

Centros F

Gustavo Funes*

Damián Gulich**

Experimentos Cuánticos I, Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata

Resumen

En este informe, se estudia la absorción de la luz por centros F en diversos tipos de cristales de estructura cúbica. Luego se ajustan estos resultados experimentales con distintos modelos de potencial tridimensional.

1. Introducción

Un centro de color es un defecto en una red cristalina que absorbe luz visible. El centro de color más simple es el centro F. El nombre viene de la palabra alemana *farbe*. Este centro se forma cuando un electrón queda atrapado en una vacancia de ion negativo, en los cristales MX. (M representa al metal, generalmente del grupo I, y X representa al elemento Halógeno, perteneciente al grupo VIIA). La absorción óptica de un centro F surge desde una transición bipolar hasta un enlace de estado excitado del centro. Un centro F es neutro en la red debido a que el electrón en la vacancia sustituye la carga del anión faltante.

También existen centros sin electrones y centros con dos electrones, se los denomina F+ y F-, respectivamente. Además también existen centros con vacancias de dos a cuatro aniones: estos son los centros F2, F3, y F4, respectivamente.

La creación de centros F se produce por distintas formas, una de ellas es exponer el cristal a una atmósfera del metal (M), de modo que Aniones interiores migren hacia la superficie, para formar "extensiones" del cristal externas, dejando interiormente un centro F. Este tipo de defecto es permanente ya que el anión no puede volver a su posición

original. La otra forma de crear estos defectos es por irradiación del cristal con radiación X, o radiación UV (ver Fig. 1). La creación de centros por radiación se forman electrones y huecos libres, el hueco se tapa con un electrón automáticamente formando el centro F, pero además se generan centros H que son átomos del halógeno ubicados en posiciones no convencionales de la red; o sea posiciones donde no debería haber átomos de halógeno o fuera de la red cristalina cúbica. Esto hace que los centros no sean del todo estables y se observara que los cristales perderán color debido a la reubicación de los halógenos en los huecos. La formación de centros puede ser permanente si se genera bajo ciertas condiciones, por ambos métodos.

1.1. Modelos

1.1.1. Caja de potencial cúbica infinita

Esta caja de potencial tiene un ancho de $2L$, donde L es el parámetro de red, y se establece que el potencial es cero en el centro, donde falta el anión, y se vuelve infinito en los bordes de la caja. Este modelo es una simplificación ya que no considera los átomos no ocupan todo el lugar disponible sobre las paredes de la caja, dando lugar a la existencia de zonas en donde el potencial es muy bajo, y zonas donde el potencial es muy alto; pero definitivamente no es infinito en todos lados.

El cálculo de los niveles de energía del centro F se reduce a encontrar los autovalores de la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(x; y; z) \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

En tres dimensiones la ecuación es una ecuación separable, y la solución se escribe como un producto

*gsv_f@yahoo.com.ar

**d_gulich@yahoo.com

de soluciones de x , y , y z .

$$\psi_{lmn} = \sqrt{\frac{1}{L^3}} \sin\left(\frac{l\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n\pi}{L}z\right)$$

Con los correspondientes valores de energía;

$$E_{lmn} = \frac{\hbar^2}{8m_e(2L)^2} (l^2 + m^2 + n^2) \quad (2)$$

Con esta ecuación se calcularán las energías correspondientes a las transiciones electrónicas permitidas dentro del centro F.

1.1.2. Caja de potencial cúbica finita

Este pozo de potencial esta dado por

$$V(x; y; z) = \begin{cases} 0 & |x|, |y|, |z| < L \\ V & \text{fuera de la caja} \end{cases} \quad (3)$$

donde la altura del pozo se corresponde con la energía de repulsión coulombiana que experimenta el electrón atrapado en la vacancia de anión. Esta energía se denomina *Energía de Madelung* y está dada por

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 L} M$$

Donde M es la constante de Madelung y depende de las distintas distancias desde el anión hasta los demás elementos que lo rodean. El problema de este sencillo modelo es que la constante M es un parámetro morfológico, que sólo depende de la estructura cristalina y no del tamaño de los elementos la conforman.

