

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Óptica y Estructura de la Materia



TESIS DOCTORAL

Estados excitónicos de los haluros alcalinos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Isabel Gonzalo Fonrodona

DIRECTOR:

Juan Luis Valderrábano López

Madrid, 2015

Isabel Gonzalo Fonrodona

TP
1981

014



* 5 3 0 9 8 5 4 4 2 4 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-098105-9

ESTADOS EXCITONICOS DE LOS HALUROS ALCALINOS

Departamento de Optica y Estructura de la Materia
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Isabel Gonzálo Fonrodona
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-42310-1980

ISABEL GONZALO FONRODONA

ESTADOS EXCITONICOS DE LOS HALUROS ALCALINOS

Director: Juan-Luis Valderrábano López
Doctor en Ciencias Físicas

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Optica y Estructura de la Materia

1979



Memoria presentada por
ISABEL GONZALO FONRODONA
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Optica y Estructura de la Materia de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, siendo el director de la presente tesis Don Juan-Luis Valderrábano López (Doctor en Ciencias Físicas) y ponente de la misma Dr. Don Jose-Manuel Guerra Pérez (Profesor Adjunto de Estructura de la Materia) , por lo que les expreso mi agradecimiento.

Especialmente agradezco al Dr. Gerardo Delgado (Dep. de Estructura de la Materia del C.S.I.C.) y a la Dr. Carmela Baldemoro (Univ. Autónoma de Madrid) la valiosa ayuda prestada y las interesantes ideas que me sugirieron.

También agradezco al M.E.C. la beca de Formación de Personal Investigador que me fué concedida.

En general quiero expresar mi gratitud a todos aquellos compañeros que de alguna forma me ayudaron y alentaron en la realización de este trabajo.

I N D I C E

<u>INTRODUCCION</u>	pág.
1. El concepto de excitón	1
2. Objetivos y ordenación del trabajo descrito en la presente memoria	5
 <u>CAPITULO I. RESUMEN DE LOS DATOS Y MODELOS EXISTENTES SOBRE EXCITONES EN HALUROS ALCALINOS.</u>	
1. Absorción	10
2. Luminiscencia	13
3. Excitón libre y autoatrapado. Dinámica.....	15
4. Estructura de la excitación en la absorción. Modelos....	21
 <u>CAPITULO II. PLANTEAMIENTO GENERAL DEL PROBLEMA. METODOS SEGUIDOS</u>	
	24
 <u>CAPITULO III. SIMETRIA DE LOS ESTADOS EXCITONICOS</u>	
1. Caracterización de los estados	30
2. Construcción de las funciones Ψ_i . Degeneración.....	32
 <u>CAPITULO IV. ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA ECUACION SECULAR. DESARROLLOS.</u>	
1. Ortogonalidad de las funciones Ψ_i . Elementos ρ_{ij}	40
2. Elementos de matriz del operador F.	41
3. Elementos de matriz de la interacción spin-órbita H_{SO}	44
4. Elementos de matriz de la interacción repulsiva G	48
5. Elementos de matriz del campo cristalino W	51
6. Matriz de la ecuación secular	55

<u>CAPITULO V. CALCULOS Y ESTIMACIONES.</u>	pág.
1. Funciones atómicas de un electrón y radios efectivos....	59
2. Solapamientos	63
3. Detalle de los elementos diagonales a_{ii} de la matriz secular	68
4. Energías de los orbitales 5s y 4d del Br^-	74
5. Parámetro ξ_{so} de la interacción spin-órbita	76
 <u>CAPITULO VI. ENERGIAS DE LOS ESTADOS EXCITONICOS.</u>	
1. Energías de estados excitónicos tipo \underline{s}	78
2. Influencia del solapamiento γ_{ps} en la ecuación secular..	84
3. Energías de estados excitónicos tipo \underline{d}	86
 <u>CAPITULO VII. AUTOFUNCIONES Y RELACION DE INTENSIDADES DE OSCILADOR.</u>	
1. Autofunciones e intensidades de los estados excitónicos tipo \underline{s}	92
2. Autofunciones e intensidades de los estados excitónicos tipo \underline{d}	96
3. Relación de intensidades tipo \underline{s} / tipo \underline{d}	98
 <u>CONCLUSIONES</u>	102
 <u>APENDICE A. PROPIEDADES DE LA SIMETRIA CUBICA.</u>	
A1. Descomposición del producto de representaciones irreducibles del grupo cúbico	108
A2. Construcción de funciones base	108
 <u>APENDICE B. CALCULO DE ALGUNAS INTEGRALES.</u>	
B1. Cálculo de $R^{\text{p}}(\text{ab};\text{ce})$	110
B2. Cálculo de I	112

<u>APENDICE C. POTENCIAL DEL CAMPO CRISTALINO.</u>	pág.
C1. Desarrollo del campo cristalino en términos de armónicos esféricos	114
C2. Reglas que limitan el número de elementos de matriz de Z_{nm} distintos de cero	117
<u>APENDICE D. COMPOSICION DE ARMONICOS ESFERICOS</u>	118
<u>APENDICE E. SOLAPAMIENTO ENTRE ORBITALES ATOMICOS GAUSSIANOS...</u>	119
<u>REFERENCIAS.....</u>	121



INTRODUCCION

I N T R O D U C C I O N

El estudio de los excitones en los haluros alcalinos alcanzó un notable desarrollo a partir de 1957, fecha en que se obtienen espectros de absorción en el U.V. de casi todos estos compuestos, a la vez que se describen modelos con objeto de explicar los picos observados en la absorción.

Antes de pasar a otros comentarios, es interesante recordar el significado del concepto de 'excitón' y su acepción en el caso de los haluros alcalinos.

1.- El concepto de excitón.

Los estados excitónicos de un sólido cristalino son estados electrónicos excitados, no conductores, del cristal, en los que en general solo un electrón está involucrado en la excitación. En el caso de los haluros alcalinos este electrón procede del ión halógeno como se verá mas adelante.

Estos estados no pueden caracterizarse en un cristal perfecto por estados excitados de excitación electrónica localizados en unos determinados puntos de la red cristalina ya que la simetría traslacional hace también posible este tipo de estados en otros puntos de la red. Por lo tanto, los verdaderos estados electrónicos excitados estacionarios del cristal, deberán ser combinaciones lineales de los localizados y estar caracterizados cada uno por un vector \vec{k} de la red recíproca, que viene a ser el momento cristalino del excitón (en unidades de la constante reducida de Planck, \hbar). Veamos esto mas explícitamente:

Consideremos una red cristalina regular de N celdas unidad,

que vienen fijadas en el espacio por los vectores posición \vec{R} de la red de Bravais. Llamaremos Φ_n^J a la función que describe la excitación localizada en la celda J y $\chi_{n\vec{k}}$ a la función del estado excitónico. (n enumera los estados). Esta última deberá cumplir la condición de Bloch que impone la simetría traslacional del cristal; de forma que, si a las coordenadas espaciales del electrón excitado (dadas por \vec{r}) se les aplica una traslación \vec{R} (vector de la red de Bravais) deberá cumplirse que:

$$\chi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1)$$

A continuación veremos qué combinaciones lineales pueden formarse con las funciones localizadas Φ_n^J de forma que se cumpla la condición (1).

Estas funciones Φ_n^J , que describen la excitación localizada en la celda J , verifican la ecuación:

$$H_0 \Phi_n^J = E_n \Phi_n^J$$

donde H_0 es únicamente el hamiltoniano del sistema físico que se excita en la celda J , sin tomar en cuenta la periodicidad del cristal. E_n es el correspondiente autovalor de energía de la ecuación anterior. Ahora bien, debido a que las N celdas del cristal son idénticas, existen N autofunciones Φ_n^J ($J=1, \dots, N$) con las cuales pueden formarse N combinaciones lineales, cada una (de las combinaciones) caracterizada por un vector \vec{k} , de la forma:

$$\chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{J=1}^N e^{i\vec{k}\vec{R}_J} \Phi_n^J(\vec{r}-\vec{R}_J) \quad (2)$$

donde \vec{k} toma N valores en la primera zona de Brillouin de la red recíproca. El vector \vec{R}_J fija la posición de la celda J .

Estas funciones así construidas cumplen la condición de Bloch [1] y constituyen las autofunciones excitónicas del cristal en la aproximación de orden cero según la cual no se considera la periodicidad del cristal en el hamiltoniano H_0 .

Veamos a continuación en qué medida es buena esta aproximación de orden cero para las funciones excitónicas.

Sea $\Delta U(r)$ la corrección que debe sumarse a H_0 para producir un potencial periódico a todo el cristal. La aproximación mencionada mas arriba es entonces tanto mejor cuanto mas pequeño se haga $\Delta U(r)$ en los puntos donde $\Phi_n^J(\vec{r})$ no es cero. Por lo tanto la aproximación es buena si las funciones localizadas $\Phi_n^J(\vec{r})$ que describen la excitación en la celda J a penas se extienden al exterior de dicha celda. Este es precisamente el caso de los excitones en los haluros alcalinos, en donde hay evidencia de que la absorción de radiación U.V. produce la excitación de un electrón externo del ión halógeno que pasa a un estado de mayor energía pero quedando practicamente la totalidad de la carga de dicho electrón en el interior de la celda unidad que sufre la excitación.

En lo que sigue vamos a hacer algunas consideraciones; en primer lugar, sobre el valor que puede tomar \vec{k} y en segundo lugar, sobre la coherencia de la onda excitónica.

En cuanto al primer punto, hay que notar que las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas permiten únicamente estados excitónicos cuyo vector \vec{k} sea igual al vector \vec{k}_{fot} del fotón absorbido. Ahora bien, para fotones de energía E (en e. V.) en un medio de índice de refracción n, el valor de k_{fot} es del orden $k_{\text{fot}} \sim (5 \times 10^4) n E \text{ cm}^{-1}$ que, para energías del visible o del U.V., en un medio de índice $n \sim 1.5$, resulta ser $k_{\text{fot}} \sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Este es entonces el valor que debe tomar el vector \vec{k} del excitón, resultando bastante mas pequeño que el valor del vector que define la primera zona de Brillouin (llamémosle \vec{k}_1) que es $K_1 = 2\pi/R_0$, donde R_0 es la constante de la red, de unos 4 Å en los haluros alcalinos.

Es decir que $K_1 \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ para estos compuestos. Por lo tanto vemos que el vector \vec{k} del excitón creado es

$$\vec{k} \sim 5 \times 10^{-3} \vec{k}_1$$

lo cual indica que está muy próximo al centro de la primera zona de Brillouin ya que es mucho más pequeño que \vec{k}_1 .

En cuanto al segundo punto, sobre la coherencia de la onda excitónica, es necesario indicar que la regla de selección mencionada en el párrafo anterior es rigurosamente válida solo en una red cristalina perfecta, dando lugar a estados excitónicos tipo [2] con un vector de propagación \vec{k} bien definido. De ahí el término 'excitón' cuyo sentido originario (1) era el de un cuanto de excitación electrónica caracterizado por un único vector de propagación \vec{k} , recalcando así la coherencia de la onda. Sin embargo, distorsiones de la red cristalina, vibraciones, etc., que la alejen de la simetría traslacional, permiten una anchura en \vec{k} alrededor del valor correspondiente en la red perfecta; y en la práctica, el término 'excitón' se emplea para cualquier cuanto de excitación electrónica independientemente de que se la pueda caracterizar por un único vector de propagación o no. En los haluros alcalinos es claro que existen procesos que rompen la simetría traslacional. Por ejemplo, las vibraciones de las cargas y las imperfecciones estáticas entran rápidamente en interacción con el dipolo eléctrico asociado al excitón. Además, la penetración de la radiación incidente no llega a unas 100 constantes de red, reduciendo así la posible región de coherencia. Todo ello contribuye a romper la coherencia de la función [2] que deja de caracterizarse por un único \vec{k} , lo cual implica cierta localización espacial del fenómeno, tipo 'defecto', que se propaga de unas celdas a otras.

Por lo tanto, de todos los párrafos anteriores se concluye que, en los haluros alcalinos el vector \vec{k} está próximo al centro de la primera zona de Brillouin y que además presenta cierta anchura.

El hecho de que los valores que puede tomar \vec{k} sean tan pequeños en comparación con el vector \vec{k}_1 que define la primera zona de Brillouin, permite que el estudio y clasificación de los posibles estados se lleve a cabo considerando que prácticamente $\vec{k} = 0$, lo cual facilita mucho todo el tratamiento, obteniéndose resultados concordantes con la experiencia. Por lo tanto esto se admite en casi todos los trabajos concernientes a estados excitónicos en haluros alcalinos, ya sea en los referentes a excitones 'libres' (creados en el instante de la absorción, sin que exista relajamiento de la red cristalina) o a excitones 'autoatrapados' (producidos por la relajación cristalina en torno a la excitación y que son prácticamente inmóviles).

Como se verá mas adelante, los excitones 'libres' presentan una interesante dinámica debido a que llegan a propagarse hasta una longitud de 1000 constantes de red.

Por último, es de notar que en la propagación del excitón solo se transmite la energía de excitación, sin que exista movimiento de cargas a través del cristal.

2.- Objetivos y ordenación del trabajo descrito en la presente memoria.

El presente trabajo trata de profundizar en el conocimiento de los excitones libres en los haluros alcalinos. Dada la curiosa dinámica de este tipo de excitones, el estudio de éstos presenta un indudable interés a la hora de investigar las posibilidades que tienen estos compuestos de desexcitarse emitiendo radiación coherente en el U.V. . Concretamente Fink (2) observó luminiscencia tipo laser procedente del BrK, lo cual ha sido una de las razones en la elección del BrK como objeto de estudio. Otra razón para escoger dicho compuesto es el hecho de que, hasta el presente, no han sido estudiadas cuantitativamente las funciones suyas del excitón libre creado en la absorción.

El estudio se centra en calcular las funciones localizadas en una celda J (vease [2]) $\Phi_n^J(\vec{r} - \vec{R}_J)$, a partir de las cuales de-

ben encontrarse los autovalores E_n que, suponiendo válida la aproximación de orden cero mencionada en el apartado anterior, deben corresponder a las energías de los picos observados en los espectros de absorción.

Existen esencialmente dos tipos de modelos bien conocidos para construir las funciones Φ_n^J en los haluros alcalinos; el modelo de transferencia y el de excitación. Ambos modelos predicen la misma multiplicidad de picos de absorción y aunque proporcionan energías cercanas a los valores experimentales en ciertos cálculos realizados, existen sin embargo algunas inconsistencias entre ciertos resultados y algunas hipótesis de dichos modelos. Introduciendo correcciones a ambos modelos, diversos autores han realizado cálculos de las energías de excitación del ClNa principalmente. Estas correcciones se han referido por lo general a las funciones atómicas utilizadas, ya sea del ión halógeno o del álcali, pero no al propio modelo. Con todo, resulta siempre problemática la concordancia entre la distribución de la carga excitada y algunas hipótesis del modelo.

En el trabajo que se expone en esta memoria, se ha creído oportuno construir las funciones excitadas Φ_n^J de acuerdo a un modelo modificado del de transferencia, en el que el electrón excitado, procedente del ión halógeno, no se transfiere totalmente a los álcalis vecinos como supone el modelo de transferencia, si no que solo lo hace parcialmente, quedando también en parte ligado al ión halógeno del que proviene. Esta descripción proporciona valores energéticos aceptables concordantes con la experiencia dentro de las aproximaciones realizadas, al tiempo que evita algunas de las inconsistencias del modelo puro de transferencia.

El método seguido en este trabajo es general para los haluros alcalinos, pero los cálculos se realizan para el BrK. Surgen algunas dificultades a la hora de expresar la función que describe al electrón excitado ligado al halógeno, pero quedan relativamente solucionadas al hacer algunas consideraciones sobre la distribución de la carga electrónica en el estado excitado. Estas consideracio-

nes estriban en que hay cierta evidencia de que prácticamente la totalidad de la carga excitada queda en el interior de la celda unidad J .

Las funciones Φ_n^J se construyen formando combinaciones lineales de funciones atómicas del ión halógeno y de los seis álcalis más próximos . Como se verá, posteriormente, es necesario que las funciones incluyan al electrón y al hueco que deja, formado éste por cinco electrones en los orbitales p externos del haluro. Esto complica la expresión de las funciones y resulta de gran utilidad la teoría de grupos puntuales para construir las de forma que posean las convenientes propiedades de simetría.

El grupo puntual utilizado es el cúbico O_h , y se encuentran cinco funciones excitónicas posibles Ψ_i desde el punto de vista de la simetría y de las reglas de selección. Dos de estas funciones corresponden a estados tipo \underline{g} del electrón excitado y las otras tres, a estados tipo \underline{d} del mencionado electrón. Esto viene a ser el mismo resultado encontrado por diversos autores en cuanto a la multiplicidad y el tipo de los estados. Ahora bien, las funciones que se desean hallar, Φ_n^J , deben plantearse como combinaciones lineales de las de simetría apropiada Ψ_j , lo cual requiere resolver una ecuación secular. La diagonalización de la matriz correspondiente proporciona entonces los valores de la energía E_n (dentro de esta aproximación) que deben corresponderse con los picos del espectro de absorción en el U.V..

El orden de exposición de este trabajo es a grandes rasgos como sigue:

En el primer capítulo, donde se recopilan los modelos y datos existentes sobre excitones en haluros alcalinos, se hace una revisión general de los dos tipos de excitones, los libres y los autoatrapados, con objeto de situarlos adecuadamente unos respecto a los otros y poder establecer ciertas comparaciones en cuanto a su dinámica, vida media, etc... Se incluyen en este primer capítulo la mayor parte de los datos experimentales existentes hasta la fecha, en cuanto a la absorción y la luminiscencia. Un dato experimental importante es el referente a la luminiscencia del excitón

libre, que prácticamente coincide con la energía de absorción. Este resultado es relativamente reciente y pone de manifiesto que la vida media del excitón libre puede alargarse suficientemente como para poder observar su luminiscencia antes de convertirse en autoatrapado. Este hecho confiere un particular interés al excitón libre y su dinámica, lo cual es una motivación más para el estudio de las funciones de los estados en la absorción, que deben ser prácticamente iguales a los del excitón libre.

En el segundo capítulo se expone detalladamente el planteamiento general del problema que se desea resolver y los métodos seguidos. Es ahí donde se indica claramente la modificación que se propone al modelo de transferencia.

Siguiendo el método de Overhauser (3), en el tercer capítulo se analiza la simetría de los estados excitónicos, obteniéndose así información cualitativa de las correspondientes funciones.

El capítulo IV trata de los elementos de matriz de la ecuación secular que se plantea en el capítulo II, con las funciones construidas en el III.

Antes de hallar los autovalores E_n y las autofunciones Φ_n^J (capítulos VI y VII) es necesario establecer el tipo de funciones atómicas de un electrón que se utilizan, así como hacer ciertas estimaciones sobre los valores de los solapamientos y de algunos parámetros. Todo esto se realiza en el capítulo V, a pesar de que algunos de estos resultados sirven para justificar ciertas aproximaciones que se llevan a cabo en capítulos anteriores y que se indicarán oportunamente.

Como ya se ha dicho más arriba, en los capítulos VI y VII se calculan respectivamente los autovalores y autofunciones de los estados excitónicos en cuestión, a la vez que se hacen ciertas consideraciones sobre los resultados obtenidos a la vista de los datos experimentales.

Algunos de los cálculos realizados a lo largo de esta memoria remiten a los apéndices, donde se realizan con detalle, con objeto

de no perder la continuidad en la exposición.

• Por último, el capítulo sobre las conclusiones recopila los resultados obtenidos en este trabajo, discutiéndose las aproximaciones realizadas y la consistencia del modelo seguido.

960

CAPITULO I

C A P I T U L O I

RESUMEN DE LOS DATOS Y MODELOS EXISTENTES SOBRE EXCITONES EN HALUROS ALCALINOS

1.- Absorción

Como una muestra de los espectros de absorción de los haluros alcalinos, se reproducen en la figura I-1 los espectros de algunos de ellos con estructura cúbica centrada en las caras.

Los restantes haluros alcalinos presentan espectros de absorción muy parecidos a los anteriores (4), (5), (6).

La presencia de un doblete simple en los cloruros y bromuros indica que solo un electrón por celda está involucrado en el estado excitónico mas bajo.

Este doblete se explica, como ya interpretaron Hlilsh y Pohl (7), (8) como resultado de la interacción spín-órbita del hueco que deja un electrón del ión haluro al excitarse a un estado de mayor energía. El hueco puede quedar con un momento angular total $j=3/2$ o $j= 1/2$, lo que determina los dos tipos del doblete.

Para tener una idea de las energías de los picos de absorción en los diferentes haluros alcalinos reproducimos en la tabla I-1 los valores observados a 80°K, según la referencia (9).

En general, en la referencia (4) se encuentra la mas completa información referente al espectro de absorción de los haluros alcalinos a bajas temperaturas. Es de aquí también de donde reproducimos en la figura I-2 el espectro de absorción a 10°K del compuesto que va a ser estudiado en el presente trabajo, Brk.

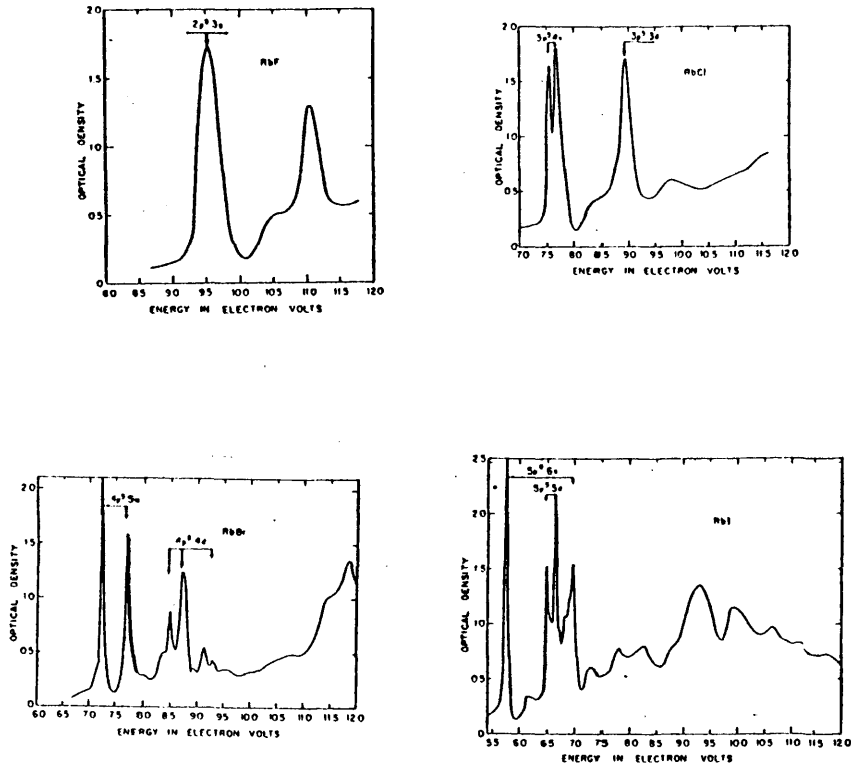


Fig. I-1. Espectros de absorción a 10°K.
(Teegarden y Baldini , 1967. ref(4))

TABLA I-1

Energías de absorción a 80°K
Ref. (4)

Sal	1 ^{er} pico	2 ^o pico	Dif.
LiCl	uncertain
NaCl	7.96 ev	8.09 ev	0.13 ev
KCl	7.76 ev	7.87 ev	0.11 ev
RbCl	7.51 ev	7.64 ev	0.13 ev
CsCl (I)	7.37 ev	7.54 ev	0.17 ev
CsCl (II)	7.80 ev	7.91 ev	0.11 ev ^b
LiBr	7.20 ev	7.72 ev	0.52 ev ^b
NaBr	6.68 ev	7.20 ev	0.52 ev
KBr	6.77 ev	7.26 ev	0.49 ev
RbBr	6.60 ev	7.08 ev	0.48 ev
CsBr	6.80 ev	7.10 ev	0.30 ev ^b
LiI	uncertain
NaI	5.56 ev	6.73 ev	1.17 ev
KI	5.80 ev	6.68 ev	0.88 ev ^b
RbI	5.70 ev	6.47 ev	0.77 ev ^b
CsI	5.76 ev	5.91 ev	0.15 ev ^b

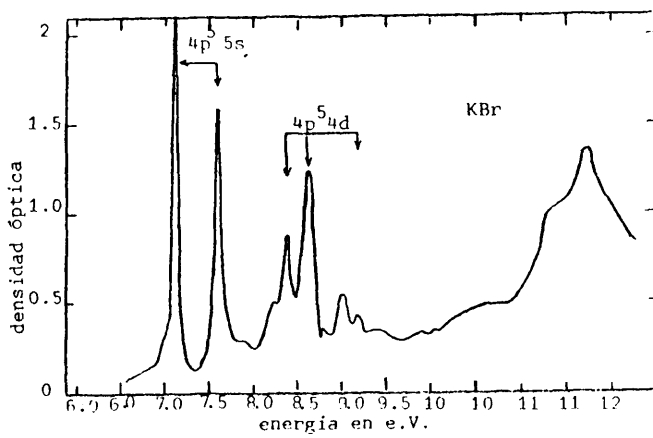


Fig.I-2. Espectro de absorción del KBr a 10°K.
Ref. (4)

2.- Luminiscencia

Los cristales de haluros alcalinos presentan luminiscencia intrínseca cuando se estimulan a bajas temperaturas con luz ultravioleta en las proximidades del primer pico excitónico.

A raíz de varios estudios y observaciones sobre dicha luminiscencia (Kabler, 1964 (10) y Murray y Keller, 1965 (11)), ésta quedó definitivamente explicada por la desexcitación de un centro $(V_k + e^-)$ * excitado. Como el centro V_k es un hueco autoatrapado, compartido por dos iones haluros, el resultado de tener ligado a él un electrón es un centro $(V_k + e^-)$ isoelectrónico con una molécula X_2^{--} . Kabler (10) establece entonces relaciones entre bandas de emisión observadas en el cristal y posibles transiciones en una molécula de este tipo. Algunas de las identificaciones se realizan estudiando las polarizaciones.

La tabla I-2 (12) recopila algunas de las características importantes de las bandas de emisión así identificadas. Las medidas de las vidas medias del IK y IRb fueron realizadas a 80° y 20°K. Las otras se obtuvieron a 4°K.

TABLA I-2

Características de las bandas de emisión del $(V_k + e^-)$ *.
(Recopilación realizada por Knox y Teegarden(12)).

	Peak energy* (eV)	Polarization	τ (μ sec)
NaI	4.20*	σ°	0.09*
KI	3.31	π^{*}	2*
	4.15	σ^{*}	0.005*
RbI	2.23	—	20*
	3.15	—	8'
	3.95	σ°	0.005'
NaBr	4.60*	π°	0.49*
KBr	2.29	π°	130*
	4.43	σ°	0.005*
RbBr	4.13	—	—
NaCl	3.49	—	—
KCl	2.27	π°	5000*
RbCl	2.27*	π°	5500*

Fink (2) encontró en el Brk una acción laser a 3.94 e.V. que la asoció con emisión intrínseca y aunque Ramamurti (13) la atribuyó a una impureza no identificada, no puede concluirse nada definitivo respecto a dicha emisión.

Más recientemente, Kuusman y colaboradores (14) observaron por primera vez una banda luminiscente adyacente al pico excitónico más bajo en la absorción, en cristales de INa, IK, IRb y ICs, que fueron bombardeados con electrones energéticos (1-10 Ke.V.) a 67°K. Asimismo, Lúshchik y colaboradores (15) detectaron una estrecha banda de emisión a 5.55 e.V. en el INa estimulado esta vez con fotones de 5.6 e.V. (primer pico excitónico en la absorción) a 70-80°K. (figura I-3).

Posteriormente, (ref. 16), se observaron de nuevo las mencionadas bandas luminiscentes, adyacentes al primer pico excitónico, en el Ik y IRb estimulados con rayos X a 5° y 57°K.

Todas estas bandas, mencionadas en las referencias (14), (15) y (16), se atribuyen a la desexcitación del excitón creado en la absorción y antes de su relajación cristalina. A este estado no relajado del excitón se le llama excitón libre.

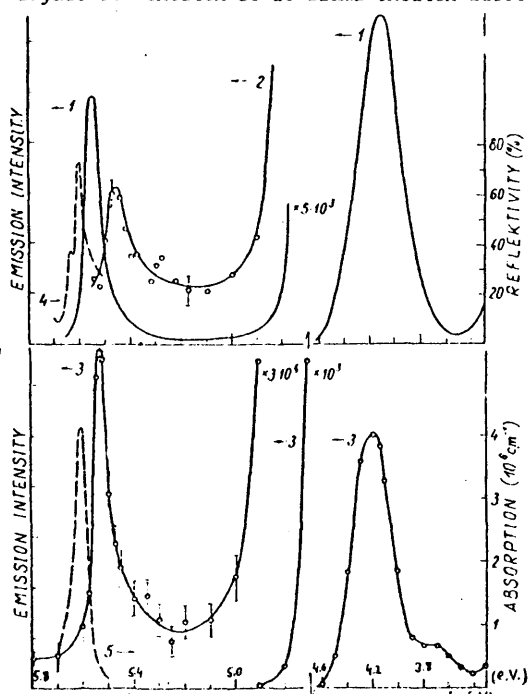


Fig. I-3. Espectro INa.
 Catodoluminiscencia, 67K (curva 1)
 Fotoluminiscencia, 80K (curva 2)
 Rayos X-luminiscencia a 4.5K (curva 3)
 Reflexión, 66K (curva 4)
 Absorción, 10K (curva 5)
 Los factores indicados multiplican la intensidad de las bandas.

Ref. (15).

En general, las bandas de emisión asociadas al excitón libre tienen una anchura media de 0.06 e.V. y una intensidad menor en tres ordenes de magnitud que la intensidad de las bandas de desexcitación del centro $(V_k + e^-)^*$ que llamaremos excitón autoatrapado.

La anchura media de las bandas luminiscentes provenientes de $(V_k + e^-)^*$ es de 0.63 e.V. en el ClNa, ~ 0.5 en los demás cloruros, ~ 0.4 en los bromuros y $\sim 0,3$ en los ioduros (17).

Por último, es interesante señalar que la correlación entre las anchuras de las bandas de absorción, (apartado I-1) más bien grandes, y el gran corrimiento de Stokes observado en la emisión de $(V_k + e^-)^*$, indican que el acoplamiento excitón-fonón es fuerte.

3.- Excitón libre y autoatrapado. Dinámica

A la vista de lo anterior, es evidente que en los haluros alcalinos puede decirse acertadamente que hay dos tipos de excitones, el libre y el autoatrapado, de los cuales vamos a hacer una breve descripción de sus estructuras y dinámicas respectivas.

El excitón autoatrapado es un estado relajado del excitón libre que ha interactuado con la red cristalina. En dicho estado, el electrón excitado es compartido por dos núcleos halógenos: $(X_2^-)^*$. Es el centro V_k , o lo que es lo mismo X_2^- , con un electrón ligado $(V_k + e^-)$ como se dijo anteriormente.

