



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

BIBLIOTECA
C. I. F.-U. S.
UNIVERSIDAD DE SONORA

Escuela de Altos Estudios

Laboratorio de Inv. en Física
ESCUELA DE ALTOS ESTUDIOS
Cen. Coord. de Investigación
Universidad de Sonora - Apr. 1988
HERMOSILLO, SONORA

157 325

MODELOS DEL CENTRO F EN LA APROXIMACION DEL CONTINUO

T E S I S

Que para obtener el Título de

LICENCIADO EN FISICA

P r e s e n t a

R-57

ARTURO ORTIZ ESTARDANTE

Hermosillo, Sonora

1980

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

INTRODUCCION

La estructura de los cristales iónicos, tales como, los halogenuros alcalinos, hace que éstos tengan una respuesta espectral en la absorción óptica. Los halogenuros alcalinos, dependiendo de el grado de impurezas y/o defectos, tienen distintos espectros y la explicación de ésto está basada en la Física del Estado Sólido.

Un cristal iónico, como su nombre lo indica, está formado -- por iones, es decir, átomos ionizados que se encuentran perfectamente localizados en la malla cristalina que lo forma. Uno de los cristales iónicos más conocidos, son los que se encuentran formados por los elementos de los grupos I y VII de la Tabla Periódica de Mendeleiev, es decir, por los alcalinos y halógenos respectivamente y que debido a ello, reciben el nombre de halogenuros alcalinos.

En la realidad no existen los cristales perfectos ya que en ellos existe siempre un grado de impurezas y/o defectos, sin embargo, este grado puede ser controlado. El nombre que reciben los cristales que están cerca de la perfección es el de cristal en estado natural o cristal natural.

Cuando un cristal halogenuro alcalino en estado natural se expone a la radiación óptica, dependiendo de la estructura del cristal, éste absorbe distintos tipos de fotones, es decir, absorbe distintas energías. Esto produce un espectro de absorción óptica que muestra ser una propiedad importante para el estudio de dichos cristales. Esta propiedad puede ser modificada introduciendo, ya sea, impurezas y/o defectos.

En la Física del Estado Sólido se hacen los estudios de las -

✓
| ?
gratificación

distintas propiedades de los sólidos y para ésto, contribuye tanto el modelaje teórico como los experimentos, es decir, con los modelos es posible explicar racionalmente cierto comportamiento que se manifiesta experimentalmente en el sólido, también experimentalmente es posible explicar tanto el dominio como la certeza de los modelos teóricos.

En el estudio de los sólidos se parte de sus propiedades más intrínsecas, es decir, se toman en consideración las propiedades geométricas y físicas que a nivel macroscópico y atómico se manifiestan como leyes de la naturaleza. En el estudio de los sólidos, cristalinos, por cuestión de simplicidad, se supone en principio que el cristal es perfecto, obteniendo con ello modelos que se ajustan con buena aproximación al comportamiento que experimentalmente se da en el cristal cuando éste está en estado natural; como lo son por ejemplo: el calor específico, el espectro de absorción óptica, etc. Las imperfecciones, es decir, la introducción de impurezas y/o defectos al cristal en estado natural, también son tratadas de un modo similar, pero más bien, tratadas como singularidades dentro del modelo teórico que más convenga, para explicar las propiedades que, como consecuencia, son producto de esta imperfección. Una propiedad como lo es el espectro de absorción óptica de un cristal indica parcialmente cual es la estructura vibracional de este cristal; el mismo proceso de absorción óptica puede ser explicado por distintos modelos teóricos, por ejemplo, simulando el fenómeno por computadora. La certeza de este estudio teórico, solamente es confirmado por la práctica del mismo, enriqueciendo de este modo la experimentación como la racionalización

que son impurezas? defectos?

de la teoría. Esto lleva a la creación de distintas técnicas experimentales así como de modelos teóricos que pueden tener una utilidad en cualesquier campo de la actividad humana.

Dentro de las distintas técnicas experimentales a que puede ser sometido un cristal halogenuro alcalino, están las técnicas de coloración, es decir, este cristal en estado natural es bastante transparente a la luz visible, mas cuando es sometido a estas técnicas, muestra una coloración típica y se dice entonces que el cristal está coloreado o que tiene centros de color.

El centro de color más sencillo es el centro F. Tal centro está formado, según el modelo más aceptado, por un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo. La absorción óptica que presenta un cristal halogenuro alcalino con tales centros es también típica y es debida a la transición que sufre el electrón que va desde su estado base al primer estado excitado, o más altos.

Este trabajo es una presentación de algunos modelos que de un modo sencillo funcionan para la explicación del fenómeno de absorción óptica que presentan los halogenuros alcalinos con centros F.

INDICE

pag

CAPITULO I TOPICOS GENERALES

1.1 - Modos vibracionales	1
1.2 - Interacción fotón-fonón	4
1.3 - Bandas de energía	6
1.4 - El espectro de absorción óptica	7
1.5 - El espectro de absorción óptica en los cristales halo-- genuros alcalinos en estado natural	8
1.6 - Centros de color	9

CAPITULO II LOS CENTROS F

2.1 - Aspectos generales del centro F y la relación de Ivey- Mollwo	12
2.2 - Ecuación de Smakula	14
2.3 - Las bandas del centro F	15
2.4 - Modelo de de Boer	16
2.5 - Mecanismos de formación de centros F	18

CAPITULO III MODELOS SENCILLOS DEL CENTRO F

3.1 - Modelo del continuo	20
3.2 - Modelo de la caja hermética	22
3.3 - Modelo de la caja penetrable	23
3.4 - Modelo de la cavidad esférica penetrable	29

CAPITULO IV MODELO DEL SEMICONTINUO

4.1 - Introducción	36
4.2 - La función de onda del centro F	37
4.3 - La energía potencial $V(r)$	39
4.3.1 Modelo de Tibbs	42

4.4 - Modelo de Simpson	43
EPILOGO	47
REFERENCIAS	48

CAPITULO I TOPICOS GENERALES

Un cristal halogenuro alcalino en estado natural muestra en su espectro de absorción óptica dos regiones bastante intensas, como se observa en la Fig. 1.1; estas regiones están localizadas en el infrarrojo y en el ultravioleta. Cuando el cristal es coloreado la propiedad de absorción en las regiones mencionadas sigue siendo la misma, ésto lleva a considerar que esta propiedad de absorción es una propiedad intrínseca del cristal.

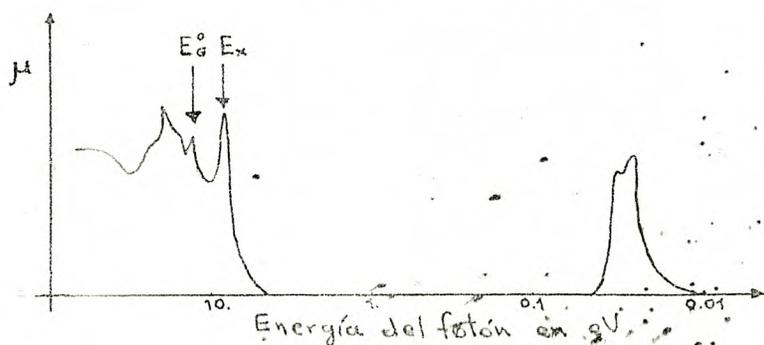


Fig. 1.1 Un espectro de absorción típico de un cristal halogenuro alcalino en un rango amplio de energías.

1.1 Modos vibracionales

Debido a la estructura del cristal, los iones están localizados en determinados sitios de la red y se comportan físicamente como osciladores armónicos, es decir, cuando el desplazamiento de los iones en su movimiento oscilatorio, es pequeño, comparado con la distancia interiónica, la fuerza a la que están sometidos los iones se asemeja bastante a la fuerza descrita por la ley de Hooke. Los iones están sometidos básicamente a las siguientes fuerzas: las de atracción, debido a la interacción coulombiana entre ellos; y las de repulsión, producidas por el principio de exclusión de Pauli, que no permite el traslape de funciones de onda de electrones de

iones vecinos (Ver Fig. 1.2). Como consecuencia aparecen distintos

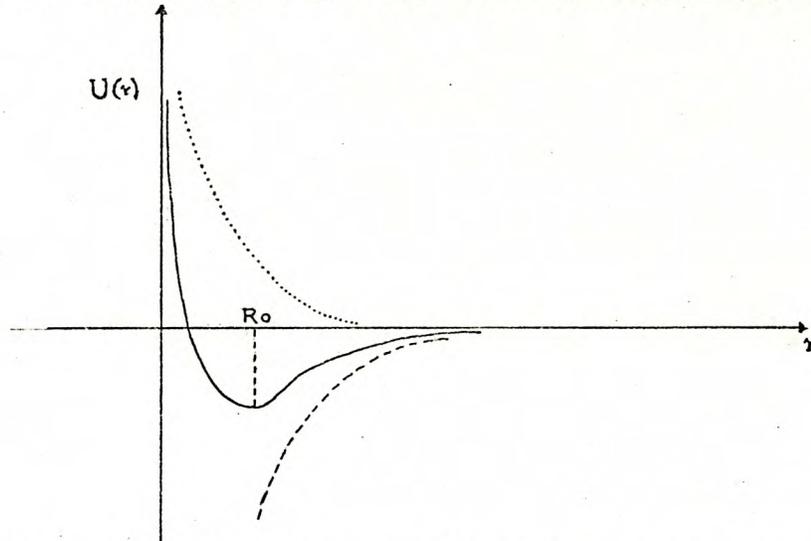


Fig. 1.2 Gráfica del potencial $U(r)$, a el que se encuentra sometido un ion por la acción del ion vecino; $U(r)$ está en línea continua; el potencial debido al principio de exclusión de Pauli está en puntos; y el producido por la atracción coulombiana por una línea a trazos.

modos vibracionales en el cristal, como lo son: el acústico longitudinal (AL); el acústico transversal (AT); el óptico longitudinal (OL); y el óptico transversal (OT).

Los modos vibracionales aparecen al resolver las $3N$ ecuaciones de movimiento que describen el comportamiento de los N iones del cristal, para los tres grados de libertad x , y y z . Al resolver estas ecuaciones, las soluciones son funciones de onda de la forma

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \vec{u}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} \quad (1.1)$$

con

$$\vec{R} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (1.2)$$

$$n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i, \quad i = 1, 2, 3$$

$$N = N_1 N_2 N_3 \quad (1.3)$$

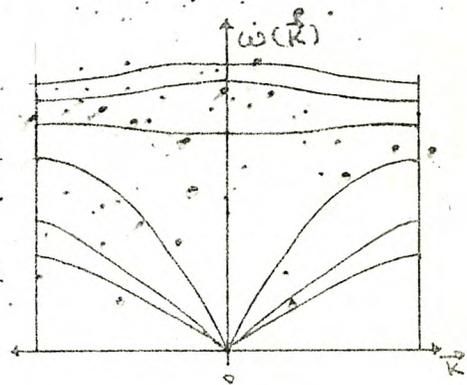
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \text{ etc.} \quad (1.4)$$

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.5)$$

donde \vec{u} es el desplazamiento vectorial del ion, alrededor de su punto medio, localizado en \vec{R} en el tiempo t ; \vec{u}_0 es la amplitud del vector de polarización; \vec{k} es el vector de onda y ω la frecuencia de oscilación. \vec{k} solo puede tomar los valores dados por la ecuación (1.2) que está en función de los vectores de la red reciproca expresados por la ecuación (1.4), donde \vec{a}_i son los vectores de la celda primitiva, que están relacionados con la ecuación (1.5) que expresa la posición \vec{R} de cualquier ion

Si se considera que hay dos iones por celda primitiva, es decir, en la posición \vec{R} en lugar de un ion habrá dos; la dependencia en \vec{k} de ω , $\omega = \omega(\vec{k})$, definirá seis modos normales de vibración, siendo tres acústicos y tres ópticos¹. Esta dependencia se muestra gráficamente en la Fig 1.3

Fig 1.3 Curvas de dispersión típicas a lo largo de una dirección en el espacio para una red con dos iones por celda primitiva; las tres líneas inferiores son ramas acústicas; y las tres superiores son ramas ópticas.