Resolviendo la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo (1) para el potencial finito (3) con V dado por la energía de Madelung y aplicando las condiciones de contorno correspondientes, se obtienen las siguientes ecuaciones trascendentes a resolver para encontrar las autoenergías permitidas.

$$\xi \tan \xi = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} - \xi^2} \quad (4)$$

$$-\xi \cot \xi = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} - \xi^2} \quad (5)$$

donde

$$\xi = \sqrt{\frac{2mEa^2}{\hbar^2}}$$

Las soluciones a estas ecuaciones se pueden obtener por un método gráfico o numérico, una vez obtenido el E . Las energías correspondientes están dadas por

$$E = \frac{\hbar^2 \xi^2}{2m_e L^2} \quad (6)$$

1.1.3. Pozo de potencial esférico finito

El pozo de potencial esférico es un potencial central definido de la siguiente forma:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ V_0 & r > a \end{cases}$$

donde a es el radio de la burbuja.

La ecuación radial de onda para un estado con momento angular l es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R = (V_0 - E) R, \quad r > a$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R = ER, \quad r < a$$

La condición de regularidad en el origen nos restringe a una solución del tipo función de Bessel esférica dentro del pozo:

$$\frac{1}{\sqrt{r}} J_{\frac{1}{2}(1+2l)} \left(\sqrt{\frac{2Em}{\hbar^2}} r \right), \quad r < a$$

$$\frac{1}{\sqrt{r}} J_{\frac{1}{2}(1+2l)} \left(-i \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - \frac{2Em}{\hbar^2}} r \right), \quad r > a$$

después de excluir fuera del pozo las soluciones divergentes en el infinito.

Los autovalores de energías se obtienen numéricamente después de igualar función y derivadas en $r = a$.

2. Procedimiento Experimental

En primer lugar se cortaron los distintos cristales KI, KCl, KBr, NaCl, LiF y NaF, para obtener muestras de aproximadamente 5 mm × 4 mm × 2 mm.

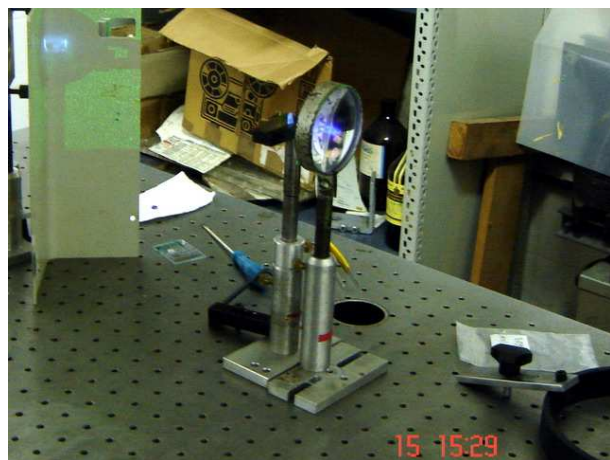


Fig. 1: Proceso de irradiación de los cristales con un láser de Neodimio-YAG en el CIOp.

Los cristales fueron expuestos a radiación X y radiación UV. Los datos de absorbancia fueron obtenidos con un espectrofotómetro Ocean Optics Palm-SPEC que cuenta con 2048 canales, con un rango efectivo que va de los 370 a los 950 nm, con una resolución de aproximadamente 0.3 nm por canal (KI, KCl, KBr, NaCl). Para LiF y NaF, se empleó el equipo de espectrometría de ultravioleta del Departamento de Química.

3. Resultados y Análisis

Los espectros de absorbancia de cada cristal se observan en la Fig. 2 en la página 5.

Los resultados experimentales y de cálculo de cada modelo se resumen en las tablas 1 en la página siguiente y 2 en la página siguiente.

Se observa que los datos ajustados al pozo infinito encajan por arriba de los datos experimentales (en eV) dado que este modelo no es realista, puesto que la caja en la que se encuentra el electrón dentro del defecto no tiene paredes de potencial infinitas.

