UAM

Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

" MODELOS CINETICOS DEL PROCESO SECUNDARIO DE COLORACION EN CRISTALES DE HALUROS ALCALINOS CONTAMINADOS CON IMPUREZAS DIVALENTES "

TESIS QUE PRESENTA EL C.

JUAN FRANCISCO RIVAS SILVA

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRIA EN FISICA

NOVIEMBRE DE 1987.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

078784

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

LOS ESTUDIOS DE MAESTRIA REFERENTES A ESTE TRABAJO
JERON REALIZADOS CON APOYO ECONOMICO DEL CONACYT,
O CUAL AGRADEZCO SINCERAMENTE.

LA INVESTIGACION CORRESPONDIENTE
A ESTE TRABAJO FUE FINANCIADA PARCIALMENTE
POR EL INSTITUTO DE CIENCIAS BASICAS DE LA
UNIVERSIDAD VERACRUZANA, BAJO PROYECTO DE
NOMBRE: " RESOLUCION NUMERICA DE MODELOS DE
CENTROS DE COLOR EN CRISTALES IONICOS ".

AGRADEZCO PROFUNDAMENTE AL DR. JULIO RUBIO OCA EL INVALUABLE APOYO OTORGADO PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO, ASI COMO EN EL DESARROLLO DE LOS ESTUDIOS CORRESPONDIENTES.

DEDICO ESTE TRABAJO A QUIENES DE ALGUNA FORMA ME APOYARON EN MIS ESTUDIOS E INVESTIGACION, PERTENECIENTES A :

MI FAMILIA: MADRE, HERMANOS, OLGA, RAMSES Y XAMAN
Y ESPECIALMENTE A MI PADRE +.

DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA UNIVERSIDAD METROPOLITANA EN IZTAPALAPA

FACULTAD DE FISICA DE LA UNIVERSIDAD VERACRUZANA

INSTITUTO DE CIENCIAS BASICAS DE LA UNIVERSIDAD VERACRUZANA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

CONTENIDO

INTRODUCCION

CAPITULO UNO *GENERALIDADES*

1.1 Defectos en Solidos

1.1.1 Teoria

1.1.2 Defectos en Cristales Ionicos

1.1.3 La difusion en Solidos

1.1.4 Solubilidad y Agregacion

1.2 Procesos de Absorcion Optica

1.2.1 Tratamiento experimental.

1.2.2 Tratamiento teorico.

1.3 Procesos de Emision

1.3.1 Teoria

1.3.2 Forma de las lineas espectrales

1.3.3 Luminiscencia

CAPITULO DOS *CENTROS DE COLOR*

2.1 Caracteristicas Experimentales

2.1.1 Banda F y bandas cercanas

2.1.2 Banda V y bandas relacionadas

2.1.3 Bandas debidas a impurezas

2.1.4 Efecto de la irradiacion X

2.2 Descripcion de los modelos Teoricos

2.2.1 Introduccion

2.2.2 Consideraciones sobre los modelos

2.2.3 Modelos sobre el centro F

2.2.4 Modelos sobre los centros productores de las bandas K y L.

2.2.5 Otros centros de color por electrones

2.2.6 Centros de color debidos a hoyos

2.3 Procesos de color debidos a irradiacion

2.3.1 Introduccion

2.3.2 Modelo de M. Aguilar et al.

2.3.3 Modelo de S. Ramos et al.

2.3.4 Modelo de J. Rubio et al.

CAPITULO TRES OTROS MODELOS PARA LOS PROCESOS SECUNDARIOS DE COLORACION

4.1 Introduccion

4.2 Modelo cinetico 1

4.3 Modelo cinetico 2

4.4 Modelos cineticos 1' y 2'

4.5 Modelos cineticos 1'' y 2''

4.6 Modelos con rompimiento de trimeros

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

APENDICE A

INTRODUCCION.

Este trabajo tiene como finalidad, el hacer un estudio acerca del proceso secundario de coloracion en los materiales llamados haluros alcalinos cuando estos son sujetos a radiacion ionizante. Se hace enfasis en los modelos cineticos que se han propuesto para explicarlo, y se proponen otros en el caso particular de la influencia que tienen los estados de agregacion-precipitacion de las impurezas divalentes inducida por la irradiacion.

Los trabajos en esta direccion coadyuvan a proveer del conocimiento fundamental necesario para manejar posteriormente en forma aplicada, las propiedades opticas de los materiales.

De tal forma que nuestro estudio comienza con un capitulo de generalidades, en el cual se describen las caracteristicas fisicas de los solidos que les permiten tener sus propiedades opticas tales como la que aqui se estudia, asi como los distintos procesos de este tipo existentes en general.

En el segundo capitulo se hace una revision de los principales resultados experimentales que se han obtenido en el estudio de las caracteristicas opticas de los haluros alcalinos, y se hace una resumen acerca de la maquinaria teorica necesaria para la elaboracion de los modelos que las explican. Hecho lo anterior, se revisan los modelos cineticos ya propuestos acerca de la coloracion de cristales de haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes que son sometidos a irradiacion.

En la tercera y ultima parte, se proponen otros modelos cineticos para explicar lo anterior en el caso particular en el que existen procesos de agregacion-precipitacion involucrados, se describe su solucion numerica y se analiza el efecto sobre estos modelos cuando se varian los parametros que intervienen en ellos.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 DEFECTOS EN SOLIDOS.

1.1.1 TEORIA.

Un solido perfecto se considera como aquel que cumple las condiciones necesarias para ser un cristal perfecto: Cristal= latis+base, [1] donde la latis es invariante ante la operacion de traslacion $\vec{T}=U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c}$. En la practica existen varias maneras en las que los solidos reales se apartan de esa perfeccion. A las desviaciones mencionadas se les cataloga en general como defectos.

Tres de las clases mas importantes de ellos son las vacancias, los intersticiales y las dislocaciones. Los dos primeros tipos mencionados antes se relacionan intimamente con este trabajo por lo que seran los que se estudien aqui con profundidad.

Hablando de manera simple, las vacancias son localidades del cristal donde falta el ion o grupo de atomos que debieran estar para completar la simetria perfecta; mientras tanto, los intersticiales son complejos que se han introducido al cristal entre los atomos normalmente colocados.

La existencia de los defectos puntuales se explica por medio de --

conceptos termodinamicos.

Un sistema termodinamico cualquiera esta descrito por variables macroscopicas en el equilibrio. De mayor importancia entre ellas es la energia interna U. La Mecanica Estadistica explica como esta viene a ser un promedio temporal de la energia total de las particulas que constituyen el sistema. Asimismo, las particulas del sistema, en este caso los atomos del solido, se distribuyen esa energia siendo principalmente en forma vibracional, pudiendose hablar en un momento dado de una energia por atomo promedio. Sin embargo, la energia de un atomo puede apartarse de ese promedio en el tiempo pudiendo alcanzar una magnitud tal que le permita romper los enlaces que lo unen a la red y pasar a la superficie del solido (Defecto Schottky) u ocupar un lugar intersticial (Defecto Frenkel). (Fig. 1.1). La probabilidad de que esta desviacion suceda tiene la forma de una distribucion gaussiana en la energia , segun la Teoria de Fluctuaciones Termodinamicas.[2].

El problema inicial a resolver del caso, es encontrar el numero de vacancias e intersticiales como funcion de la temperatura, conociendo de alguna manera, la energia necesaria para crearlas.

Siguiendo el metodo termodinamico, considerando a la funcion de Hemholtz del solido como funcion de la temperatura y del numero de vacancias existentes $F(n,T)$, debemos minimizar F para hallar n en equilibrio. Podemos escribir:

$$F(n,T) = Fp(t) + n\phi v - nT\Delta S - kT\ln((N+n)!/N!n!) \qquad (1.1)$$

En esta expresion hemos considerado por comparacion la Fp del cristal perfecto ; ϕv es la energia para crear una vacancia; ΔS es el cambio de la entropia del solido al crear una vacancia alterando entonces la frecuencia de oscilacion de los atomos vecinos a ella; y por fin usando la

relacion de Boltzmann $S=k\ln W$ se le ha agregado la entropia configuracional de tener $N+n$ lugares donde ordenar a n vacancias y a N atomos.

Para que F sea minima debemos tener que su derivada con respecto a n a T constante sea cero. Usando antes la formula de Stirling para aproximar los factoriales, considerando N muy grande:

$$F(n,T)=Fp(T)+n\phi v - nT\Delta St-kT\{(n+N)\ln(n+N)-N\ln N-n\ln n\} \qquad (1.2)$$

entonces

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=\phi v-T\Delta St-kT\{\ln[(N+n)/n]\}= 0$$

$$\Longrightarrow n/N = \exp(\Delta St/k)\exp(-\phi/kT). \qquad (1.3)$$

El calculo de ΔSt debe hacerse aceptando un modelo microscopico del movimiento de vibracion de los atomos del cristal. Si por sencillez se supone un modelo de Einstein, los atomos lejos de las vacancias seran osciladores armonicos todos con frecuencia ν mientras que los atomos vecinos a una vacancia tendran una frecuencia diferente ν'. Si el solido tiene N atomos en total, se tendran $3nx$ atomos vibrando con frecuencia ν' (x es el numero de coordinacion), y $3N-3nx$ vibrando con frecuencia ν. Calculemos con Mecanica Estadistica la entropia de este sistema:

Para el conjunto de bosones se tiene una funcion de particion

$$Z = \sum_r \exp(-\beta Er) = \sum_n \exp(-\beta nh\nu) = 1/(1-\exp\{\beta h\nu\}). \qquad (1.4)$$

De la relacion $S=k(\ln Z + \beta E)$ se obtiene, con

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \qquad \Longrightarrow \quad E = -h\nu + 1/\beta$$

y $kT \gg h\nu$ que

$$S = k(\beta h\nu - \ln \beta h\nu - \beta h\nu + 1) = k(1 + \ln kT/h\nu) \qquad (1.5)$$

por oscilador.

Usando esto para nuestro caso, se tendra:

$$\Delta St = 3nxk[\,1 + \ln kT/h\nu'\,] + (3N-3nx)k[\,1 + \ln kT/h\nu\,] -$$

$$3Nk[\,1+\ln kT/h\nu\,] \qquad (1.6)$$

obteniendose al fin :

$\Delta St = 3xk \ln \nu/\nu'$. Asi pues queda (1.7)

$$\frac{n}{N} = (\nu/\nu')^{3x} . exp(-\phi v/kT) \quad \text{para el numero de vacancias.} \qquad (1.8)$$

Realizando un calculo similar para lso defectos Frenkel, con Ni el numero de localidades intersticiales posibles se obtiene

$$n = (NNi)^{1/2} exp(\Delta St/2k) exp(-\phi f/2KT) \quad \text{para } n \ll N. \qquad (1.9)$$

1.1.2 DEFECTOS EN CRISTALES IONICOS

Puesto que el trabajo de esta tesis fue hecho considerando cristales ionicos (NaCl, KCl, KBr , etc.), debemos mencionar aqui el analisis de defectos puntuales en este tipo de materiales.

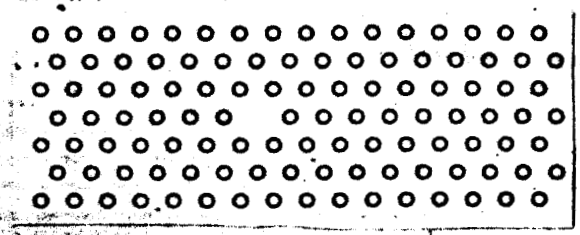
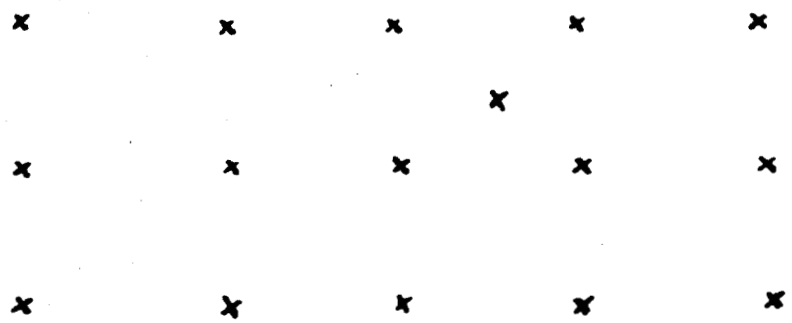


Fig. 1 Defecto Schottky



Defecto Frenkel

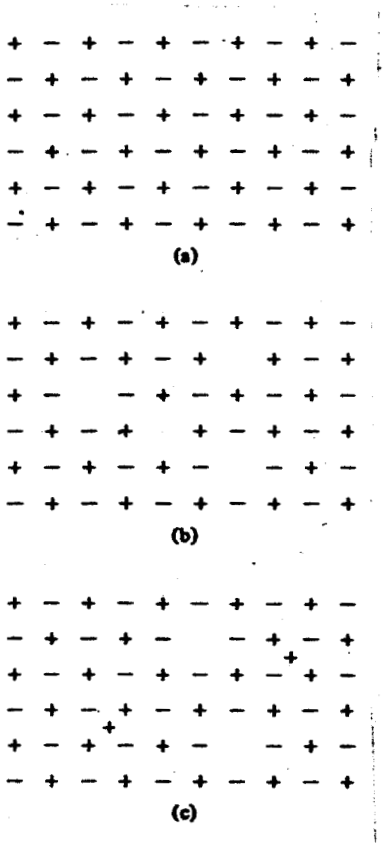


Fig. 1.2 Defectos en cristales iónicos

a) Red normal

b) D. Schottky

c) D. Frenkel

En esencia el tratamiento es muy semejante, cambiando solo en -- detalle por las particularidades de estos solidos.

Siendo la estructura de los cristales ionicos un arreglo espa--- cial de iones positivos y negativos, lo primero que se observa es que si se habla de una vacancia , puede uno referise a una de ion positi- vo o a una de ion negativo. Puesto que el salto desde el interior del cristal a la superficie para crear una vacancia implica el desequili-- brio en carga electrica del interior, se espera que energeticamente ha- ya una tendencia de igualar el numero de vacancias de iones de ambos -- signos.(Fig. 1.2).

Aceptando este hecho, si ϕ es la energia para crear el par de - vacancias,tendremos a la energia de Hemholtz como:

$$F(n,T)= Fp +n\phi-nT\Delta St -kT\ln \frac{(N+n)!}{N!\,n!}\cdot\frac{(N+n)!}{N!\,n!} , \qquad (1.10)$$

donde en la entropia configuracional aparecen dos factores iguales de- bido a la creacion de ambas vacancias en las mismas condiciones.

Calculando de nuevo a $(\partial F/\partial n)_T$ e igualandola a cero, obtene-- mos:

$$n/N= \exp(\Delta St/2k)\exp(-\phi/2kT). \qquad (1.11)$$

De nuevo el calculo de ΔSt es por medio de un modelo microsco-- pico como el de Einstein, teniendo ahora 3N atomos con frecuencia ν en el cristal perfecto y 6nx con frecuencia ν' en el actual. Resulta de usar el resultado anterior (1.5) :

$$St = 6kz\log(\nu/\nu'); \qquad (1.12)$$

y al final:

$$n/N = (\nu / \nu')^{3\varepsilon} \exp(-\phi/2kT). \qquad (1.13)$$

A partir de consideraciones experimentales se obtiene la conclusion de que los defectos que mas ocurren en los halogenuros alcalinos son los defectos Schottky aqui tratados.

Sin embargo, en nuestro trabajo son de mayor importancia los defectos Frenkel pues ellos intervienen de manera directa en los procesos de coloracion que vamos a estudiar.

Como se dijo antes, los defectos Frenkel son iones que han tomado posiciones intersticiales. Cuando un ion positivo es tomado de la superficie de la muestra y es llevado a su interior a una posicion intersticial, el interior del cristal contendra ahora una carga positiva en exceso la cual tendera a ser balanceada al crear una vacancia de ion negativo en la red. Una forma alternativa y mas sencilla de crear el defecto es la de remover el ion positivo de su posicion normal y pasarla a la intersticial, creando asi al mismo tiempo la vacancia sin la aparicion de ninguna carga en exceso. En la figura 1.2' se muestra la creacion de los defectos Frenkel mencionados.

Al hacer un analisis termodinamico similar al de los defectos Schottky, se llega a que el numero de defectos Frenkel en equilibrio dentro de un cristal es:

$$n = (N Ni)^{1/2} \exp (- \phi / 2kt) \qquad (1.13')$$

donde N es el numero de iones en consideracion, Ni el numero de posiciones intersticiales en la red disponibles, y ϕ representa la energia requerida para la produccion del defecto.

Al someter un cristal de los materiales mencionados al vapor de una impureza metalica, es de esperar que esta penetre por difusion

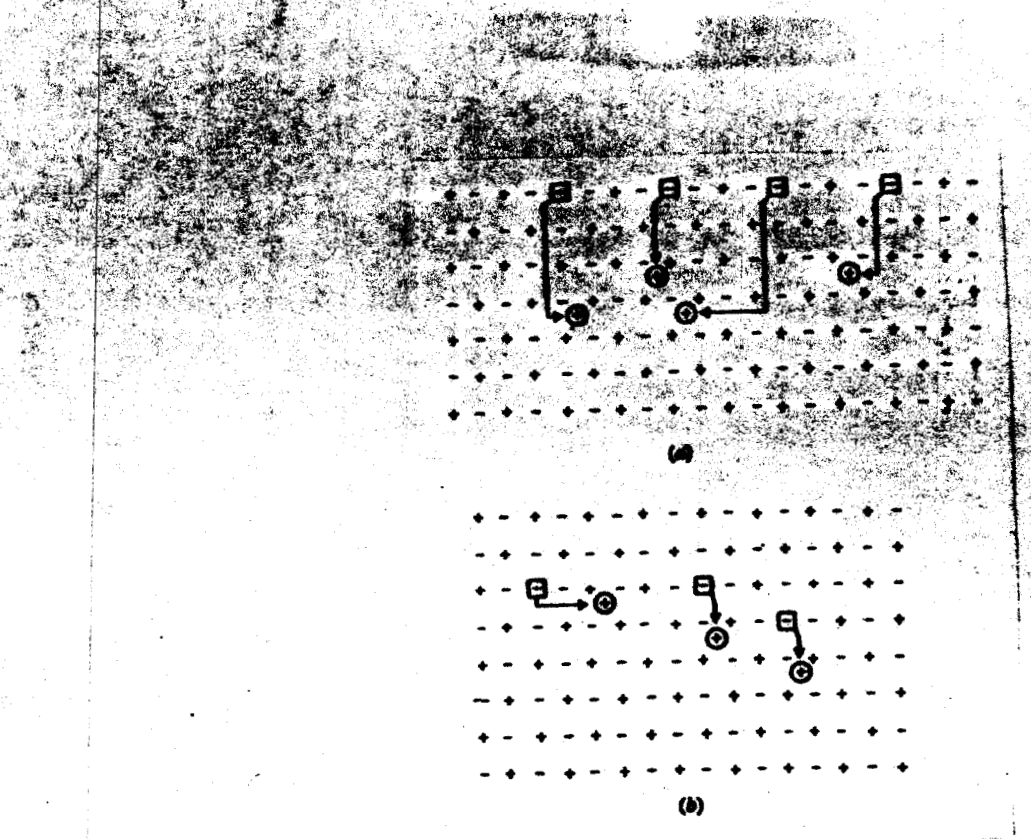


FIG. 1.2 Defectos Frenkel. (a) Iones positivos intersticiales son insertados dentro del cristal desde la superficie, creando una distribución de intersticiales positiva. El interior del cristal está cargado relativamente a su superficie. (b) Si un número igual de vacancias de ion positivo son creadas, el interior del cristal se hace neutral localmente. Desde luego que la formación del par no necesita el proceso desde la superficie, pues se puede realizar la formación al obligar a un ión positivo a abandonar su posición normal y ponerse en un lugar intersticial.

al interior de cristal. Veamos ahora algunos conceptos del procesos - de la difusion.