La estructura de los niveles es por lo tanto similar a la de una molécula diatómica homonuclear en un campo cristalino fuerte de simetría cúbica, dando como resultado, para haluros alcalinos con estructura f.c.c., una simetría del sistema total correspondiente al grupo puntual de simetría D_{2h} . En este esquema, las transiciones luminiscentes pueden esquematizarse según la figura I-4, donde se indica la polarización de las transiciones entre los niveles. Estos se denominan con las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} . A la derecha figuran los términos correspondientes a la molécula diatómica homonuclear aislada (18).

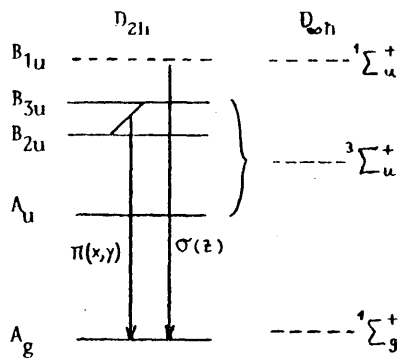


Fig. I-4. Esquema de niveles del centro ($V_k + e^-$).

La transición σ se atribuye a veces a la recombinación de un electrón libre con un centro V_k .

Numerosos autores han estudiado la estructura electrónica del excitón autoatrapado, ya sea en el BrK (19) o en los cloruros y fluoruros (20),(21) o en los haluros potásicos (22), así como la estructura fina de los mismos (23).

Se observa que la luminiscencia disminuye a altas temperaturas (por encima de $\sim 50^\circ\text{K}$ empieza a disminuir grandemente) (17) para las cuales la desexcitación es mayoritariamente no radiativa, creándose en muchos casos varios tipos de defectos (24).

La movilidad del excitón autoatrapado es pequeña debido a que es un centro con dos núcleos, siendo prácticamente inmóvil a bajas temperaturas. Sin embargo, por encima de una cierta temperatura, el centro V_k ya puede moverse, bien reorientándose a saltos de 60° (mecanismo predominante) bien por difusión a lo largo de su eje. En los cloruros y bromuros, la temperatura por encima de la cual pueden moverse es aproximadamente de $160 - 200^\circ\text{K}$ y para los yoduros, alrededor de 100°K (25). Se estima que la longitud media de emigración es inferior a 100 constantes de red.

Hay que notar que cuando se habla de movilidad del excitón,

hay que entender simplemente 'transferencia de energía' pues los núcleos permanecen fijos y los electrones, ligados a los núcleos correspondientes.

El excitón libre es, como se dijo en un apartado anterior, el primer estado que se forma al incidir la radiación sobre el cristal. Es un estado que todavía no se ha relajado interactuando con la red en el que el sexto electrón del ión halógeno pasa a un estado de mayor energía en un campo de simetría cúbica.

La descripción de los posibles estados excitados se realiza dentro del esquema del grupo de simetría O_h y teniendo en cuenta las reglas de selección del momento dipolar eléctrico.

La movilidad del excitón libre es grande y no depende prácticamente de la temperatura. Ahora bien, rápidamente interactúa con la red y desaparece como tal excitón libre convirtiéndose en excitón autoatrapado.

Un breve repaso de las experiencias y conclusiones sobre la dinámica del excitón libre en los diferentes haluros alcalinos dará una idea de los interesantes mecanismos que tienen lugar.

El INa lo han estudiado varios autores (26) encontrando Blume y colaboradores (27) que a la temperatura del helio líquido y bajo excitación en el primer pico excitónico de la absorción, desaparece la luminiscencia intrínseca del excitón autoatrapado, dando la explicación de que el excitón libre no se relaja axialmente a un centro $(V_k + e^-)^*$ sin una activación térmica alrededor de 0.015 e.V. Se observó sin embargo, una transferencia de energía a centros Q y T1 atribuible a la emigración del excitón libre que, en un cristal que contenga 1 ppm de cada centro Q y T1, la vida media de dicho excitón libre sería inferior a 5×10^{-9} segundos.

Posteriormente, Kuusman, Lushchik y colaboradores (14), (15) observaron la luminiscencia intrínseca del excitón libre que se mencionó en el apartado anterior.

En el ClNa y BrCs 'dopados' con impurezas de Ag^+ y Tl^+ , se observó (28) la excitación de dichas impurezas de forma similar al caso anterior del INa. Por lo tanto, esto es también atribuible

a la emigración a bajas temperaturas del excitón libre, cuya relajación axial en autoatrapado quedaría impedida por la existencia de una barrera de potencial.

Un efecto similar fué observado en cristales de BrCs, BrK y ICs 'dopados' con In^+ (29), estimándose en unas 100 constantes de red la distancia media de desplazamiento del excitón libre.

En cuanto a la dependencia con la temperatura, se concluye de la experiencia que, entre 80 y 140°K la emigración del excitón libre no depende de la misma y, la intensidad de los centros In^+ excitados por el excitón libre, no varía.

Esta emigración se considera especialmente favorecida en cristales donde los aniones están cerca como en el ILi y el INa.

Vasil'chenko y colaboradores (30) dedujeron a partir de experiencias realizadas a 83°K que la eficiencia de emigración del excitón libre crece en la serie $\text{ClK} \rightarrow \text{BrK} \rightarrow \text{BrCs}$, estimando los recorridos medios de difusión antes de autoatraparse en $L < 18 \times l$, $L = (65 - 100) \times l$ y $L = 230 \times l$ respectivamente, donde $l = a\sqrt{2}/2$ es la separación mínima entre aniones, siendo a la constante de la red. La estructura centrada en caras del BrCs es particularmente favorable a la difusión del excitón libre.

En el BrNa, la experiencia parece mostrar (31) que los excitones libres a 80°K recorren una distancia del orden de 1000 constantes de red antes de su autoatrapamiento. También se ha observado que cuando el BrNa se enfría de 80 a 4°K, la luminiscencia del excitón autoatrapado, producida en la región del primer pico de absorción, disminuye apreciablemente aunque no tanto como en el INa (27). Este fenómeno indica que también aquí es necesaria una energía de activación para que tenga lugar el proceso de autoatrapamiento del excitón libre a un centro $(V_k + e^-)^*$. Esto sugiere la existencia de una pequeña barrera de energía tanto en el INa como en el BrNa.

En cuanto al IK, queda explicado en los trabajos de Nishimura y colaboradores (32), (33) que las luminiscencias observadas a 3.01 y 3.31 e.V., bajo excitación en el primer pico excitónico de la absorción, provienen de la desexcitación de excitones auto -

atrapados que han seguido dos procesos diferentes de autoatrapamiento a partir del excitón libre. Un proceso sería por efecto túnel a través de una barrera de energía y el otro proceso, por activación térmica por encima de la barrera.

Estudiando cristales de IK impurificados convenientemente con diversos iones, sobre todo de In^+ , se estimó la longitud de difusión de los excitones libres que, como valor máximo sería de 1000 Å a temperaturas entre 5 y 100°K. La difusión del excitón libre en el IK ha sido estudiada con bastante detalle por varios investigadores (34), (35), (36) cuyos trabajos corroboran las conclusiones mencionadas anteriormente.

El IRb (37) presenta características muy similares al IK en cuanto a la luminiscencia intrínseca y a la difusión de los excitones.

En resumen, el excitón libre, que corresponde al estado excitado creado inmediatamente al incidir la radiación sobre el cristal, desaparece por diferentes vías, siendo la probabilidad total de aniquilación (33) :

$$\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{\text{tr}}} + \frac{1}{\tau_{\text{st}}} + \frac{1}{\tau_{\text{th}}} + \frac{1}{\tau_{\text{dis}}} + \frac{1}{\tau_q}$$

donde $1/\tau_0$ es la probabilidad de desexcitación radiativa, estimada en 10^8 o 10^9 seg^{-1} aproximadamente. $1/\tau_{\text{tr}}$ es la probabilidad de transferencia de la energía a las impurezas del cristal, $1/\tau_{\text{th}}$ la probabilidad de autoatraparse en la forma $(V_k + e^-)^*$ por efecto túnel a través de una barrera de energía, $1/\tau_{\text{dis}}$ la probabilidad de disociación térmica y $1/\tau_q$ la probabilidad de desexcitación no radiativa produciéndose a veces defectos cristalinos.

La probabilidad de autoatraparse es del orden (al menos en el IK) de $10^9 \sim 10^{11} \text{ seg}^{-1}$; por lo tanto, la probabilidad total de aniquilación del excitón libre es en general mayor que la de desexcitación radiativa, lo cual explica que en algunos haluros alcalinos no se haya detectado todavía dicha desexcitación, y en los

que sí se ha detectado, ha sido en condiciones especiales de bajas temperaturas, etc..

Esta luminiscencia observada correspondiente al excitón libre, aparece con un corrimiento de menos de 0.06 e.V. respecto a la excitación en la absorción, lo cual indica que es un estado excitónico ligeramente relajado.

Recordemos del apartado anterior, que estas bandas son muy estrechas (anchura media de unos 0.06 e.V.) y que la intensidad es de unos tres órdenes de magnitud más débil que la de las bandas luminiscentes del excitón autoatrapado que aparecen simultáneamente.

La posibilidad de que el excitón autoatrapado esté separado del excitón libre por una barrera de potencial fué ya sugerido teóricamente por Toyozawa (38) y Sumi (39).

La altura energética, ΔE , de la barrera, ha sido estimada a partir de los datos experimentales de las intensidades a diferentes temperaturas, encontrándose que para el IK y el IRb el valor de ΔE es de 18 meV. y 11 meV. respectivamente (16).

La existencia de esta barrera es lo que posibilita que, en determinadas condiciones, la vida media del excitón libre pueda alargarse, de forma que su relajación radiativa ocurra antes que su relajación mecánica a excitón autoatrapado.

A temperaturas altas, mayores de 100°K, la probabilidad de autoatraparse en la forma $(V_k + e^-)^*$ crece rápidamente, de forma que la única luminiscencia que se observa es la debida a la de -sexcitación del excitón autoatrapado $(V_k + e^-)^*$. Estas bandas son bien conocidas y presentan un gran corrimiento de Stokes con respecto a la excitación en la absorción, indicando que el acoplamiento excitón - fonón es fuerte.

El excitón autoatrapado es prácticamente inmóvil a bajas temperaturas y aun a temperaturas elevadas, se difunde mucho menos que el excitón libre.

La figura I-5 resume y esquematiza los dos tipos de excitones refiriéndolos a la curva de potencial del cristal en una celda.

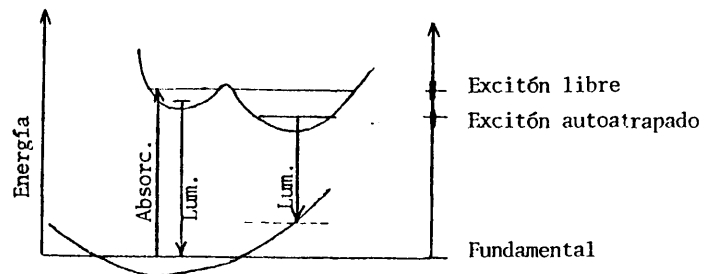


Fig. I-5. Esquema de niveles de energía del excitón libre y del autoatrapado. La escala no está proporcionada.

4.- Estructura de la excitación en la absorción. Modelos.

Es sabido que la descripción de los estados excitónicos de la absorción según los modelos de Frenkel y de Wannier (40) resulta inapropiada, pues dichos estados en los haluros alcalinos son un caso intermedio entre excitones de radio pequeño o de Frenkel y excitones de gran radio o de Wannier.

El modelo de Frenkel, en sentido estricto, se basa en la excitación de los átomos individuales. Es decir, si en el estado fundamental de los haluros alcalinos cada átomo de álcali ha cedido un electrón al halógeno, será ese electrón el que se excita más fácilmente. Este electrón se encuentra ligado al halógeno por unos 4 e.V. y por lo tanto no puede excitarse a mayores energías y permanecer ligado al halógeno, por lo cual el modelo de Frenkel no es aplicable a los haluros alcalinos.

Seguir el modelo de Wannier origina también problemas debido a que las constantes dieléctricas son relativamente pequeñas y esto proporciona un radio efectivo de distribución de carga pequeño, con lo que queda fuera de la descripción de excitones de gran

radio o de Wannier.

Otros modelos como el de 'transferencia' y el de 'excitación' tratan de explicar en la aproximación de orden cero la excitación en los haluros alcalinos por medio de una elección adecuada de las funciones localizadas .

Ambos modelos, a pesar de sus diferencias, predicen la misma multiplicidad de picos de absorción.

También a la luz de la estructura de bandas, se han estudiado los excitones en la absorción del ClK y IK por Onodera y Toyozawa (41) .

El modelo de excitación estudiado y desarrollado por Dexter (42) y Tibbs considera al electrón excitado moviéndose en el potencial del hueco localizado en el origen, siendo este potencial $-e^2/\epsilon r$ en el resto del cristal (ϵ es la constante dieléctrica y e la carga del electrón). La función de onda electrónica que así se deduce es solo válida a distancias grandes del hueco.

Con respecto a la localización, el excitón de Dexter es prácticamente de tipo Frenkel puesto que el 75% de la carga del electrón cae dentro del volumen atómico del ión halógeno, lo cual es paradójico y desconcertante pues la función de onda del electrón en cuestión es correcta a distancias grandes del hueco según las hipótesis de partida.

A pesar de todo, introduciendo correcciones se ha llegado a obtener resultados cercanos a los experimentales, sobre todo en los cloruros.

El modelo de transferencia, sugerido y estudiado por Hilsch y Pohl (7) , Hippel y otros, supone que el electrón excitado es transferido del ión halógeno a los iones álcalis mas próximos. El estado excitado localizado mas bajo consistiría entonces en un átomo de halógeno rodeado de seis iones álcalis (en caso de estructura f.c.c.) compartiendo simétricamente un electrón

Overhauser (7) utilizó este modelo en un análisis de teoría de grupos que daba cuenta de la multiplicidad de los picos de ab-

sorción, obteniendo cualitativamente una completa concordancia con la observación experimental. Esta concordancia también se consigue con el modelo de excitación (43) .

Varios cálculos de energías de excitación en la absorción se han hecho con el modelo de transferencia, modificado en algunos casos con correcciones, pero en general, las energías encontradas son demasiado altas, mas altas que las calculadas con el modelo de excitación.

Estos cálculos se han realizado especialmente y casi exclusivamente para el ClNa , tomando combinaciones lineales apropiadas de los orbitales atómicos $3s$ centrados en los seis Na^+ (Overhauser (3), Dexter (42), Pappert (44), Dykman (45), Kudykina y Tolpygo (46), (47),(48); etc.)

En cuanto a la distribución de carga del electrón excitado , se llega también a inconsistencias con el propio modelo que supone al electrón excitado, transferido a los iones mas próximos y lo describe combinando las mencionadas funciones $3s$. Sin embargo se obtiene que, mas del 72% de la densidad de carga del electrón cae fuera de los volúmenes atómicos del ión Cl^- central y de los seis Na^+ mas próximos. Esto es debido, como mostró Dexter (42), a que las funciones $3s$ del Na están muy extendidas, de forma que es inevitable que cualquier combinación lineal de orbitales (método LCAO) de este tipo arroje gran parte de la carga electrónica al exterior de la celda unidad.

Un tratamiento general de todos estos modelos y una discusión de los mismos para el caso de los haluros alcalinos puede encontrarse en la referencia (40) .

CAPITULO II

C A P T U L O I I

PLANTEAMIENTO GENERAL DEL PROBLEMA. METODOS SEGUIDOS.

Como se dijo al principio de esta memoria, se desea describir los estados excitónicos correspondientes a la absorción en el U.V. del BrK. Estos estados excitónicos, que no han interactuado todavía con la red cristalina, son los excitones que podemos llamar 'libres', cuya interesante dinámica se describió brevemente en el capítulo anterior.

La descripción de dichos estados se hará por medio de sus funciones de onda Φ_n^J localizadas en la celda J. Estas funciones, que denominaremos simplemente Φ , se obtienen como autofunciones de un hamiltoniano H en el que se consideran ciertas aproximaciones. Las funciones Φ se obtienen por medio de combinaciones lineales de unas funciones de partida Ψ_i cuya construcción se discutirá mas adelante. De esta forma, sustituyendo

$$\Phi = \sum_j^r a_j \Psi_j$$

en

$$H \Phi = E \Phi$$

y multiplicando por la izquierda por Ψ_i , se obtienen r ecuaciones:

$$\sum_j (H_{ij} - E \delta_{ij}) a_j = 0, \quad i=1, \dots, r \quad (II-1)$$

donde

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad \text{y} \quad \rho_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$

La resolución de la ecuación secular (II-1) proporciona r autovalores E y r autovectores \bar{a}_j correspondientes a cada autovalor.

Los autovalores E de la energía deben corresponderse con los picos del espectro de absorción en el U.V. del haluro alcalino en cuestión. Dichos valores se calcularán respecto al estado no excitado del sistema (estado fundamental), por lo tanto, a la matriz $\{H_{ij}\}$ se le debe restar la matriz correspondiente al estado fundamental, de forma que donde aparece H_{ij} debe ponerse:

$$H_{ij} - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \rho_{ij} \quad (II-2)$$

siendo Φ_0 la función del estado fundamental y por lo tanto $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ la energía del sistema en dicho estado.

La expresión (II-2) se obtiene considerando que la energía del estado excitónico respecto al fundamental se obtiene de la ecuación, (pasando a la notación de bra-quets),

$$(H - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle) | \Phi \rangle = E | \Phi \rangle$$

o lo que es igual:

$$H | \Phi \rangle - | \Phi \rangle \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E | \Phi \rangle \quad (II-3)$$

que multiplicada por la izquierda por $\langle \Psi_i |$ y considerando que $| \Phi \rangle = \sum_j a_j | \Psi_j \rangle$, se obtiene la expresión:

$$\sum_j a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - \sum_j a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E \sum_j a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$

es decir,

$$\sum_j (\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - \rho_{ij} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - E \rho_{ij}) a_j = 0$$

resultando la ecuación secular:

$$| (H_{ij} - \rho_{ij} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - E \rho_{ij}) | = 0 \quad (II-4)$$

cuya resolución constituye gran parte del trabajo descrito en esta memoria.

A continuación vamos a pasar a concretar cual es exactamente el sistema físico sobre el que planteamos la ecuación de autovalores, cual es su hamiltoniano y como son las funciones Ψ_i de partida .

Ya se indicó ,citando las correspondientes referencias, que en los estados excitónicos de los haluros alcalinos está involucrado un solo electrón por celda, que pasa a un estado de mayor energía y que procede de la capa externa completa del ión halógeno ($4s^2 4p^6$ en el BrK) dejando un hueco tipo p con un momento angular total $j = 1/2$ ó $j = 3/2$. Esto origina un doblete como resultado de la interacción spín - órbita. Dicho doblete puede observarse claramente en los espectros de absorción.

Por lo tanto, el sistema físico que se desea describir por medio de las funciones Φ , parece apropiado considerarlo formado por el electrón que se excita y el hueco que deja. De esta forma, las funciones Φ estarán formadas por la del electrón y la del hueco. Ahora bien, la función hueco es la de los cinco electrones p que quedan en la capa mas externa; por lo tanto, el sistema físico lo constituyen precisamente los seis electrones mas externos del ión halógeno, para los cuales se plantea el siguiente tipo de hamiltoniano:

$$H = F + G + H_{so} + W \quad (II-3)$$

siendo

$$F = \sum_{k=1}^6 \left(-\frac{p_k^2}{2m} - \frac{Z_{ef} e^2}{|R - \vec{r}_k|} \right) \frac{Z'_{ef} e^2}{|R_1 - \vec{r}_k|} \quad (II-4)$$

la energía cinética y potencial efectiva respecto del halógeno situado en \vec{R} y de los seis álcalis situados en $\vec{R}_1, 1 = 1, 2, \dots, 6$ (los mas próximos al ión halógeno) .

Llamaremos G a la interacción coulombiana entre los seis electrones :

$$G = \sum_{k>l}^6 \frac{e^2}{r_{kl}} \quad (II-7)$$

y H_{so} a la interacción spín - órbita:

$$H_{so} = \sum_{k=1}^6 \alpha(r_k) \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k \quad (II-8)$$

donde \vec{l}_k y \vec{s}_k son respectivamente los momentos angulares orbital y de spín del electrón k y $\alpha(r_k)$ incluye la parte que depende de $|\vec{r}_k|$.

W es la energía debida al potencial cristalino. Si llamamos w_k a la energía cristalina por cada uno de los seis electrones, tenemos que :

$$W = \sum_{k=1}^6 w_k \quad (II-9)$$

Consideraremos que el grado de intensidad de las interacciones es el indicado a continuación:

$$F > W > G \geq H_{so} \quad (II-10)$$

Esto se verá confirmado mas adelante a la vista de los valores que toman dichas interacciones.

La interacción spín - órbita H_{so} es apreciable sobre todo en aquellos haluros alcalinos en los que el ión halógeno es un ión pesado como el Br^- y el I^- . Dicha interacción puede ser entonces parecida a G .

En resumen, teniendo en cuenta la intensidad del campo cristalino, el problema a resolver es el de los seis electrones exteriores del ión halógeno, en un campo cristalino fuerte.

Ahora bien, el campo cristalino posee una simetría determinada que, en el caso de los haluros alcalinos, es cúbica. Esta simetría afecta a todo el hamiltoniano de forma que resulta ser invariante bajo las operaciones del grupo puntual de simetría cúbica denominado O_h . Por lo tanto las funciones Φ que descri-

ban al sistema físico en cuestión deberán poseer unas determinadas propiedades de simetría que pueden deducirse de una forma sistemática aplicando la teoría de grupos finitos. Es por ello que las funciones Ψ_i que se toman de partida para plantear la ecuación secular, se construyen de forma que posean una simetría apropiada. Este punto relativo a la forma de las funciones se desarrolla con detalle en el capítulo III.

Señalemos sin embargo algunos aspectos generales de las funciones que pueden tener interés:

Las funciones Φ , así como las de partida Ψ_i , son funciones localizadas de los estados excitónicos, es decir, para una celda unidad del cristal, como ya se dijo al principio.

La parte de función que describe al hueco se va a expresar por productos de cinco funciones p de la capa externa del halógeno, que en el caso del BrK, son los cinco orbitales $4p$ del ión Br^- .

El problema fundamental radica en establecer la función correspondiente al sexto electrón excitado cuya simetría puede deducirse fácilmente, pero no así su extensión y distribución de carga. Es precisamente este punto el que ha sido abordado por medio de diferentes modelos como el de excitación y el de transferencia, de los cuales se hizo un breve estudio comparativo en el primer capítulo. A la vista de este estudio, se ha optado por un modelo en el cual el electrón excitado del ión halógeno solo se transfiere a los álcalis vecinos parcialmente, de forma que la densidad de carga electrónica quede casi en su totalidad en el interior de la celda unidad cuyo centro es el ión halógeno. En este esquema, el electrón excitado se describe por medio de una combinación lineal de los orbitales primer excitado del ión halógeno y primer orbital n s vacío de los iones alcalinos más próximos.

Con este modelo modificado de transferencia se corrige algún aspecto paradójico que aparece al considerar que el electrón pasa a ser compartido únicamente por los álcalis vecinos; pues, como ya se dijo, en ese caso la mayor parte de la carga cae al

exterior de la celda , contra la hipótesis de ser una excitación altamente localizada, hipótesis que se justifica y discute con detalle en el apartado 1 del capítulo V.

Las funciones atómicas de un electrón que se escogen son los orbitales atómicos tipo Slater que, en determinados cálculos, como solapamientos, se expresarán en desarrollos Gaussianos. De esta manera se simplifica el laborioso cálculo de algunos elementos de matriz H_{ij} y Q_{ij} necesarios para la ecuación secular.

Algunos cálculos se simplifican conociendo la afinidad electrónica del halógeno y el potencial de ionización del álcali.

Como ya se verá en el capítulo V, ciertas interacciones de repulsión electrostática se incluirán en el potencial efectivo del núcleo apantallado.

29 bis

CAPITULO III

CAPITULO III

SIMETRIA DE LOS ESTADOS EXCITONICOS

Como se mencionó en páginas anteriores, debido a la simetría cúbica del hamiltoniano, las funciones Φ que describan al sistema físico deberán poseer una determinada simetría.

Al ser el hamiltoniano H invariante bajo todas las operaciones del grupo cúbico O_h (cuya tabla de caracteres aparece en el apartado 2), sus autofunciones deben ser bases de representaciones irreducibles de dicho grupo. Por lo tanto esa es la condición que imponemos a las funciones Ψ_i a partir de las cuales se plantea la ecuación secular. Las representaciones irreducibles de las que pueden ser base se estudian en el apartado 2 del presente capítulo, pero antes expondremos en el apartado 1 (siguiendo la sistemática de Lacroix (49)) cómo estas representaciones proporcionan buenos números cuánticos para caracterizar a los estados de los seis electrones cuyo hamiltoniano es:

$$H = F + W + G + H_{so}$$

1.- Caracterización de los estados.

Antes de pasar al tema de este apartado, recordemos algunas propiedades de las representaciones tales como las siguientes: Una representación irreducible de un grupo puede ser reducible respecto de otro grupo que esté contenido en el primero. El producto de representaciones irreducibles de un grupo dado es otra representación, en general reducible, del mismo grupo. Toda representación reducible de un grupo puede descomponerse en suma

directa de representaciones irreducibles de dicho grupo.

Volviendo al sistema físico en cuestión, hay que notar que el campo cristalino W es suficientemente fuerte como para perturbar el acoplo electrostático de los electrones.

Empecemos considerando estados de un electrón de la forma $|\dots n_i l_i m_{li} m_{si} \dots\rangle$ (determinantes de Slater) donde n_i , l_i , m_{li} y m_{si} respectivamente, son los números cuánticos principal, orbital, su proyección y la proyección del espín del electrón i . Estos son los autoestados de un operador energía con campo central. Nótese que el estado de un solo electrón es base de una representación irreducible D_{li} del grupo continuo de rotaciones espaciales en tres dimensiones. Ahora bien, la acción del campo eléctrico cristalino, de simetría cúbica, perturba cada uno de los momentos cinéticos orbitales \vec{l}_i de los electrones, de forma que la descomposición de D_{li} en representaciones irreducibles Γ_{λ_i} del grupo cúbico

$$D_{li} = \sum n_{\lambda_i} \Gamma_{\lambda_i} \quad (\text{para el electrón } i)$$

proporciona los números cuánticos λ_i que expresan la orientación del momento cinético l_i respecto a los ejes cristalinos. (n_{λ_i} es el número de veces que aparece la representación Γ_{λ_i}).

Es ahora que podemos hacer intervenir el acoplamiento electrostático G entre los seis electrones:

$$\Gamma_{\lambda_1} \times \Gamma_{\lambda_2} \times \dots \times \Gamma_{\lambda_6} = \sum n_{\lambda} \Gamma_{\lambda}$$

Por último, es necesario considerar la interacción espín-órbita H_{SO} . Veamos primero como los spines se acoplan entre ellos en un vector \vec{S}

$$D_{1/2} \times D_{1/2} \times \dots \times D_{1/2} = \sum n_S D_S$$

(6 factores)

donde n_S es el número de veces que aparece la representación irreducible D_S en la descomposición que se hace respecto al grupo continuo de rotaciones.

El acoplo, entonces, de un spín total S con un estado de momento cinético orbital cristalino λ , da los estados definitivos:

$$\bar{\lambda} \times D_S = \sum n_{\mu} \Gamma_{\mu} \quad (III-1)$$

caracterizados por las representaciones irreducibles Γ_{μ} del grupo cúbico O_h . De esta forma, μ es el número cuántico que expresa la orientación del momento cinético total \vec{J} respecto a los ejes cristalinos. El único número cuántico estrictamente bueno es entonces μ . Los demás (λ y S) solo lo son en la medida en que el sistema de los seis electrones se aleja del acoplamiento jj .

Por lo tanto, los estados los podemos expresar como $|\lambda S \mu \nu\rangle$ donde ν se refiere a la degeneración.

2.- Construcción de las funciones Ψ_i . Degeneración.

Para construir las funciones Ψ_i a partir de sus propiedades de simetría es de gran utilidad tener a la vista la tabla de representaciones del grupo cúbico O_h , que reproducimos en la tabla III-1.

TABLA III-1

Tabla de caracteres del grupo O_h

O_h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (=C ₂)	i	6S ₆	8S ₆	3σ _v	6σ _d	
$\Gamma_1 A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$\Gamma_2 A_g$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2)$
$\Gamma_3 E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(x^2 - y^2)$
$\Gamma_4 T_g$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$\Gamma_5 T_g$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
$\Gamma_6 A_u$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$\Gamma_7 A_u$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$\Gamma_8 E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$\Gamma_9 T_u$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
$\Gamma_{10} T_u$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

En la primera columna de la tabla se indican los dos tipos de notaciones que se emplean para determinar a las representaciones. En lo que sigue vamos a emplear la de Γ_{α} . En la primera fila se indican las operaciones del grupo agrupadas en clases. La operación i es la de inversión respecto al centro de simetría. Las otras son rotaciones, reflexiones, etc.

Los ejes X, Y, Z de la celda unidad para la que resolvemos el problema son como indica la figura III-1

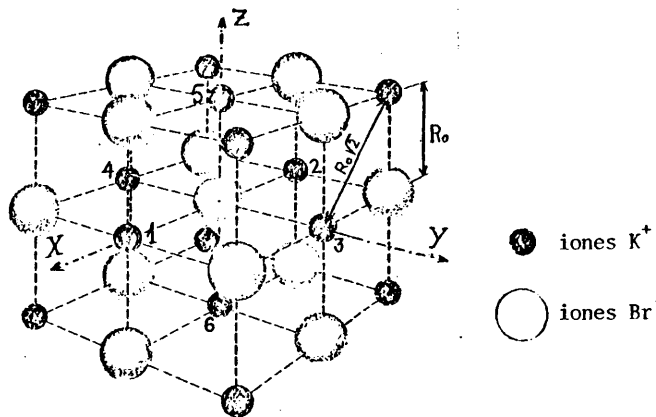


Fig.III-1. Celda unidad del cristal KBr. (Estructura cúbica centrada en las caras. Los cationes más próximos al Br^- central aparecen numerados.

A la derecha de la tabla aparecen algunas funciones sencillas de x, y, z , y rotaciones R_x, R_y, R_z alrededor de los ejes coordenados, para indicar la representación con la que se transforman. Los números en filas y columnas son los caracteres de las representaciones.

A la vista de todo lo anterior, veamos ahora como las reglas de selección dipolar eléctrica proporcionan los estados posibles excitados desde el fundamental.