Los modos ópticos, son modos de vibración de la red del cristal cuya frecuencia ω varia, con el vector de onda, solo sobre un rango muy limitado (Ver Fig. 1.3) y en los cuales, los iones vecinos se mueven en oposición unos respecto a otros. Los modos acústicos, para longitudes de onda larga, la dependencia de ω con respecto a \vec{k} , el comportamiento se asemeja al de las ondas elásticas propagandose en un medio continuo, no susediendo así para longitudes de onda corta, donde las frecuencias están dadas por la frecuencia de Debye².

El movimiento ondulatorio se puede caracterizar en transversal o longitudinal, dependiendo de si el vector \vec{u}_0 de la ecuación (1.1) es perpendicular o paralelo respectivamente al vector de onda \vec{k} .

1.2 Interacción fotón-fonón

Existe la frecuencia ω_T en el modo vibracional óptico para longitudes de onda larga o vector de onda $\vec{k} \approx 0$, tal que, cuando la radiación electromagnética de frecuencia ω , cercana a ω_T , está incidiendo en el cristal, los iones contribuyen con una fuerte polarización del medio, debido a la oposición de la carga de los iones vecinos; por el carácter transversal de la onda electromagnética, esto tiene consecuencia en los modos de vibración óptico transversal del cristal. El hecho de que el medio se polarice, tiene como consecuencia un desfaseamiento de los vectores de desplazamiento eléctrico \vec{D} y del campo eléctrico \vec{E} , que hace que exista pérdida de la energía electromagnética, produciendo el fenómeno de absorción.

Considerando que la energía del campo electromagnético está cuantizada y que el cuanto es el fotón, cuya energía es

$$E_{\text{fotón}} = \hbar \omega \quad (1.6)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.7)$$

donde h es la constante de Planck y ω es la frecuencia angular del campo electromagnético; y tomando en cuenta el hecho de que la energía vibracional también está cuantizada y cuyo cuanto es el fonón, cuya energía es

$$E_{\text{fonón}} = \hbar \vartheta \quad (1.8)$$

donde ϑ es la frecuencia angular del modo vibracional; se tiene

que, la interacción entre el campo electromagnético y los modos vibracionales de la red, se expresa como una interacción entre fotones y fonones. Las reglas de selección son

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{q} \quad (1.9)$$

y

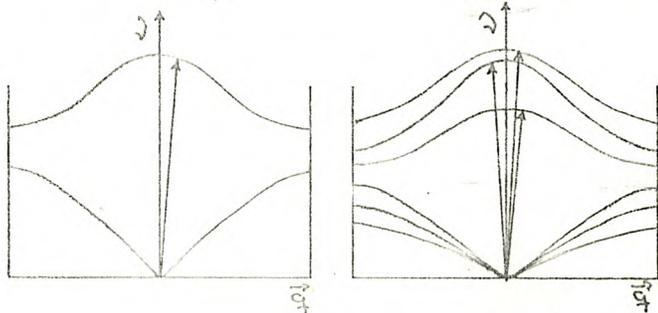
$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \hbar\omega \quad (1.10)$$

donde \vec{k} y \vec{k}' son los vectores de onda del fotón que incide y emerge respectivamente, del cristal; \vec{q} es el vector de onda del fonón creado por la interacción del fotón con el cristal; $\hbar\omega$ y $\hbar\omega'$ es la energía del fotón que incide y emerge respectivamente, del cristal; y $\hbar\omega$ es la energía del fonón creado.

Hay que observar que si se está tratando con luz del infrarrojo o del visible, cuya longitud de onda es mucho más grande que la distancia interiónica en el cristal, se tendrá que $|\vec{k} - \vec{k}'|$ será muy pequeño comparado con los valores que puede tomar \vec{q} , es decir, -- las longitudes de onda de los modos vibracionales del cristal, pueden ser mucho más cortas que la longitud de onda de la radiación incidente. Por lo tanto se considera que $\vec{k} - \vec{k}' \approx 0$; y concentrar ahora nuestra atención en los cambios posibles de la energía.

El proceso de absorción de un fotón por el cristal está indicado en la Fig. 1.4.a por una línea casi vertical en $\vec{q} = 0$. Si el espectro óptico tiene varias ramas, entonces, en principio, líneas diferentes deben ser observadas (Ver Fig. 1.4.b). Pero la magnitud de tales procesos depende del acoplamiento de las ondas electromagnéticas en los modos vibracionales del cristal³. Y como se mencionó al principio, el acoplamiento es intenso para los modos ópticos

Fig. 1.4 La absorción por modos ópticos: (a) esquema unidimensional; (b) esquema tridimensional.



transversales.

1.3 Bandas de energía.

Debido a la estructura de la molécula del halogenuro alcalino, así como al carácter iónico del enlace, los electrones de la molécula y aún más los del ión halógeno son los indicados para sufrir transiciones cuánticas en la energía cuando están inmersos en la radiación ultra-violeta.

El hecho de que el ión halógeno llene su última capa (estado p) con el electrón superficial s del átomo alcalino, hace que la energía de amarre de los electrones p del ión halógeno sea más débil y por lo tanto más susceptible a una transición cuántica, con energía de excitación relativamente pequeña; no sucediendo así con los electrones del ión alcalino, los cuales, quedan mucho más ligados.

La energía de los electrones, debido a la distancia intermolecular así como a su comportamiento cuántico, se manifiesta en bandas de energías permitidas y prohibidas. Esta prohibición, sin embargo, no es absoluta y en tales bandas aparecen y pueden aparecer niveles de energía permitidos causados por impurezas y/o defectos que posea el cristal, además, sin necesidad de defectos e impurezas aparecen niveles de energía asociados a estados excitónicos.

Las bandas permitidas así formadas, se subdividen en: bandas de valencia y bandas de conducción. Las bandas de valencia están formadas por los niveles de energía de los electrones de las capas, que están completamente llenas, de los iones, tanto halógenos como alcalinos; las bandas de conducción están formadas por los niveles de energía que pueden ocupar los electrones por estar total o casi totalmente va ---

cías, tanto de un ión como del otro. Ya que los electrones del ión ^halógeno están debilmente amarrados en comparación con los del ión alcalino, éstos son los que forman la banda de valencia más próxima a la banda de conducción.

Entre la banda de conducción y la banda de valencia existe una banda de energía prohibida; lo que hace que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción solo si recibe la energía definida por el ancho de la banda prohibida.

Ahora bien, así como en la formación de éstas bandas interviene los niveles de energía de los electrones de los iones aislados y la distancia interiónica; así también, existen otros estados de energía causados por los sistemas electrón-hueco⁺, es decir, un electrón del tope de la banda de valencia salta a este estado, quedando ligado coulombianamente al hueco que dejó en la banda de valencia. El nivel asociado a este estado queda inmerso en la región de la banda prohibida, por la razón de que el electrón aún queda ligado y necesitando, por lo tanto, más energía para pasar a la banda de conducción.

1.4 El espectro de absorción óptica

La absorción óptica está definida por cada una de las siguientes dos ecuaciones

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.11)$$

o bien

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (1.12)$$

donde I es la luz que pasa a través del cristal en la dirección x ; I_0 es la luz que llega al cristal y α es la constante de absorción.

Si la luz incidente es I_0 y la luz transmitida I , la absorción α está definida por la ecuación

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [cm^{-1}] \quad (1.13)$$

donde l es el grueso del cristal. Muchas veces el grueso del cristal es desconocido y se usa

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (1.14)$$

en lugar de α , ya que, A es proporcional a α ; A recibe el nombre de densidad óptica y se abrevia OD.

Lo que mide, generalmente, un espectrofotómetro, es la densidad óptica, OD, y el espectro que se obtiene, es el espectro de absorción óptica, éste depende de la energía de la luz que incide en el cristal.

1.5 El espectro de absorción óptica en los cristales halogenuros alcalinos en estado natural.

Así, las regiones de absorción observadas en la Fig. 1.1, encuentra la siguiente explicación: la absorción en el infra-rojo es debido a la capacidad de los fotones para excitar fonones ópticos transversales, transformándose la energía de la radiación electromagnética, en energía térmica debido a la vibración de la red; la transparencia en el visible se debe al carácter del enlace iónico que es extremadamente fuerte, tal que, los electrones de los iones halógenos quedan también atrapados por esta energía, es decir, la energía de la red o de Madelung⁵; el primer pico, E_x , está relacionado con la energía del primer estado excitónico⁶, es decir, los fotones en el ultra-violeta lejano tienen capacidad para exci-

tar a los electrones que están en el tope de la banda de valencia a un estado excitónico, en otras palabras, se destruye el fotón - para formar la cuasi-partícula excitón ; el pico, E_G , está relacionado con la energía necesaria para excitar un electrón que está - en el tope de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción ⁸.

1.6 Centros de color.

Un cristal, en principio, debe estar eléctricamente neutro, - es decir, el número de cargas positivas y negativas debe ser el mismo. Por otra parte los cristales pueden presentar defectos - puntuales, es decir, localidades en la red cristalina donde existe un defecto, sea por: la ausencia de algún ión; la presencia de un átomo o ión extraño; la presencia intersticial de algún elemento propio o extraño a la composición del cristal. Tales defectos pueden presentarse también en forma de aglomeraciones en una región del cristal. El principio de neutralidad de la carga, - hace que los cristales, por ejemplo, presenten conductividad iónica¹⁰. Sin embargo, lo que interesa para este trabajo, es el fenómeno que se da cuando los electrones quedan atrapados por ciertos defectos, es decir, los centros de color. Estos centros hacen que el cristal adopte una coloración característica. Y en el espectro de absorción óptica aparece, como consecuencia de esto, bandas de absorción, que el cristal en estado natural antes no poseía. La Fig. 1.5 muestra algunas bandas típicas debido a -

la presencia de los centros de color en el KCl.

