3**, 41 (2002); L. Andrade, M. S. Sánchez y V. F. B. Martínez, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **17-3**, 62 (2003). Ver también ref. [52].
- 62.- Frank L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, Mc Graw – Hill Bo Co. (1968) pp 96-108.
- 63.-S.S. Bhatnagar, E.J. Allin, and H.L. Welsh, Can. J. Phys. **40**, 9(1962).
- 64.- B.P. Stoicheff, Can. J. Phys. **35**, 730 (1957).
- 65.- R.P.Feynman, R.B. Leighton and M. Sands, The Feynman Lectures on Physics (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, Palo Alto, London, 1963) Chap.21; C.Kittel, W.D. Knight and M.A.Ruderman, Mechanics, Berkeley Physics Course-Vol.1, (Mc-Graw Hill, New York, St Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney, 1965) Chap.7; D. Halliday, R. Resnick, and J.Walker, Fundamentals of Physics (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1977) Chap.16

- 66.- H. Eyring, J. Walter and G.E. Kimball, Quantum Chemistry (John Wiley, and sons, Inc., New York, 1944).
- 67.- G. Arfken, Mathematical Methods for Physicists (Academia, Press, New York, London, 1970) p. 609
- 68.- Ver en la ref.(38) la pág. 550
- 69.- De la ref.(62); L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1980.
- 70.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1986 (No publicado)
- 71.- De la ref. (62); M. L. S. Sosa, P. C. Palacios y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **11-3**, 136 (1997); M. L. S. Sosa, P. C. Palacios y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **11-3**, 137 (1997); P. C. Palacios y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **12-3**, 107 (1998).
- 72.- De la ref. (62); L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1990 (No publicado).
- 73.- De la ref. (62); M. L. Sosa y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **12-3**, 74 (1998)
- 74.- De la ref. (62); L. Andrade, M. S. Sánchez y V. F. B. Martínez, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **16-3**, 41 (2002); L. Andrade, M. S. Sánchez y V. F. B. Martínez, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **17-3**, 62 (2003).
- 75.- De la ref. (62); L. Andrade, P. C. Palacios y M. L. S. Sosa, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **14-3**, 22 (2000)
- 76.-De la Ref. [62]; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1990; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 1993-1994
- 77.- M.M Romero y L. Andrade., Supl.Bol.Soc.Mex.Fis. **16-3**, 57(2002)
- 78.- L. Andrade, M. S. Sánchez y A.V. Martínez, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **8-3**, 64 (1994); L. Andrade,
- 79.- G. Lucovsky, M.H. Brodsky and E. Burstein, Phys. Rev. **B2**, 3295 (1970); P.N. Sen and W.M.Hartmann. Phys. rev. **B9**, 367 (1974); A.S. Barker Jr. and A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys. Vol. **47**, Suppl. 2, S1 (1975); L. Andrade, J. Phys. Condens Matter **1**, 2163 (1989).
- 80.- H.B. Rosenstock and C.C. Click, Phys. Rev. **119**, 1198 (1960).
- 81.- A. Mitsuishi and H. Yoshinaga, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), Suppl. **23**, 241 (1962).
- 82.- R.F. Wallis and A.A. Maradudin, Progr. Theor. Phys. **24**, 1055 (1960)
- 83.- P.G. Dawber and R.J. Elliot, Proc. Roy. Soc. **A273**, 222 (1963).
- 84.- R.C. Newman and J.B. Willis, J. Phys. Chem. Solids **26**, 373 (1965).
- 85.- S. Bala, A.K. Ghatak and D.P.S. Malik, Phys. Lett. **39A**, 179 (1942); S. Bala, A.K. Ghatak and D.P.S. Malik, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1885 (1972).
- 86.- B. DeLoach, Jr. and W. H. Shaffer, J. Mol Spectr. **6**, 229 (1961); S.M. Lee and W.H. Shaffer, J. Mol Spectr. **21**, 183(1966); S.M. Lee, Am. J. Phys. **37**, 888 (1969).
- 87.- T. Hattori, K. Ehara, A. Mitsuishi, S. Sakuragi and H. Kamzaki, Solid State Commun. **12**, 545 (1973).
- 88.- A.S. Barker Jr., R. Berman y H.W. Verleur, J. Phys. Chem. Solids, **34**, 123 (1973).
- 89.- De la ref. (82); G. Lucovsky, H.H. Brodsky and E. Burstein, Phys. Rev. **B2**, 3295 (1970).
- 90.- R. Brout, Phys. Rev. **113**, 43 (1959)
- 91.- M. Blackman, Proc. Roy. Soc. (London) **A181**, 58 (1942).
- 92.- Ver pág. 559 de la ref. [38].
- 93.- S.N. Behera and K. Patnaik, Phys. Rev. **B12**, 4547 (1975)
- 94.- A.A. Maradudin, P. Mazur, E.W. Montroll and G.H. Weiss, Rev. Mod. Phys. **30**, 175 (1958).
- 95.- K. Patnaik and J. Mohanty, Phys. rev. **155**, 987 (1967).
- 96.- Ver de la ref. [50]; L. Andrade, J. Phys. Condense Matter **1**, 2163 (1989).
- 97.- J. Borau y L. Andrade, Bol. Soc. Méx. Fís. **No.5**, 112 (1984); J. Borav, Tesis de Maestría. FACUNAM. (1996) Terminada y no presentada.
- 98.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1979
- 99.- Patnaik, S.N. Behera and K., Phys. Rev. **B13**, 2705 (1976)
- 100.- S.N. Behera and K. Patnaik, Pramâna, vol. **7**, 102 (1976)
- 101.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 1979
- 102.- S.N. Behera, P. Nayak and K. Patnaik, Pramâna, **Vol.8**, 255 (1977).
- 103.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1979.
- 104.- R.J. Elliot and A.F. Gibson, An Introduction to Solid State Physics and its Applications, (The MacMillan Press, London and Basingstoke, 1974)
- 105.- En la referencia anterior ver la página 74
- 106.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 1983.
- 107.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1984.
- 108.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1985; L. Andrade y A.V. Fernández C., Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1993.
- 109.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 1984-1985
- 110.- M. L. S. Sosa y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **13-3**, 81 (1999)
- 111.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 2004.
- 112.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 1986.
- 113.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1986, Invierno 1986-1987 y Verano 1987.

- 114.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1987.
- 115.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 1988; L. Andrade y A.V. Fernández C., Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **7-3**, 54 (1993); L. Andrade y A.V. Fernández C., Reporte Interno, FACUNAM, Verano 1994; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Primavera 1988; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 1987-1988; L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 1988; L. Andrade y B.Guzmán, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís. **16-3**, 41 (2002).
- 116.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Otoño 2004
- 117.- M.M.Romero y L. Andrade, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís., **15-3**, 57 (2001)
- 118.- L. Andrade y M.M.Romero, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís., **14-3**, 22 (2000); L. Andrade y M.M.Romero, Supl. Bol. Soc. Méx. Fís., **17-3**, 62 (2003).
- 119.- L. Andrade, "Isotope frequency shifts of BH Local Pair Modes in Crystalline Silicon", FACUNAM (1995); L. Andrade, "Hydrogen Passivation of Boron Acceptors in Silicon: Isotope Splitting of BH local Pair Modes", FACUNAM (1995).
- 120.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Verano 2004.
- 121.- L. Andrade, Reporte Interno, FACUNAM, Invierno 2004.

