

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Centros F: tipo de defecto puntual en estructuras cristalinas.

Vacancia de un ión en el cristal (anón).

El hueco es «llenado» por un electrón de valencia de alguno de los vecinos al sitio de vacancia.

El electrón queda rodeado de iones positivos y confinado en el sitio de vacancia.

Un centro F puede ser creado por irradiación con rayos X.

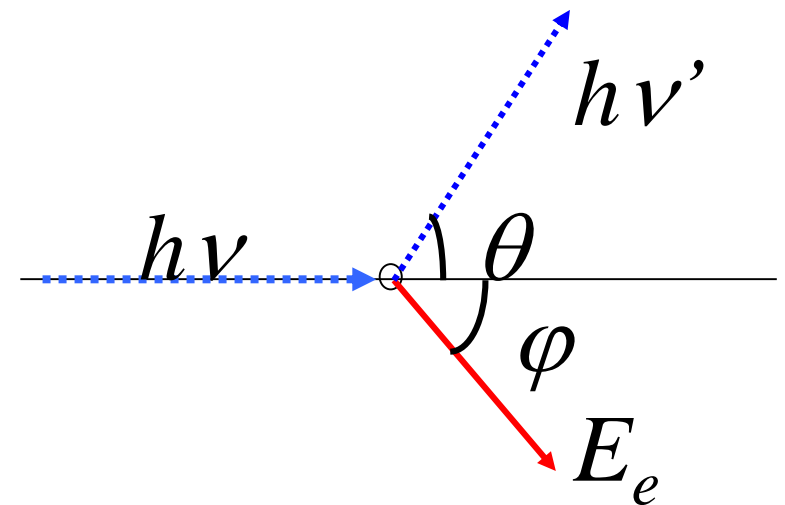
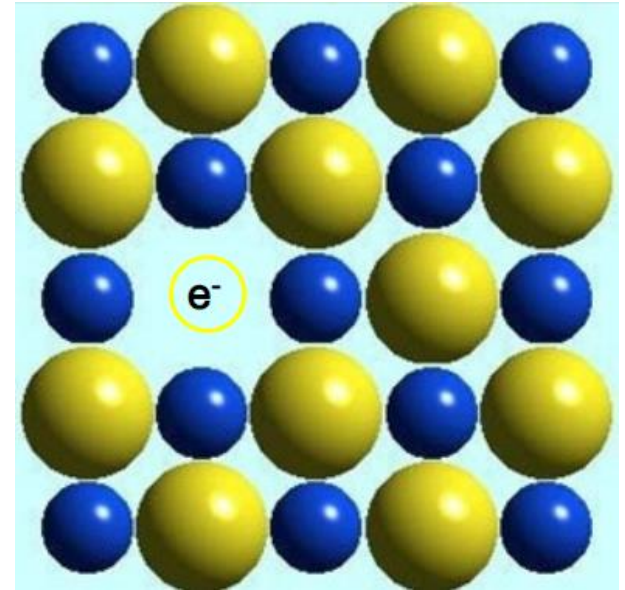
Efecto Compton (ejemplo para ClNa):

$\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cl}^\circ$ .

Cl: extremadamente reactivo  $\rightarrow$  recombinación con otro Cl  $\rightarrow \text{Cl}_2$ . Gaseoso.

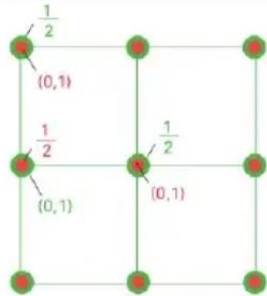
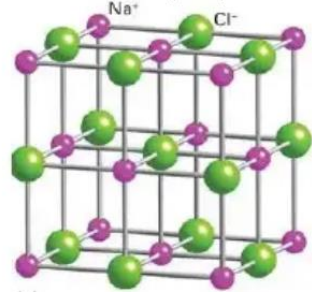
Escapa del cristal.

Este proceso crea dos huecos los sitios de vacancia del  $\text{Cl}^+$ , que son «llenados» por electrones disponibles para mantener la neutralidad de carga.



# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

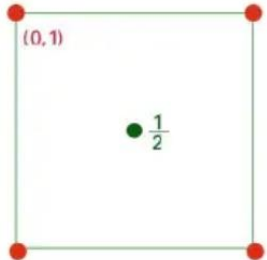
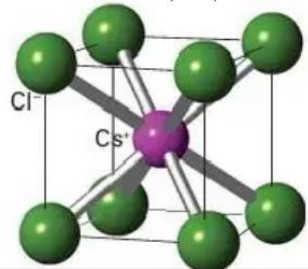
Cloruro de Sodio (NaCl)



- F de  $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$  en todos los huecos octaédricos
- Posiciones:  $\text{Cl}^- (0, 0, 0)$ ;  $\text{Na}^+ (\frac{1}{2}, 0, 0)$ .
- Z: 4 NaCl
- Coordinación: octaédrica (6:6)
- Grupo espacial: Fm3m

- Haluros alcalinos (excepto CsCl)
- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  y  $\text{NH}_4\text{I}$  arriba de 457, 411 y 255 K.
- Óxidos de metales alcalinotérreos (excepto sales de berilio y MgTe)
- Óxidos de los metales 3d divalentes (excepto CuO)

Cloruro de Cesio (CsCl)