1.1.3 DIFUSION EN SOLIDOS.

Por esta entendemos el movimiento de atomos (vacancias) dentro del cristal solido, sea de los mismos atomos que lo forman o de otros (impurezas). En general, se aceptan varias posibilidades de movimientos de este tipo: 1- movimiento de vacancias, 2-movimiento. de intersticiales y 3- intercambio de atomos. (Fig. 1.3).

Se observa que el movimiento de vacancias estriba en el intercambio de una vacancia con atomos vecinos; el de intersticiales implica el salto de un atomo regular al lugar intersticial y su posterior traslado a otro lugar de este tipo; el intercambio puede ser entre dos, tres o mas atomos de sus lugares.

La manera de describir matematicamente la difusion depende de dos pasos: i) estudiar el proceso elemental del movimiento, ii) introducir herramientas de probabilidad para el caso de difusion en grandes distancias.

Se impone la hipotesis de que cualquier salto de un atomo a otro lugar de donde esta, implica energeticamente hablando de un salto de una barrera de potencial (por la presencia de las fuerzas interatomicas).(Figs. 1.4 y 1.5). Puesto que un atomo oscila a frecuencia ν y tiene z lugares intersticiales vecinos, se espera que para la

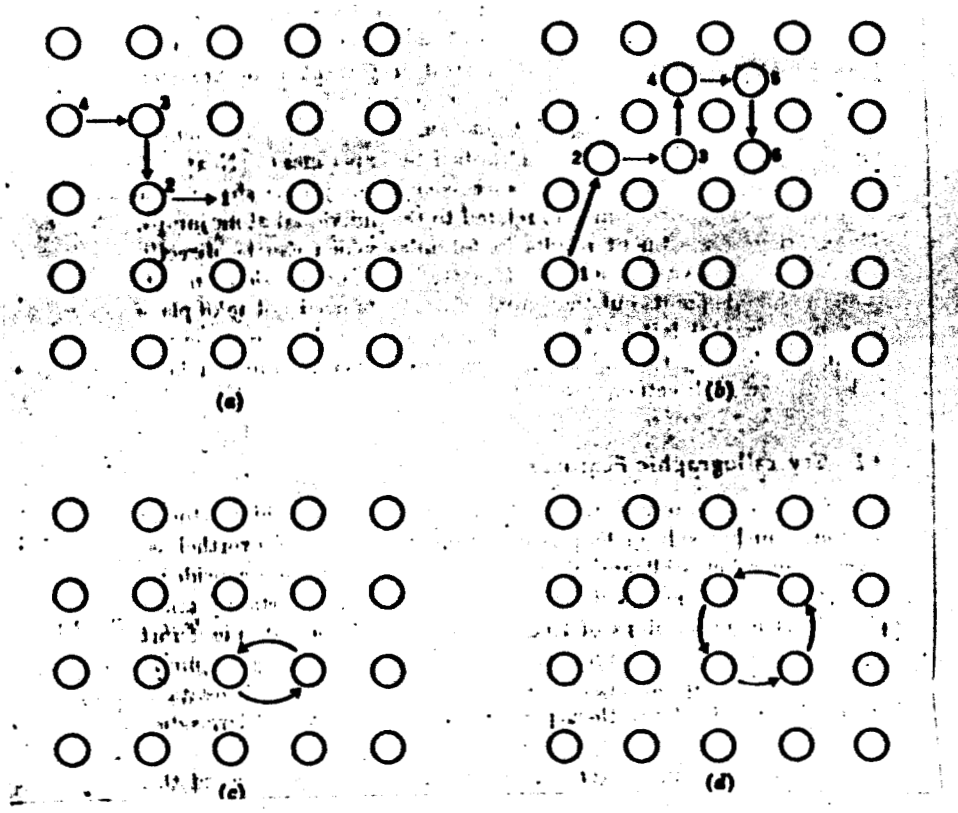


FIG. 1.3.

Movimiento de los elementos de la red en un sólido.

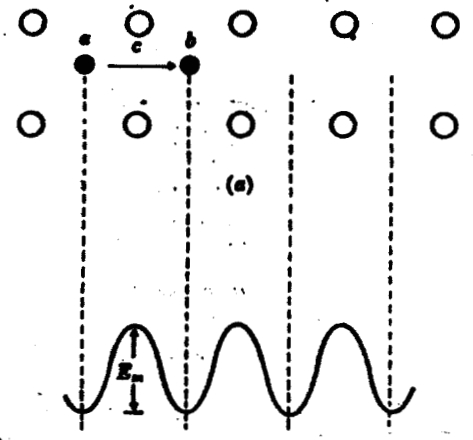


FIG. 1.4

Barrera de potencial para el salto de un elemento de la red de un punto a otro.

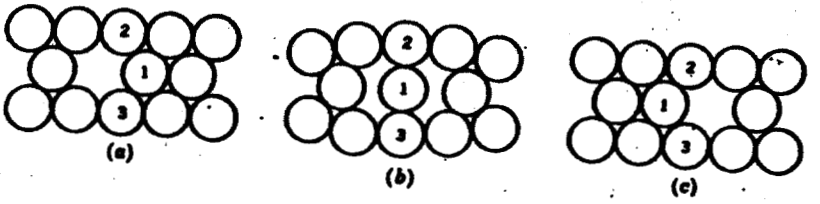


FIG. 1.5

Movimiento del atomo 1 en la red.

difusion del tipo ii) la frecuencia de salto sea:

$$fm = Z\nu \exp(-Em/kT). \qquad (1.14)$$

Para el movimiento del tipo I se tiene:

$$fm = Z\nu \exp(-Em/kT)\exp(-Ev/kT) \qquad (1.14')$$

donde la segunda exponencial aparece para la creacion de la vacancia a donde debe llegar el atomo.

Si proponemos que el movimiento se realiza totalmente al azar, se puede deducir que el promedio del cuadrado del desplazamiento [3] cumple:

$$(\overline{x^2})^{1/2} = (\overline{R^2}/3)^{1/2} = (d^2 ft/3)^{1/2};$$

donde d es la distancia del salto elemental; ft = n la frecuencia de salto por el tiempo, esto igual al numero de saltos. Si se define el - llamado coeficiente de difusion D :

$$D = fd^2/6$$

y usando la ecuacion (1.14) queda que :

$$D = Zd^2\nu/6 \exp(-[Ev+Em]/kT) = DO \exp(-Q/kT); \qquad (1.15)$$

donde a DO se le llama factor de frecuencia y a Q energia de activa-- cion.

A partir de esto, el movimiento cumple la conocida ley de Fick de la difusion:

$$J = -D \, grad \, n_x \qquad (1.16)$$

donde J es el flujo de iones que se difunden y n_x su concentracion.

1.1.4 SOLUBILIDAD Y AGREGACION

El grado y manera en que un metal se disuelve en otro dependen de muchos factores, principalmente : factores geometricos, valencia, propiedades quimicas, etc.

Se habla de dos tipos de soluciones : intersticiales y sustitucionales , segun donde los atomos del soluto entran en el solvente. En cuanto al grado de solucion (solubilidad) se espera que sea alto cuando atomos diferentes se atraigan mas que atomos iguales, y viceversa.

Un modelo simplificado de la situacion se presentara aqui, de tal forma que nos ayude a explicar su dependencia con la temperatura.

Para ello propongamos lo siguiente: Sean dos metales A y B. De un lugar de A y otro de B sacamos atomos y los colocamos en forma intercambiada. Si ϕ_{AA}, ϕ_{BB} , ϕ_{AB} representan las energias para disociar la red A, B sacando uno de sus propios atomos, y la red A - estando un atomo B en ella, respectivamente se tiene que el trabajo para hacer el intercambio mencionado es:

$$z(\phi_{AA} + \phi_{BB} - 2\phi_{AB}) = z\phi, \qquad (1.17)$$

con z el numero de coordinacion, y aceptando metales de la misma estructura.

Si $\phi > 0$ habra solubilidad limitada, si $\phi < 0$ solubilidad de

alto orden. Trabajemos el caso $\phi > 0$. Sean Na , Nb los atomos de A - y B respectivamente. Si c = Na/N entonces 1 - c = Nb/N. La energia - libre del sistema es:

$$F = Eunion + Evib - TSt + TSconf \qquad (1.17')$$

donde Eunion es la energia relativa al estado de separacion infinita, Evib es la energia de vibracion, y St, Sconf las entropias termica y configuracional respectivamente.

El numero de pares mas cercano es 1/2 Nz, si suponemos que - los atomos estan distribuidos al azar, cxx2 , (1-cxx2) y 2c(1-c) son la probabilidad de encontrar un par AA , BB o AB respectivamente.

Asi pues :

$$Eb = -1/2\ Nz[\ cxx2\ \phi AA + (1-c)xx2\ \phi BB + 2c(1-c)\phi AB]$$

$$=-1/2\ Nz[\ c\ \phi AA + (\ 1-c)\phi BB - c(1-c)\phi\ ] \qquad (1.18)$$

Ademas, $Sconf = k\ ln \frac{N!}{N_a!\ N_b!}$. Buscando el minimo de F encontramos que $c/(1-c) = exp\ [\ -z\phi(1-2c)/2kT\ ]$. Si $c << 1$ ==>

$$c= exp\ (-z\phi/2kT). \qquad (1.19)$$

Vease la fig. 1.6.

Esta forma explica aproximadamente la figura de los llamados diagramas de fase.

Existen trabajos muy completos acerca de las solubilidad, como los de Hume-Rothery, Bragg-Williams, Cowley que describen la - solubilidad en cuanto al cambio de estructura y al orden a gran - distancia y a corta distancia.

Para terminar esta seccion, resaltaremos la importancia del factor valencia del soluto. En nuestro trabajo, las impurezas son - iones de metales cargados con +2 dentro del cristal del haluro alcalino. Por tener una carga adicional del ion positivo de la red, - su presencia en una vacante de la red implicara un desequilibrio en la carga del cristal, produciendo para neutralizarla una vacancia - de ion positivo. Estas pueden estar libres, provocando difusibili-- dad o son atraidas por los iones divalentes formando los complejos I-V que son tal importantes en las propiedades magneticas y opticas que estudiaremos posteriormente.

En la figura 1.7 bis se muestran tres formas diferentes de existencia de un ion de impureza divalente y de su respectiva - cancia de ion positivo en la red de un haluro alcalino anfitrion. En (a) estan separados y practicamente independiente uno de otra, - en (b) la vacancia permanece junto a la impureza en la direccion (110), configuracion llamada dipolo I-V, y en (c) se tiene la posibilidad de que la compensacion de la carga adicional que genera la impureza sea balanceada con ayuda de otra impureza quimica de carga negativa.

La solucion de impurezas divalentes en haluros alcalinos se desarrolla de tal forma que la concentracion limite de soluto - es dependiente de la temperatura, creciendo cuando esta ultima lo hace. Cuando la concentracion que se introduce a una muestra es - mayor que la limite, las impurezas abandonan la solucion y forman microprecipitados en el cristal. Es decir, por ello y por el movimiento de los pares I-V y su agregacion, se forman agregados de de algunos iones metalicos y vacancias de ion positivo las que, si su concentracion es grande, permitan que su precipitacion pueda - ser seguida por microscopia electronica y optica.

De los parametros fisicos importantes para el proceso de -

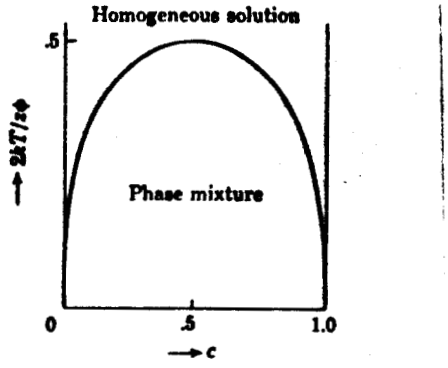


FIG. 1.6 La curva de solubilidad de una aleación binaria.

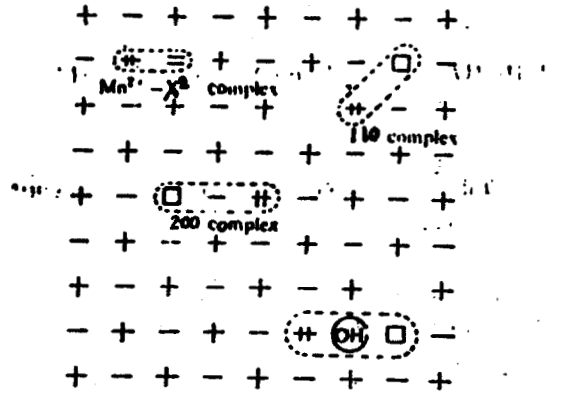


FIG. 1.7 Las configuraciones de los complejos Mn +2 en cristales de haluros alcalinos. El complejo OH - fué observado por Shrivastava.

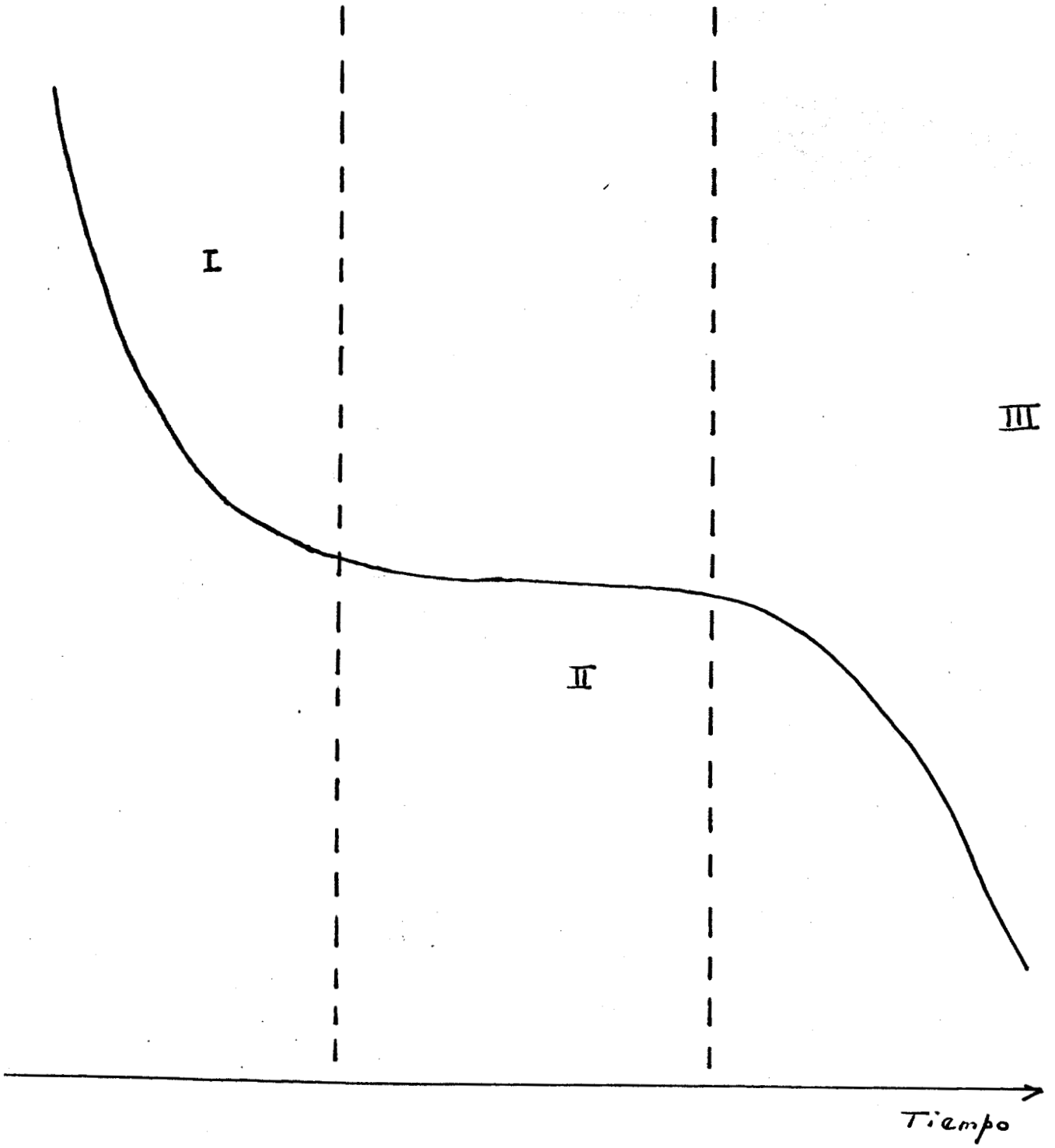


Fig. 1.8 Curva típica de agregación de impurezas metálicos divalentes en halogenuros alcalinos.

tan Suptitz et. al. [5].

La tecnica de EPR se ha usado con gran exito tambien para - medir N i.v. pues el espectro paramagnetico generado por una muestra sera proporcional en intensidad a ese numero de dipolos, como - en el trabajo de Watkins [6].

Bucci y Fieschi [7] usaron la tecnica de ITC para estudiar el caso de KCl : Sr+2 , NaCl : Sr+2, NaCl : Ca+2 midiendo --- N i.v. demostrando que esta tecnica es util tambien para analizar - los procesos de precipitacion y la influencia de radiacion en los - materiales. En la fig. 1.9 se observa el espectro de ITC que ellos obtuvieron para el NaCl: Ca +2 donde se ven las diferentes bandas - que son asociadas con complejos agregados de la impuraza .

Esto mismo habia sido estudiado ya por J.S. Cook et. al. [ ] quienes tambien usando ITC habian mostrado la existencia de - agregados tales como trimeros (tres pares I-V juntos) .

J. Rubio et al. [9] calcularon la relacion entre N i.v. medida por ITC y el coeficiente de absorcion optica de la banda de 240 nm. del NaCl : Eu+2, hallando que se cumple :

$$N\ i.v.(\ 10 \text{ e } 17\ cm^{-3}) = (\ 1.07 \quad 0.02) \qquad (cm^{-1}) \qquad (1.20a)$$

lo cual ha sido de mucha utilidad para el calculo de N i.v. y procesos adyacentes con ayuda de datos opticos.

Por otra parte, Hartmanova y colaboradores [10] calcularon la energia E i.v. para los iones de Sr+2 en NaCl usando la -- conductividad electrica, hallando un valor de 0.904 ev. Usando ITC vieron que N i.v. se comportaba con la temperatura segun muestra la fig. 1.10 , observandose claramente el efecto de su dependencia tambien con la temperatura de envejecimento del cristal.

J. Garcia et el. con ayuda de EPR y absorcion optica en---

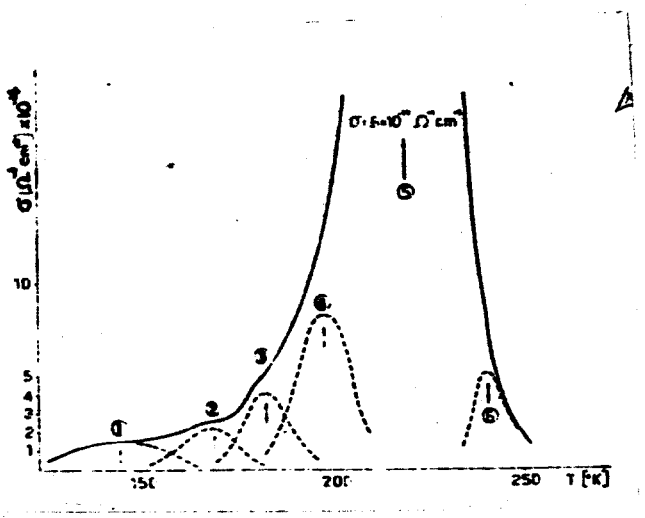


FIG. 1.9 ITC del NaCl: $CaCl_2$. Descomposición de la banda de descarga.