APÉNDICE A

$$\begin{aligned}
 A := & (Z1^2*r3*Z2^2*r2-Z1^2*r3*Z2^2*r- \\
 & r*r2*Z1^2*Z2^2+Z1^2*Z2^2*r^2)*x^7+(- \\
 & 2*r1*r3*Z2^2*r2*Z1+2*r*r2*Z1^2*Z2*r3+2*r*r2*Z1^2*r1*Z2+Z1^2*r3^2*Z2*r+ \\
 & Z1^2*r3^2*Z2^2*r+2*r1*r3*Z2^2*Z1*r+4*r*r2*Z1^2*Z2^2+2*Z1^2*r3*r1*Z2*r+ \\
 & 2*r2*r3*Z2^2*Z1*r-2*Z1*Z2^2*r^2*r1-2*Z1^2*r^2*r1*Z2-2*Z1*Z2^2*r^2*r2- \\
 & 2*Z1^2*Z2*r^2*r3-4*Z1^2*r3*Z2^2*r2+4*Z1^2*r3*Z2^2*r- \\
 & 2*Z1^2*r3*Z2*r2*r1-Z1^2*r3^2*Z2^2*r2-4*Z1^2*Z2^2*r^2-r2^2*r3*Z2^2*Z1- \\
 & Z1^2*r3^2*Z2*r2+r*r2^2*Z1^2*Z2^2+r*r2^2*Z1*Z2^2- \\
 & r2^2*Z1^2*r3*Z2^2+2*r*r2*Z1*Z2^2*r1)*x^6+(4*Z1^2*Z2^2*r^2+4*Z1^2*r3*Z2 \\
 & ^2*r2-4*Z1^2*r3*Z2^2*r-4*r*r2*Z1^2*Z2^2-4*Z1^2*r3^2*Z2*r- \\
 & 3*Z1^2*r3^2*Z2^2*r+4*r2^2*r3*Z2^2*Z1+3*Z1^2*r3^2*Z2^2*r2- \\
 & 4*r*r2^2*Z1*Z2^2+3*r2^2*Z1^2*r3*Z2^2+4*Z1^2*r3^2*Z2*r2- \\
 & 3*r*r2^2*Z1^2*Z2^2-Z1^2*r3^2*r1*r-Z1^2*r3*r1^2*r- \\
 & r2^2*r3*Z2^2*r+r2^2*Z1^2*r3^2*Z2^2- \\
 & r*r2*Z1^2*r1^2+Z1^2*r3*r1^2*r2+r2^2*r3^2*Z2*Z1+Z1^2*r3^2*r1*r2+r2^2*Z1 \\
 & ^2*r3^2*Z2-r*Z1^2*r3^2*r2-r*r2^2*r1*Z2^2- \\
 & r*r2*r1^2*Z2^2+r1^2*r3*Z2^2*r2+r2^2*r3*Z2^2*r1- \\
 & r1^2*r3*Z2^2*r+r2^2*r3^2*Z2^2*Z1+Z1^2*r^2*r1^2+Z1^2*r3^2*r^2+r1^2*Z2^2 \\
 & *r^2+r2^2*Z2^2*r^2+8*Z1*Z2^2*r^2*r1+8*Z1^2*r^2*r1*Z2+8*Z1*Z2^2*r^2*r2+ \\
 & 8*Z1^2*Z2*r^2*r3-r^2*Z1^2*r3^2*Z2^2- \\
 & r2^2*Z1^2*Z2^2*r^2+2*Z1^2*r^2*r1*r3+2*r1*Z2^2*r^2*r2+2*Z1*r^2*r1^2*Z2- \\
 & 2*Z1*r3*r1^2*Z2*r-2*r*r2*Z1*r1^2*Z2+2*Z1^2*r3^2*Z2*r2*r1- \\
 & 2*r*r2^2*Z1*Z2*r3-2*r*r2^2*Z1*Z2^2*r1- \\
 & 2*r2*r3^2*Z2*Z1*r+4*Z1*Z2*r^2*r2*r3+2*Z1*r3^2*r1*r2*Z2+r2^2*Z1^2*r3*Z2 \\
 & ^2*r-2*r*r2^2*Z1^2*r1*Z2+2*r2^2*r1*r3*Z2^2*Z1- \\
 & 2*Z1*r3^2*Z2^2*r2*r+2*r2^2*Z1^2*r3*r1*Z2+8*r1*r3*Z2^2*r2*Z1+2*r1^2*r3* \\
 & Z2*r2*Z1-8*r2*r3*Z2*Z1*r*r1-8*r1*r3*Z2^2*Z1*r- \\
 & 2*r1*r3^2*Z2*Z1*r+8*Z1^2*r3*Z2*r2*r1-8*Z1^2*r3*r1*Z2*r- \\
 & 8*r2*r3*Z2^2*Z1*r-2*r2*r3*Z2^2*r1*r-2*Z1*r3^2*Z2^2*r*r1- \\
 & 2*r*r2^2*Z1^2*Z2*r3+2*r2^2*r3*Z2*Z1*r1-2*Z1^2*r3^2*r1*r*Z2- \\
 & 8*r*r2*Z1*Z2^2*r1+r2*Z1^2*r3^2*Z2^2*r+4*r2*r^2*r1*Z1*Z2- \\
 & 8*r*r2*Z1^2*Z2*r3+4*Z1*Z2*r^2*r1*r3-8*r*r2*Z1^2*r1*Z2- \\
 & 2*r*r2*Z1^2*r1*r3- \\
 & 2*r*r2^2*Z1*r1*Z2+2*Z1*r3^2*Z2^2*r2*r1)*x^5+(4*Z1^2*r3^2*Z2*r+2*Z1^2*r \\
 & 3^2*Z2^2*r-4*r2^2*r3*Z2^2*Z1-2*Z1^2*r3^2*Z2^2*r2+4*r*r2^2*Z1*Z2^2- \\
 & 2*r2^2*Z1^2*r3*Z2^2- \\
 & 4*Z1^2*r3^2*Z2*r2+2*r*r2^2*Z1^2*Z2^2+4*Z1^2*r3^2*r1*r+4*Z1^2*r3*r1^2*r \\
 & +4*r2^2*r3*Z2^2*r-2*r2^2*Z1^2*r3^2*Z2^2+4*r*r2*Z1^2*r1^2- \\
 & 4*Z1^2*r3*r1^2*r2-4*r2^2*r3^2*Z2*Z1-4*Z1^2*r3^2*r1*r2- \\
 & 3*r2^2*Z1^2*r3^2*Z2+4*r*Z1^2*r3^2*r2+4*r*r2^2*r1*Z2^2+4*r*r2*r1^2*Z2^2 \\
 & -4*r1^2*r3*Z2^2*r2-4*r2^2*r3*Z2^2*r1+4*r1^2*r3*Z2^2*r- \\
 & 3*r2^2*r3^2*Z2^2*Z1-r2^2*r3^2*Z2^2*r1+Z1^2*r3^2*r1^2*r- \\
 & r1^2*r3^2*Z2^2*r2+r1^2*r3^2*Z2^2*r+r2^2*r3^2*Z2*r-r2^2*r3^2*Z2*r1- \\
 & Z1*r3^2*r1^2*r2- \\
 & r2^2*r3*r1^2*Z1+r*r2^2*Z1*r1^2+r*r2^2*r1^2*Z2^2+r*r2^2*r3^2*Z1+r*r2^2* \\
 & Z1^2*r1^2-r2^2*Z1^2*r3^2*r1-r2^2*r3^2*r1*Z1+r*r2^2*r1^2*Z2- \\
 & r2^2*Z1^2*r3*r1^2+r*r2^2*Z1^2*r3^2-r2^2*r1^2*r3*Z2^2-r2^2*r3*r1^2*Z2- \\
 & r1^2*r3^2*Z2*r2+r1^2*r3^2*Z2*r+Z1*r3^2*r1^2*r+r2^2*r3^2*Z2^2*r- \\
 & 4*Z1^2*r^2*r1^2-4*Z1^2*r3^2*r^2-4*r1^2*Z2^2*r^2-4*r2^2*Z2^2*r^2- \\
 & Z1^2*r3^2*r1^2*r2-8*Z1*Z2^2*r^2*r1-8*Z1^2*r^2*r1*Z2-8*Z1*Z2^2*r^2*r2- \\
 & 8*Z1^2*Z2*r^2*r3+2*r^2*Z1^2*r3^2*Z2^2+2*r2^2*Z1^2*Z2^2*r^2- \\
 & 8*Z1^2*r^2*r1*r3-8*r1*Z2^2*r^2*r2-4*r1*Z2*r^2*r2*r3+4*r1^2*r3*Z2*r2*r- \\
 & 2*r2^2*Z1^2*r3^2*Z2^2*r-2*r2^2*Z1^2*r3^2*r1*Z2- \\
 & 8*Z1*r^2*r1^2*Z2+8*Z1*r3*r1^2*Z2*r+8*r*r2*Z1*r1^2*Z2+4*r*r2*r3^2*Z2*Z1 \\
 & *r1+4*r2^2*r3*r1*Z1*Z2*r-r2^2*r*r3^2*Z2^2*Z1- \\
 & 6*Z1^2*r3^2*Z2*r2*r1+8*r*r2^2*Z1*Z2*r3+6*r*r2^2*Z1*Z2^2*r1+8*r2*r3^2*Z \\
 & 2*Z1*r-16*Z1*Z2*r^2*r2*r3-2*r2^2*r1*r3^2*Z2^2*Z1+2*Z1*r3^2*r1^2*r*Z2- \\
 & 8*Z1*r3^2*r1*r2*Z2-2*r2^2*Z1^2*r3*Z2^2*r+6*r*r2^2*Z1^2*r1*Z2-
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 6*r^2^2*r^1*r^3*z^2^2*z^1+6*z^1*r^3^2*z^2^2*r^2*r+4*r^2^2*r^3*z^2*r*r^1+4*z^1*r^3*r^1^2 \\
& 2*r^2*r-2*r^2^2*z^2*r^2*r^3-2*r^2*r^2*r^1^2*z^1+2*r*r^2^2*z^1^2*r^1*r^3- \\
& 2*z^1*r^3^2*r^2*r^1+2*r^2^2*z^1*z^2^2*r^2*r^1+2*r^2^2*z^1^2*r^2*r^1*z^2- \\
& 2*r^2^2*r^1^2*r^3*z^2*z^1+2*r^2*r^2*r^3^2*z^2^2*z^1-6*r^2^2*z^1^2*r^3*r^1*z^2- \\
& 8*r^1*r^3*z^2^2*r^2*z^1-4*r^2*r^2*r^1*z^1*r^3+2*r^2^2*z^1^2*z^2*r^2*r^3- \\
& 8*r^1^2*r^3*z^2*r^2*z^1- \\
& 2*z^1*r^2*r^1^2*r^3+32*r^2*r^3*z^2*z^1*r*r^1+8*r^1*r^3*z^2^2*z^1*r+8*r^1*r^3^2*z^2*z^1 \\
& *r-8*z^1^2*r^3*z^2*r^2*r^1+8*z^1^2*r^3*r^1*z^2*r- \\
& 2*r^2*r^3^2*r^2*z^1+8*r^2*r^3*z^2^2*z^1*r+8*r^2*r^3*z^2^2*r^1*r- \\
& 2*r^2*r^2*r^1^2*z^2+6*z^1*r^3^2*z^2^2*r*r^1- \\
& 4*r^2^2*r^3^2*z^2*z^1*r^1+6*r*r^2^2*z^1^2*z^2*r^3+2*r^1*r^3^2*z^2*r^2*r+2*r^2^2*r^1*r^3 \\
& ^2*z^2^2*z^1-8*r^2^2*r^3*z^2*z^1*r^1- \\
& 2*z^1^2*r^3^2*z^2*r^2*r^1+6*z^1^2*r^3^2*r^1*r*z^2+8*r*r^2*z^1*z^2^2*r^1- \\
& 2*r^1^2*z^2*r^2*r^3-2*r^2^2*r^2*r^1*z^2-2*r^2*z^1^2*r^3^2*z^2^2*r- \\
& 16*r^2*r^2*r^1*z^1*z^2+8*r*r^2*z^1^2*z^2*r^3-r^2^2*z^1^2*r^3^2*z^2*r- \\
& 2*r^2^2*r^1*r^3*z^2^2*z^1*r-2*z^1*r^3^2*r^1^2*r^2*z^2+2*r^2^2*z^1^2*r^3^2*r^1*z^2- \\
& 16*z^1*z^2*r^2*r^1*r^3+8*r*r^2*z^1^2*r^1*z^2- \\
& 2*r*r^1*r^3^2*z^2^2*r^2*z^1+2*r*r^2^2*z^1*r^1^2*z^2+8*r*r^2*z^1^2*r^1*r^3- \\
& 2*r^2^2*z^1^2*r^3*r^1*z^2*r+2*r*r^2^2*z^1*r^1*r^3+8*r*r^2^2*z^1*r^1*z^2- \\
& 6*z^1*r^3^2*z^2^2*r^2*r^1+2*r^1*r^3^2*z^2^2*r^2*r+4*z^1*r^3^2*r^1*r^2*r)*x^4+(- \\
& 4*z^1^2*r^3^2*r^1*r-4*z^1^2*r^3*r^1^2*r- \\
& 4*r^2^2*r^3*z^2^2*r+r^2^2*z^1^2*r^3^2*z^2^2- \\
& 4*r*r^2*z^1^2*r^1^2+4*z^1^2*r^3*r^1^2*r^2+4*r^2^2*r^3^2*z^2*z^1+4*z^1^2*r^3^2*r^1*r^2 \\
& +2*r^2^2*z^1^2*r^3^2*z^2-4*r*z^1^2*r^3^2*r^2-4*r*r^2^2*r^1*z^2^2- \\
& 4*r*r^2*r^1^2*z^2^2+4*r^1^2*r^3*z^2^2*r^2+4*r^2^2*r^3*z^2^2*r^1- \\
& 4*r^1^2*r^3*z^2^2*r^1^2*r+2*r^2^2*r^3^2*z^2^2*z^1+3*r^2^2*r^3^2*z^2^2*r^1- \\
& 3*z^1^2*r^3^2*r^1^2*r+3*r^1^2*r^3^2*z^2^2*r^2-3*r^1^2*r^3^2*z^2^2*r- \\
& 4*r^2^2*r^3^2*z^2*r+4*r^2^2*r^3^2*z^2*r^1+4*z^1*r^3^2*r^1^2*r^2+4*r^2^2*r^3*r^1^2*z^1 \\
& -4*r*r^2^2*z^1*r^1^2-3*r*r^2^2*r^1^2*z^2^2-4*r*r^2^2*r^3^2*z^1- \\
& 3*r*r^2^2*z^1^2*r^1^2+3*r^2^2*z^1^2*r^3^2*r^1+4*r^2^2*r^3^2*r^1*z^1- \\
& 4*r*r^2^2*r^1^2*z^2+3*r^2^2*z^1^2*r^3*r^1^2- \\
& 3*r*r^2^2*z^1^2*r^3^2+3*r^2^2*r^1^2*r^3*z^2^2+4*r^2^2*r^3*r^1^2*z^2+4*r^1^2*r^3^2*z \\
& 2*r^2-4*r^1^2*r^3^2*z^2*r-4*z^1*r^3^2*r^1^2*r- \\
& 3*r^2^2*r^3^2*z^2^2*r+4*z^1^2*r^2*r^1^2+4*z^1^2*r^3^2*r^2+4*r^1^2*z^2^2*r^2+4*r \\
& 2^2*z^2^2*r^2+3*z^1^2*r^3^2*r^1^2*r^2+r^2^2*z^1^2*r^3^2*r^1^2+r^2^2*r^1^2*r^3^2*z^2 \\
& ^2+8*z^1^2*r^2*r^1*r^3+8*r^1*z^2^2*r^2*r^2+16*r^1*z^2*r^2*r^2*r^3- \\
& 16*r^1^2*r^3*z^2*r^2*r+2*r^2^2*z^1^2*r^3^2*z^2^2*r+r^2^2*r^2*r^1^2+r^1^2*r^3^2*r^2 \\
& +r^2^2*r^3^2*r^2- \\
& 2*r^2^2*z^1*r^2*r^1^2*z^2+4*r^2^2*z^1^2*r^3^2*r^1*z^2+8*z^1*r^2*r^1^2*z^2- \\
& 8*z^1*r^3*r^1^2*z^2*r+r^2^2*r^1^2*r^3*z^2^2*r-8*r*r^2*z^1*r^1^2*z^2- \\
& 12*r*r^2*r^3^2*z^2*z^1*r^1- \\
& 12*r^2^2*r^3*r^1*z^1*z^2*r+2*r*r^1^2*r^3^2*z^2*r^2*z^1+r^2^2*z^1^2*r^3^2*r^1*r+2*r^2^2 \\
& 2*r^2^2*r^1*r^3+2*r^2^2*r^3^2*z^2^2*z^1+4*z^1^2*r^3^2*z^2*r^2*r^1+4*r^2^2*z^1*r^3^2* \\
