

EFECTO PERTURBATIVO DEL HIDROGENO INTERSTICIAL SOBRE CENTROS F*

R. Rodríguez Mijangos[†]

Centro de Investigación en Física
Universidad de Sonora
Apartado Postal A-88
83190, Hermosillo, Sonora, México

G. Vázquez Polo^{††}

Instituto de Física
Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado Postal 20-364
01000 México, D.F.

y

A. Ortíz

Departamento de Física
Universidad de Sonora
Blvd. Rosales y Transversal
83000, Hermosillo, Sonora, MEXICO

(recibido junio 8, 1984; aceptado diciembre 14, 1984)

* Trabajo apoyado parcialmente por la DGICSA-SEP

† Dirección actual: IFUNAM, México, D.F.

†† Dirección actual: UAM, Atzacapozalco, D.F.

RESUMEN

En este trabajo se calcula el efecto perturbativo del hidrógeno intersticial (centro U_2) sobre la banda F en KCl. Se usaron, para realizar los cálculos, los modelos clásicos de Fowler y Gourary y Adrian para el centro F, que están relacionados con las teorías del semicontinuo y del ion puntual, respectivamente.

Los resultados tienen buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos por Dumke y Souza.

ABSTRACT

In this work the perturbative effect of the interstitial hydrogen (U_2 Center) over the F band, in KCl, is calculated. It was done using the classical models for the F center, according to Fowler and Gourary and Adrian which are related to the semicontinuum and ion puntual theories respectively.

The results are in agreement with the experimental values obtained by Dumke and Souza.

1. INTRODUCCION

Ultimamente el estudio de los centros de color han tenido un renovado interés por su aplicación a la tecnología de láseres^(1,2), en la cual, centros como el F_2^+ son útiles para láseres de IR (1), o el F_B para láseres entonables⁽²⁾. Así, el estudio de complejos de centros F (defectos de carácter hidrogenoide) o centros F y átomos de hidrógeno, (estos últimos poco estudiados) puede ser de interés.

El centro F es un defecto primario que puede formarse en cristales iónicos, tal como el NaCl: compuesto por un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo; es posible formarlo irradiando el cristal con rayos X, siendo éste uno de los métodos más usuales⁽³⁾. Su espectro óptico está en el rango visible y por tal motivo se le llama centro F (*Farben*, "color" en alemán).

Así como el centro F se considera en el estado sólido un equivalente al átomo de hidrógeno en la física atómica, la asociación de un par contiguo de centros F, tendrían su equivalencia en una molécula diatómica de hidrógeno. Al tratar de explicar el espectro óptico del centro F, uno

de los primeros modelos fue considerarlo como un átomo de hidrógeno cuyos niveles de energía son afectados por un medio dieléctrico⁽⁴⁾ del cristal donde se encuentra el defecto. Limitaciones del modelo llevaron a tratamientos más completos para explicar el centro F, tales como modelos de semicontinuo^(5,6) o ion puntual^(7,8).

Cuando se forman dos centros F contiguos, tendremos un defecto nuevo, denominado centro F₂; si uno de los centros F se ioniza, tendremos el centro F₂⁺. Para explicar el espectro óptico de absorción de ambos centros en un modelo simple se trataron como moléculas diatómicas de hidrógeno, inmersas en el medio dieléctrico representando el cristal⁽⁹⁾. Ha habido modelos más elaborados^(10,11), pero no son totalmente satisfactorios ya que no se han explicado adecuadamente los niveles de energía observados. También se ha usado recientemente este modelo para estudiar el centro F-U₂⁽¹²⁾, que consiste en el complejo tipo molecular de un centro F y un centro U₂.

Es el propósito de este trabajo estudiar el efecto perturbativo del hidrógeno intersticial sobre el centro F, cuando está a una distancia en la cual ya no puede darse el complejo F-U₂ y comparar los resultados con los reportados por Dumke y Souza⁽¹³⁾. Una característica de los resultados detectados en el trabajo de Dumke y Souza⁽¹³⁾ es que no se observa desdoblamiento del estado excitado, siendo que debería esperarse en forma similar a perturbaciones debidas a otro tipo de impurezas en donde se usan potenciales atómicos⁽¹⁴⁾.