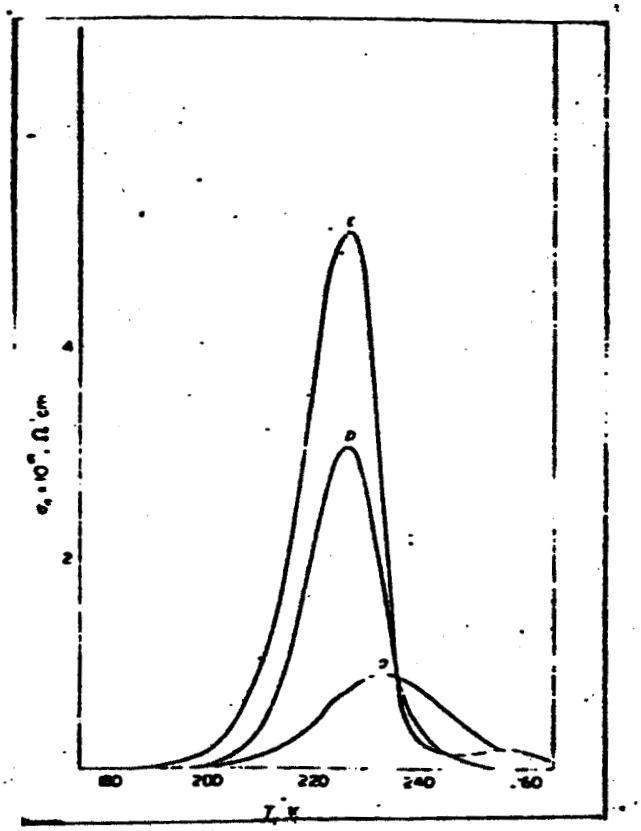
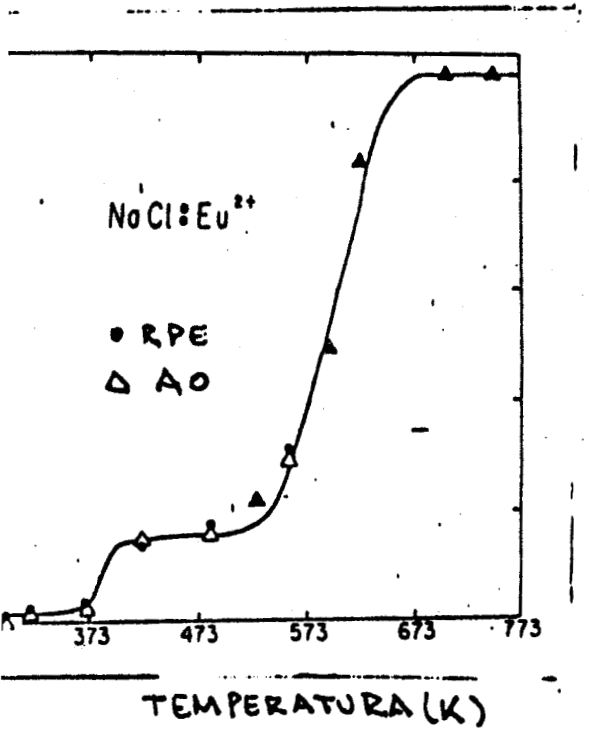


FIG. (1.1) O^{2+}_{r} Curva de CTI obtenida por Hartmanova y-colaboradores en NaCl:S_r para distintos envejecimientos:

(a) 2 años a temperatura ambiente
(b) 20 hrs. a 573K
(c) 20 hrs. a 688K



IG. 1.10' a) Concentración de ipolos (I-V) contra la temperatura edida por (•) RPE y (Δ) Absorción ptica, para un cristal de NaCl:Eu^{2+} e 4 años sin ningún tratamiento érmico previo.

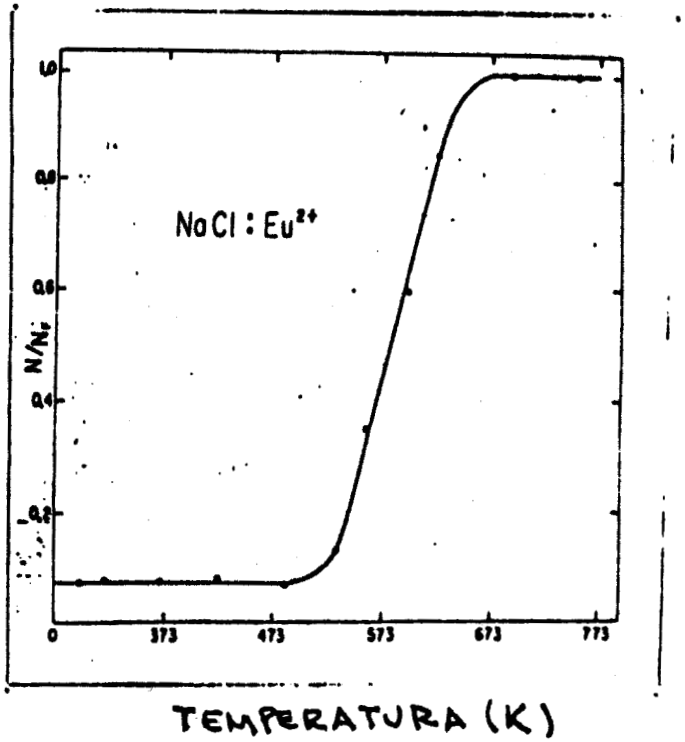
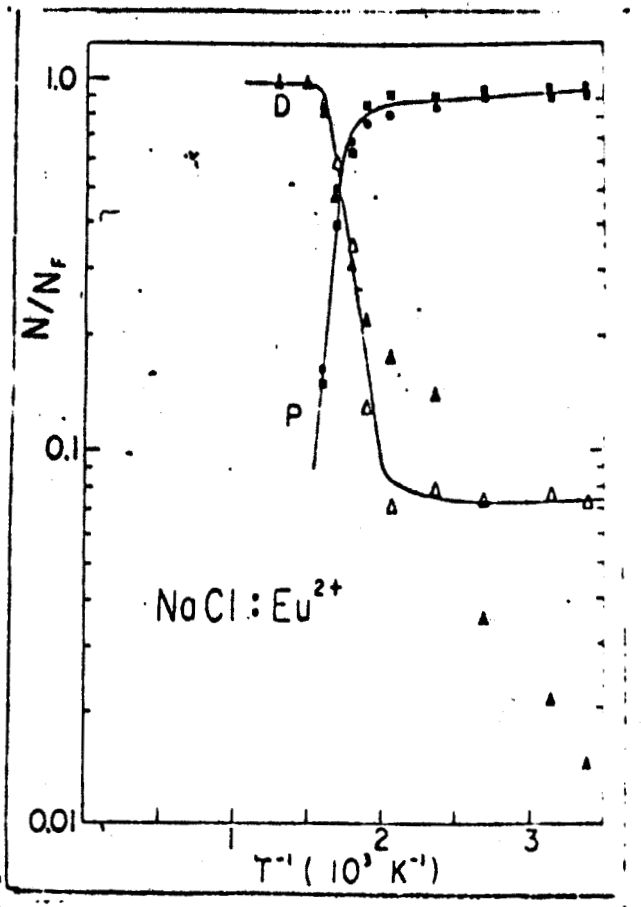


FIG. 1.10' b) Concentración de dipolos (I-V) contra la temperatura de envejecimiento para un cristal de NaCl: Eu^{2+} el cual fue primero calentado durante 2 hrs. a 663K y luego enfriado a temperatura ambiente a razón de 15K/h.



.FIG. 1.10') c) Gráfica de Arrhenius de la resolución térmica de la fase precipitada (P) de Eu^{2+} en NaCl el cual resulta en el crecimiento (D). y representan los valores promedios de los valores reportados en la figura (1.12) a) mientras y representan las medidas reportadas en (1.12) b)

cuentran los resultados de la fig. 1.10' para el sistema NaCl: Eu+2 hallando una E i.v. = 0.46 ± 0.02 ev. [11]

Los efectos de depolarizacion electrica que suceden en -- las muestras en las mediciones con ITC, tambien han llamado la - atencion de investigadores, como a J. Hernandez y colaboradores, - [12] quienes hallaron la energia de activacion y el tiempo de - relajacion E y τ de la reorientacion que sufren los dipolos al aumentar la temperatura despues de realizar la polarizacion, para ocho haluros alcalino diferentes con europio.

1.2 PROCESOS DE ABSORCION OPTICA.

1.2.1 TRATAMIENTO EXPERIMENTAL.

Desde este punto de vista, el proceso de absorcion es uno de los tres que pueden sucederle a la radiacion electromagnetica al incidir sobre un material. Si suponemos un experimento con la geometria de la fig. 1.11 teniendo a Io como la intensidad de la luz incidente, I como la que sale y a x como el ancho del cristal, se espera que se --- cumpla la proporcionalidad:

$$dI = -\alpha I dx , \qquad (\text{ley de Peer-Lambert}) \qquad (1.21)$$

la que despues de integrada resulta:

$$I = Io \exp(-\alpha x),$$

donde α se conoce como el coeficiente de absorcion del medio. En -- general α depende de la frecuencia de la radiacion.

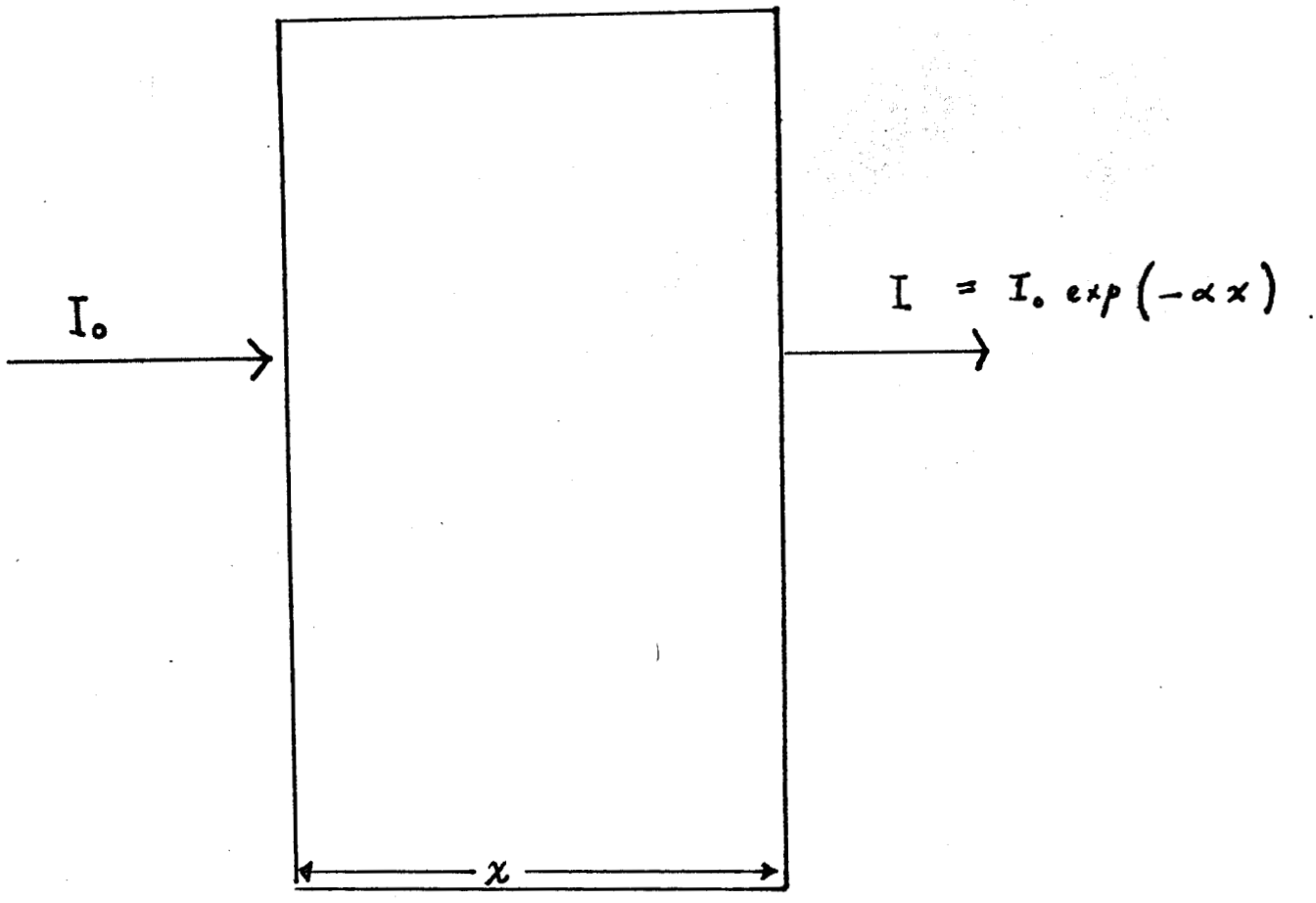


Fig. 1.11

Esta expresion se escribe por conveniencia mejor como :

$$I(\nu) = Io(\nu)\ 10^{-k(\nu)x} \quad . \qquad (1.22)$$

A la relacion log (base 10) $I(\nu)/Io(\nu)$ se le conoce como - Densidad Optica (O.D.) el cual es el parametro mas usado generalmente. De la relacion entre las bases 10 y e , se deduce que :

$$\alpha = 2.303x\ O.D./x \quad . \qquad (1.23)$$

En la fig. 1.11 se observa el espectro de absorcion de un solido ionico tipico, resaltandose los picos en el ultravioleta y en el infrarrojo; estos son debidos alos movimientos vibracionales de los -- iones y los primeros a las propiedades de las bandas del solido en - general.

Si el cristal tiene absorbancia alta , se requeriran muestras - muy delgadas en su estudio, en caso contrario se necesitaran pedazos muy gruesos. (Caso del Mn).

En casos de absorbancia demasiado alta, la medicion del espectro de absorcion por trasmision es muy complicada, prefiriendose usar -- procedimientos de reflexion, usando (Garbury 1865)

$$\text{Reflectividad} \quad R = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2] \qquad (1.24)$$

donde n,k son las partes real e imaginaria del indica de rafraccion. Este ultimo ralacionado con α en la expresion :

$$\alpha = 4xPIxk/\lambda \quad .$$

Ambos n y k se calculan usando las relaciones de Kramers-Kroning.(Philips y Taft 1959).

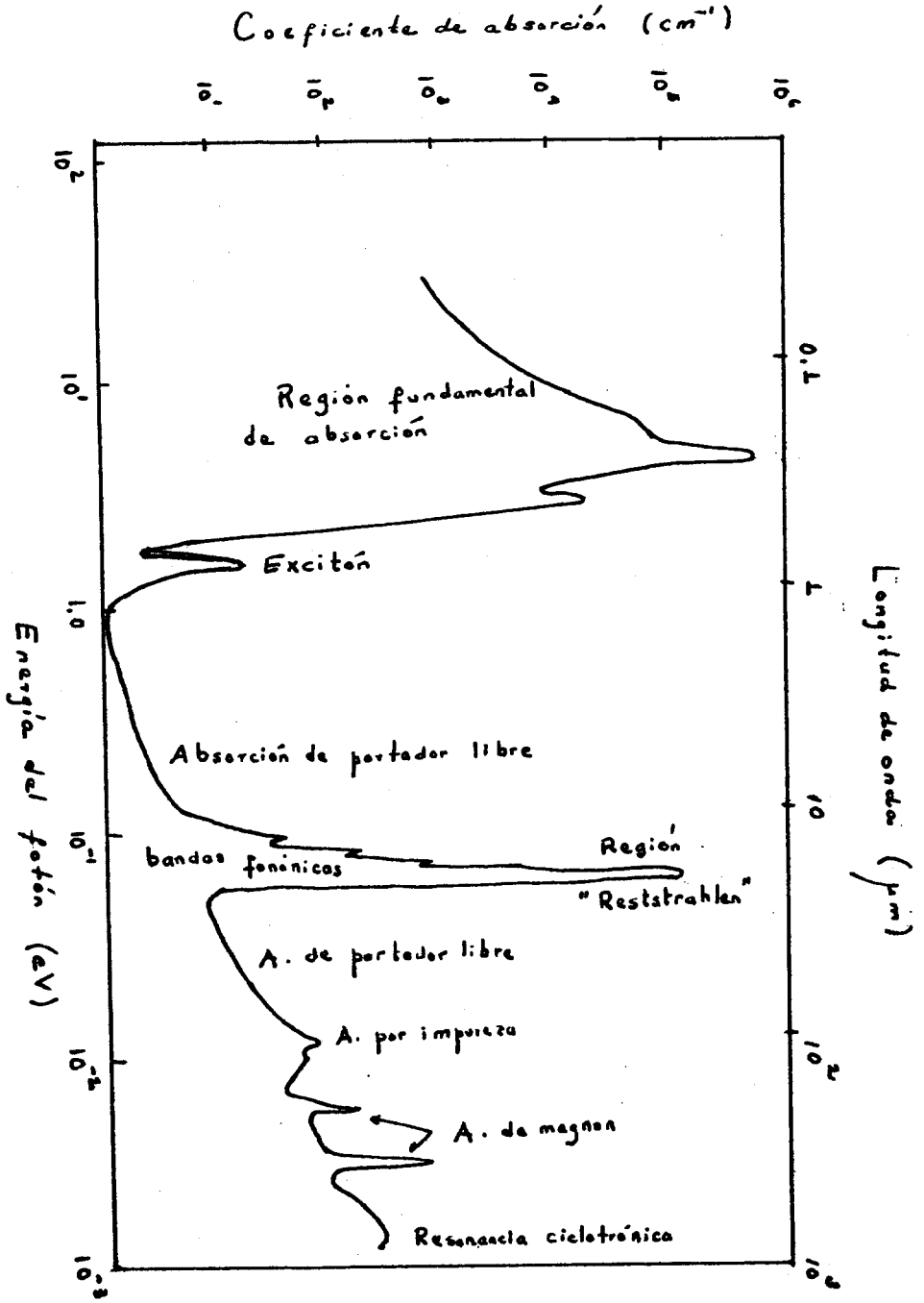


Fig. 1.11' Espectro típico de absorción de un sólido iónico.

1.2.2 TRATAMIENTO TEORICO.

Teoricamente, la absorcion de radiacion es analizada por la Mecanica Cuantica (aprox. no relativista) con ayuda de la teoria de perturbaciones. Trabajando la radiacion con la representacion de numeros de ocupacion, se tiene el Hamiltoniano del sistema ion-radiacion :

$$H = 1/2m\ (\ \bar{p}\ + e\bar{A}/c\ )\hat{}2\ -e\phi\ +\ 1/\ 8\pi PI\quad (\ E\hat{}2\ +\ H\hat{}2)dv \qquad (1.25)$$

donde

$$\bar{A} = \sum_{\bar{k}\,\lambda} \sqrt{\frac{hc^2}{\omega_{\bar{k}}\, V}}\ \bar{\pi}_{\kappa}^{\lambda}\ \left(\ a_{\bar{k}}^{\lambda}\ e^{i\,\bar{k}\cdot\bar{r}} + a_{\bar{k}}^{\lambda^{+}}\cdot e^{-i\,\bar{k}\cdot\bar{r}}\ \right)$$

es el potencial vectorial y ϕ es el potencial de la carga central.

El hamiltoniano de interaccion entre ambos sistemas es :

$$H_{int} = \frac{e}{2mc}\ \left(\ \bar{p}\cdot\bar{A}\ +\ \bar{A}\cdot\bar{p}\ \right) \qquad (1.26)$$

La matriz para la absorcion de un foton de frecuencia $\omega_{\bar{k}}$ y polarizacion $\bar{\pi}_{\bar{k}}^{\lambda}$ es :

$$M_{\kappa} = \langle \psi_f \mid H_{int} \mid \psi_i \rangle = \langle \psi_f^{el};\ n_{\kappa}-1 \mid H_{int} \mid \psi_i^{el};\ n_{\kappa} \rangle \qquad (1.27)$$

$$= \frac{e}{m} \langle \psi_f^{el} | \sum_j e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}_j} \bar{p}_j \cdot \bar{\Pi}_k^{\lambda} | \psi_j^{el} \rangle \left(\frac{h}{V\omega_k} n_k \right)$$

donde ψ_i^{el}, ψ_f^{el} representan los estados del ion inicial y final y - sin superindices se refieren al sistema ion-radiacion.