Es claro que el estado fundamental (los seis electrones llenan-

do una capa p) es totalmente simétrico, es decir, se transforma según la representación Γ_1 . Por otra parte, el momento dipolar eléctrico $\propto \vec{r}$ (radio vector del electrón que se excita) se transforma como (x, y, z), por lo tanto según Γ_4 . De esto se deduce que los únicos estados excitados finales, caracterizados por Γ_μ , permitidos por la interacción radiación - materia en la aproximación dipolar eléctrica, son aquellos que proporcionan un elemento de matriz

$$\langle \Gamma_\mu | \Gamma_4 | \Gamma_1 \rangle \neq 0$$

para lo cual es necesario que

$$\Gamma_\mu \subseteq \Gamma_4 \times \Gamma_1$$

Ahora bien, $\Gamma_4 \times \Gamma_1 = \Gamma_4'$, luego los estados excitónicos deberán poseer una simetría tal, que sean bases de la representación irreducible Γ_4' . Es decir $\Gamma_\mu \equiv \Gamma_4'$

Siguiendo ahora el procedimiento de Overhauser (3) obtendremos cinco funciones de simetría Γ_4' , lo cual concuerda con la multiplicidad de los picos en el espectro de absorción. (Esto ya fué observado y estudiado por el mismo autor).

El procedimiento consiste en combinar la función del hueco con la del electrón y con la del spín total, de forma que el resultado sea base de la representación Γ_4' .

La función del hueco (de cinco electrones p) tendrá la misma simetría que un orbital tipo p_x , p_y o p_z , que es la misma que la de las funciones x, y, z, es decir, el hueco se transforma según Γ_4 .

El spín total de los estados excitados solo puede ser $S = 0$ y $S = 1$ correspondiendo cada caso a una simetría total Γ_1 y Γ_4 respectivamente.

Entonces la función del electrón excitado solo puede tener las simetrías indicadas a continuación (III-2) de forma que el producto de las representaciones proporcione una representación Γ_4' . (Vease apéndice A, apartado A.1).

Las letras λ , S y μ expresan los números cuánticos que caracterizan a los estados (vease expresión (III-1)).

$$\begin{array}{l}
 \text{S=0} \\
 \text{S=1}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \begin{array}{l}
 \text{electrón} \\
 \text{hueco} \\
 \text{spin}
 \end{array} \\
 \begin{array}{l}
 (\Gamma_1 \quad x \quad \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \quad x \quad \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4' \\
 (\Gamma_3 \quad x \quad \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \quad x \quad \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4' \\
 (\Gamma_1 \quad x \quad \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \quad x \quad \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4' \\
 (\Gamma_3 \quad x \quad \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \quad x \quad \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4' \\
 (\Gamma_3 \quad x \quad \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \quad x \quad \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4'
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (\text{II-2})$$

Es decir : $\Gamma_\lambda \quad x \quad \Gamma_S \rightarrow \Gamma_\mu$

Hay que notar que solo μ es estrictamente buen número cuántico y aunque el momento dipolar eléctrico no depende del spín, no es apropiado establecer las reglas de selección solo con la simetría espacial.

Las funciones del hueco las denominaremos P_x, P_y o P_z y representan el producto de cinco funciones orbitales p habiendo abandonado el sexto electrón un orbital p_x, p_y o p_z respectivamente.

A las funciones correspondientes al electrón se las llamaremos s , que será base de Γ_1 , y (u, v) que serán base de Γ_3 ; u transformándose como z^2 y v como $x^2 - y^2$.

Las funciones de spín total se construyen a partir de las usuales funciones α y β ('spín-up' y 'spín-down' respectivamente). Considerando que nuestro sistema físico es equivalente en cuanto al spín, a dos partículas, las funciones son:

$$\begin{array}{l}
 S = 0, \quad \Gamma_1 : [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)] / \sqrt{2} \\
 S = 1, \quad \Gamma_4 : [\alpha(1) \alpha(2) + \beta(1) \beta(2)] / \sqrt{2} \quad \text{se transforma como } R \\
 \quad \quad \quad i[\alpha(1) \alpha(2) + \beta(1) \beta(2)] / \sqrt{2} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad R_y \\
 \quad \quad \quad [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)] / \sqrt{2} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad R_z
 \end{array}$$

Formando entonces los productos de todas estas funciones de acuerdo al esquema (III-2) y siguiendo el método indicado en el apartado A.2 del apéndice A, obtenemos las funciones Ψ deseadas,

bases de la representación Γ_4^1 . Para cada uno de los cinco esquemas indicados en (III-2) se obtienen tres funciones $\Psi_x^+, \Psi_y^+, \Psi_z^+$ degeneradas pues Γ_4^1 es de dimensión tres. Siguiendo a Overhauser (3) trabajaremos solo con la componente Ψ_y^+ que tiene la ventaja de ser real en todos los casos.

Las funciones de spin las incorporaremos poniendo un signo + o - en las funciones del electrón y del hueco, en vez de utilizar la notación de α y β .

Las funciones normalizadas que entonces resultan para cada uno de los cinco casos indicados en (III-2) y en el mismo orden son:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{1y} &= A \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s^+ p_y^- - s^- p_y^+) \right] \\ \Psi_{2y} &= A \left[\frac{1}{2\sqrt{2}} (-u^+ p_y^- - \sqrt{3} v^+ p_y^- + u^- p_y^+ + \sqrt{3} v^- p_y^+) \right] \\ \Psi_{3y} &= A \left[\frac{1}{2} (s^+ p_x^- + s^- p_x^+ + s^+ p_z^+ - s^- p_z^-) \right] \\ \Psi_{4y} &= A \left[\frac{1}{4} (-u^+ p_x^- + \sqrt{3} v^+ p_x^- - u^- p_x^+ + \sqrt{3} v^- p_x^+ + 2u^+ p_z^+ - 2u^- p_z^-) \right] \\ \Psi_{5y} &= A \left[\frac{1}{4} (-\sqrt{3} u^+ p_x^- - v^+ p_x^- - \sqrt{3} u^- p_x^+ - v^- p_x^+ - 2v^+ p_z^+ + 2v^- p_z^-) \right] \end{aligned} \right\} \quad (III-3)$$

donde A es el operador

$$A = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_P (-1)^P \mathcal{P}$$

que antisimetriza los productos de funciones de los seis electrones, como es necesario, debido a la indistinguibilidad de los mismos. Las funciones de los seis electrones resultan también normalizadas a la unidad. \mathcal{P} es el operador permutación cuya paridad afecta al signo del operador como indica la expresión.

La función Φ_0 del estado fundamental es evidentemente

$$\Phi_0 = A (p_x^+ p_x^- p_y^+ p_y^- p_z^+ p_z^-)$$

A continuación, veamos como son las funciones s, u y v del electrón que se excita. En la forma de estas funciones es donde se manifiesta la modificación que se hace al modelo de transferencia. El electrón "pertenece" en parte al ión Br^- en un estado excitado

y también parcialmente a los seis iones alcalinos mas próximos. Respecto a estos últimos se considera que el electrón puede describirse por orbitales ns , concretamente $4s$ si se trata del K^+ ya que es éste el primer orbital vacío.

La función s , totalmente simétrica bajo el grupo cúbico, puede entonces expresarse como sigue:

$$s = N \left(\Psi_s + b \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{k=1}^6 \varphi_k \right) \quad (\text{III-4})$$

donde φ_k son orbitales $4s$ centrados en los seis iones K^+ que aparecen numerados en la figura III-1. Ψ_s es un orbital atómico tipo s centrado en el ión halógeno. N es la constante de normalización y b es un coeficiente que fijaremos mas adelante y que expresa la proporción de electrón transferido a los álcalis. La combinación de funciones φ_k aparece normalizada, de ahí el factor $1/\sqrt{6}$. Como se verá en el capítulo V, se considera despreciable el solapamiento de las φ_k entre sí.

Las otras funciones u y v son base de la representación Γ_3 de dimensión dos. La parte de función centrada en ión halógeno deberá ser tipo orbital d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ respectivamente; mientras que la parte de función que describe al electrón transferido a los álcalis se expresará por medio de combinaciones lineales apropiadas de las funciones φ_k , de tal forma que tengan la simetría Γ_3 . Ahora bien, las seis funciones φ_k forman base de una representación Γ reducible de dimensión seis del grupo O_h , cuya descomposición es: $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$. Por medio de los respectivos operadores proyección, se hallan entonces las funciones normalizadas base de Γ_3 a partir de las φ_k :

$$\chi_1 = \left[\varphi_5 + \varphi_6 - \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \right] / \sqrt{3}$$

que se transforma como z^2 y

$$\chi_2 = \left[\varphi_1 + \varphi_2 - (\varphi_3 + \varphi_4) \right] / 2$$

que se transforma como $x^2 - y^2$.

En vez de numerar las funciones φ_k para distinguirlas, es

mas práctico denotarlas por ejemplo por $\varphi_x, \varphi_{x'}$, a las que es -
tán en la dirección positiva y negativa respectivamente del eje X,
etc.

Las funciones u y v son entonces:

$$u = N \left(\Psi_{d_z^2} + \frac{b}{\sqrt{3}} [\varphi_z + \varphi_{z'} - \frac{1}{2}(\varphi_x + \varphi_{x'} + \varphi_y + \varphi_{y'})] \right) \quad (III-5)$$

$$v = N \left(\Psi_{d_{x^2-y^2}} + \frac{b}{2} [\varphi_x + \varphi_{x'} - (\varphi_y + \varphi_{y'})] \right) \quad (III-6)$$

donde N y b tienen el mismo significado que en (III-4) pero dis-
tintos valores en general.

En el proceso seguido de construcción de las funciones, es que -
matizado en (III-2), está implícita la idea de que las funciones
del electrón excitado deben estar 'orientadas' hacia las cargas de
signo contrario (los álcalis) mas próximas , que son seis. Sin em-
bargo, centrándonos unicamente en la simetría, todavía existen posi-
bles estados excitados no considerados anteriormente. Así, para un
estado singlete (S = 0) obtenemos:

$$S=0 \quad \begin{array}{ccccc} \text{electrón} & & \text{hueco} & & \text{spín} \\ (\Gamma_5 & \times & \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') & \times & \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4' \end{array}$$

donde la parte de función electrónica centrada en el hueco vendrá
entonces representada por orbitales tipo d_{xz} ó d_{yz} ó d_{xy} (ve -
ase tabla III-1) tal como muestra la figura III-2.

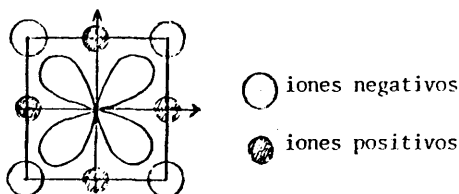


Fig.III-2. Orbital d_{xy}

Esta situación debe corresponder entonces a un valor energético
mayor que el de los otros cinco casos y es probable que sea un esta-
do por el que pasa la excitación para autoatraparse en forma de
($V_k + e^-$)*, dado que este proceso de autoatrapamiento ocurre en dia-

gonal respecto a los ejes cristalinicos indicados.

Señalemos por último un aspecto interesante relativo a la dirección incidente de la radiación.

En todo lo que precede nada se ha dicho sobre la dirección en que la radiación incide sobre el cristal, y se ha considerado como homogénea en todas direcciones. Sin embargo, en la mayoría de las experiencias se hace incidir la radiación sobre el cristal en una determinada dirección. De esta manera, la interacción radiación - materia no guarda ya la simetría cúbica pues la polarización de la radiación tiene lugar en el plano XY. Por lo tanto, la componente z del momento dipolar eléctrico no contribuye a la transición del estado fundamental a los excitados, que serán solo doblemente degenerados en vez de triplemente. Ya se verá esto con mas detalle en el capítulo VII .

La consideración anterior es equivalente a reducir la simetría de los estados, pasando a representarlos según el grupo D_{4h} (tetragonal) que está contenido en el O_h . Esto concuerda con los resultados obtenidos por Kudykina y Tolpygo (48) en los cálculos que realizaron para el ClNa según modelo de transferencia, encontrando que la distribución de la carga del electrón excitado, compartido por los cationes, posee una simetría mas bien tetragonal (D_{4h}) que cúbica (O_h).

2150

CAPITULO IV

CAPITULO IV

ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA ECUACION SECULAR. DESARROLLOS.

El objetivo de este capítulo consiste en hacer explícitos los elementos de matriz de la ecuación secular planteada en (II-4) que es:

$$\left| \left[H_{ij} - \delta_{ij} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - E \rho_{ij} \right] \right| = 0 \quad (I'-1)$$

donde,

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad \text{y} \quad \rho_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$

siendo Ψ_i ($i=1, \dots, 5$) las funciones (III-3).

Se verá que muchos elementos de matriz son nulos, lo cual simplificará la citada ecuación. Además, por ser H autoadjunto,

$$H_{ij} = H_{ji}^*$$

En los sucesivos apartados que siguen se desarrollan los elementos de matriz correspondientes a cada una de las partes del hamiltoniano (II-5):

$$H = F + G + H_{SO} + W$$

Pero antes, es necesario dejar aclarado como es $\{\rho_{ij}\}$.

1.- Ortogonalidad de las funciones Ψ_i . Elementos ρ_{ij} .

Como se mencionó en el apartado III.2 al construir las funciones s , u y v , se considera que el solapamiento ρ_{ij} entre las funciones Ψ_i centradas en los álcalis es suficientemente pequeño como para considerarlo despreciable. En ese caso, la no ortogonalidad

de las funciones Ψ_i , solo puede provenir de la existencia de solapamientos entre el orbital p externo del ión halógeno (4p en el Br^-) y las φ_i de los álcalis (4s en el K^+), γ_{ps} ; y también entre el orbital d (4d en el Br^-) y las φ_i , γ_{ds} .

Todos estos solapamientos γ_{ij} , γ_{ps} y γ_{ds} , calculados en el capítulo V, resultan ser suficientemente pequeños como para poder despreciarlos, lo cual queda justificado a la vista de las correcciones tan pequeñas que estos solapamientos suponen a las energías calculadas sin considerarlos. Esto se verá con detalle en VI.2.

Por lo tanto, podemos simplemente considerar:

$$\gamma_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (\text{IV-2})$$

quedando entonces la ecuación secular:

$$|(\langle \Psi_i | H | \Phi_0 \rangle \delta_{ij} - E \delta_{ij})| = 0 \quad (\text{IV-3})$$

siendo δ_{ij} la delta de Kronecker.

Es de notar, que existe un solapamiento apreciable entre el orbital excitado Ψ_s del ión halógeno (5s en el Br^-) y las φ_k de los álcalis:

$$\gamma_{ss} = \langle \Psi_s | \varphi_k \rangle$$

Sin embargo, este solapamiento no afecta a la ortogonalidad de las funciones Ψ_i . Solo afecta a la constante N de normalización de las funciones s, u y v ((III-4), (III-5) y (III-6)).

2.- Elementos de matriz del operador F.

Como se recordará de la expresión (II-6), F es la energía cinética y potencial de los seis electrones respecto de los núcleos a los que se encuentren ligados en el estado excitónico en cuestión. F es la suma de seis operadores idénticos, operando cada uno sobre las coordenadas -- de un solo electrón.

Antes de hallar los elementos de matriz F_{ij} , conviene enunciar de forma general como son los elementos de matriz de un operador cualquiera F tal que

$$F = \sum_{k=1}^N f_k \quad (IV-4)$$

(operando f_k solo sobre el electrón k). Los elementos de matriz son entre las funciones A y B de los N electrones en forma de determinantes de Slater. Siguiendo, por ejemplo, el libro de Condon y Shortley (50) tenemos que:

$$(a) \quad \langle A|F|B \rangle = 0 \quad (IV-5)$$

si A y B difieren en más de un par de funciones de un electrón

$$(b) \quad \langle A|F|B \rangle = \pm \langle a_k|f|b_k \rangle \quad (IV-6)$$

si todas las funciones de A coinciden con todas las de B excepto $a_k \neq b_k$. El signo \pm depende de la paridad de la permutación que cambia el orden convencional de las funciones en B para que b_k se corresponda con a_k de A .

(c) Si $B=A$ entonces:

$$\langle A|F|A \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i|f|a_i \rangle \quad (IV-7)$$

Ahora bien, el operador F (II-6) que nos ocupa, es del tipo (IV-4) y aplicaremos por lo tanto las reglas enunciadas más arriba que también serán de utilidad para otros operadores que cumplen (IV-4).

Respecto al operador F (II-6), podemos hacer de entrada varias afirmaciones respecto a sus elementos de matriz $\langle \Psi_i|F|\Psi_j \rangle$ siendo Ψ_i las funciones expresadas en (III-3) (suprimimos el subíndice 'y' dando por entendido que operamos siempre con la componente 'y').

Dado que F es un operador totalmente simétrico bajo las operaciones del grupo y que no depende del spin de los electrones, sino solo de sus coordenadas espaciales, puede asegurarse que los elementos no diagonales son todos nulos. Además, los elementos diagonales en que el electrón excitado pasa al mismo estado, serán iguales. Por lo tanto, a la vista de las funciones Ψ_i (III-3) y de sus respectivas simetrías (III-2) se deduce que:

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_3 | F | \Psi_3 \rangle$$

$$\langle \Psi_2 | F | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_4 | F | \Psi_4 \rangle = \langle \Psi_5 | F | \Psi_5 \rangle$$

es decir,

$$F_{11} = F_{33} \quad \text{y} \quad F_{22} = F_{44} = F_{55} \quad (IV-8)$$

Calculemos F_{11} . Teniendo en cuenta la forma de Ψ_1 ,

$$\begin{aligned} F_{11} &= \frac{1}{2} (\langle \Lambda(s^+ P_y^-) | F | \Lambda(s^+ P_y^-) \rangle + \langle \Lambda(s^- P_y^+) | F | \Lambda(s^- P_y^+) \rangle) = \\ &= \langle \Lambda(s^+ P_y^-) | F | \Lambda(s^+ P_y^-) \rangle \end{aligned} \quad (IV-9)$$

que, considerando (IV-7) y que las funciones p_x, p_y, p_z arrojan el mismo valor del operador individual f , se obtiene:

$$F_{11} = \langle s | f | s \rangle + 5 \langle p | f | p \rangle \quad (IV-10)$$

Calculemos ahora F_{22} . Siguiendo un proceso análogo al anterior para la función Ψ_2 , obtenemos,

$$\begin{aligned} F_{22} &= \frac{2}{8} (\langle \Lambda(u^+ P_y^-) | F | \Lambda(u^+ P_y^-) \rangle + \sqrt{3} \langle \Lambda(u^+ P_y^-) | F | \Lambda(v^+ P_y^-) \rangle + \\ &+ 3 \langle \Lambda(v^+ P_y^-) | F | \Lambda(v^+ P_y^-) \rangle + \sqrt{3} \langle \Lambda(v^+ P_y^-) | F | \Lambda(u^+ P_y^-) \rangle) \end{aligned} \quad (IV-11)$$

El factor 2 es debido a que la expresión entre corchetes se repite dos veces, cada una con los spines cambiados, pero son equivalentes.

Si tenemos en cuenta que las funciones u y v (expresadas en (III-5) y (III-6)) son ortogonales y que dan el mismo valor para el operador de un electrón f , podemos poner:

$$F_{22} = \langle d | f | d \rangle + 5 \langle p | f | p \rangle \quad (IV-12)$$

donde \underline{d} expresa genéricamente a cualquiera de las dos funciones u y v , siendo el 'bra' y el 'ket' iguales.

Tanto la expresión (IV-10) como la (IV-12) eran de esperar y -- podrían haberse puesto directamente en base a simples razonamientos sobre la energía de los seis electrones en cuestión.

3.- Elementos de matriz de la interacción spin - órbita H_{SO} .

Recordemos de la expresión (II-8) que el operador de la interacción spin - órbita es la suma de seis operadores actuando cada uno de ellos sobre un electrón.

$$H_{SO} = \sum_{k=1}^6 h_{SO}^{(k)}$$

con

$$h_{SO} = \alpha_k(r_k) \vec{l}_k \vec{s}_k$$

siendo α_k en el sistema cegesimal:

$$\alpha_k = \frac{1}{2} \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r_k} \frac{dV}{dr_k} \quad (IV-13)$$

donde V es el potencial central efectivo en el que se mueve el electrón k . α_k , \vec{l}_k y \vec{s}_k actúan respectivamente sobre la parte radial, angular y de spin del electrón k .

Al ser H_{SO} un operador del mismo tipo que F en cuanto a la propiedad (IV-4), se cumplen también las propiedades (IV-5), (IV-6) y (IV-7) enunciadas anteriormente respecto a los elementos de matriz.

Este operador presenta elementos no diagonales, de hecho mezcla estados singlete ($S=0$) con estados triplete ($S=1$), y hay que calcular cuidadosamente cada uno de los elementos de matriz, teniendo en cuenta que $(H_{SO})_{ij} = (H_{SO})_{ji}^*$. Para ello, veamos previamente como es el elemento de matriz de h_{SO} entre dos estados de un solo electrón.

Sabemos que si los estados vienen caracterizados por los números cuánticos n, l, m_l, m_s , tenemos que:

$$\langle n' l' m_l' m_s' | h_{SO} | n l m_l m_s \rangle = \langle n' l' | \alpha_k | n l \rangle \hbar^2 \cdot \langle l' m_l' m_s' | \vec{l} \cdot \vec{s} | l m_l m_s \rangle \quad (IV-14)$$

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} \vec{l} \vec{\sigma} = \frac{1}{2} (l_x \sigma_x + l_y \sigma_y + l_z \sigma_z) \quad (\text{en unidades de } \hbar) \quad (IV-15)$$

siendo

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (IV-16)$$

las matrices de Pauli.

Podemos poner entonces:

$$\langle n' l' m'_l m'_s | h_{SO} | n l m_l m_s \rangle = \xi(n' l' n l) \langle n' l' m'_l m'_s | \vec{l} \cdot \vec{\sigma} | n l m_l m_s \rangle \quad (IV-17)$$

donde

$$\xi(n' l' n l) = \frac{1}{2} \hbar^2 \int R_{n'l'}^* R_{nl} \alpha(r) r^2 dr$$

Recordando la expresión de α_k en (IV-13) obtenemos:

$$\xi(n' l' n l) = \frac{1}{2} \hbar^2 \frac{1}{2 m^2 c^2} \int \frac{1}{r_k} \frac{dV}{dr_k} R_{n'l'}^* R_{nl} d\tau \quad (IV-18)$$

El valor que toma este parámetro, que denominaremos ξ_{SO} , se discute en el capítulo V.

Como los elementos de matriz de un electrón que aparecen en el desarrollo son de tal manera que los estados de un electrón vienen en función de sus componentes x, y, z , es conveniente conocer como actúa $\vec{l} \cdot \vec{\sigma}$ sobre dichos estados. Como $\vec{l} \cdot \vec{\sigma}$ opera repetidas veces sobre las funciones p_x, p_y y p_z , será de gran utilidad tener a la vista las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \vec{l} \cdot \vec{\sigma} p_x^+ &= p_z^- + i p_y^+ \\ \vec{l} \cdot \vec{\sigma} p_x^- &= -p_z^+ - i p_y^- \\ \vec{l} \cdot \vec{\sigma} p_y^+ &= i p_z^- - i p_x^+ \\ \vec{l} \cdot \vec{\sigma} p_y^- &= i p_z^+ + i p_x^- \\ \vec{l} \cdot \vec{\sigma} p_z^+ &= -i p_y^- - p_x^- \\ \vec{l} \cdot \vec{\sigma} p_z^- &= -i p_y^+ + p_x^+ \end{aligned} \quad (IV-19)$$

Estas expresiones se obtienen conociendo la actuación de l_x, l_y y l_z sobre los estados p_1, p_{-1} y p_0 , y teniendo en cuenta las relaciones que existen respectivamente con l_x, l_y, l_z y p_x, p_y, p_z . También hay que considerar la actuación de las matrices de Pauli sobre los estados de spin.

Es de interés para lo que sigue hacer notar que, puesto que las

componentes de \vec{l} cambian solamente el valor de m_l del estado sin alterar l , el elemento de matriz tipo (IV-14) será nulo si $l \neq l'$. Además son nulos todos aquellos elementos de matriz entre estados iguales (para ver ,por ejemplo, que $\langle p_x^+ | \vec{l} \cdot \vec{\sigma} | p_x^+ \rangle = 0$ basta con mirar las relaciones (IV-19)) y entre estados cuyos valores de m_l difieran en más de la unidad ($|\Delta m_l| > 1$).

Con todas estas consideraciones y recordando las propiedades (IV-5), (IV-6) y (IV-7) mencionadas en el apartado anterior, calculemos los elementos de matriz en cuestión a la vista de las funciones Ψ_i (III-3).

El elemento $(H_{so})_{11}$ toma la misma forma que F_{11} en (IV-9), es decir:

$$\langle \Psi_1 | H_{so} | \Psi_1 \rangle = \langle \Lambda(s^+ p_y^-) | H_{so} | \Lambda(s^+ p_y^-) \rangle$$

que, por la propiedad (IV-7), lo dicho anteriormente y debido a que $\langle s^+ | h_{so} | s^+ \rangle = 0$, resulta ser nulo.

El elemento $(H_{so})_{22}$ toma también la misma forma que F_{22} en (IV-11), y todos sus términos se hacen cero; pues, si recordamos las expresiones (III-5) y (III-6) de u y v en que aparecen respectivamente d_0 y $d_{x^2-y^2}$, vemos que los términos que conectan v con u y viceversa se hacen cero, debido a que $d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2})$ y que d_2 y d_{-2} difieren de d_0 en $|\Delta m_l| = 2$. Por lo tanto, $(H_{so})_{22} = 0$.

Veamos el término $(H_{so})_{33}$. Teniendo presente la expresión de Ψ_3 , obtenemos:

$$\langle \Psi_3 | H_{so} | \Psi_3 \rangle = \frac{1}{4} (\langle \Lambda(s^+ p_x^-) | H_{so} | \Lambda(s^+ p_x^-) \rangle - \langle \Lambda(s^- p_x^+) | H_{so} | \Lambda(s^- p_x^+) \rangle + \langle \Lambda(s^+ p_z^+) | H_{so} | \Lambda(s^+ p_z^+) \rangle - \langle \Lambda(s^- p_z^-) | H_{so} | \Lambda(s^- p_z^-) \rangle)$$

en donde hemos omitido los términos que de forma evidente son cero.

Teniendo ahora en cuenta la regla (IV-6) obtenemos:

$$(H_{so})_{33} = \frac{1}{4} (\langle p_z^- | h_{so} | p_x^+ \rangle - \langle p_z^+ | h_{so} | p_x^- \rangle + \langle p_x^+ | h_{so} | p_z^- \rangle - \langle p_x^- | h_{so} | p_z^+ \rangle)$$

y recordando las relaciones (IV-17) y (IV-19), obtenemos:

$$(H_{so})_{33} = \frac{1}{4} (\xi_{so} - (-\xi_{so}) + \xi_{so} - (-\xi_{so})) = \xi_{so}$$

es decir:

$$(H_{so})_{33} = \xi_{so} \quad (IV-20)$$

donde ξ_{so} es el parámetro $\xi(n \ln' 1')$ de la expresión (IV-17).

Analogamente,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_4 | H_{so} | \Psi_4 \rangle &= \frac{1}{16} (2 \langle \Lambda(u^- P_x^+) | H_{so} | \Lambda(u^- P_x^-) \rangle - 2 \langle \Lambda(u^+ P_x^-) | H_{so} | \Lambda(u^+ P_x^+) \rangle - \\ &\quad - 2 \langle \Lambda(u^+ P_x^+) | H_{so} | \Lambda(u^+ P_x^-) \rangle + 2 \langle \Lambda(u^- P_x^-) | H_{so} | \Lambda(u^- P_x^+) \rangle) = \\ &= \frac{1}{16} (2(-\xi_{so}) - 2(\xi_{so}) - 2(\xi_{so}) + 2(-\xi_{so})) = -\frac{\xi_{so}}{2} \\ (H_{so})_{44} &= -\frac{\xi_{so}}{2} \quad (IV-21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_5 | H_{so} | \Psi_5 \rangle &= \frac{1}{16} (2 \langle \Lambda(v^+ P_x^-) | H_{so} | \Lambda(v^+ P_x^+) \rangle - 2 \langle \Lambda(v^- P_x^+) | H_{so} | \Lambda(v^- P_x^-) \rangle + \\ &\quad + 2 \langle \Lambda(v^+ P_x^+) | H_{so} | \Lambda(v^+ P_x^-) \rangle - 2 \langle \Lambda(v^- P_x^-) | H_{so} | \Lambda(v^- P_x^+) \rangle) = \\ &= \frac{1}{16} (2\xi_{so} - 2(-\xi_{so}) + 2\xi_{so} - 2(-\xi_{so})) = \frac{\xi_{so}}{2} \\ (H_{so})_{55} &= \frac{\xi_{so}}{2} \quad (IV-22) \end{aligned}$$

Pasemos a continuación a los términos no diagonales. El elemento $(H_{so})_{12} = 0$, pues todos los términos de su desarrollo se hacen cero de forma evidente. Los otros términos son:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | H_{so} | \Psi_3 \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\langle \Lambda(s^+ P_y^-) | H_{so} | \Lambda(s^+ P_x^-) \rangle + \langle \Lambda(s^+ P_y^-) | H_{so} | \Lambda(s^+ P_z^+) \rangle - \\ &\quad - \langle \Lambda(s^- P_y^+) | H_{so} | \Lambda(s^- P_x^+) \rangle + \langle \Lambda(s^- P_y^+) | H_{so} | \Lambda(s^- P_z^-) \rangle) = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (-\langle p_x^+ | h_{so} | p_y^+ \rangle + \langle p_z^- | h_{so} | p_y^+ \rangle - (-\langle p_x^- | h_{so} | p_y^- \rangle) + \langle p_z^+ | h_{so} | p_y^- \rangle) = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (-(-i\xi_{so}) + i\xi_{so} + i\xi_{so} + i\xi_{so}) = \frac{2}{\sqrt{2}} \xi_{so} i \end{aligned}$$

luego,

$$(H_{so})_{13} = \sqrt{2} \xi_{so} i \quad (IV-23)$$

Los elementos $(H_{so})_{14}$, $(H_{so})_{15}$ y $(H_{so})_{23}$ se anulan por las mismas razones que se anulaba $(H_{so})_{12}$.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | H_{so} | \Psi_4 \rangle &= \frac{1}{8\sqrt{2}} (\langle \Lambda(u^+ P_y^-) | H_{so} | \Lambda(u^+ P_x^-) \rangle - 2 \langle \Lambda(u^+ P_y^-) | H_{so} | \Lambda(u^+ P_z^+) \rangle - \\ &\quad - \langle \Lambda(u^- P_y^+) | H_{so} | \Lambda(u^- P_x^+) \rangle - 3 \langle \Lambda(v^+ P_y^-) | H_{so} | \Lambda(v^+ P_x^-) \rangle - \\ &\quad - 2 \langle \Lambda(u^- P_y^+) | H_{so} | \Lambda(u^- P_z^-) \rangle + 3 \langle \Lambda(v^- P_y^+) | H_{so} | \Lambda(v^- P_x^+) \rangle) = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{8\sqrt{2}} (\sqrt{3} \xi_{so} i + \sqrt{3} \xi_{so} i + 2\sqrt{3} \xi_{so} i + \sqrt{3} \xi_{so} i + \sqrt{3} \xi_{so} i + 2\sqrt{3} \xi_{so} i) = \frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{so} i$$

$$(H_{so})_{25} = \frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{so} i \quad (IV-25)$$

Los elementos $(H_{so})_{34}$ y $(H_{so})_{35}$ se anulan de la misma manera que se anulan el $(H_{so})_{14}$ y otros mencionados mas arriba.