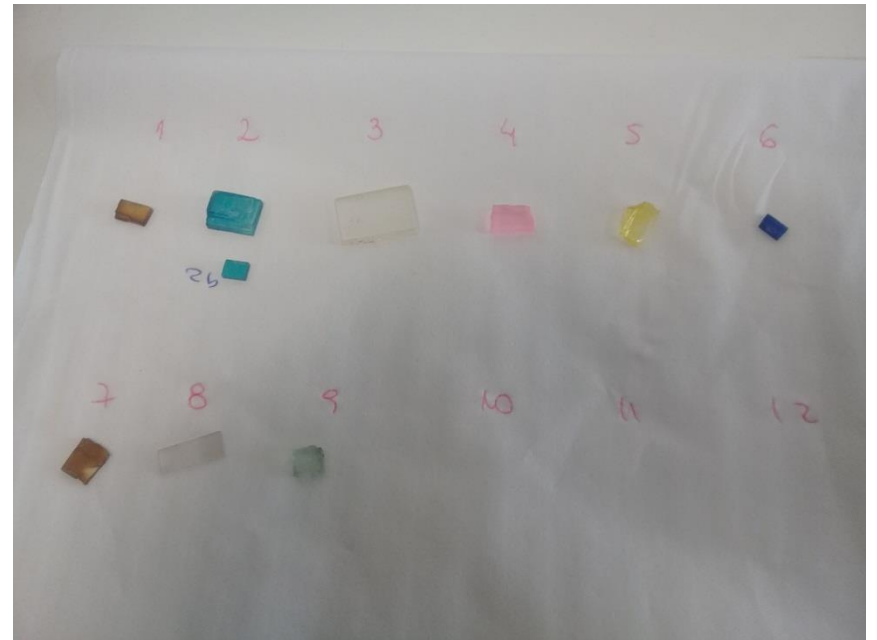
- P de  $\text{Cl}^- + \text{Cs}^+$  en los huecos cúbicos.
- Posiciones:  $\text{Cl}^- (0,0,0)$ ;  $\text{Cs}^+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .
- Z: 1 CsCl
- Coordinación: cúbica (8:8).
- Grupo espacial: Pm3m

- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  y  $\text{NH}_4\text{I}$  a bajas temperaturas.
- Haluros de talio
- Aleaciones de latones tipo  $\beta$  (CuZn, AuZn)
- haluros alcalinos (excepto sales de litio) a altas presiones
- CuCN, CuSH y TICN en altas temperaturas

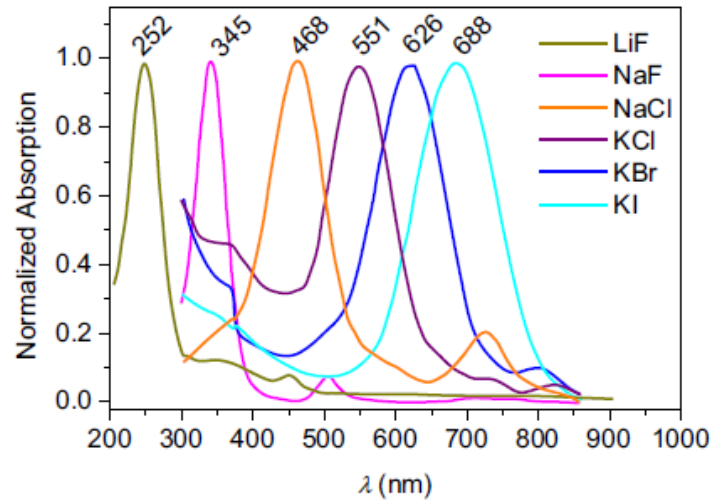


**El electrón puede absorber radiación electromagnética para pasar del estado fundamental a un estado excitado.**

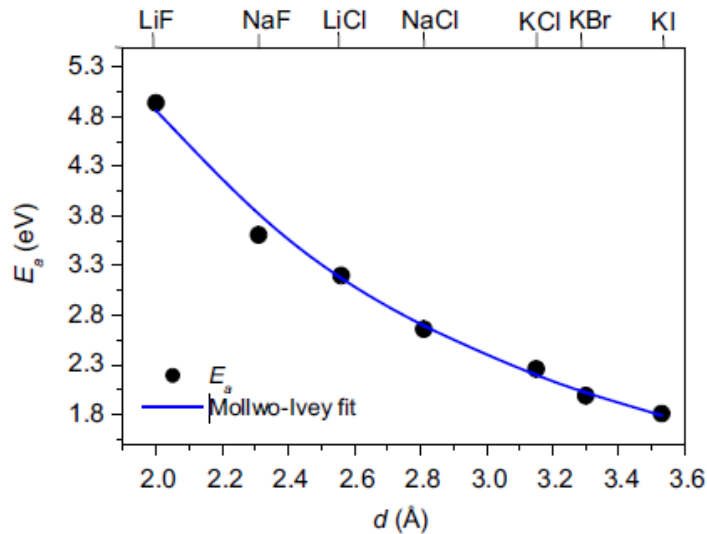
# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.



# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.



Crystal	Lattice constant	F center absorption in alkali halides or F <sup>+</sup> center absorption in other (eV)
LiF	4.028	5.083
LiCl	5.14	3.256
LiBr	5.502	2.767
LiI	6.00	3.176
NaF	4.634	3.702
NaCl	5.64	2.746
NaBr	5.978	2.345
NaI	6.474	2.063
KF	5.348	2.873
KCl	6.294	2.295
KBr	6.596	2.059
KI	7.066	1.874
RbF	5.63	2.409
RbCl	6.582	2.036
RbBr	6.89	1.851
RbI	7.342	1.705
BaO	5.52	2.0
MgO	4.207	4.9
CaO	4.80	3.7
SrO	5.13	3.0
BaS	6.36	1.94
MgS	5.19	
CaS	5.68	2.6
SrS	5.87	2.3