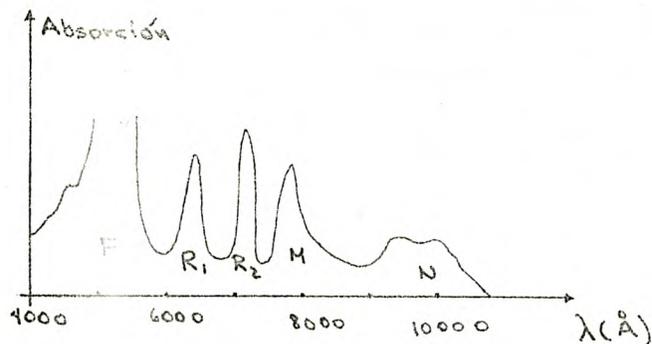


Fig. 1.5 El espectro de absorción del KCl, mostrando picos asociados con las distintas combinaciones de centros de color; ejemplo, el centro F, el centro M y el centro R (11)

Existen varios centros de color, los más comunes se pueden apreciar en la Fig. 1.6 que muestra los centros F, F', α , V_K , H, M, U, F_A

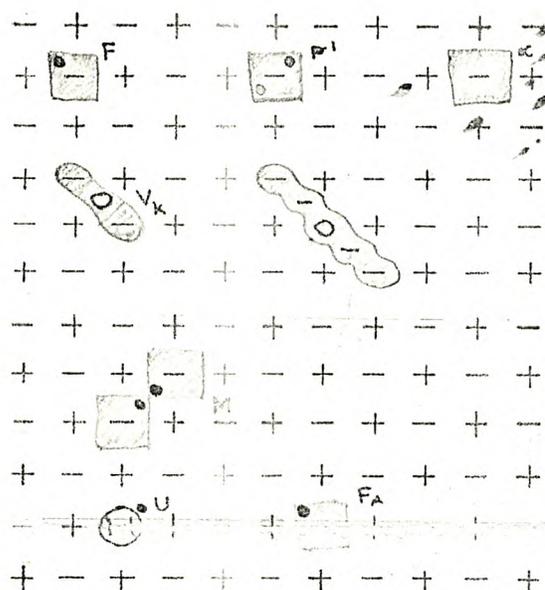


Fig. 1.6 - Diversos centros de color cuyos modelos están bien establecidos, en una red cristalina tipo NaCl; los cuadros representan vacancias de ión negativo; \bullet representa un electrón; \circ agujero; $\text{\textcircled{H}}$ átomo de hidrógeno; $\text{\textcircled{+}}$ ión de impureza monovalente, tal como, el Na en KCl.

Como se ve en la Fig. 1.6 : el centro F con su banda β , está constituido por un electrón atrapado en una vacancia de ión negativo; el centro F', está constituido igual que el centro F, pero con dos ---

electrones atrapados; el centro α se debe a la excitación de un ión halógeno cercano a una vacancia de ión halógeno; el centro, V_K , es un agujero que está autoatrapado y es compartido por dos iones halógeno; el centro H, es un agujero atrapado por dos iones halógenos en la dirección (1,1,0); el centro M, lo mismo que el centro F, pero el electrón combinado en dos vacancias; el centro U, es debido a un electrón atrapado por una impureza tal como el hidrógeno ocupando la posición de un ión halógeno; el centro F_A , igual que el centro F, solo que uno de los iones alcalinos es sustituido por otro tal como el Na en KCl^{12}

CAPITULO II LOS CENTROS F

Los cristales halogenuros alcalinos en estado natural, tal como se ha mencionado, son transparentes en el visible y en el ultravioleta cercano. Las distintas técnicas empleadas para la coloración de estos cristales, hace que éstos absorban la luz en la región del espectro donde antes eran transparentes; este espectro de absorción óptica depende de los centros de color formados.

Los centros de color se distinguen por el espectro de absorción óptica que éstos poseen. Los espectros están formados por bandas de absorción y éstas pueden pertenecer a distintos centros de color. Cuando se encuentra un conjunto de bandas que es invariante ante cualquier método empleado para la coloración del cristal y -- cuando entre ellas guarda proporcionalidad el área de absorción de cada una de las bandas, dependiendo de la densidad de centros de color que tenga el cristal, se dice que este conjunto de bandas -- pertenece a un centro de color particular; y este espectro es único para dicho centro, dependiendo del cristal que se esté empleando.

Los centros de color de interés en este trabajo, son los centros F. En el espectro de absorción óptica de este centro, se distinguen seis bandas, éstas son: F, K, L₁, L₂, L₃ y β , siendo la banda F la más intensa.

2.1 Aspectos generales del centro F y la relación de Ivey-Mollwo

→ El primero en trabajar sistemáticamente con los centros F fue ^{oh} Phol¹³; a él debe el centro F su nombre, que viene de la palabra alemana "Farbzentren", que significa centro de color.

Un cristal con centros F muestra en su espectro de absorción óptica distintas bandas, siendo la más intensa la banda F, como se

puede apreciar en la Fig. 2.1.

En el espectrofotómetro la luz que se hace incidir al cristal está caracterizada por su energía E en eV, o bien, por su longitud de onda λ en Å ; la banda F muestra una absorción máxima α_m en cm^{-1} para una energía E del espectro, también muestra un ancho W en eV. La posición del pico de absorción en el espectro, $E(\alpha_m)$, así como el ancho medio W , muestran una dependencia en la temperatura, como se puede apreciar en la Fig. 2.2.

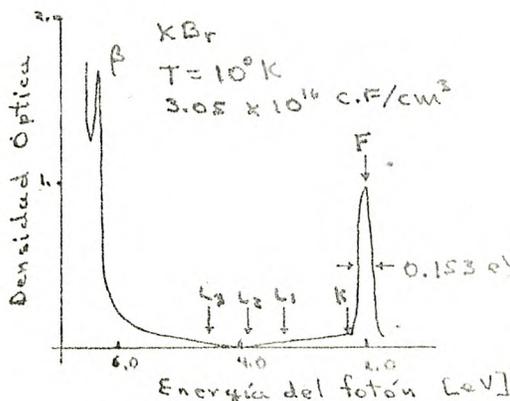


Fig. 2.1 Espectro de absorción óptica del KBr.

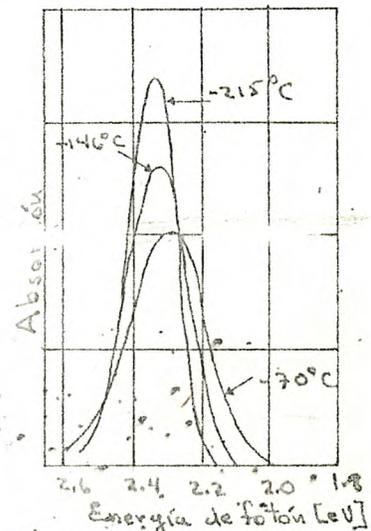


Fig. 2.2 Curva de absorción para el centro F en KCl para varias temperaturas.

La posición del pico para la banda F, $\lambda(\alpha_m)$, depende del cristal, como se puede apreciar en la Fig. 2.3 y fue Mollwo¹⁵ el primero en establecer una relación empírica entre $\lambda(\alpha_m)$ y la constante de la red a , esta relación es

$$\lambda_F = 600 a^2 \quad (2.1)$$

donde λ_F es para enfatizar que corresponde a la banda F y está dada al igual que a en Å .

Posteriormente Ivey¹⁶ mejoró esta relación obteniendo

$$\lambda_F = 70 a^{1.84} \quad (2.2)$$

Sin embargo, de los datos recopilados por Klick¹⁷ y utilizan-

do la técnica de aproximación de mínimos cuadrados se obtiene que -

(Ver Fig. 3.3) $\lambda_F = 732.2^{1.30}$ (2.3)

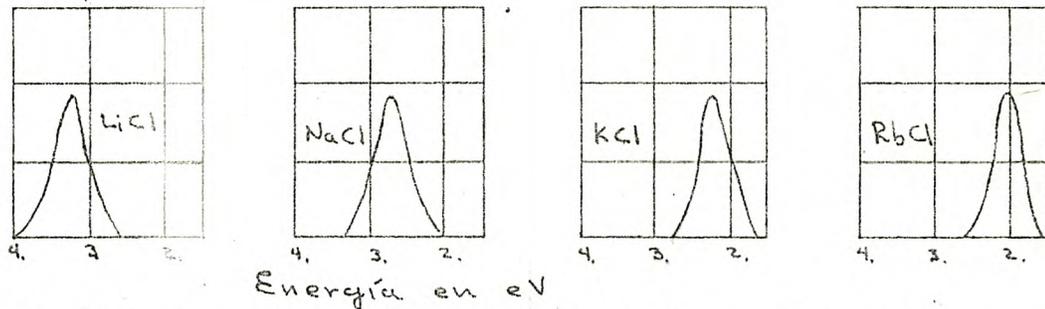


Fig. 2.3 Distintas gráficas de la banda F para distintos halogenuros alcalinos, de estructura NaCl o fcc, en donde se observa la dependencia de la longitud de onda del pico de absorción respecto a la constante de la red.

2.2 Ecuación de Smakula

La ecuación de Smakula es una relación entre la absorción medida y la concentración o densidad de centros F. Smakula encontró esta ecuación la cual es usada para la descripción de algunas propiedades del centro F. Es útil saber que tal ecuación es un resultado de la teoría¹⁸, pero se puede considerar que representa una ley experimental con constantes ajustables. La ecuación de Smakula es

$$N = 0.87 \times 10^{17} \frac{\alpha_m W}{(n^2 + 2)^2 f} \quad (2.4)$$

donde N es el número de centros F por cm³; n es el índice de refracción del cristal; α_m la constante de absorción máxima para la banda F en cm⁻¹; W es el ancho medio en eV, tomando como referencia la mitad de la altura de la banda; y f es la intensidad del oscilador, que está relacionada con la probabilidad de transición de momento dipolar¹⁹

2.3 Las bandas del centro F

En el espectro de absorción óptica de un cristal con centro F, se observa que existe una fuerte absorción en el visible, esta absorción está representada por la banda de absorción que aparece al rededor de 2.1 eV en la Fig. 2.1; el nombre que recibe esta banda es: banda F. Ateniéndose al modelo de de Boer del centro F (Ver -- Secc. 2.4), es decir, al modelo de un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo, la banda F tiene su origen en la transición que sufre el electrón atrapado, que va del estado base al primer estado excitado, o bien, del estado $1s$ al $2p$, análogo al átomo de hidrógeno. Junto a la banda F aparecen otras cinco bandas llamadas: K, L_1 , L_2 , L_3 y β (Ver Figs. 2.1 y 2.4). Respecto a la banda K, -

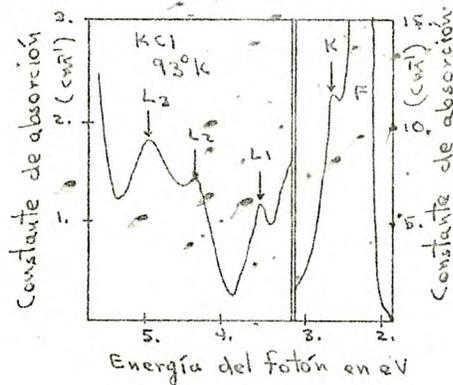


Fig. 2.4 Absorción óptica para las bandas F, K y L_3 en KCl.

Mott y Gurney²⁰ fueron los primeros en sugerir que la banda K se originaba de la superposición de transiciones del estado $1s$ a estados np , $n \geq 3$ del centro F. Dexter²¹ ejecutó los cálculos basados en este modelo encontrando concordancia con los experimentos; Wagner y Wang²² ejecutaron cálculos indicando que la banda K está en la región de transición de los estados $1s$ al $3p$ (Ver Fig. 2.5). Las ---

bandas L_s que son transiciones debilmente permitidas en energías más altas que las que originan la banda K, están siendo observadas en varios cristales (Ver Fig. 2.4) estas bandas se originan debido a transiciones que van del estado base a estados localizados que yacen en la banda de conducción²³. La banda β (Ver Fig. 2.1), la

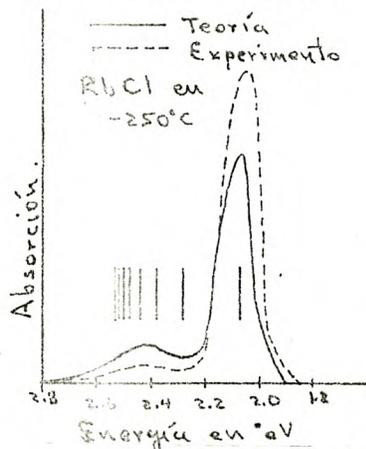


Fig 2.5 Bandas F y K teóricas y experimentales para el RbCl; -- las líneas verticales se refieren a las transiciones que van a los estados $2p('2')$, $3p('3')$, etc. el límite de la serie está indicado por

cual yace en el lado de baja energía de la absorción fundamental debido al excitón (Ver. Fig. 1.1), se piensa que es debido a la excitación de un electrón de un ion halógeno cercano al centro F²⁴.