A partir de la regla de oro, la probabilidad por unidad de - tiempo de un proceso radiativo es [65] :

$$P_k = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_k|^2 g(\omega_k) \qquad (1.28)$$

donde g es la densidad de estados finales que podemos escribir, suponiendo condiciones periodicas como:

$$g(k)\,dk = \frac{V}{8\pi^3 c^3} \omega_k \, d\omega_k \qquad (1.29)$$

Usando esta regla y la matriz de absorcion , nos queda que la - probabilidad por unidad de tiempo de absorcion en un angulo solido - es:

$$P_k^{\lambda}(abs) = \frac{\omega_k e^2}{h c^3 m^2} n_k \left| \langle \psi_f^{el} | \sum_j e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}_j} \bar{\Pi}_k^{\lambda} \cdot \bar{p}_j | \psi_i^{el} \rangle \right|^2 d\Omega_k \qquad (1.30)$$

donde la suma es en el no. de electrones del ion.

Por fin integrando en el angulo solido $d\Omega_k$ y sumando en las -- posibles polarizaciones :

$$W_{if}(abs) = \sum_{\lambda} \int P_k^{\lambda}(abs)\, d\Omega_k$$

$$= \frac{\omega_k e^2}{h c^3 m^2} \sum_{\lambda} \int n_k \left| \langle \psi_f^{el} | \sum_j e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}_j} \bar{\Pi}_k^{\lambda} \cdot \bar{p}_j | \psi_i^{el} \rangle \right|^2 d\Omega_k \qquad (1.31)$$

Al desarrollar el termino en el integrando $e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}_j} \bar{p}_j$ en serie de -- Taylor :

$$e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}}\,\bar{p} = \bar{p} + i(\bar{k}\cdot\bar{r})\bar{p} + \cdots \qquad (1.32)$$

cada termino que resulta de la integral , se identifica como el co-- rrespondiente a una transicion dipolar electrica, dipolar magnetica, cuadrupolar , etc. Es meritorio aclarar que en general el termino -- que predomina es el del dipolo electrico.

Al valor Wif(abs) se le identifica con el coeficiente de Eins-- tein B12 o de absorcion , en caso de que esta ocurra entre dos niveles electronicos 1 y 2.

Los tratamientos experimental y teorico se unifican de la manera siguiente: Considerese la energia absorbida en una muestra de - seccion transversal unitaria y de grueso δx expuesta a la radia--- cion de intensidad I_ν . La energia incidente por unidad de tiempo en la banda $d\nu$ y en el angulo solido $d\Omega$ es $I_\nu \delta\Omega \delta\nu$. La energia absorbida sera, de acuerdo a la seccion anterior $I_\nu \alpha_\nu d\Omega d\nu \delta x$. Si se considera que I_ν no cambia demasiado, la energia absorbida sera:

$$I_\nu \delta\Omega \delta x \int_{line} \alpha_\nu \, d\nu$$

donde line es la curva de absorcion!

Si la densidad de energia es tal que $I_\nu = \frac{c\rho(\nu)}{\delta\Omega}$ entonces

$$-\frac{dE}{dt} = c\rho(\nu)\delta x \int_{line} \alpha_\nu \, d\nu \qquad (1.33)$$

Por otro lado , el numero de transiciones de absorcion 1-->2

por segundo es $\rho(\nu)\, B_{12}\, N_1\, \delta x$, con N_1 la densidad de atomos que absorben. Puesto que cada salto toma $h\nu_0$ de energia :

$$-\frac{dE}{dt} = \rho(\nu)\, B_{12}\, N_1\, \delta x\, h\nu_0 \qquad (1.34)$$

Resulta pues que:

$$\int_{linea} \alpha(\nu)\, d\nu = \frac{h\nu_0}{c}\, N_1\, B_{12} \qquad (1.35)$$

En la seccion siguiente que tratemos de emision , veremos los - factores que determinan el ensanchamiento de las bandas, tanto de -- absorcion como de emision. Alli se vera que ademas del termino natural B_{12}, intervienen otros procesos fisicos en la forma de la banda.

1.3 PROCESOS DE EMISION.

1.3.1 TEORIA

Se tratara primero el aspecto mecanicocuantico de la emision de radiacion . De la misma manera como se hizo en la parte anterior , - usando el Hamiltoniano de la expresion (1.25) con el mismo potencial de interaccion H_{int} tendremos la matriz de transicion para la emision de un foton de frecuencia ω_k y polarizacion $\bar{\pi}_k^{\lambda}$ como :

$$M_k = \langle \psi_f \mid H_{int} \mid \psi_i \rangle = \langle \psi_f^{el};\, n_k+1 \mid H_{int} \mid \psi_i^{el};\, n_k \rangle$$

$$= \frac{e}{m} \langle \psi_f^{el} \mid \sum_j e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}_j}\, \bar{p}_j \cdot \bar{\pi}_k^{\lambda} \mid \psi_i^{el} \rangle \left[\frac{h}{\omega_k V}(n_k+1)\right]^{1/2} \qquad (1.36)$$

Usando la regla de oro para hallar la probabilidad de emision en un angulo solido $d\Omega_k$:

$$P_k^{\lambda}(emi) = \frac{\omega_k e^2}{hc^3 m^2} n_k |\langle \psi_f^{el} | \sum_j e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}_j} \bar{\pi}_k^{\lambda} \cdot \bar{p}_j | \psi_i^{el} \rangle|^2 d\Omega_k \qquad (1.37)$$

que se ve que es igual a la absorcion $P_k^{\lambda}(abs)$. Se nota que la emision determinada por la ecuacion anterior es proporcional al numero de fotones n_k existentes en el sistema. A esta se le llama emision inducida mientras que al termino para $n_k = 1$ se le conoce como emision espontanea o (fig. 1.12'):

$$P_k^{\lambda}(sp)\, d\Omega_k = \frac{\omega_k e^2}{hc^3 m^2} |\langle \psi_f^{el} | \sum_j e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}} \bar{\pi}_k^{\lambda} \cdot \bar{p}_j | \psi_i^{el} \rangle|^2 d\Omega_k \qquad (1.38).$$

Si se integra y suma en las orientaciones de la polarizacion:

$$A = \sum_{\lambda} \int P_k^{\lambda}(sp)\, d\Omega_k$$

$$= \frac{\omega_k e^2}{hc^3 m^2} \sum_{\lambda} \int d\Omega_k |\langle \psi_f^{el} | \sum_j e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}_j} \bar{\pi}_k^{\lambda} \cdot \bar{p}_j | \psi_i^{el} \rangle|^2 \qquad (1.39)$$

donde a A se le llama coeficiente de Einstein de emision espontanea y es la probabilidad por unidad de tiempo de ese proceso de un foton de frecuencia .

Ademas, $\sum \int P_k^{\lambda}(emi)\, d\Omega_k = B$ es decir, la probabilidad de absorcion y de emision inducida es la misma!

1.3.2 FORMA DE LAS LINEAS ESPECTRALES.

Las lineas espectrales ideales serian picos centrados en ν las frecuencias dadas por la regla $h\nu = \Delta E$, donde $\Delta E = E_f - E_i$. Sin embargo, en la realidad intervienen factores que producen su ensancha-- miento, inclusive uno de ellos por causas fundamentales; otros procesos adelgazan la linea. Adicionalmente existen otros que determinan - su forma. (Fig. 1.12)

El ensanchamiento natural de las lineas se deba fundamentalmente al principio de incertidumbre $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$ que indica la impresi--- cion con que se mide la energia en relacion al tiempo en que se realiza tal medicion y que en una transicion de estados atomicos implica un ancho en la frecuencia de radiacion

$$\delta\nu \cong 1/2\pi\tau \qquad (1.40)$$

Aqui Δt se ha sustituido por τ , el tiempo de vida media del estado y que puede medirse como el inverso de la probabilidad de transicion $\tau = 1/W_{12}$. En el caso de emision espontanea por ejemplo se tendra:

$$\tau = 1/A$$

con el coeficiente de Einstein visto anteriormente .

La forma que cuanticamente se le asocia a una linea espectral es lorentziana o de expresion:

$$\rho_L(\nu) = \frac{\Delta\nu_L}{2\pi} \frac{1}{(\nu-\nu_c)^2 + (\Delta\nu_L/2)^2} \qquad (1.41)$$

concretamente

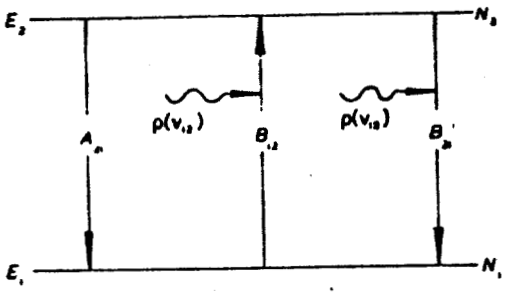


FIG. 1.12 Ilustración de los coeficientes de probabilidad de Einstein. N_1 y N_2 son las densidades de población de los niveles E_1 y E_2 respectivamente. La frecuencia está dada por $h\nu_{12} = E_2 - E_1$.

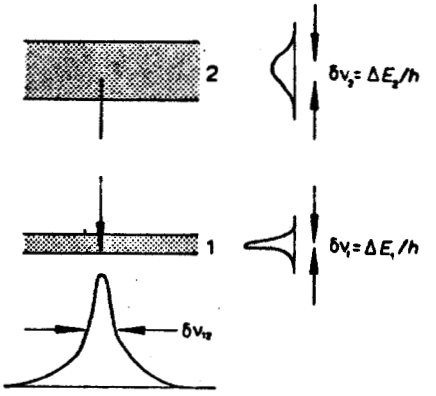


FIG. 1.12 Anchura natural de una línea espectral. Los niveles de energía están mostrados de acuerdo a la distribución de probabilidad que se ven a la derecha. Se cumple:

$$\delta\nu_{12} = \delta\nu_1 + \delta\nu_2$$

$$W(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar T'}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 T'^2} \qquad (1.42)$$

con $T' = 1/\tau$ para procesos radiativos puros.

Sin embargo, puesto que los atomos estan vibrando en el solido, - la temperatura tambien deforma a la linea espectral, contribuyendo con una forma gaussiana dada por:

$$P_G(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_G \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{2(\nu-\nu_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_G}\right)^2\right] \qquad (1.43)$$

debido al llamado ensanchamiento Doppler [13]. Ademas puesto que un - ion en un cristal esta sujeto al campo cristalino tambien variante en el tiempo debido al movimiento termico' se genera que las lineas es-- pectrales de sus transiciones dependan altamente de las interacciones entre el sistema ionico y los modos normales de vibracion de la red. - Esto da como resultado por ej. al fenomeno de luminiscencia que trata- remos adelante. Para terminar indicaremos que las interacciones men--- cionadas han sido estudiadas ampliamente, clasificandose en la manera en que los fonones intervienen en el proceso, (Relajacion Raman, Orbach , etc,) por Kiel [14], Silsbee [15], Sturge [16], Orbach [17], etc. - Vease la fig. 1.13.

El comportamiento observado del ancho W vs. la temperatura T -- puede describirse por [18]:

$$W^2(T) = W^2(0) \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{-1} \qquad (1.44)$$

para la absorcion en particular.

1.3.3 LUMINISCENCIA.

Este fenomeno interviene en alto grado en nuestros experimentos ,

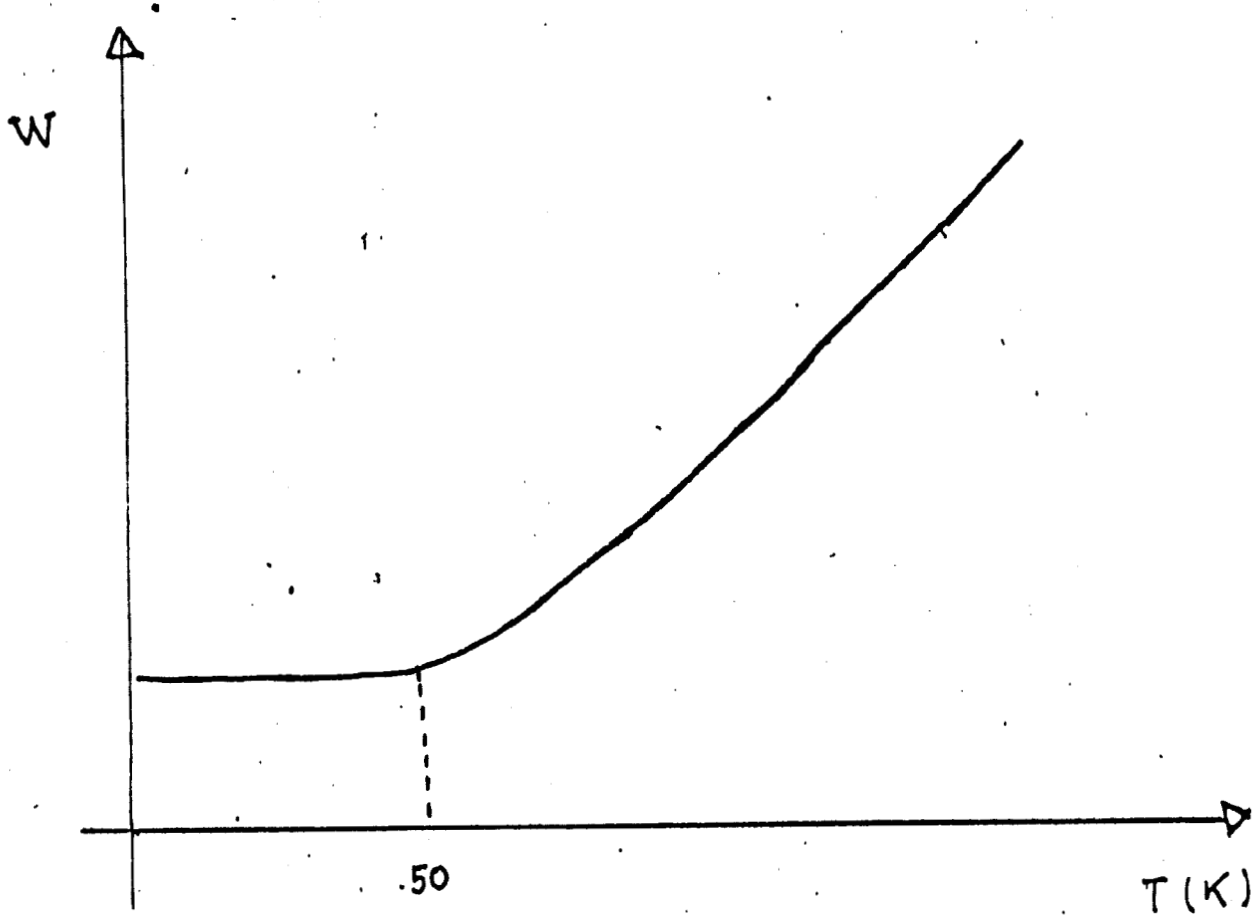


FIG. 1.13 [5] Gráfica del ancho de banda W para un espectro de absorción como función de la temperatura

siendo un proceso combinado de absorcion y emision afectados por las -- interacciones de la red del solido.

Luego de excitar con radiacion una muestra, parte de esta es ab--- sorbida por el ion o atomo en estudio , para despues ser emitida un --- cierto tiempo despues y en general a diferente frecuencia. Esta emision aparte de la radiacion termica normal, que se realice en el ultravioleta o visible , es la que se conoce como luminscencia. (Fotoluminiscencia.) La excitacion puede hacerse de varias formas ,interesandonos para nuestro trabajo, como se dijo antes la radiativa.

Dependiendo del tiempo de retardo entre la excitacion y emision, - el fenomeno se clasifica en fluorescencia ($t \lesssim 10^{-3}$) o fosforescencia ($t > 10^{-3}$ seg- horas).

De como se realiza el intercambio de energia, surgen mas catego--- rias : I) Sistemas en los que la absorcion y emision ocurren en el mismo centro, II) Sistemas en los que un centro absorbe la energia y otro la emite, transfiriendosela como paso intermedio.

Por ahora hablaremos de los sistemas del tipo I , pues nos ayudara a entender el fenomeno indicado. Para ello, es conveniente mencionar el modelo de von Hippel (1936) llamado de " diagrama configuracional".Ver la fig. 1.14.

Puesto que los estados electronicos del sistema son afectados por la interaccion con los nucleos de la red, en la figura aparecen dos - niveles de energia , los cuales tienen una forma resultante tal como - se indica, incluyendo las contribuciones electronicas y ionicas.

La abscisa representa la llamada " coordenada configuracional" -- que tiene que ver con la configuracion de iones alrededor del centro - luminiscente y que produce la interaccion mencionada.

Cuando las funciones de onda del centro no son muy extendidas la coordenada configuracional describe la posicion solamente de los iones

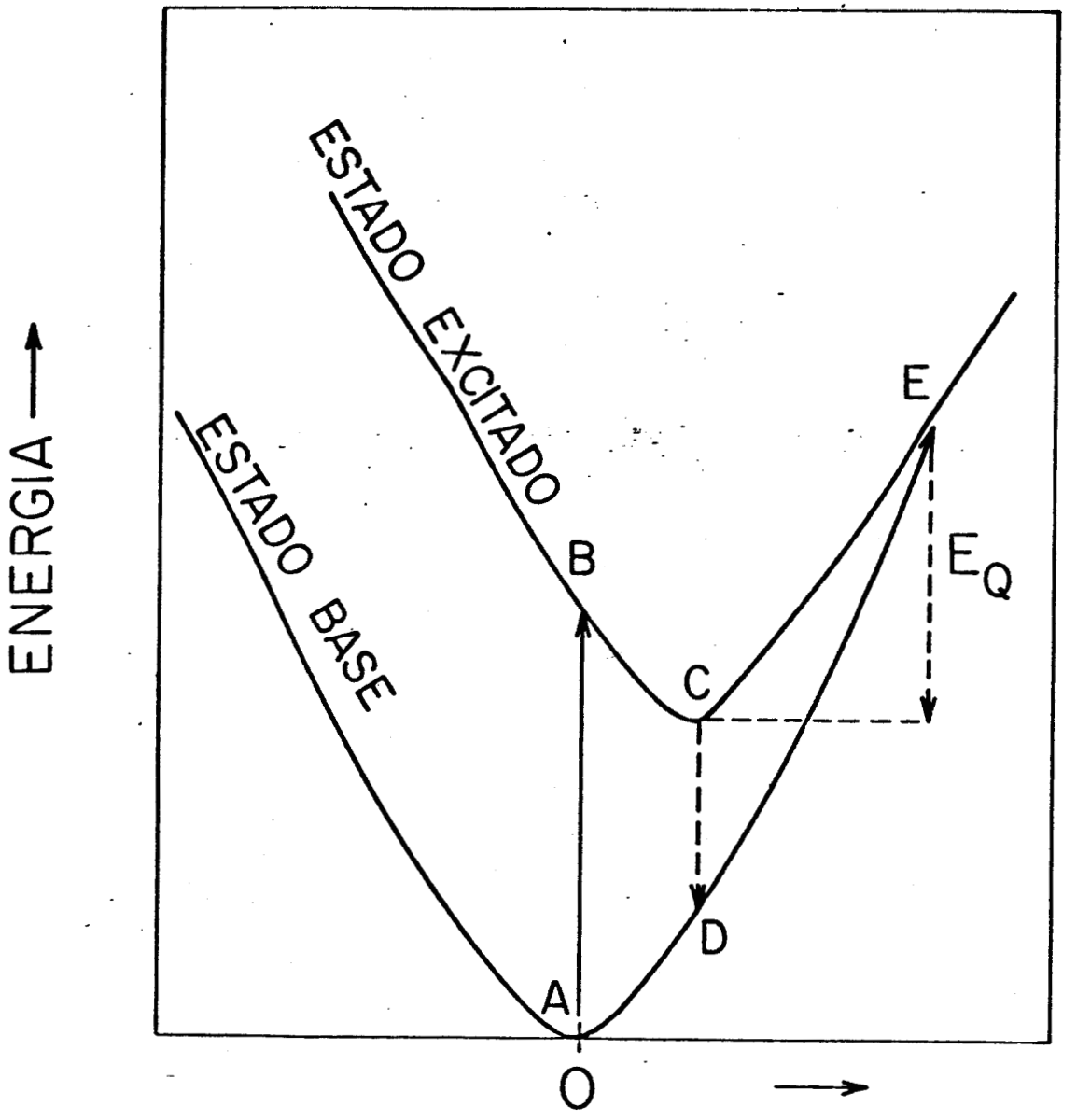

ENERGIA
ESTADO EXCITADO
ESTADO BASE
A
B
C
D
E
E_Q
O
COORDENADA CONFIGURACIONAL

FIG. 1.14

mas cercanos . Cuando se extienden mucho , la coordenada c. describe - la posicion de muchos iones.