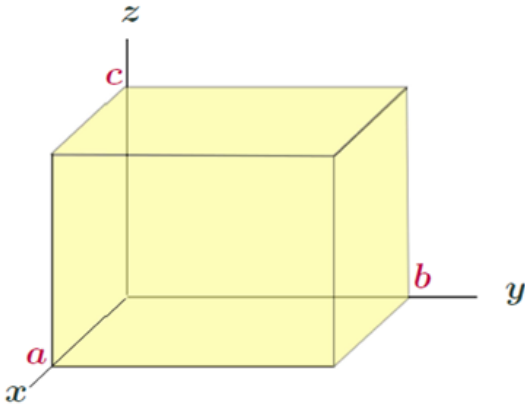


Relación empírica de Mollwo-Ivey

$$E_a(d) = 16.5(9)d^{-1.76(6)}$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

## Pozo cúbico infinito



Fuera de la caja:

$$\psi = 0, \quad V(x, y, z) = \infty$$

En la caja:

$$\psi \neq 0, \quad V(x, y, z) = 0$$

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

Condiciones a la frontera:  $\psi = 0$  en las tapas de la caja.

$$\psi(x, y, 0) = 0; \quad \psi(x, y, c) = 0; \dots, \psi(a, y, z) = 0$$

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z)$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo cúbico infinito

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) \quad \psi(x, y, z) \propto \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

De las condiciones de contorno se obtienen los valores de  $k$

$$k_x = \frac{n\pi}{a}, k_y = \frac{m\pi}{a}, k_z = \frac{l\pi}{a}$$

$l; m; n$  son enteros positivos y

$$k_x + k_y + k_z = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Niveles de energía:

$$E_{m,n,l} = \frac{h^2}{8\mu a^2}(n^2 + m^2 + l^2)$$

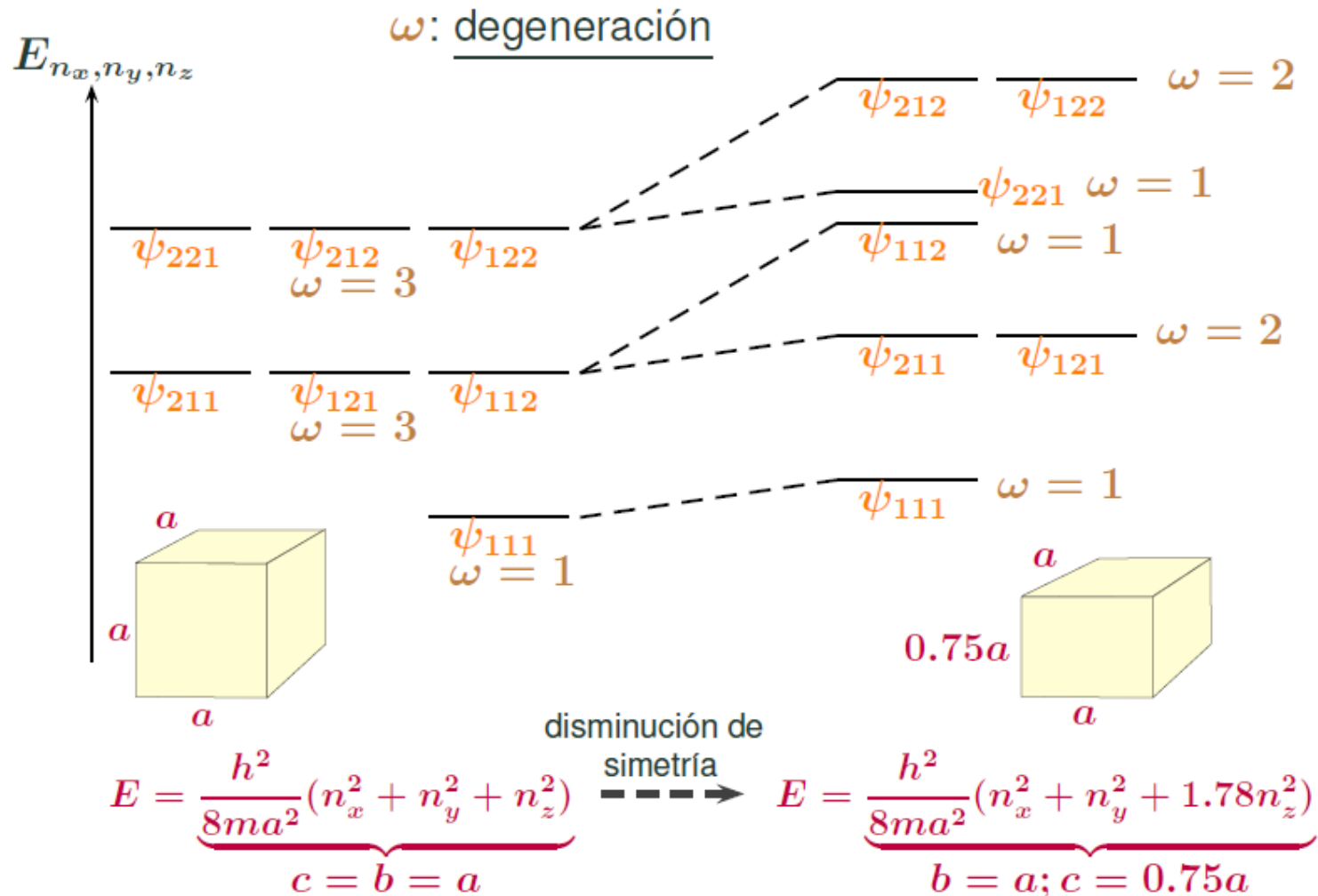
Transición:

$$\Delta E = (E_{1,1,2} - E_{1,1,1}) = \frac{3h^2}{8\mu a^2}$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