Por último,

$$\langle \Psi_4 | H_{so} | \Psi_5 \rangle = \frac{1}{16} (-2\sqrt{3} \langle \Lambda(v^+ P_x^-) | H_{so} | \Lambda(v^+ P_z^-) \rangle + 2\sqrt{3} \langle \Lambda(v^- P_x^+) | H_{so} | \Lambda(v^- P_z^+) \rangle -$$

$$- 2\sqrt{3} \langle \Lambda(u^+ P_z^+) | H_{so} | \Lambda(u^+ P_x^+) \rangle + 2\sqrt{3} \langle \Lambda(u^- P_z^-) | H_{so} | \Lambda(u^- P_x^-) \rangle) =$$

$$= \frac{1}{16} (-2\sqrt{3} \xi_{so} - 2\sqrt{3} \xi_{so} - 2\sqrt{3} \xi_{so} - 2\sqrt{3} \xi_{so}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \xi_{so}$$

$$(H_{so})_{45} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \xi_{so} \quad (IV-26)$$

Resumiendo los resultados de (IV-20) a (IV-26), nos queda en definitiva:

$$(H_{so})_{33} = \xi_{so} \quad (H_{so})_{13} = \sqrt{2} \xi_{so} i = (H_{so})_{31}^*$$

$$(H_{so})_{44} = -\frac{\xi_{so}}{2} \quad (H_{so})_{24} = -\frac{\sqrt{2}}{2} \xi_{so} i = (H_{so})_{42}^*$$

$$(H_{so})_{55} = \frac{\xi_{so}}{2} \quad (H_{so})_{25} = \frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{so} i = (H_{so})_{52}^*$$

$$(H_{so})_{45} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \xi_{so} = (H_{so})_{54}^*$$

(IV-27)

4.- Elementos de matriz de la interacción repulsiva G.

Como se recordará del capítulo II, G representa la interacción coulombiana entre los seis electrones:

$$G = \sum_{k>j,1}^6 g_{kj} \quad \text{con} \quad g_{kj} = \frac{e^2}{r_{kj}}$$

Este operador ya no es del tipo de F y H_{so} en cuanto a la propiedad (IV-4), sino que es la suma de operadores simétricos que actúan sobre las coordenadas de dos electrones. Para este tipo de operadores se pueden enunciar también unas cuantas reglas útiles para calcular los

elementos de matriz entre funciones A y B de N electrones en forma de determinantes de Slater. Siguiendo el libro de Condon y Shortley, por ejemplo, tenemos que:

- (a) Si A y B difieren en mas de dos pares de funciones, entonces:

$$\langle A|G|B \rangle = 0 \quad (IV-28)$$

- (b) Si A y B difieren en dos pares de funciones, a_k, a_l y b_n, b_m ; resulta que:

$$A G B = \pm (\langle a_k a_l | g | b_m b_n \rangle - \langle a_k a_l | g | b_n b_m \rangle) \quad (IV-29)$$

El signo \pm viene determinado por la paridad de la permutación necesaria para cambiar el orden convencional de las funciones en B con objeto de que b_n, b_m se correspondan en el nuevo orden con a_k y a_l .

- (c) Si A y B difieren solo en un par de funciones, $b_l \neq a_k$, tenemos que:

$$\langle A|G|B \rangle = \pm \sum_{t=1}^N (\langle a_k a_t | g | b_l a_t \rangle - \langle a_k a_t | g | a_t a_k \rangle) \quad (IV-30)$$

donde t recorre las N-1 funciones comunes a A y B. El signo \pm obedece a argumentos similares al caso anterior.

- (d) Si A = B, entonces,

$$\langle A|G|A \rangle = \sum_{k>t=1}^N (\langle a_k a_t | g | a_k a_t \rangle - \langle a_k a_t | g | a_t a_k \rangle) \quad (IV-31)$$

Teniendo ahora a la vista las funciones Ψ_i (III-3), veamos qué tipos de elementos de matriz de dos electrones aparecen al desarrollar los elementos $\langle \Psi_i | G | \Psi_j \rangle$.

En cuanto a los elementos diagonales G_{ii} , puede observarse que en sus desarrollos aparecen elementos tipo:

$$\langle p s | g | p s \rangle, \quad \langle p s | g | s p \rangle \quad (IV-32)$$

$$\langle p u | g | p u \rangle, \quad \langle p u | g | u p \rangle \quad (IV-33)$$

(v) (v) (v) (v)

$$\langle p u | g | p v \rangle, \quad \langle p u | g | v p \rangle \quad (IV-34)$$

$$\langle p p | g | p p \rangle \quad (IV-35)$$

donde la función (v) aparece también donde la función u que está

encima.

Los elementos no diagonales que mezclan estados singlete (Ψ_1, Ψ_2) con estados triplete (Ψ_3, Ψ_4 y Ψ_5) son cero evidentemente ya que G no depende del spin S, por lo que éste debe conservarse en los elementos de matriz G_{ij} . Los otros elementos no diagonales, presentan en sus desarrollos términos del tipo:

$$\langle p \text{ sigip } u \rangle, \quad \langle p \text{ siglu } p \rangle \quad (IV-35)$$

Si recordamos como son las funciones u y v (vease (III-5) / --- (III-6)) observamos que muchos de estos elementos de matriz presentan integrales en dos centros, pero, puede verse con un simple desarrollo que dichas integrales se cancelan entre sí en los elementos (IV-34) / --- (IV-36) quedando solo integrales con un único centro, el del ión halógeno.

Ahora bien, sabemos que si las funciones p, q, r, t, se refieren a un mismo centro, entonces:

$$\langle p \text{ qigr } r \text{ t} \rangle = \delta(m_{sp}, m_{sr}) \delta(m_{sq}, m_{st}) \delta(m_{1p} + m_{1q}, m_{1r} + m_{1t}) \cdot \sum_{k=0}^{\infty} c^k(p, r) c^k(t, q) R^k(p \text{ q} ; r \text{ t})$$

donde c^k son los coeficientes de Gaunt, y R^k las integrales radiales:

$$R^k(p \text{ q} ; r \text{ t}) = \int_0^{\infty} R_p^*(1) R_q^*(2) R_r(1) R_t(2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

que, calculadas para $R^k(p \Psi_s ; p \Psi_d)$ y $R^k(p \Psi_s ; \Psi_d p)$ se obtienen valores pequeños (apénd.B1) que en la expresión general de los términos van multiplicados por factores menores que 1.

Por lo tanto, los elementos (IV-34) y (IV-36) pueden considerarse nulos y en consecuencia los únicos elementos de matriz G_{ij} distintos de cero son los diagonales G_{ii} .

Además, la forma que toma G_{11} es equivalente a la que toma G_3 . En ambas aparece la función simétrica s.

Para G_{11} tenemos:

$$G_{11} = \langle A(p_y^- s^+) | G | A(p_y^- s^+) \rangle$$

que teniendo en cuenta la propiedad (IV-29) y simplificando queda:

$$G_{11} = 5 \langle p \text{ siglp } s \rangle - 2 \langle p \text{ sigls } p \rangle + \langle p_y^- s^+ | g | s^- p_y^+ \rangle + \text{términos tipo } \langle p \text{ pl:lp } p \rangle$$

es decir,

$$G_{11} = 5\langle p_s | g | p_s \rangle - \langle p_s | g | p_s \rangle + \text{términos tipo } \langle p_p | g | p_p \rangle = G_{33}. \quad (\text{IV-37})$$

donde p es una cualquiera de las funciones p_x^+ , p_y^+ o p_z^+ .

A la vista de las funciones Ψ_1 (III-3) y despreciando los términos cruzados de los desarrollos de los demás elementos, éstos quedan:

$$G_{22} = \frac{1}{8} (2\langle \Lambda(p_y^- u^+) | G | \Lambda(p_y^- u^+) \rangle + 6\langle \Lambda(p_y^- v^+) | G | \Lambda(p_y^- v^+) \rangle) \quad (\text{IV-38})$$

$$G_{44} = \frac{1}{16} (2\langle \Lambda(p_x^- u^+) | G | \Lambda(p_x^- u^+) \rangle + 6\langle \Lambda(p_x^- v^+) | G | \Lambda(p_x^- v^+) \rangle + 8\langle \Lambda(p_z^+ v^+) | G | \Lambda(p_z^+ v^+) \rangle) \quad (\text{IV-38'})$$

$$G_{55} = \frac{1}{16} (2\langle \Lambda(p_x^- v^+) | G | \Lambda(p_x^- v^+) \rangle + 6\langle \Lambda(p_x^- u^+) | G | \Lambda(p_x^- u^+) \rangle + 8\langle \Lambda(p_z^+ v^+) | G | \Lambda(p_z^+ v^+) \rangle) \quad (\text{IV-38''})$$

Como u y v son funciones diferentes, estos elementos no tienen por qué ser iguales. De momento, dejaremos así indicadas estas expresiones hasta un posterior cálculo en el capítulo V.

5.- Elementos de matriz del campo cristalino W .

La energía del campo cristalino se expresó al principio como:

$$W = \sum_{k=1}^6 w_k$$

siendo w_k la energía cristalina del electrón k :

$$w_k = -e \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_k|} \quad (\text{IV-39})$$

donde q_j es la carga, supuesta puntual, que existe en el ión situado a una distancia R_j del núcleo al que está ligado el electrón k . El valor absoluto de la carga del electrón lo representamos por e .

Este operador W es del tipo de F en cuanto a la propiedad (IV-4) ya que w_k actúa solamente sobre las coordenadas del electrón k . Además, al igual que F , no depende del spin y por lo tanto presenta el mismo de

desarrollo de los elementos de matriz que F (IV-9) y (IV-11).

Si consideramos que w_k actúa sobre las coordenadas (r_k, θ_k, ϕ_k) del electrón k en las proximidades del centro del ión al que pertenece, puede desarrollarse w_k en términos de armónicos esféricos (vease apartado C1 del apéndice C) :

$$w = -e(a_{00}Y_0^0 + a_{40}Y_4^0 r^4 + a_{44} \frac{1}{2}(Y_4^4 + Y_4^{-4}) r^4) \quad (IV-40)$$

donde la energía de Madelung es:

$$M = -e a_{00} Y_0^0$$

que sabemos puede expresarse (51) :

$$M = -e \frac{\alpha M \cdot q}{R_0} \quad (IV-41)$$

Los coeficientes a_{40} y a_{44} han sido calculados considerando solo la contribución al campo cristalino de los 26 iones mas próximos al ión que se excita (52) . (Vease apartado C2 del apéndice C) .

Pasemos ahora a desarrollar la expresión (IV-9) de F_{11} para el caso de W_{11} :

$$W_{11} = \langle s | w | s \rangle + 2 \langle p_x | w | p_x \rangle + 2 \langle p_z | w | p_z \rangle + \langle p_y | w | p_y \rangle = W_{33} \quad (IV-41)$$

Analogamente, desarrollando la expresión (IV-11) de F_{22} :

$$W_{22} = \frac{2}{8} (\langle u | w | u \rangle + 3 \langle v | w | v \rangle + \sqrt{3} \langle u | w | v \rangle + \sqrt{3} \langle v | w | u \rangle + 4 (2 \langle p_x | w | p_x \rangle + 2 \langle p_z | w | p_z \rangle + \langle p_y | w | p_y \rangle)) \quad (IV-42)$$

Para calcular estas expresiones conviene tener a la vista las funciones s , u y v construidas en el capítulo III. :

$$s = N (\Psi_s + b \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{k=1}^6 \varphi_k)$$

$$u = N' (\Psi_{d_{z^2}} + b' \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_z + \varphi_{z'} - \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{x'} + \varphi_y + \varphi_{y'})))$$

$$v = N' (\Psi_{d_{x^2-y^2}} + b' \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{x'} - (\varphi_y + \varphi_{y'})))$$

donde las funciones Ψ están centradas en el ión halógeno y las φ_i en

los álcalis mas próximos.

Dado que w viene expresado por armónicos esféricos, habrá que tener en cuenta las reglas de composición de armónicos esféricos para calcular los elementos de matriz de un electrón. Dichas reglas, junto con las que limitan en consecuencia el número de elementos de matriz, vienen expresadas en los apéndices (apartados D y C3 respectivamente). Haciendo uso de ellas, se encuentra, para orbitales atómicos tipo s :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_s | w | \Psi_s \rangle &= -e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} \\ \langle \varphi_i | w | \varphi_i \rangle &= e \frac{(\alpha_M - 1) q}{R_0} \end{aligned}$$

ya que φ_i es un orbital tipo s centrado en el ión positivo del álcali. El -1 expresa que, en este último caso, el electrón en el álcali tiene un vecino que es neutro (el halógeno del que proviene) y por eso se descuenta de la constante de Madelung.

Por lo tanto queda:

$$\langle s | w | s \rangle = -N^2 e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} + N^2 b^2 e \frac{(\alpha_M - 1) \cdot q}{R_0} + N^2 b \frac{6}{\sqrt{6}} \gamma_{ss} \left(-\frac{e \cdot q}{R_0} \right) \quad (IV-43)$$

donde, se recordará que $\gamma_{ss} = \langle \Psi_s, \varphi_i \rangle$.

Para calcular los restantes términos de los desarrollos (IV-41) y (IV-42) habrá que tener presente las relaciones de (p_x, p_y, p_z) con (p_1, p_{-1}, p_0) así como la que existe entre $d_{x^2-y^2}$ y (d_2, d_{-2}) y tener en cuenta que $d_{z^2} = d_0$. Con todas estas y anteriores consideraciones se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle p_y | w | p_y \rangle &= \langle p_x | w | p_x \rangle = \langle p_z | w | p_z \rangle = -e a_{00} Y_0^0 = -e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} \quad (IV-44) \\ \langle \Psi_{d_z^2} | w | \Psi_{d_z^2} \rangle &= -e a_{40} \frac{3}{7\sqrt{11}} I - e a_{00} Y_0^0 \\ \langle \Psi_{d_{x^2-y^2}} | w | \Psi_{d_{x^2-y^2}} \rangle &= -e \frac{a_{44}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{5}{14\sqrt{11}}} I - e \frac{a_{40}}{14\sqrt{11}} I - e a_{00} Y_0^0 \end{aligned}$$

Donde
$$I = \int_0^\infty R_d^* R_d r^4 r^2 dr \quad (IV-45)$$

es la integral de las partes radiales de los orbitales d centrados en el ión halógeno.

Siguiendo calculando los elementos de matriz de un electrón encon-
tramos:

$$\langle \Psi_{d_0} | w | \Psi_{d_0} \rangle = \langle \Psi_s | w | \Psi_{d_0} \rangle = \langle \Psi_s | w | \Psi_{d_0} \rangle = 0$$

y,

$$\langle \Psi_d | w | \Psi_i \rangle = 0$$

al considerarse que $\chi_{ds} = \langle \Psi_d, \Psi_i \rangle \approx 0$.

Por lo tanto, nos queda:

$$\langle u | w | u \rangle = N^2 \left(-e a_{40} \frac{3}{7\sqrt{\pi}} I - e a_{00} Y_0^0 \right) + N^2 b^2 e \frac{(\alpha_M^{-1}) \cdot q}{R_0} \quad (IV-46)$$

$$\langle v | w | v \rangle = N^2 \left(-e \frac{a_{44} \sqrt{5}}{\sqrt{2} \sqrt{14\pi}} I - e \frac{a_{40}}{14\sqrt{\pi}} I - e a_{00} Y_0^0 \right) + N^2 b^2 e \frac{(\alpha_M^{-1}) \cdot q}{R_0}$$

Sustituyendo (IV-43), (IV-44) y (IV-46) en (IV-41) y ---
(IV-42) y simplificando obtenemos finalmente:

$$W_{11} = -N^2 e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} + N^2 b^2 e \frac{(\alpha_M^{-1}) \cdot q}{R_0} + N^2 b \frac{6}{\sqrt{6}} \chi_{ss} \left(-\frac{e \cdot q}{R_0} \right) - 5e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} \quad (IV-47)$$

$$W_{11} = W_{33}$$

$$W_{22} = -N^2 e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} + N^2 b^2 e \frac{(\alpha_M^{-1}) \cdot q}{R_0} - N^2 e \left(\frac{9 \cdot a_{40}}{56 \sqrt{\pi}} + \frac{3 \cdot a_{44}}{8 \sqrt{7\pi}} \right) I - 5e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0}$$

que sustituyendo los valores a_{40} y a_{44} calculados en el apéndice C2, y
simplificando, encontramos:

$$W_{22} = -N^2 e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} + N^2 b^2 e \frac{(\alpha_M^{-1}) \cdot q}{R_0} - N^2 e \left(\frac{1}{2(R_0 \sqrt{2})^5} + \frac{1}{R_0^5} + \frac{8}{9(R_0 \sqrt{3})^5} \right) q \cdot I - 5e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} \quad (IV-48)$$

$$W_{22} = W_{44} = W_{55}$$

Como se verá en el capítulo VI, (apartado 3), el término que depen-
de de I es suficientemente pequeño, de forma que en la aproximación en

la aproximación en la que se trabaja, la contribución de dicho término es irrelevante.

6.- Matriz de la ecuación secular.

Volviendo a la ecuación secular que quedó planteada en (IV-3), ésta es:

$$|(H_{ij} - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \delta_{ij} - E \delta_{ij})| = 0$$

Vamos ahora a expresar la matriz de esta ecuación de forma más concreta, lo cual es posible gracias a todos los desarrollos efectuados en los anteriores apartados.

Comencemos por ver como quedan en definitiva los elementos H_{ij} . Examinando los resultados de los apartados precedentes, tenemos que:

$$\begin{aligned} H_{11} &= F_{11} + G_{11} + W_{11} & H_{13} &= (H_{so})_{13} \\ H_{22} &= F_{22} + G_{22} + W_{22} & H_{24} &= (H_{so})_{24} \\ H_{33} &= H_{11} + (H_{so})_{33} & H_{25} &= (H_{so})_{25} \\ H_{44} &= H_{22} + (H_{so})_{44} & H_{45} &= (H_{so})_{45} \\ H_{55} &= H_{22} + (H_{so})_{55} \end{aligned} \quad (IV-49)$$

siendo los únicos elementos no diagonales los de la interacción spin - órbita H_{so} .

Al calcular la energía de los seis electrones en el estado fundamental, hay que observar que la energía de interacción spin - órbita es cero, pues los seis electrones completan una capa p del ión halógeno -- ($4p^6$ en el Br^-), es decir:

$$\langle A(p_x^+ p_x^- p_y^+ p_y^- p_z^+ p_z^-) | H_{so} | A(p_x^+ p_x^- p_y^+ p_y^- p_z^+ p_z^-) \rangle = 0$$

por las mismas razones que se anulaba $(H_{so})_{11}$, etc. (vease apartado IV.3 La energía del campo cristalino de estos seis electrones será, (teniendo en cuenta (IV-44)) :

$$\langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle = -6e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0}$$

Es conveniente considerar también en el estado fundamental la energía de repulsión entre las capas completas del ión halógeno y de los iones alcalinos vecinos. Estas capas completas se comportan, como consecuencia en gran parte del principio de exclusión de Pauli, como si fuesen bastante duras, impidiendo el solapamiento de cada ión con las distribuciones electrónicas de los iones vecinos.

Siguiendo el libro de Kittel (51), por ejemplo, dicha energía de repulsión es en buena aproximación: $+\alpha_M \cdot e^2 \cdot \zeta / R_0^2$, siendo ζ una constante estimada. Esta energía deberá ser también vencida por el electrón que se excita. Por lo tanto, podemos poner:

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | F + G | \Phi_0 \rangle - 6e \frac{\alpha_M \cdot q}{R_0} + \frac{\alpha_M \cdot e^2 \cdot \zeta}{R_0^2} \quad (IV-50)$$

que hay que restarlo de los elementos diagonales.

Llamemos

$$a_{ij} = H_{ij} - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \delta_{ij}$$

Teniendo entonces en cuenta los resultados (IV-10), (IV-37), (IV-47) y (IV-50), obtenemos:

$$a_{11} = \langle s | f | s \rangle + 5 \langle p | f | p \rangle + 5 \langle p | g | p \rangle - \langle p | g | s \rangle + \text{términos tipo } \langle p | g | p \rangle - N^2 \frac{\alpha_M \cdot e^2}{R_0} + N^2 b^2 \frac{(\alpha_M - 1) e^2}{R_0} - N^2 b \frac{6}{\sqrt{6}} \chi_{ss} \frac{e^2}{R_0} + \frac{\alpha_M \cdot e^2}{R_0} - \frac{\alpha_M \cdot e^2 \cdot \zeta}{R_0^2} \quad (IV-51)$$

Ahora bien,

$$\langle \Phi_0 | F + G | \Phi_0 \rangle - (5 \langle p | f | p \rangle + \text{los términos tipo } \langle p | g | p \rangle) = P_A$$

es precisamente la diferencia de las energías totales de los seis electrones externos de un ión halógeno aislado y de los cinco electrones externos del átomo de halógeno correspondiente también aislado. Esta diferencia está relacionada entonces con la afinidad electrónica del ha-

lógono, (P_A es el valor de la misma con signo cambiado).

De esta manera, la expresión (IV-51) puede ponerse como:

$$a_{11} = \langle s | f | s \rangle + 5 \langle p | \sigma | p \rangle - \langle p | \sigma | p \rangle - P_A + Q_1 \quad (IV-52)$$

siendo,

$$Q_1 = -N^2 \frac{\alpha_M \cdot e^2}{R_0} + N^2 b^2 \frac{(\alpha_M - 1) \cdot e^2}{R_0} - N^2 b \frac{6}{\sqrt{6}} \chi_{55} \frac{e^2}{R_0} + \frac{\alpha_M \cdot e^2}{R_0} \frac{\alpha_M \cdot e^2 \rho}{R_0^2} \quad (IV-53)$$

En cuanto a a_{22} , a_{44} y a_{55} , considerando los resultados (IV-12), (IV-38), (IV-48) y (IV-50), podemos poner:

$$\begin{pmatrix} a_{22} \\ a_{44} \\ a_{55} \end{pmatrix} = \langle d | f | d \rangle + 5 \langle p | f | p \rangle + G_{22} \langle \Phi_0 | F + G | \Phi_0 \rangle + Q_2 \quad (IV-54)$$

$$\begin{pmatrix} G_{44} \\ G_{55} \end{pmatrix}$$

siendo,

$$Q_2 = -N^2 \frac{\alpha_M \cdot e^2}{R_0} + N^2 b^2 \frac{(\alpha_M - 1) \cdot e^2}{R_0} - N^2 \left(\frac{1}{8\sqrt{2} R_0^5} + \frac{1}{R_0^5} - \frac{8}{81\sqrt{3} R_0^5} \right) e^2 \cdot 1 + \frac{\alpha_M \cdot e^2}{R_0} - \frac{\alpha_M \cdot e^2 \rho}{R_0^2} \quad (IV-55)$$

Los restantes elementos a_{ij} son los elementos no diagonales H_{ij} , que como vimos, solo son los de la interacción spin - órbita (IV-49).

La matriz a_{ij} es entonces:

$$\begin{matrix} & \Psi_1 & \Psi_3 & \Psi_2 & \Psi_4 & \Psi_5 \\ \Psi_1 & \left(\begin{array}{ccccc} a_{11} - E & a_{13} & \vdots & & \\ a_{13}^* & (a_{11} + \xi_{50}) - E & \vdots & & \\ \dots & \dots & a_{22} - E & a_{24} & a_{25} \\ 0 & \vdots & a_{24}^* & (a_{44} - \frac{\xi_{50}}{2}) - E & a_{45} \\ \vdots & \vdots & a_{25}^* & a_{45}^* & (a_{55} + \frac{\xi_{50}}{2}) - E \end{array} \right) & & & & \\ \Psi_3 & & & & & & & & \\ \Psi_2 & & & & & & & & \\ \Psi_4 & & & & & & & & \\ \Psi_5 & & & & & & & & \end{matrix} \quad (IV-56)$$

Vease como la matriz resulta separable en dos cajas; una relacionando

las funciones Ψ_1 y Ψ_3 , y la otra relacionando las Ψ_2, Ψ_4 y Ψ_5 . Por lo tanto, pueden plantearse dos ecuaciones seculares por separado; la ecuación que resulta de la matriz 2×2 , correspondiente a estados tipo s del electrón excitado; y la que se obtiene de la matriz 3×3 , referente a los estados excitados tipo d de dicho electrón.

5411

CAPITULO V

CAPITULO V

CALCULOS Y ESTIMACIONES

1.- Funciones atómicas de un electrón y radios efectivos.

Los cálculos que se realizan con las funciones atómicas de un electrón se limitan a hallar los solapamientos entre ellas, para lo cual emplearemos orbitales atómicos tipo Slater. Ya se verá mas adelante como pueden conocerse algunos elementos de matriz entre estas funciones a partir del potencial de ionización de los átomos en cuestión o por otros métodos indirectos que resultan mas aproximados que la utilización de las funciones atómicas, sobre todo de Ψ_s y Ψ_d (estados excitados del electrón externo del ión halógeno) de las cuales no se conoce ninguna tabulación que permita realizar cálculos mas exactos.

Los orbitales atómicos tipo Slater tienen la siguiente forma, en unidades atómicas:

$$N_{n\xi} \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \quad (V-1)$$

donde

$$N_{n\xi} = \left(\frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right)^{1/2} \quad (V-2)$$

es la constante de normalización, n el número cuántico principal, Y_{lm} el armónico esférico correspondiente a los números cuánticos l y m , y ξ un parámetro que depende del potencial central efectivo que "ve" el electrón en dicho orbital.

Los valores de los parámetros ξ correspondientes a los distin-

tos orbitales de los átomos, han sido calculados por Clementi y Raimondi, de forma que el valor de n siga siendo el número cuántico principal y por lo tanto entero.

Para la función Ψ_{4p} del orbital externo 4p del ión Br^- , podemos encontrar un parámetro ξ_{4p} igual al del orbital 4p del átomo de Bromo de las tablas de Clemente y Raimondi (53),

$$\xi_{4p} = 2.257 \quad (\text{V-3})$$

Este valor es casi igual al obtenido según unas reglas de carácter general deducidas por los mismos autores (53) y aplicables precisamente hasta orbitales 4p. Sin embargo, el valor arriba expresado concuerda mejor con el valor del radio efectivo del ión Br^- , que debe prácticamente coincidir con el radio efectivo del orbital más externo. Este radio efectivo del orbital se define como la distancia r_{ef} para la cual la función orbital es máxima. Por lo tanto, también la distribución de carga, proporcional a $|\Psi|^2$, es máxima en r_{ef} . Haciendo cero la derivada de la función (V-1), encontramos:

$$r_{\text{ef}} = \frac{n}{\xi} \quad (\text{u.a.}) \quad (\text{V-4})$$

que, en el caso de Ψ_{4p} es:

$$r_{\text{ef}} = \frac{4}{\xi_{4p}} = 1.77 \text{ u.a.} \quad (\text{V-5})$$

concordando bastante bien con el radio efectivo del ión Br^- en el cristal de BrK .

Para la función Ψ , que es el orbital externo del átomo de K , es decir el 4s, las tablas de Clementi y Raimondi (53) proporcionan el valor:

$$\xi_{4s} = 0.8738$$

La función Ψ_d del electrón excitado en el ión Br^- a un orbital d, deberá ser el orbital 4d. Ahora bien, el radio efectivo del orbital 4d debe ser parecido al del 4p. Para cerciorarse, basta mirar los resultados de Clementi y colaboradores (54) sobre los

radios efectivos de los diferentes orbitales atómicos. Por lo tanto puede ponerse:

$$\xi_{4d} \approx \xi_{4p}$$

La función Ψ_s es el estado excitado 5s del electrón en el ión halógeno Br^- . Como para los estados excitados de iones negativos no existe ninguna tabulación de los parámetros ξ , y las reglas de Slater para su determinación no son válidas para átomos pesados como éste, resulta prácticamente imposible calcular dicho parámetro por métodos directos. Sin embargo, se puede hacer una estimación a partir de ciertas consideraciones sobre el radio efectivo de dicho estado excitado, lo cual permite conocer ξ_{5s} a partir de la expresión (V-4).

A continuación, se explican las citadas consideraciones, que se basan esencialmente en la idea comúnmente aceptada de que el primer estado excitónico (el de tipo s) de los haluros alcalinos, tiene un carácter fuertemente localizado debido a que las constantes dieléctricas de dichos compuestos son relativamente pequeñas.

Esto puede esquematizarse en el tratamiento de Wannier(40), (25) de los excitones, que como se dijo en el primer capítulo, no es apropiado para los haluros alcalinos debido a que en estos compuestos los excitones no son de gran radio como supone el esquema de Wannier. Según el modelo del citado autor, el electrón excitado se considera ligado a un hueco y se describe por medio de una función hidrogenoide, de tal manera que, la partícula de masa reducida μ / m_e (m_e = masa del electrón) moviéndose en un potencial central $-e^2/\epsilon r$ ($\epsilon \equiv$ constante dieléctrica), tiene una energía de $(-\mu/\epsilon^2 n^2) \cdot 13.6$ e.V. y un radio efectivo $r_{ef}(n) = n^2 \epsilon / \mu$ u.a. siendo $n = 1, 2, \dots$ el número cuántico principal.

Para el primer estado excitónico ($n = 1$), que es el de tipo s, el radio efectivo es entonces,

$$r_{ef} \approx \frac{\epsilon}{\mu} \text{ u.a.} \quad (\text{ V-6 })$$

Ahora bien, ξ y μ varían al aumentar r de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \xi &= 1 \rightarrow \xi_{\infty} \rightarrow \xi_0 \\ \mu &= \mu^* \rightarrow \mu^{\dagger} \rightarrow \mu^{\ddagger} \end{aligned}$$

donde las tres indicaciones se refieren a radio pequeño, intermedio y grande respectivamente. Tengase en cuenta que ,

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

y analogamente para μ^{\dagger} y μ^{\ddagger} ; siendo m_e^* , m_e^{\dagger} , m_e^{\ddagger} y m_h^* , m_h^{\dagger} , m_h^{\ddagger} las masa efectivas del electrón y del hueco para la correspondiente distancia. Como $m_h^* \gg m_e^*$, pues el hueco se encuentra fuertemente ligado al átomo de halógeno, resulta que $\mu^* \simeq m_e^*$. Analogamente ocurre para μ^{\dagger} y μ^{\ddagger} .

Probemos primero a tomar los valores ξ_0 y μ^{\ddagger} correspondientes a gran radio, para el primer excitón ($n = 1$) del BrK. Según datos recopilados por Knox y Teegarden (12), éstos son: $\xi_0 = 4.9$ y $m_e^{\ddagger} \simeq 1$; lo cual, según (V-6), dan un radio $r_{ef}(1) = 5$ u.a., menor que la distancia R_0 entre los iones mas próximos de signo contrario ($R_0 = 6.232$ u.a. en el cristal de BrK).