2.4 Modelo de de Boer.

En el modelo de de Boer, el centro F es un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo; el soporte de este modelo está basado en:

a) Las técnicas de resonancia paramagnéticas electrónica que establecen un valor de 1.995 para el factor de Lande²⁵, ligeramente menor del valor esperado de 2.002319, para electrones libres o electrones ligados sin apareamiento²⁶; por lo tanto, en este sentido no existe contradicción con el modelo, que supone a un electrón li

gado sin apareamiento.

b) Las técnicas de doble resonancia magnética nuclear del electrón dan una pequeña variación de g (Factor de Lande) en función de la dirección en que esté aplicado el campo magnético al cristal, con lo cual, se establecen las propiedades de g que deben de existir por los iones que rodean al defecto, es decir, los nucleos de los iones vecinos al centro F interactúan con el electrón atrapado por ellos, manifestandose ésto en esta técnica²⁷.

c) Según el modelo de de Boer, al colorearse el cristal debe haber vacancias, o producirse éstas, para el atrapamiento de electrones, ésto por lo tanto, se debe de manifestar en una disminución de la densidad del cristal, o bien, una expansión de éste. Lo anterior se manifiesta con bastante evidencia en la técnica de coloración aditiva²⁸ (Ver Secc. 2.5).

d) La formación del centro F'. Si bien el centro F es en cierto modo análogo al átomo de hidrógeno, el centro F' es análogo al átomo de hidrógeno ionizado negativamente. El centro F' está formado por dos electrones atrapados en una vacancia de ion negativo y debido a la interacción de estos dos electrones, la energía necesaria para excitarlos es menor que la energía para la banda F. El electrón atrapado por el centro F puede servir para formar al centro F' existiendo la reversibilidad del proceso, es decir, el electrón del centro F puede provenir a su vez de un centro F'.

2.5 Mecanismos de formación de centros F.

Existen varios mecanismos de formación de centros F; todos ellos, más o menos, condicionados a la formación de vacancias de ion negativo en el cristal que ha de colorearse. Las principales técnicas son:

a) Coloración aditiva.- Cuando un cristal halogenuro alcalino es calentado en una atmósfera del vapor alcalino constituyente de -- cristal, se tiene que el vapor comenzará a difundirse en el cristal. Los análisis experimentales indica que la densidad del cristal disminuye, implicando con ésto, que los átomos del vapor alcalino han ocupado posiciones no intersticiales en la red cristalina (Ver Fig. 2.6); al haber más iones positivos que negativos en el cristal, se tiene como consecuencia la creación de vacancias de los iones faltantes, es decir, de los iones negativos. Sin embargo, estas vacancias quedan eléctricamente neutras por la presencia de electrones atrapados en ellas, teniendo al cristal eléctricamente neutro²⁹.

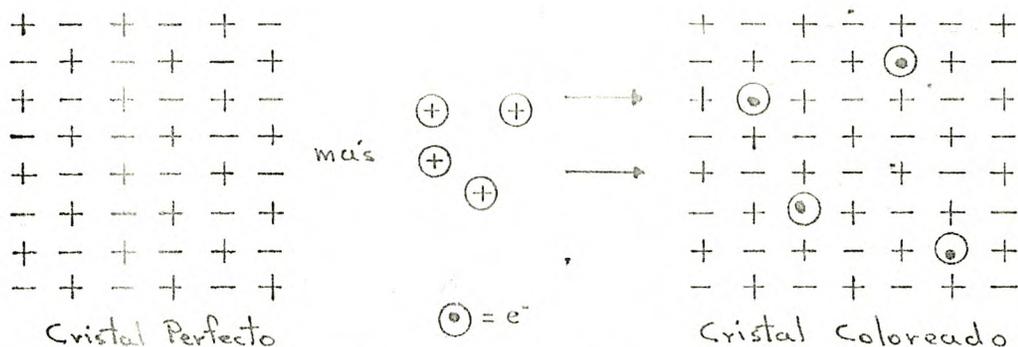


Fig. 2.6 Calentando un cristal perfecto halogenuro alcalino en el vapor del metal alcalino, puede producir un cristal con exceso de iones alcalinos. Hay una correspondiente concentración de vacancias de ion negativo cuyos sitios ahora están ocupados por exceso de electrones altamente localizados.

b) Coloración por excitones.- En el KBr, la formación de centros F con luz ultravioleta, se ve gráficamente en la Fig. 2.7 y se observa que para 6.1 eV existe una mayor eficiencia para la formación de estos centros. Esta energía de 6.1 eV produce excitones en todo el cristal, mientras que 6.4 eV los produce solo en la superficie³⁰. Este proceso parece indicar que la coloración por -

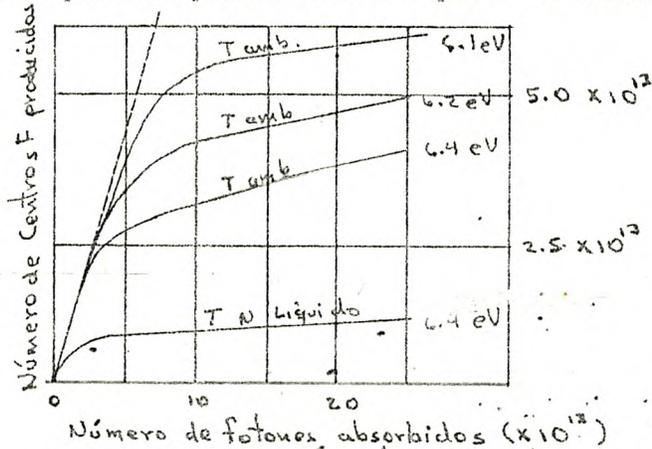


Fig. 2.7 Coloración del KBr por excitones. La energía de excitación al extremo de las curvas.

irradiación con luz ultravioleta se debe a un doble proceso: (1) la formación del excitón y (2) su atrapamiento en una imperfección, formando un centro F. Para esto tiene que haber una clase de disociación del excitón, ya que el agujero no es parte del centro. La alta producción inicial (Ver Fig. 2.7) sugiere que las imperfecciones son extremadamente eficaces como trampas de excitones. Aunque el proceso real, aún no es del todo conocido.

CAPITULO III MODELOS SENCILLOS DEL CENTRO F

3.1 Modelo del continuo

Si consideramos que el electrón se mueve en un medio electros-
tático, en donde el movimiento de los iones es casi nulo, en compa-
ración con el movimiento electrónico y tomando en cuenta que la red
le asocia una masa efectiva m^* ; se puede considerar también, enton-
ces, que el electrón se mueve en un medio continuo, caracterizado
por la constante dieléctrica de alta frecuencia K y con una masa --,
efectiva m^* . Estas consideraciones son útiles para la descrip.--
ción del centro F, ya que, si se toma en cuenta que éste es un elec-
trón atrapado en una vacancia de ión negativo, tenemos que la ausen-
cia de este ión, hace que en la vacancia exista una carga neta posi-
tiva igual en magnitud a la carga del electrón. Esto supondrá que -
el electrón, dentro del cristal, se mueve como en un continuo, que --
dando atrapado por la carga positiva localizada en el lugar de la va-
cancia. En este estado el electrón solo puede tomar valores discre-
tos de energía que se encuentran, por supuesto, por debajo de la ban-
da de conducción; este caso es análogo al del átomo de hidrógeno, con
la diferencia de que el medio induce una polarización y la masa del --
electrón es m^* . Este planteamiento queda más explícito en la ecua-
ción de Schrodinger en coordenadas esféricas, del siguiente modo

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \phi) - \frac{e^2}{K_0 r} \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (3.1)$$

Los niveles de energía están cuantizados y la solución es parecida a
la que ofrece el átomo de hidrógeno, siendo esta

$$E_n = -13.65 \frac{m^*}{m} \frac{1}{n^2} \frac{1}{K_0^2} \quad [\text{eV}] \quad (3.2)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

siendo m^* y m la masa efectiva y la masa real del electrón, respectivamente, n el número cuántico asociado al nivel de energía y K_0 la constante dieléctrica de alta frecuencia. La transición que produce la banda F es la que va del estado $1s$ al $2p$, o bien de $n=1$ a $n=2$, tenemos entonces que la diferencia de energía E entre estos estados está dado por

$$\begin{aligned} \Delta E_F &= E_{2p} - E_{1s} = E_2 - E_1 \\ &= 10.2375 \frac{m^*}{m} \frac{1}{K_0^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Para verificar la ecuación (3.3) se despeja m^*/m en función de ΔE y K_0 , en la Tabla I se obtienen estos valores, teniéndose que

$$\frac{m^*}{m} = 1.221 \cdot 0.45$$

(3.4)

es decir, la masa efectiva del electrón es, más o menos, igual a la del electrón libre, por lo tanto, es de esperar que el electrón atrapado tenga un movimiento distribuido en la red cristalina; esto sucede muy bien para $r \gg a$ (donde a es la distancia interiónica), o bien, donde el término $-e^2/Kr$ de la ecuación (3.1) sea casi insignificante. Sin embargo, se demuestra que ésto no sucede así, ya que si suponemos que la función de onda del estado base es hidrogenoide, se encuentra que el diez por ciento³¹ de la distribución del electrón para distancias $r > a$, donde es válido este modelo, o bien, el 90% está dentro de la vacancia; argumento que está en contradicción con la suposición inicial del electrón, distribuido en una región grande de la red, atrapado coulombianamente por la vacancia. Este hecho hace que el modelo del continuo no sea bueno para explicar el funcionamiento del centro F, posteriormente, se explica el modelo del semi-continuo (Ver Cap. IV) en donde se consideran dos medios: uno dieléctrico y otro vacío.

3.2 Modelo de la caja hermética

El defecto del modelo del continuo es haber considerado la mayor parte de la distribución del electrón fuera de la vacancia. Por el contrario, el propósito de la caja hermética es básicamente considerar que el electrón está completamente confinado en una caja de potencial, relacionar la constante de la red con la dimensión de la caja y ésto con la longitud de onda del pico de absorción de la banda F.

La caja es cúbica y de lado a , de tal modo que la función potencial sea

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \quad (3.5)$$

donde

$$V_x(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x \leq 0 \text{ y } x \geq a \end{cases} \quad (3.6)$$

teniendo el mismo comportamiento $V_y(y)$ y $V_z(z)$ de este modo la ecuación de Schrodinger será

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi = E \psi \quad (3.7)$$

cuya solución tiene la forma³²

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{\pi n_1}{a} x\right) \text{sen}\left(\frac{\pi n_2}{a} y\right) \text{sen}\left(\frac{\pi n_3}{a} z\right) \quad (3.8)$$

dando los siguientes eigenvalores de la energía

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2); n_1, n_2 \text{ y } n_3 = 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

donde n_1, n_2 y n_3 son los números cuánticos asociados con las coordenadas x, y y z respectivamente; el estado base está caracterizado por los números $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ y corresponde al estado 1s del modelo del continuo

el primer estado excitado muestra una degeneración triple, ya que ésta puede tener los siguientes números cuánticos: 1 1 2, 1 2 1 y 2 1 1, y corresponde al estado 2p del modelo del continuo.

