

# DEFECTOS HIDROGENOIDES EN CRISTALES IONICOS\*

R. Rodríguez Mijangos  
Centro de Investigación en Física  
Universidad de Sonora  
A.P. A-88, Hermosillo, 83190  
Sonora

G. Vázquez Polo  
Instituto de Física, de la U.N.A.M.  
A.P. 20-364  
01000 México, D.F.

y

A. Díaz Góngora†  
CINVESTAV-IPN, Unid. Mérida  
A.P. 73 Suc. Cordemex, Mérida  
47310, Yucatán

(recibido febrero 15, 1984; aceptado mayo 17, 1984)

## RESUMEN

En los cristales iónicos tales como los halogenuros alcalinos, se forman defectos de tipo hidrogenoide, que son los llamados centros F, logrados por distintas técnicas. También pueden existir impurezas de hi-

---

\* Trabajo parcialmente apoyado por la DGICSA-SEP.

† En ausencia por año sabático de la ESFM-IPN.

drógeno, que colocadas en forma intersticial forman los centros  $U_2$ . El estudio de estos defectos en forma de agregado, formando el centro  $F-U_2$ , permite utilizar modelos sencillos de tipo hidrogenoide, para poder explicar las bandas de absorción ópticas que se detectan. En el presente trabajo se discute la banda  $F-U_2$  en KCl, usando los resultados para una molécula diatómica de hidrógeno inmersa en un medio dieléctrico. Además, aprovechando la técnica utilizada, y usando los resultados del ión molecular de hidrógeno, se predice una posible banda de absorción para el complejo vacanciá aniónica-centro  $U_2$  ( $\alpha-U_2$ ).

#### ABSTRACT

It is possible to have hydrogenic defects in ionic crystals of the type of alkali halides. The F center is the best known of such defects and it is obtained by several techniques. It is also possible to have interstitial hydrogen impurities forming the  $U_2$  center. The study of aggregates of defects such as the  $F-U_2$  center allow us to use simple models of the hydrogenic type for to explain the optical absorptions bands that are observed. In this work, the  $f-U_2$  band in KCl is discussed using the results for a hydrogen diatomic molecule embedded in a dielectric medium. In addition this technique can be used for the prediction of a possible absorption band for the complex, anion vacancy- $U_2$  center ( $\alpha-U_2$ ).

#### 1. INTRODUCCION

Defectos hidrogenoides tales como los centros F o impurezas de átomos de hidrógeno en halogenuros alcalinos, pueden estudiarse teóricamente, usando resultados obtenidos para los átomos de hidrógeno libres. Tal es el caso del centro F, que ha sido tratado como un átomo de hidrógeno sumergido en un dieléctrico continuo que representa al sólido<sup>(1)</sup>, alterándose los niveles de energía por un factor  $k^{-1}$ , donde k es la constante dieléctrica de alta frecuencia. También se ha usado este tipo de modelos para tratar agregados de centros F, tales como los centros  $F_2$  y  $F_2^+$ , que se han estudiado utilizando los resultados de las moléculas diatómicas  $H_2$  y  $H_2^+$ , consideradas dentro de un dieléctrico continuo con constante dieléctrica  $k^{(2)}$  y cuyas predicciones han sido muy útiles para interpretar fenómenos relacionados con láseres de centros  $F_2^{+(2)}$ .

El agregado formado por el centro F y el átomo de hidrógeno intersticial denominado centro  $U_2$ , ha sido estudiado por Dumke y Souza<sup>(3)</sup>; obteniendo resultados experimentales para la llamada banda  $F-U_2$ , en cris-

tales de KCl, RbCl y KBr. Posteriormente presentaron un modelo teórico sencillo<sup>(4)</sup> en el cual consideran al centro F y al átomo de hidrógeno como un par de pozos de potencial ajustados, y calculan el efecto de la perturbación del átomo de hidrógeno sobre el centro F en KCl, el resultado no se ajusta muy bien al valor experimental, lo cual consideran razonable ya que la teoría de perturbaciones no es estrictamente válida en este caso.