Por lo tanto éste no es un caso de excitón de gran radio y conviene probar en la expresión (V-6) los valores ξ_{∞} y μ^{\dagger} para el caso de radio intermedio,

$$\xi_{\infty} = 2.34 \quad \text{y} \quad \mu^{\dagger} \simeq m_e^{\dagger} \simeq m_e^* = 0.4$$

que proporcionan un radio efectivo de 5.85 u.a., inferior también al valor de R_0 de la celda unidad.

De todo esto puede inferirse que, en efecto, la excitación tiene un carácter muy localizado, es decir, la función electrónica no puede alcanzar gran extensión en el cristal, quedando practicamente la totalidad de la carga excitada en el interior de la celda unidad que sufre la excitación.

Volviendo al asunto del parámetro ξ_{5s} que fija la extensión radial de la función Ψ_s , éste puede deducirse de la condición de que el radio efectivo de dicho orbital, no sobrepase el valor R_0 mencionado mas arriba. Por lo tanto, de la expresión (V-4) con

con $n = 5$ y $r_{ef} \approx 6$ u.a. , se obtiene un valor:

$$\xi_{5s} \approx 0.83$$

Esto concuerda con las consideraciones de Wood (55), (56) en sus trabajos sobre excitones en haluros alcalinos, donde afirma que el radio efectivo de la excitación no es mayor que la distancia R_0 , al menos en los cloruros y bromuros.

Resumiendo las conclusiones de este apartado, tenemos que;

Las funciones atómicas Ψ_{4p} , Ψ_{5s} , Ψ_{4d} y Ψ_{4s} se describen por medio de orbitales atómicos del tipo Slater indicado en (V-1), tomando los respectivos parámetros ξ ; los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \xi_{4p}(\text{Br}^-) &= 2.257 \approx \xi_{4d}(\text{Br}^-) \\ \xi_{5s}(\text{Br}^-) &\approx 0.83 \\ \xi_{4s}(\text{K}) &= 0.8738 \end{aligned} \quad (\text{ V-7 })$$

y siendo los radios efectivos:

$$\begin{aligned} r_{ef}(4p, \text{Br}^-) &= 1.77 \text{ u.a.} \approx r_{ef}(4d, \text{Br}^-) \\ r_{ef}(5s, \text{Br}^-) &\approx 6 \text{ u.a.} \\ r_{ef}(4s, \text{K}) &= 4.57 \text{ u.a.} \end{aligned} \quad (\text{ V-8 })$$

cuyos valores tiene interés compararlos con la distancia entre los iones mas próximos de signo contrario, $R_0 = 6.232$ u.a. en el BrK .

2.- Solapamientos.

Una vez conocidas las funciones atómicas de un electrón, se pueden calcular los solapamientos entre las funciones Ψ centradas en el Br^- y las centradas en el K^+ ,

$$\gamma_{ss} = \langle \Psi_{5s}, \Psi_{4s} \rangle$$

$$\gamma_{ps} = \langle \Psi_{4p}, \Psi_{4s} \rangle \approx \langle \Psi_{4d}, \Psi_{4s} \rangle = \gamma_{ds}$$

así como el de las funciones Ψ_{4s} centradas en álcalis adyacentes:

$$\gamma_{ij} = \langle \Psi_{4s}(i), \Psi_{4s}(j) \rangle$$

Si las funciones fueran de tipo Gaussiano $G(r) \propto \exp(-\alpha r^2)$, las integrales en dos centros, como las de estos solapamientos, se pueden resolver facilmente de forma analítica, transformándolas en integrales de un solo centro, según la propiedad siguiente de las funciones Gaussianas (57):

El producto de dos funciones Gaussianas que tienen diferentes centros A y B, es otra Gaussiana con centro C en la línea del segmento AB :

$$G_i(r_A) G_j(r_B) = K G_k(r_C) \quad (V-9)$$

donde K es una constante.

$$K = \exp\left(-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} \cdot AB^2\right) \quad \text{y} \quad \alpha_k = \alpha_i + \alpha_j$$

Las coordenadas del centro C son:

$$C_x = \frac{\alpha_i A_x + \alpha_j B_x}{\alpha_i + \alpha_j}; \quad C_y = \frac{\alpha_i A_y + \alpha_j B_y}{\alpha_i + \alpha_j}; \quad C_z = \frac{\alpha_i A_z + \alpha_j B_z}{\alpha_i + \alpha_j}$$

Por lo tanto el método seguido para calcular los solapamientos consiste en expresar las funciones atómicas en cuestión (orbitales atómicos tipo Slater) en forma de desarrollos Gaussianos con objeto de poder aplicar la propiedad (V-9).

El desarrollo Gaussiano de un orbital tipo Slater normalizado y en unidades atómicas es (58) :

$$g_{n_l} r^{n_l-1} Y_{lm}(\theta, \phi) \times \sum_{k=1}^N d_k \alpha_k^{(2n_l+1)/4} \int \exp(-\alpha_k \xi^2 r^2) \quad (V-10)$$

con

$$g_{n_l} = \left(\frac{(2/\eta)^{1/2} 2^{2n_l+1}}{(2n-1)!!} \right)^{1/2}$$

donde $n_l = l + 1$. Los coeficientes α_k y d_k son los tabulados por Stewart(58) para un desarrollo de N términos del orbital atómico en cuestión.

La tabla V-1 reproduce(58) el valor de los coeficientes para desarrollos de seis términos de los orbitales tipo Slater que nos interesan; 4p, 4s y 5s.

TABLA V-1

Coeficientes, calculados por Stewart(58), de los desarrollos Gaussianos de los orbitales tipo Slater indicados.

4p	
2.389722618	-1.665913575(-3)
7.960947826(-1)	-1.657464971(-2)
3.415541380(-1)	-5.958513378(-2)
8.847434525(-2)	4.053115554(-1)
4.958248334(-2)	5.433958189(-1)
2.816929784(-2)	1.204970491(-1)
	1.3897(-8)
4s	
3.232838646	1.374817488(-3)
3.605788802(-1)	-8.666390043(-2)
1.717905487(-1)	-3.130627309(-1)
5.277666487(-2)	7.812787397(-1)
3.163400284(-2)	4.389247988(-1)
1.874093091(-2)	2.487178756(-2)
	5.9700(-9)
5s	
1.410128298	2.695439582(-3)
5.077878915(-1)	1.850157487(-2)
1.847926858(-1)	-9.588628125(-2)
1.061070594(-1)	-5.200673560(-1)
3.669584901(-2)	1.087619490
2.213558430(-2)	3.103964343(-1)
	7.9988(-9)

El número encerrado entre paréntesis es la correspondiente potencia de 10.

tencia de 10, y el d número de la columna de los coeficientes \underline{d} es el error cuadrático medio que, como puede observarse, es muy pequeño.

Los solapamientos pueden entonces expresarse como sigue. Teniendo en cuenta la expresión (V-10), tenemos que,

$$\gamma_{SS} = \langle \psi_{5s}^B, \psi_{4s}^A \rangle = g_1^2 \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{k, k'} d_k d_{k'} (\alpha_k \xi_{5s}^2)^{3/4} (\alpha_{k'} \xi_{4s}^2)^{3/4} \int_V e^{-\alpha_k r_B^2 - \alpha_{k'} r_A^2} dv$$

donde A y B indican los centros de las funciones respectivas.

Por la propiedad (V-9) podemos poner:

$$\gamma_{SS} = g_1^2 \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{k'} d_k d_{k'} (\alpha_k \xi_{5s}^2)^{3/4} (\alpha_{k'} \xi_{4s}^2)^{3/4} K_{kk'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_{kk'} r_C^2} dv \quad (V-11)$$

donde

$$\alpha_{kk'} = \alpha_k \xi_{5s}^2 + \alpha_{k'} \xi_{4s}^2 \quad (V-12)$$

y

$$K_{kk'} = \exp\left(-\frac{\alpha_k \xi_{5s}^2 \alpha_{k'} \xi_{4s}^2}{\alpha_k \xi_{5s}^2 + \alpha_{k'} \xi_{4s}^2} \overline{BA}^2\right) \quad (V-13)$$

siendo $\overline{BA} = R_0$ (la distancia entre el Br⁻ y el K⁺).

Teniendo en cuenta que $r_C^2 = x_C^2 + y_C^2 + z_C^2$ y :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-lx^2} dx = \left(\frac{\pi}{l}\right)^{1/2}$$

obtenemos:

$$\gamma_{SS} = 2\sqrt{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{k, k'} d_k d_{k'} (\alpha_k \xi_{5s}^2 \xi_{4s}^2)^{3/4} K_{kk'} (\alpha_{kk'})^{-3/2} \quad (V-14)$$

que con los valores de los parámetros expresados en (V-7) y los coeficientes d y α de la tabla V-1, para las respectivas funciones ψ_{5s} y ψ_{4s} , se obtiene un valor:

$$\gamma_{SS} = 0.61$$

Analogamente se calcula el solapamiento γ_{ps} :

$$\gamma_{ps} = \langle \psi_{4p}^B, \psi_{4s}^A \rangle = g_2 g_1 \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sum_k \sum_{k'} d_k (\alpha_k \xi_{4p}^2)^{5/4} d_{k'} (\alpha_{k'} \xi_{4s}^2)^{3/4}$$

(cont.)

$$\int_V z \exp(-\alpha_k \xi_{4p}^2 r^2) \exp(-\alpha_{k'} \xi_{4s}^2 (r-R_0)^2) dv \quad (V-15)$$

donde, a diferencia del caso anterior, aparece la variable z en el integrando, que proviene del armónico esférico Y_{10} del orbital $4p$ si se considera que dicho orbital es el $4p_z$. Para resolver la integral que aparece en (V-15) es mejor aplicar la expresión general de Brown y Poshusta(59) (apéndice E) para el solapamiento de orbitales atómicos Gaussianos tipo $x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2)$, y que particularizada a este caso, llamando J a la mencionada integral, se obtiene:

$$J = \pi^{3/2} (a_1 + a_2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} (-R_0)^2\right) \cdot \frac{a_2}{a_1 + a_2} (R_0) \quad (V-16)$$

con

$$a_1 \equiv \alpha_k \xi_{4p}^2 \quad \text{y} \quad a_2 \equiv \alpha_{k'} \xi_{4s}^2$$

Llevando J (que depende de k y k') a (V-15) y dando a los parámetros ξ , y a los coeficientes d y α , los valores expresados respectivamente en (V-7) y en la tabla V-1, se obtiene el valor:

$$\gamma_{ps} = 0.11$$

que es bastante mas pequeño que el γ_{ss} , como era de esperar, ya que Ψ_{4p} no está tan extendida como Ψ_{5s} . Este solapamiento γ_{ps} deberá ser practicamente igual al γ_{ds} , dado que las funciones Ψ_{4p} y Ψ_{4d} tienen igual extensión radial.

Por último, calculemos el solapamiento $\gamma_{ij} = \langle \Psi_i, \Psi_j \rangle$ de dos funciones Ψ_{4s} centradas en álcalis adyacentes, separados por lo tanto por la distancia $R_0\sqrt{2}$ (vease figura III-1).

La expresión formal de este solapamiento entre orbitales s es idéntica a la de γ_{ss} (V-14); solo que, en este caso los coeficientes α_k y d_k son iguales para las dos funciones, que son orbitales $4s$, y la distancia entre los centros es $R_0\sqrt{2}$. El valor que entonces se obtiene es:

$$\gamma_{ij} = 0.34$$

Mas adelante se verá como este solapamiento, a pesar de que no es muy pequeño, influye muy poco en el cálculo de los valores energé

tiños, y quedará justificado el considerarlo practicamente nulo, al igual que γ_{ps} y γ_{pd} .

Para terminar, recopilamos a continuación los datos de este apartado:

$$\gamma_{ss} = 0.61, \quad \gamma_{ps} = 0.11 \approx \gamma_{pd}, \quad \gamma_{ij} = 0.34 \quad (V-17)$$

3. Detalle de los elementos diagonales a_{ij} de la matriz secular.

A continuación vamos a especificar con mas detalle los términos a_{11} y a_{22} , a partir de los cuales se obtienen de forma inmediata las energías de los estados de absorción.

Vimos en (IV-52) que:

$$a_{11} = \langle s | f | s \rangle + 5 \langle p | s | g | p \rangle - \langle p | s | g | p \rangle - P_A + Q_1 \quad (V-18)$$

Veamos ahora como son los tres primeros términos. Para ello recordemos que:

$$s = N \left(\psi_s + \frac{b}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \varphi_i \right)$$

f y g son los operadores definidos en los apartados IV.2 y en IV.4 respectivamente.

Entonces.

$$\langle s | f | s \rangle = N^2 \langle \psi_s | f | \psi_s \rangle + N^2 b^2 \langle \varphi_i | f | \varphi_i \rangle + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \langle \psi_s | f | \varphi_i \rangle + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \langle \varphi_i | f | \psi_s \rangle. \quad (V-19)$$

Como φ_i es el orbital s (4s en el K^+) del ión alcali, éste se convierte en el átomo neutro al venir un electrón a dicho orbital. Por lo tanto, la energía expresada en $\langle \varphi_i | f | \varphi_i \rangle$ es el potencial de ionización del alcali en cuestión.

En la expresión anterior se ha considerado que $\langle \varphi_i | f | \varphi_j \rangle = 0$, al estimar como nulo el solapamiento γ_{ij} . Sin embargo, dicho solapamiento no es cero, como pudo verse en apartado anterior, pero el término que aparecía en a_{11} al considerarlo, $(4N^2 b^2 \gamma_{ij} P_1)$, toma un valor muy pequeño, pues N y b son menores que la unidad. Para los

valores de P_I, N y b del problema en consideración (que se verán mas adelante), este término toma un valor aproximado de 0.1 e.V.

En cambio, el solapamiento $\gamma_{SS} = \langle \Psi_S, \varphi_i \rangle$ sí se considera apreciable asi como los términos en los que aparece.

La expresión (V-19) puede ponerse también como,

$$\langle s | f | s \rangle = N^2 \langle \Psi_S | f | \Psi_S \rangle + N^2 b^2 P_I + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \gamma_{SS} P_I + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \gamma_{SS} \langle \Psi_S | f | \Psi_S \rangle$$

$$\langle s | f | s \rangle = (N^2 + N^2 b \gamma_{SS}) \langle \Psi_S | f | \Psi_S \rangle + (N^2 b^2 + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \gamma_{SS}) P_I \quad (V-20)$$

Veamos a continuación los términos de la repulsión coulombiana:

$$\langle p | s | g | p | s \rangle = N^2 \underbrace{\langle p(1) \Psi_S(2) | g | p(1) \Psi_S(2) \rangle}_{(a)} + N^2 b^2 \frac{1}{6} \underbrace{\langle p(1) \sum_{i=1}^6 \varphi_i(2) | g | p(1) \sum_{i=1}^6 \varphi_i(2) \rangle}_{(b)}$$

$$+ 2N^2 b \frac{1}{\sqrt{6}} \underbrace{\langle p(1) \Psi_S(2) | g | p(1) \sum_{i=1}^6 \varphi_i(2) \rangle}_{(c)} \quad (V-21)$$

siendo p un orbital cualquiera externo p_x, p_y, p_z .

$\langle p | s | g | p \rangle$ presenta el mismo desarrollo pero intercambiando los electrones 1 y 2 en los 'kets'.

El elemento (a), asi como el correspondiente de intercambio, tienen un único centro, el del ión halógeno, y las energías que proporcionan quedan incluidas en la energía de orbital del electrón descrito por Ψ_S , siendo ésta $\langle \Psi_S | f^{(s)} | \Psi_S \rangle$, donde $f^{(s)}$ es ahora el operador energía cinética y potencial del electrón en el campo efectivo del núcleo apantallado por todos los demás electrones del halógeno.

Los elementos (b) y (c) son integrales en dos centros ya que p y Ψ_S están centrados en el halógeno mientras que φ_i lo está en el álcali. Dado que el proceso para calcular las mencionadas integrales es muy laborioso; siendo por otra parte, un tanto burda la aproximación de las funciones orbitales utilizadas, y que el valor de estas interacciones es del orden de 1e.V., éstas las calcularemos de acuerdo a la aproximación clásica que sigue.

Se tendrá en cuenta la indicación de diversos autores de considerar el índice de refracción n del cristal en las expresiones de r

pulsión coulombiana $q_1 q_2 / n^2 r_{12}$, aún cuando las cargas sean de los vecinos mas próximos (ver referencias (60), (61) y (25)).

Tenemos entonces que en (b) hay dos términos tipo:

$$\langle p(1), \varphi_i(2) | g | p(1), \varphi_i(2) \rangle \sim \frac{e^2}{R_0 n^2}$$

siendo R_0 la distancia entre iones. El hecho de que consideremos solo dos términos, proviene de las dos interacciones que presenta el electrón 1 en p con el electrón 2 en sendos orbitales φ_i en la misma dirección del orbital p . Con los otros φ_k la interacción es prácticamente nula. En (b) hay también ocho términos tipo:

$$\langle p(1), \varphi_i(2) | g | p(1), \varphi_j(2) \rangle \sim \frac{e^2 \gamma_{ij}}{s n^2}$$

donde φ_i y φ_j son adyacentes y $s = R_0 / \sqrt{2}$ es la distancia al punto medio de donde son máximas las funciones de distribución de carga del electrón 2, como se indica en la figura V-1. Estos ocho términos, así estimados, colaboran en total en a_{11} con una energía tan solo de 0.1 e.V. aproximadamente, lo cual justifica el poder despreciar el solapamiento γ_{ij} , ya que la imprecisión general de los cálculos es mayor. Por lo tanto, se puede prescindir de estos ocho términos.

Evidentemente, si φ_i y φ_j son opuestos, el término es nulo.

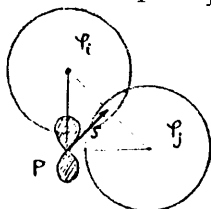


Fig.V-1.

En (c), los dos términos que dan una contribución apreciable son del tipo:

$$\langle p(1), \psi_s(2) | g | p(1), \varphi_i(2) \rangle \sim \frac{e^2 \gamma_{is}}{r_0 n^2}$$

donde r_0 indica el punto medio de los máximos de distribución de carga del electrón 2, tal como muestra la figura V-2. La expresión de r_0 en función de los parámetros $\{$ de las respectivas funciones es (recor

dando (V-4)):

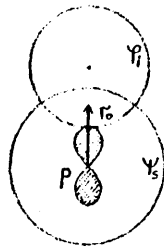


Fig.V-2.

$$r_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{5}{\xi_{ss}} + \frac{4}{\xi_{is}} - R_0 \right) \quad (V-22)$$

Los elementos de intercambio correspondientes a (b) y (c) pueden despreciarse pues en estos casos, las funciones que describen al mismo electrón apenas solapan entre sí.

Las aproximaciones realizadas anteriormente, de las integrales de repulsión, vienen a ser una variante de la aproximación de Mulliken para este tipo de integrales.

Sustituyendo entonces los resultados de (b) y (c) en la expresión (V-21) (sin considerar (a)), obtenemos lo que llamaremos en lo sucesivo Rep.

$$\text{Rep} = N^2 b^2 \frac{1}{6} \left(\frac{2e^2}{R_0 n^2} \right) + 2N^2 \frac{b}{\sqrt{6}} \left(2 \frac{e^2 \gamma_{ss}}{r_0 n^2} \right) \quad (V-23)$$

El presente apartado es el apropiado para considerar la energía de repulsión entre la "porción" de electrón en los orbitales ψ_i de los álcalis y los electrones externos p de los halógenos de las celdas vecinas. Como cada álcali está rodeado de seis iones halógenos, resulta que si descontamos el halógeno en el cual se excita el electrón, quedan cinco orbitales p, cada uno con dos electrones, dirigidos al álcali. El término repulsivo que así obtenemos en una aproximación clásica, lo añadiremos a la energía cristalina Q_1 (IV-53), quedando:

$$Q_1^* = Q_1 + 10 \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2}$$

Por lo tanto, llevando (V-20) y (V-23) a (V-18), podemos finalmente expresar a_{11} como,

$$a_{11} = (N^2 + N^2 b \gamma_{ss}) \langle \psi_i | \frac{1}{r} | \psi_i \rangle + (N^2 b^2 + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \gamma_{ss}) P_I + 5 \text{Rep} - P_A + Q_1^* \quad (V-24)$$

De forma análoga pasemos ahora a estudiar el desarrollo de los términos a_{22} , a_{44} y a_{55} (IV-54):

$$a_{22} = \langle d|f|d \rangle + 5\langle p|f|p \rangle + G_{22} - \langle \Phi_0 | F + G | \Phi_0 \rangle + Q_2 \quad (V-25)$$

$$\begin{pmatrix} a_{44} \\ a_{55} \end{pmatrix} \quad \text{id.} \quad \begin{pmatrix} G_{44} \\ G_{55} \end{pmatrix} \quad \text{id.}$$

donde d expresa indistintamente la función u o v que reproducimos a continuación:

$$u = N(\Psi_{d_0} + b \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_z + \varphi_{z'} - \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{x'} + \varphi_y + \varphi_{y'})))$$

$$v = N(\Psi_{d_{xy}} + b \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{x'} - (\varphi_y + \varphi_{y'}))) \quad (V-26)$$

De forma similar al caso de a_{11} , Ψ_d es la función orbital atómica tipo d centrada en el halógeno y φ_i es la función atómica tipo s centrada en el álcali vecino.

Puede verse fácilmente que el desarrollo de los elementos de matriz de f que aparecen en (V-25), es el mismo ya sea d la función u o la función v . El primer término queda simplemente:

$$\langle d|f|d \rangle = \langle u|f|u \rangle = \langle v|f|v \rangle = N^2 \langle \Psi_d | f | \Psi_d \rangle + N^2 b^2 \langle \varphi_i | f | \varphi_i \rangle \quad (V-27)$$

ya que los solapamientos γ_{ds} y γ_{ij} son suficientemente pequeños como para que las energías obtenidas de los términos cruzados sean despreciables.

Respecto a los términos de repulsión coulombiana G_{22} , G_{44} , y G_{55} , éstos pueden estimarse fácilmente haciendo algunas consideraciones ya mencionadas para el caso anterior de a_{11} , y que son válidas también aquí. Así, se consideran nulos los términos cruzados $\langle p\varphi_i | g | p\varphi_j \rangle$ y $\langle p\varphi_i | g | p\varphi_d \rangle$ y aquellos $\langle p\varphi_i | g | p\varphi_j \rangle$ en los que $i \neq j$. Igualmente, pueden despreciarse los términos de intercambio.

Los términos que tienen un solo centro, el del halógeno, se incluyen en la energía de orbital del electrón descrito por Ψ_d . Análogamente al caso de estados tipo s , esta energía viene dada por $-\langle \Psi_d | f^{(d)} | \Psi_d \rangle$, donde $f^{(d)}$ incluye la energía cinética y potencial del electrón en el campo efectivo creado por el núcleo y todos los de

más electrones del halógeno. Consideraremos que esta energía debe ser prácticamente la misma para estados excitados $\Psi_{d_z^2}$ que para $\Psi_{d_{x^2-y^2}}$ dado que ambos deben estar muy poco ligados y próximos ya al continuo, como veremos en el siguiente apartado.

Los términos que tienen dos centros, tipo $\langle p(1) \varphi_i(2) | p(1) \varphi_i(2) \rangle$ son iguales a los estimados en el caso de a_{11} como $e^2 / R_0 n^2$.

Además de todas estas consideraciones, se debe tener presente al hacer los desarrollos de G_{22} , G_{44} y G_{55} , que los orbitales p_x^+ , p_y^+ y p_z^+ del halógeno interactúan solo con los orbitales φ_i de los álcalis que están en la misma dirección X, Y o Z respectivamente, y que son dos; de forma que, a la vista de las funciones u y v (V-26) y la regla (IV-31), las expresiones (IV-38) toman la forma:

$$G_{22} = \frac{1}{8} \left[2 \left(\frac{4}{3} + \frac{6}{3.4} \right) + 6 \left(\frac{6}{4} \right) \right] \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2} + \text{términos en } \langle pp | g | pp \rangle$$

es decir,

$$\left. \begin{aligned} G_{22} &= \frac{19}{12} \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2} + \text{términos en } \langle pp | g | pp \rangle \\ \text{y análogamente,} \\ G_{44} &= \frac{35}{24} \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2} + \text{ " " " } \\ G_{55} &= \frac{15}{8} \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2} + \text{ " " " } \end{aligned} \right\} \text{ (V-28)}$$

Sustituyendo las expresiones (V-27) y (V-28) en (V-25) y recordando del apartado IV.6 lo que se llamó P_A , queda:

$$\left(\begin{array}{c} a_{22} \\ a_{44} \\ a_{55} \end{array} \right) \text{ id. } \left(\begin{array}{c} \frac{35}{24} \\ \frac{15}{8} \end{array} \right) \text{ id. } \left. \vphantom{\begin{array}{c} a_{22} \\ a_{44} \\ a_{55} \end{array}} \right\} \text{ (V-29)}$$

siendo $P_1 = \langle \varphi_i | f | \varphi_i \rangle$ y $Q_2^* = Q_2 + 10 \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2}$.

habiéndose añadido a la energía cristalina Q_2 el mismo término repul

sivo, y por las mismas razones que el añadido a Q_1 .

4.- Energías de los orbitales 5s y 4d del Br^- .

En este apartado se trata de encontrar las energías

$$\begin{aligned} E(5s, \text{Br}^-) &\equiv \langle \Psi_s | f^{(s)} | \Psi_s \rangle \\ \text{y} \quad E(4d, \text{Br}^-) &\equiv \langle \Psi_d | f^{(d)} | \Psi_d \rangle \end{aligned} \quad (\text{V-30})$$

de los orbitales excitados 5s y 4d respectivamente del ión Br^- .

El cálculo de estas energías presenta una dificultad esencial, debida principalmente a que no es fácil conocer en el Br^- los valores del potencial efectivo Z_{ef} para cada uno de los dos niveles excitados 5s y 4d, ya que las reglas de Slater(62) o las de Clementi (53) para estimar dicho potencial, son tanto más válidas cuanto más ligeros son los átomos. El átomo de Br es más bien pesado, y además, el hecho de añadir un electrón (Br^-) complica aún más el cálculo, sobre todo si dicho electrón está excitado.

Ahora bien, sabemos que en el ión Br^- libre, el electrón en el orbital 4p está ligado tan solo por una energía (ref.(40)) de -3.65 e.V. (el valor de la afinidad electrónica del bromo). Por lo tanto, el electrón excitado a niveles 5s y 4d debe poseer una energía mayor, es decir, próxima a cero.

A pesar de lo mencionado más arriba, las consideraciones de Slater sobre el apantallamiento del núcleo por los electrones, proporcionan para el estado excitado 5s (el de menor energía) un resultado coherente y aceptable. Recordemos primero que el ión Br^- posee 35 protones y 36 electrones. Si consideramos, para el electrón en el orbital 5s, que los 30 electrones más internos apantallan totalmente a 30 protones del núcleo, y que los cinco electrones restantes en estados 4p no apantallan totalmente a otros cinco protones, si no que, siguiendo a Slater, podemos considerar que los apantallan en un 85%; encontramos:

$$Z_{\text{ef}}^{(s)} = 35 - 30 - 5 \times 0.85 = 0.75$$

que en el modelo hidrogenoideo proporciona una energía de

$$E(5s, Br^-) \approx -\frac{Z_{ef}^{(s)} \xi_{5s}}{2n} \times 27.211(\text{e.V.}) = -1.7 \text{ e.V.} \quad (\text{V-31})$$

donde $\xi_{5s} = 0.83$ como se vió en (V-7) y , $n=5$.

Para el orbital 4d, mas energético que el 5s, resulta apropiado tomar una energía próxima a cero, tal como -0.5, que es aproximadamente el valor de la cota máxima de error con la que se realizan los cálculos y estimaciones.

Es interesante, por otra parte, establecer una comparación con los niveles del átomo de Kriptón , que tiene un protón más que el ión Br^- y el mismo número de electrones. El parecido entre sí del Kr y el Br^- , ambos mas bien pesados, debe ser grande en comparación con otras series isoelectrónicas de menor número de electrones.

Basándose en los datos experimentales de los niveles del Kriptón (63) , se deduce que,

$$E(4p, Kr) \approx -13.99 \text{ e.V.} ; E(5s, Kr) \approx -4.08 \text{ e.V.} \text{ y } E(4d, Kr) \approx -2 \text{ e.V.}$$

Como era de esperar, el orbital 4d es mas energético que el 5s y está muy poco ligado. Este esquema de niveles debe ser análogo, pero a otra escala, en el Br^- . Si $Z_{ef}(4p, Br^-) \cdot \xi_{4p}(Br^-)$ disminuye respecto a $Z_{ef}(4p, Kr) \cdot \xi_{4p}(Kr)$ en una proporción aproximadamente igual a, $Z_{ef}(5s, Br^-) \cdot \xi_{5s}(Br^-)$ respecto a $Z_{ef}(5s, Kr) \cdot \xi_{5s}(Kr)$ y $Z_{ef}(4d, Br^-) \cdot \xi_{4d}(Br^-)$ respecto a $Z_{ef}(4d, Kr) \cdot \xi_{4d}(Kr)$; entonces, en el modelo hidrogenoideo en el que la energía se expresa como $E = -Z_{ef} \cdot \xi / 2n$, puede deducirse (recordando que $E(4p, Br^-) = -3.65$ e.V.) que las energías en el Br^- deben ser aproximadamente:

$$E(5s, Br^-) \approx -1.06 \text{ e.V.} \text{ y } E(4d, Br^-) \approx -0.52 \text{ e.V.}$$

El primer resultado concuerda en la cifra de las unidades con el valor obtenido en (V-31) , y el segundo valor es practicamente el mismo que se estimó (-0.5 e.V.) a partir de ciertas consideraciones.

Ahora bien, como en el problema del excitón el electrón excitado lo suponemos compartido por el Bromo y los álcalis vecinos, las energías (V-30) quedan multiplicadas por factores menores que la unidad,

como puede observarse en las expresiones (V-24) y (V-29). Esto hace que los valores resultantes queden disminuidos acercándose al margen de error con el que trabajamos, y pierde entonces importancia el conocer con mas exactitud las décimas y centésimas de los valores de las energías (V-30).

Por lo tanto, todas las consideraciones mencionadas confluyen de forma que podemos quedarnos en definitiva con los siguientes valores:

$$\begin{aligned} E(5s, Br^-) &\approx -1 \text{ e.V.} \\ E(4d, Br^-) &\approx -0.5 \text{ e.V.} \end{aligned} \quad (V-32)$$

5.- Parámetro ξ_{SO} de la interacción spín - órbita.

A continuación vamos a ver el valor que toma el parámetro de la interacción spín - órbita ξ_{SO} que se definió en el capítulo IV (IV-18) de la siguiente manera:

$$\xi_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \int \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} R_{n'l}^*(r) R_{nl}(r) d\tau \quad (V-33)$$

donde $R_{n'l}$ y R_{nl} son las partes radiales de las funciones atómicas caracterizadas por los números cuánticos n y l . V , es el potencial central efectivo que " ve " el electrón en cuestión.