Considerando nuevamente que la transición que produce a la banda F es la que va del estado 1s al 2p, o bien, (1 1 1) al (1 1 2) o (1 2 1) o (2 1 1) se tiene que la diferencia de energía ΔE entre estos estados está dado por

$$\begin{aligned} \Delta E_F = E_{2p} - E_{1s} &= \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m a^2} \\ &= \frac{112.8}{a^2} \quad [\text{eV}], \quad a \text{ en } \text{Å} \quad (3.10) \end{aligned}$$

Ya que, a es la dimensión de la caja conviene saber la relación $a/2a$, es decir relacionar el ancho de la caja con el ancho de la vacancia, en la Tabla I encontramos esto y vemos que

$$\frac{a}{2a} = \left\langle \frac{a}{2a} \right\rangle \pm \sigma = 1.157 \pm 0.028 \quad (3.11)$$

de este modelo se concluye que las dimensiones de la caja son aproximadamente un 16% más grandes que las de la dimensión de la vacancia lo cual implica que el electrón estará compartido por los primeros iones vecinos, esto es, por los iones positivos que rodean a la vacancia.

Sin embargo, debido a la hermeticidad de la caja, este modelo tampoco resulta ser bueno para explicar un comportamiento adecuado del centro F

3.3. Modelo de la caja penetrable

En los modelos anteriores se ha considerado al electrón; primero casi totalmente fuera de la vacancia (Modelo del continuo), después estrictamente confinado en una región cúbica. Si bien, -

el segundo modelo fué mas real, en el sentido de confinar al electrón dentro de la vacancia, ello no implica que el modelo no pueda ser mejorado. Así, el propósito de este modelo es, considerar que las paredes son penetrables y considerar que la dependencia en el exponente en la relación de Ivey-Mollwo, ecuación (2.3), es de bastante importancia.

Nuevamente la caja es cúbica y de lado a de tal modo que la función potencial sea

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \quad (3.12)$$

donde

$$V_x(x) = \begin{cases} 0 & |x| < \frac{a}{2} \\ V_0 & |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases} \quad (3.13)$$

teniendo el mismo comportamiento $V_x(x)$ y $V_y(y)$ de este modo la ecuación de Schrodinger será

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi = E \psi \quad (3.14)$$

considerando ψ de la forma

$$\psi = \psi(x, y, z) = u_x(x) u_y(y) u_z(z) \quad (3.15)$$

de este modo quedan de la ecuación (3.14) tres ecuaciones

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_x(x)}{dx^2} + V_x(x) u_x(x) = E_x u_x(x) \quad (3.16.a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_y(y)}{dy^2} + V_y(y) u_y(y) = E_y u_y(y) \quad (3.16.b)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_z(z)}{dz^2} + V_z(z) u_z(z) = E_z u_z(z) \quad (3.16.c)$$

con

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (3.17)$$

resolviendo para la dimensión x primero y en forma similar para

y y z , se tiene

$$u(x) = u_x(x) \quad (3.18.a)$$

$$V(x) = V_x(x) \quad (3.18.b)$$

la ecuación (3.16.a) adquiere la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x) u(x) = E_x u(x) \quad (3.19)$$

existen dos clases de soluciones a esta ecuación y están relacionadas con la solución de dos ecuaciones trascendentes³³ que dan los eigenvalores de la energía. Y siendo la energía el problema principal, lo más conveniente es resolver estas ecuaciones que son:

(a).- Cuando la función de onda es par los eigenvalores de la energía vienen dados por la solución de

$$\xi_e \tan \xi_e = (2m V_0 a^2 / \hbar^2 - \xi_e^2)^{1/2} \quad (3.20)$$

donde

$$\xi_e = \left(\frac{2m E_x a^2}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

(b).- Similarmente, si la solución a la ecuación de onda es una función impar, habrá que resolver la ecuación

$$\xi_o \cot \xi_o = - (2m V_0 a^2 / \hbar^2 - \xi_o^2)^{1/2} \quad (3.22)$$

Del mismo modo que en la caja hermética, el estado base es único y el primer estado excitado tiene una triple degeneración. El estado base está dado por soluciones pares y la energía, E_e del sistema será

$$E_e = E_{e_x} + E_{e_y} + E_{e_z} \quad (3.23)$$

y para el primer estado excitado se tendrá que vendrá dado por la solución impar y la energía, E_o , del sistema será

$$E_o = E_{o_x} + E_{e_y} + E_{e_z} \quad (3.24. a)$$

o bien

$$E_o = E_{e_x} + E_{o_y} + E_{e_z} \quad (3.24. b)$$

o bien

$$E_o = E_{e_x} + E_{e_y} + E_{o_z} \quad (3.24. c)$$

Considerando nuevamente que la transición que produce a la banda F es la que va del estado 1s al 2p, o bien, de la solución par de mínima energía a la solución impar del siguiente nivel de energía -- del estado base, se tiene que la diferencia ΔE entre estos estados está dado por

$$\begin{aligned} \Delta E_F &= E_0 - E_e = E_{0x} + E_{0y} + E_{0z} - (E_{ex} + E_{ey} + E_{ez}) \\ &= E_{0x} - E_{ex} \end{aligned} \quad (3.25)$$

y de las ecuaciones (3.21) y (3.25) se tiene entonces que

$$\Delta E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\xi_0^2 - \xi_e^2}{a^2} \quad (3.26)$$

El problema, sin embargo, es encontrar el potencial, tal que

$$\lambda \propto \frac{1}{\Delta E} \propto a^{1.8} \quad \text{o} \quad \Delta E \propto a^{-1.8} \quad (3.27)$$

de las ecuaciones (3.26) y (3.27) se tendrá que encontrar un potencial tal que

$$(\xi_0^2 - \xi_e^2) \propto a^2 \quad (3.28)$$

Un modo sencillo para determinar el potencial, es graficar $\log(\xi_0^2 - \xi_e^2)$ contra $\log(\sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2})^{1/2}$ como se muestra en la Fig. 3.1

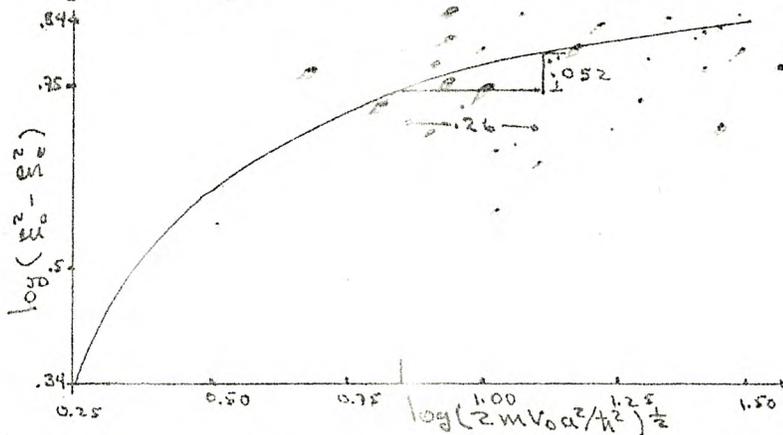


Fig. 3.1 Gráfica de $\log(\xi_0^2 - \xi_e^2)$ vs $\log \sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2}$ para determinar V_0 , la profundidad del pozo.

La gráfica de la Fig. 3.1 se construye del siguiente modo: se fija un valor de $a = 2.01 \text{ \AA}$, que es la distancia interiónica para el LiF que está al inicio de la Tabla II; se comienza a variar la profundidad del pozo desde 1 eV hasta 1000 eV, para encontrar las soluciones de las ecuaciones (3.20) y (3.22).

El problema es entonces encontrar una región donde a un incremento Δ de $\log \sqrt{2mV_0 a^2 / \hbar^2}$ con V_0 constante y con a variando desde 2.01 \AA hasta 3.66 \AA según la Tabla II, le corresponda a otro incremento Δ a $\log(\xi_0^2 - \xi_c^2)$, tal que el cociente

$$\frac{\Delta \log(\xi_0^2 - \xi_c^2)}{\Delta \log \sqrt{2mV_0 a^2 / \hbar^2}} = 0.20 \quad (3.29)$$

con la variación de a , se tendrá que, $\Delta \log(2mV_0 a^2 / \hbar^2)^{\frac{1}{2}} = 0.26$ por lo tanto $\Delta \log(\xi_0^2 - \xi_c^2) = 0.052$, en la gráfica se encuentra esta región y corresponde a $V_0 = 47 \text{ eV}$.

De la gráfica se tiene que

$$\log(\xi_0^2 - \xi_c^2) = 0.69 + 1.2 \log a; \quad a \in [2.01, 3.66] \quad (3.30)$$

o bien

$$\xi_0^2 - \xi_c^2 = 4.9 a^{0.2} \quad (3.31)$$

de la ecuación (3.26) se tiene entonces, por lo tanto

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4.9}{a^{1.8}} \quad (3.32)$$

o bien

$$\lambda = 664.5 a^{1.8} \quad \lambda \text{ y } a \text{ en } \text{\AA} \quad (3.33)$$

comparando este resultado con la relación (2.3)

$$\lambda = 732 a^{1.8}$$

que aparece en la sección 2.1 se tiene que (3.33) y (2.3) difieren en un factor k , tal que

$$\lambda = 664.5 (k\alpha)^{1.8} = 732 \alpha^{1.8} \quad (3.34)$$

en otras palabras, donde se había supuesto α como el ancho de la caja tendrá que ser ahora $k\alpha$. De la ecuación (3.34) se tiene que

$$k = 1.05 \quad (3.35)$$

Ya que, se había supuesto que el ancho de la caja coincidía con la distancia interiónica, resulta ahora ser 5% más grande, por lo tanto, para que el modelo sea funcional, se tendrá que hacer un nuevo ajuste. Este ajuste se hace con el producto inicial

$V_0 \alpha^2$ y que ahora deberá ser $V_0' (1.05\alpha)^2$; por el uso del método gráfico, antes descrito, este producto no debe cambiar, teniendo-se así, que

$$(47 \text{ eV}) \alpha^2 = V_0' (1.05\alpha)^2 \quad (3.36)$$

resultando que

$$V_0' = 42 \text{ eV} \quad (3.37)$$

Así, el modelo que ajusta con la relación (2.3) para la banda F es éste, que supone a un electrón atrapado parcialmente en una cavidad cúbica 5% más grande que las dimensiones proporcionadas por los iones vecinos, con una profundidad del pozo del potencial de 42 eV. La ventaja de este modelo respecto a los anteriores es que es mucho más físico, al considerar una cierta penetrabilidad en la caja de potencial, aún y cuando el valor de V_0 es muy grande. Un defecto de este modelo es que no considera la polarizabilidad del medio como en el caso del modelo del continuo, ya que, por la misma penetrabilidad de las paredes, parte del electrón está afuera y como en el caso del continuo, la cavidad está polarizada.