2. DESARROLLO TEORICO

Para estudiar el efecto perturbativo se considera al potencial del átomo de hidrógeno como una perturbación a primer orden, utilizando para los cálculos dos modelos clásicos de tipo hidrogenoide del centro F: el de Fowler⁽⁶⁾ del tipo semicontinuo y de Gourary y Adrian⁽⁷⁾ del tipo ion-puntual. Así, para obtener la perturbación se utiliza el potencial

$$V = -\frac{1}{r} + \int_{\Omega} \frac{\psi_0^* \psi_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau \quad (\text{expresado en unidades atómicas}), \quad (1)$$

en donde ψ_0 es la función de onda de estado base del electrón en el átomo de hidrógeno. Desarrollando la integral y simplificando, nos queda

$$V = -\frac{1}{r} (1 + r) e^{-2r} \quad , \quad (2)$$

con lo cual tendremos para la perturbación a primer orden que

$$\langle \phi_n | V | \phi_n \rangle = - \int_{\Omega} |\phi_n|^2 \frac{(1 + |r-a|)}{K_0 |r-a|} e^{-2|r-a|} d\tau \quad , \quad (3)$$

en donde K_0 es la constante dieléctrica, a es la distancia entre el hidrógeno intersticial y el centro F y ϕ_n son las funciones de onda del electrón del centro F, en el estado n . Las ϕ_n utilizadas fueron del tipo $1s$ y $2p$, la transición entre estos niveles genera la banda F. Para el modelo del semicontinuo de Fowler⁽⁶⁾, la función del estado base (tipo $1s$) es

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{\lambda_1^3}{7\pi}} e^{-\lambda_1 r} (1 + \lambda_1 r) \quad (4)$$

y las de los estados excitados (tipo $2p$):

$$\begin{aligned} \phi_{2P_Z} &= \sqrt{\frac{3}{\lambda_2^3/\pi}} r e^{-\lambda_2 r} \cos \theta, \\ \phi_{2P_X} &= \sqrt{\frac{5}{\lambda_2^3/\pi}} r e^{-\lambda_2 r} \sin \theta \cos \psi, \\ \phi_{2P_Y} &= \sqrt{\frac{5}{\lambda_2^3/\pi}} r e^{-\lambda_2 r} \sin \theta \sin \psi, \end{aligned} \quad (5)$$

que son de tipo variacional con parámetros λ_1 y λ_2

El hamiltoniano utilizado para encontrar la energía del centro

F por el método de Fowler es

$$H_0 \equiv \begin{cases} \frac{p^2}{2m} + V_0 & (r \leq R_0) \\ \frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{K_0 r} & (r > R_0) \end{cases} ,$$

donde R_0 es el radio de la vacancia, V_0 la profundidad del pozo debido a la vacancia y m^* la masa efectiva del electrón.

Para el modelo de ion puntual (Gourary y Adrian)⁽⁷⁾, se usaron también funciones hidrogenoides, las cuales son idénticas para el estado excitado $2p$ y para el estado base:

$$\phi_0 = - \sqrt{\frac{3}{\xi}} / \pi e^{-\xi r} . \quad (6)$$

Los parámetros variacionales para el modelo de Fowler se obtuvieron mi nimizando respecto a éstos la función de energía $\langle \phi_n | H | \phi_n \rangle$; los usados para el modelo de Gourary y Adrian fueron los reportados en el trabajo de estos autores⁽⁷⁾. Para el caso del modelo del semicontinuo, el potencial perturbativo es escalado por la constante dieléctrica de alta frecuencia, la cual se puede considerar como un parámetro fenomenológico:

$$V' (r) = V(r)/K_0 .$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Tabla I aparecen los valores de las energías para la ban da F del KCl que se obtuvieron utilizando los modelos teóricos. Con las funciones de onda que representan al Centro F en los modelos estudiados se evalúan las perturbaciones debidas al átomo de hidrógeno, según la Ec. (3).