En el desarrollo de los elementos de matriz de la interacción spín - órbita H_{SO} , aparece unicamente un parámetro ξ_{SO} que proviene del hueco, por lo cual, las partes radiales $R_{n'l}$ y R_{nl} de las funciones, son las de los orbitales 4p del ión halógeno Br^- .

Si se desprecian todos los efectos del cristal y los solapamientos entre iones, el valor de (V-33) es estrictamente el del orbital 4p en el átomo de Bromo. En este caso, el tratado " Handbook of Atomic Data " (64) proporciona un valor $\xi_{SO} = 0.1373 \text{ e.V.}$, calculado a partir de funciones R_{nl} muy precisas de los orbitales 4p y de un potencial efectivo V encontrado por métodos autoconsistentes.

Ahora bien, el cálculo que realiza Kunz(65) de los parámetros

ξ_{so} en diversos haluros alcalinos, toma en cuenta la contribución del cristal al potencial efectivo V , y correcciones en la normalización de las funciones utilizadas, al considerar ciertos solapamientos. El valor de ξ_{so} así encontrado es, para el BrK :

$$\xi_{so} = 0.17 \text{ e.V.} \quad (V-34)$$

Como se verá posteriormente y como el mismo Kunz (66) observó, este valor concuerda de forma excelente con los resultados experimentales, y es el que utilizaremos en los cálculos de este trabajo.

11415

CAPITULO VI

CAPITULO VI

ENERGIAS DE LOS ESTADOS EXCITONICOS

En este capítulo es conveniente aclarar previamente que cuando se utiliza la terminología 'excitón tipo s', 'excitón tipo d', hay que entender que el electrón excitado se encuentra en un estado tipo s o tipo d respectivamente y que lo que constituye el excitón globalmente (electrón y hueco), posee en todos los casos una simetría bien definida, correspondiente a la representación Γ_4' del grupo cúbico O_h (capítulo III). Sin embargo, manejaremos los términos arriba indicados, teniendo presente lo que realmente quieren decir.

1.- Energías de los estados excitónicos tipo s.

Volviendo a la matriz (IV-56) obtenida en el capítulo IV, este apartado trata de la resolución de la ecuación secular 2×2 correspondiente a los estados tipo s del electrón excitado. La ecuación es la siguiente:

$$\begin{vmatrix} a_{11}-E & a_{13} \\ a_{13}^* & a_{33}-E \end{vmatrix} = 0$$

de la cual se obtienen las soluciones:

$$E = \frac{1}{2} \left\{ (a_{11}+a_{33}) \pm \left[(a_{11}-a_{33})^2 + 4a_{13}a_{13}^* \right]^{1/2} \right\}$$

Teniendo en cuenta que

$$a_{33} = a_{11} + \xi_{so} \quad \text{y} \quad a_{13} = \sqrt{2} \xi_{so} i$$

queda:

$$E = \frac{1}{2} (2a_{11} + \xi_{so} + 3 \xi_{so}) = \begin{cases} E_1 = a_{11} - \xi_{so} \\ E_3 = a_{11} + 2 \xi_{so} \end{cases} \quad (\text{VI-1})$$

La diferencia de energías es por lo tanto,

$$\Delta E = E_1 - E_3 = 3 \xi_{so} \quad (\text{VI-2})$$

Estos resultados (VI-1) y (VI-2) eran de esperar, puesto que las funciones Ψ_1 y Ψ_3 difieren unicamente en el spín total S. Ψ_1 es singlete (S=0) y Ψ_3 triplete (S=1). La interacción spín - órbita proviene unicamente del hueco que deja el electrón al excitarse a un estado tipo s.

Considerando

$$\alpha \cdot \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} (j^2 - l^2 - s^2)$$

con autovalores

$$E_{so} = \bar{\alpha} \cdot \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

y particularizando para las dos posibilidades del valor de j del hueco en un orbital p (considerándolo como un electrón), obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} j=1+\frac{1}{2} \text{ (nivel mas bajo)} &\Rightarrow E_{so}^{j=3/2} = - \xi_{so} \\ j=1-\frac{1}{2} \text{ (nivel mas alto)} &\Rightarrow E_{so}^{j=1/2} = 2 \xi_{so} \end{aligned} \right\} \Delta E_{so} = 3 \xi_{so}$$

siendo $\xi_{so} = \bar{\alpha} \frac{\hbar^2}{2}$ (IV-18). El signo de las energías se ha intercambiado (y por lo tanto los niveles) respecto al problema de un electrón (vease cualquier libro de Física Atómica).

Por lo tanto, eran de esperar los resultados (VI-1) y (VI-2).

Teniendo en cuenta que el valor del parámetro de la interacción

spín - órbita es $\zeta_{SO} = 0.17$ e.V., como se vió en (V-34), se obtiene una separación entre los dos niveles de,

$$\Delta E = 3 \zeta_{SO} = 0.51 \text{ e.V.} \quad (\text{VI-3})$$

concordando muy bien con los datos experimentales del espectro de absorción del BrK, que son, $\Delta E = 0.54$ e.V. a temperatura ambiente (67), $\Delta E = 0.49$ e.V. a 80°K (9) y $\Delta E = 0.5$ e.V. a 10°K (4). Los autores de las referencias citadas, señalaron ya esta concordancia, que resulta ser el aspecto mas claro de los estados excitónicos en los haluros alcalinos, independientemente de los modelos empleados para describir dichos estados, ya que la separación de niveles ΔE en los bromuros y ioduros depende casi exclusivamente de la interacción spín - órbita del hueco.

Pasemos a continuación a hallar las energías (VI-1); para lo cual hay que calcular a_{11} , cuya expresión (V-24) obtenida en el capítulo anterior es:

$$a_{11} = \underbrace{(N^2 + N^2 b \gamma_{SS}) \langle \Psi_s | f^{(s)} | \Psi_s \rangle}_{E_{Br^-} + 5Rep - P_A + Q_1^*} + \underbrace{(N^2 b^2 + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b \gamma_{SS}) P_I}_{E_K} \quad (\text{VI-4})$$

donde Q_1^* es la energía cristalina (IV-53) que expresamos a continuación de forma mas concisa, llamando

$$M \equiv \frac{\alpha_M e^2}{R_0}$$

con lo cual, sacando factores comunes, a la vista de la expresión (IV-53), queda:

$$Q_1^* = M(-N^2 + N^2 b^2 + 1) - \frac{e^2}{R_0} (N^2 b^2 + N^2 b \frac{6}{\sqrt{6}} \gamma_{SS}) - \frac{\alpha_M e^2 P}{R_0^2} + 10 \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2} \quad (\text{VI-5})$$

Recordemos que Rep es el término de repulsión coulombiana (V-23)

$$\text{Rep} = N^2 b^2 \frac{1}{3} \frac{e^2}{R_0 n^2} + N^2 b \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{e^2 \gamma_{ss}}{r_0 n^2} \quad (\text{VI-6})$$

donde r_0 (V-22), es el punto medio de los máximos de las funciones de distribución de carga de Ψ_s y φ_i ,

$$r_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{5}{\xi_{5s}} + \frac{4}{\xi_{4s}} - R_0 \right) .$$

Hay que notar que N es la constante de normalización de la función:

$$s = N \left(\Psi_s + \frac{b}{\sqrt{6}} \sum_{k=1}^6 \varphi_k \right) \quad (\text{VI-7})$$

y por lo tanto, toma la forma:

$$N^2 = \frac{1}{1+b^2 + \frac{12}{\sqrt{6}} b \gamma_{ss}} \quad (\text{VI-8})$$

donde, como se recordará, $\gamma_{ss} = \langle \Psi_s, \varphi_i \rangle$.

Tenemos entonces todos los datos necesarios para calcular a_{11} , salvo el parámetro b sobre el que se imponen ciertas condiciones que ayudan a determinarlo y de las que tratamos a continuación.

Por una parte, b debe tener un valor tal que la carga electrónica excitada quede en su mayor parte en el interior de la celda unidad que sufre la excitación. Por supuesto, la carga interior debe ser mayor que el 75%, y lo ideal es que sea mayor que el 90%, lo cual es mas coherente con todas las consideraciones que se han hecho en capítulos anteriores sobre la localización de la excitación, y que implican que practicamente la totalidad de la carga excitada permanezca en el interior de la celda.

De la función s del electrón excitado (VI-7), se deduce que la proporción de carga encerrada en la celda es:

$$p = 1 - \frac{1}{2} b^2 N^2 \quad (\text{VI-9})$$

ya que la carga exterior a la celda proviene de la mitad de las funciones de distribución de carga centradas en los álcalis, puesto que

éstos están en el límite de la celda. Esta porción de carga exterior es la que aparece restando a la unidad en la anterior expresión.

Para un valor de $p > 90\%$, y teniendo en cuenta que $\gamma_{SS} = 0.61$, como se vió en (V-17), se obtiene que \underline{b} debe ser

$$b < 1.76 \quad \text{(VI-10)}$$

De la expresión (VI-4) puede verse también que \underline{b} ha de ser mayor que cero para que la función s represente al electrón en el primer estado excitado de menor energía.

Por otra parte, a partir de datos experimentales, se sabe que el comienzo de la banda de conducción tipo s tiene lugar a 8 e.V. en el BrK (4). Esto se ha determinado extrapolando las series de niveles, cada vez mas juntos, que aparecen para un nivel excitónico dado, y también a partir de medidas de fotoconductividad. El valor así obtenido es 1.2 e.V. superior a la energía observada del primer pico excitónico (6.8 e.V. a 10°K) (4). A esa diferencia de energías la llamaremos δ . Es decir, $\delta = 1.2$ e.V. Ahora bien, el comienzo de la banda de conducción debe estar asociado con el hecho de que el electrón no presenta ya ligadura de orbital respecto al átomo de Br ni respecto a los álcalis; así, los términos que hemos dado en llamar E_{Br^-} y E_K en la expresión (VI-4) deben ser nulos. Por lo tanto, la diferencia de energía entre el comienzo de la citada banda de conducción y el primer estado excitónico ($\delta = 1.2$ e.V.) debe corresponder al valor total de las energías de ligadura del electrón con los átomos, es decir,

$$\delta = 1.2 \approx |E_{Br^-} + E_K| \quad \text{(VI-11)}$$

De aquí se deduce un valor para \underline{b} que debe ser consistente con la condición (VI-10), a parte de arrojar buenos resultados finales de las energías.

A continuación vamos a exponer el valor de los datos necesarios para el cálculo de a_{11} y por consiguiente de E_1 y E_3 .

$$\langle \Psi_S | f^{(s)} | \Psi_S \rangle = E(5s, Br^-) \approx 1 \text{ e.V. Energía del orbital } 5s \text{ en el } Br^- \text{ (vease (V-32)).}$$

$$\gamma_{SS} = \langle \Psi_{5s}, \Psi_{4s} \rangle = 0.616 \quad \text{Solapamiento (V-17)}$$

- $\xi_{5s} \approx 0.83$. Parámetro exponencial de Ψ_{5s} , obtenido en (V-7).
 $\xi_{4s} = 0.8738$. " " " Ψ_{4s} , " " "
 $\xi_{so} = 0.17$. Parámetro de la interacción spín - órbita (V-34).
 $P_I = -4.32$ e.V. Valor negativo de la energía de ionización del átomo de K (51).
 $P_A = -3.65$ e.V. Afinidad electrónica del Br (51), con signo opuesto.
 $M = 7.58$ e.V. Valor de la energía de Madelung en el BrK (51) .
 $R_o = 3.298 \text{ \AA} = 6.232$ u.a. Distancia anión-catión (51)
 $\frac{\alpha_M e^2 \rho}{R_o} = 0.749$ e.V. Repulsión cristalina en el estado fundamental del BrK. Calculada a partir de :
 $\alpha_M = 1.7476$ y $\rho = 0.611$ u.a. (ref.(51)y(68)).
 $n^2 = 2.34$. El cuadrado del índice de refracción del BrK; coincidente con la constante dieléctrica de alta frecuencia ϵ_∞ . Vease por ejemplo, apéndice A del libro mencionado en la ref. (25).

Puesto que algunos datos están en unidades atómicas, es conveniente recordar que 1 u.a.(energía) = 27.211 e.V..

El valor de los datos experimentales aparecen en la tabla VI-1.

TABLA VI-1
 Datos experimentales de la absorción de los estados excitónicos tipo \underline{s} a 10°K (ref.(4)).

E_1	E_3	δ (e.V.)
6.8	7.3	1.2

Operando con los datos que se indicaron anteriormente, tenemos que, para un valor de $b=0.2$, se obtienen los resultados indicados en la tabla VI-2. Los valores así obtenidos concuerdan bastante bien con los experimentales (tabla VI-1), dentro del margen de imprecisión con el que se han realizado algunas estimaciones.

Además, el resultado que se obtiene para el valor absoluto E_x de la energía del primer nivel excitónico, (vease (VI-4) y (VI-5)),

$$E_x = E_1 + (P_A - M + \frac{\alpha_H e^2 p}{R_0}) = -3.3 \text{ e.V.} \quad (\text{VI-12})$$

es bastante aceptable a la vista de los resultados de Wood (55), de los que se deduce que para el BrK, este valor debe ser ~ -3.2 e.V.

TABLA VI-2

Resultados teóricos de los excitones tipo s en la absorción. (b=0.2).

E_1	E_3	δ (e.V.)
7.1	7.6	1.5

Veamos a continuación que valores toman, para los datos indicados, los diferentes términos de a_{11} (VI-4) .:

$$\begin{aligned} (N^2 + N^2 b \gamma_{SS}) \langle \psi_S | f^{(s)} | \psi_S \rangle &= -0.68 \text{ e.V.} \\ (N^2 b^2 + \frac{6}{\sqrt{6}} N^2 b) P_I &= -0.89 \text{ e.V.} \\ \text{Rep} &= 3.3 \text{ e.V.} \\ Q_1^* &= 1.9 \text{ e.V.} \end{aligned} \quad (\text{VI-13})$$

siendo el valor de la constante de normalización (VI-8),

$$N^2 = 0.6$$

y la fracción de carga excitada en el interior de la celda (VI-9),

$$p = 0.98$$

Es decir, prácticamente la totalidad de la carga excitada permanece en el interior de la misma, como era de esperar.

2.- Influencia del solapamiento γ_{ps} en la ecuación secular.

Hasta ahora, se ha considerado que el valor del solapamiento $\gamma_{ps} \equiv \langle \psi_{4p}, \psi_{4s} \rangle$ de los orbitales p y s que están en la misma dirección, es pequeño, y en la práctica se ha tomado como si fuera nulo (apartado IV.1). Sin embargo, esta consideración solo se verá jus

tificada si las energías que se obtienen considerando $\gamma_{ps} \neq 0$, no difieren demasiado de las obtenidas anteriormente.

Veamos a continuación los nuevos términos que aparecen en la matriz secular, como consecuencia de considerar $\gamma_{ps} \neq 0$.

En este caso ocurre que las funciones Ψ_i (III-3) que se toman de partida, no son todas ortogonales entre sí; es decir, los elementos de matriz $\rho_{ij} = \langle \Psi_i, \Psi_j \rangle$ de la expresión (II-4) deducida en el capítulo II, ya no constituyen simplemente la matriz unidad (I), y por consiguiente, la matriz 2 x 2 que resulta, relativa a estados s , diferirá de la indicada en el apartado 1 del presente capítulo.

Veamos a continuación como es la matriz $\{\rho_{ij}\}$.

En el modelo de transferencia planteado por Overhauser (3), las funciones excitadas del electrón, s , u y v , están construidas únicamente con orbitales Ψ de los álcalis, pero formando con ellas las mismas combinaciones lineales que en el presente trabajo. En aquél modelo de transferencia, Overhauser calcula la forma de la matriz $\{\rho_{ij}\}$ para unas funciones, por lo tanto, de construcción análoga a las (III-4), (III-5) y (III-6) en cuanto a las Ψ se refiere. Ahora bien, las funciones de los álcalis Ψ_i , aparecen multiplicadas por un factor Nb en el caso que nos ocupa, por lo tanto, la matriz $\{\rho_{ij}\}$ para este caso será la misma que la obtenida en el caso anterior (3) pero poniendo aquí Nb donde allí aparece γ_{ps} . De esta forma, queda:

$$\{\rho_{ij}\} = \begin{pmatrix} 1-7N^2b^2\gamma_{ps}^2 & 0 & -\sqrt{2}N^2b^2\gamma_{ps}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1-17N^2b^2\gamma_{ps}^2/3 & 0 & N^2b^2\gamma_{ps}^2/\sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2}N^2b^2\gamma_{ps}^2 & 0 & 1-8N^2b^2\gamma_{ps}^2 & 0 & 0 \\ 0 & N^2b^2\gamma_{ps}^2/\sqrt{2} & 0 & 1-16N^2b^2\gamma_{ps}^2/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-6N^2b^2\gamma_{ps}^2 \end{pmatrix} \quad (VI-14)$$

Respecto a la matriz unidad (I), las correcciones de los elementos no diagonales, son mas pequeñas que las de los elementos diagonales, siendo todas ellas bastante pequeñas, pues la mayor corrección es la del primer elemento de matriz, $7N^2b^2\gamma_{ps}^2$, que, con $N^2=0.6$, $b=0.2$

y $\gamma_{ps} = 0.116$, da un valor de,

$$7N^2 b^2 \gamma_{ps}^2 = 2 \times 10^{-3}$$

Esto indica que la resolución de la ecuación secular (II-4), cuya matriz también puede considerarse separable en las dos cajas indicadas,

$$\left| \left(H_{ij} - \rho_{ij} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - E \rho_{ij} \right) \right| = 0$$

proporciona en este caso unos valores de energías que, como mucho, tan solo difieren de las obtenidas anteriormente, en las centésimas, cantidad bastante menor que la de las imprecisiones que se cometen a lo largo del presente trabajo.

Por lo tanto, queda justificado el considerar prácticamente nulo el solapamiento γ_{ps} , siendo entonces apropiado el cálculo de las energías E_1 y E_3 realizado anteriormente y cuyos resultados se expresan en la tabla VI-2 y en (VI-13).

3.- Energías de estados excitónicos tipo d.

De forma análoga a como se han calculado las energías para estados s del electrón, en este apartado se calculan las energías excitónicas para estados tipo d.

Para ello hay que resolver la siguiente ecuación secular 3 x 3 correspondiente a estos estados. (Vease (IV-56))

$$\begin{vmatrix} a_{22} - E & -\frac{\sqrt{2}}{2} \xi_{so}^i & \frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{so}^i \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \xi_{so}^i & (a_{44} - \frac{\xi_{sp}}{2}) - E & -\frac{\sqrt{3}}{2} \xi_{so} \\ -\frac{\sqrt{6}}{2} \xi_{so}^i & -\frac{\sqrt{3}}{2} & (a_{55} + \frac{\xi_{sp}}{2}) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (VI-15)$$

Sin embargo, es de esperar que los resultados que así se obtienen no concuerden también con los datos experimentales como los estados tipo s. Esto es debido, como se comentará posteriormente, a que exis-

ten otras interacciones a esas energías de los estados tipo d, que no se han considerado aquí ; como interacciones con la banda de conducción, por ejemplo.

Respecto a la diagonalización de la matriz secular, es de notar que los únicos elementos no diagonales son los de la interacción ---spín - órbita. Por otra parte, los elementos a_{22}, a_{44}, a_{55} (V-29)-- pueden considerarse prácticamente iguales, ya que como se deduce de (V-29), la máxima diferencia entre ellos es de ,

$$0.42 \frac{N^2 b^2 e^2}{R_0 n^2} ,$$

que para los valores que se obtienen de N y b (menores que 1) esta diferencia toma un valor de 0.17 e.V., que es pequeño en comparación, por ejemplo, con la imprecisión del cálculo de $\langle \Psi_d | f^{(d)} | \Psi_d \rangle$ (apartado V.4). Por lo tanto, consideraremos para simplificar, que los tres elementos arriba mencionados son iguales a a_{22} . De esta manera, para resolver la ecuación secular, se diagonaliza la matriz de la interacción spín - órbita cuyos autovalores son; dos iguales a $(- \zeta_{so})$, correspondientes a un valor del momento angular j del hueco $j = 3/2$, y un autovalor $(+2 \zeta_{so})$ correspondiente al valor $j = 1/2$. Las soluciones de la ecuación secular (VI-15) son entonces:

$$E_2 = a_{22} - \zeta_{so} = E_4 \quad ; \quad E_5 = a_{22} + 2 \zeta_{so} \quad (VI-16)$$

En la aproximación realizada aparecen dos niveles, en vez de tres como se observan experimentalmente (4) (a las energías 8.3 ; 8.6 y 8.8 e.V.); siendo la diferencia entre el primero y el tercero de 0.5 e.V., que es el valor del desdoblamiento por interacción spín-órbita $\Delta = 3 \zeta_{so} = 0.51$ e.V. , como vimos en (VI-3)

Para hallar las energías, calculamos a_{22} siguiendo un proceso análogo al del cálculo de a_{11} . A continuación, reproducimos la expresión de a_{22} obtenida en el capítulo anterior (V-29):

$$a_{22} = \underbrace{N^2 \langle \Psi_d | f^{(d)} | \Psi_d \rangle}_{E_{Br}} + \underbrace{N^2 b^2 P_1}_{E_K} + \frac{19 N^2 b^2}{12} \frac{e^2}{R_0 n^2} - P_A + Q_2^* \quad (VI-17)$$

siendo Q_2^* la energía cristalina que, llamando $M = d_{ne}^2/R_0$ y sacando factores comunes a la vista de la expresión (IV-55), viene dada por:

$$Q_2^* = M(-N^2 + N^2 b^2 + 1) - N^2 b^2 \frac{e^2}{R_0} - \frac{4e^2 \rho}{R_0^2} + 10 \frac{e^2 N^2 b^2}{R_0 n^2} - N^2 \left(\frac{1}{872 R_0^5} + \frac{1}{R_0^5} - \frac{8}{8173 R_0^5} \right) e^2 I \quad (VI-18)$$

donde

$$I = \int_0^\infty R_d^* R_d r^4 r^2 dr$$

es, como se recordará, la integral (IV-45) que aparece en el cálculo de los elementos de matriz del campo cristalino W.

Empleando funciones orbitales tipo Slater, como las indicadas en el capítulo V, la integral anterior se resuelve fácilmente (apéndice B2), quedando:

$$I = 742.5 \left(\frac{1}{4d} \right)^4 \text{ u.a.} \quad (VI-19)$$

El valor que entonces se obtiene de lo que hemos llamado Ω en (VI-18) (con $\zeta_{4d} = 2.25$ y $R_0 = 6.232$ u.a.) es de $\Omega = 0.09$, que resulta muy pequeño, así como el término $-N^2 \Omega$, que es por lo tanto irrelevante en los cálculos que se realizan

N es ahora la constante de normalización de las funciones

$$u = N \left(\psi_{d_z^2} + b \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_z + \varphi_{\bar{z}}) - \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{\bar{x}} + \varphi_y + \varphi_{\bar{y}}) \right)$$

y

$$v = N \left(\psi_{d_{x^2-y^2}} + b \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{\bar{x}}) - (\varphi_y + \varphi_{\bar{y}}) \right)$$

de forma que su valor, común a ambas, es:

$$N^2 = \frac{1}{1+b^2} \quad (VI-20)$$

ya que se consideran despreciables los solapamientos γ_{ds} entre ψ_d y las φ_i , al igual que se consideró prácticamente nulo γ_{ps} , aproximada

mente del mismo valor.

Hay que notar que \underline{b} y por lo tanto \underline{N} , no tienen por qué tomar el mismo valor que en la función de tipo s ; aunque también aquí \underline{b} debe ser positivo y la porción de carga excitada interior a la celda,

$$p = 1 - \frac{1}{2} b^2 N^2 \quad (VI-21)$$

debe ser grande.

Al igual que en el caso de estados s , se sabe también a partir de datos experimentales, que el comienzo de la banda de conducción tipo d ocurre a 9.5 e.V. (4), siendo este valor superior en $\delta = 0.9$ e.V. a la energía observada del pico excitónico más intenso de tipo d (4) (8.6 e.V.). Por lo tanto, siguiendo un razonamiento análogo al del caso s , podemos poner:

$$|E_{Br^-} + E_K| \pm \delta = 0.9 \text{ e.V.} \quad (VI-22)$$

lo cual implica una condición para el parámetro b , dentro de la precisión en la que nos movemos.

Aparte de \underline{b} , se conocen ya todos los datos necesarios para calcular a_{22} , siendo éstos:

$$\langle \Psi_d | f^{(d)} | \Psi_d \rangle = E(4d, Br^-) \approx 0.5 \text{ e.V.} \quad (\text{Energía del orbital } 4d \text{ en el } Br^- \text{ (V-32)}).$$

$$\xi_{4d} = 2.25 \quad (\text{Parámetro exponencial de } \Psi_d \text{ (V-7)}).$$

Los restantes datos son iguales a los expresados en el primer apartado del presente capítulo.

Es interesante para todo lo que sigue tener a la vista los datos experimentales de las energías de absorción de estos estados excitónicos (tabla VI-3).

TABLA VI-3

Datos experimentales de la absorción de los excitones tipo \underline{d} a 10°K (4) .

E_1	E_4	E_5	δ (e.V.)
8.3	8.6	8.8	0.9

Si ahora se sustituyen los valores de los datos indicados en (VI-22) y en a_{22} , tenemos que, para un valor de $b = 0.5$, se obtiene que $|E_{Br} + E_K| = 1.2$ y $E_2 = 7.9$ e.V., cuyos valores no difieren demasiado de los experimentales. Sin embargo, un valor de b ligeramente superior ($b=0.53$) proporciona valores de energías más cercanos todavía a los experimentales, al tiempo que el valor así calculado de δ sigue difiriendo del experimental en una cantidad menor que la cota de error (0.5 e.V.). Estos resultados los consideramos entonces los más idóneos y -- son los que aparecen en la tabla VI-4.

TABLA VI-4
Resultados teóricos de los excitones
tipo d en la absorción. ($b=0.53$).

E_2	E_4	E_5	δ	(e.V.)
8.4	8.4	8.9	1.2	

Además, el resultado que así se obtiene para el valor absoluto E_x de la energía del primer nivel de estados \underline{d} ,

$$E_x = E_2 + (P_A - M + \frac{\alpha_H e^2 \rho}{R_0}) = -1.9 \text{ e.V.}$$

es bastante apropiado a la vista de los resultados de Wood (55), de los que se deduce que $E_x \approx -2$ e.V..

A continuación se indican los valores que toman los diferentes términos de a_{22} (VI-7).

$$N^2 \langle \psi_d | f^{(d)} | \psi_d \rangle = -0.4 \text{ e.V.}$$

$$N^2 b^2 P_I = -0.8 \text{ e.V.}$$

(VI-23)

$$\frac{19}{12} N^2 b^2 \frac{e^2}{R_0 n^2} = 0.6 \text{ e.V.}$$

$$Q_2^* = 5.7 \text{ e.V.}$$

siendo el valor de la constante de normalización,

$$N^2 = 0.78$$

y la fracción de carga excitada en el interior de la celda unidad,

$$p = 0.89$$

que es un poco menor que la correspondiente para los estados s ; es decir, en estados excitónicos tipo d , la función está ligeramente más extendida que en los estados tipo s , aunque en ambos casos, prácticamente la totalidad de la carga excitada queda en el interior de la celda.

Por último, es interesante observar que a lo largo de todo el proceso para calcular estas energías, se ha considerado como nulo el solapamiento $\gamma_{ds} = \langle \psi_{4d}, \varphi_i \rangle$. Ahora bien, este solapamiento es prácticamente igual al $\gamma_{ps} = \langle \psi_{4p}, \varphi_i \rangle$ y ya se vio en el anterior apartado, como la influencia de γ_{ps} sobre las energías E_1 y E_3 era despreciable. Por lo tanto, es acertado considerar $\gamma_{ds} \approx 0$, lo cual ha simplificado en gran manera todos los desarrollos.

9164

CAPITULO VII

CAPITULO VII

AUTOFUNCIONES Y RELACION DE INTENSIDADES DE OSCILADOR

1.- Autofunciones e intensidades de los estados excitónicos tipo s .

Como ya se indicó al comienzo del capítulo II, las autofunciones del sistema físico en cuestión vienen dadas por

$$\Phi = \sum_{j=1}^f a_j \Psi_j \quad (\text{VII-1})$$

siendo Ψ_j las funciones (III-3) con las cuales se ha resuelto la ecuación secular.

A continuación vamos a calcular los coeficientes $a_j^{(n)}$ correspondientes a la autofunción Φ_n de autovalor E_n .

Para los estados excitónicos cuyo electrón excitado viene descrito por una función tipo s, hemos visto que la matriz de la ecuación secular es:

$$\begin{matrix} & \Psi_1 & \Psi_3 \\ \Psi_1 & \left(\begin{array}{cc} a_{11} & \sqrt{2}\xi_{so}i \\ -\sqrt{2}\xi_{so}i & a_{11}+\xi_{so} \end{array} \right) & \\ \Psi_3 & & \end{matrix} \quad (\text{VII-2})$$

(Arriba y a la izquierda se indican las funciones con las que se forman los elementos de matriz).

Los coeficientes correspondientes para el autovalor $E_1 = a_{11} - \xi_{so}$ son los elementos del autovector normalizado $\begin{pmatrix} a_1^{(1)} \\ a_3^{(1)} \end{pmatrix}$ que se obtiene de (VII-2)

para dicho autovalor E_1 en cuestión. Puede verse fácilmente que

$$a_1^{(1)} = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} i \quad ; \quad a_3^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (\text{VII-3})$$

Analogamente, para el autovalor $E_3 = a_{11} + 2i$, se obtiene:

$$a_1^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{3}} i \quad ; \quad a_3^{(3)} = \frac{2}{\sqrt{6}} \quad (\text{VII-4})$$

De esta manera, quedan determinadas las autofunciones:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= a_1^{(1)} \Psi_1 + a_3^{(1)} \Psi_3 \\ \Phi_3 &= a_1^{(3)} \Psi_1 + a_3^{(3)} \Psi_3 \end{aligned} \quad (\text{VII-5})$$

al conocerse el valor de los coeficientes indicados en (VII-3) y (VII-4).

Veamos a continuación la relación de intensidades para estos estados excitónicos.

Sabemos que dicha magnitud adimensional, para una transición no polarizada entre dos estados Φ_0 y Φ_k , viene dada por:

$$f_{k,0} = \frac{2}{3} \frac{m}{\hbar} w_{k,0} |\vec{r}_{k,0}|^2 \quad (\text{VII-6})$$

siendo $\vec{r}_{k,0}$ el elemento de matriz del vector posición del momento dipolar eléctrico, m la masa del electrón, \hbar la constante reducida de Planck y $w_{k,0} = E_{k,0} / \hbar$, donde $E_{k,0}$ es la energía correspondiente a la transición en cuestión.