El hecho de que los niveles sean curvas parabolicas se debe a que se parte de la suposicion de que las fuerzas interionicas obedecen la ley de Hook.

La manera en que sucede la luminiscencia es como sigue : Supongamos que el ion esta en su estado base en el equilibrio A, al -- absorber radiacion pasara al punto B. La transicion se dibuja vertical pues se acepta el principio de Franck-Condon que establece que al ser la transicion electronica muy rapida, el nucleo del centro se mueve -- despreciablemente.

Luego de haber alcanzado el punto B del nivel excitado, por medio de transicion no radiativa (con fonones) se pasa al punto C de donde regresa al estado base emitiendo radiacion, hasta el punto D donde de nuevo se relaja fononicamente hasta A.

Puesto que la energia emitida asi siempre sera menor a la que se absorbio , se tiene un corrimiento Stokes.

Ademas de lo anterior , el modelo explica el porque la emision - depende fuertemente de la temperatura , pues al aumentar esta puede - pasar el sistema en excitacion hasta el punto D, donde pasa al nivel base sin emitir fotones.

Si hay N_o centros luminiscentes por unidad de volumen, se -- tendra que :

$$N = N_o \exp\left(-t / \tau_L\right)$$

con N el numero de ellos que lo hacen en el tiempo t , siendo τ_L el - inverso de la probabilidad de emision. Al inverso de este parametro - se le denomina probabilidad de emision luminiscente o $S_L = 1/\tau_L$.

Si ademas puede ocurrir algun proceso termico de desexcitacion -

se parte de la suposicion de que las fuerzas interionicas obedecen la ley de Hook.

La manera en que sucede la luminiscencia es como sigue : Supongamos que el ion esta en su estado base en el equilibrio A, al -- absorber radiacion pasara al punto B. La transicion se dibuja vertical pues se acepta el principio de Franck-Condon que establece que al ser la transicion electronica muy rapida, el nucleo del centro se mueve -- despreciablemente.

Luego de haber alcanzado el punto B del nivel excitado, por medio de transicion no radiativa (con fonones) se pasa al punto C de donde regresa al estado base emitiendo radiacion, hasta el punto D donde de nuevo se relaja fononicamente hasta A.

Puesto que la energia emitida asi siempre sera menor a la que se absorbio , se tiene un corrimiento Stokes.

Ademas de lo anterior , el modelo explica el porque la emision - depende fuertemente de la temperatura , pues al aumentar esta puede - pasar el sistema en excitacion hasta el punto D, donde pasa al nivel base sin emitir fotones.

Si hay N_o centros luminiscentes por unidad de volumen, se -- tendra que :

$$N = N_o \exp\left(- t / \tau_L\right)$$

con N el numero de ellos que lo hacen en el tiempo t , siendo τ_L el - inverso de la probabilidad de emision. Al inverso de este parametro - se le denomina probabilidad de emision luminiscente o $S_L = 1/\tau_L$.

Si ademas puede ocurrir algun proceso termico de desexcitacion - no radiativa , se cumplira la ley

$$S_t = cte \times \exp\left(- E_Q / KT\right) \qquad (1.45)$$

no radiativa , se cumplira la ley

$$S_t = cte \times exp\left(-E_a / KT\right) \tag{1.45}$$

con S_t la probabiliadad de que suceda.

La eficiencia luminiscente se define como:

$$\eta = \frac{S_L}{S_L + S_t} . \tag{1.46}$$

Si las curvas se expresan como

$U_g(Q) = \frac{1}{2} k_g Q^2$, la del estado base y

$U_e(Q) = \frac{1}{2} K_e (Q-Q_o)^2 + U_o$, la del estado excitado;

si $\hbar\omega_g$, $\hbar\omega_e$ son las energias de los fonones correspondientes, se cumplira que:

$$h\dot{\nu}_e = U_o - \frac{1}{2} k_g Q_o^2 = U_o - S_e \hbar\omega_g \quad y \tag{1.47}$$

$$h\nu_a = U_o + \frac{1}{2} k_e Q_o^2 = U_o + S_a \hbar\omega_e$$

para las frecuencias absorbida y emitida con S_e, S_a parametros introducidos.

En el trabajo de Curie [18] se estudian las diferentes formas de los espectros de absorcion y emision de varios sistemas con el modelo aqui expuesto de coordenada configuracional. Por ejemplo, alli se demuestra la ec (1.44) que escribimos en la seccion anterior.

CAPITULO DOS

CENTROS DE COLOR

2.1 Caractyristicas principales.

2.1.1 Banda F y bandas cercanas.

Toda discusion acerca del fenomeno de coloracion en materiales como los haluros alcalinos, inicia forzosamente con la llamada benda F. Esta es una banda simple con forma de campana que esta contenida en el espectro de absorcion de los haluros alcalinos expuestos a radiacion ionizante ; en general, tanto su ancho como su posicion dependen de la temperatura. Teniendo una muestra de haluro alcalino, se consigue la aparicion de la banda por varios metodos, siendo por ej. el de exponerla al vapor de su metal.

La fig. 2.1 muestra las bandas F de algunos cloruros alcalinos a 20°C.

Una regla importante de comportamiento de estas bandas se observa en la fig. 2.2 en la que se muestra la dependencia de la posicion del maximo de la banda con la constante de la red. Esta dependencia se conoce como la relacion de Mollwo-Ivey, que se expresa como:

$$\lambda_{max}(\text{en } \text{Å}) = 600\ dxx2 \qquad (1)$$

para haluros con estructura del NaCl; d es el parametro de la red. Mas generalmente se usa la relacion :

$$\lambda_{max}(\text{en } \text{Å}) = 703\ d\ xx1.84 \qquad (2)$$

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

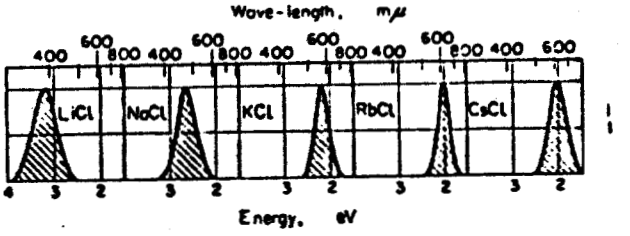


FIG. 2.1 Bandas de absorción de los centros F a 20 C en algunos cloruros alcalinos.

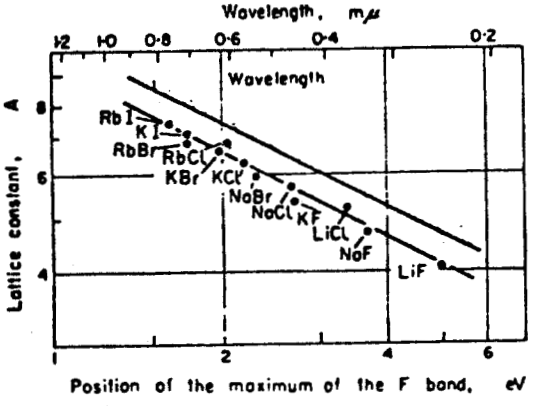


FIG. 2.2 Dependencia del máximo de la banda F en la constante de red del cristal.

que se usa incluso para las soluciones liquidas de las sales anteriormente mencionadas.

Se ha analizado el comportamiento en la temperatura del ancho medio W de la banda, y se ha concluido (Shulman) que es del tipo:

$$W = A \left[\coth \left(h\nu_g / 2kT \right) \right]^{1/2} \qquad (3)$$

donde A, ν_g son constantes y h,k son las ctes. de Planck y Boltzmann respectivamente.

Sucede que al realizar experimentos mas precisos, se ha demostrado que el espectro de absorcion tiene mas estructura que la referida. En el rango de mayor frecuencia que la de la banda F, aparecen otras que se les ha llamado en general : banda K a la mas cercana; L1, L2,L3 a las siguientes que son muy debiles y que posiblemente esten relacionadas con el centro productor de la banda F misma. La fig. 2.3 muestra las bandas mencionadas para el KCl a -180 C. En la parte 2.2 se expondran los modelos propuestos en la literatura para la existencia de estas bandas, asi como de las demas que mencionarán en esta seccion.

Lo que se ha mencionado hasta ahora trata fundamentalmente sobre espectros de absorcion. Otros resultados experimentales tienen que ver con luminiscencia pues se ha observado que absorcion de luz con frecuencia de la banda F a bajas temperaturas resulta en emision de luz fluorescente de mayor longitud de onda.

El trabajo en este tipo de experimentos se realiza bajo muchas precauciones . Las muestras son calentadas y rapidamente templadas antes de efectuar las mediciones. Si la banda F se creo por irra-

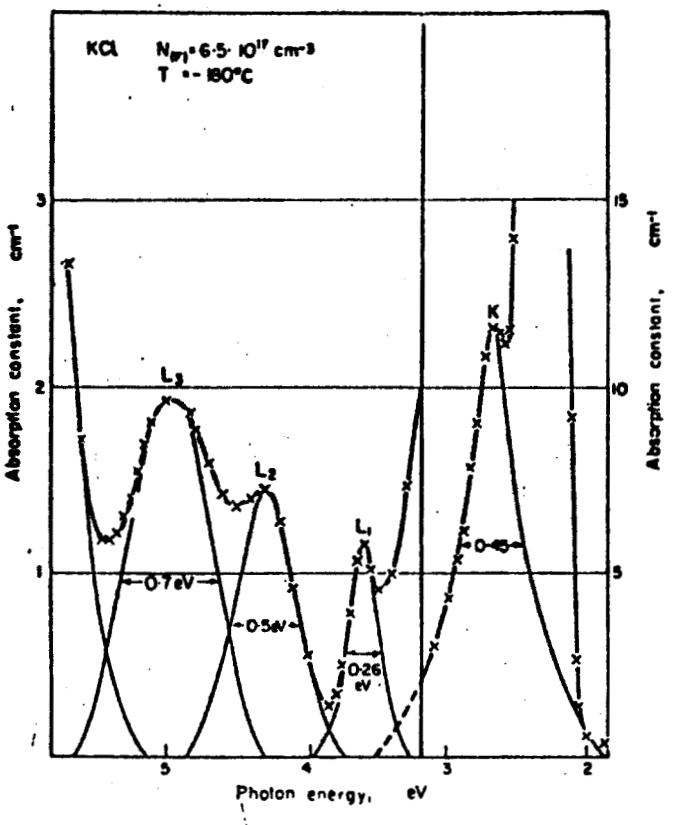


Fig. 2.3 Absorción óptica del KCl a -180C en el lado de longitud de onda mas corta que la banda F. Se muestran las bandas L.

diacion como resulta que sucede, siendo esto algo muy importante que se analizara despues, deben las muestras ser guardadas en la oscuridad y a baja temperatura.

Mientras tanto, en el espectro de EPR de una muestra de KCl - con banda F visible, se observa una linea simple con un ancho de 56 - oersteds y una factor g de 1.995 . Tiene forma de muy cercana a la - gaussiana, todo lo cual genera una axplicacion teorica sencilla de la existencia de esa banda : que sea un electron inmerso en una vacancia de anion quien la produzca. En la fig. 2.4 se tiene tal espectro para el KCl y el NaF.

Junto a las situaciones espectroscopicas, la mayoria de autores distinguen ademas los efectos electricos de los centros de color. De los resultados mas conocidos es el que se esquematiza en la fig. 2.5 y 2. en las cuales se observa la migracion de la zona obscura de un -- electrodo a otro, el aplicar un campo electrico entre ambos. La temperatura debe ser elevada a unos cientos de grados centigrados.

El analisis de la situacion (Shulman) muestra que la velocidad de deriva de la nube oscura es de la forma:

$$v = V\, m0\, \exp(-U/kT) \qquad (4)$$

donde U es una energia de activacion valuada en ~ 1 ev.

Otros efectos de los centros de color tienen que ver con fotoconductividad que no trataremos aqui.

Regresando a las propiedades de las bandas de absorcion, podemos citar las mencionadas por Luty acerca de la banda K:

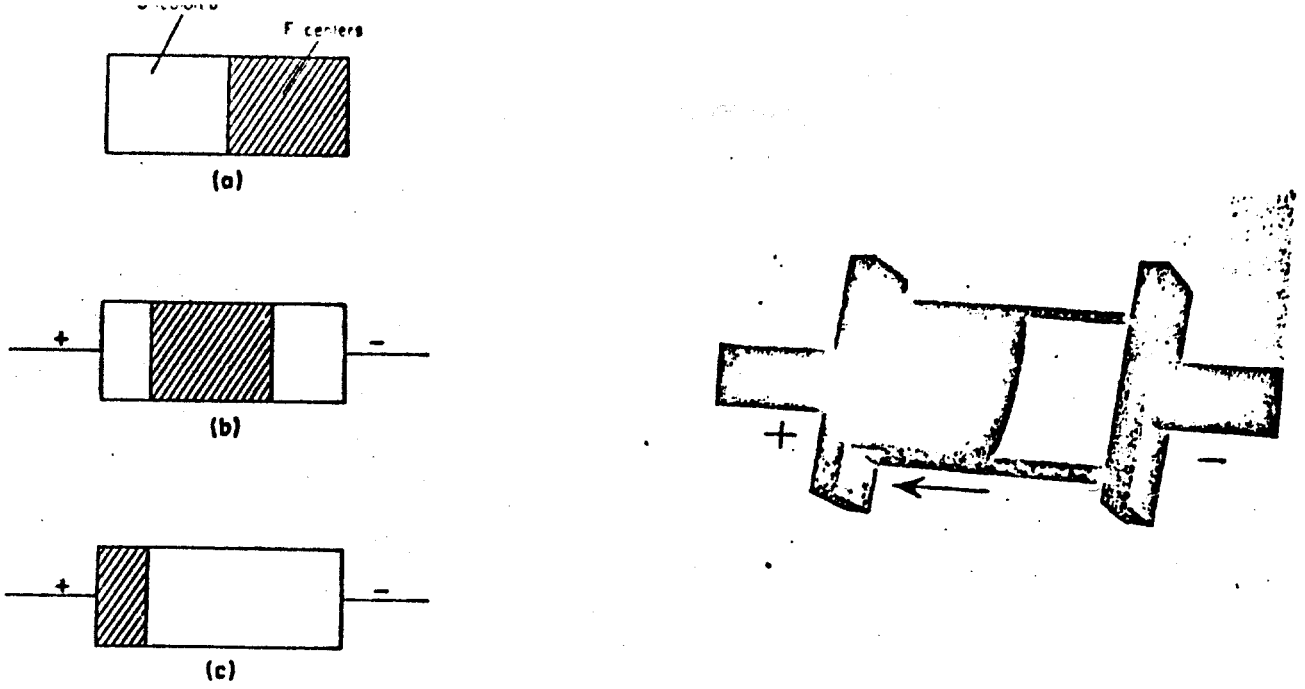


FIG. 2.5 Representación esquematica de la migración de una nube de centros de color bajo la aplicación de un campo electrico.

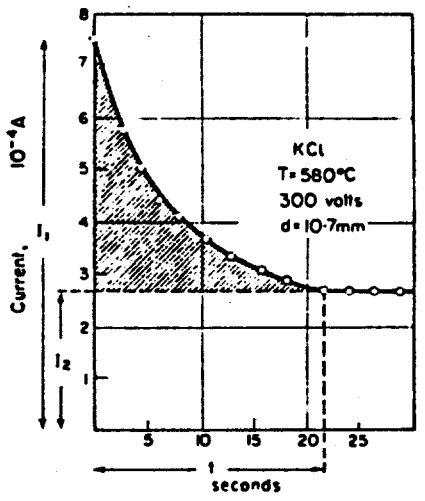


FIG. 2.6 Corriente vs. tiempo durante la remoción de una nube de centros de color por la plicación de un campo eléctrico. (R.W.Pohl, Proc. Phys. Soc. 49 Extrapart. (1937)).

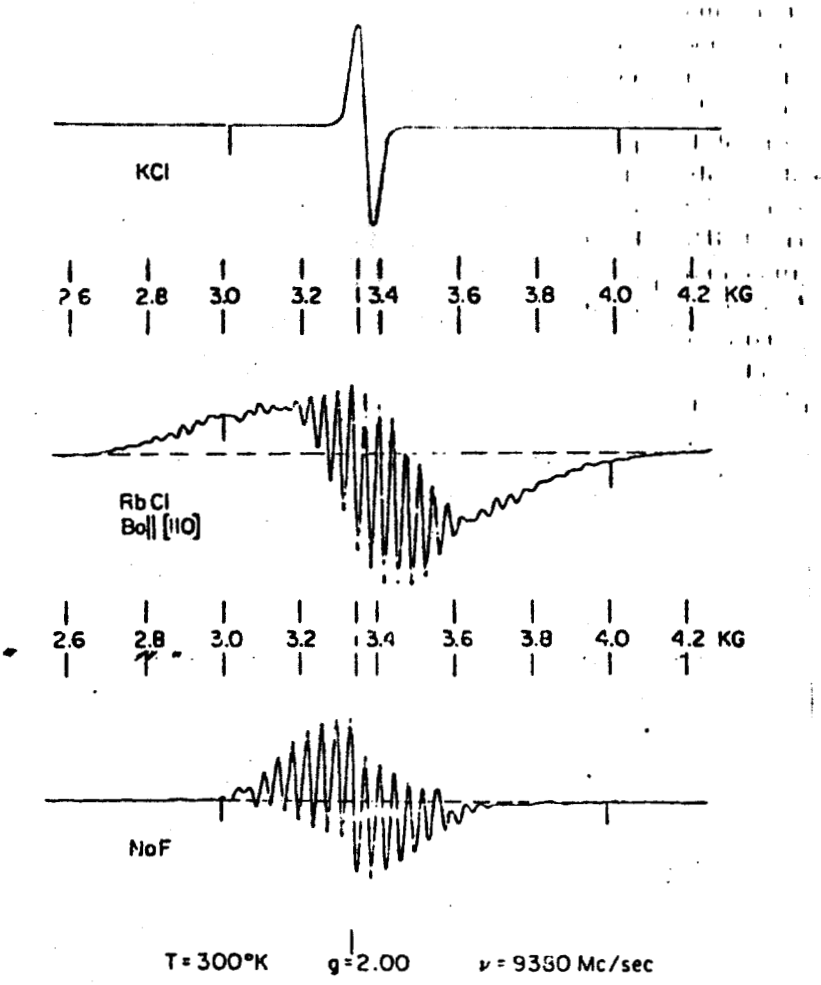


FIG. 2.4 Espectro ESR de los centros F en el KCl, RbCl y NaF.

i) La razon K/F en intensidades es independiente de la concen-- tracion de centros F.

ii) K/F varia fuertemente de una sal a otra.

iii) La forma de K es independiente de la temperatura , siendo su ancho medio casi igual al de la banda F a temperatura ambiente.