3.4 Modelo de la cavidad esférica penetrable.

A diferencia del modelo anterior, la simetría cambia de rectangular a esférica, el método es el mismo que en el modelo anterior, solamente que ahora serán tomados en consideración los distintos números cuánticos asociados con el momento angular y así encontrar una relación entre los estados obtenidos de este modelo y las distintas bandas que aparecen en el espectro de absorción óptica del centro F, es decir, las bandas F, K, L₁, L₂ y L₃. La banda F seguirá siendo considerada como la debida a la transición del estado base 1s, al primer estado excitado 2p, o bien, debido a la transición de $l = 0$, para el estado más bajo de energía, a $l = 1$ primer estado excitado. Las transiciones serán consideradas del modo siguiente: para la banda K, de $l = 1$ a $l = 2$; para la banda L₁, de $l = 2$ a $l = 3$; para la banda L₂, de $l = 1$ al primer estado excitado $l = 0$; y para la banda L₃, de $l = 0$ a $l = 2$.

La energía del estado base, de este pozo esférico, es hallada resolviendo la ecuación trascendental³⁴

$$\xi \cot \xi = - (2m V_0 a^2 / \hbar^2 - \xi^2)^{1/2} \quad l = 0 \quad (3.38)$$

donde ξ está definida en la ecuación (3.21); V_0 es el potencial;

l es el número cuántico asociado al momento angular; y a el radio de la esfera.

El primer estado excitado de energía se encuentra resolviendo la ecuación, también trascendental,

$$[\xi \cot \xi - 1] (2m V_0 a^2 / \hbar^2 - \xi^2) = \xi^2 [1 + (2m V_0 a^2 / \hbar^2 - \xi^2)^{1/2}], \quad l = 1 \quad (3.39)$$

similarmente para $l = 2$ y $l = 3$ se tienen las ecuaciones

$$\begin{aligned} & (\beta - \xi^2)^{3/2} (3 - \xi^2 - 3 \xi \cot \xi) + (\beta - \xi^2) (3 - \cot \xi (3 \xi - \xi^2)) \\ & + ((\beta - \xi^2)^{3/2} + 1) (3 \xi^2 - 3 \xi^2 \cot \xi) = 0, \quad l = 2 \quad (3.40) \end{aligned}$$

con

$$\beta = \frac{2m V_0 a^2}{\hbar^2} \quad (3.40.b)$$

$$\begin{aligned}
 & y \quad (\beta - \xi^2)^2 (15 - 6\xi^2 - \cot \xi (15\xi - \xi^3)) + (\beta - \xi^2)^2 (45 - 15\xi^2 - \xi^4 \\
 & - 45\xi \cot \xi) + (\beta - \xi^2) (45 - 6\xi^4 - \cot \xi (45\xi - 15\xi^3)) \\
 & + ((\beta - \xi^2)^{\frac{1}{2}} + 1) (45\xi^2 - 15\xi^4 - 45\xi^3 \cot \xi) = 0, \quad \lambda = 3 \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

Así, de este modo se tiene la diferencia de energía entre el primer estado excitado con $\lambda = 1$ y el estado base con $\lambda = 0$, - que es, de la ecuación (3.21) y (3.25),

$$\Delta E_F = E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\xi_1^2 - \xi_0^2}{a^2} \quad (3.42)$$

haciendo lo mismo, como en el modelo anterior, se tendrá que $(\xi_1^2 - \xi_0^2)$ será proporcional a a^2 , es decir, $(\xi_1^2 - \xi_0^2) \propto a^2$. Utilizando el método gráfico nuevamente se tendrá la Fig. 3.2

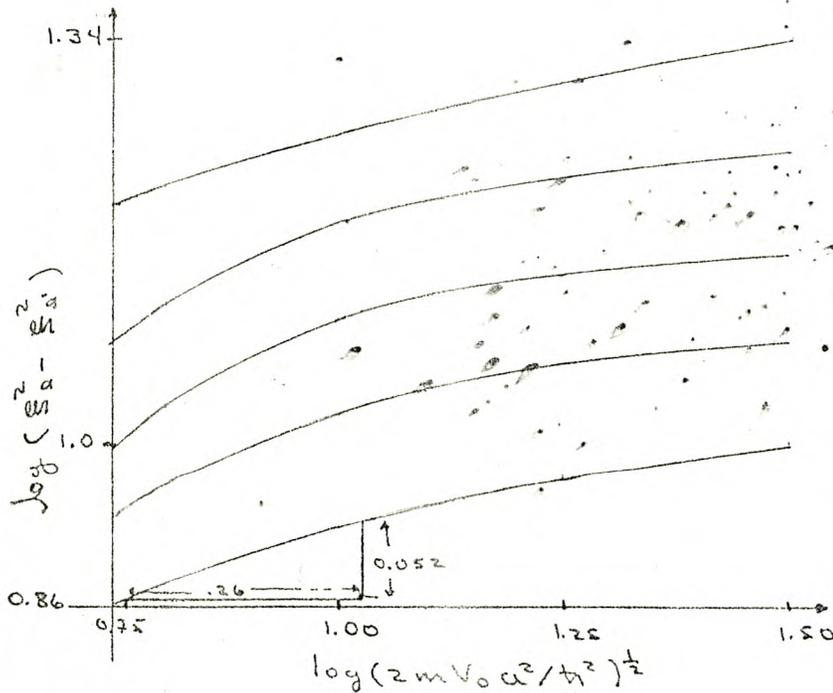


Fig. 3.2 Gráfica de $\log(\xi_1^2 - \xi_0^2) \text{ Vs } \log(2mV_0a^2/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}$, donde $\lambda, \lambda' = 0, 1, 2$ y 3 para determinar la profundidad V_0 del pozo esférico que ajuste con la relación (2.3) para la banda F teniendo ésto consecuencia para las bandas K y L_3 .

Este método se aplica solo para la banda F, es decir, la transición de $\lambda = 0$ a $\lambda = 1$ y se encuentra que la profundidad del pozo

es de 52 eV, suponiendo el radio igual a la constante de la red.

De la gráfica de la Fig. 3.2 se tiene que

$$\log (\xi_1^2 - \xi_0^2) = 0.8193 + .2 \log a \quad (3.43)$$

o bien

$$\xi_1^2 - \xi_0^2 = 6.9 a^{0.2} \quad (3.44)$$

de la ecuación (3.42) se tiene entonces, por lo tanto,

$$\Delta E_F = \frac{h^2}{2m} \frac{6.9}{a^{1.8}} \quad (3.45)$$

o bien

$$\lambda = 471.7 a^{1.8}, \lambda y a \text{ en } \text{Å} \quad (3.46)$$

comparando este resultado con la relación (2.3)

$$\lambda = 732 a^{1.8}$$

tenemos que las ecuaciones (3.46) y (2.3) difieren en un factor k ,

tal que

$$\lambda = 471.7 (ka)^{1.8} = 732 a^{1.8} \quad (3.47)$$

en otras palabras, donde se había supuesto a como el ancho de la caja, tendrá que ser ahora ka ; de la ecuación (3.47) se tiene que

$$k = 1.27$$

Ya que, se había supuesto que el radio de la cavidad esférica coincidía con la distancia interiónica, ahora resulta ser 27% más grande, por lo tanto, para que el modelo sea funcional se tendrá -- que hacer un nuevo ajuste. De un modo similar al modelo anterior, -- este ajuste se hace con el producto inicial $V_0 a^3$, y que ahora deberá ser $V_0 (1.27a)^3$; ya que por el uso del método gráfico, este producto no debe cambiar, teniéndose así que

$$(52 \text{ eV}) a^3 = V_0 (1.27 a)^3$$

resultando que

$$V_0 = 32 \text{ eV}$$

Si se supone que las bandas K, L₁, L₂ y L₃ tienen su origen en las transiciones $l=1$ a $l=2$, $l=2$ a $l=3$, $l=1$ al primer estado excitado con $l=0$ y $l=0$ a $l=2$ respectivamente, la relación que guarda el radio de la esfera a y la longitud de onda de las bandas de absorción K, L₁, L₂ y L₃ son

$$\lambda_K = 592.5 a^{1.77}$$

$$\lambda_{L_1} = 507.2 a^{1.75}$$

$$\lambda_{L_2} = 410.5 a^{1.75}$$

y

$$\lambda_{L_3} = 327.4 a^{1.78}$$

respectivamente; estas ecuaciones son deducidas de un modo similar a la deducción de λ_F , con la condición de que el radio de la esfera es el mismo para todas las transiciones, es decir, 27% más grande que la distancia interiónica y la profundidad del pozo de 32 eV. En la Fig.3.3 se muestran los resultados experimentales y teóricos; los resultados teóricos se muestran con línea continua y sufren una desviación sistemática de: 7% para la banda K, -2.6% para la banda L₁, -0.01% para la banda L₂ y 2% para la banda L₃; el resultado para la banda F no muestra desviación pues el cálculo de la dimensión del radio a de la esfera, así como, la profundidad V_0 del pozo fueron calculados bajo este criterio.



Fig. 3.3 Una gráfica de las longitudes de onda de los centros de color contra la constante de la red. Los símbolos +, , y indican los datos de los centros F, K, L₁, L₂ y L₃ respectivamente. Las líneas continuas que pasan a través de los centros están determinadas por la teoría del modelo de la cavidad esférica penetrable para el potencial del centro F con los valores de V_0 y determinados de los datos del centro F.

TABLA I

Cristal	Constante de la red (a) en Å	Constante dieléctrica de alta frecuencia K_0	Energía del pico de absorción de la banda F en eV	$\frac{m^*}{m}$	$\frac{a}{2a}$ para el modelo de la caja hermetica
LiF	2.01	1.96	4.96	1.86	1.186
NaF	2.31	1.74	3.64	1.07	1.207
LiCl	2.57	2.78	3.22	2.43	1.151
KF	2.67	1.85	2.73	0.91	1.205
NaCl	2.81	2.34	2.71	1.45	1.149
NaBr	2.98	2.59	2.30	1.50	1.176
KCl	3.14	2.19	2.23	1.05	1.133
NaI	3.23	2.93	2.11	1.77	1.132
RbCl	3.27	2.19	2.04	0.95	1.138
KBr	3.29	2.34	1.98	1.06	1.146
RbBr	3.43	2.34	1.79	0.96	1.158
KI	3.53	2.62	1.80	1.21	1.122
RbI	3.66	2.59	1.64	1.07	1.133

TABLA II

Cristal	Constante de la red (a) en Å	Longitud de onda para el centro F	a (Å) para el modelo de la caja hermética	a (Å) para el modelo de la caja con paredes penetrables	a (Å) para el modelo de la cavidad esférica penetrable.
LiF	2.01	2 500	2.38	2.09	2.53
NaF	2.31	3 410	2.78	2.48	3.00
LiCl	2.57	3 850	2.96	2.65	3.21
KF	2.67	4 550	3.22	2.91	3.52
NaCl	2.81	4 580	3.23	2.92	3.54
NaBr	2.98	5 400	3.50	3.20	3.87
KCl	3.14	5 560	3.55	3.25	3.94
NaI	3.23	5 880	3.66	3.36	4.06
RbCl	3.27	6 090	3.72	3.42	4.14
KBr	3.29	6 250	3.77	3.47	4.20
RbBr	3.43	6 940	3.97	3.68	4.45
KI	3.53	6 890	3.96	3.67	4.44
RbI	3.66	7 560	4.15	3.86	4.67

CAPITULO IV MODELO DEL SEMICONTINUO

4.1 Introducción

En el modelo del continuo se demuestra que la mayor parte de la carga del electrón atrapado se encuentra dentro de la vacancia, razón por lo cual, la aproximación de la masa efectiva, que allí se utilizó, entra en contradicción con el planteamiento mismo, es decir, suponer que el electrón atrapado tiene su movimiento, más o menos, distribuido en la red. Por otra parte, en el modelo del pozo esférico, se toma en cuenta que el electrón está bastante confinado en la región de la vacancia, encontrando una muy buena correspondencia del ancho del pozo con las dimensiones de la vacancia, no sucediendo lo mismo con la profundidad del pozo, ya que, con esta profundidad los niveles de energía allí encontrados, quedan muy por debajo del tope de la banda de valencia. El defecto de este modelo, contrastandolo con el modelo del continuo, es no tomar en cuenta el caracter electrostático del problema.