& r^1*r^2*z^2-8*r*r^2^2*z^1*z^2*r^3-4*r*r^2^2*z^1*z^2^2*r^1- \\
& 8*r^2*r^3^2*z^2^2*r^1+16*z^1*z^2*r^2*r^2*r^3+4*r^2^2*r^1*r^3^2*z^2^2*z^1- \\
& 6*z^1*r^3^2*r^1^2*r*z^2+8*z^1*r^3^2*r^1*r^2*z^2+2*r^2^2*r^3^2*r^1^2*z^1+2*r^2^2*r^1^2 \\
& *r^3*z^2*z^1*r-4*r*r^2^2*z^1^2*r^1*z^2- \\
& r^2^2*r^1^2*z^2^2*r^2+4*r^2^2*r^1*r^3*z^2^2*z^1-4*z^1*r^3^2*z^2^2*r^2*r- \\
& 16*r^2^2*r^3*z^2*r^1- \\
& 16*z^1*r^3*r^1^2*r^2*r+r^2^2*z^1^2*r^3^2*z^2^2*r^2+8*r^2^2*z^2*r^2*r^3- \\
& 4*r^2^2*r^2*r^1*z^1*r^3*z^2+8*r^2*r^2*r^1^2*z^1-2*r^2^2*r^3*r^1^2*r- \\
& 6*r*r^2^2*z^1^2*r^1*r^3+8*z^1*r^3^2*r^2*r^1-4*r^2^2*z^1*z^2^2*r^2*r^1- \\
& r^2^2*r^2*r^3^2*z^2^2- \\
& 4*r^2^2*z^1^2*r^2*r^1*z^2+6*r^2^2*r^1^2*r^3*z^2*z^1+2*r^2^2*z^1*r^3^2*r^1^2*z^2- \\
& 2*r^2^2*r^3^2*r^1*r-2*r^2*r^3^2*r^1^2*r-4*r^2*r^2*r^3^2*z^2^2*z^1- \\
& 2*r^2^2*z^1*r^3*r^1^2*r+4*r^2^2*z^1^2*r^3*r^1*z^2+16*r^2*r^2*r^1*z^1*r^3- \\
& 4*r^2^2*z^1^2*z^2*r^2*r^3- \\
& 2*r^2^2*z^1^2*r^2*r^1*r^3+8*r^1^2*r^3*z^2*r^2*z^1+8*z^1*r^2*r^1^2*r^3- \\
& 32*r^2*r^3*z^2*z^1*r*r^1+r^2^2*r^3^2*z^2^2*r^1*r-r^2^2*z^1^2*r^2*r^1^2- \\
& 8*r^1*r^3^2*z^2*z^1*r+4*r^2^2*r^1*r^3^2*z^2^2*z^1*r- \\
& r^2^2*r^1^2*r^3^2*z^2^2+8*r^2*r^3^2*r^2*z^1-
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 8*r^2*r^3*Z^2^2*r^1*r+8*r^2*r^2*r^1^2*Z^2- \\
& 4*Z^1*r^3^2*Z^2^2*r*r^1+2*r^2*r^2*r^1^2*r^3+12*r^2^2*r^3^2*Z^2*Z^1*r^1- \\
& 4*r*r^2^2*Z^1^2*Z^2*r^3-8*r^1*r^3^2*Z^2*r^2*r- \\
& 4*r^2*r^1*r^3^2*Z^2^2*Z^1+8*r^2^2*r^3*Z^2*Z^1*r^1+2*r^2^2*r^3^2*r^1^2*Z^2+4*Z^1^2*r^3 \\
& ^2*Z^2*r^2*r*r^1- \\
& 4*Z^1^2*r^3^2*r^1*r*Z^2+8*r^1^2*Z^2*r^2*r^3+8*r^2^2*r^2*r^1*Z^2+16*r^2*r^2*r^1*Z^1* \\
& Z^2+r^2^2*Z^1^2*r^3*r^1^2*r+Z^1^2*r^3^2*r^1^2*r^2*r+4*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1*r*Z^2+2* \\
& r^2^2*Z^1^2*r^3^2*Z^2*r-r^2^2*Z^1^2*r^2*r^3^2- \\
& 2*r^2*r^1^2*r^3^2*Z^2*Z^1+4*r^2^2*r^1*r^3*Z^2^2*Z^1*r- \\
& 2*r*r^2^2*r^3^2*Z^2*r^1+6*Z^1*r^3^2*r^1^2*r^2*Z^2- \\
& 4*r^2*Z^1^2*r^3^2*r^1*Z^2+r^1^2*r^3^2*Z^2^2*r^2*r- \\
& 2*r^2*r^1*r^3^2*Z^2^2*r^2+16*Z^1*Z^2*r^2*r^1*r^3- \\
& 2*r^2^2*r^1^2*r^3*Z^2*r+4*r*r^1*r^3^2*Z^2^2*r^2*Z^1-6*r*r^2^2*Z^1*r^1^2*Z^2- \\
& 8*r*r^2*Z^1^2*r^1*r^3+4*r^2^2*Z^1^2*r^3*r^1*Z^2*r+2*r^2*r^3^2*r^2*r^1- \\
& 4*r^2*r^2*r^3^2*Z^2*Z^1*r^1-r^2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2-8*r*r^2^2*Z^1*r^1*r^3- \\
& 8*r*r^2^2*Z^1*r^1*Z^2+4*Z^1*r^3^2*Z^2^2*r^2*r^1-2*r*Z^1*r^3^2*r^1^2*r^2- \\
& 2*r^2^2*r^3^2*r^1*Z^1*r-6*r^1*r^3^2*Z^2^2*r^2*r-16*Z^1*r^3^2*r^1*r^2*r- \\
& 2*r*r^1^2*r^3^2*Z^2*r^2)*x^3+(-2*r^2^2*r^3^2*Z^2^2*r^1+2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2*r- \\
& 2*r^1^2*r^3^2*Z^2^2*r^2+2*r^1^2*r^3^2*Z^2^2*r+4*r^2^2*r^3^2*Z^2*r- \\
& 4*r^2^2*r^3^2*Z^2*r^1-4*Z^1*r^3^2*r^1^2*r^2- \\
& 4*r^2^2*r^3*r^1^2*Z^1+4*r*r^2^2*Z^1*r^1^2+2*r*r^2^2*r^1^2*Z^2^2+4*r*r^2^2*r^3^2*Z^1 \\
& +2*r*r^2^2*Z^1^2*r^1^2-2*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1- \\
& 4*r^2^2*r^3^2*r^1*Z^1+4*r*r^2^2*r^1^2*Z^2- \\
& 2*r^2^2*Z^1^2*r^3*r^1^2+2*r*r^2^2*Z^1^2*r^3^2-2*r^2^2*r^1^2*r^3*Z^2^2- \\
& 4*r^2^2*r^3*r^1^2*Z^2- \\
& 4*r^1^2*r^3^2*Z^2*r^2+4*r^1^2*r^3^2*Z^2*r+4*Z^1*r^3^2*r^1^2*r+2*r^2^2*r^3^2*Z^2^2*r \\
& -2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2*r^2-2*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2-2*r^2^2*r^1^2*r^3^2*Z^2^2- \\
& 16*r^1*Z^2*r^2*r^2*r^3+16*r^1^2*r^3*Z^2*r^2*r-4*r^2^2*r^2*r^1^2-4*r^1^2*r^3^2*r^2- \\
& 4*r^2^2*r^3^2*r^2+4*r*r^2^2*r^1^2*r^3^2+4*r^2^2*Z^1*r^2*r^1^2*Z^2- \\
& 2*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1*Z^2- \\
& 2*r^2^2*r^1^2*r^3*Z^2^2*r+8*r*r^2*r^3^2*Z^2*Z^1*r^1+8*r^2^2*r^3*r^1*Z^1*Z^2*r- \\
& 4*r*r^1^2*r^3^2*Z^2*r^2*Z^1-2*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1*r-8*r^2^2*r^2*r^1*r^3- \\
& 8*r^2^2*Z^1*r^3^2*r^1*r*Z^2-2*r^2^2*r^1*r^3^2*Z^2^2*Z^1+4*Z^1*r^3^2*r^1^2*r*Z^2- \\
& 6*r^2^2*r^3^2*r^1^2*Z^1-2*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2*r- \\
& 4*r^2^2*r^1^2*r^3*Z^2*Z^1*r+2*r^2^2*r^1^2*Z^2^2*r^2- \\
& 2*r^2^2*r^1^2*r^3^2*Z^2^2*r+16*r^2^2*r^3*Z^2*r*r^1+16*Z^1*r^3*r^1^2*r^2*r- \\
& 8*r^2^2*Z^2*r^2*r^3+8*r^2^2*r^2*r^1*Z^1*r^3*Z^2- \\
& 8*r^2*r^2*r^1^2*Z^1+8*r^2^2*r^3*r^1^2*r+4*r*r^2^2*Z^1^2*r^1*r^3- \\
& 4*r^2^2*r^1^2*r^3^2*Z^2*Z^1*r+2*r^2^2*r^2*r^3^2*Z^1*r^1- \\
& 8*Z^1*r^3^2*r^2*r^1+2*r^2^2*r^2*r^3^2*Z^2^2-4*r^2^2*r^1^2*r^3*Z^2*Z^1- \\
& 4*r^2^2*Z^1*r^3^2*r^1^2*Z^2+8*r^2^2*r^3^2*r^1*r+8*r^2*r^3^2*r^1^2*r- \\
& 2*r^2^2*Z^1^2*r^2*r^1*r^3^2*Z^2+6*r^2^2*Z^1*r^3*r^1^2*r- \\
& 16*r^2*r^2*r^1*Z^1*r^3+4*r^2^2*Z^1^2*r^2*r^1*r^3-8*Z^1*r^2*r^1^2*r^3- \\
& 2*r^2^2*r^3^2*Z^2^2*r^1*r+2*r^2^2*Z^1^2*r^2*r^1^2- \\
& 4*r^2^2*r^1*r^3^2*Z^2^2*Z^1*r+2*r^2^2*r^1^2*r^3^2*Z^2^2- \\
& 8*r^2*r^3^2*r^2*Z^1+2*r^2^2*r^2*r^1^2*Z^1*r^3-2*r^2^2*r^1*r^3^2*Z^2^2*Z^1*r^2- \\
& 8*r^2*r^2*r^1^2*Z^2-8*r^2*r^2*r^1^2*r^3-8*r^2^2*r^3^2*Z^2*Z^1*r^1- \\
& 2*r^2^2*r^3^2*r^1^2*Z^1*r- \\
& 2*r^2^2*r^3^2*r^1^2*r*Z^2+2*r^2^2*r^1^2*r^3^2*Z^2*r^2+8*r^1*r^3^2*Z^2*r^2*r- \\
& 6*r^2^2*r^3^2*r^1^2*Z^2-8*r^1^2*Z^2*r^2*r^3-8*r^2^2*r^2*r^1*Z^2- \\
& 2*r^2^2*Z^1^2*r^3*r^1^2*r-2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2*r^2*r- \\
& 4*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1*r*Z^2+2*r^2^2*Z^1*r^3^2*r^1^2*r^2+2*r^2^2*Z^1^2*r^2*r^3^2+2* \\
& r^2^2*r^2*r^3^2*Z^2*r^1+4*r^2^2*r^1^2*r^3^2*Z^2*Z^1+6*r*r^2^2*r^3^2*Z^2*r^1- \\
& 4*Z^1*r^3^2*r^1^2*r^2*Z^2- \\
& 2*r^1^2*r^3^2*Z^2^2*r^2*r+4*r^2^2*r^1*r^3^2*Z^2^2*r^2+2*r^2^2*r^2*r^1^2*r^3*Z^2+6*r^2 \\
& ^2*r^1^2*r^3*Z^2*r+4*r*r^2^2*Z^1*r^1^2*Z^2- \\
& 8*r^2*r^3^2*r^2*r^1+8*r^2*r^2*r^3^2*Z^2*Z^1*r^1+2*r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2+8*r*r^2^2* \\
& Z^1*r^1*r^3+6*r*Z^1*r^3^2*r^1^2*r^2+6*r^2^2*r^3^2*r^1*Z^1*r+4*r^1*r^3^2*Z^2^2*r^2*r+1 \\
& 6*Z^1*r^3^2*r^1*r^2*r+6*r*r^1^2*r^3^2*Z^2*r^2)*x^2+(r^2^2*Z^1^2*r^3^2*r^1^2+r^2^2*r^2 \\
& ^2*r^3^2*Z^2^2+4*r^2^2*r^2*r^1^2+4*r^1^2*r^3^2*r^2+4*r^2^2*r^3^2*r^2- \\
& 12*r*r^2^2*r^1^2*r^3^2+8*r^2^2*r^2*r^1*r^3+4*r^2^2*r^3^2*r^1^2*Z^1+2*r^2^2*Z^1^2*r
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 3^2 r_1^2 r + 2 r_2^2 r_1^2 r_3^2 Z_2^2 r + r_2^2 r_1^2 r_3^2 r^2 Z_2^2 - \\
& 8 r_2^2 r_3 r_1^2 r + 4 r_2^2 r_1^2 r_3^2 Z_2^2 Z_1 r - \\
& 4 r_2^2 r^2 r_3^2 Z_1 r_1 + 2 r_2^2 Z_1 r_3^2 r_1^2 Z_2 - 8 r_2^2 r_3^2 r_1 r - \\
& 8 r_2^2 r_3^2 r_1^2 r - 4 r_2^2 Z_1 r_3 r_1^2 r - \\
& 4 r_2^2 r^2 r_1^2 Z_1 r_3 + 8 r_2^2 r^2 r_1^2 r_3 + 4 r_2^2 r_3^2 r_1^2 Z_1 r + 4 r_2^2 r_3^2 \\
& ^2 r_1^2 r^2 Z_2 - 4 r^2 r_1^2 r_3^2 Z_2^2 r_2 + 4 r_2^2 r_3^2 r_1^2 Z_2 - \\
& 4 r^2 Z_1 r_3^2 r_1^2 r_2 - 4 r_2^2 r^2 r_3^2 Z_2^2 r_1 - 4 r^2 r_2^2 r_3^2 Z_2^2 r_1 - \\
& 4 r_2^2 r^2 r_1^2 r_3^2 Z_2 - 4 r_2^2 r_1^2 r_3^2 Z_2^2 r + 8 r_2^2 r_3^2 r^2 r_1 - \\
& 4 r^2 Z_1 r_3^2 r_1^2 r_2 - 4 r_2^2 r_3^2 r_1^2 Z_1 r - 4 r^2 r_1^2 r_3^2 Z_2^2 r_2 - \\
& 4 r_2^2 r_1^2 r_3^2 r^2 + 2 r_2^2 r_1^2 r_3^2 Z_2^2 Z_1 r^2 + r_2^2 Z_1^2 r_3^2 r_1^2 r^2 \\
& 2) * x + 8 r^2 r_2^2 r_1^2 r_3^2 + 8 r_2^2 r_1^2 r_3^2 r^2 ; \\