Para una radiación incidente en la dirección del eje Z del cristal, ya se vió al final del apartado III.2 que solo las componentes x e y del momento dipolar eléctrico contribuyen a la transición. Por lo tanto, para radiación polarizada en el plano XY, la expresión (VII-6) queda:

$$f_{k,0} = \frac{2}{3} \frac{m}{\hbar} E_{k,0} (|x_{k,0}|^2 + |y_{k,0}|^2) \quad (\text{VII-7})$$

El estado Φ_0 representa el estado fundamental totalmente simétrico en el que el electrón se encuentra completando la capa externa del

ión halógeno ($4p^6$ en el Br^-). Su función correspondiente vimos que es:

$$\Phi_0 = A(p_x^+ p_x^- p_y^+ p_y^- p_z^+ p_z^-) \quad (\text{VII-8})$$

donde A es el antisimetrizador correspondiente.

El elemento $y_{k,0}$ da contribución solo con la componente 'y' de las funciones, es decir, con $\Phi_{ky} = \sum_j a_j^{(k)} \Psi_{jy}$; siendo las funciones Ψ_{jy} las que se han construido en el capítulo III y vienen expresadas en (III-3). De forma análoga sucede con $x_{k,0}$ y la componente 'x' de las funciones. Por otra parte, dada la simetría del sistema, $|x_{k,0}| = |y_{k,0}|$ y los cálculos se realizarán con la componente 'y' ya que disponemos de la expresión de dichas funciones.

A continuación, vamos a hallar las expresiones de $f_{1,0}$ y $f_{3,0}$ correspondientes a los niveles excitónicos E_1 y E_3 . Para ello, veamos primero la forma que toma el elemento de matriz

$$\langle \Phi_{1y} | y | \Phi_0 \rangle \quad (\text{VII-9})$$

siendo

$$\Phi_{1y} = a_1^{(1)} \Psi_{1y} + a_3^{(3)} \Psi_{3y}$$

A la vista de las expresiones de Ψ_{1y} y Ψ_{3y} (III-3) y teniendo en cuenta que 'y' es un operador de un electrón para el cual conocemos bien las reglas de selección en la simetría del sistema en cuestión, se deduce que el elemento de matriz de 'y' solo puede ser de la forma:

$$\pm \langle s^{(\pm)} | y | p_y^{(\pm)} \rangle$$

El signo \pm a la izquierda del término depende de la paridad de la permutación que cambia el orden convencional de las funciones de Φ_0 para que p_y^\pm se corresponda con s^\pm , teniendo ambas el mismo spín.

Por lo tanto, como era de esperar, solo la parte de la función Ψ_{1y} contribuye al elemento de matriz (VII-9), quedando éste:

$$\langle \Phi_{1y} | y | \Phi_0 \rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} a_1^{(1)} \langle s | y | p_y \rangle \quad (\text{VII-10})$$

Lo mismo sucede para $\langle \Phi_{2y} | y | \Phi_0 \rangle$, siendo

$$\Phi_{3y} = a_1^{(3)} \Psi_{1y} + a_3^{(3)} \Psi_{3y}$$

luego,

$$\langle \Phi_{3y} | y | \Phi_0 \rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} a_1^{(3)} \langle s | y | p_y \rangle \quad (\text{VII-11})$$

De esta forma, llevando (VII-10) y (VII-11) a (VII-7), las intensidades de oscilador vienen dadas por:

$$\begin{aligned} f_{1,o} &= \frac{2}{\hbar^2} m E_1 \left| \frac{2}{\sqrt{2}} a_1^{(1)} \langle s | y | p_y \rangle \right|^2 \\ f_{3,o} &= \frac{2}{\hbar^2} m E_3 \left| \frac{2}{\sqrt{2}} a_1^{(3)} \langle s | y | p_y \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{VII-12})$$

guardando la relación:

$$\frac{f_{1,o}}{f_{3,o}} = \frac{E_1}{E_3} \left| \frac{a_1^{(1)}}{a_1^{(3)}} \right|^2 \quad (\text{VII-13})$$

Con los valores (VII-3) y (VII-4) de a_1 queda:

$$\frac{f_{1,o}}{f_{3,o}} = 2 \frac{E_1}{E_3} \quad (\text{VII-14})$$

La estimación experimental de esta relación se hace teniendo en cuenta la fórmula de Smákula (69)

$$\mathcal{N} f = 1.29 (10^{17}) \frac{n}{(n^2 + 2)} \alpha \Delta$$

donde \mathcal{N} es el número de centros que absorben luz por cm^3 , f la intensidad de oscilador, n el índice de refracción, Δ la anchura media de la banda (en e.V.) y α el coeficiente de absorción, que es proporcional a la densidad óptica O.D. a través de unas constantes que dependen de la muestra.

En el espectro de absorción del BrK (fig I-2) se mide la densidad óptica O.D. = $\log_{10} (I_0/I)$ (siendo I_0 la intensidad incidente sobre el cristal e I la que sale), de forma que la relación de intensidades de oscilador para E_1 y E_3 debe ser:

$$\left(\frac{f_{1,0}}{f_{3,0}}\right)_{\text{exp}} = \frac{\text{O.D.}(E_1) \Delta(E_1)}{\text{O.D.}(E_3) \Delta(E_3)} = \frac{2}{1.2} = 1.6 \quad (\text{VII-15})$$

donde $\text{O.D.}(E_1) = 2$ y $\text{O.D.}(E_3) = 1.2$, siendo muy parecidas las anchuras medias de las bandas.

El valor de (VII-14) con los datos experimentales de las energías $E_{1,\text{exp}} = 6.8$ e.V. y $E_{3,\text{exp}} = 7.3$ e.V. es:

$$\frac{f_{1,0}}{f_{3,0}} = 2 \frac{E_{1,\text{exp}}}{E_{3,\text{exp}}} = 1.86 \quad (\text{VII-16})$$

que difiere de (VII-15) en la medida en que son válidas las aproximaciones realizadas que conducen a la expresión (VII-14).

Por último, el valor de (VII-14) con datos calculados de las energías ($E_1 = 7.1$ e.V. y $E_3 = 7.6$ e.V.) da:

$$\left(\frac{f_{1,0}}{f_{3,0}}\right)_{\text{cal}} = 2 \frac{E_1}{E_3} = 1.8 \quad (\text{VII-17})$$

2.- Autofunciones e intensidades de los estados excitónicos tipo d.

Los estados excitónicos de tipo d, de mayor energía que los de tipo s, poseen una complejidad mayor puesto que a esas energías existe ya interacción con un continuo. De hecho, puede verse en el espectro de absorción un ensanchamiento de las líneas, de forma que éstas no llegan a resolverse con la misma claridad que los estados excitónicos tipo s. Por ello, y como ya se mencionó en el capítulo anterior, la simplicidad con que tratamos estos estados tipo d, proporciona resultados que pueden alejarse bastante de los experimentales, ya que el modelo seguido no responde realmente en este caso a la complejidad del fenómeno en cuestión. No obstante, señalaremos brevemente algunos aspectos de las autofunciones $\Phi = \sum_j a_j \Psi_j$ y las intensidades de oscilador correspondientes a los estados excitónicos tipo d.

Recordemos que la matriz de la ecuación secular en este caso es:

$$\begin{array}{c} \Psi_2 \\ \Psi_4 \\ \Psi_5 \end{array} \begin{array}{c} \Psi_2 \\ \Psi_4 \\ \Psi_5 \end{array} \begin{array}{c} \Psi_5 \end{array} \left(\begin{array}{ccc} a_{22} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \{so\} i & \frac{\sqrt{6}}{2} \{so\} i \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \{so\} i & a_{22} - \frac{\{so\}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \{so\} \\ -\frac{\sqrt{6}}{2} \{so\} i & -\frac{\sqrt{3}}{2} \{so\} & a_{22} + \frac{\{so\}}{2} \end{array} \right) \quad (VII-18)$$

donde se han indicado las funciones Ψ_i con las que se forman los elementos de matriz.

Los autovectores correspondientes a los autovalores E_2 , E_4 y E_5 , proporcionan los coeficientes a_j que determinan a las funciones Φ :

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= a_2^{(2)} \Psi_2 + a_4^{(2)} \Psi_4 + a_5^{(2)} \Psi_5 \\ \Phi_4 &= a_2^{(4)} \Psi_2 + a_4^{(4)} \Psi_4 + a_5^{(4)} \Psi_5 \\ \Phi_5 &= a_2^{(5)} \Psi_2 + a_4^{(5)} \Psi_4 + a_5^{(5)} \Psi_5 \end{aligned} \quad (VII-19)$$

Ahora bien, en la aproximación realizada para hallar los autovalores, se obtiene que E_2 y E_4 son iguales y por lo tanto solo se obtiene de (VII-18) una condición para determinar $\bar{a}^{(2)}$ y $\bar{a}^{(4)}$, la de ser ortogonales a $\bar{a}^{(5)}$, a parte de estar normalizados y ser ortogonales entre sí. De esta manera, no quedan unívocamente determinados $\bar{a}^{(2)}$ y $\bar{a}^{(4)}$. Sin embargo, experimentalmente se observan, como ya vimos, tres picos correspondientes a estados \underline{d} , y en una aproximación mas fina del cálculo, la matriz (VII-18) tendría tres autovalores diferentes y tres autovectores bien definidos.

Para el valor de energía $E_5 = a_{22} + 2 \{so\}$, sí se obtiene un único autovector a partir de las dos ecuaciones linealmente independientes que entonces se deducen de (VII-18) y de la condición de normalización, obteniéndose:

$$a_2^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{3}} i \quad ; \quad a_4^{(5)} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \quad ; \quad a_5^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (VII-20)$$

Respecto a la intensidad de oscilador de estos estados, indicaremos

simplemente que el elemento de matriz de un electrón solo puede ser del tipo $\pm \langle d_{z^2} | y | p_y \rangle$ y $\pm \langle d_{x^2-y^2} | y | p_y \rangle$, donde se recordará que hemos llamado $u \equiv d_{z^2}$ y $v \equiv d_{x^2-y^2}$. Por lo tanto, a la vista de las funciones Ψ_{iy} (III-3) se deduce que solo la parte de función correspondiente a Ψ_{2y} contribuye al elemento de matriz $f_{k,0}$; obteniéndose para $f_{5,0}$, por ejemplo, (vease (VII-7)) :

$$f_{5,0} = \frac{2m}{\hbar^2} E_5 \left| \frac{1}{2\sqrt{2}} (2\langle u | y | p_y \rangle + 2\sqrt{3} \langle v | y | p_y \rangle) a_2^{(5)} \right|^2 \quad (\text{VII-21})$$

y análogamente para $f_{4,0}$ y $f_{2,0}$. No estimaremos la relación de estas intensidades entre sí debido a que $a_2^{(4)}$ y $a_2^{(2)}$ no están definidos de forma única y esto impide establecer posteriormente comparaciones con los datos experimentales. Pero sí tiene cierto interés hallar, por ejemplo, la relación entre $f_{1,0}$ y $f_{5,0}$, de lo cual trata el próximo apartado.

3.- Relación de intensidades tipo s / tipo d.

Por último, vamos a comparar las intensidades de una transición excitónica a un estado tipo s con otra transición excitónica a un estado tipo d. Escogeremos para ello el estado tipo s Φ_1 y como estado tipo d tomaremos el de mayor energía, Φ_5 .

De las relaciones (VII-12) y (VII-21) puede verse que para obtener la mencionada relación de intensidades de oscilador, hay que calcular previamente los elementos de matriz $\langle s | y | p_y \rangle$, $\langle u | y | p_y \rangle$ y $\langle v | y | p_y \rangle$. El conocimiento de estos elementos permite además, poder obtener los valores absolutos de las distintas intensidades de oscilador.

A continuación, vamos a calcular los elementos de matriz mencionados mas arriba. Para ello hay que tener en cuenta la forma de las funciones s, u y v expresadas en (III-4), (III-5) y (III-6) y que el orbital p_y presenta solapamiento γ_{ps} con cada uno de los dos orbitales Φ_i de los álcalis vecinos en la dirección del eje Y. Las formas que toman entonces los elementos de matriz en cuestión son:

$$\begin{aligned}
 \langle s | y | p_y \rangle &= N_s \langle \Psi_s | y | p_y \rangle + N_s b_s \frac{2}{\sqrt{6}} \langle p_i | y | p_y \rangle \\
 \langle u | y | p_y \rangle &= N_d \langle \Psi_{d_0} | y | p_y \rangle - N_d b_d \frac{1}{\sqrt{3}} \langle p_i | y | p_y \rangle \quad (\text{VII-22}) \\
 \langle v | y | p_y \rangle &= N_d \langle \Psi_{d_{x^2-y^2}} | y | p_y \rangle - N_d b_d \langle p_i | y | p_y \rangle
 \end{aligned}$$

Los subíndices s y d en N y b indican si estas constantes son de la función s o de las de tipo d (u o v) que, como se vió en el capítulo anterior, son distintas para cada caso.

El elemento $\langle \Psi_i | y | p_y \rangle$ de dos centros, se calcula por medio de un desarrollo Gaussiano de los orbitales de Slater Ψ (4s del K) y p (4p del Br⁻) (capítulo V). El cálculo resulta mas sencillo si se considera $\langle \Psi | z | p_z \rangle$, de igual valor al anterior. Aplicando entonces la expresión general del apéndice E, resulta:

$$\langle \Psi_{4s} | y | p_y \rangle = 0.19 \text{ u.a.} \quad (\text{VII-23})$$

Este valor no es muy grande, como era de esperar, debido al solapamiento relativamente pequeño $\gamma_{ps} = 0.11$ entre los dos orbitales.

Los restantes elementos de un solo centro (el del Br⁻) que aparecen en (VII-22) se calculan facilmente teniendo presente que:

$$\begin{aligned}
 y &= r \frac{2i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\pi}{3}} (Y_1^1 + Y_1^{-1}) \\
 p_y &= R_p \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_1^1 + Y_1^{-1}) \\
 \Psi_s &= R_s Y_0^0 \quad ; \quad \Psi_{d_0} = R_d Y_2^0 \\
 \Psi_{d_{x^2-y^2}} &= R_d \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})
 \end{aligned}$$

Considerando entonces la ley de composición de armónicos esféricos Y_1^m , indicada en el apéndice D, y recordando la forma radial de las funciones (V-1) y (V-2), se obtiene:

$$\langle \Psi_s | y | p_y \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty R_s R_p r^2 dr = \frac{2^{10} \cdot 30}{\sqrt{3} \sqrt{10}} \frac{(\{5s \cdot 4p\}^9)^{1/2}}{(\{5s + 4p\}^{11})^{1/2}} \text{ u.a.}$$

(cont.)

$$\langle \Psi_{d_0^1 y | P_y} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{15}} \int_0^\infty R_d R_p r r^2 dr = -\frac{2^9 \cdot 9}{\sqrt{15}} \frac{(\xi_{4d}^9 \cdot \xi_{4p}^9)^{1/2}}{(\xi_{4d} + \xi_{4p})^{10}} \text{ u.a.} \quad (\text{VII-24})$$

$$\langle \Psi_{d_{x^2-y^2} | P_y} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{5}} \int_0^\infty R_d R_p r r^2 dr = -\frac{2^9 \cdot 9}{\sqrt{5}} \frac{(\xi_{4d}^9 \cdot \xi_{4p}^9)^{1/2}}{(\xi_{4d} + \xi_{4p})^{10}} \text{ u.a.}$$

Llevando (VII-23) y (VII-24) a (VII-22) y sustituyendo el valor de los parámetros ξ_{5s} , ξ_{4p} y ξ_{4d} (V-7), se obtiene en u.a. :

$$\langle s | y | P_y \rangle = N_s (0.32 + b_s 0.16) = 0.27$$

$$\langle u | y | P_y \rangle = N_d (-0.51 - b_d 0.10) = -0.50$$

$$\langle v | y | P_y \rangle = N_d (-0.89 - b_d 0.19) = -0.87$$

(tomando N y b los valores obtenidos en el capítulo VI).

Sustituyendo ahora estos valores en las expresiones (VII-12) y (VII-21) de $f_{1,0}$ y $f_{5,0}$ respectivamente, obtenemos:

$$f_{1,0} = \frac{2}{\hbar^2} m E_1 \left| 0.27 \left(-\frac{2i}{\sqrt{3}} \right) \right|^2$$

$$f_{5,0} = \frac{2}{\hbar^2} m E_5 \left| \frac{1}{2\sqrt{2}} 4.01 \frac{i}{\sqrt{3}} \right|^2 \quad (\text{VII-25})$$

(Recuérdese que $a_1^{(1)} = -2i/\sqrt{3}$ y $a_2^{(5)} = i/\sqrt{3}$).

La relación que entonces se encuentra es:

$$\frac{f_{1,0}}{f_{5,0}} = \frac{E_1}{E_5} 0.14 = 0.10 \quad (\text{VII-26})$$

(con los datos experimentales de las energías).

A partir del espectro de absorción (fig I-2), puede deducirse dicha relación teniendo en cuenta que: (vease (VII-15))

$$\left(\frac{f_{1,0}}{f_{5,0}} \right)_{\text{exp}} = \frac{\text{O.D.}(E_1) \Delta(E_1)}{\text{O.D.}(E_5) \Delta(E_5)} \quad (\text{VII-27})$$

siendo el valor de las densidades ópticas $\text{O.D.}(E_1) \approx 2$ y $\text{O.D.}(E_5) \approx 1.2$

Puesto que la resolución de los picos de los estados \underline{d} no es nada clara, siendo incluso problemática la adjudicación de los estados, estimaremos que (E_c) es unas 10 veces mas ancha que $\Delta(E_1)$, obteniéndose de (VII-27):

$$\left(\frac{f_{1,0}}{f_{5,0}}\right)_{\text{exp}} \approx 0.16 \quad (\text{VII-28})$$

que presenta cierta concordancia con (VII-26) a pesar de que, como ya se dijo, los estados \underline{d} presentan una complejidad mucho mayor que la que pueda describir el modelo que nos ha conducido a la obtención de (VII-26).

Señalaremos por último, que dentro de las aproximaciones realizadas, el valor de las relaciones (VII-26) y (VII-28) debe ser muy parecido al de la relación entre la intensidad $f_{1,0}$ del estado $\bar{\Phi}_1$ tipo s y la intensidad $f_{k,0}$ de cualquier transición a estados tipo \underline{d} .

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A continuación vamos a resumir y comentar los resultados obtenidos a lo largo del presente trabajo. Prácticamente todos ellos se han discutido ya ampliamente en los capítulos respectivos a la vista de las aproximaciones y métodos seguidos en la obtención de los mismos.

En cuanto a los datos y modelos existentes sobre excitones en haluros alcalinos, se hace un estudio-recopilación de los mismos en el capítulo I, al cual remitimos.

Por lo tanto, en este apartado vamos a enumerar y comentar brevemente las conclusiones a las que se llega, adquiriendo de nuevo así, una visión de conjunto del problema concreto planteado en el capítulo II de la presente memoria.

Algunos de los resultados obtenidos eran ya bien conocidos. Estos son, la multiplicidad de los picos excitónicos en la absorción ; así como la separación entre ellos , sobre todo en los dos primeros (tipo s) debida a la interacción spin - órbita . También, la simetría de las funciones es un asunto bien sabido y es lo que lleva a plantear unas funciones localizadas de partida Ψ_i (III-3) cuyas componentes 'y' reproducimos a continuación, precedidas del producto indicado de las representaciones irreducibles (tabla III-1) del grupo cúbico O_h a las que pertenecen las funciones del electrón e , del hueco h y spin , siguiendo el esquema de Overhauser (3).

$$S=0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{ccc} e & h & S \\ (\Gamma_1 \times \Gamma'_4 \rightarrow \Gamma'_4) \times \Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_4 \rightarrow \Psi_{1y} = A(\frac{1}{2}(s^+ P_y^- - s^- P_y^+)) \\ (\Gamma_3 \times \Gamma'_4 \rightarrow \Gamma'_4) \times \Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_4 \rightarrow \Psi_{2y} = A(\frac{1}{2\sqrt{2}}(-u^+ P_y^- + \sqrt{5} v^+ P_y^- + u^- P_y^+ + \sqrt{5} v^- P_y^+)) \end{array} \end{array} \right.$$

$$S=1 \left\{ \begin{array}{l} (\Gamma_1' \times \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \times \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4' \rightarrow \Psi_{3y} = A \left(\frac{1}{2} (s^+ p_x^- + s^- p_x^+ + s^+ p_z^+ - s^- p_z^-) \right) \\ (\Gamma_3' \times \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_4') \times \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4' \rightarrow \Psi_{4y} = A \left(\frac{1}{4} (-u^+ p_x^- + \sqrt{3} v^+ p_x^- - u^- p_x^+ + \sqrt{3} v^- p_x^+ + 2u^+ p_z^+ - 2u^- p_z^-) \right) \\ (\Gamma_3' \times \Gamma_4' \rightarrow \Gamma_5') \times \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4' \rightarrow \Psi_{5y} = A \left(\frac{1}{4} (-\sqrt{3} u^+ p_x^- - v^+ p_x^- + \sqrt{3} u^- p_x^+ - v^- p_x^+ - 2v^+ p_z^+ + 2v^- p_z^-) \right) \end{array} \right.$$

donde P indica la función del hueco, formada por cinco electrones p de la capa externa del ión halógeno ; y s , u , v expresan la función del electrón excitado .

La novedad de la descripción de los estados excitónicos estriba en suponer al electrón excitado del ión halógeno, solo parcialmente transferido a los álcalis vecinos de forma que, las funciones que lo describen son las siguientes combinaciones lineales de orbitales atómicos: ((III-4), (III-5) y (III-6))

$$s = N_s \left(\Psi_s + \frac{b_s}{\sqrt{6}} \sum_{k=1}^6 \varphi_k \right)$$

$$d_{z^2} \equiv u = N_d \left(\Psi_{d_{z^2}} + \frac{b_d}{\sqrt{3}} (\varphi_z + \varphi_{z'}) - \frac{1}{2} (\varphi_x + \varphi_{x'} + \varphi_y + \varphi_{y'}) \right)$$

$$d_{x^2-y^2} \equiv v = N_d \left(\Psi_{d_{x^2-y^2}} + \frac{b_d}{2} (\varphi_x + \varphi_{x'} - (\varphi_y + \varphi_{y'})) \right)$$

donde Ψ es el orbital excitado centrado en el ión halógeno y φ es el orbital externo s del átomo alcalino. Además, como puede verse en el apartado III.2 , es interesante señalar que existe un estado posible Ψ_j no considerado mas arriba, para el cual el electrón excitado viene descrito por una función tipo d_{xy} . Dado que esta función está orientada hacia los iones halógenos vecinos (cargas también negativas) , es razonable suponer que corresponda a un estado de mayor energía que los otros, por el que pasa la excitación para formarse un excitón autoatrapado (electrón excitado compartido por dos iones halógenos vecinos) . Esta relación cristalina tiene lugar en muchos casos (apartado I.3) venciendo una pequeña barrera de potencial.

Volviendo al modelo excitónico indicado mas arriba, de transferencia parcial de carga, vemos que conduce a resultados bastante aceptables

de oscilador para las transiciones desde el estado fundamental (Φ_0) .:

$$(f_{1,o}/f_{3,o}) = \frac{E_1}{E_3} \left| \frac{a_1^{(1)}}{a_1^{(3)}} \right|^2 = 1.8$$

$$(f_{1,o}/f_{5,o}) = \frac{E_1}{E_5} 0.14 = 0.10$$

Estos resultados no difieren demasiado de los encontrados experimentalmente a partir del espectro de absorción, aplicando la fórmula de Smá-kula (VII-15); $(f_{1,o}/f_{5,o})_{\text{exp}}=1.6$ y $(f_{1,o}/f_{3,o})_{\text{exp}}=0.16$.

Es necesario señalar que los estados excitónicos tipo d poseen, en realidad , una complejidad mucho mayor que los de tipo s ya que a esas energías tienen lugar otros fenómenos como interacción con un continuo. De hecho, puede verse en el espectro de absorción (Fig.I-2), como se ensanchan las líneas de forma que no llegan a resolverse con la claridad de los primeros estados excitónicos de menor energía (tipo s). Por ello, a pesar de los aceptables resultados encontrados, el modelo excitónico planteado es especialmente apropiado solo para los estados tipo s, para los cuales se observan picos muy estrechos en la absorción por lo que puede comprenderse que sea a estos estados (s) a los que se les considere propiamente como 'excitónicos' ; de forma que la mayoría de las veces, el término 'excitón' en los haluros alcalinos se refiere únicamente a estos estados.

A continuación, vamos a indicar las aproximaciones realizadas en la obtención de los resultados expresados anteriormente.

En primer lugar, como ya se señaló y justificó en la Introducción de la presente memoria, las funciones Φ_i se refieren a la excitación localizada en la celda unidad que sufre la excitación, y la clasificación de los estados se ha realizado considerando que el momento cristalino del excitón $\vec{k} = 0$ (centro de la primera zona de Brillouin).

Las funciones atómicas empleadas en los cálculos son orbitales tipo Slater, $\propto r^{n-1} e^{-\zeta r}$, habiéndose estimado los parámetros de apantallamiento para las funciones 5s y 4d del electrón excitado en el Br^- , a partir de ciertas consideraciones sobre la extensión radial de las mismas (apar-

tado V.1).

La aproximación mas burda es quizá la que se realiza en la estimación de las energías de orbital del electrón excitado en 5s y 4d del Br^- , debido a que no existe ninguna tabulación al respecto y que es un ión mas bien pesado. El intervalo de error resulta ser de unos 0.5 e.V., y el valor de las energías, (V-32):

$$E(5s, \text{Br}^-) \approx -1 \text{ e.V.}$$

y

$$E(4d, \text{Br}^-) \approx -0.5 \text{ e.V.}$$

Hay otras aproximaciones en la estimación de energías de repulsión y de otros términos que aparecen en los desarrollos. Sin embargo, es de notar que en la medida en que la porción de carga transferida es pequeña, muchos de estos términos disminuyen enormemente, pudiéndolos despreciar o estimar de forma aproximada.

En cuanto al solapamiento de las funciones atómicas, solo se ha considerado apreciable:

$$\gamma_{ss} = \langle \Psi_{5s}, \varphi_{4s} \rangle \approx 0.61$$

Los otros solapamientos,

$$\gamma_{ps} = \langle \Psi_{4p}, \varphi_{4s} \rangle = 0.11 \approx \gamma_{dp} \quad ; \quad \gamma_{ij} = \langle \varphi_{4s}^{(i)}, \varphi_{4s}^{(j)} \rangle = 0.34$$

proporcionan términos de energía siempre menores que el margen de precisión con el que se opera, sobre todo cuando van afectados por la constante \underline{h} relacionada con la carga transferida (veanse, por ejemplo, apartados V.3 y VI.2). Como consecuencia de estas aproximaciones, la ecuación secular 5×5 que se plantea (II-4), puede separarse en dos (para estados tipo \underline{s} y para tipo \underline{d}), lo cual simplifica los cálculos posteriores.

Por último, la constante \underline{h} se estimó a partir de la diferencia de energías (observada experimentalmente) que hay entre el primer pico excitónico tipo \underline{s} (\underline{d}) y el comienzo de la banda de conducción tipo \underline{s} (\underline{d}). Tanto δ_s como δ_d aparecen en la tabla anterior, así como los valores de \underline{h} que proporcionan resultados de δ concordantes con los experimentales en la misma medida que las energías calculadas con esos valores de \underline{h} concuer

dan con las observadas (veanse apartados VI.1 y VI.3).

Como puede observarse de los valores que toma la fracción de carga excitada en el interior de la celda, la excitación tipo s resulta mas localizada que la de tipo d , como era de esperar.

A la vista de los resultados, vemos que el método empleado describe de forma bastante aceptable y coherente los estados excitónicos de la absorción del BrK. Esto era uno de los objetivos del presente trabajo, debido al interés que presenta el estudio de los excitones libres en estos compuestos.

Además, de todo lo dicho cabe inferir que la concordancia obtenida es debida mas bien al propio modelo (de 'transferencia parcial') que a la precisión (bastante pequeña a veces) de las funciones atómicas empleadas y de los cálculos realizados.

18155

APPENDICES

A P E N D I C E A

PROPIEDADES DE LA SIMETRIA CUBICA

A1. Descomposición del producto de representaciones irreducibles del grupo cúbico .

$$\begin{aligned}\Gamma_1 \times \Gamma_1 &= \Gamma_1, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_2 &= \Gamma_1, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_3 &= \Gamma_3, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_4 &= \Gamma_4, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_5 &= \Gamma_4, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_6 &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_7 &= \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_8 &= \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ \Gamma_4 \times \Gamma_4 &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ \Gamma_4 \times \Gamma_6 &= \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ \Gamma_5 \times \Gamma_5 &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5.\end{aligned}$$

Las multiplicaciones anteriores siguen siendo válidas para representaciones de paridad impar Γ^1 y para producto de representaciones pares con impares, teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned}\text{par} \times \text{par} &= \text{par} \\ \text{impar} \times \text{impar} &= \text{par} \\ \text{impar} \times \text{par} &= \text{impar}\end{aligned}$$

A2. Construcción de funciones base.

Llamemos $\Psi_{j\lambda}$ a unas funciones pertenecientes a la representación Γ_i del grupo cúbico. Se desea construir dichas funciones como productos de otras, llamémoslas $\Phi_{j,\alpha}$ y $\Phi_{k,\nu}$ por ejemplo, que pertenecen respectivamente a representaciones Γ_j y Γ_k del mismo grupo.

La relación apropiada es:

$$\Psi_{j\lambda} = \sum_{\mu, \nu} a_{j\lambda}{}^{\mu\nu} \phi_{j\mu} \phi_{k\nu}$$

y el proceso a seguir se encuentra en cualquier libro de teoría de grupos (71).