Los resultados para el pozo finito encajan por debajo de los datos experimentales. Haciendo una comparación con los resultados de la solución de pozo finito, se observa que la energía de Madelung debe ser más grande para lograr un mejor ajuste.

Es posible que las constantes de Madelung (Tabla 3) no sean todas iguales para estructuras cristalinas cúbicas, ya que dichas constantes están calculadas sin tener en cuenta el tamaño relativo de los iones involucrados. Esto aumentaría las energías de los pozos observándose una reducción de la longitud de onda para los resultados de este modelo.

En el caso del pozo esférico los datos se ubican muy por encima de los datos experimentales para una esfera de radio L , o sea dentro de la caja de potencial cubica, sin embargo los valores varían sensiblemente con el radio logrando un mejor ajuste para radios mayores a $\sqrt{2}L$, ver Fig. 4 en la página 7 y la tabla 2 en la página siguiente.

Por otra parte, la estructura del cristal no es del todo rígida, de modo que las paredes de la caja variarán en torno a una posición de equilibrio; esto hace que el pico de absorbancia muestre una forma gaussiana en vez de una línea espectral definida.

Las energías de Madelung se resumen en la Tabla 3.

Cristal	Energía de Madelung [eV]
KCl	7.99
KBr	7.63
KI	7.12
NaCl	8.9
NaF	10.98
LiF	13.23

Tab. 3: Energías de Madelung para cada cristal.

En las Figs. 3 en la página 6 y 4 en la página 7 se observan las energías en función de la distancia interionica, tanto experimentales como de los diferentes modelos.

Cristal	ΔE (tabla) [eV]	ΔE exp. [eV]	ΔE (p. inf.) [eV]	ΔE (p. fin.) [eV]	ΔE (p. fin. mod.) [eV]
KI	1.810	1.816±0.005	2.259	1.514	1.817
KBr	1.968	1.992±0.004	2.593	1.724	1.986
KCl	2.202	2.235±0.007	2.847	1.862	2.207
NaCl	2.695	2.694±0.007	3.546	2.274	2.689
NaF	3.646	3.638±0.018	5.106	3.128	3.596
LiF	4.959	4.991±0.03	7.411	4.309	4.953

Tab. 1: Resultados en eV. Los valores calculados están ajustados a los valores experimentales.

Cristal	ΔE (tabla) [eV]	ΔE exp. [eV]	ΔE (p. esf L) [eV]	ΔE (p. esf $\sqrt{2}L$) [eV]	ΔE (esf modif) [eV]
KI	1.810	1.816±0.005	4.26	1.74	1.74
KBr	1.968	1.992±0.004	5.16	2.03	2.03
KCl	2.202	2.235±0.007	5.59	2.16	2.16
NaCl	2.695	2.694±0.007	6.78	3.16	2.59 (1,5L)
NaF	3.646	3.638±0.018	6.89	4.42	3.27 (1,6L)
LiF	4.959	4.991±0.03	15.89	7.69	5.06 (1,6L)

Tab. 2: Resultados para pozo esférico a distintos radios.

4. Conclusiones

Los datos ajustan muy bien para el pozo finito con altura modificada sin embargo este modelo no es realista, ya que tiene problemas en las esquinas de la caja donde el potencial es mayor, debido a que es una suma de potenciales finitos en cada eje. Los aumentos de las energías de Madelung oscilan entre los 10 y 14 eV.

En el caso del pozo esférico, los datos ajustan mejor para esferas con radios mas grandes que la caja de potencial, lo cual tampoco es muy realista porque estaríamos considerando un potencial cero en lugares ocupados por atomos. Tal vez lo mas razonable seria encontrar una altura del potencial esférico para el cual ajusten los datos para una esfera que este inscrita dentro de la caja cubica, con arista igual al parametro de red.

Referencias

[1] F-centers: advanced laboratory experiments as a "research project" Reichert, Jonathan F. American Journal of Physics, Volume 51, Issue 5, May 1983, pp.431-433.

[2] Teoría del centro F. Angel Yocupicio. http://posgrado.cifus.uson.mx/yocu_1.pdf

[3] R. Eisberg y R Resnick. Física Cuántica. Limusa. México, 1999.