En cuanto a las bandas L, se puede mencionar que resultan ser de ~ 1% de la F, cumpliendo junto con la F y K los datos de la tabla:

		F	K	L_1	L_2	L_3
KCl	ν_{max}	2.3	2.71	3.6	4.3	4.95
	W	0.2	0.44	0.26	0.5	0.7
	f	0.854	0.107	0.005	0.012	0.022
KBr	ν_{max}	2.07	2.36	3.31	3.93	4.5
	W	0.19	0.37	0.30	0.46	0.8
	f	0.748	0.193	0.0075	0.0135	0.040

eV

Tabla 2.1

Ademas de las bandas F,K,L1,L2,L3, aparecen en el espectro de absorcion otras caracteristicas de los centros de color: las bandas α y β . Ambas estan en la zona de mayor frecuencia del espectro y fueron primeramente descubiertas por Delbecq, Pringsheim y Yuster.

Tales bandas sufren cambios segun el tratamiento, como se ve en la fig. 2.7 donde al principio la β tiene el mismo semiancho y altura que la F, sucediendo que al aplicarse luz F sobre el material, la misma banda F se reduce haciendo lo mismo la β, y apareciendo la α nueva. El decrecimineto de la β es proporcional al descenso de la F. Al calentar el material a temperatura ambiente, y posteriormente medir de nuevo la α, β y F a $-180^{\circ}C$ la primera desaparece y las segundas vuelven a sus condiciones originales.

Cuando a ciertos materiales con centros de color son ilumina-- dos con luz F, se reduce esta banda y aparece al mismo tiempo otra muy cercana a ella, por el lado de la zona de mayor longitud de onda. Esta banda que resulta ser inestable con la temperatura se le llama F'. Ex-- perimentalmente se ha encontrado una relacion $F \rightleftarrows F'$. En la fig.2.8 se tiene la transicion mencionada para el KCl a $-100^{\circ}C$.

Al ser sujeto una muestra de haluro alcalino a irradiacion X a temperatura ambiente, ademas de la banda F aparecen en el espectro de absorcion otras bandas en el lado de mayor longitud de onda. Sin embar- go tambien estas mismas aparecen en materiales en que la banda F se ge- nero con tratamiento de vapor metalico, pero a expensas de la misma F.

En la fig. 2.9 se esquematiza la generacion de las bandas R y M. Estas ultimas cumplen una relacion de Mollwo-Ivey :

$$R1: \quad \lambda max = 816\ dxx1.84\ \text{Å}$$

$$R2: \quad \lambda max = 884\ dxx1.84\ \text{Å} \qquad (5)$$

$$M: \quad \lambda max = 1400\ dxx1.56\ \text{Å}$$

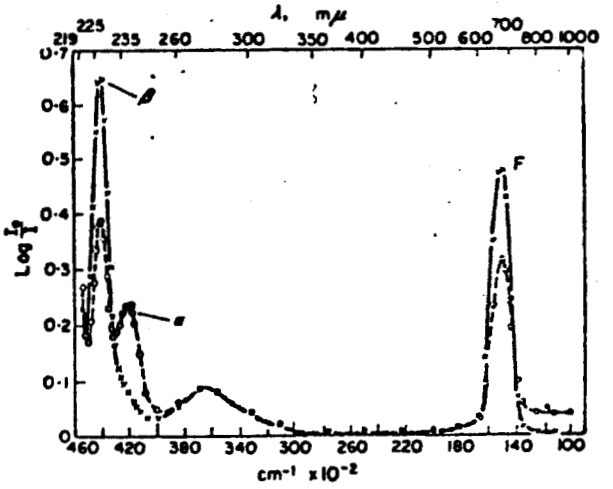


FIG. 2.7 Cambios en la absorción de un cristal de KI sujeto a varios tratamientos:

-x-x-x-x despues de su coloración por adición
-o-o-o-o- despues de iluminarlo con luz F a temperatura del nitrógeno líquido. (La banda de 270 mμ es debida a impurezas y no es relavante.)

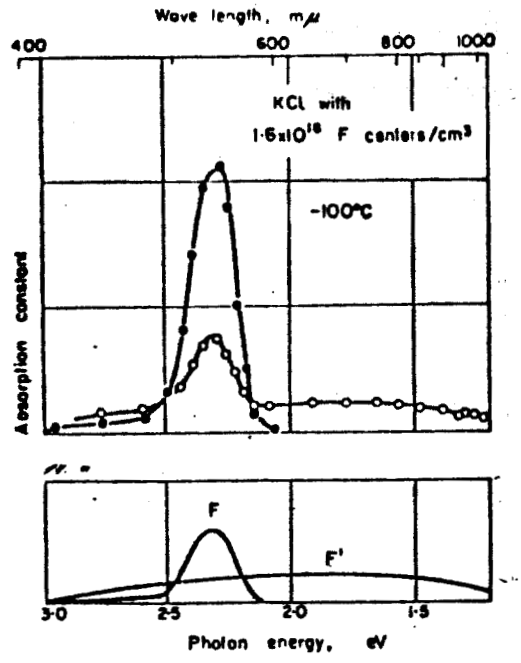


FIG. 2.8 La transición F ⇄ F´en el KCl.

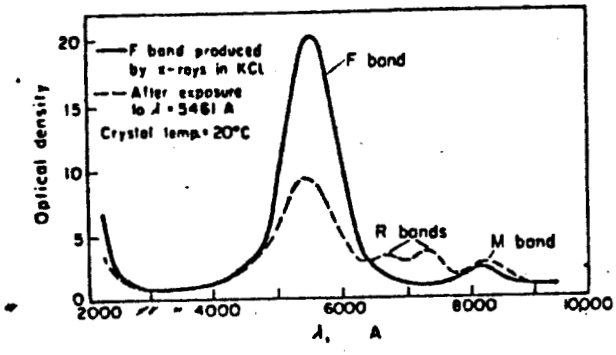


FIG. 2.9 Espectro de absorción mostrande las bandas R y M.

Se observan aun otras bandas, la N y la O a mayor longitud de onda que las anteriores. La banda N es tambien inestable a la tempera-- tura, y segun Tomiki cumplen las transiciones:

~50°C : R--> N + F

~100°C: N--> M + F

~130°C: M--> F

Cuando un cristal que contiene banda F se ilumina con luz F -- misma, la banda M aparece primero y luego las demas. Las R,N y O aparecen si no hay de antemano F y M.

Se han hecho estudios de luminiscencia con luz polarizada para establecer las simetrias de los centros causantes de estas bandas. Los resultados han guiado a los investigadores a modelar lo mejor posible - tales objetos. Esto sera analizado en la siguiente seccion.

Por ultimo diremos que una banda llamado A fue anunciada por - Petroff y que es considerada como producto del blanqueo de la banda F. Aparece en el lado de mayor longitud de onda de la F, su posicion esta centrada entre 2.1 y 2.2 ev en el KCl a -35°C, y tiene un semiancho de 0.13 ev.

El origen de estas bandas sera discutido en la seccion 2.2 .

2.1.2 Banda V y bandas relacionadas.

Al tratar cristales de haluros alcalinos con un vapor con --

exceso de su componente halogeno y templarlos rapidamente, se provoca - que estos materiales adquieran propiedades opticas diferentes a las - descritas anteriormente. El la fig. 2.10 tenemos una parte del espectro de absorcion del KI tratado como se ha mencionado. Se observan bandas que se han denominado V2 y V3.

Nakai y Houston han estudiado el blanqueo o desaparicion de - estas bandas con luz de la misma frecuencia. A temperatura de nitrogeno liquido es dificil tal blanqueo, y las bandas son muy estables en la oscuridad. Sin embargo a temperatura ambiente si se produce existe el - blanqueo aunque este es lento.

Por otra parte Uchida,Nakai y Tomotika, han encontrado que la - relacion entre las intensidades de las V2 y V3 es constante aun en el - proceso de blanqueo.

Un resultado importante es de que muestras expuestas a radia-- cion adquieren bandas de absorcion especiales. Resulta que con ese me-- todo se generan las bandas V.

Si el material es enfriado a -180 C e irradiado,aparecen en su espectro nuevas bandas analogas a las V2 y V3. Primeramente se observa la llamada V1 de mayor longitud de onda que las otras. Al calentar el - cristal a -100°C , V1 se blanquea y F se reduce en intensidad. Ademas de la banda V1 aparece en el cristal irradiado aparece otra V4 en la -- zona del ultravoleta de onda corta.

Al aumentar la temperatura, V2 crece en intensidad y V1 y V4 - se vuelven inestables. La fig. 2.11 tiene las bandas V que se generan - en la irradiacion a diferentes temperaturas.

A 5 K , During y Markham irradiaron con X una muestra de KCl - y encontraron otra banda que denominaron H. ESta tiene como propiedad - que al calentar la muestra a -80° C se blanquea y transforma en V1.

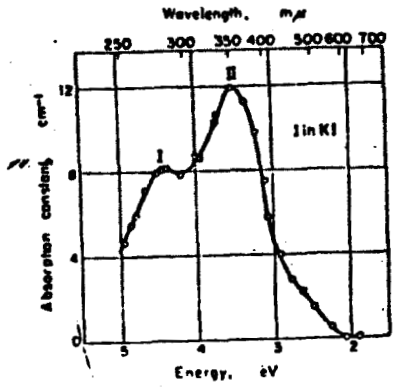


Fig. 2.10 El espectro de absorción del KI con exceso de I_2.

El cristal fué calentado a 600 C a 10 atm. de presión con ese gas y templado a la temperatura ambiente con CCl_4 .

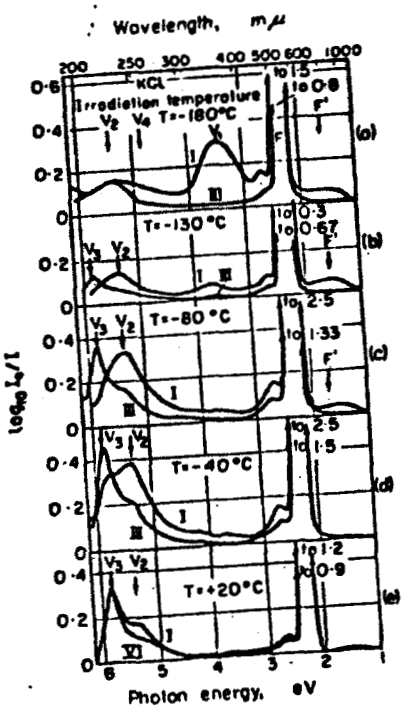


FIG. 2.11 Bandas V producidas en el KCl por irradáación X en varáas temperaturas. En cada caso:

Curva I : mediciones de absorción a -180 C inmediatamente despues de irradiar a la temperatura indicada.

Curva III : Absorción luego de que lam uestra fue calentada hasta la temperatura ambiente y luego puesta de nuevo a -180 C.

Curva VI : Medición de absorción a -180 C luego de que la muestra fue guardada 48 hrs. en la oscuridad a 20 C.

Se ha demostrado que las bandas V no cumplen una ley de Mollwo.

Por modio de resonancia, Kanzig descubrio una banda analoga -- a las anteriores, que no habia sido vista por medios opticos. El mismo hallo que el centro culpable produce picos de absorcion en 365 mμ y en 750 mμ . Mientras tanto, por ej.,la banda V1 esta en 350 mμ . Para -- diferenciarla de las anteriores, Seitz la llamo Vk.

Resulta que el centro productor de la Vk tiene simetria ⟨110⟩ y Delbecq con luz polarizada observo una reorientacion debida a interaccion con la luz. Estos resultados se hacen patentes en la fig. 2.12 . Tal centro sera descrito con mayor detalle en la seccion 2.2 .

2.1.3 Bandas debidas a impurezas.

De todas las impurezas que podemos introducir en un haluro alcalino, es precisamente otro haluro o alcalino una buena posibilidad. Gnaedinger y Meissner [63] estudiaron el efecto de este tipo de impurezas en el espectro de absorcion del material, resultado que se observa en la fig. 2.13 ,para el KCl con RbCl en la banda F.

Por otra parte, si lo que se introduce es hidrogeno, el material adquiere una banda de absorcion en el ultravioleta con intensidad proporcional a la cantidad de hidrogeno introducida. A esta banda se le conoce como banda U. Resulta que al variar el material anfitrion, dicha -- banda cumple una relacion del tipo Mollwo-Ivey dada por:

$$\lambda_{max} = 615\ dxx\ 1.10 \qquad (7).$$

La fig. 2.14 muestra la banda U para el Kbr.

Las propiedades de esta banda se puedes resumir en: A; irradiar

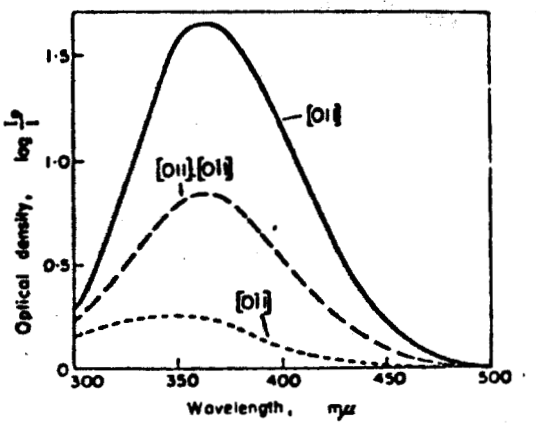


FIG. 2.12 Reorientación de los centros Vk por luz. (C.J.Delbecq, R.Smaller y P.H.yuster, Phis.Rev.111(1959))

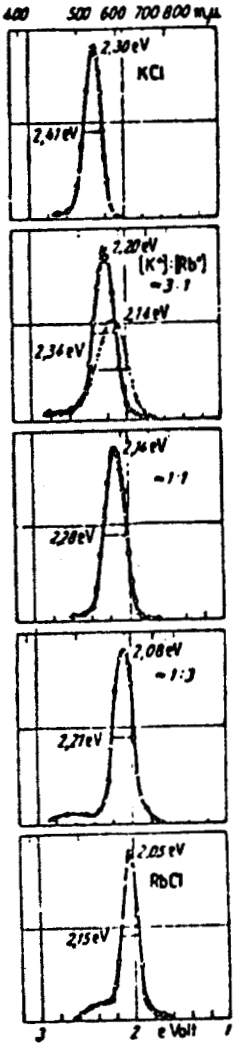


FIG. 2.13 Variación de la banda F en cristales mixtos de KCl-RbCl de 1mm de grosor, bajo irradiación con rayos X a 20°C.

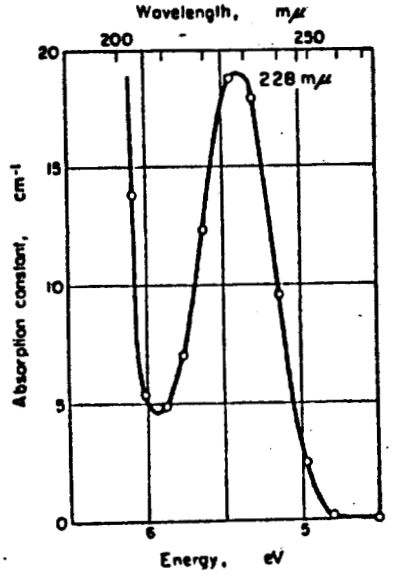


FIG. 2.14 Espectro de absorción de los centros U en el KBr - KH.

el material que tiene banda U con luz de esa misma lingitud de onda, estando a -100°C, labanda U se blanquea pero aparece la banda F. Inversamente, estando a 600 C la banda F se transforma en U con la accion termica. Ademas, la banda U se transforma en la α a temperaturas abajo de -100°C.

Estando una muestra a 80°K, si se ilumina con luz de frecuencia U, la banda U es blanqueada y surge otra banda en el rango de mayor longitud de onda lamada U1. Esta banda no tiene relacionados efectos de resonancia magnetica. Si se continua irradiando pero ahora con luz U1, se provoca el blanqueado de U1, la generacion de banda F y la aparicion de otra banda llamada U2. Esta ultima si tiene efectos magneticos, en el sentido que al blanquearse la banda de absorcion U2 tambien lo hace la correspondiente linea del EPR.

Experimentos llevados por Rolfe y Etzel en haluros alcalinos en los que se habia introducido iones OH, muestran que los materiales adquieren en su espectro de absorcion una banda caracteristica en la zona del ultavioleta debido a estos iones, y que es por lo tanto proporcional a la concentracion de estos iones. Tal banda se conoce asi, OH y sucede que cumple la relacion de Mollwo:

$$\lambda = 691\ dxx\ 0.9 \qquad (8)$$

siendo por ej., la localizacion de su maximo para el KBr de 214 $m\mu$.

Cuando las impurezas introducidas a los cristales, son del tipo Ca,Sr,Cd etc., las bandas que surgen en los espectros son caracteristicos de los iones +2 de tales atomos. Se denominan Z1,Z2,Z3 y Z4. Los trabajos se han desarrollado en gran parte en KCl:Sr, aunque tambien en

KCl:Ca, etc.

Las bandas Z aparecen de la siguiente forma: Un vapor tratado -- en vapor de alkali (o coloreado por adicion) templado a temperatura ambiente, tiene solo banda F. Si se irradia con luz F, aparece la banda Z1. Si es calentado a 110 C, Z1 desaparece para dar lugar a Z2.

Por otra parte, si la muestra coloreada aditivamente es templada a -90 C, y se irradia con luz F, aparece la Z3. Si esto se irradia por - largo tiempo con luz F a temperatura ambiente,aparece Z4.

Por ultimo, se menciona que las impurezas de metales pesados monovalentes, tales como Ag^+,Cu^+,Tl^+ provoca espectros de absorcion caracteristicos.

2.1.4 Efectos de la irradiacion por rayos X.

Duering y Markham han sido los pioneros en este campo. Demostraron que la irradiacion sobre haluros alcalinos genera fuertemente las -- bandas F y H. Experimentos a bajas temperaturas muestran que a 77 K la -- irradiacion provoca unas bandas F y V1 prominentes, y pequenas V2y V4. En el caso particular del KI la banda F es poco generada, aunque ademas surge la α.

En irradiaciones a temperatura ambiente,el producto mas impor---

tante es la F, aunque tambien se produce V2 y V3. Una grafica tipica es la de la fig. 2.15 . La coloracion en general se divide en dos o tres - etapas; la la. de rapida coloracion, la 2a. muy lenta que sugiere saturacion, y la 3a. donde la coloracion vulve a aumentar.

El estudio y analisis de estos fenomenos se discute mas adelante.

2.2 DESCRIPCION DE LOS MODELOS TEORICOS.

2.2.1 Introduccion.

Una caracteristica comun de casi todos los modelos teoricos propuestos hasta ahora para explicar la existencia y caracteristicas de la banda F, es la consideracion de que tal banda se debe a la absorcion que se lleva a cabo entre los estados base y primer excitado de un electron aotrapado en una vacancia de ion negativo. La diferencia entonces entre tales modelos consiste en la manera en que se representa al potencial - que actua sobre ese electron. De todos ellos, el mas sencillo impone al electron un potencial de forma de pared cuadrada infinita, el cual. al usarse en la ec. de Schrodinger da como energia de la banda :

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 k^2}{8ma^2} \qquad (9)$$

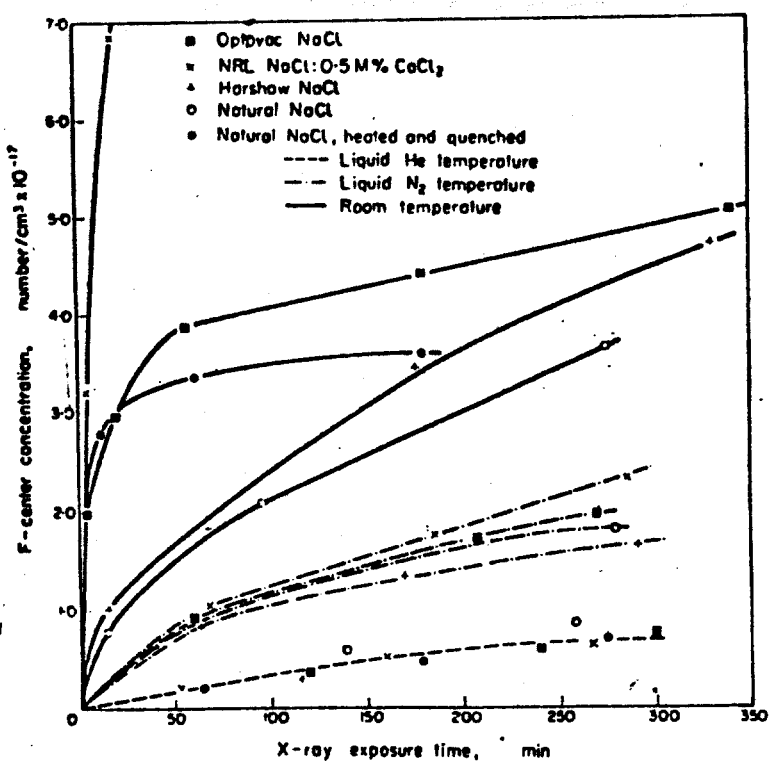


FIG. 2.15 Crecimiento de la banda F en varios cristales de NaCl expuestos a radiación X a temperatura ambiente, del nitrógeno líquido y del helio líquido.
(H. Rabbin y C.C.Klick, Phis. Rev. 117,(1960), Amer. Inst. Phis.)