Aquí solo reproduciremos los resultados que nos interesan y que están extraídos de la referencia (3) :

$$\Gamma_1 \times \Gamma_1 = \Gamma_1$$

$$\psi_{1\alpha} = \phi_1 \phi_{1\alpha}'$$

$$\Gamma_3 \times \Gamma_4 = \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\begin{aligned} \psi_{1z} &= (-\phi_{2z} \phi_{1z}' + \sqrt{3} \phi_{2y} \phi_{1z}')/2, \\ \psi_{1y} &= (-\phi_{2y} \phi_{1y}' - \sqrt{3} \phi_{2z} \phi_{1y}')/2, \\ \psi_{1x} &= \phi_{2x} \phi_{1x}', \\ \psi_{2z} &= (-\sqrt{3} \phi_{2y} \phi_{1z}' - \phi_{2z} \phi_{1z}')/2, \\ \psi_{2y} &= (\sqrt{3} \phi_{2z} \phi_{1y}' - \phi_{2y} \phi_{1y}')/2, \\ \psi_{2x} &= \phi_{2x} \phi_{1x}'; \end{aligned}$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (\phi_{1z} \phi_{1z}' + \phi_{1y} \phi_{1y}' + \phi_{1x} \phi_{1x}')/\sqrt{3}, \\ \psi_{2z} &= (-\phi_{1z} \phi_{1z}' - \phi_{1y} \phi_{1y}' + 2\phi_{1x} \phi_{1x}')/\sqrt{6}, \\ \psi_{3z} &= (\phi_{1z} \phi_{1z}' - \phi_{1y} \phi_{1y}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{3y} &= (-\phi_{1z} \phi_{1z}' + \phi_{1y} \phi_{1y}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{3x} &= (\phi_{1z} \phi_{1z}' - \phi_{1x} \phi_{1x}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{4z} &= (-\phi_{1z} \phi_{1z}' + \phi_{1y} \phi_{1y}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{4y} &= (\phi_{1z} \phi_{1z}' + \phi_{1y} \phi_{1y}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{4x} &= (\phi_{1z} \phi_{1z}' + \phi_{1x} \phi_{1x}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{5z} &= (\phi_{1z} \phi_{1z}' + \phi_{1y} \phi_{1y}')/\sqrt{2}; \end{aligned}$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_5 = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\begin{aligned} \psi_2 &= (\phi_{1z} \phi_{2z}' + \phi_{1y} \phi_{2y}' + \phi_{1x} \phi_{2x}')/\sqrt{3}, \\ \psi_{3z} &= (\phi_{1z} \phi_{2z}' - \phi_{1y} \phi_{2y}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{3y} &= (\phi_{1z} \phi_{2z}' + \phi_{1y} \phi_{2y}' - 2\phi_{1x} \phi_{2x}')/\sqrt{6}, \\ \psi_{4z} &= (\phi_{1y} \phi_{2y}' + \phi_{1x} \phi_{2x}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{4y} &= (\phi_{1z} \phi_{2z}' + \phi_{1x} \phi_{2x}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{4x} &= (\phi_{1z} \phi_{2z}' + \phi_{1y} \phi_{2y}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{5z} &= (\phi_{1y} \phi_{2y}' - \phi_{1x} \phi_{2x}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{5y} &= (-\phi_{1z} \phi_{2z}' + \phi_{1x} \phi_{2x}')/\sqrt{2}, \\ \psi_{5x} &= (\phi_{1z} \phi_{2z}' - \phi_{1y} \phi_{2y}')/\sqrt{2}; \end{aligned}$$

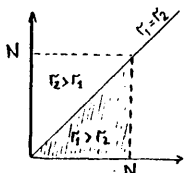
APENDICE B

CALCULO DE ALGUNAS INTEGRALES

B1. Cálculo de $R^p(ab;ce)$.

Según indica la figura , la integral:

$$R^p(ab;ce) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^p}{r_2^{p+1}} R_a(r_1) R_b(r_2) R_c(r_1) R_e(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (B1-1)$$



puede descomponerse en la suma siguiente:

$$R^p(ab;ce) = I_{r_2 > r_1} + I_{r_1 > r_2} \quad (B1-2)$$

Si llamamos χ a toda la expresión del integrando, estas integrales son:

$$I_{r_2 > r_1} = e^2 \int_0^N \int_0^{r_2} \chi dr_1 dr_2 \quad (N \rightarrow \infty) \quad (B1-3)$$

$$I_{r_1 > r_2} = e^2 \int_0^N \int_{r_2}^N \chi dr_1 dr_2 \quad (N \rightarrow \infty) \quad (B1-4)$$

Veamos que forma toma la integral $I_{r_2 > r_1}$:

$$\begin{aligned} I_{r_2 > r_1} &= e^2 \int_0^N \int_0^{r_2} dr_1 \frac{r_1^p}{r_2^{p+1}} R_a(r_1) R_b(r_2) R_c(r_1) R_e(r_2) r_1^2 r_2^2 = \\ &= e^2 \int_0^N R_b(r_2) R_e(r_2) \frac{r_2^2}{r_2^{p+1}} dr_2 R_a(r_1) R_c(r_2) r_1^p r_1^2 dr_1 \quad (B1-5) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que la función radial es de la forma:

$$R_a(r) = N_a r^{n_a+1} e^{-\xi_a r} ,$$

la expresión (B1-5) queda:

$$I_{r_2 > r_1} = e^2 N_a N_b N_c N_e \int_0^N \int_0^{r_2} r_2^{n_b+n_c+2-(p+1)+2} e^{-\{\xi_b+\xi_c\}r_2} dr_2 \int_{r_1}^{r_2} r_1^{n_a+n_c+p+2} e^{-\{\xi_a+\xi_c\}r_1} dr_1 \quad (B1-6)$$

De forma análoga obtenemos la expresión de $I_{r_1 > r_2}$:

$$I_{r_1 > r_2} = e^{2N_a N_b N_c N_e} \int_{r_1}^{r_2} r_2^{n_b + n_c - 2 + p + 2} e^{-(\xi_b + \xi_e)r_2} dr_2 \cdot \int_{\frac{r_2}{2}}^{r_1} r_1^{n_a + n_c - (p+1) + 2} e^{-(\xi_a + \xi_c)r_1} dr_1 \quad (B1-7)$$

Llamemos:

$$\left. \begin{aligned} l &= n_a + n_c - (p+1) & , & & m_1 &= -(\xi_a + \xi_c) \\ t &= n_a + n_c + p & , & & m_2 &= -(\xi_b + \xi_e) \\ K &= e^{2N_a N_b N_c N_e} \end{aligned} \right\} (B1-8)$$

siendo t y l enteros positivos.

Entonces:

$$\int_0^{r_2} r_1^t e^{m_1 r_1} dr_1 = \left[\frac{e^{m_1 r_1}}{m_1} (r_1^t + (-1) \frac{t r_1^{t-1}}{m_1} + \dots + (-1)^t \frac{t!}{m_1^t}) \right]_0^{r_2} =$$

$$= \frac{e^{m_1 r_2}}{m_1} (r_2^t + (-1) \frac{t r_2^{t-1}}{m_1} + \dots + (-1)^t \frac{t!}{m_1^t}) - (-1)^t \frac{1}{m_1} \frac{t!}{m_1^t} \quad (B1-9)$$

$$\int_{\frac{r_2}{2}}^{r_1} r_1^l e^{m_1 r_1} dr_1 = - \frac{e^{m_1 r_2}}{m_1} (r_2^{l+1} + (-1) \frac{1 r_2^{l-1}}{m_1} + \dots + (-1)^l \frac{1!}{m_1^l}) \quad (B1-10)$$

Sustituyendo (B1-9) y (B1-10) en (B1-6) y (B1-7) respectivamente, las integrales I toman la forma:

$$I_{r_2 > r_1} = K \int_0^{r_2} r_2^{m_2 r_2} \frac{e^{m_1 r_2}}{m_1} (r_2^t + (-1) \frac{t r_2^{t-1}}{m_1} + \dots + (-1)^t \frac{t!}{m_1^t}) - (-1)^t \frac{t!}{m_1 m_1^t} \cdot$$

$$I_{r_1 > r_2} = -K \int_{\frac{r_2}{2}}^{r_1} r_2^{m_2 r_2} \frac{e^{m_1 r_2}}{m_1} (r_2^{l+1} + (-1) \frac{1 r_2^{l-1}}{m_1} + \dots + (-1)^l \frac{1!}{m_1^l}) dr_2$$

Sumando ambas integrales queda en definitiva

$$R^P(ab; ce) = K \left[-\frac{1}{m_1} \left(-\frac{1}{m_1} \frac{(t+1-1)!}{(-m_1+m_2)^{t+1}} + \dots + (-1)^1 \frac{1!}{m_1^1} \frac{t!}{(-m_1+m_2)^{t+1}} \right)^{t+1} \right. \\ \left. + \frac{1}{m_1} \left(-\frac{t}{m_1} \frac{(1+t-1)!}{(-m_1+m_2)^{1+t}} + \dots + (-1)^t \frac{t!}{m_1^t} \frac{1!}{(-m_1+m_2)^{t+1}} \right)^{t+1} \right. \\ \left. - (-1)^t \frac{t!}{m_1^{t+1}} \frac{1!}{(-m_2)^{1+1}} \right]$$



O lo que es igual:

$$R^p(ab;ce) = K \left[-\frac{\alpha}{m_1} + \frac{\beta}{m_1} - (-1)^t \frac{t! 1!}{m_1^{t+1} (-m_2)^{1+1}} \right] \quad (B1-11)$$

donde

$$\alpha = \sum_{i=1}^t (-1)^i \frac{1}{m_1^i} \frac{1!}{(1-i)!} \frac{(t+1-i)!}{(-m_1+m_2)^{t+1-i+1}}$$

y

$$\beta = \sum_{j=1}^t (-1)^j \frac{1}{m_1^j} \frac{t!}{(t-j)!} \frac{(1+t-j)!}{(-m_1+m_2)^{1+t-j+1}}$$

Para calcular $R^k(p\psi_s; p\psi_d)$ y $R^k(p\psi_s; \psi_d p)$ hay que tener en cuenta qué términos (k) aparecen. Se puede ver que para los orbitales atómicos implicados en estas integrales, las tablas de Gaunt solo dan contribución para $R^2(p\psi_s; p\psi_d)$ y $R^1(p\psi_s; \psi_d p)$.

El cálculo de estas integrales en u.a. se realiza computando la expresión general (B1-11), teniendo presente (B1-8) y que,

$$N_r = \left(\frac{(2\xi_r)^{2n+1}}{(2n)!} \right)^{1/2}$$

siendo el valor de los parámetros $\xi_a, \xi_b, \xi_c, \xi_e$ los indicados en -- (V-7). De esta forma, los datos para calcular $R^2(p_s; p_d)$ son:

$$\xi_a = \xi_{4p} = 2.257, \quad \xi_b = \xi_{5s} = 0.83, \quad \xi_c = \xi_a, \quad \xi_e = \xi_{4d} = 2.257$$

p=2

y para $R^1(p_s; d p)$:

$$\xi_a = \xi_{4p} = 2.257, \quad \xi_b = \xi_{5s} = 0.83, \quad \xi_c = \xi_{4d} = 2.257, \quad \xi_e = \xi_a$$

p=1

obteniéndose los valores:

$$R^2(p\psi_s; p\psi_d) = 0.13 \times 10^{-1} \text{ u.a.} = 0.3 \text{ e.V.}$$

y

$$R^1(p\psi_s; \psi_d p) = 0.45 \times 10^{-2} \text{ u.a.} = 0.1 \text{ e.V.}$$

B2. Cálculo de I.

Recordemos que la integral I es: $I = \int_0^\infty R_d^* R_d r^4 r^2 dr$.

Teniendo en cuenta que:

$$R_d^* = R_d = N_d r^{n-1} e^{-\xi_d r} \quad (\text{u.a.}) \quad \text{con} \quad N_d = \left[\frac{(2\xi_d)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2}$$

(n entero)

resulta:

$$I = N_d^2 \int_0^{\infty} r^{2n-2+6} e^{-2\xi_d r} dr = \frac{(2\xi_d)^{2n+1}}{(2n)!} \frac{(2n+4)!}{(2\xi_d)^{2n+4+1}}$$

que para n=4 se obtiene:

$$I = 742.5 \left(\frac{1}{\xi_d} \right)^4 \quad . \quad (\text{B2-1})$$

A P E N D I C E C

POTENCIAL DEL CAMPO CRISTALINO

C1. Desarrollo del campo cristalino en términos de armónicos esféricos.

La energía del campo cristalino de los seis electrones exteriores del ión halógeno es:

$$W = \sum_{k=1}^6 w_k$$

donde $w_k = -e v_k$ es la energía cristalina del electrón k , siendo v_k el potencial correspondiente:

$$v_k(r_k, \theta_k, \phi_k) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r_k|} \quad (C1-1)$$

donde q_j es la carga del ión j a la distancia R_j del núcleo al que se encuentra ligado el electrón k ; e es el valor absoluto de la carga del electrón.

En el cálculo de v_k se van a considerar solamente los iones j próximos al ión halógeno excitado, éstos son los indicados en la figura III-1. Los iones más cercanos al Br^- excitado son los K^+ situados en el centro de las caras de la celda, con una coordinación de orden 6. Los siguientes iones en proximidad son los de Br^- con una coordinación de orden 12, a los que siguen otra vez los iones K^+ con un orden de coordinación 8.

El potencial creado por estos iones en las proximidades del Br^- excitado, se calcula en base al desarrollo en armónicos esféricos que dicho potencial (C1-1) admite (ref(52) pág. 237 y sig.):

$$v(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (C1-2)$$

donde

$$\gamma_{n\alpha} = \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{(n+1)}} \quad (C1-3)$$

siendo N el número de cargas creadoras del campo y $Z_{n\alpha}$ los llamados armónicos reales:

$$\left. \begin{aligned} Z_{nm}^C &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m) \\ Z_{nm}^S &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m) \end{aligned} \right\} m > 0 \quad (C1-4)$$

Por simplicidad se omitido el subíndice k de la expresión del potencial y de las coordenadas.

Dado que en la referencia mencionada mas arriba se calculan los potenciales creados por una coordinación de cargas de orden 6 y por otra de orden 8, calcularemos a continuación el potencial creado por una coordinación de cargas de orden 12. El potencial total será:

$$V_k = V_{\text{ord.6}} + V_{\text{ord.8}} + V_{\text{ord.12}} \quad (C1-5)$$

Para hallar $v_{\text{ord.12}}$ es conveniente tener en cuenta algunas reglas, como las siguientes, que limitan el número de elementos Z_{nm} (ref(52)--pág. 246 y sig.). Se sabe que todos los elementos de matriz de un electrón en los que el valor n de Z_{nm} es $n > 2l$, siendo l el número cuántico orbital del electrón, son nulos. Como el valor máximo de l en el problema del excitón es $l=2$ (orbital d), solo tiene sentido considerar términos Z_{nm} hasta $n=4$ como máximo. Por otra parte, al tener centro de inversión la distribución de cargas, no existen en el potencial términos Z_{nm} impares en n . Además, puesto que el eje Z es un eje de simetría de orden 4, el potencial debe contener términos Z_{n4} .

Con todas estas consideraciones, basta calcular el valor de los coeficientes $\gamma_{00}, \gamma_{20}, \gamma_{21}, \gamma_{22}, \gamma_{40}, \gamma_{41}, \gamma_{42}, \gamma_{43}$ y γ_{44} ; sin mas que tener en cuenta que, según (C1-3),

$$\gamma_{n\alpha} = \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{q}{d^{n+1}} \sum_{j=1}^{12} Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)$$

(d es la distancia de las cargas al centro de la celda, vease fig.III-1) se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{00} &= \frac{24\sqrt{\pi}}{d} q \\ \gamma_{40} &= -\frac{7\sqrt{\pi}}{6d^5} q \\ \gamma_{44}^c &= -\frac{(35\pi)^{1/2}}{6d^5} q \end{aligned} \right\} \text{ con } q = -1e1 \quad (C1-6)$$

siendo nulos todos los demás.

Por lo tanto, el potencial creado por las cargas de coordinación de orden 12 es:

$$v_{\text{ord.12}}(r, \theta, \phi) = \gamma_{00} Z_{00} + r^4 \gamma_{44} Z_{40} + r^4 \gamma_{44}^c Z_{44} \quad (\text{C1-7})$$

donde los coeficientes γ son los expresados en (C1-6).

Los potenciales $v_{\text{ord.6}}$ y $v_{\text{ord.8}}$ están calculados en la mencionada referencia(52) pág. 242 y sig., siendo éstos de igual forma al expresado en (C1-7) pero con valores diferentes de γ_{00}, γ_{40} y γ_{44} , que denotaremos con γ' y γ'' respectivamente (vease tabla C1-1).

TABLA C-1

coord. ord.6	coord. ord.8
$\gamma'_{00} = \frac{12 \sqrt{\pi}}{R_0} q$	$\gamma''_{00} = -\frac{16 \sqrt{\pi}}{b} q$
$\gamma'_{40} = \frac{7 \sqrt{\pi}}{3 R_0^5} q$	$\gamma''_{40} = -\frac{56 \sqrt{\pi}}{27 b^5} q$
$\gamma_{44}^{c'} = \frac{(35 \pi)^{1/2}}{3 R_0^5} q$	$\gamma_{44}^{c''} = -\frac{8 (35 \pi)^{1/2}}{27 b^5} q$
$q = e $	$q = e $

(b es la distancia de las cargas al centro de la celda)

Llamando entonces:

$$\begin{aligned} a_{00} &= \gamma_{00} + \gamma'_{00} + \gamma''_{00} \\ a_{40} &= \gamma_{40} + \gamma'_{40} + \gamma''_{40} \\ a_{44} &= \gamma_{44}^c + \gamma_{44}^{c'} + \gamma_{44}^{c''} \end{aligned}$$

se obtiene de (C1-5) y de (C1-4) que el potencial total en las proximidades del ión Br^- excitado es:

$$v(r, \theta, \phi) = a_{00} Y_{00} + a_{40} r^4 Y_{40} + a_{44} r^4 \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \quad (\text{C1-8})$$

La parte $a_{00} Y_{00}$ es el potencial creado por las cargas en el centro del ión halógeno Br^- en cuestión, es decir, es el potencial de Madelung si se supone que el sumatorio de las cargas se extiende a todo el cristal y no solo a los mas cercanos, lo cual es una aproximación.

El valor que toman los coeficientes a_{40} y a_{44} es:

$$\left. \begin{aligned} a_{40} &= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} e\left(\frac{1}{2d^5} + \frac{1}{R_0^5} - \frac{8}{9b^5} \right) \\ a_{44} &= \frac{(35\pi)^{1/2}}{3} e\left(\frac{1}{2d^5} + \frac{1}{R_0^5} - \frac{8}{9b^5} \right) \end{aligned} \right\} \quad (C1-9)$$

C2. Reglas que limitan el número de elementos de matriz de Z_{nm} distintos de cero.

Dichas reglas son las siguientes (52) :

- i) Todos los términos Z_{nm} con $n > 2l$, donde l es el número cuántico orbital del electrón, proporcionan elementos de matriz de un electrón, nulos.
- ii) Z_{nm} tiene elementos de matriz nulos entre estados $\Psi_{l'}$ y $\Psi_{l''}$ de un electrón tales que $l' + l'' + n = n^\circ \text{par}$.
- iii) Los elementos de matriz de Z_{nm} entre $\Psi_{l'}^{m'}$ y $\Psi_{l''}^{m''}$ se anulan salvo -- que $m = |m' - m''|$.

A P E N D I C E D

COMPOSICION DE ARMONICOS ESFERICOS

Indicaremos aquí simplemente el resultado de componer dos armónicos esféricos (70) :

$$Y_1^m(\Omega) Y_1^{m'}(\Omega) = \sum_{l'' m''} \left(\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4(2l''+1)} \right)^{1/2} \langle 1 \ 1' \ 0 \ 0 | 1'' \ 0 \rangle \cdot \langle 1 \ 1' \ m \ m' | 1'' \ m'' \rangle Y_{1''}^{m''}(\Omega) \quad (D-1)$$

Señalemos también la siguiente propiedad de los coeficientes de Clebsch-Gordan :

$$\langle 1_1 1_2 m_1 m_2 | L M \rangle = (-1)^{1_1 - L + m_2} \left(\frac{2L+1}{2 \cdot 1_1 + 1} \right)^{1/2} \langle L \ 1_2 M - m_2 | 1_1 m_1 \rangle \quad (D-2)$$

A P E N D I C E E

SOLAPAMIENTO ENTRE ORBITALES ATOMICOS GAUSSIANOS

La expresión mas general de un orbital atómico Gaussiano no normalizado centrado en (A_x, A_y, A_z) es:

$$\Psi(\bar{e}, \bar{A}, \bar{\alpha}; \bar{r}) = (x-A_x)^{e_x} (y-A_y)^{e_y} (z-A_z)^{e_z} \cdot \exp\left\{-\left[\alpha_x(x-A_x)^2 + \alpha_y(y-A_y)^2 + \alpha_z(z-A_z)^2\right]\right\}.$$

donde e_x, e_y, e_z son enteros no negativos y $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$, coeficientes.

La notación $\bar{e}, \bar{A}, \bar{\alpha}$, y \bar{r} es para representar las triadas:

$$\begin{pmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_z \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

La integral de solapamiento entre dos orbitales de este tipo,

$$\text{OVLP}(\bar{e}_1, \bar{A}_1, \bar{\alpha}_1; \bar{e}_2, \bar{A}_2, \bar{\alpha}_2) = \iiint \Psi(e_1, A_1, \alpha_1; r) \cdot \Psi(e_2, A_2, \alpha_2; r) dx dy dz$$

fué calculada por Browne y Podshusta (59) obteniendo la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \text{O.V.L.P.} = & \pi^3 [(\alpha_{1x} + \alpha_{2x})(\alpha_{1y} + \alpha_{2y})(\alpha_{1z} + \alpha_{2z})]^{-1} \exp\left\{-\left[\sum_{i=x,y,z} \frac{\alpha_{1i}\alpha_{2i}}{\alpha_{1i} + \alpha_{2i}} (A_{1i} - A_{2i})^2\right]\right\} \\ & \sum_{j=0}^{E(e_{1x}, e_{2x})} \left[2^j e_{1x} e_{2x}; \frac{\alpha_{2x}}{\alpha_{1x} + \alpha_{2x}} (A_{2x} - A_{1x}), \frac{\alpha_{1x}}{\alpha_{1x} + \alpha_{2x}} (A_{1x} - A_{2x}) \right] \frac{(2j-1)!!}{2^j (\alpha_{1x} + \alpha_{2x})^j} \\ & \cdot \sum_{k=0}^{E(e_{1y}, e_{2y})} \left[2^k e_{1y} e_{2y}; \frac{\alpha_{2y}}{\alpha_{1y} + \alpha_{2y}} (A_{2y} - A_{1y}), \frac{\alpha_{1y}}{\alpha_{1y} + \alpha_{2y}} (A_{1y} - A_{2y}) \right] \frac{(2k-1)!!}{2^k (\alpha_{1y} + \alpha_{2y})^k} \\ & \cdot \sum_{l=0}^{E(e_{1z}, e_{2z})} \left[2^l e_{1z} e_{2z}; \frac{\alpha_{2z}}{\alpha_{1z} + \alpha_{2z}} (A_{2z} - A_{1z}), \frac{\alpha_{1z}}{\alpha_{1z} + \alpha_{2z}} (A_{1z} - A_{2z}) \right] \frac{(2l-1)!!}{2^l (\alpha_{1z} + \alpha_{2z})^l} \end{aligned}$$

donde

$$f(t, m, n; a, b) = \sum_{s=0}^t \binom{m}{s} \binom{n}{t-s} a^{m-s} b^{n-t+s}$$

$$E(s, t) = \begin{cases} \frac{1}{2} (s+t) & \text{si } (s+t) \text{ es par} \\ \frac{1}{2} (s+t-1) & \text{si } (s+t) \text{ es impar} \end{cases}$$

y

$$(2n-1)!! = 1.3.5 \dots (2n-1) \quad ; \quad (0)!! = (-1)!! \equiv 1$$

120 12

REFERENCIAS

R E F E R E N C I A S

- (1) J.Frenkel, Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931).
- (2) E.L.Fink, Appl. Phys. Lett. 7, 103 (1965).
- (3) A.W.Overhauser, Phys. Rev. 101, 6, 1702 (1956)
- (4) K.Teegarden and G.Baldini, Phys. Rev. 155, 896 (1967).
- (5) K.Teegarden, Phys. Rev. 108, 660 (1957).
- (6) Y.S.Tsai, Chinese J. of Physics, 9, 52 (1971)
- (7) R.Hilsch and R.W.Pohl, Z.Physik, 57, 145 (1929)
- (8) N.F.Mott, Proc. Roy. Soc. (London), A167, 384 (1938).
- (9) J.E. Eby, K.J.Teegarden and D.B.Dutton, Phys. Rev. 116,5,1099(1959)
- (10) M.N.Kabler, Phys. Rev. 136, A1296 (1964).
- (11) R.B.Murray and F.J.Keller, Phys. Rev. 137, A942 (1965).
- (12) R.S.Knox and K.J.Teegarden in "Physics of Color Centers" Edit. --
por W.B.Fowler. Acad. Press, 1968.
- (13) J.Ramamurti, Ph.D.Thesis, Univ. of Rochester, New York. (1966).
- (14) I.L.Kuusmann, P.Kh.Liblik and Ch.B.Luschik, JETP Lett. 21, 2, --
72 (1975).
- (15) Ch.B.Lushchik, I.Kuusmann,P.Liblik, G.Liidja, N.E.Luschik, V.G.
Plekhanov, A.Ratas and T.Soovik. J.Lum. 11, 285 (1975/76).
- (16) T.Hayashi, T.Ohata and S.Koshino, J.Phys. Soc. Japan, 42, 5, ----
1647 (1977) .
- (17) M.Ikezawa and T.Kojima, J.Phys. Soc. Japan, 27,1551 (1969).
- (18) J.U.Fischbach, D.Frohlich and M.N.Kabler, J. Lum, 6, 29 (1973).
- (19) A.Wasiela, G.Ascarelli and Y.Merle d'Aubigné, Phys. Rev. Lett. --
31, 16, 993 (1973).
- (20) A.M.Stoneham, J. Phys. C : Solid State Phys. 7, 2476 (1974).
- (21) K.S.Song, A.M.Stoneham and A.H.Harker, J. Phys. C:Solid State ---
Phys, 8, 1125 (1975).
- (22) A.H.Harker, S.B.Lyon and A.Wasiela, Sol. St. Comm. 21, 1053 (1977).

- (23) P.J.Call, W.Hayes, R.Huzimura and M.N.Kabler, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, L59 (1975).
- (24) Kh.R.V.Iygi, Ch.B.Lushchik, A.F.Malysheva and E.S.Tiisler, Sov. Phys. Solid State, 14, 1, 95 (1972).
- (25) W.Beall Fowler Ch.2 " Physics of Color Centers " Ac. Press. 1968.
- (26) H.Nishimura, T.Kubota and M.Tomura, J. Phys. Soc. Jap. 42, 1, -- 175 (1977).
- (27) H.Blume, M.P.Fontana and W.J.Van Sciver, Phys. Stat. Sol. 31, -- 133 (1969).
- (28) Ch.B.Lushchik, Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 35, 7, 1191 (1971)
- (29) E.Vasil'chenko, N.Lushchik and Ch.Lushchik, J. Lum. 5, 117 (1972).
- (30) E.A.Vasil'chenko, N.Lushchik and Kh.A.Soovik, Bull. Acad. Sci. -- URSS, Phys. Ser. 38, 6, 133 (1974).
- (31) V.P.Denks, N.E.Lushchik, Ch.B.Lushchik and T.A.Soovik, Sov. Phys. Solid State, 18, 8, 1254 (1976).
- (32) H.Nishimura, J. Phys. Soc. Japan, 38, 2, 450 (1975).
- (33) H.Nishimura and M.Tomura, J. Phys. Soc. Japan, 39, 2, 390 (1975).
- (34) T.Karasawa, M.Hirai, J. Phys. Soc. Japan, 40, 3, 755 (1976).
- (35) G.Guillot, A.Nouailhat, E.Mercier and P.Pinard. J. Lum. 12/13, -- 327 (1976).
- (36) A.Nouailhat, G.Guillot and E.Mercier, Solid State Comm. 21, 725 (1977).
- (37) A.Hattori, M.Tomura, O.Fujii and H.Nishimura, J. Phys. Soc. Japan, 41, 1, 194 (1976).
- (38) Y.Toyozawa, " Proc. Int. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics Hamburg 1974 ". (Pergamon/Vieweg) p.317.
- (39) H.Sumi and Y.Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan, 31, 342 (1971).
- (40) R.S.Knox. " Theory of excitons ", Solid State Physics, Supplement 5, Acad. Press. 1963.
- (41) Y.Onodera and Y.Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan, 22, 3, 833 (1967).
- (42) D.L Dexter, Phys. Rev. 108, 707 (1957).
- (43) R.S.Knox and Inchauspé, Phys. Rev. 116, 5, 1093 (1959).
- (44) R.A.Pappert, Phys. Rev. 119, 525 (1960).

- (45) I.M.Dykman, Zh.Eksp. Teor. Fiz. 26, 307 (1954).
- (46) T.A.Kudykina and K.B.Tolpygo, Sov. Phys. Solid State, 13, 4, -- 921 (1971).
- (47) T.A.Kudykina and K.B.Tolpygo, Sov. Phys. Solid State, 14, 9, -- 2187 (1973).
- (48) T.A.Kudykina and K.B.Tolpygo, Sov. Phys. Solid State, 14, 2, -- 535 (1972).
- (49) Th.Kahan. " Théorie des groupes en physique classique et quantique ". Tome 3. (Dunod. Paris, 1972). Chap. V.
- (50) E.U.Condon and G.H.Shortley. " The Theory of Atomic Spectra ". - (Cambridge Univ. Press 1970). Chap. VI.
- (51) C.Kittel. " Introducción a la física del estado sólido ". Ed. Reverte. 1976.
- (52) M.T.Hutchings in " Solid State Physics". Vol. 16, Acad. Press 1964.
- (53) E.Clementi and D.L.Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963).
- (54) E.Clementi, D.L.Raimondi and W.P.Reinhardt, J. Chem. Phys. 47 -- 1300 (1967).
- (55) R.F.Wood, Phys. Rev. Lett. 15, 449 (1965).
- (56) R.F.Wood, Phys. Rev. 151, 629 (1966).
- (57) Isaiah Shavitt. " Methods in Computational Physics ". Edited by - B.Alder, S.Fernbach and M.Rotenberg. Vol. 2. Acad. Press 1963.
- (58) R.F.Stewart. J. Chem. Phys. 52, 431 (1970).
- (59) J.C.Browne and R.D.Poshusta, J. Chem. Phys. 36, 1933 (1962).
- (60) T.A.Kudykina and K.B.Tolpygo, Sov. Phys. Solid State, 10, 7, -- 1608 (1969).
- (61) T.I.Liberberg-Kucher, Sov. Phys. JETP, 3, 580 (1956).
K.B.Tolpygo, Sov. Phys. Usp. 4, 485 (1961).
- (62) J.C.Slater. Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- (63) C.E.Moore. Atomic Energy Levels. Vol.II. N.B.S. Circular 467. -- (U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 1949).
- (64) S.Fraga, J.Karwowski, K.M.S.Saxena. " Handbook of Atomic Data ". Elsv. Sc. Publ. Comp. 1976.
- (65) A.Barry Kunz, Phys. Rev. 3, 738 (1967).

- (66) A.B.Kunz, Phys. Stat. Sol. 29, 115 (1968).
- (67) K.Teegarden, Phys. Rev. 108, 3, 660 (1957).
- (68) Ashcroft and Mermin. " Solid State Physics ". Holt, Rinehart and Winston 1976.
- (69) A.Smakula, Zeits f. Physik, 59, 603 (1930).
- (70) A.Messiah. Mecánica Cuántica I. Tecnos 1962.
- (71) M.Hamermesh. " Group Theory ". Addison-Wesley 1962.

Isabel Gonzalo

Reunido el Tribunal que suscribe
en el día de la fecha acordó cali-
ficar la presente Tesis Doctoral
con la censura de -

Sabrosamente con Lanch

Madrid, 19 de Octubre 1979

A.D.

Tamara

José María

Loe. en fresa