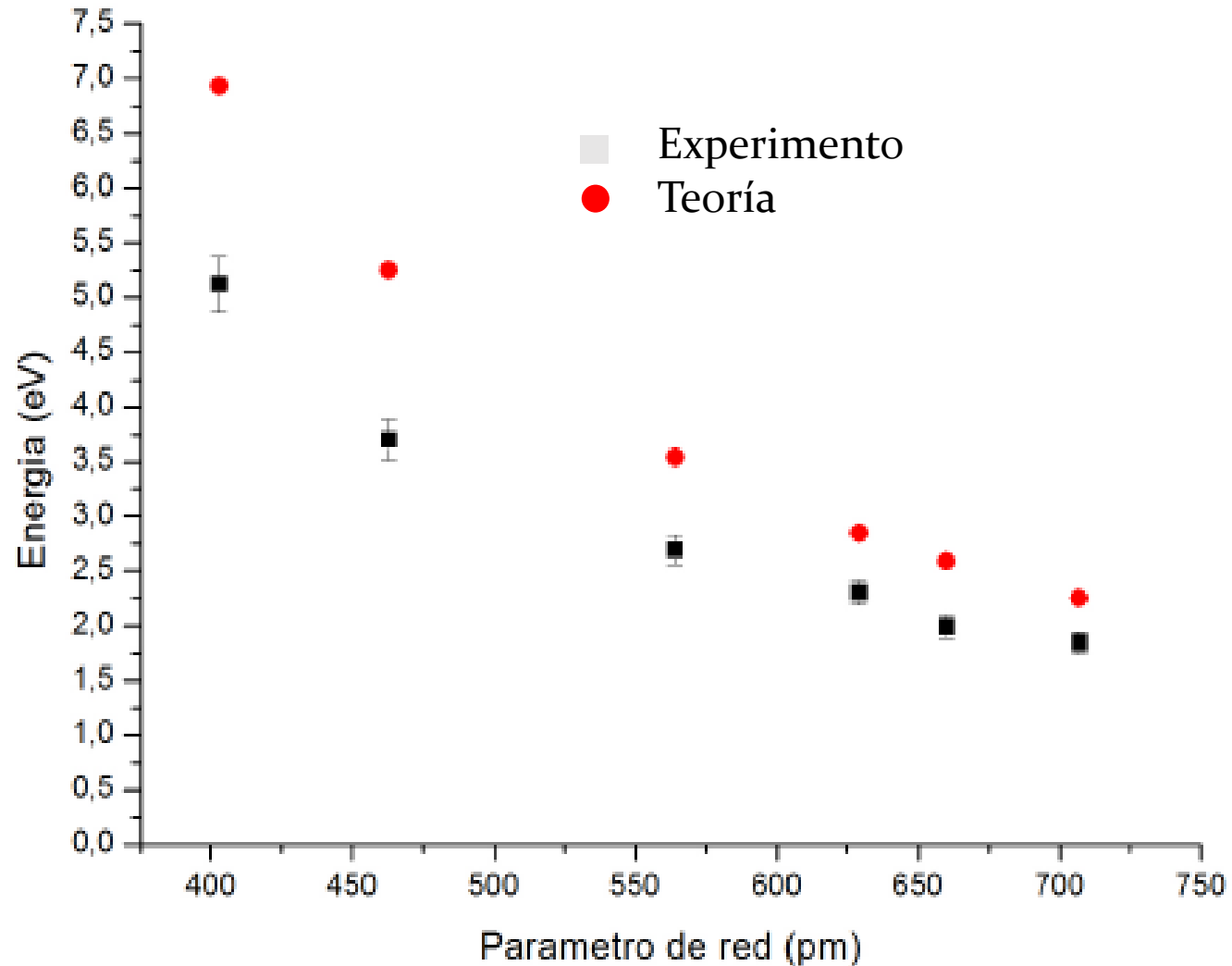
## Pozo cúbico infinito

### Niveles de energía



# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

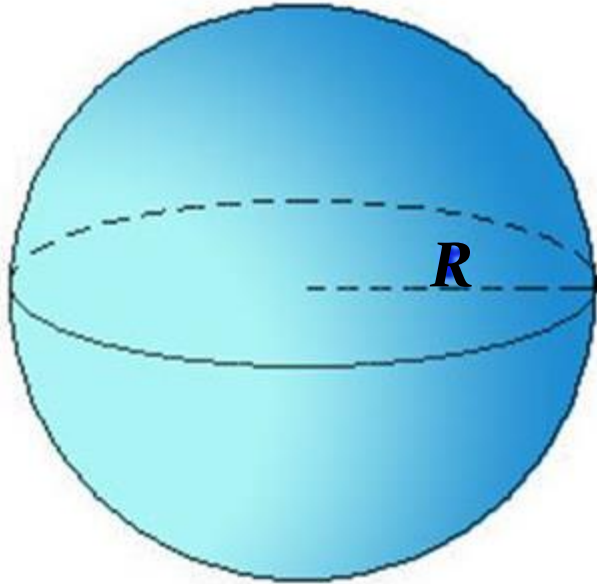
Pozo cúbico infinito





# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico infinito

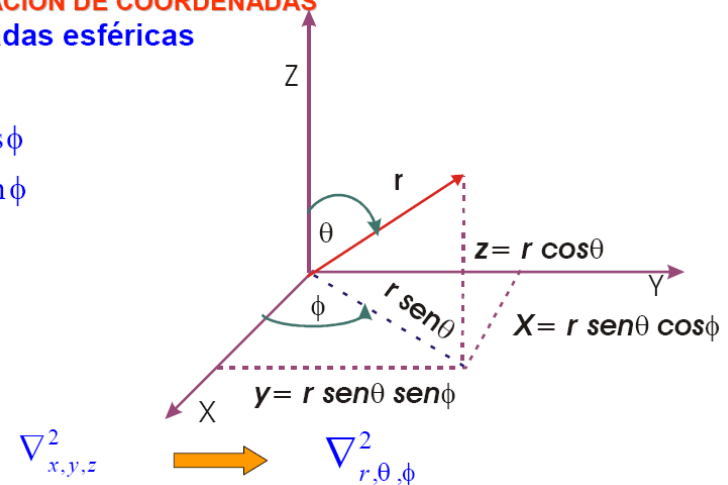


$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R \\ \infty & \text{si } r > R \end{cases}$$