078784

donde 1s , 2p son los estados base y primer excitado del sistema acotado y a es la distancia del origen a la barrera de potencial. (Stockermann 1952).

Si se toma a a como el parametro de la red, este modelo explica muy bien la regla de Mollwo-Ivey que se menciono en (1) y (2). Asimismo, este modelo explica cualitativamente el ancho de la banda F y su dependencia con la temperatura, pues al depender E de a, la absor--- cion varia con ella.

Otro modelo analogo, aunque no muy bueno cuantitativamente, es el que asocia al electron en la vacancia un potencial del tipo hidrogenoide suponiendo que es coulombiano, y considerando que la particula se mueve con masa efectiva m^* dentro de un medio de constante dielectrica (Mott y Guerney, 1940). La absorcion aqui es :

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3e^2 m^*}{8\kappa_0^2 \hbar^2} \qquad (10).$$

El porque este modelo no funciona muy bien, se debe a que las -- funciones de onda son demasiado compactas para que se satisfagan las -- condiciones de la teoria de la masa efectiva.

2.2.2 Consideraciones sobre los modelos.

En el capitulo 1 se estudiaron los procesos que suceden en los -

materiales. Sin embargo, debe hacerse enfasis en que la mayoria de los resultados deben modificarse al aceptar que estan sucediendo dentro de un solido. De las consideraciones que deben tomarse en cuenta podemos citar dos fundamentales: el efecto del medio sobre la radiacion y las interacciones del medio solido con el centro productor de la banda.

En cuanto al primer caso, Dexter en 1956 aclaro que el campo electrico promedio E y las probabilidades de transicion obtenidas en el capitulo 1 deben multiplicarse por $(\epsilon_{ef}/\epsilon_{\circ})^{2}$ donde:

$$(E_{ef} / E_{\circ})^{2} = 1 + (1/3)(nXX2 - 1) \qquad (11)$$

donde E_{ef} es el campo efectivo sobre el centro, habiendo obtenido esto por la hipotesis de Lorentz (Kittel). Analogamente debe de modificarse la constante dielectrica.

El segundo caso es de mayor importancia, baste referirse a la influencia de las vibraciones de la red sobre el centro. Para esto, los tratamientos que se llevan a cabo son como el que se vio en el apartado 1.3.3 acerca del diagrama de configuraciones.

El problema mas serio a abordar es el del modelado del movimiento de los electrones del sistema junto con los iones de la red, y de alli efectuar calculos cuantitativos para hallar sus estados energeticos y por ende las caracteristicas de absorcion y emision.

La forma de tratar la situacion es la siguiente: Se trata a la red como un medio ponderable que no se mueve durante las transiciones de los electrones (principio de Franck-Condon) pero que provee del potencial que rige a los estados electronicos. Las vibraciones del medio cambian el potencial, generando los anchos de banda, alterando los niveles energeticos, como se discutio en la seccion 1.3.2. Puede decirse que

el electron ve y responde instantaneamente a las vibraciones de la red, mientras que la red responde solamente a las posiciones promedio de - los electrones.

La necesidad de tal descripcion idealizada se debe a que de otra forma, nos veriamos en el intrincado problema de que un objeto afecta -- al otro y este al primero de forma instantanea, lo cual requiere de una descripcion mas general.

La simplificacion anterior, es la base de la aproximacion de -- Born-Oppenheimer que analizaremos con mas detalle:

Sea un conjunto de electrones con posiciones en $\bar{r}_i$ y un conto de iones en $\bar{R}_i$. La ecuacion de Schrodinger para tal solido sera:

$$[\, Te + T_N + U(\bar{r},\bar{R})\,]\ \Psi(r,R) = E \quad (\bar{r},\bar{R}) \qquad (12)$$

donde

$$Te = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \qquad y \qquad T_N = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I}.$$

El termino $U(r,R)$ contiene toda la energia potencial, electron-- electron, electron-nucleo y nucleo-nucleo. Si n son los numeros cuanti-- cos electronicos y m los nucleares, la funcion de onda sera:

$$\psi_{nm}(\bar{r},\bar{R}) = \phi_{\eta,\bar{R}}(\bar{r})\,\chi_{nm}(\bar{R}) \qquad (13)$$

Asumiendo que para R fija, existe $En(R)$ tal que

$$\left[T_e + U(\bar{r},\bar{R})\right]\phi_{\eta,\bar{R}}(\bar{r}) = E_n(\bar{R})\,\phi_{\eta,\bar{R}}(\bar{r}) \qquad (14)$$

es decir, los electrones tienen eigenestados $\phi_{n,R}(\bar{r})$ que dependen de U para R fijo. Como U es funcion de R, si la red vibra ϕ cambia continua y adiabaticamente, como lo hace En(R). Esta es la cantidad que los nucleos ven como potencial, pues si R depende de ϕ debilmente, como -- Seitz demostro en 1940, se cumple :

$$\left[T_N + E_n(\bar{R}) \right] \chi_{nm}(\bar{R}) = E_{nm} \chi_{nm}(\bar{R}) \qquad (15)$$

en donde En contiene las posiciones promedio de los electrones.

Usando lo anterior, por ej. se deduce la formula de Smakula, de gran aplicacion en los estudios de absorcion optica de cristales :

$$Na\ Fmk = 1.29\ E\ 17\ cm^{-3}\ \ n/(nXX2 + 2)XX2\ \mu_{mK}(max)\ Wmk \qquad (16)$$

donde Na es el numero de centros por unidad de volumen,

Fmk es la constante de oscilador de la transicion entre los estados m y k electronicos,

n es el indice de refraccion del material'

μ_{mK} es el coeficiente de absorcion generalizado y

Wmk es el ancho total de la banda producida.

Aun cuando la aproximacion de Born-Oppenheimer nos permite "desconectar a los electrones de los atomos para el calculo de sus estados - energeticos, aun queda por tomar en cuenta la interaccion electron---electron que es muy importante. Un esquema para resolver este problerma - es el de Hartree-Fock:

El sistema tiene electrones con funcion ψ_i cada uno, cumpliendo

$$\left[p^2/2m + V_{ion}(\bar{r}) + V_{coul}(\bar{r}) + V_{exch}(\bar{r}) \right] \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}) \qquad (17)$$

tendra como contribucion al potencial a Vion, que es la interaccion con el nucleo, a Vcoul que es la interaccion coulombiana entre ellos y a Vexc el intercambio cuantico dados por:

$$V_{coul}(\bar{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\bar{r})|^2 d^3\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \qquad y$$

$$V_{exch}(\bar{r})\psi_i(\bar{r}) = -e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_j^*(\bar{r})\psi_i(\bar{r}) d^3\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \psi_i(\bar{r}) \qquad (18)$$

Ademas, cada funcion cumple la ortogonalidad:

$$\int d^3\bar{r}\, \psi_i(\bar{r})\psi_j(\bar{r}) = \delta_{ij} \qquad (19)$$

La funcion de onda total sera el determinante de Slater de este conjunto de funciones ψ_i . Observese que entonces, los electrones alrededor de un centro F colaboran con su potencial.

Usando la teoria de campo, se ha estudiado el efecto de las vibraciones de la red sobre los electrones, dando paso a la llamada toeria del polaron (Wang, 1966).

2.2.3 Modelos sobre el Centro F

Las caracteristicas que debe poseer cualquier buen modelo sobre el centro F son : Una buena separacion entre las coordenadas electroni--

cas y nucleares, un buen tratamiento de la ortogonalizacion de de las -- funciones de onda, el cumplimiento del principio de Pauli y la introduccion de la interaccion electronica. En los diferentes modelos, se acepta el principio de Franck-Condon y la aproximacion de Born-Oppenheimer.

Los modelos mas usados para explicar el centro F y demas centros de color pueden clasificarse asi:

i) Modelos de ion puntual

ii) " ion extendido

iii) " con pseudopotencial

iv) " semicontinuos.

El punto de partida para todos estos, es la ecuacion de Focker-- Planck :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\bar{r}) \right] \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}) \qquad (20)$$

donde en $V(\bar{r})$ se tienen los potenciales ionico, coulombiano y de intercambio . Se puede construir una funcion ψ_i ortonormal por el metodo de Schmidt a las funciones de estado de valencia y del core, $\phi_{c\nu}$ tal que:

$$\psi_i = \phi_i - \sum_{c\nu} (\phi_{c\nu}, \phi_i) \phi_{c\nu}(\bar{r}) \qquad (21)$$

donde c indica valencia o core, y ν indica el ion ν-ésimo. La ecuacion de Focker-Planck queda de ese modo escrita:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V \right] \phi_i - \sum_{c\nu} (\phi_{c\nu}, \phi_i)(\epsilon_{\nu c} - \epsilon_i) \phi_{c\nu} = \epsilon_i \phi_i \; . \qquad (22)$$

Puesto que el termino $- \sum_{c\nu} (\phi_{c\nu}, \phi_i)(\epsilon_{c\nu} - \epsilon_i) \phi_{c\nu}$

IZTAPALAPA SERVICIOS DOCUMENTALES

es casi siempre positivo, cancela parte del negativo $V(\bar{r})$.

Si separamos el potencial V en su parte ionica y demas:

$$V(\bar{r}) = V_m(\bar{r}) + U(\bar{r}) \tag{23}$$

con $$V_m(\bar{r}) = -\frac{e^2}{|\bar{r}-\bar{d}|} + \sum_{\nu \neq 0} \left[-\frac{e^2}{|\bar{r}-\bar{R}_\nu - \bar{d}|} + \frac{e^2}{|\bar{r}-\bar{R}_\nu|} \right]$$

el potencial de Madelung.

Al suponer que:

$$U(\bar{r})\phi_i(\bar{r}) - \sum_{c\nu} (\phi_{c\nu}, \phi_i)(\epsilon_{c\nu} - \epsilon_i)\phi_{c\nu}(\bar{r}) = 0 \tag{24}$$

queda que

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_m(\bar{r}) \right] \phi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \phi_i(\bar{r}) \tag{25}$$

que es la aproximacion llamada de ion puntual, es decir, el problema entero se reduce a resolver la ecuacion de Schroedinger considerando a los electrones inmersos en una red puntual de iones. Generalmente se resuelve por el metodo variacional asumiendo funciones iniciales s y p.

En el trabajo de Gourary y Adrian (1957) las mejores funciones - obtenidas por este metodo fueron de la forma de funciones de Bessel dentro de la vacancia y de funciones inversas de r por exponenciales decrecientes afuera. Estos resultados parecen acercarse muy bien a los experimentales. Sin embargo, las limitaciones de estos modelos son: las - funciones computadas no son ortogonales a las de valencia y core, y el - desprecio que se hace a los otros terminos del potencial, lo que hace -

esperar que el calculo de estados mas excitados sea malo.

En el modelo de ion extendido, se introducen algunos terminos de la expresion (24) despreciada anteriormente, pero solo los correspondientes a los vecinos mas cercanos. Se introducen entonces algunos efectos polarizantes electronicos y ionicos para lograr una refinacion mas exacta. La conclusion es que se llega a resultados mas exactos que en el modelo anterior, pero a costa de llevar a cabo mas calculos.

Como otra alternativa, puede despreciarse la accion del potencial de intercambio solamente, i.e.:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{pión} + V_{coul} - \sum_{cv} (\phi_{cv}, V_v^H)\, \phi_{cv} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \qquad (26)$$

con $V_v^H = (V_{pión} + V_{coul})$. Al suponer ademas que el centro F es muy localizado, por lo que es casi constante en la vecindad de los vecinos mas cercanos, se llega al modelo del pseudopotencial. Se llama asi porque se le agrega al potencial del primer modelo, un termino potencial de la forma siguiente:

$$V_{coul} - \sum_{cv} (\phi_{cv}, V_v^H)\, \phi_{cv} \qquad (27)$$

El ultimo modelo de la clasificacion, es basicamente el modelo de la masa efectiva (Kittel) modificado. En el se asume que a grandes

grandes distancias, el potencial es de la forma:

$$- e^2 / \epsilon r \qquad (28)$$

i.e. como si el electron estuviera inmerso en un medio de constante dielectrica ϵ . Todas las energias son medidas desde la base de la banda de conduccion. La funcion del electron se escribe como

$$\psi_i (\bar{r}) = \phi_i (\bar{r}) \chi_o (\bar{r}) \qquad (29)$$

donde ϕ_i es una funcion envolvente, y χ_o es la funcion de Bloch. en el minimo de la banda de conduccion en k=0.

En el modelo de masa efectiva, hay problemas con r pequena, - pues como se ha indicado, para el centro F el potencial interno es de - forma cuadrada. Se introduce pues el hamiltoniano:

$$H = p^2/2m + \sum_{\nu}{}' V_{perf} (\bar{r} - \bar{R}_\nu) + V_{pol} (\bar{r}) \qquad (30)$$

con $\sum_{\nu}{}' V_{perf}$ el potencial de cristal perfecto centrado en $\bar{R}_\nu$, - excepto el del ion en el origen, y V_{pol} siendo el potencial que toma en - cuenta los efectos polarizantes.

Luegeo de ello, se separa el cristal en dos regiones, limitadas entre si por el llamado radio de Mott-Littleton R :

Para $r < R$, $H = p^2/2m + V_o$ (31)

con V_o el potencial de Madelung mas algunas correcciones;

para $r > R$ vale la aproximacion de la masa efectiva

$$H = p^2/2m + \sum_{\nu} V_{perf}(\bar{r} - \bar{R}_\nu) - V_{perf}(\bar{r}) + V_{pol}(\bar{r})$$

o $$H = p^2/2m - e^2/K_{eff}\, r \quad . \qquad (32)$$

Algunas veces se hace la aproximacion adicional de que la funcion de Bloch χ_0 es constante para toda r.

Los resultados obtenidos con este modelo son satisfactorios en el NaCl dando una energia de absorcion dentro del ~0.1 ev de error comparado con el experimento. Iadonisi y Preziosi en 1967 lograro obtener por este modelo una relacion como (1).

2.2.4 Modelos sobre los centros productores de las bandas K,L,

Mott y Guerney han sugerido que la banda K se debe a la sobreposicion de las transiciones 1s--> np, n>=3 del centro F.

Usando un modelo de aproximacion semicontinua, Smith y Spinolo encontraron un radio de Mott de R= 4.1 a_0 ,una profundidad interna del potencial de -5.92 ev, una constante dielectrica de 3 para el RbCl, siendo esto no muy alejado de la realidad.

Las bandas L (L1,L2,L3) se ha hecho corresponder con transiciones del estado base del centro F a estados cuasi-discretos degenerados con la banda de conduccion o "resonancias".

Bassani y Preziosi en 1965, con un modelo semicontinuo han mostrado que si pueden existir estados "resonantes" que provoquen estas transiciones, usando un potencial de simetria esferica.

Wood, Klick y Kabler en 1963 sugirieron que las bandas F y L se deben a una transicion del electron del centro F al estado base de un --

atomo de alkali cercano una, y a la transferencia del mismo a bandas excitadas del ion la otra.

Mientras tanto, la banda β se atribuye a la excitacion del ion de halogeno cerca del centro F. Dexter y Fuchs en 1958 estimaron sus caractristicas asumiendo que el estado excitado envuelve a un hoyo compartido por los iones de halogeno vecinos, y un electron adicional en el centro F.

2.2.5 Otros centros de color por electrones.

Dela misma forma en que el centro F puede pensarse como un electron en un campo coulombiano analogo a un atomo de hidrogeno, los llamados centros M ,R y N se pueden modelar como los analogos a los complejos H_2 , H_3 y H_4 . Asimismo el centro llamado F' seria el analogo al H-.

Asi por ejemplo la llamada banda M1 se debe a una transicion desde el estado base de dos centros F al estado excitado que es la combinacion lineal del producto de un estado 1s de un F y el 2pz del otro. Por la existencia de dos centros F se generan propiedades de simetria que provocan efectos observables. De esta forma, el modelo mas simple para el centro M , el de una molecula hidrogenoide dentro de un dielectrico continuo, fue usado por Herman en 1956. Con una constante dielectrica de 2.2 y una separacion de los centros F de 4.44 A para el KCL, la transicion $^1\sum_g^+ \rightarrow {}^1\sum_u^+$ (M1) fue de 1.62 ev que comparada con el

1.55 ev experimental, indica buena aproximacion.

Evarestov en 1964 uso una aproximacion de ion puntual con funciones de prueba hidrogenoides simetrizadas propiamente, utilizando una

tecnica variacional para minimizar la energia. Obtuvo las energias de -- las bandas M1,M2 y M2' de 1.55, 2.12 y 2.25 ev respectivamente.

Por otro lados, Meyer y Wood en 1964 usaron la aproximacion de ion extendido en los materiales LiCl, LiF utilizando las funciones de - onda ortogonalizadas a los estados del ion de litio vecinos.

Las bandas M3, M3' , M5 ... observadas son analogas a las bandas a las bandas K , L del centro F ,es decir, son transiciones que tienen que ver con estados excitados. Algunas bandas como las M4 y M4' son aun dificiles de entender, pues son muy debiles. Ahora se les asocia con -- estados tripletes o con mezcla spin-orbita.

En cuanto a las bandas R1 y R2, se ha establecido con bastante - evidencia que son producidas por un centro formado por tres centros F - en un triangulo equilatero. Toericamente, Silsbee en 1965 ha analizado - el caso con ayuda de la teoria de grupos, considerando el efecto Jahn--- Teller para calcular la separacion de niveles. Tales tecnicas son convenientes en este caso, pues el centro R es doblemente degenerado en su - estado base, y es por lo tanto susceptible a la separacion por el efecto mencionado.

Por medio de un modelo de polarones, Wang y Chu en 1966 calcula-- ron las energias de transicion con la aproximacion continua, tomando la constante dielectrica como una parametro. Sus calculos estan de acuerdo con los de Silsbee.

Poco se conoce sobre el centro N. Piek en 1960 lo modelo como -- cuatro centros F en un tetraedro. Sin embargo, Stoneham en 1966 usando - el metodo LCOA y un potencial de ion puntual, dio argumentos de que esto no es tan cierto. Despues de discutir varias posibilidades, Scheider y - Kabler en 1966 concluyen que N debe consistir en tres F con un arreglo

diferente a R.

Por lo que respecta a la banda α , es explicada por la excita---cion de un ion halogeno cerca de una vacancia de ion halogeno.

Dexter en 1951 estimo su fuerza de oscilacion (fmk) suponiendo que la excitacion envuelve un hoyo compartido por los iones halogenos - vecinos, y un centro F. Timusk en 1965 investigo la dependencia termica de la banda α observando que el modelo configuracional da buena cuenta de ella, debido a que dicha banda genera un corrimiento de Stokes bas---tante grande.