Es el propósito de este trabajo, utilizar el modelo sencillo de la molécula  $H_2$  en un dieléctrico de Herman *et al.*<sup>(5)</sup> usado para el centro  $F_2$ , que ha resultado satisfactorio en el sentido de que da resultados aproximados, sin embargo, el considerar al medio como un continuo, no puede justificarse a priori, debido a los pozos de potencial de la vacancia. En el caso del centro  $F-U_2$ , se espera una mejor aproximación que para el  $F_2$ , ya que uno de los defectos es un átomo de hidrógeno. De igual manera y usando una técnica similar a la utilizada por Herman *et al.* para el centro  $F_2^+$ , la cual usa los resultados de la molécula  $H_2^+$ , se calcula una posible banda de absorción del centro  $\alpha-U_2$  formado por el complejo vacancia aniónica-centro  $U_2$ <sup>(6)</sup>.

En otros materiales distintos a los halogenuros alcalinos, se han usado métodos similares a Herman *et al.*; tal es el caso del centro D, que consiste en un centro F en cuya vecindad falta un catión vecino. Este centro se ha tratado en AgBr y PbS<sup>(7)</sup>.

## 2. USO DE LAS CURVAS DE POTENCIAL PARA LA MOLECULA $H_2$

La ecuación de Schrödinger para una molécula de hidrógeno, sumergida en un medio dieléctrico con una constante dieléctrica de alta frecuencia  $k$ , se expresa como

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2) = E\Psi(r_1, r_2) , \quad (1)$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son las coordenadas electrónicas y el hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema es

$$\hat{H} = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{kr_{A1}} - \frac{1}{kr_{B1}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{kr_{A2}} - \frac{1}{kr_{B2}} \right) + 1/kr_{12} + 1/kr_{AB}, \quad (2)$$

donde los índices 1 y 2 se refieren a los electrones, y A, B a los núcleos. Suponiendo válida la aproximación de Born-Oppenheimer, considerando a los núcleos en reposo, la Ec. (1) resulta

$$[\nabla_1^2 + \nabla_2^2] \Psi + \frac{2}{KR} \Psi + E\Psi = 0, \quad (3)$$

en donde

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{AB}}.$$

Introduciendo la nueva variable independiente

$$r' = r/K,$$

obtenemos

$$\frac{1}{K^2} [\nabla_1'^2 + \nabla_2'^2] \Psi' + \frac{2}{R'K^2} \Psi' + E\Psi' = 0 \quad (4)$$

y finalmente

$$[\nabla_1'^2 + \nabla_2'^2] \Psi' + \frac{2}{R'} \Psi' + K^2 E \Psi' = 0 \quad (5)$$

$$\hat{H}' \Psi'(r'_1, r'_2) = E' \Psi'(r'_1, r'_2),$$

donde

$$E' = K^2 E.$$

Esta última ecuación tiene la forma de la ecuación para una molécula de hidrógeno libre, y podemos usar los resultados obtenidos para ésta, usan-

do para la distancia entre los núcleos  $r_{AB}' = r_{AB}/K$ . Para nuestro problema  $r_{AB}$ , será la distancia entre el núcleo del átomo de hidrógeno y el origen del centro F.

Así, usando las curvas de potencial para la molécula diatómica de hidrógeno  $H_2^{(8)}$  representadas en la Fig. 1, localizamos  $r_{AB}$  sobre el eje horizontal y a partir de este, encontramos  $E'$  de las curvas que nos dan los estados energéticos y así finalmente poder obtener la energía de nuestro interés  $E = E'/k^2$ .