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A := & (Z_1^2 r_3 Z_2^2 r_2 - Z_1^2 r_3 Z_2^2 r - r r_2 Z_1^2 Z_2^2 + Z_1^2 Z_2^2 r^2) x^7 + (\\
& -2 r_1 r_3 Z_2^2 r_2 Z_1 + 2 r r_2 Z_1^2 Z_2 r_3 + 2 r r_2 Z_1^2 r_1 Z_2 + Z_1^2 r_3^2 Z_2 r \\
& + Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r + 2 r_1 r_3 Z_2^2 Z_1 r + 4 r r_2 Z_1^2 Z_2^2 + 2 Z_1^2 r_3 r_1 Z_2 r \\
& + 2 r_2 r_3 Z_2^2 Z_1 r - 2 Z_1 Z_2^2 r^2 r_1 - 2 Z_1^2 r^2 r_1 Z_2 - 2 Z_1 Z_2^2 r^2 r_2 \\
& - 2 Z_1^2 Z_2 r^2 r_3 - 4 Z_1^2 r_3 Z_2^2 r_2 + 4 Z_1^2 r_3 Z_2^2 r - 2 Z_1^2 r_3 Z_2 r_2 r_1 \\
& - Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r_2 - 4 Z_1^2 Z_2^2 r^2 - r^2 r_3 Z_2^2 Z_1 - Z_1^2 r_3^2 Z_2 r_2 + r r_2^2 Z_1^2 Z_2^2 \\
& + r r_2^2 Z_1 Z_2^2 - r^2 Z_1^2 r_3 Z_2^2 + 2 r r_2 Z_1 Z_2^2 r_1) x^6 + (Z_1^2 r_3^2 r^2 + 4 Z_1^2 Z_2^2 r^2 \\
& + Z_1^2 r^2 r_1^2 + r_1^2 Z_2^2 r^2 + 2 r_2^2 r_1 r_3 Z_2^2 Z_1 - 8 Z_1^2 r_3 r_1 Z_2 r + r_2^2 Z_2^2 r^2 \\
& - 2 r r_2^2 Z_1 Z_2 r_3 + 8 r_1 r_3 Z_2^2 r_2 Z_1 - 2 Z_1 r_3 r_1^2 Z_2 r + 4 r_2 r^2 r_1 Z_1 Z_2 \\
& + 8 Z_1^2 r_3 Z_2 r_2 r_1 - 2 r r_2^2 Z_1 r_1 Z_2 - 8 r_1 r_3 Z_2^2 Z_1 r + 2 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r_2 r_1 \\
& + 2 r_1^2 r_3 Z_2 r_2 Z_1 - 2 r r_2 Z_1 r_1^2 Z_2 + 4 Z_1^2 r_3 Z_2^2 r_2 - 4 Z_1^2 r_3 Z_2^2 r \\
& - 4 r r_2 Z_1^2 Z_2^2 - 4 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r - 3 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r + 3 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r_2 \\
& + 4 r_2^2 r_3 Z_2^2 Z_1 + 4 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r_2 - 3 r r_2^2 Z_1^2 Z_2^2 - 4 r r_2^2 Z_1 Z_2^2 \\
& + 3 r_2^2 Z_1^2 r_3 Z_2^2 - Z_1^2 r_3^2 r_1 r - Z_1^2 r_3 r_1^2 r - r^2 r_3 Z_2^2 r + r_2^2 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 \\
& - r r_2 Z_1^2 r_1^2 + Z_1^2 r_3 r_1^2 r_2 + r_2^2 r_3^2 Z_2 Z_1 + Z_1^2 r_3^2 r_1 r_2 + r_2^2 Z_1^2 r_3^2 Z_2 \\
& - r Z_1^2 r_3^2 r_2 - r r_2^2 r_1 Z_2^2 - r r_2 r_1^2 Z_2^2 + r_1^2 r_3 Z_2^2 r_2 + r_2^2 r_3 Z_2^2 r_1 \\
& - r_1^2 r_3 Z_2^2 r + r_2^2 r_3^2 Z_2^2 Z_1 - r^2 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 - r_2^2 Z_1^2 Z_2^2 r^2 + 8 Z_1 Z_2^2 r^2 r_1 \\
& + 8 Z_1^2 r^2 r_1 Z_2 + 8 Z_1 Z_2^2 r^2 r_2 + 8 Z_1^2 Z_2 r^2 r_3 + 2 Z_1^2 r^2 r_1 r_3 + 2 r_1 Z_2^2 r^2 r_2 \\
& + 2 Z_1 r^2 r_1^2 Z_2 + r_2^2 Z_1^2 r_3 Z_2^2 r + r_2 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r - 8 r r_2 Z_1^2 Z_2 r_3 \\
& - 8 r r_2 Z_1^2 r_1 Z_2 - 8 r_2 r_3 Z_2^2 Z_1 r - 8 r r_2 Z_1 Z_2^2 r_1 - 2 r r_2^2 Z_1 Z_2^2 r_1 \\
& - 2 r_2 r_3^2 Z_2 Z_1 r + 4 Z_1 Z_2 r^2 r_2 r_3 + 2 Z_1 r_3^2 r_1 r_2 Z_2 - 2 r r_2^2 Z_1^2 r_1 Z_2 \\
& - 2 Z_1 r_3^2 Z_2^2 r_2 r + 2 r_2^2 Z_1^2 r_3 r_1 Z_2 - 8 r_2 r_3 Z_2 Z_1 r r_1 - 2 r_1 r_3^2 Z_2 Z_1 r \\
& - 2 r_2 r_3 Z_2^2 r_1 r - 2 Z_1 r_3^2 Z_2^2 r r_1 - 2 r r_2^2 Z_1^2 Z_2 r_3 + 2 r_2^2 r_3 Z_2 Z_1 r_1 \\
& - 2 Z_1^2 r_3^2 r_1 r Z_2 + 4 Z_1 Z_2 r^2 r_1 r_3 - 2 r r_2 Z_1^2 r_1 r_3 + 2 Z_1 r_3^2 Z_2^2 r_2 r_1) x^5 \\
& + (-4 Z_1^2 r_3^2 r^2 - 4 Z_1^2 r^2 r_1^2 - 4 r_1^2 Z_2^2 r^2 - 6 r_2^2 r_1 r_3 Z_2^2 Z_1 \\
& + 4 r_2^2 r_3 r_1 Z_1 Z_2 r + 8 Z_1^2 r_3 r_1 Z_2 r - 4 r_2^2 Z_2^2 r^2 + 8 r r_2^2 Z_1 Z_2 r_3 \\
& - 2 Z_1 r_3^2 r_1^2 r_2 Z_2 - 8 r_1 r_3 Z_2^2 r_2 Z_1 + 2 r_2^2 Z_1^2 Z_2 r^2 r_3 + 8 Z_1 r_3 r_1^2 Z_2 r \\
& - 4 r_1 Z_2 r^2 r_2 r_3 - 16 r_2 r^2 r_1 Z_1 Z_2 - 8 Z_1^2 r_3 Z_2 r_2 r_1 + 2 r r_2^2 Z_1 r_1 r_3 \\
& + 8 r r_2^2 Z_1 r_1 Z_2 + 8 r_1 r_3 Z_2^2 Z_1 r - 6 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r_2 r_1 - 2 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r_2 r r_1 \\
& - 2 r_2^2 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r - 2 r_2^2 Z_1^2 r_3^2 r_1 Z_2 - 8 r_1^2 r_3 Z_2 r_2 Z_1 + 8 r r_2 Z_1 r_1^2 Z_2 \\
& + 4 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r + 2 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r - 2 Z_1^2 r_3^2 Z_2^2 r_2 - 4 r_2^2 r_3 Z_2^2 Z_1 \\
& - 4 Z_1^2 r_3^2 Z_2 r_2 + 2 r r_2^2 Z_1^2 Z_2^2 + 4 r r_2^2 Z_1 Z_2^2 - 2 r_2^2 Z_1^2 r_3 Z_2^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 4 Z1^2 r3^2 r1 r + 4 Z1^2 r3 r1^2 r + 4 r2^2 r3 Z2^2 r - 2 r2^2 Z1^2 r3^2 Z2^2 \\
& + 4 r r2 Z1^2 r1^2 - 4 Z1^2 r3 r1^2 r2 - 4 r2^2 r3^2 Z2 Z1 - 4 Z1^2 r3^2 r1 r2 \\
& - 3 r2^2 Z1^2 r3^2 Z2 + 4 r Z1^2 r3^2 r2 + 4 r r2^2 r1 Z2^2 + 4 r r2 r1^2 Z2^2 \\
& - 4 r1^2 r3 Z2^2 r2 - 4 r2^2 r3 Z2^2 r1 + 4 r1^2 r3 Z2^2 r - 3 r2^2 r3^2 Z2^2 Z1 \\
& + 2 r^2 Z1^2 r3^2 Z2^2 + 2 r2^2 Z1^2 Z2^2 r^2 - r2^2 r3^2 Z2^2 r1 + Z1^2 r3^2 r1^2 r \\
& - r1^2 r3^2 Z2^2 r2 + r1^2 r3^2 Z2^2 r + r2^2 r3^2 Z2 r - r2^2 r3^2 Z2 r1 - Z1 r3^2 r1^2 r2 \\
& - r2^2 r3 r1^2 Z1 + r r2^2 Z1 r1^2 + r r2^2 r1^2 Z2^2 + r r2^2 r3^2 Z1 + r r2^2 Z1^2 r1^2 \\
& - r2^2 Z1^2 r3^2 r1 - r2^2 r3^2 r1 Z1 + r r2^2 r1^2 Z2 - r2^2 Z1^2 r3 r1^2 + r r2^2 Z1^2 r3^2 \\
& - r2^2 r1^2 r3 Z2^2 - r2^2 r3 r1^2 Z2 - r1^2 r3^2 Z2 r2 + r1^2 r3^2 Z2 r + Z1 r3^2 r1^2 r \\
& + r2^2 r3^2 Z2^2 r - Z1^2 r3^2 r1^2 r2 - 8 Z1 Z2^2 r^2 r1 - 8 Z1^2 r^2 r1 Z2 - 8 Z1 Z2^2 r^2 r2 \\
& - 8 Z1^2 Z2 r^2 r3 - 8 Z1^2 r^2 r1 r3 - 8 r1 Z2^2 r^2 r2 - 8 Z1 r^2 r1^2 Z2 \\
& - 2 r2^2 Z1^2 r3 Z2^2 r - 2 r2 Z1^2 r3^2 Z2^2 r - r2^2 r r3^2 Z2^2 Z1 - r2^2 Z1^2 r3^2 Z2 r \\
& + 8 r r2 Z1^2 Z2 r3 + 8 r r2 Z1^2 r1 Z2 + 8 r2 r3 Z2^2 Z1 r + 8 r r2 Z1 Z2^2 r1 \\
& + 6 r r2^2 Z1 Z2^2 r1 + 8 r2 r3^2 Z2 Z1 r - 16 Z1 Z2 r^2 r2 r3 - 8 Z1 r3^2 r1 r2 Z2 \\
& + 6 r r2^2 Z1^2 r1 Z2 + 6 Z1 r3^2 Z2^2 r2 r - 6 r2^2 Z1^2 r3 r1 Z2 + 32 r2 r3 Z2 Z1 r r1 \\
& + 8 r1 r3^2 Z2 Z1 r + 8 r2 r3 Z2^2 r1 r + 6 Z1 r3^2 Z2^2 r r1 + 6 r r2^2 Z1^2 Z2 r3 \\
& - 8 r2^2 r3 Z2 Z1 r1 + 6 Z1^2 r3^2 r1 r Z2 - 16 Z1 Z2 r^2 r1 r3 + 8 r r2 Z1^2 r1 r3 \\
& - 6 Z1 r3^2 Z2^2 r2 r1 - 2 r2^2 Z2 r^2 r3 - 2 r2 r^2 r1^2 Z1 - 2 Z1 r3^2 r^2 r1 \\
& - 2 Z1 r^2 r1^2 r3 - 2 r2 r3^2 r^2 Z1 - 2 r2 r^2 r1^2 Z2 - 2 r1^2 Z2 r^2 r3 - 2 r2^2 r^2 r1 Z2 \\
& + 4 r1^2 r3 Z2 r2 r + 4 r r2 r3^2 Z2 Z1 r1 - 2 r2^2 r1 r3^2 Z2^2 Z1 + 2 Z1 r3^2 r1^2 r Z2 \\
& + 4 r2^2 r3 Z2 r r1 + 4 Z1 r3 r1^2 r2 r + 2 r r2^2 Z1^2 r1 r3 + 2 r2^2 Z1 Z2^2 r^2 r1 \\
& + 2 r2^2 Z1^2 r^2 r1 Z2 - 2 r2^2 r1^2 r3 Z2 Z1 + 2 r2 r^2 r3^2 Z2^2 Z1 - 4 r2 r^2 r1 Z1 r3 \\
& - 4 r2^2 r3^2 Z2 Z1 r1 + 2 r1 r3^2 Z2 r2 r + 2 r^2 r1 r3^2 Z2^2 Z1 - 2 r2^2 r1 r3 Z2^2 Z1 r \\
& + 2 r^2 Z1^2 r3^2 r1 Z2 - 2 r r1 r3^2 Z2^2 r2 Z1 + 2 r r2^2 Z1 r1^2 Z2 \\
& - 2 r2^2 Z1^2 r3 r1 Z2 r + 2 r1 r3^2 Z2^2 r2 r + 4 Z1 r3^2 r1 r2 r) x^4 + (r2^2 r^2 r1^2 \\
& + 4 Z1^2 r3^2 r^2 + r1^2 r3^2 r^2 + r2^2 r3^2 r^2 + 4 Z1^2 r^2 r1^2 + 4 r1^2 Z2^2 r^2 \\
& + 4 r2^2 r1 r3 Z2^2 Z1 - 12 r2^2 r3 r1 Z1 Z2 r + 4 r2^2 Z2^2 r^2 + 2 r2^2 r1^2 r3 Z2 Z1 r \\
& - 8 r r2^2 Z1 Z2 r3 + 6 Z1 r3^2 r1^2 r2 Z2 - 4 r2^2 Z1^2 Z2 r^2 r3 - 8 Z1 r3 r1^2 Z2 r \\
& + 16 r1 Z2 r^2 r2 r3 - 2 r^2 r1^2 r3^2 Z2 Z1 + 16 r2 r^2 r1 Z1 Z2 - 8 r r2^2 Z1 r1 r3 \\
& - 8 r r2^2 Z1 r1 Z2 - 2 r2^2 Z1 r^2 r1^2 Z2 + 4 Z1^2 r3^2 Z2 r2 r1 + 4 Z1^2 r3^2 Z2 r2 r r1 \\
& + 2 r2^2 Z1^2 r3^2 Z2^2 r + 4 r2^2 Z1^2 r3^2 r1 Z2 - 2 r2^2 Z1^2 r^2 r1 r3 + 8 r1^2 r3 Z2 r2 Z1 \\
& - 8 r r2 Z1 r1^2 Z2 - 4 Z1^2 r3^2 r1 r - 4 Z1^2 r3 r1^2 r - 4 r2^2 r3 Z2^2 r \\