El problema se formula mejor (o se debe formular) en coordenadas esféricas ( $r, \theta, \phi$ ).

**TRANSFORMACIÓN DE COORDENADAS**  
en coordenadas esféricas

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$



$$\nabla^2 = + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico infinito

$$\psi(r, \theta, \phi) = \psi_r(r)\psi_\theta(\theta)\psi_\phi(\phi)$$

Ésta es una simplificación enorme: reduce el problema de resolver una ecuación diferencial *parcial* muy compleja, con tres variables independientes, al problema mucho más simple de tres ecuaciones diferenciales *ordinarias* separadas, cada una con una variable independiente.

La solución a la parte angular son los armónicos esféricos:  $Y_l^m(\theta, \phi) = N_l^m e^{im\phi} P_m^l(\cos\theta)$

Parte radial ( $r < R$ ):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{d^2\psi_r}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_r}{dr} \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \psi_r = E\psi_r$$

La solución son las funciones esféricas de Bessel de primera especie. Las energías vienen dadas por:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} z_{n,l}^2$$

$z_{n,l}$ : n-ésimo cero de la función l-ésima de Bessel.

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico infinito

## Funciones de Bessel esféricas.

$$j_0(kr) = \frac{\sin kr}{kr}$$

Las tres primeras formas son:

$$j_1(kr) = \frac{\sin kr}{(kr)^2} - \frac{\cos kr}{kr}$$

$$j_2(kr) = \frac{3 \sin kr}{(kr)^3} - \frac{3 \cos kr}{(kr)^2} - \frac{\sin kr}{kr}$$

Las formas de ordenes superiores se pueden generar a partir de la primera forma:

$$j_\ell(kr) = \left(-\frac{r}{k}\right)^\ell \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^\ell j_0(kr)$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico infinito

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} z_{n,l}^2$$

La transición de interés es entre el nivel fundamental y el primero excitado

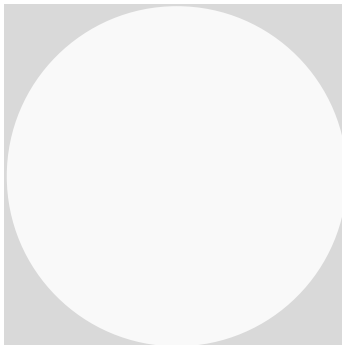
Niveles  $n = 1; l = 0$  y  $n = 1; l = 1$ .

Energía de la transición es:

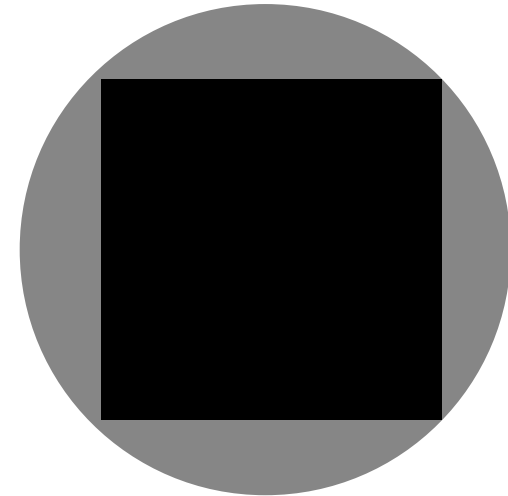
$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (z_{1,1}^2 - z_{1,0}^2) \approx 10,315 \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$$

Radio? Posibles criterios:

$$R = \frac{a}{2}$$



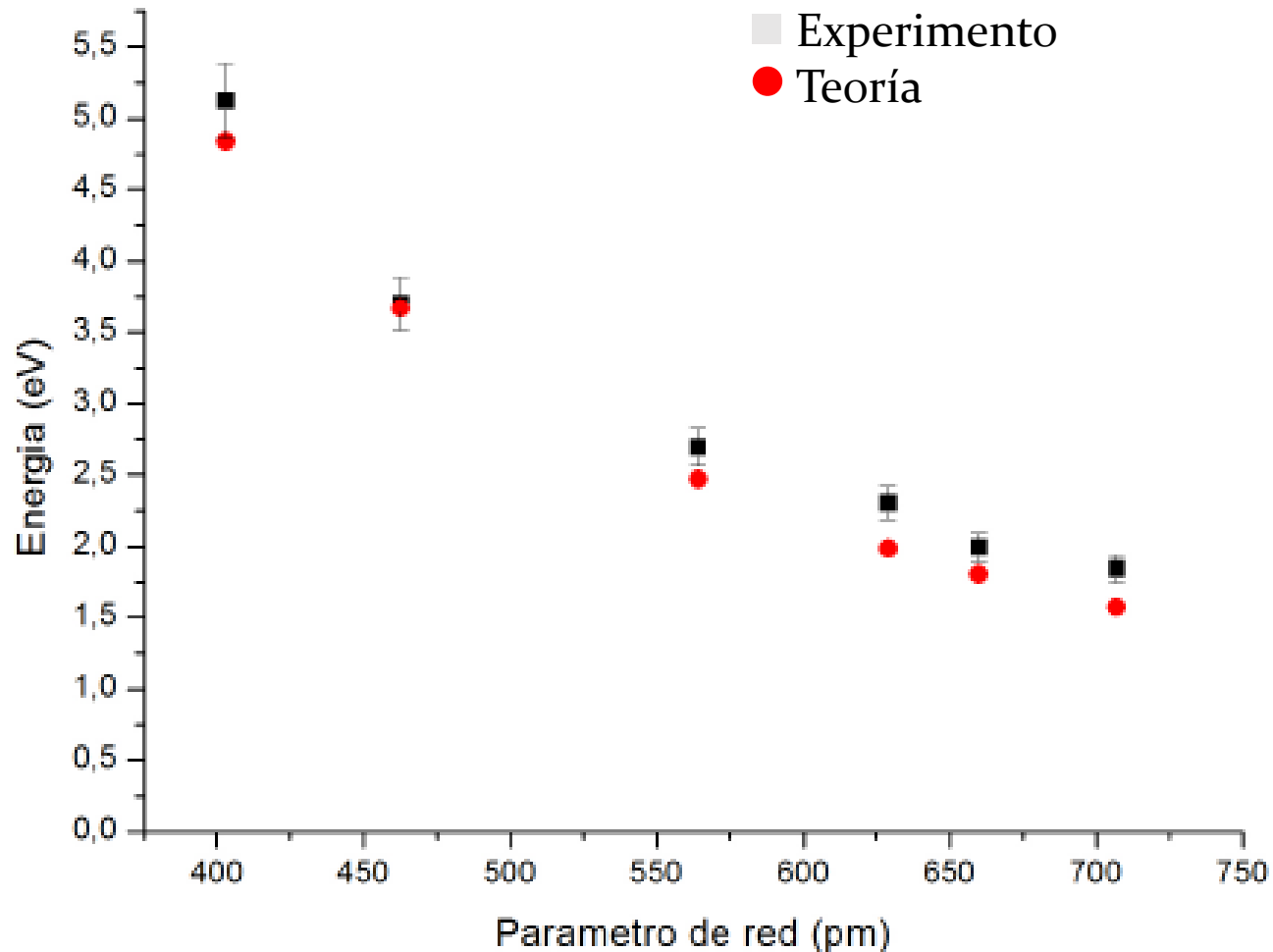
$$R = \sqrt{3} \frac{a}{2}$$



$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} a \quad \text{Conserva el volumen.}$$

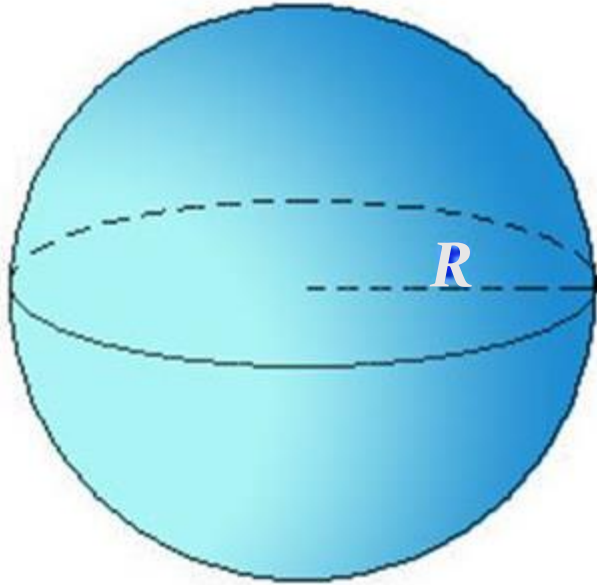
# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico infinito



# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico finito



$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > R \\ -V_0 = -\frac{2q^2M}{4\pi\epsilon_0 a} & \text{si } r < R \end{cases}$$

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > R \\ -V_0 = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 a} & \text{si } r < R \end{cases}$$

$q$ : carga de los iones positivos

$M$ : constante de Madelung (ya la discutiremos).

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Pozo esférico finito

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > R \\ -V_0 = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 a} & \text{si } r < R \end{cases}$$

Potencial originado por la red cristalina, aproximada por cargas puntuales en los sitios de red, sumando sobre todo el cristal.

$M$  es el valor al que converge una serie infinita. Cada termino corresponde a la interacción de una esfera de coordinación. Dependiente solo de la estructura cristalina. Para el caso de estructuras tipo ClNa (F.C.C.).

$$M = 1.7476$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

## Pozo esférico finito

PHYSICAL REVIEW B **73**, 212103 (2006)

### Simple calculation of Madelung constants

Walter A. Harrison

*Applied Physics Department, Stanford University, Stanford, California 94305-4045, USA*

(Received 16 February 2006; published 7 June 2006)

It is found that direct Madelung sums within a sphere of large radius  $R$  obtained with a laptop converge rapidly if, and only if, one calculates also the charge  $Q$  of the cluster, and adds a shell of charge  $-Q$  at radius  $R$ . A simple program running through the lattice provides Madelung potentials within a part in a thousand of the correct values in a few seconds of computation. It is illustrated for perovskite lattices. The corresponding calculation for a metal, positive charges embedded in a constant compensating negative charge distribution, is similarly successful.