[4] Lattice Energy. <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/lattice.html>.

[5] Quantum Mechanics (Second Edition). Eugen Merzbacher. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1970.

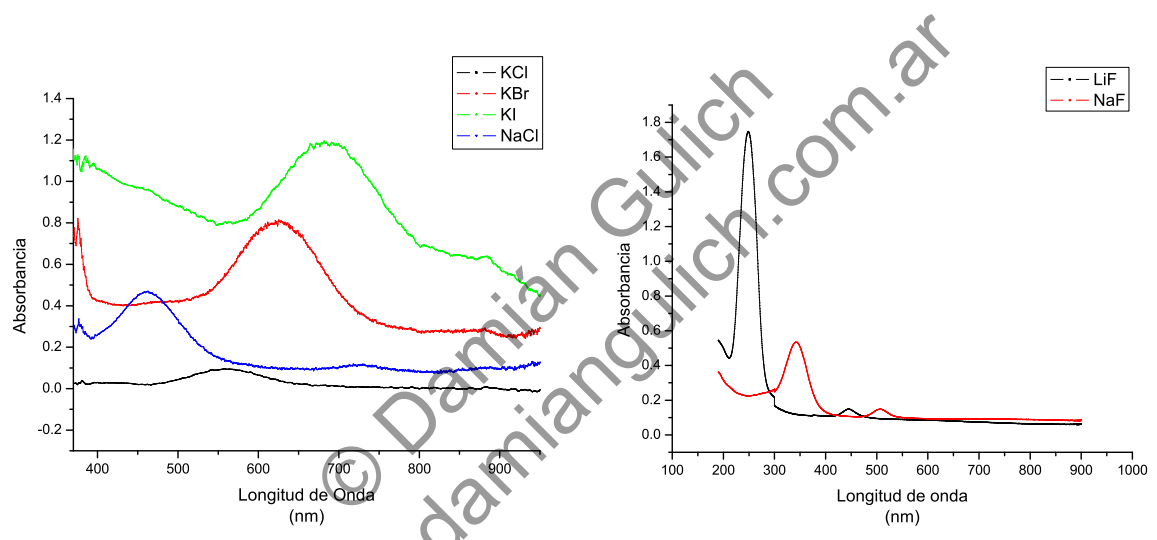


Fig. 2: Espectros de absorbanca de los cristales estudiados.