& + r2^2 Z1^2 r3^2 Z2^2 - 4 r r2 Z1^2 r1^2 + 4 Z1^2 r3 r1^2 r2 + 4 r2^2 r3^2 Z2 Z1 \\
& + 4 Z1^2 r3^2 r1 r2 + 2 r2^2 Z1^2 r3^2 Z2 - 4 r Z1^2 r3^2 r2 - 4 r r2^2 r1 Z2^2 \\
& - 4 r r2 r1^2 Z2^2 + 4 r1^2 r3 Z2^2 r2 + 4 r2^2 r3 Z2^2 r1 - 4 r1^2 r3 Z2^2 r \\
& + 2 r2^2 r3^2 Z2^2 Z1 + 3 r2^2 r3^2 Z2^2 r1 - 3 Z1^2 r3^2 r1^2 r + 3 r1^2 r3^2 Z2^2 r2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - 3 r l^2 r^3 Z^2 r - 4 r^2 r^3 Z^2 r + 4 r^2 r^3 Z^2 r l + 4 Z l r^3 r l^2 r^2 \\
& + 4 r^2 r^3 r l^2 Z l - 4 r r^2 Z l r l^2 - 3 r r^2 r l^2 Z^2 - 4 r r^2 r^3 Z l \\
& - 3 r r^2 Z l^2 r l^2 + 3 r^2 Z l^2 r^3 r l + 4 r^2 r^3 r l Z l - 4 r r^2 r l^2 Z^2 \\
& + 3 r^2 Z l^2 r^3 r l^2 - 3 r r^2 Z l^2 r^3 + 3 r^2 r l^2 r^3 Z^2 + 4 r^2 r^3 r l^2 Z^2 \\
& + 4 r l^2 r^3 Z^2 r^2 - 4 r l^2 r^3 Z^2 r - 4 Z l r^3 r l^2 r - 3 r^2 r^3 Z^2 r \\
& + 3 Z l^2 r^3 r l^2 r^2 + r^2 Z l^2 r^3 r l^2 + r^2 r l^2 r^3 Z^2 - r^2 r l^2 Z^2 r^2 \\
& - r^2 r^2 r^3 Z^2 - r^2 Z l^2 r^2 r l^2 - r^2 r l^2 r^3 Z^2 - r^2 Z l^2 r^2 r^3 - r^2 Z l^2 r^3 r l^2 \\
& + 8 Z l^2 r^2 r l r^3 + 8 r l Z^2 r^2 r^2 + 8 Z l r^2 r l^2 Z^2 + 2 r^2 r r^3 Z^2 Z l \\
& + 2 r^2 Z l^2 r^3 Z^2 r + r^2 r l^2 r^3 Z^2 r + r^2 Z l^2 r^3 r l r + r^2 Z l^2 r^3 Z^2 r^2 \\
& + r^2 r^3 Z^2 r l r + r^2 Z l^2 r^3 r l^2 r + Z l^2 r^3 r l^2 r^2 r + r l^2 r^3 Z^2 r^2 r \\
& - 4 r r^2 Z l Z^2 r l - 8 r^2 r^3 Z^2 Z l r + 16 Z l Z^2 r^2 r^2 r^3 + 8 Z l r^3 r l r^2 Z^2 \\
& - 4 r r^2 Z l^2 r l Z^2 - 4 Z l r^3 Z^2 r^2 r + 4 r^2 Z l^2 r^3 r l Z^2 - 32 r^2 r^3 Z^2 Z l r r l \\
& - 8 r l r^3 Z^2 Z l r - 8 r^2 r^3 Z^2 r l r - 4 Z l r^3 Z^2 r r l - 4 r r^2 Z l^2 Z^2 r^3 \\
& + 8 r^2 r^3 Z^2 Z l r l - 4 Z l^2 r^3 r l r Z^2 + 16 Z l Z^2 r^2 r l r^3 - 8 r r^2 Z l^2 r l r^3 \\
& + 4 Z l r^3 Z^2 r^2 r l + 8 r^2 Z^2 r^2 r^3 + 8 r^2 r^2 r l^2 Z l + 8 Z l r^3 r^2 r l \\
& + 8 Z l r^2 r l^2 r^3 + 8 r^2 r^3 r^2 Z l + 8 r^2 r^2 r l^2 Z^2 + 8 r l^2 Z^2 r^2 r^3 + 8 r^2 r^2 r l Z^2 \\
& + 2 r^2 r^2 r l r^3 + 2 r^2 r^3 r l^2 Z l - 2 r^2 r^3 r l^2 r - 2 r^2 r^3 r l r - 2 r^2 r^3 r l^2 r \\
& + 2 r^2 r^2 r l^2 r^3 + 2 r^2 r^3 r l^2 Z^2 + 2 r^2 r^3 r^2 r l - 16 r l^2 r^3 Z^2 r^2 r \\
& - 12 r r^2 r^3 Z^2 Z l r l + 4 r^2 r l r^3 Z^2 Z l - 6 Z l r^3 r l^2 r Z^2 \\
& - 16 r^2 r^3 Z^2 r r l - 16 Z l r^3 r l^2 r^2 r - 6 r r^2 Z l^2 r l r^3 - 4 r^2 Z l Z^2 r^2 r l \\
& - 4 r^2 Z l^2 r^2 r l Z^2 + 6 r^2 r l^2 r^3 Z^2 Z l - 4 r^2 r^2 r^3 Z^2 Z l + 16 r^2 r^2 r l Z l r^3 \\
& + 12 r^2 r^3 Z^2 Z l r l - 8 r l r^3 Z^2 r^2 r - 4 r^2 r l r^3 Z^2 Z l + 4 r^2 r l r^3 Z^2 Z l r \\
& - 4 r^2 Z l^2 r^3 r l Z^2 + 4 r r l r^3 Z^2 r^2 Z l - 6 r r^2 Z l r l^2 Z^2 \\
& + 4 r^2 Z l^2 r^3 r l Z^2 r - 6 r l r^3 Z^2 r^2 r - 16 Z l r^3 r l r^2 r + 2 r r l^2 r^3 Z^2 r^2 Z l \\
& + 4 r^2 Z l r^3 r l r Z^2 - 4 r^2 r^2 r l Z l r^3 Z^2 + 2 r^2 Z l r^3 r l^2 Z^2 \\
& - 2 r^2 Z l r^3 r l^2 r + 4 r^2 r l r^3 Z^2 Z l r + 4 r^2 Z l^2 r^3 r l r Z^2 \\
& - 2 r r^2 r^3 Z^2 r l - 2 r^2 r l r^3 Z^2 r^2 - 2 r^2 r l^2 r^3 Z^2 r - 4 r^2 r^2 r^3 Z^2 Z l r l \\
& - 2 r Z l r^3 r l^2 r^2 - 2 r^2 r^3 r l Z l r - 2 r r l^2 r^3 Z^2 r^2) x^3 + (-4 r^2 r^2 r l^2 \\
& - 4 r l^2 r^3 r^2 - 4 r^2 r^3 r^2 + 8 r^2 r^3 r l Z l Z^2 r - 4 r^2 r l^2 r^3 Z^2 Z l r \\
& - 2 r^2 Z l^2 r^2 r l r^3 Z^2 - 4 Z l r^3 r l^2 r^2 Z^2 - 16 r l Z^2 r^2 r^2 r^3 \\
& + 4 r^2 r l^2 r^3 Z^2 Z l + 8 r r^2 Z l r l r^3 + 4 r^2 Z l r^2 r l^2 Z^2 - 2 r^2 Z l^2 r^3 r l Z^2 \\
& + 4 r^2 Z l^2 r^2 r l r^3 - 2 r^2 r^3 Z^2 r l + 2 Z l^2 r^3 r l^2 r - 2 r l^2 r^3 Z^2 r^2 \\
& + 2 r l^2 r^3 Z^2 r + 4 r^2 r^3 Z^2 r - 4 r^2 r^3 Z^2 r l - 4 Z l r^3 r l^2 r^2 \\
& - 4 r^2 r^3 r l^2 Z l + 4 r r^2 Z l r l^2 + 2 r r^2 r l^2 Z^2 + 4 r r^2 r^3 Z l \\
& + 2 r r^2 Z l^2 r l^2 - 2 r^2 Z l^2 r^3 r l - 4 r^2 r^3 r l Z l + 4 r r^2 r l^2 Z^2 \\
& - 2 r^2 Z l^2 r^3 r l^2 + 2 r r^2 Z l^2 r^3 - 2 r^2 r l^2 r^3 Z^2 - 4 r^2 r^3 r l^2 Z^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -4 r l^2 r^3 Z_2 r_2 + 4 r l^2 r^3 Z_2 r + 4 Z_1 r^3 r^2 r_1 r + 2 r^2 r^3 Z_2^2 r \\
& -2 Z_1^2 r^3 r^2 r_2 - 2 r^2 Z_1^2 r^3 r^2 - 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 + 2 r^2 r^2 r^2 Z_2^2 r^2 \\
& + 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 + 2 r^2 Z_1^2 r^2 r^2 + 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 + 2 r^2 Z_1^2 r^2 r^3 \\
& + 2 r^2 Z_1^2 r^3 r^2 - 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 r - 2 r^2 Z_1^2 r^3 r_1 r - 2 r^2 r^3 Z_2^2 r_1 r \\
& - 2 r^2 Z_1^2 r^3 r^2 r - 2 Z_1^2 r^3 r^2 r_2 r - 2 r^2 r^3 Z_2^2 r_2 r - 8 r^2 Z_2 r^2 r^3 \\
& - 8 r_2 r^2 r^2 Z_1 - 8 Z_1 r^3 r^2 r_1 - 8 Z_1 r^2 r^2 r_3 - 8 r_2 r^3 r^2 Z_1 - 8 r_2 r^2 r^2 Z_2 \\
& - 8 r^2 Z_2 r^2 r_3 - 8 r^2 r^2 r_1 Z_2 - 8 r^2 r^2 r_1 r_3 - 6 r^2 r^3 r^2 Z_1 + 8 r^2 r^3 r^2 r_1 r \\
& + 8 r^2 r^3 r^2 r_1 r + 8 r_2 r^3 r^2 r_1 r - 8 r_2 r^2 r^2 r_3 - 6 r^2 r^3 r^2 Z_2 - 8 r_2 r^3 r^2 r_1 \\
& + 4 r r^2 r^2 r^3 + 16 r^2 r^3 Z_2 r_2 r + 8 r r_2 r^3 Z_2 Z_1 r_1 - 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 Z_1 \\
& + 4 Z_1 r^3 r^2 r Z_2 + 16 r^2 r^3 Z_2 r r_1 + 16 Z_1 r^3 r^2 r_2 r + 4 r r^2 Z_1^2 r_1 r_3 \\
& - 4 r^2 r^2 r^3 Z_2 Z_1 - 16 r_2 r^2 r_1 Z_1 r_3 - 8 r^2 r^3 Z_2 Z_1 r_1 + 8 r_1 r^3 Z_2 r_2 r \\
& + 4 r r^2 Z_1 r^2 Z_2 + 4 r_1 r^3 Z_2^2 r_2 r + 16 Z_1 r^3 r^2 r_2 r - 4 r r^2 r^3 Z_2 r_2 Z_1 \\
& - 8 r^2 Z_1 r^3 r_1 r Z_2 + 8 r^2 r^2 r_1 Z_1 r_3 Z_2 - 4 r^2 Z_1 r^3 r^2 Z_2 \\
& + 6 r^2 Z_1 r^3 r^2 r - 4 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 Z_1 r - 4 r^2 Z_1^2 r^3 r_1 r Z_2 \\
& + 6 r r^2 r^3 Z_2 r_1 + 4 r^2 r_1 r^3 Z_2^2 r_2 + 6 r^2 r^2 r^3 Z_2 r + 8 r_2 r^2 r^3 Z_2 Z_1 r_1 \\
& + 6 r Z_1 r^3 r^2 r_2 + 6 r^2 r^3 r^2 r_1 Z_1 r + 6 r r^2 r^3 Z_2 r_2 - 2 r^2 Z_1^2 r^3 r^2 r \\
& - 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 r - 4 r^2 r^2 r^3 Z_2 Z_1 r + 2 r^2 r^2 r^3 Z_1 r_1 \\
& + 2 r^2 r^2 r^2 Z_1 r_3 - 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 Z_1 r^2 - 2 r^2 r^3 r^2 Z_1 r \\
& - 2 r^2 r^3 r^2 r Z_2 + 2 r^2 r^2 r^3 Z_2 r_2 + 2 r^2 Z_1 r^3 r^2 r_2 + 2 r^2 r^2 r^3 Z_2 r_1 \\
& + 2 r^2 r^2 r^2 r_3 Z_2) x^2 + (4 r^2 r^2 r^2 + 4 r^2 r^3 r^2 + 4 r^2 r^3 r^2 + r^2 Z_1^2 r^3 r^2 \\
& + r^2 r^2 r^3 Z_2^2 + r^2 r^2 r^3 r^2 Z_2^2 + r^2 Z_1^2 r^3 r^2 r^2 + 8 r^2 r^2 r_1 r_3 \\
& + 4 r^2 r^3 r^2 Z_1 - 8 r^2 r^3 r^2 r - 8 r^2 r^3 r^2 r_1 r - 8 r_2 r^3 r^2 r + 8 r_2 r^2 r^2 r_3 \\
& + 4 r^2 r^3 r^2 Z_2 + 8 r_2 r^3 r^2 r_1 - 12 r r^2 r^2 r^3 + 2 r^2 Z_1 r^3 r^2 Z_2 \\
& - 4 r^2 Z_1 r^3 r^2 r - 4 r r^2 r^3 Z_2 r_1 - 4 r^2 r^2 r^3 Z_2 r - 4 r Z_1 r^3 r^2 r_2 \\
& - 4 r^2 r^3 r^2 r_1 Z_1 r - 4 r r^2 r^3 Z_2 r_2 + 2 r^2 Z_1^2 r^3 r^2 r + 2 r^2 r^2 r^3 Z_2^2 r \\
& + 4 r^2 r^2 r^3 Z_2 Z_1 r - 4 r^2 r^2 r^3 Z_1 r_1 - 4 r^2 r^2 r^2 Z_1 r_3 + 4 r^2 r^3 r^2 Z_1 r \\
& + 4 r^2 r^3 r^2 r Z_2 - 4 r^2 r^2 r^3 Z_2 r_2 - 4 r^2 Z_1 r^3 r^2 r_2 - 4 r^2 r^2 r^3 Z_2 r_1 \\
& - 4 r^2 r^2 r^2 r_3 Z_2 - 4 r^2 r^2 r^3 r^2 + 2 r^2 r^2 r^3 Z_2 Z_1 r^2) x + 8 r r^2 r^2 r^3 \\
& + 8 r^2 r^2 r^3 r^2
\end{aligned}$$