Cuando por alguna circunstancia se produce una vacancia de ion negativo en el cristal, ésta queda positivamente cargada, con lo cual se produce una trampa que puede atrapar a un electrón.

El cálculo de la energía potencial de un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo, debe tomar en consideración el caracter dieléctrico del cristal, es decir, los efectos de la polarización. También debe considerar que el electrón está bastante confinado en la región de la vacancia y que su movimiento se llevará a cabo, más bien, en una región vacía, es decir, no dieléctrica. El modelo que toma en cuenta estas consideraciones es el modelo del semicontinuo; éste considera dos regiones, que son: la región I, que

que considera al cristal como un continuo caracterizado por la constante dieléctrica K ; y la región II, una cavidad esférica vacía inmersa en la región I y que es precisamente la región donde se encuentra confinado el electrón, esta cavidad esférica recibe el nombre de la esfera de Jost³⁵.

4.2 La función de onda del centro F

En el modelo del semicontinuo se considera que el electrón se mueve en un medio dieléctrico de constante dieléctrica K y que un centro F está formado por un electrón atrapado en una cavidad hueca en el dieléctrico. Esta cavidad se puede suponer esférica, coincidiendo con la esfera de Jost.

En el medio cristalino la ecuación de Schrödinger, para el centro F, está expresada como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E_T \Psi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

donde V_c es la energía potencial del cristal incluyendo al centro F. La ecuación (4.1) se puede expresar como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{perf}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E_T \Psi(\vec{r}) \quad (4.2)$$

donde V_{perf} expresa la energía potencial del cristal perfecto y V la energía potencial debido al centro F.

$\Psi(\vec{r})$ se puede expresar como

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} w(\vec{R}_j) \alpha(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (4.3)$$

es decir, se puede expresar en términos de funciones de Wannier, $\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j)$ las cuales están asociadas a los distintos átomos que rodean al defecto; $w(\vec{R}_j)$ da la amplitud de la función de Wannier; y $\exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}_j]$ es el factor de fase de cada una de las funciones de Wannier; n está relacionado con la densidad de celdas unitarias por

unidad de volumen, de la forma $n = N/V$ donde V es el volumen del cristal y N el número de celdas contenidas en el; \vec{R}_j es el vector de posición de la celda j -ésima y \vec{r} el vector de posición donde se aplica la función Ψ .

Teniendo en cuenta las siguientes transformaciones

$$a(\vec{r} - \vec{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\vec{k}} b(\vec{k}; \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \quad (4.4)$$

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_j e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{R}_j} w(\vec{R}_j) \quad (4.5)$$

$$w(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) e^{-i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (4.6)$$

donde $b(\vec{k}; \vec{r})$ son funciones de Bloch y \vec{k}_0 es el vector de onda asociado al fondo de la banda de conducción. La función Ψ se puede expresar como

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) b(\vec{k}; \vec{r}) \quad (4.7)$$

Ahora bien, considerando que la mayor contribución de Ψ viene dada alrededor del mínimo de la banda de conducción, es decir, alrededor de \vec{k}_0 se puede aproximar la expresión (4.7), haciendo

$$b(\vec{k}; \vec{r}) \approx u(\vec{k}_0) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4.8)$$

dando la siguiente expresión

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}_0) \quad (4.9)$$

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} u(\vec{k}_0) e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \left\{ \sum_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} g(\vec{k}) \right\}, \quad (4.10)$$

de (4.10) y (4.6) se tiene entonces

$$\Psi(\vec{r}) = \sqrt{V} w(\vec{r}) b(\vec{k}_0; \vec{r}) \quad (4.11)$$

haciendo

$$\varphi(\vec{r}) = \sqrt{V} w(\vec{r}) \quad (4.12)$$

se tiene entonces que

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) b(\vec{k}_0; \vec{r}) \quad (4.13)$$

aplicando (4.13) en (4.1) se tiene por lo tanto

$$b(\vec{R}_0) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi \right] - \frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi \cdot \nabla b(\vec{R}_0) \\ = (E_T - E_0) \psi b(\vec{R}_0) \quad (4.14)$$

donde E_0 es la energía del fondo de la banda de conducción. Ahora bien, suponiendo que el segundo término del lado izquierdo promedia cero, debido a la oscilación de $b(\vec{R}_0)$ dentro del sólido; proposición fácil de justificar para valores grandes de r donde $V(r)$ es pequeño pero difícil de justificar dentro de la vacancia. De este modo, la expresión que se obtiene es la ecuación de Tibbs, que utiliza la masa verdadera del electrón. La ecuación (4.14) queda como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi = (E_T - E_0) \psi \quad (4.14.a)$$

4.3 La energía potencial $V(r)$

La energía potencial $V(r)$ consta básicamente de la energía de Madelung y la energía debido a la polarización.

La energía de Madelung se origina debido a que el electrón atrapado, sentirá el amarre de todos los iones que rodean la vacancia, siendo esta energía igual a $-\alpha_M e^2/a$; donde α_M es una constante que depende de la configuración geométrica del cristal, así para el NaCl será $\alpha_M = 1.7476$; e es la carga del electrón; y a es la constante de la red.

La energía debido a la polarización tiene su origen en que la vacancia, en un principio, está cargada positivamente, la cual induce una carga negativa en la superficie de la esfera de Jost, que ayuda a disminuir la energía producida por el potencial de Madelung. Otro factor importante es la auto-polarización del electrón que se encuentra en la banda de conducción; en estas condiciones el electrón induce una polarización alrededor de él, que apantalla su car-

ga, ayudándole a disminuir su energía electrostática.

Se supone que la energía potencial en el interior de la esfera de Jost es constante y que fuera de ella tiene una dependencia coulombiana.

El cálculo de $V(r)$ consiste primero en calcular la auto-energía del electrón debido a la polarización que induce a su alrededor haciendo que disminuya su energía electrostática.

Se considera, entonces, que un electrón de la banda de conducción se puede trasladar de un lado a otro del cristal, entonces la energía invertida para colocar a este electrón en una región esférica, del cristal, de radio R_i es³⁶.

$$V_p = \int_0^e \frac{1}{R_i} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) q \, dq$$

$$V_p = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{R_i} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) \quad (4.15)$$

donde k_∞ es la constante dieléctrica de alta frecuencia y es utilizada por la razón de que el electrón se encuentra en todo el cristal y los iones prácticamente no lo perciben.

El siguiente paso es calcular la energía de la vacancia. En este caso sí se debe tomar en consideración la constante dieléctrica de baja frecuencia, pues teniendo en cuenta, que el electrón no se encuentra completamente confinado por la esfera de Jost, los iones se desplazarán registrando el movimiento promedio del electrón atrapado. De este modo la energía de la vacancia es³⁷

$$E_v = -\frac{q_m e^2}{2} - \int_0^e \frac{1}{R_v} \left(1 - \frac{1}{k_0}\right) (e - q) \, dq \quad (4.16)$$

$$E_v = -\frac{q_m e^2}{2} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{R_v} \left(1 - \frac{1}{k_0}\right) \quad (4.16.a)$$

siendo R_v el radio de la vacancia.

Teniendo en cuenta que la constante dieléctrica de baja frecuencia lleva en forma implícita a la constante dieléctrica de alta fre

cuencia, la expresión (4.16.a) se puede expresar como

$$E_v = -\frac{\alpha_m e^2}{2} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{R_v} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{R_v} \left(\frac{1}{k_\infty} - \frac{1}{k_0}\right) \quad (4.17)$$

El segundo término de la expresión (4.17), está relacionado con la energía debido a la contribución debida a la suposición de que los iones permanecen inmóviles en cualesquier proceso; en cambio, el tercer término está relacionado con el desplazamiento real de los iones, es decir, descartando la contribución de los electrones que forman las capas de los iones, ya que éste está considerado en el segundo término. Así, una forma más cómoda de expresar (4.17) es

$$E_v = -\frac{\alpha_m e^2}{2} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{R_v} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) + V_d \quad (4.18)$$

donde V_d es la energía debida únicamente al desplazamiento de los iones

Ahora bien, considerando que la energía E_0 del electrón en el fondo de la banda de conducción se ve disminuida por su auto-energía (ecuación (4.15)), se tendrá que (4.15) deberá ser restada de (4.18), es decir,

$$V_0 = E_v - V_p$$

$$V_0 = -\frac{\alpha_m e^2}{2} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{R_v} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{R_i} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) + V_d \quad (4.19)$$

haciendo $R_i = R_v$ se tiene el valor de la energía potencial encontrado por Tibbs, es decir,

$$V_0 = -\frac{\alpha_m e^2}{2} + \frac{e^2}{R_v} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) \quad (4.20)$$

en esta expresión se considera $V_d = 0$, es decir, se considera que el electrón está tan confinado en la vacancia, tal que, los iones si bien neutralizada la vacancia, no registrándose desplazamiento en ellos.

4.3.1 Modelo de Tibbs.

Tibbs considero que dentro de la esfera de Jost el potencial es constante e igual a V_0 dado por la ecuación (4.20), donde R_J es calculado del modo siguiente: se considera que fuera de la esfera de Jost el potencial al que está sujeto el electrón es coulombiano de la forma

$$V_0(r) = -\frac{e^2}{k_0 r} \quad , \text{ para } r \geq R_J \quad (4.21)$$

de tal modo, que

$$V_0 = V_0(R_J) \quad (4.22)$$

o sea, de (4.20) y (4.21) se tiene que (4.22) es

$$-\frac{\alpha_M e^2}{a} + \frac{e^2}{R_J} \left(1 - \frac{1}{k_0}\right) = -\frac{e^2}{k_0 R_J} \quad (4.23)$$

encontrándose el valor de R_J y la forma de la energía potencial como se muestra en la Fig. 4.1

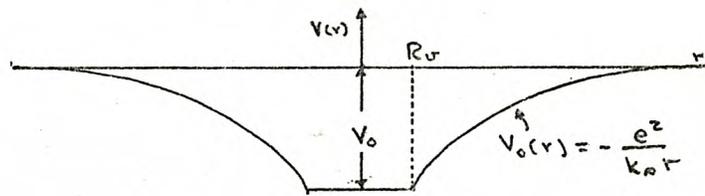


Fig. 4.1 Forma del potencial de Tibbs.

Tibbs encontro los siguientes resultados para el NaCl³⁸:
energía del estado base 1s, -1.87 eV y de -0.61 eV para el primer estado excitado 2p, siendo así la energía de transición de 1.26 eV, que comparado con el experimental, que ocurre en 2.72 eV, está aún muy lejos. El resolvió la ecuación de Schrodinger con el potencial $V(r)$ de la forma

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{\alpha_M e^2}{a} + \frac{e^2}{R_J} \left(1 - \frac{1}{k_0}\right) & r < R_J \\ -\frac{e^2}{k_0 r} & r \geq R_J \end{cases} \quad (4.24)$$

aplicándolo en la ecuación (4.14.a).