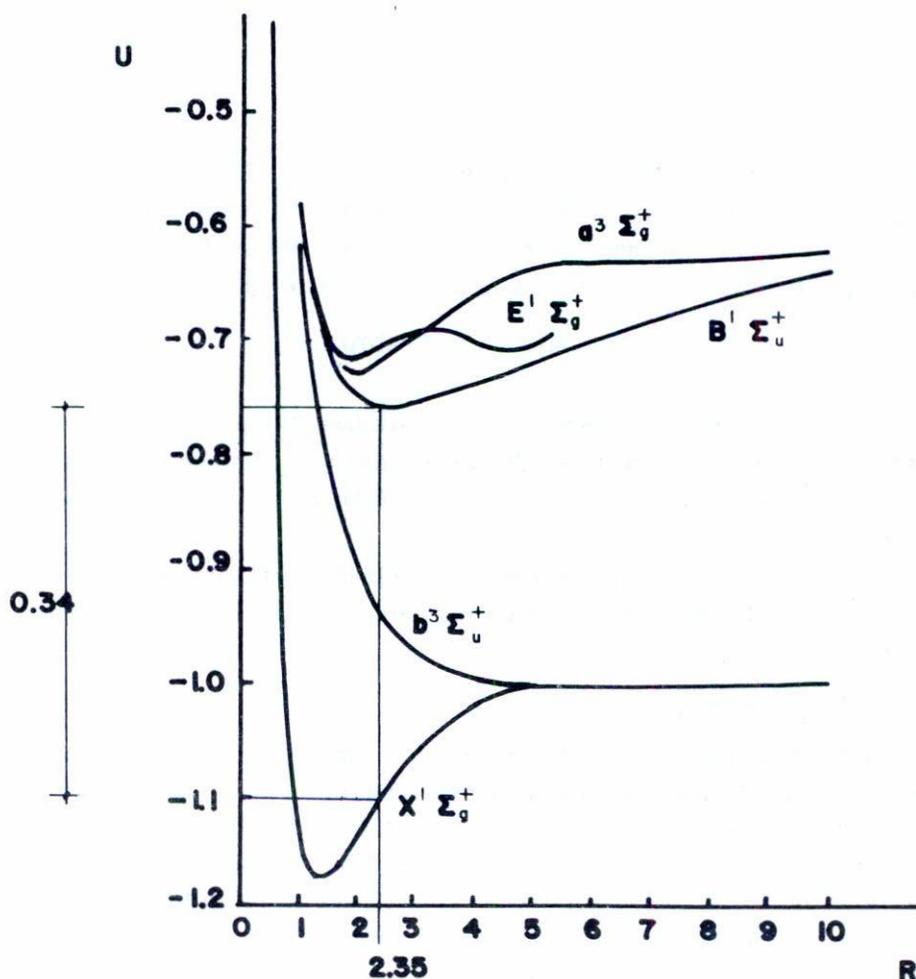


Fig.1 Valor de la energía  $E'$  en unidades atómicas en las curvas de energía de algunos estados de la molécula diatómica  $H_2$ , Ref. 8.

Aplicando los resultados anteriores al centro F-U<sub>2</sub>, para el KCl tenemos

$$r_{AB} = (\sqrt{3}/2) a = 5.142 \text{ ua},$$

$$r_{AB}' = 2.548 \text{ ua},$$

donde  $a$  es la constante de la red y se usó  $k=2.19$ . Con esos valores y usando las curvas de la Fig. 1 se obtiene  $E' = 0.34 \text{ u. a.}$  para una transición del tipo



de manera similar a la transición primaria del centro F<sub>2</sub>. Cualitativamente esta transición puede considerarse desde un estado base de los dos defectos a un estado excitado, consistente en una combinación lineal del estado base tipo 1s de un defecto y un estado excitado tipo 2p del otro defecto.

### 3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos, comparándolos con los valores experimentales de Dumke y Souza<sup>(3)</sup>, así como sus valores teóricos<sup>(4)</sup> y comparados con los valores de Herman *et al.*<sup>(5)</sup> para el centro F<sub>2</sub>.

En la Tabla II se presentan los resultados obtenidos para el complejo  $\alpha$ -U<sub>2</sub>, usando las curvas para el ion molecular de hidrógeno H<sub>2</sub><sup>+(9)</sup> en una transición tipo



similar a la utilizada por Aegerter y Luty<sup>(10)</sup> para el F<sub>2</sub><sup>+</sup>; los valores se comparan con los obtenidos para este último centro.

Observando los valores reportados en la Tabla I, podemos considerar que hay buen acuerdo entre el valor teórico y el experimental, del mismo orden que el obtenido por Herman *et al.* para la banda M<sub>1</sub> del centro F<sub>2</sub>. Respecto a los valores reportados por Dumke y Souza<sup>(3)</sup>, hay desacuerdo en la distancia, ya que ellos colocan al hidrógeno y al centro F a una distancia de 9.8 u.a. (5.1Å). Esta distancia implica una  $r_{AB}=4.48 \text{ u.a.}$ ,

TABLA I

	E(eV)	$r_{AB}$ (u.a.)	$\bar{E}$ (eV)	$\bar{r}_{AB}$ (u.a.)	$E_{exp}$ (eV)
F-U <sub>2</sub>	1.93	5.142	1.8 <sup>(a)</sup>	9.8 <sup>(a)</sup>	1.968 <sup>(b)</sup>
F <sub>2</sub>			1.62 <sup>(c)</sup>	8.39 <sup>(c)</sup>	1.70 <sup>(c)</sup>

E,  $r_{AB}$  valores del presente trabajo (a) - Dumke y Souza, Ref. 4  
 $\bar{E}$ ,  $\bar{r}_{AB}$  valores de otros trabajos (b) - Dumke y Souza, Ref. 3  
 $E_{exp}$  valor experimental (c) - Herman *et al.*, Ref. 5

Tabla I. Se presenta el valor calculado E en eV de la banda F-U<sub>2</sub> para el KCl y se compara con los valores experimental  $E_{exp}$ <sup>(3)</sup> y teórico<sup>(4)</sup> reportados por Dumke y Souza y con los valores reportados por Herman *et al.*<sup>(5)</sup> para el centro F<sub>2</sub>.