ecuación en E1

$$\begin{aligned}
> B := & 2*r^2*x^3*r_1*r*r_3-r^3*r_1*r_3-r^2*r^3*r_3-r^2*r^2*r_1-r^2*r_1*r_3- \\
& r^2*r^2*r_3+(-r^3*r_1*r_3-r^2*r^3*r_3-r^2*r^2*r_1-r^2*r_1*r_3-r^2*r^2*r_3- \\
& r^2*r^3*r_1-r^2*Z_1*x^2*Z_2+r^3*Z_1*x*r_1- \\
& r^3*Z_1*x^2*Z_2+r^2*r_1*Z_2*x+r^3*r_1*Z_2*x+r^2*Z_1*x*r_1+r^2*r^2*Z_2*x+r^2*r^3*Z_2 \\
& 2*x+x*r^2*r_1*r_3- \\
& r^2*Z_1*x^2*r_3+r^2*Z_1*x*r_3+r^3*Z_1*x*r_3+x*r^2*r_2*r_3+r^2*r_1*r_3+r^2*r^2*r_1 \\
& *r_3-r^2*Z_1*x^2*r_1+r^2*Z_1*x^3*Z_2-x^2*r^2*r_1*Z_2-r^2*r_1*r_3*Z_2*x- \\
& r^2*r^2*r_3*Z_2*x+r^2*Z_1*x^2*r_3*Z_2-r*r_1*r_3*Z_2*x- \\
& r^2*r^2*r_3*Z_2*x+r*Z_1*x^2*r_3*Z_2-r*Z_1*x*r_3*r_1-r^2*x*r_1*r_3*r- \\
& Z_1*x^3*r_3*r*Z_2+r^2*x^2*r_3*r*Z_2+x^2*r_1*r_3*r*Z_2+Z_1*x^2*r_3*r*r_1- \\
& x^2*r^2*r_2*Z_2+x*r^2*r_2*r_1)*E1^2+(2*r^3*r_1*r_3+2*r^2*r^3*r_3+2*r^2*r^2*r_1+2 \\
& *r^2*r_1*r_3+2*r^2*r^2*r_3+2*r^2*r^3*r_1+2*r^2*Z_1*x^2*Z_2- \\
& 2*r^3*Z_1*x*r_1+2*r^3*Z_1*x^2*Z_2-2*r^2*r_1*Z_2*x-2*r^3*r_1*Z_2*x- \\
& 2*r^2*Z_1*x*r_1-2*r^2*r^2*Z_2*x-2*r^2*r^3*Z_2*x-
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 6*x^2*r^2*r_1*r_3+6*r^2*Z_1*x^2*r_3-2*r^2*Z_1*x*r_3-2*r^3*Z_1*x*r_3- \\
& 6*x^2*r^2*r_2*r_3+x^3*r^2*r_3*r_1-x^4*r^2*r_3*Z_2-x^4*Z_1*r_3*r_1+x^5*Z_1*r_3*Z_2- \\
& x^4*r_1*r_3*Z_2-r^2*x^3*r^2*r_3+Z_1*x^4*r^2*r_3- \\
& x^3*r_1*r^2*r_3+2*r^2*r^2*r_1*r_3+2*r^2*r^3*r_1*r_3+3*x^2*r^2*r_1*r_3+3*x^4*r^2*Z_1 \\
& *Z_2-2*r^3*Z_1*x^3*Z_2-3*r^2*Z_1*x^3*r_1+6*r^2*Z_1*x^2*r_1- \\
& 6*r^2*Z_1*x^3*Z_2+2*r^3*Z_1*x^2*r_1+6*x^2*r^2*r_1*Z_2- \\
& 3*x^3*r^2*r_1*Z_2+2*x^2*r^3*r_1*Z_2+x^4*r^2*r^2*Z_2+x^4*r_1*r^2*Z_2- \\
& 2*r^2*x*r^2*r_1+2*Z_1*x^2*r^2*r_1-3*x^3*r_1*r^2*Z_2-x^5*Z_1*r^2*Z_2- \\
& 3*r^2*x^3*r^2*Z_2+Z_1*x^4*r^2*r_1-3*Z_1*x^3*r^2*r_1- \\
& 2*Z_1*x^3*Z_2*r+3*Z_1*x^4*r^2*Z_2+2*x^2*r_1*Z_2*r+r^2*Z_1*x^2*Z_2*r+2*r^2*Z_1*x*r_3* \\
& r^2*r_1-r^2*r^3*r_1*Z_2*x-r^3*r_1*r_3*Z_2*x+2*r^2*r_1*r_3*r^2*Z_2*x-r^2*r^3*r_3*Z_2*x- \\
& r^2*r^3*Z_1*x*r_1+r^2*r^3*Z_1*x^2*Z_2-2*r^2*Z_1*x^2*r_3*r^2*Z_2- \\
& r^2*Z_1*x*r^2*r_1+r^3*Z_1*x^2*r_3*Z_2-r^2*r_1*Z_2*x*r+r^2*r_1*r_3*Z_2*x+r^2*r^3*Z_2*x- \\
& r^2*Z_1*x^2*r_3*Z_2+r^2*Z_1*x*r_3*r_1+2*r^2*x*r_1*r_3*r+r^2*Z_1*x*r_3*r_1+r^2*r_1*r_3*Z_2*x \\
& +r^2*x^3*r_1*r_3*Z_2+r^2*x^3*Z_1*r_3*r_1-r^2*x^4*Z_1*r_3*Z_2-r^2*Z_1*x^2*r_3*Z_2- \\
& r^2*x^3*r_1*r^2*Z_2-r^3*Z_1*x*r_1*r_3-r^2*x^2*r_1*r^2*r_3-r^2*Z_1*x^3*r^2*r_3- \\
& r^2*Z_1*x*r_3*r-r^2*r^3*Z_1*x*r_3- \\
& r^2*Z_1*x^3*r^2*r_1+2*r^2*Z_1*x^2*r^2*r_1+r^2*Z_1*x*r^2*r_1*r_3-2*r^2*Z_1*x*r^2*r_1- \\
& 2*r^2*Z_1*x^3*r^2*Z_2+2*r^2*Z_1*x^2*Z_2*r^2- \\
& 2*r^2*Z_1*x^3*r^2*Z_2+2*r^2*x^2*r_1*Z_2*r+2*r^2*Z_1*x^2*r^2*r_1+r^2*x^4*Z_1*r^2*Z_2- \\
& 2*r^2*r^2*r_1*Z_2*x+2*r^2*r^2*r_1*x^2*Z_2+2*x^3*r_1*r_3*r^2*Z_2+4*Z_1*x^3*r_3*r^2*Z_2- \\
& 2*Z_1*x^4*r_3*r^2*Z_2-4*r^2*x^2*r_3*r^2*Z_2+2*r^2*x^3*r_3*r^2*Z_2-4*x^2*r_1*r_3*r^2*Z_2- \\
& 4*Z_1*x^2*r_3*r^2*r_1-r^2*Z_1*x^2*r_3*r^2*Z_2+2*r^2*Z_1*x^3*r_3*r^2*Z_2- \\
& 2*r^2*x^2*r_1*r_3*r^2*Z_2+r^2*r^2*r_1*r_3*Z_2*x+2*x^3*Z_1*r_3*r^2*r_1- \\
& 2*r^2*x^2*Z_1*r_3*r^2*r_1+3*x^2*r^2*r_1+6*x^2*r^2*r^2*Z_2-2*x^3*r^3*r_2*r_1- \\
& 3*x^3*r^2*r_1*Z_2+2*x^2*r^3*r^2*Z_2-6*x^2*r^2*r_1- \\
& r^2*x^3*r^2*r_1+3*r^2*x^2*r^2*r_1+2*r^2*x^2*Z_2*r-2*Z_1*x^2*r_3*r_1- \\
& 2*x^2*r_1*r_3*Z_2+3*r^2*x^3*r_3*Z_2-2*r^2*x^2*r_3*Z_2- \\
& 3*Z_1*x^4*r_3*Z_2+2*Z_1*x^3*r_3*Z_2+3*x^3*r_1*r_3*Z_2- \\
& 3*x^2*r^2*r_3*r_1+3*x^3*Z_1*r_3*r_1+2*r^2*x*r_3*r_1- \\
& 2*x^2*r^3*r_1*r_3+2*r^3*Z_1*x^2*r_3-3*r^2*Z_1*x^3*r_3+3*x^2*r^2*r_2*r_3- \\
& 2*x^2*r^3*r_2*r_3+3*r^2*x^2*r^2*r_3-2*r^2*x*r_3*r- \\
& 3*Z_1*x^3*r^2*r_3+2*Z_1*x^2*r_3*r+3*x^2*r_1*r^2*r_3-2*x^2*r_1*r_3*r- \\
& 2*r^2*x^2*Z_1*r_3*r_1+2*r^2*Z_1*x^3*r_3*Z_2-2*r^2*x^2*r_1*r_3*Z_2- \\
& 2*r^2*r^2*r_1*x^2*r_3+2*r^2*Z_1*x^2*r^2*r_3+2*r^2*Z_1*x^2*r^2*r_3- \\
& 2*r^2*Z_1*x^2*r_3*r^2) *E_1-r^2*r^3*r_1-x^2*r^3*r_1*r_3-x^4*r^3*Z_1*Z_2- \\
& r^2*Z_1*x^2*Z_2+r^3*Z_1*x*r_1-r^3*Z_1*x^2*Z_2+x^3*r^3*r_1*Z_2- \\
& x^6*Z_1*r^2*Z_2+x^5*r^2*r^2*Z_2+x^5*r_1*r^2*Z_2- \\
& x^4*r^2*r^2*r_1+r^2*r_1*Z_2*x+r^3*r_1*Z_2*x+x^5*Z_1*r^2*r_1+x^3*r^3*Z_1*r_1- \\
& x^2*r^3*r_2*r_1+r^2*Z_1*x*r_1+r^2*r^2*Z_2*x+r^2*r^3*Z_2*x+x^3*r^3*r_2*Z_2+5*x^2*r^2 \\
& *r_1*r_3-5*r^2*Z_1*x^2*r_3+r^2*Z_1*x^2*r_3+r^3*Z_1*x^2*r_3+5*x^2*r^2*r_3- \\
& r^2*r_1*r_3*r+4*r^2*x^3*r^2*r_3-4*Z_1*x^4*r^2*r_3+4*x^3*r_1*r^2*r_3+x^3*r^3*Z_1*r_3- \\
& x^2*r^3*r_2*r_3+x^5*Z_1*r^2*r_3-x^4*r^2*r^2*r_3-x^4*r_1*r^2*r_3-3*r^2*r^2*r_1*r_3- \\
& 2*r^2*r^3*r_1*r_3-6*x^2*r^2*r_1*r_3+2*x^3*r^2*r_1*r_3-2*x^4*r^2*Z_1*r_1- \\
& 6*x^4*r^2*Z_1*Z_2+2*r^3*Z_1*x^3*Z_2+6*r^2*Z_1*x^3*r_1- \\
& 5*r^2*Z_1*x^2*r_1+5*r^2*Z_1*x^3*Z_2-2*r^3*Z_1*x^2*r_1- \\
& 5*x^2*r^2*r_1*Z_2+6*x^3*r^2*r_1*Z_2-2*x^2*r^3*r_1*Z_2-4*x^4*r^2*r^2*Z_2- \\
& 4*x^4*r_1*r^2*Z_2+2*r^2*x*r^2*r_1- \\
& 2*Z_1*x^2*r^2*r_1+5*x^3*r_1*r^2*Z_2+4*x^5*Z_1*r^2*Z_2+5*r^2*x^3*r^2*Z_2- \\
& 4*Z_1*x^4*r^2*r_1+5*Z_1*x^3*r^2*r_1+2*Z_1*x^3*Z_2*r-5*Z_1*x^4*r^2*Z_2- \\
& 2*x^2*r_1*Z_2*r+2*x^3*r^2*r^2*r_1-r^2*Z_1*x^2*Z_2*r+r^2*Z_1*x^2*r_3*r^2*r_1- \\
& r^2*x^4*Z_1*r^2*r_1- \\
& r^2*r^3*r_1*x^2*Z_2+r^2*r^3*r_1*Z_2*x+r^2*r_1*r_3*Z_2*x+r^3*r_1*r_3*Z_2*x+r^2*r_1*r_3 \\
& *r^2*Z_2*x-x^4*r_1*r_3*r^2*Z_2+x^5*Z_1*r_3*r^2*Z_2-x^4*Z_1*r_1*r_3*r- \\
& x^4*r^2*r_3*r^2*Z_2+r^2*r^2*r_3*Z_2*x+r^2*r^3*r_3*Z_2*x- \\
& r^2*r^3*Z_1*x^2*r_3*Z_2+r^2*r^3*Z_1*x*r_1*r_3+r^2*r^3*Z_1*x*r_1-r^2*r^3*Z_1*x^2*Z_2- \\
& r^2*r^3*Z_1*x^2*r_1+r^2*r^3*Z_1*x^3*Z_2+x^3*r^3*Z_1*r_3*Z_2-x^2*r^3*r_2*r_3*Z_2- \\
& r^2*Z_1*x^2*r_3*r^2*Z_2+r^2*Z_1*x*r^2*r_1+r^2*x^5*Z_1*r^2*Z_2- \\
& r^2*x^4*Z_1*r_3*r^2*Z_2+r^2*x^3*Z_1*r_1*r_3*r-x^2*r^3*r_1*r_3*Z_2- \\
& r^2*x^4*r_1*r^2*Z_2+r^2*x^3*r_1*r_3*r^2*Z_2-r^2*Z_1*x^2*r_3*Z_2- \\
& r^3*Z_1*x^2*r_3*Z_2+r^2*r^3*r_1*r_3*Z_2*x+r^2*r_1*Z_2*x*r-
\end{aligned}$$