4.4 Modelo de Simpson.

Simpson parte de las ecuaciones (4.19), (4.15) y (4.21) para el cálculo de $V(r)$, solo que a diferencia de Tibbs, considera que el radio de la esfera de Jost coincide con el encontrado por Mott y Littleton³⁹, además considera que el cuarto término de la expresión (4.19), V_d , no se hace cero, como se supuso en el modelo de Tibbs, es decir, se considera que el electrón no está completamente confinado en la vacancia y ésto hace inducir una polarización por el desplazamiento de los iones. De este modo procede entonces calcular V_d . Ya que el electrón no está completamente confinado en la vacancia, conviene hacer la siguiente definición.

$$p(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 \psi^2 dr' \quad (4.25)$$

y considerar los desplazamientos iónicos afuera de la vacancia. En la ecuación (4.25), ψ es la función de onda asociada con la ecuación (4.14.a) y por lo tanto, $p(r)$ es la distribución del electrón alrededor del centro de la vacancia. así, el campo electrostático debido a las dos constantes dieléctricas por separado, son

$$\frac{1}{k_0} [1 - p(r)] \frac{e}{r^2} \quad (4.26)$$

y

$$\frac{1}{k_\infty} [1 - p(r)] \frac{e}{r^2} \quad (4.27)$$

respectivamente, donde $(1-p(r))e$ es la carga contenida dentro de la vacancia; y la polarización inducida por esta carga es

$$-\left(1 - \frac{1}{k_0}\right) [1 - p(r)] \frac{e}{r^2} \quad (4.28)$$

y

$$-\left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) [1 - p(r)] \frac{e}{r^2} \quad (4.29)$$

ya que V_d toma en cuenta solamente la contribución debida a la polarización de los iones, se tiene entonces que la ecuación (4.28) habrá que restarle (4.29), teniendo de este modo, que dicha diferencia es

$$\vec{F}_d(\vec{r}) = -\left(\frac{1}{k_\infty} - \frac{1}{k_0}\right) [1 - p(r)] \frac{e}{r^2} \vec{r} \quad (4.30)$$

que puede ser descrito como el campo producido únicamente por los desplazamientos iónicos, teniendo por consiguiente que la energía V_d debida a este campo será

$$V_d(r) = - \int_{\infty}^r e F_d(r) dr \quad (4.31)$$

de este modo V_d es dependiente de la función de onda ψ asociada con el electrón atrapado. De aquí, que ψ sea necesaria para evaluar el término del potencial en la ecuación de Schrodinger (ecuación (4.14.a)). Esto significa que V_d debe ser calculado por un método autoconsistente. así, de este modo $V(r)$ en el modelo de Simpson es

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{0.41e^2}{2} + \frac{e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{k_\infty}\right) & r < R_0 \\ -\frac{e^2}{k_\infty r} + V_d(r) & r \geq R_0 \end{cases} \quad (4.32)$$

mostrando una discontinuidad en $r=R_0$ como se muestra en la Fig. 4.2. La dependencia de $-\frac{e^2}{k_\infty r}$ se debe a que el electrón fuera de la vacancia siente esta dependencia, como en el caso del modelo del continuo

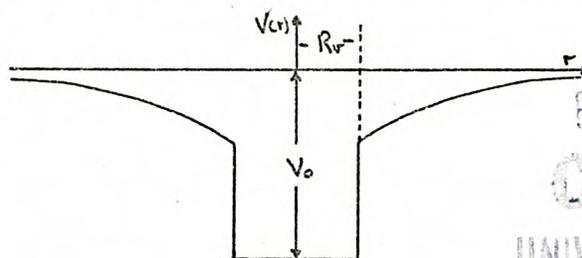


Fig. 4.2 Gráfica de la función de la energía potencial de un electrón de un centro F, según el modelo de Simpson.

Se puede hacer uso de un método variacional para el cálculo de

las energías de los estados base y primer estado excitado a condición de que se satisfaga la autoconsistencia de la función de onda con la energía potencial $V(r)$.

La ecuación (4.14.a) puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi \quad (4.33)$$

donde E son los eigenvalores de la energía ($E_r - E_0$).

Si se supone que la función de onda ψ es de la forma

$$\psi_\mu(r) = A e^{-\mu r} (1 + \mu r) \quad (4.34)$$

donde A es una constante de normalización y μ un parámetro por determinar, se tendrá de (4.25), (4.30) y (4.31) que $V_\alpha(r)$ depende de μ . De la ecuación (4.33) se tiene que

$$E \leq W(\alpha, \mu) = \int_0^\infty \psi_\alpha^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_\alpha r^2 dr 4\pi \quad (4.35)$$

es decir, la expresión (4.35), es una expresión variacional para minimizar W , de tal modo, que si ψ_α y ψ_μ coinciden con la solución ψ de la ecuación (4.33), se tendrá de (4.35) que

$$E = W(\alpha, \mu) \quad (4.36)$$

de este modo, debido a la simetría del problema, conviene escoger ψ_α para el estado base $1s$, tal que, sea semejante en la forma a ψ_μ , es decir,

$$\psi_{1s\alpha}(r) = B e^{-\alpha r} (1 + \alpha r) \quad 4.37$$

y de (4.32) y (4.35) se tiene entonces

$$W_{1s}(\alpha, \mu) = \int_0^\infty \psi_{1s\alpha}(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_{1s\alpha}(r) 4\pi r^2 dr + \int_0^R \psi_{1s\alpha}(r) V_0 \psi_{1s\alpha}(r) 4\pi r^2 dr + \int_R^\infty \psi_{1s\alpha}(r) V_\mu(r) \psi_{1s\alpha}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.38)$$

dónde

$$V_\mu(r) = V_\alpha(r) \quad (4.39)$$

de acuerdo con la técnica variacional

$$\frac{\partial W(\alpha, \mu)}{\partial \alpha} \Big|_{\mu=\alpha} = 0 \quad (4.40)$$

una vez hecho ésto, se procede entonces a evaluar α haciendo $\alpha = \mu$

ya que, $\psi_{1s,\alpha}$ y $\psi_{1s,\mu}$ deben de coincidir a fin de que se cumpla la autoconsistencia; ésto lleva por consiguiente a encontrar W de la ecuación (4.38), es decir, la energía para el estado base $1s$ suponiendo (4.37).

Para el primer estado excitado, se procede de un modo similar, pero lo único que cambia es la forma de ψ_{β} , que en este caso se sugiere que tenga semejanza con una simetría $2p$, es decir, $\psi_{2p,\beta}$ tiene la forma hidrogenoide para el estado $2p$, como sigue

$$\psi_{2p,\beta}(r) = C r e^{-\beta r} \cos \theta \quad (4.41)$$

donde C es una constante de normalización que depende de β ; de

este modo $W_{2p}(\beta, \mu)$ tiene la forma, con $\psi_{\beta} = \psi_{2p,\beta}$

$$W_{2p}(\beta, \mu) = \int_0^{\infty} \psi_{\beta}(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_{\beta}(r) 4\pi r^2 dr + \int_0^R \psi_{\beta}(r) V_0 \psi_{\beta}(r) 4\pi r^2 dr + \int_R^{\infty} \psi_{\beta}(r) V_{\mu}(r) \psi_{\beta}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.42)$$

en este caso Simpson consideró el principio de Franck-Condon, el cual considera que los iones no se desplazan de su posición de equilibrio durante el proceso de transición; es decir, el valor encontrado de α para el estado base, es igual a μ , este valor se utiliza para el cálculo de $V_{\mu}(r)$ quedando la expresión (4.42) como función de β solamente. De modo similar W_{2p} se encuentra con la condición de que

$$\frac{dW(\beta)}{d\beta} = 0$$

y los valores encontrados para la energía de los estados base y primer estado excitado, por Simpson, utilizando este método para el NaCl son -3.2 eV y -1.0 eV respectivamente. La diferencia entre estos dos niveles es de 2.2 eV⁴⁰. Resultando ser más cercano al valor experimental de 2.7 eV que el encontrado por Tibbs (Ver Secc. 4.3.1).

EPILOGO

La presentación de los modelos del Centro F en la aproximación del continuo tiene como propósito mostrar la evolución del modelo. Primero presentándolo en la aproximación clásica del continuo, es decir, suponer al electrón ligado coulombianamente en un medio dieléctrico. Después presentándolo en distintas cavidades de potencial y posteriormente como el modelo de Simpson, -- que si bien fué presentado en 1949, puede seguir dando bastante información haciendo correcciones pertinentes a la geometría y a la contribución de los efectos de la polarización, ya sea para el estudio del mismo centro F u otros que se le asemejen, como son: el centro F_H y el centro F_A .

REFERENCIAS

1. Ashcroft/Mermin, Solid State Physics pag. 442
2. Idem (1) pag. 458
3. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, 2^{ed} pag. 270
4. F. C. Brown, Física de los Sólidos, ed. Reverte pag. 238
5. Idem (4) pag. 10
6. W. Beall Fowler, Physics of color centers pag. 9
7. Yavorsky/Detlaf, Manual de Física pag. 756
8. Idem (6) pag. 9
9. Idem (1) pag. 621
10. Idem (1) pag. 621
11. R. H. Silsbee; Phys. Rev. A180 pag. 138
12. Idem (6) pags. 109-132
13. R. W. Phol; Phys. Soc. 49.3 (1937)
15. E. Mollwo; Math. Phys. K1,97 (1931)
16. H. F. Ivey; Phys. Rev. 72,431 (1947)
17. C. C. Klick; Am. Inst. of Phys. handbook 3^{ed} pag. 9.148
18. J. J. Markham; F Centers in Alkali Halides (1966) pag. 26
19. Idem (3) pag. 261
20. N. F. Mott and R. W. Gurney; Electronic Processes
in ionic cristal, 2^{ed}, Dover Publ. pag. 85
21. D. L. Dexter; Phys. Rev. 83 (1951) pag. 435
22. Idem (6) pag. 90
23. Idem (6) pag. 90
24. Idem (6) pag. 93
25. Idem (4) pag. 371
26. M. Bershon, J. C. Baird; An Intr. to Electron Pa-
ramagnetic Resonance, W A Benjamin Inc. pag. 10
27. Idem (18) pag. 292
28. Idem (18) pags. 58-64
29. Idem (1) pag. 624
30. Idem (18) pag. 39
31. B. S. Gourary and F. J. Adrian; Solid State Physics
Ed. by F. Seitz and D. Turrfull Vol. 10^{nb} pag. 132
32. L. Landau y E. Lifschitz; Mecánica Cuántica (Teo-
ría no Relativista) Ed. Reverte pag. 77

RIS ~~#108~~
T140208

- | | |
|---|----------|
| 33. L. I. Schiff; Quantum Mechanics 3 ^o ed | pag. 40 |
| 34. Idem (33) | pag. 87 |
| 35. W. Jost; J. Chem. Phys. 1 (1933) | pag. 466 |
| 36. Idem (18) | pag. 316 |
| 37. Idem (18) | pag. 318 |
| 38. Idem (31) | pag. 192 |
| 39. J. H. Simpson; Prog. Roy. Soc. A 197 (1939) | pag. 269 |
| 40. Idem (40) | |