DOI: [10.1103/PhysRevB.73.212103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.212103)

PACS number(s): 61.50.Ah

The evaluation of Madelung constants is a classical solid-state problem, and the values are still needed as a contribution to the total energy and for self-consistent calculations of charge distributions in crystals. It requires the evaluation of the electrostatic energy of a structure, such as the NaCl lattice, of alternate point positive and negative charges,  $\pm Z$ , with nearest-neighbor distance  $d$ . A method for calculation

course omitted in the sum. We then find that even summing out to  $R=300d$ , corresponding to a crystal of some 100 million ions, the resulting potential at the central ion fluctuates in sign as well as magnitude with increasing  $R$ . The reason is apparent; the actual net charge within the sphere also fluctuates. Thus, if we add the charge as we sum the terms to find the net charge  $Q$ , including the charge of the central ion, we



# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

## Pozo esférico finito

Las soluciones para  $E < V_0$  son las funciones esféricas de Bessel en el interior, y funciones esféricas de Hankel en el exterior. Los valores posibles de energía viene dados por:

$$\frac{j'_l(k_0 a)}{j_l(k_0 a)} = i \frac{k_1 h'_l(ik_1 a)}{k_0 h_l(ik_1 a)} \quad k_0(E) = \sqrt{\frac{2\mu(E+V_0)}{\hbar^2}} \quad k_1(E) = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}},$$

Los niveles de energía del estado fundamental y del primer estado excitado quedan determinados por las ecuaciones trascendentes:

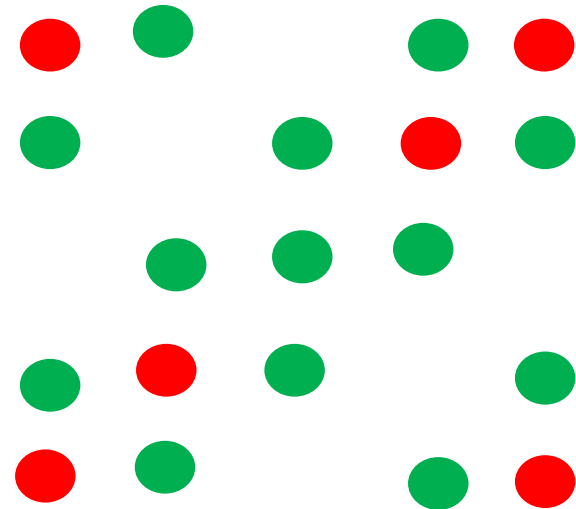
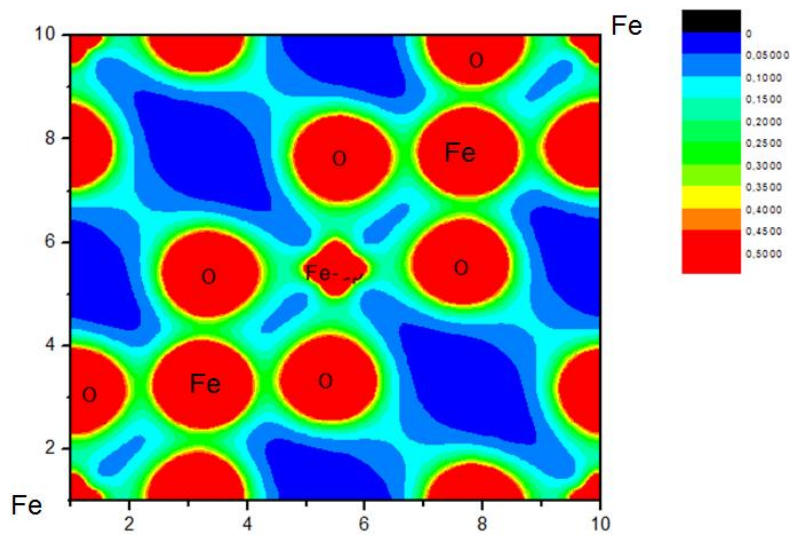
$$k_0 = -k_1 \tan(k_0 a)$$

$$-\frac{k_0^2}{k_1^2}(k_1 a + 1) = 1 - k_0 \tan(k_0 a)$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

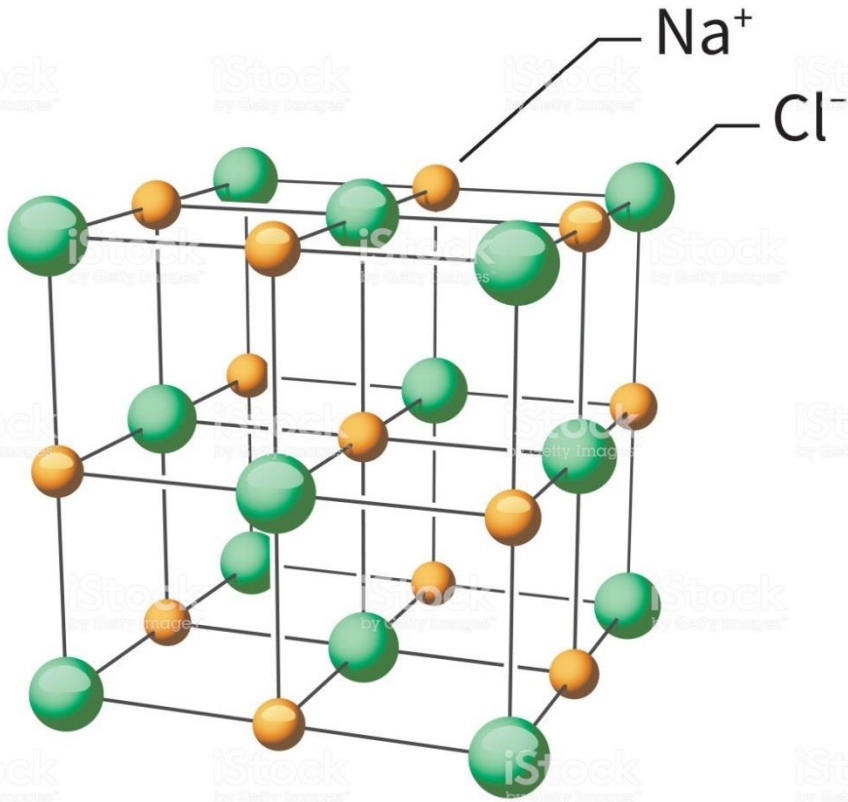
Energía potencial de un cristal iónico. Constante de Madelung.