$x^2 r^3 Z1 r1 r3 + r^2 Z1 x r3 r1 + 5 r2 x r1 r3 r + 3 r2 x^3 r1 r Z2 + r^3 Z1 x r1 r3 -$
 $6 r2 x^2 r1 r r3 + 3 r2 Z1 x^3 r r3 + r2 Z1 x r3 r + r2 r^3 Z1 x r3 -$
 $r2 x^4 Z1 r r3 - r2 r^3 Z1 x^2 r3 + 3 r2 Z1 x^3 r r1 -$
 $3 r2 Z1 x^2 r r1 + 2 r2 Z1 x r^2 r1 r3 + 2 r2 Z1 x r^2 r1 + 3 r2 Z1 x^3 r Z2 -$
 $2 r2 Z1 x^2 Z2 r^2 + 4 r2 Z1 x^3 r^2 Z2 - 3 r2 x^2 r1 Z2 r -$
 $4 r2 Z1 x^2 r^2 r1 - 2 r2 x^4 Z1 r^2 Z2 - 2 r2 x^2 Z1 r^2 r1 r3 -$
 $3 r2 x^4 Z1 r Z2 + 2 r2 r^2 r1 Z2 x -$
 $4 r2 r^2 r1 x^2 Z2 + 2 r2 x^3 r1 r^2 Z2 + 3 x^3 r1 r3 r Z2 + 2 Z1 x^3 r3 r Z2 -$
 $3 Z1 x^4 r3 r Z2 - 2 r2 x^2 r3 r Z2 + 3 r2 x^3 r3 r Z2 - 2 x^2 r1 r3 r Z2 -$
 $2 Z1 x^2 r3 r r1 - 2 x^4 r^2 Z1 r3 Z2 + 2 x^3 r^2 Z1 r1 r3 -$
 $4 x^2 r^2 r2 r3 Z2 -$
 $2 r2 Z1 x^2 r3 r^2 Z2 + 2 r2 Z1 x^3 r3 r Z2 + 2 r2 x^3 Z1 r3 r^2 Z2 -$
 $4 x^2 r^2 r1 r3 Z2 + 2 x^3 r^2 r1 r3 Z2 -$
 $2 r2 x^2 r1 r3 r Z2 + 4 r^2 Z1 x^3 r3 Z2 + 2 r2 r^2 r1 r3 Z2 x -$
 $2 r2 r^2 r1 r3 Z2 x^2 + 2 x^3 r^2 r2 r3 Z2 + 3 x^3 Z1 r3 r r1 -$
 $2 r2 x^2 Z1 r3 r r1 + 2 r2 x^3 Z1 r^2 r1 - 4 x^2 r^2 Z1 r3 r1 -$
 $6 x^2 r^2 r2 r1 - 5 x^2 r^2 r2 Z2 + 2 x r^3 r2 r1 + 6 x^3 r^2 r2 Z2 -$
 $2 x^2 r^3 r2 Z2 - 2 x^4 r^2 r1 Z2 + 2 x^5 r^2 Z1 Z2 -$
 $2 x^4 r^2 r2 Z2 + 5 x r^2 r2 r1 + 4 r2 x^3 r r1 - 5 r2 x^2 r r1 -$
 $2 r2 x^2 Z2 r + 2 x r^3 r1 r3 - 2 r^3 Z1 x^2 r3 + 6 r^2 Z1 x^3 r3 -$
 $6 x^2 r^2 r2 r3 + 2 x r^3 r2 r3 - 5 r2 x^2 r r3 + 2 r2 x r3 r + 5 Z1 x^3 r r3 -$
 $2 Z1 x^2 r3 r - 5 x^2 r1 r r3 + 2 x r1 r3 r -$
 $2 x^4 r^2 Z1 r3 + 2 x^3 r^2 r2 r3 + 8 r2 r^2 r1 x r3 - 3 r2 Z1 x^2 r r3 -$
 $4 r2 Z1 x^2 r^2 r3 + 2 r2 Z1 x r3 r^2 + 2 r2 r^3 r1 x r3 -$
 $4 r2 r^2 r1 x^2 r3 + 2 r2 x^3 Z1 r^2 r3;$

$$\begin{aligned}
B := & -r^3 r1 r3 - r2 r^3 r3 - r2 r^3 r1 - 2 r2 Z1 x^2 Z2 r^2 - r2 r^2 r3 - r2 r^2 r1 - r^2 r1 r3 \\
& + 3 r2 Z1 x^3 r Z2 - 4 r2 r^2 r1 x^2 r3 + 2 r2 r^2 r1 Z2 x - r2 Z1 x^2 r3 r Z2 + (-r^3 r1 r3 \\
& - r2 r^3 r3 - r2 r^3 r1 - r2 r^2 r3 - r2 r^2 r1 - r^2 r1 r3 - r^2 Z1 x^2 Z2 + r^3 Z1 x r1 \\
& - r^3 Z1 x^2 Z2 + r^2 r1 Z2 x + r^3 r1 Z2 x + r^2 Z1 x r1 + r2 r^2 Z2 x + r2 r^3 Z2 x \\
& + x r^2 r1 r3 - r^2 Z1 x^2 r3 + r^2 Z1 x r3 + r^3 Z1 x r3 + x r^2 r2 r3 + r2 r1 r3 r \\
& + r2 r^2 r1 r3 - r^2 Z1 x^2 r1 + r^2 Z1 x^3 Z2 - x^2 r^2 r1 Z2 - x^2 r^2 r2 Z2 + x r^2 r2 r1 \\
& - r^2 r1 r3 Z2 x - r2 r^2 r3 Z2 x + r^2 Z1 x^2 r3 Z2 - r r1 r3 Z2 x - r2 r r3 Z2 x \\
& + r Z1 x^2 r3 Z2 - r Z1 x r3 r1 - r^2 Z1 x r3 r1 - r2 x r1 r3 r - Z1 x^3 r3 r Z2 \\
& + r2 x^2 r3 r Z2 + x^2 r1 r3 r Z2 + Z1 x^2 r3 r r1) E1^2 + 2 r2 Z1 x r^2 r1 \\
& - 4 x^2 r^2 r2 r3 Z2 - 2 r2 x^2 r1 r3 r Z2 - 2 r2 x^2 Z1 r^2 r1 r3 + 3 x^3 Z1 r3 r r1 \\
& - 4 r2 r^2 r1 x^2 Z2 - 3 r2 Z1 x^2 r r1 + r2 Z1 x r3 r r1 + 4 r2 Z1 x^3 r^2 Z2 \\
& + r2 r1 r3 r Z2 x - 3 r2 x^2 r1 Z2 r + (2 r^3 r1 r3 + 2 r2 r^3 r3 + 2 r2 r^3 r1 \\
& + 2 r2 Z1 x^2 Z2 r^2 + 2 r2 r^2 r3 + 2 r2 r^2 r1 + 2 r^2 r1 r3 - 2 r2 x^2 r1 r3 Z2 \\
& - 2 r2 Z1 x^3 r Z2 - 2 r2 r^2 r1 Z2 x - 2 r2 Z1 x^2 r3 r Z2 - 2 r2 x^2 Z1 r3 r1 \\
& + 2 r2 Z1 x^3 r3 Z2 - 2 r2 Z1 x r^2 r1 - 2 r2 x^2 r1 r3 r Z2 + 2 x^3 Z1 r3 r r1 \\
& + 2 r2 r^2 r1 x^2 Z2 + 2 r2 Z1 x^2 r r1 + 2 r2 Z1 x r3 r r1 - 2 r2 Z1 x^3 r^2 Z2 \\
& + 2 r2 r1 r3 r Z2 x + 2 r2 x^2 r1 Z2 r + 2 r2 Z1 x^2 r^2 r1 + 2 r^2 Z1 x^2 Z2 \\
& - 2 r^3 Z1 x r1 + 2 r^3 Z1 x^2 Z2 - 2 r^2 r1 Z2 x - 2 r^3 r1 Z2 x - 2 r^2 Z1 x r1 \\
& - 2 r2 r^2 Z2 x - 2 r2 r^3 Z2 x - 6 x r^2 r1 r3 + 6 r^2 Z1 x^2 r3 - 2 r^2 Z1 x r3 \\
& - 2 r^3 Z1 x r3 - 6 x r^2 r2 r3 + 2 r2 r^2 r1 r3 + 6 r^2 Z1 x^2 r1 - 6 r^2 Z1 x^3 Z2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 6x^2 r^2 r1 Z2 + 6x^2 r^2 r2 Z2 - 6x r^2 r2 r1 + x^3 r2 r3 r1 - x^4 r2 r3 Z2 \\
& - x^4 Z1 r3 r1 + x^5 Z1 r3 Z2 - x^4 r1 r3 Z2 - r2 x^3 r r3 + Z1 x^4 r r3 - x^3 r1 r r3 \\
& + x^4 r2 r Z2 + x^4 r1 r Z2 - x^5 Z1 r Z2 + Z1 x^4 r r1 - r2 x^3 r r1 + 2 r2 r^3 r1 r3 \\
& + 3x^2 r^2 r1 r3 + 3x^4 r^2 Z1 Z2 - 2 r^3 Z1 x^3 Z2 - 3 r^2 Z1 x^3 r1 + 2 r^3 Z1 x^2 r1 \\
& - 3x^3 r^2 r1 Z2 + 2x^2 r^3 r1 Z2 - 2 r2 x r r1 + 2 Z1 x^2 r r1 - 3x^3 r1 r Z2 \\
& - 3 r2 x^3 r Z2 - 3 Z1 x^3 r r1 - 2 Z1 x^3 Z2 r + 3 Z1 x^4 r Z2 + 2x^2 r1 Z2 r \\
& + 3x^2 r^2 r2 r1 - 2x r^3 r2 r1 - 3x^3 r^2 r2 Z2 + 2x^2 r^3 r2 Z2 + 3 r2 x^2 r r1 \\
& + 2 r2 x^2 Z2 r - 2 Z1 x^2 r3 r1 - 2x^2 r1 r3 Z2 + 3 r2 x^3 r3 Z2 - 2 r2 x^2 r3 Z2 \\
& - 3 Z1 x^4 r3 Z2 + 2 Z1 x^3 r3 Z2 + 3x^3 r1 r3 Z2 - 3x^2 r2 r3 r1 + 3x^3 Z1 r3 r1 \\
& + 2 r2 x r3 r1 - 2x r^3 r1 r3 + 2 r^3 Z1 x^2 r3 - 3 r^2 Z1 x^3 r3 + 3x^2 r^2 r2 r3 \\
& - 2x r^3 r2 r3 + 3 r2 x^2 r r3 - 2 r2 x r3 r - 3 Z1 x^3 r r3 + 2 Z1 x^2 r3 r + 3x^2 r1 r r3 \\
& - 2x r1 r3 r + r r1 r3 Z2 x + r2 r r3 Z2 x - r Z1 x^2 r3 Z2 + r Z1 x r3 r1 \\
& + 2 r2 x r1 r3 r + 4 Z1 x^3 r3 r Z2 - 4 r2 x^2 r3 r Z2 - 4x^2 r1 r3 r Z2 \\
& - 4 Z1 x^2 r3 r r1 + r2 Z1 x^2 Z2 r - r2 r^3 r1 Z2 x - r^3 r1 r3 Z2 x - r2 r^3 r3 Z2 x \\
& - r2 r^3 Z1 x r1 + r2 r^3 Z1 x^2 Z2 - r2 Z1 x r r1 + r^3 Z1 x^2 r3 Z2 - r2 r1 Z2 x r \\
& + r2 Z1 x r3 r1 + r2 r1 r3 Z2 x + r2 x^3 r1 r3 Z2 + r2 x^3 Z1 r3 r1 - r2 x^4 Z1 r3 Z2 \\
& - r2 Z1 x^2 r3 Z2 - r2 x^3 r1 r Z2 - r^3 Z1 x r1 r3 - r2 x^2 r1 r r3 - r2 Z1 x^3 r r3 \\
& - r2 Z1 x r3 r - r2 r^3 Z1 x r3 - r2 Z1 x^3 r r1 + r2 Z1 x r^2 r1 r3 + r2 x^4 Z1 r Z2 \\
& - r2 Z1 x^2 r3 r^2 Z2 + r2 r^2 r1 r3 Z2 x + 2x^3 r1 r3 r Z2 - 2 Z1 x^4 r3 r Z2 \\
& + 2 r2 x^3 r3 r Z2 + 2 r2 Z1 x^3 r3 r Z2 - 2 r2 x^2 Z1 r3 r r1 - 2 r2 r^2 r1 x r3 \\
& + 2 r2 Z1 x^2 r r3 + 2 r2 Z1 x^2 r^2 r3 - 2 r2 Z1 x r3 r^2) E1 - 4 r2 Z1 x^2 r^2 r1 \\
& - r^2 Z1 x^2 Z2 + r^3 Z1 x r1 - r^3 Z1 x^2 Z2 + r^2 r1 Z2 x + r^3 r1 Z2 x + r^2 Z1 x r1 \\
& + r2 r^2 Z2 x + r2 r^3 Z2 x + 5x r^2 r1 r3 - 5 r^2 Z1 x^2 r3 + r^2 Z1 x r3 + r^3 Z1 x r3 \\
& + 5x r^2 r2 r3 - r2 r1 r3 r - 3 r2 r^2 r1 r3 - 5 r^2 Z1 x^2 r1 + 5 r^2 Z1 x^3 Z2 \\
& - 5x^2 r^2 r1 Z2 - 5x^2 r^2 r2 Z2 + 5x r^2 r2 r1 + 4 r2 x^3 r r3 - 4 Z1 x^4 r r3 \\
& + 4x^3 r1 r r3 - 4x^4 r2 r Z2 - 4x^4 r1 r Z2 + 4x^5 Z1 r Z2 - 4 Z1 x^4 r r1 \\
& + 4 r2 x^3 r r1 - x^2 r^3 r1 r3 - x^4 r^3 Z1 Z2 + x^3 r^3 r1 Z2 - x^6 Z1 r Z2 + x^5 r2 r Z2 \\
& + x^5 r1 r Z2 - x^4 r2 r r1 + x^5 Z1 r r1 + x^3 r^3 Z1 r1 - x^2 r^3 r2 r1 + x^3 r^3 r2 Z2 \\
& + x^3 r^3 Z1 r3 - x^2 r^3 r2 r3 + x^5 Z1 r r3 - x^4 r2 r r3 - x^4 r1 r r3 - 2 r2 r^3 r1 r3 \\
& - 6x^2 r^2 r1 r3 - 6x^4 r^2 Z1 Z2 + 2 r^3 Z1 x^3 Z2 + 6 r^2 Z1 x^3 r1 - 2 r^3 Z1 x^2 r1 \\
& + 6x^3 r^2 r1 Z2 - 2x^2 r^3 r1 Z2 + 2 r2 x r r1 - 2 Z1 x^2 r r1 + 5x^3 r1 r Z2 \\
& + 5 r2 x^3 r Z2 + 5 Z1 x^3 r r1 + 2 Z1 x^3 Z2 r - 5 Z1 x^4 r Z2 - 2x^2 r1 Z2 r \\
& - 6x^2 r^2 r2 r1 + 2x r^3 r2 r1 + 6x^3 r^2 r2 Z2 - 2x^2 r^3 r2 Z2 - 5 r2 x^2 r r1 \\
& - 2 r2 x^2 Z2 r + 2x r^3 r1 r3 - 2 r^3 Z1 x^2 r3 + 6 r^2 Z1 x^3 r3 - 6x^2 r^2 r2 r3 \\
& + 2x r^3 r2 r3 - 5 r2 x^2 r r3 + 2 r2 x r3 r + 5 Z1 x^3 r r3 - 2 Z1 x^2 r3 r - 5x^2 r1 r r3 \\
& + 2x r1 r3 r + 2x^3 r^2 r1 r3 - 2x^4 r^2 Z1 r1 + r^2 r1 r3 Z2 x + r2 r^2 r3 Z2 x
\end{aligned}$$


```

>
subs ({x=100.89913267934998018232263178755449861276258422513, r=0.05}, t)
;
99688.467968184361523606286296080027284456641388330
> subs (y=99688.467968184361523606286296080027284456641388330, e1a) ;
0.00001003125055969138405321437861603013564547
> subs (y=99688.467968184361523606286296080027284456641388330, e1b) ;
99688.46795815311096391490224286564866842650574285.
>
eElphh:=subs ({z1=.36023230327633663178830143683428363568277231727628e-
1, z2=.36023230327633663178830143683428363568277231727628e-
1, r=0.05, r3=0.05, x=102.46343699780861943024105186267348429510591672754
, E1=.10031250559691384053214378616030135645478e-4}, B) ;
eElphh := -0.56732018878998027485380503709471319968250848678217 107 r1 r2
+ 0.19964986448748191015947179833404219860058657537660 108 r2
+ 0.38792917852741852032304808341461234492660311706969 108 r1
- 0.71105110469586070302051683952588132449317339406040 108
> R0:=collect (evphh, r1) ;
R0 := (-2449.2543114166491292040441524547735264292955094991 r22
- 825.37488991409219339663178159828940473376080792460
+ 16612.913704726268290784520735455055872117751516620 r2) r12 + (
4607.3372660667099274665332019247458228137957560306
+ 17870.065156539791799216951671496603275477766431527 r22
- 93830.110069741177336545613370955810842771279264924 r2) r1
+ 115631.45968557043391443333412179224521998588375181 r2
- 32513.222558397855032675048563483723297057530029786 r22
- 5626.7666188543991882944750398135044125862283752939
> R1:=collect (eElphh, r1) ;
R1 := (-0.56732018878998027485380503709471319968250848678217 107 r2
+ 0.38792917852741852032304808341461234492660311706969 108) r1
+ 0.19964986448748191015947179833404219860058657537660 108 r2
- 0.71105110469586070302051683952588132449317339406040 108
> solve ({R0=0, R1=0}, {r1, r2}) ;