TABLA II

$\alpha$ -U <sub>2</sub>	E(eV)	$r_{AB}$ (u.a.)	$E_{exp}^{(b)}$ (eV)
	3.706	5.142	
F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.52 <sup>(a)</sup>	8.39 <sup>(a)</sup>	2.515 2.436

(a) Herman *et al.*, Ref. 5

(b) Aegerter y Luty, Ref. 10. Transición ligeramente desdoblada por la simetría reducida D<sub>2h</sub> del centro F<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Tabla II. Se presenta el valor calculado E en eV para el complejo vacante aniónica centro U<sub>2</sub> en KCl, usando las curvas para el ión molecular de hidrógeno<sup>(9)</sup>. También se presenta el valor reportado por Herman *et al.*<sup>(5)</sup> para el centro F<sub>2</sub><sup>+</sup> en la transición equivalente con el valor experimental  $E_{exp}$  de Aegerter y Luty<sup>(10)</sup>.

que en las curvas para la molécula  $H_2$ , corresponden a la molécula disociada y el efecto del H sería únicamente perturbar al centro F, desplazando la banda F. Así, a la luz de los resultados obtenidos, es razonable suponer que la conjetura de que el centro  $F-U_2$  se forma con los dos defectos en la misma celda unitaria del cristal<sup>(3)</sup> es adecuada, y que el modelo de la molécula  $H_2$  sumergida en el dieléctrico, trabaja bien, a pesar de sus limitaciones.

De los resultados presentados en la Tabla II, podemos suponer, que en forma análoga al caso del centro  $F_2^+$ , el centro de  $\alpha-U_2$ , que asocia una vacancia aniónica y un hidrógeno intersticial, puede tener una banda de absorción, a energías más altas que las del  $F_2^+$ , del orden de 3.7 eV, asociada a una transición tipo:  $1s \sigma_g \rightarrow 2p \pi_u$  similar al centro  $F_2^+$ , que posiblemente sería detectable. Hasta donde tenemos noticia, este centro únicamente se ha detectado a muy bajas temperaturas, como una señal muy débil por resonancia paramagnética<sup>(6)</sup>. (El autor lo llama centro  $U_3$ ).

También para el centro  $F-U_2$ , podría esperarse la existencia de otras transiciones, dados los distintos niveles que podrían darse análogos a la molécula  $H_2$  y de manera similar al centro  $F_2^+$ , en que se asocia otro tipo de transiciones que experimentalmente estuvieron de acuerdo con las predichas por el modelo de la molécula  $H_2^{+(2)}$ .

Por lo anterior se desprende que la investigación experimental en agregados de defectos hidrogenoides, todavía pueda dar resultados nuevos.

#### AGRADECIMIENTO

Uno de los autores (R. Rodríguez) agradece a los profs. J.L. Marín y A. Clark sus sugerencias en relación al tema de este trabajo.

#### REFERENCIAS

1. K. Huang y A. Rhys., *Proc. Roy Soc.*, A204 (1950) 406.
2. L.F. Mollenauer, *Phys. Rev. Lett.*, 43 (1979) 1524.
3. V.R. Dumke y M. Souza, *Phys. Rev.*, B10 (1974) 1617.
4. V.R. Dumke y M. Souza, *Rev. Bras. de Fís.*, 5 (1975) 201.

5. R. Herman, M.C. Wallis y R.F. Wallis, *Phys. Rev.*, 103 (1956) 87.
6. R.G. Bessent, W. Hayes y J.W. Hodby, *Phys. Letters*, 15 (1965) 115.
7. L. Pincherle, *Proc. Roy. Soc.*, A64 (1965) 648.
8. Ira. Levine, *Química Cuántica*, Madrid AC (1977).
9. R.B. Leighton, *Principles of Modern Physics*, Mc. Graw Hill (1959).
10. M.A. Aegerter y F. Luty, *Phys. Stat. Sol.*, (b), 43 (1971) 245.