Ya que en el reporte de los resultados experimentales⁽¹³⁾ los autores consideran que la perturbación detectada se debe a átomos de hidrógeno colocados en esferas de correlación de radios $(\sqrt{11}/2)a_0$ y $(\sqrt{27}/2)a_0$, se hacen los cálculos para estas distancias y también se evalúa el efecto a una distancia intermedia posible de magnitud $(\sqrt{19}/2)a_0$ (a_0 distancia interiónica).

Las integraciones se realizaron desarrollando, por el método de Coulson⁽¹⁵⁾, las integrales dobles y procesando las integrales sencillas en forma numérica.

En la Tabla II se presentan las constantes y los parámetros variacionales que minimizan la energía para cada modelo usado.

TABLA I

	E_{1s} (eV)	E_{2p} (eV)	E_F (eV)	$E_F^{(exp)}$ (eV)
Fowler	-3.060	-0.542	2.518	2.313 ^(a)
Gourary	-5.388 ^(b)	-3.510 ^(b)	1.878	

(a) W.B. Fowler: Ref. 16

(b) Gourary y Adrian: Ref. 7

Tabla I. Valores de la energía en electrones-volts, de los estados base y excitado del Centro F y del valor de la energía de la transición que produce la banda F.

Los resultados se presentan en las Tablas III y IV. En éstas se puede observar que los valores teóricos están muy cercanos a los valores experimentales. Para distancias iguales o mayores a $(\sqrt{19}/2)a_0$ (que en la tabla se representa como primera posición) se observa que no hay contribución perturbativa.

TABLA II

	λ_1	λ_2	R_0 (u.a.)	m^* (u.a.)	K_0	V_0 (eV)
Fowler	0.540	0.248	4.606	0.6	2.13	-5.85
Gourary y Adrian	0.3356 ^(a)	0.4215 ^(a)				

a) Ref. 7

Tabla II. Valores de los parámetros variacionales obtenidos usando el modelo de Fowler⁽⁶⁾ y valores de las constantes utilizadas. También se presentan los parámetros variacionales reportados por Gourary y Adrian⁽⁷⁾.

También se puede señalar que el desdoblamiento del estado excitado no se observa, porque la transición $2p_{x,y} \rightarrow 1s$ es muy pequeña y corrida a altas energías. En cambio la transición $2p_z \rightarrow 1s$, es del orden de la magnitud medida y corrida hacia energías bajas, como se observa. También a la luz de estos resultados, las conclusiones de Dumke y Souza⁽¹⁷⁾ en un trabajo teórico, usando un modelo sencillo, respecto a que el efecto perturbativo se debe a las diversas posiciones del hidrógeno, parecen no ser aceptables, ya que según los cálculos reportados aquí, la única posición que perturba la banda F es la del hidrógeno colocado en la segunda celda unidad como se aprecia en la Fig. 1; posición considerada en el trabajo teórico de Dumke y Souza⁽¹⁷⁾ como la debida para el complejo F-U₂; sin embargo, la posición adecuada para este caso es a primeros vecinos, según se analizó en otro trabajo en esta revista⁽¹²⁾.

La posición para el efecto perturbativo desde la segunda celda (unidad), según nuestros resultados, está de acuerdo con la suposición de Dumke y Souza⁽¹³⁾ en su trabajo experimental.

TABLA III

		E N E R G I A (eV)	
Distancia (u.a.)	Estado.	Fowler	G y A
1a. Posición 9.8	15	-0.00096	-0.00187
	$2p_x$	0.01447	0.00523
	$2p_z$	-0.05266	-0.02243
2a. Posición 13.49	15	-0.00004	-0.00019
	$2p_x$	0.00334	0.00095
	$2p_z$	-0.02366	-0.00349
3a. Posición 15.40	15	-0.00003	-0.00005
	$2p_x$	0.00382	0.00021
	$2p_z$	-0.01140	-0.00070

Tabla III. Valores de las energías obtenidas por perturbación a primer orden, en distintas posiciones del hidrógeno.

TABLA IV

		T R A N S I C I O N E S		E' (eV)
		Fowler	G y A	Experimental
1a. Posición	E'_x	0.0072	0.0071	
	E'_z	-0.0243	-0.0205	
2a. Posición	E'_x	0.0016	0.0011	-0.021 ^(a)
	E'_z	-0.0111	-0.0033	
3a. Posición	E'_x	0.0018	0.003	
	E'_z	-0.0053	-0.0006	

(a) Ref. 13

$$E'_x = E'(2p_x) - E'(1s); E'_z = E'(2p_z) - E'(1s)$$

Tabla IV. Corrimiento de la banda F debido a las transiciones entre los niveles perturbados.