```

```

{r1 = 1.8208433412576210470400836949844251826856033057565 ,
 r2 = 0.048706336085973982638510236240840129642211628925408 } , {r2 =
 3.5331536457601764093842112117635428892784134974376 -
 3.3670969267324281975943225423986567563341831492673 I, r1 =
 1.8072656705106294396536722196059379177948521740852 +
 1.7441950437852758668878773970535510111839802875292 I}, {r2 =
 3.5331536457601764093842112117635428892784134974376 +
 3.3670969267324281975943225423986567563341831492673 I, r1 =
 1.8072656705106294396536722196059379177948521740852 -
 1.7441950437852758668878773970535510111839802875292 I}, {
 r1 = 3.8314707097392768579412716480180639383707989877463 ,
 r2 = 43.759058914919274644019218713317618788766925036700 }

```

ajuste con la unica solución para HH 522

```

> {r1 = 1.8208433412576210470400836949844251826856033057565, r2 =
.48706336085973982638510236240840129642211628925408e-1};
{r1 = 1.8208433412576210470400836949844251826856033057565 ,
 r2 = 0.048706336085973982638510236240840129642211628925408 }

```

```

> HH522:=subs({Z1=.36023230327633663178830143683428363568277231727628e-
1,Z2=.36023230327633663178830143683428363568277231727628e-
1,r=0.05,r1=1.8208433412576210470400836949844251826856033057565,r2=.48
706336085973982638510236240840129642211628925408e-1,r3=0.05},A);
HH522 := 0.82585801119013464846015745923388809117558186346821 10-5
- 0.14573907393489462821529404372839087963751151363 10-9 x6
+ 0.30168234420002075887356479646750483489683394209292 10-7 x5
- 0.16148000643901256417272288555374412041058683522219 10-5 x4
+ 0.5527990092223477757325429511917896756146414808726 10-5 x3
- 0.21430576395923543038541475159595574769196065838917 10-5 x2
- 0.94262568060851296410106273275665709773851700164426 10-5 x

```

```

> solve(HH522=0, x);
-1.3005462640059006415976303740088587994584452439954 ,
 1.3478584721924586137012027204337669152433470803750 ,
 1.4821378657443683535071034050912910363693700937825 ,
 2.1096690248125596319042934377495120623569158715962 ,
 100.89913267934998018232263178755449861276258262838 ,
 102.46343696242232575321189872200929207990635905904

```

```

> DD522:=subs({Z1=.71991432807245666824961060651050906833922738757435e-
1,Z2=.71991432807245666824961060651050906833922738757435e-
1,r=0.05,r1=1.8208433412576210470400836949844251826856033057565,r2=.48
706336085973982638510236240840129642211628925408e-1,r3=0.05},A);

```

```

DD522 := -0.2 10-56 x7
- 0.11198398286416441249915313014298805072313384046 10-8 x6
+ 0.11616004527954865132948576069774040219970092231201 10-6 x5
- 0.31770040158833740613739108247826962187658670425753 10-5 x4
+ 0.84578710133272624924434896843029143004258538304793 10-5 x3
+ 0.66156429365090438031297924073118946365740523750060 10-6 x2
- 0.000015351216737864817571461883254982062256197188228909 x
+ 0.82585801119013464846015745923388809117558186346821 10-5

> solve(DD522=0, x);
-0.55991991432082206249576565071494025361566920240373 1048,
-1.3218089502074865302189052758993670175908658103074,
0.69912186047610476331123786784741667931615144202818,
1.4862240929299344885586497528207967691651321507320,
2.1167056695236142479125122790600367442289336812704 ,
49.477699133344012150554388279905636558240936251970 ,
51.271218658292162068677922430051362355485638972947

> HD522:=subs({Z1=.36023230327633663178830143683428363568277231727628e-
1,Z2=.71991432807245666824961060651050906833922738757435e-
1,r=.05,r1=1.8208433412576210470400836949844251826856033057565,r2=.48
706336085973982638510236240840129642211628925408e-1,r3=0.05},A);
HD522 := 0.82585801119013464846015745923388809117558186346821 10-5
- 0.2803881048200615803107326506660147776196916390 10-9 x6
+ 0.50756234558047329245572271515336627898745088809946 10-7 x5
- 0.23358223260267712972706635356170356107521702451095 10-5 x4
+ 0.69555684262036572693523542643118701069613092563029 10-5 x3
- 0.72752954834316795630580776409928747148918546696249 10-6 x2
- 0.000012416782851586853013765596965213644124870596610060 x

> solve(HD522=0, x);
-1.3218072484882863343565540591187217705744454364816 ,
0.91859071590162255578311727696879851982176699387306 ,
1.4862151832590420051284001175004859905361019141311 ,
2.1023387435631927608749556847588451566567957900108 ,
76.973646009078783404529573668144969708201577250522 ,
100.86237123161220830438380857298910728447430344601

> DH522:=subs({Z1=.71991432807245666824961060651050906833922738757435e-
1,Z2=.36023230327633663178830143683428363568277231727628e-
1,r=.05,r1=1.8208433412576210470400836949844251826856033057565,r2=.48
706336085973982638510236240840129642211628925408e-1,r3=0.05},A);

```



```

2.1167056695236142479125122790600367442289336812704,
49.477699133344012150554388279905636558240936251970,
51.271218658292162068677922430051362355485638972947;
cI522 := -0.55991991432082206249576565071494025361566920240373 1048,
    -1.3218089502074865302189052758993670175908658103074 ,
    0.69912186047610476331123786784741667931615144202818 ,
    1.4862240929299344885586497528207967691651321507320 ,
    2.1167056695236142479125122790600367442289336812704 ,
    49.477699133344012150554388279905636558240936251970 ,
    51.271218658292162068677922430051362355485638972947

> subs (x=-559919914320822062495765650714940253615669202403.73,w) ;
0.26954036532568238558395270706586133638097201533821 1027 I

> subs (x=-1.3218089502074865302189052758993670175908658103074,w) ;
414.13811245153743580113143036357929842103817350556

> subs (x=.69912186047610476331123786784741667931615144202818,w) ;
301.1877448259133445173370387033310210155480499856

> subs (x=1.4862240929299344885586497528207967691651321507320,w) ;
439.1400068195630049191883732254378426357677155984

> subs (x=2.1167056695236142479125122790600367442289336812704,w) ;
524.0721631764231364172566647333391988970563829281

> subs (x=49.477699133344012150554388279905636558240936251970,w) ;
2533.760744394266130074936865625463172918413182636

> subs (x=51.271218658292162068677922430051362355485638972947,w) ;
2579.275160720092278065468294540449812299669186473

>
dI522 := -1.3218072484882863343565540591187217705744454364816,
.91859071590162255578311727696879851982176699387306,
1.4862151832590420051284001175004859905361019141311,
2.1023387435631927608749556847588451566567957900108,
76.973646009078783404529573668144969708201577250522,
100.86237123161220830438380857298910728447430344601;
dI522 := -1.3218072484882863343565540591187217705744454364816 ,
    0.91859071590162255578311727696879851982176699387306 ,
    1.4862151832590420051284001175004859905361019141311 ,
    2.1023387435631927608749556847588451566567957900108 ,
    76.973646009078783404529573668144969708201577250522 ,
    100.86237123161220830438380857298910728447430344601

> subs (x=-1.3218072484882863343565540591187217705744454364816,w) ;
414.13784586724618595540320491201875136072300389152 I

> subs (x=.91859071590162255578311727696879851982176699387306,w) ;
345.2406149420855592355103210681411762875965741335

> subs (x=1.4862151832590420051284001175004859905361019141311,w) ;
439.1386905312525965710640801979986664310320672554

> subs (x=2.1023387435631927608749556847588451566567957900108,w) ;
522.2905915297641661329698693842963944074707085648

```

```

> subs (x=76.973646009078783404529573668144969708201577250522,w);
3160.326004818537193137173108989815023553571111328

> subs (x=100.86237123161220830438380857298910728447430344601,w);
3617.640796791047131494095663999521535363945943032

>
e1522 := -1.3005465850601467577912516369289852468447850598320,
.91838115557561438287427337252163706952216658481653,
1.4821419299049627429943472406637179758361504485025,
2.1023751054036389790264655059534815177606587685838,
49.515315919596666795031645298375704261168729891861,
76.991827044526834243366523990786343529467035591090;
e1522 := -1.3005465850601467577912516369289852468447850598320
,
0.91838115557561438287427337252163706952216658481653
,
1.4821419299049627429943472406637179758361504485025
,
2.1023751054036389790264655059534815177606587685838
,
49.515315919596666795031645298375704261168729891861
,
76.991827044526834243366523990786343529467035591090

> subs (x=-1.3005465850601467577912516369289852468447850598320,w);
410.79373556887752402088580597631213521888023403950 I

> subs (x=.91838115557561438287427337252163706952216658481653,w);
345.2012324068008703064942343582499398146376825455(

> subs (x=1.4821419299049627429943472406637179758361504485025,w);
438.5365063960027555687980634034918836181183438652.

> subs (x=2.1023751054036389790264655059534815177606587685838,w);
522.2951082531266786413956228728258130172404546520(

> subs (x=49.515315919596666795031645298375704261168729891861,w);
2534.723742158988376268422595985987731055656085388(

> subs (x=76.991827044526834243366523990786343529467035591090,w);
3160.699214414494822450346237702642981900913362403(

```