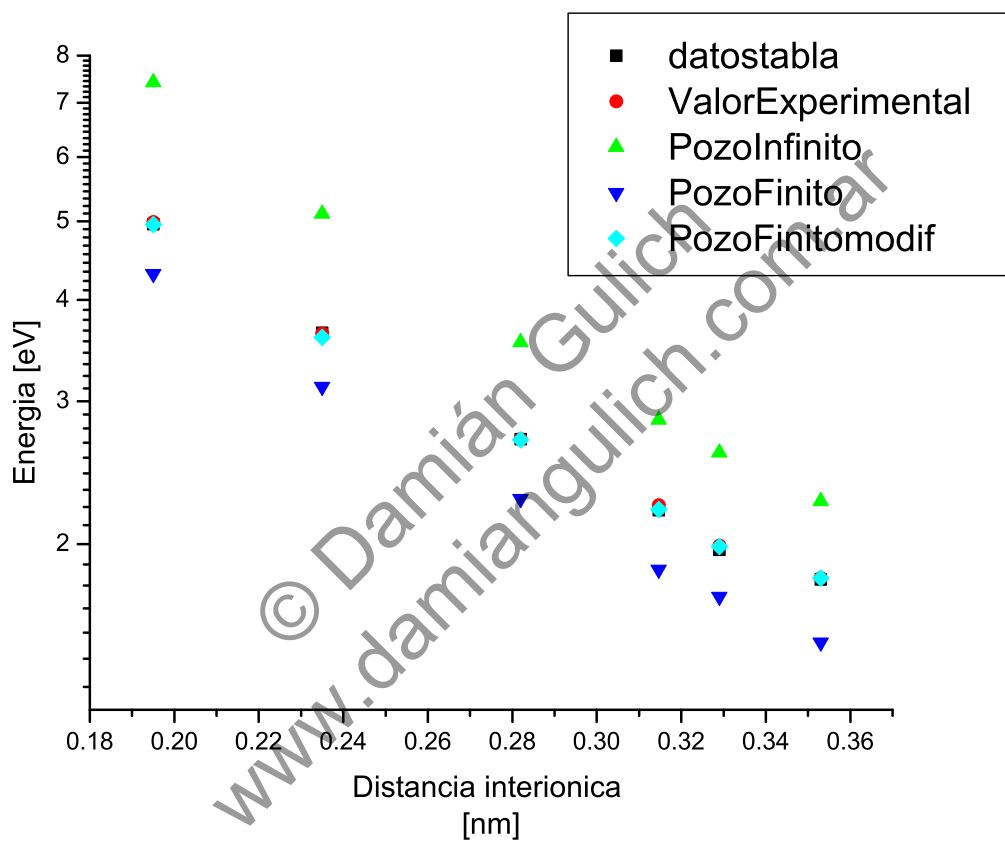


Fig. 3: Energías en función de la distancia interionica.

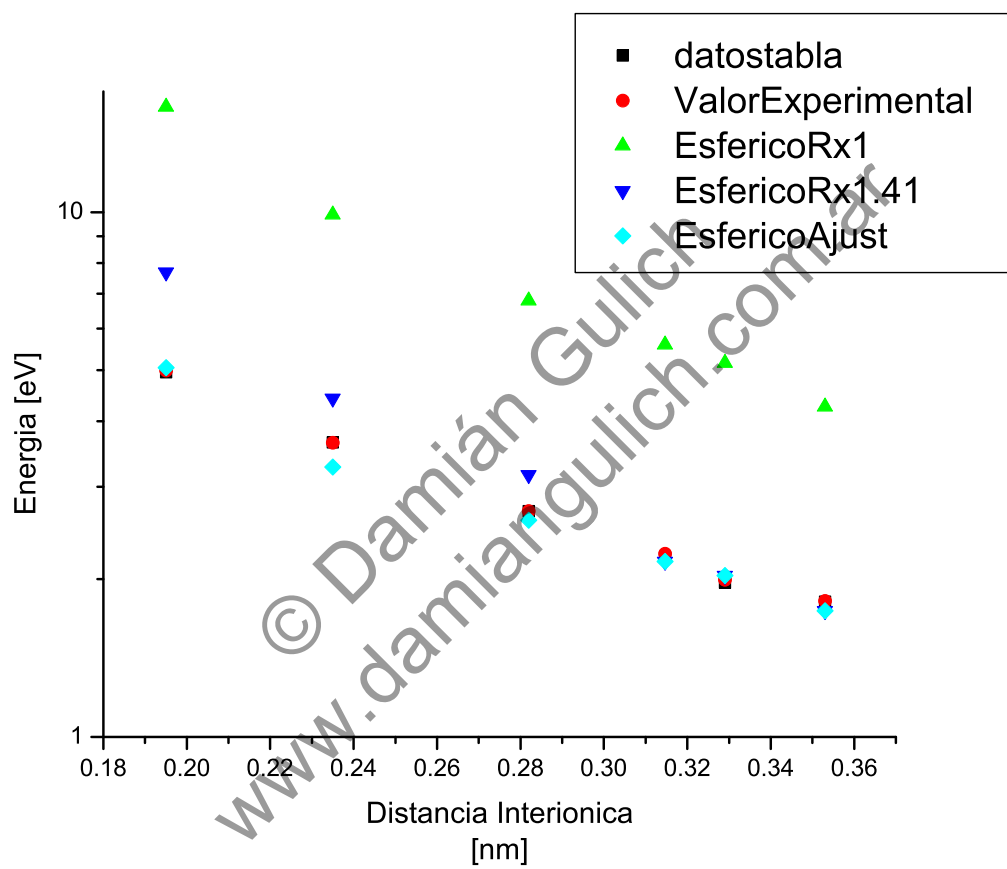


Fig. 4: Energías para el modelo de burbuja en función de la distancia interionica.