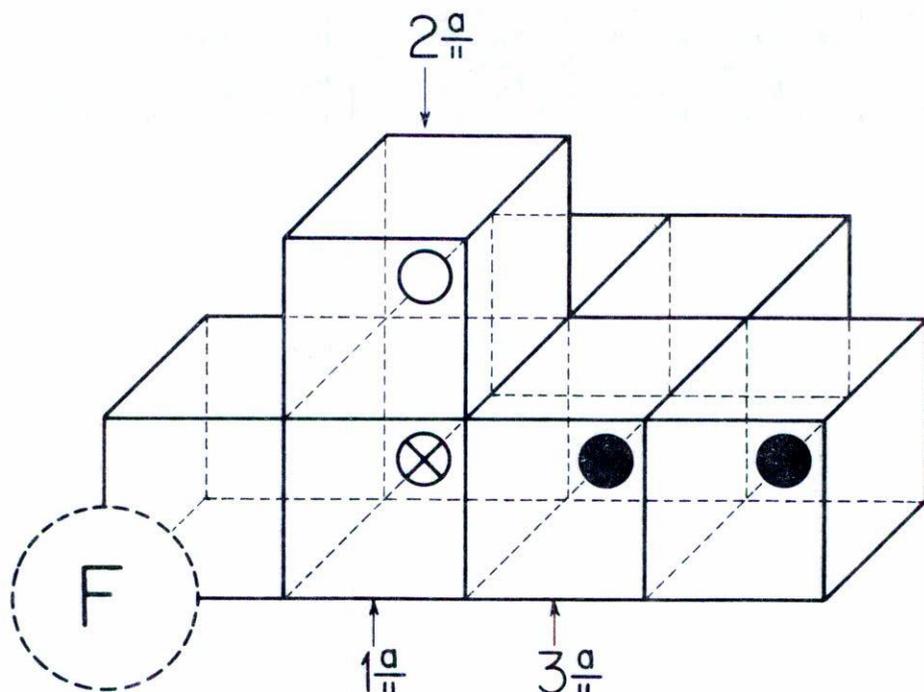


Fig. 1. Centro F perturbado. Posibles posiciones del hidrógeno intersticial Dumke y Souza⁽¹⁷⁾ ⊗ - este trabajo.

REFERENCIAS

1. Mollenauer, D.F. Olson, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3109.
2. R. Beigang, Litfing, R. Schenider, *Phys. Rev. A.* **20** (1979) 229.
3. J.J. Markham, F. Centers in Alkali Halides Supp, 8, *Solid State Phys.* Acad. Press (1966).
4. N.F. Mott and R-W Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Dover, N.Y. (1964).
5. J.H. Simpson, *Proc. Roy. Soc.* **A197** (1949) 269.
6. W.B. Fowler, *Phys. Rev.* **135** (1964) A1725.
7. B.S. Gouray, and F.J. Adrian, *Phys. Rev.* **105** (1957) 1180.
8. C. Laughlin, *Solid State Commun* **3** (1965) 55.
9. M. A. Aegerter and F. Luty *Phys. Stat. Sol (b)* **43** (1971) 245.
10. A. Meyer and R.F. Wood, *Phys. Rev.* **133** (1964) A1436.
11. R.H. Evarestov, *Opt Spectry (USSR)* **16** (1964) 198.

12. R. Rodríguez G. Vazquez, A. Díaz, *Rev. Mex de Fis.* 30 (1984).
13. V.R. Dumke, M. Souza, *Phys. Rev.* B10 (1974) 1617.
14. G. Vazquez, C. Ruiz Mejía, *Phys. Soc. Jap.* 45 (1978) 191.
15. C.C. Coulson, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 33 (1973) 194.
16. V.R. Dumke, M. Souza, *Rev. Bras de Fis.* 5 (1975) 201.
17. W.B. Fowler, *Physics of Color Centers*, Academic Press, N.Y. (1968).