Primerísima hipótesis: cristal absolutamente iónico.



# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Energía potencial de un cristal iónico. Constante de Madelung.



$\text{Na}^+$ : 6 primeros vecinos  $\text{Cl}^-$  (cargas  $+e$  y  $-e$ ).

$$E_{p1} = 6 \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (6),$$

$R$ : distancia  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$  primeros vecinos.

Segundos vecinos al  $\text{Na}^+$ : 12  $\text{Na}^+$

Distancia  $\text{Cl}$  a sus segundos vecinos:  $\sqrt{2}R$

$$E_{p2} = 12 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2} R} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( -\frac{12}{\sqrt{2}} \right),$$

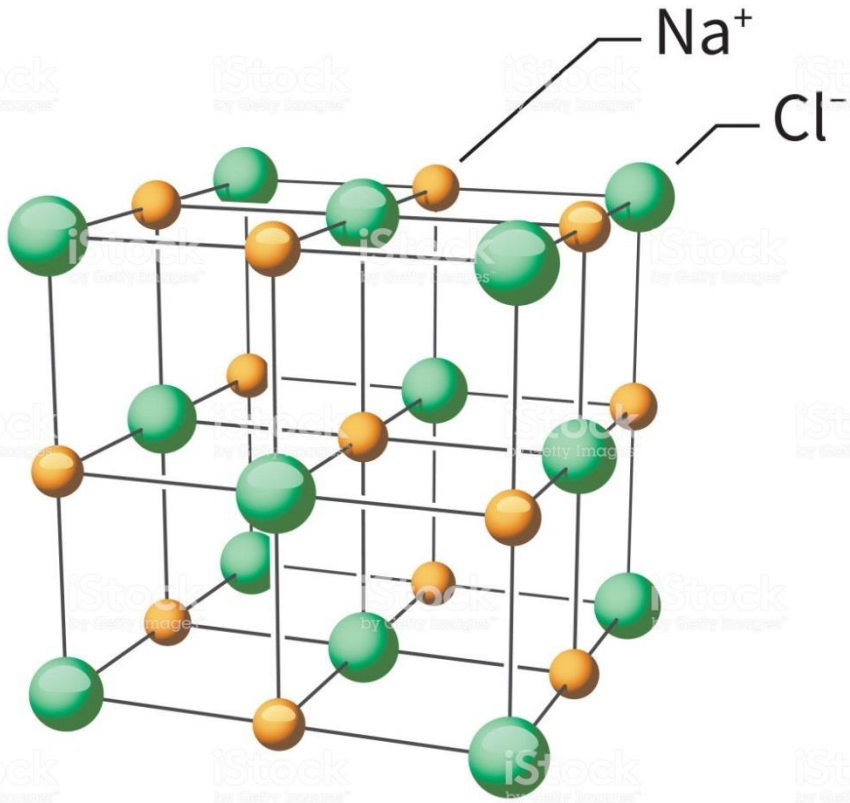
Terceros vecinos al  $\text{Na}^+$ : 8  $\text{Cl}^-$

Distancia  $\text{Cl}$  a sus terceros vecinos:  $\sqrt{3}R$

$$E_{p3} = 8 \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3} R} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( \frac{8}{\sqrt{3}} \right)$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Energía potencial de un cristal iónico. Constante de Madelung.



Siguiente capa: 8  $\text{Na}^+$ : 12  $\text{Cl}^-$ . Distancia:  $2R$

$$E_{p4} = 6 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2R} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (-3).$$

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \dots \right) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

1.7476 para F.C.C

Si se hiciera para B.C.C.  $\alpha=1.7627$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Energía potencial de un cristal iónico. Constante de Madelung.

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \dots \right) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Es atractiva. Sin mínimos. El cristal debería colapsar. Falta un término de repulsión.

$$E_{p(\text{repulsive})} = \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R^n} \quad n > 1$$

Entonces:

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\alpha}{R} - \frac{\beta}{R^n} \right)$$

Para la separación de equilibrio  $R_0$ :

$$\left( \frac{dE_p}{dR} \right)_{R=R_0} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{\alpha}{R_0^2} + \frac{n\beta}{R_0^{n+1}} \right) = 0 \quad \beta = \alpha R_0^{n-1}/n.$$

Y:

$$E_p = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left[ \frac{R_0}{R} - \frac{1}{n} \left( \frac{R_0}{R} \right)^n \right]$$

# Centros F. Modelos para pozos tridimensionales.

Energía potencial de un cristal iónico. Constante de Madelung.

La energía potencial del ion  $\text{Na}^+$  en equilibrio es:

$$E_p = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Haciendo lo mismo para el Cl y sumando y sumando sobre todos los iones:

$$U = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

$U^{\text{exp}}(\text{ClNa}) = -7.77 \times 10^5 \text{ J/mol}$  (185.7 kCal/mol). Resultado que se obtiene de la medida del calor de formación del ClNa. Sustituyendo y usando  $R_0 = 2.81 \times 10^{-10} \text{ m}$ , se obtiene  $n = 9.4$ . Este valor es muy similar al obtenido para otros cristales cúbicos y es compatible con otros cálculos.