El centro F' o dos electrones en una vacancia positiva es importante en los procesos de creacion, aniquilaminento y transformacion de - los centros F. Es dificil de efectuar el estudio experimental de este -- centro puesto que sus bandas se traslapan con las de los otros. Raveche en 1951 estimo la energia de amarre con una aproximacion de ion puntual en la cual los efectos polarizantes no son tomados en cuenta, mientras - que la interaccion electron-electron es manejada por la teoria de per---turbaciones. Encontro para la la energia de amarre un valor de 1.66 ev que es muy cercano a los 1.2 experimentales.

Para terminar esta seccion, hablaremos del centro que provoca a la banda U. Este centro esta formado por una impureza de hidrogeno en - la forma de H- que sustituye a un ion halogeno (F + H). El llamado - U1 es un H- intersticial, mientras que el U2 es un H neutro intersti---cial. La existencia de un ion H en la red, implica propiedades vibracionales importantes causadas por su poco peso. Gourary en 1967 empleo una aproximacion de ion puntual para su calculo teorico. Para el estado base uso un producto de dos estados hidrogenoides 1s, que resulto ser muy se-

mejante a la del ion libre H-.

2.2.6 Centros de color debidos a hoyos.

EStos centros resultan ser de igual importancia comparada con la de los centros de color debidas a electrones. Sin embargo, los modelos - que los explican no estan tan dearrollados, aunque los pocos que existen estan bien fundamentados por evidencia optica y de ESR.

Pueden resumirse en cuatro tipos: Vk,H,F- y Vl.

El centro Vk fue descubierto en 1957 por Castner y Kanzig. Envuelve un hoyo atrapado y compartido por dos iones de halogeno adyacentes. En esencia es una molecula de (halogeno)- orintada en (110). La fig. 2.16 describe lo anterior.

El estado base de Vk es de simetria $^2\sum_u^+$. La transferencia que responsable de la banda es

$$^2\sum_u^+ \longrightarrow {}^2\sum_g^+ \qquad (33)$$

Esta transferencia es interpretada como un traspaso de carga y es bastante fuerte comparada con otras. Puesto que el centro Vk es cargado, existen fuerzas polarizantes de gran alcance, ademas que por motivo de - ser esencialmente de naturaleza molecular, aparecen efectos covalentes provocando todo esto yna gran dificultad en el analisis teorico.

Das y compania en 1964 efectuo un calculo semiempirico en el --- LiF, obteniendo la energia del sistema como funcion de la distancia entre los dos iones. Tomo en cuenta toda la energia de Madelung, como la - repulsiva y la polarizante, aceptando que los seis iones de Li+ vecinos

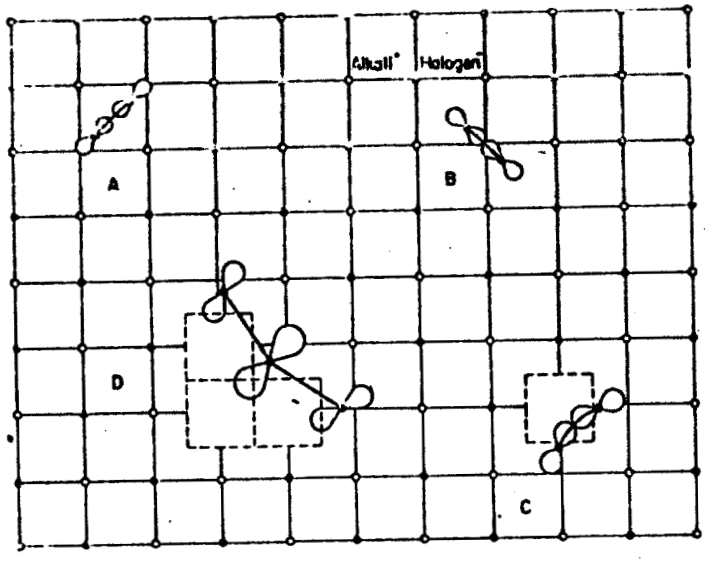


FIG. 2.16 Modelos de los centros Vk (A), H(B), Vf(C) y Vt(D) en la red de haluro alcalino (Kanzig,1960).

se relajan y polarizan.

Como soporte teorico, Wahl y Gilbert en 1967 calcularon varios - estados energeticos de las moleculas de (halogeno)- libres, para asi u-- sar esta informacion cuando las mismas estan dentro de la red del soli-- do.

Los centros Vk arriba de cierta temperatura, se mueven a traves de la red. Este efecto se hace patente al observar bandas de luminiscencia que ocurren cuando un Vk y el centro de impureza se recombinan. En - el KCl, por ej., la movilidad del centro es visible a 170°K.

El centro H es una molecula de (halogeno)- localizada en un si-- tio de halogeno. Ha sido estudiado por ESR y por medios opticos. Se su-- giere por experimentos que el medio ambiente de la molecula no es importante en cuanto a su direccion se refiere. No se ha desarrollado gran - trabajo teorico con este centro, aunque su semejanza con el Vk implica - que sera igual de dificil su analisis.

El centro que provoca la banda V1 se cree que consiste de un - centro H asociado con un ion Na+ en cristales como KCl y KBr.

Para dar un ejemplo de las diferencias entre los autores de modelos, indicaremos que Seitz propuso que la banda V2 era provocada por un centro formado por un par anion-vacancia con un hoyo atrapado, --- mientras que Varley propone para la misma banda un centro formado por -- un halogeno en una vacancia positiva con un hoyo atrapado. De esta forma se hace patente que muchos modelos de las bandas platicadas en la parte uno no tienen aun consenso general.

Mientras tanto, para la banda V3, ambos autores generalizan al mismo centro V2 aumentandole un hoyo a su respectiva estructura.

2.3 PROCESOS DE COLORACION DEBIDOS A IRRADIACION

2.3.1 Introduccion.

Se denominan procesos primarios de coloracion a los que dan como resultado la creacion de los defectos que producen las propiedades de coloracion de los cristales de los haluros alcalinos debido a la interaccion sobre ellos de la radiacion.

Puede hablarse de dos etapas fundamentales de estos procesos, a saber: I) La interaccion de la radiacion con los iones del material, alterandolo energeticamente de alguna manera, y II) la canalizacion de esa energia adicional para la formacion de los defectos de color.

Se han expuesto dos teorias importantes acerca de la primera etapa mencionada, la menos reciente de las cuales propone que la radiacion sobre el material ioniza a los elementos de la red, mientras que la otra propone que el producto de la interaccion de la radiacion con el material es en primera instancia un par electron-hueco acoplados llamado exciton.

De acuerdo con la primera teoria, Varley en 1954 [20] sugiere que la irradiacion del material provoca una doble ionizacion de un ion halogeno, dejando a este en una situacion tan inestable que posteriormente se desplaza creando un par de Frenkel i.e. una combinacion de centros F y H en la subred de aniones. Sin embargo, este modelo ha sido criticado por Dexter en 1960 [21] arguyendo que los dos hoyos implicitos en el ion de halogeno ionizado tenderian a separarse muy rapido, sin dar tiempo de que sucediera el fenomeno mencionado. Por ello, Klick en 1960 [22] y Williams en 1962 [23] proponen que la ionizacion es simple (no doble) pero en dos iones halogeno adyacentes, evitando asi la critica de Dexter. Los dos atomos generados (ver la fig.2.17) forman una molecula y la energia ganada puede transformarse en ener-

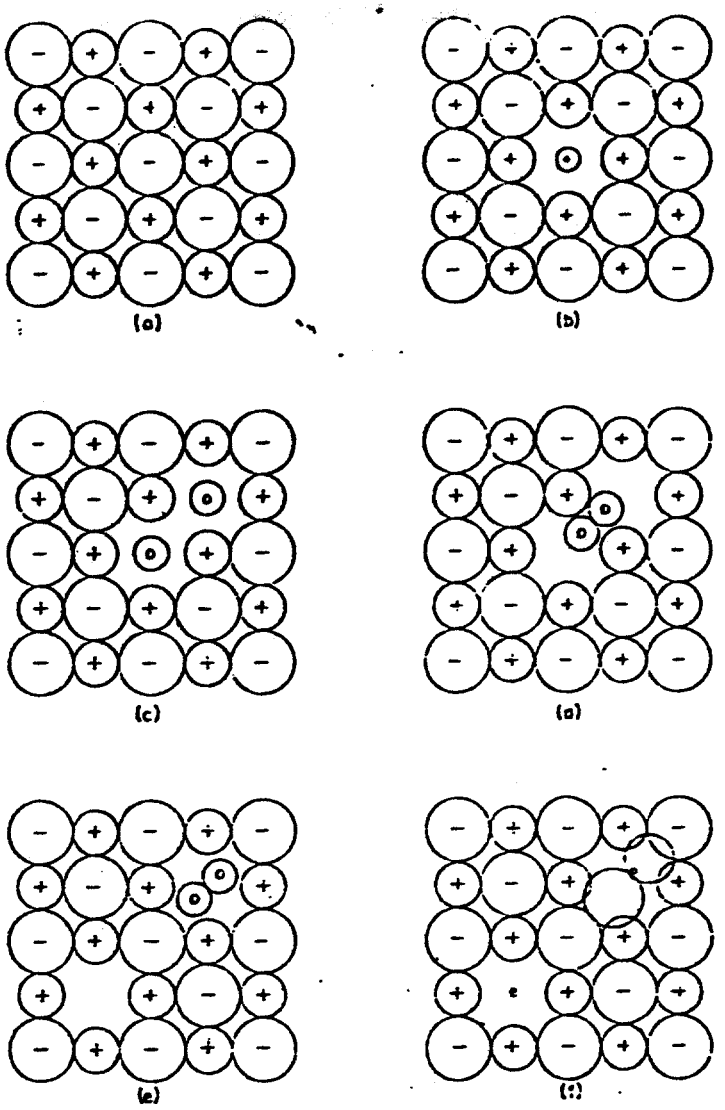


FIG. 2.17 Representación esquemática del mecanismo propuesto por Klick para la generación de un par de centros F y H a 4 K.
(a) Cristal ideal antes de la irradiación.
(b) Ionización doble del ión de haluro.
(c) Captura del electrón por un ion de haluro vecino.
(d) Formación de la molécula de halógeno.
(e) Salto del ion haluro a una vacancia.
(f) Captura de electrones para formar los centros F y H.

gia cinetica traslacional de la misma molecula, produciendose al final una vacancia de ion halogeno y un halogeno intersticial.

Sonder y Silbey en 1972 [24] demostraron experimentalmente que el proceso de ionizacion no puede ser la causa principal de la -- creacion de los defectos de color , al comparar el rendimiento de la - creacion de los pares F - H con el rendimiento de la creacion de los iones halogenos ionizados, siendo el primero mayor que el segundo.

De esta manera, las teorias que proponen el mecanismo inicial de la formacion de un exciton, son las que mas aceptacion han tenido, aun-- que difieren cada una de ellas en la explicacion que dan a la etapa II mencionada anteriormente.

Hersh en 1966 [25] propuso un mecanismo que basicamente abarca a las demas teorias, en cuanto a la creacion del exciton inicial. Al a-- nalizar las curvas de la fig. 2.18 que muestran la dependencia con la - temperatura de la intensidad de la emision de la luminiscencia caracte-- ristica que se observa en los haluros alcalinos al irradiase con rayos X o con rayos UV, y de la la produccion de centros F y V2, se ve que al-- rededor de $110^{\circ}K$ mientras una curva baja drasticamente, la otra sube i--- gual, indicando que existe una correlacion entre ambas. Este hecho su--- giere que ambos procesos tienen el mismo origen.

Otros experimentos (Kabler y Murray [26]) habian demostrado que la luminiscencia caracteristica indicada era causada por el decai--- miento radiativo de un exciton estando en la forma de un centro de (ha-- logeno)2- y un electron atrapado a el.

Con estos fundamentos, Hersh propone que la formacion de los -- centros de color F, H y demas, es realizada obedeciendo las siguientes - reacciones:

1. Formacion: $X^{-} + h\nu_{p} \longrightarrow X^{-*}$ (exciton primario)

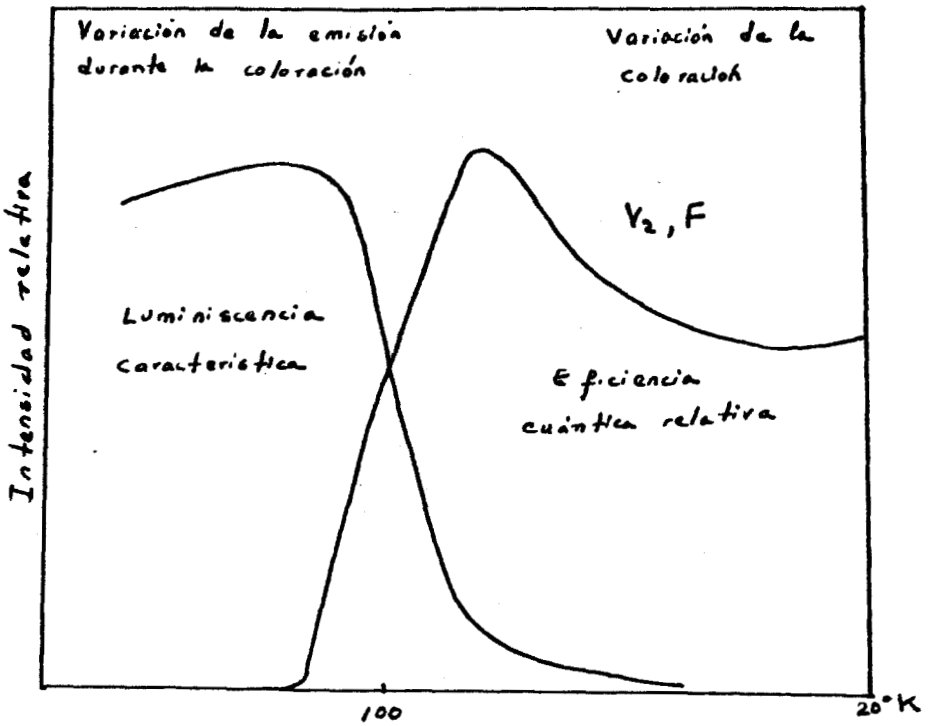


Fig. 2.18 Variaciones de la emisión y de la coloración bajo excitación UV ó por rayos X como función de la temperatura. Las dependencias agudas cerca de los 110°K indican una correlación entre la luminiscencia y la coloración.

En la cual un halogeno absorbe un foton y se crea un par electron -hoyo en el halogeno;

2. $X^{-*} + X^{-} \longrightarrow X_2^{=*}$ (exciton relajado)

el halogeno con el exciton primario se une con su halogeno vecino para formar el complejo $X_2^{=*}$, el cual en su caso guiara posteriormente la las demas reacciones colorantes.

3. Luminiscencia: $X_2^{=*} \longrightarrow 2\,X^{-} + h\nu'$ (L. caracteristica)

Sin embargo, en ese estado el exciton puede decaer radiativamente dando lugar a la luminiscencia mencionada anteriormente.

4. Calor: $X_2^{=*} \longrightarrow 2\,X^{-} + h\nu_{\phi}$

El exciton tambien puede decaer no-radiativamente, generando fonones en la red.

5. Ionizacion: $X_2^{=*} \longrightarrow X_2^{-} + e^{-}$

El exciton tambien puede dar lugar a una molecula X_2^{-} de halogeno y a un electron.

6. Disociacion: $X_2^{=*} \longrightarrow X_2^{=**} \longrightarrow X_{int} + X^{-} + \square + e^{-}$

(Formacion del par I-V)

El exciton atrapado o relajado $X_2^{=*}$ pasa a un estado especial que se denomina " precursor" $X_2^{=**}$, el cual da la energia necesaria para

la formacion de un ion intersticial X_{int}, un ion en posicion normal X^-, una vacante de halogeno $\square$ y un electron e^-.

El par $\square$ y e^- forman al centro F, la pareja X_{int} y X^- se unen par formar la $X_{2\,int}^-$ o centro H, etc.

De lo que se ve en las reacciones anteriores, Hersh encontro un modelo que explica positivamente todos los defectos vistos en los experimentos, por lo cual fue muy bien aceptado y tomado como base para elaborar otras mas exactos.

Habiendose pues aceptado que el exciton $X_2^{=*}$ es el que iniciaba el proceso de coloracion, los investigadores se centraron en reconocer concretamente el estado precursor $X_2^{=**}$, y a explicar la fuerza que induce a ese estado a proveer del par F-H.

En la fig. 2.19 mostramos el diegrama de niveles de energia para el electron y hueco del exciton $X_2^{=**}$. (Itoh [27]) En el se indican ademas las transiciones que dan lugar a la luminiscencia caracteristica del material, con sus dos polarizaciones π y σ, asi como un esquema del complejo discutido.

En base a ese diagrama, nos podemos referir a los modelos recientes de Itoh-Saido en 1973 [28], Toyozawa en 1974 [29] y Kabler-Williams en 1978 [30].

Itoh y Saido proponen como estado precursor el B_{1g} (a_{1g} ; b_{1g}) del exciton, es decir, el electron estando en el σ_g (a_{1g}) y el hoyo en el π(b_{2u}), argumentando que ese estado disminuye la barrera de potencial repulsiva entre el ion molecular $(halogeno)_2^-$ y los iones metalicos adjuntos, permitiendo la separacion que muestra la fig. 2.20 en el eje molecular. Es decir, estando sin ocupar el orbital π del hoyo que se extiende hacia el ion de alcali, la fuerza de repulsion se reduce.

Por otra parte, Toyozawa asocia al estado precursor del exciton el estado A_{1g} (b_{3u} ; b_{3u}) es decir, el electron estando en el σ_u(b_{3u}) y el hoyo en el σ_u(b_{3u}) . Indica que en ese estado aparece una inestabilidad o

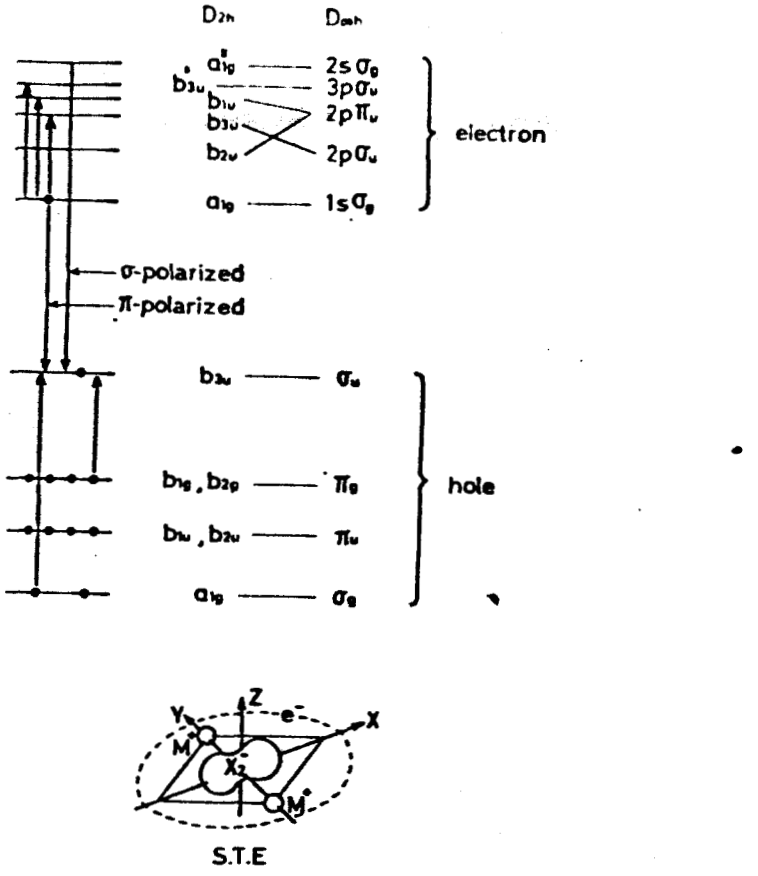
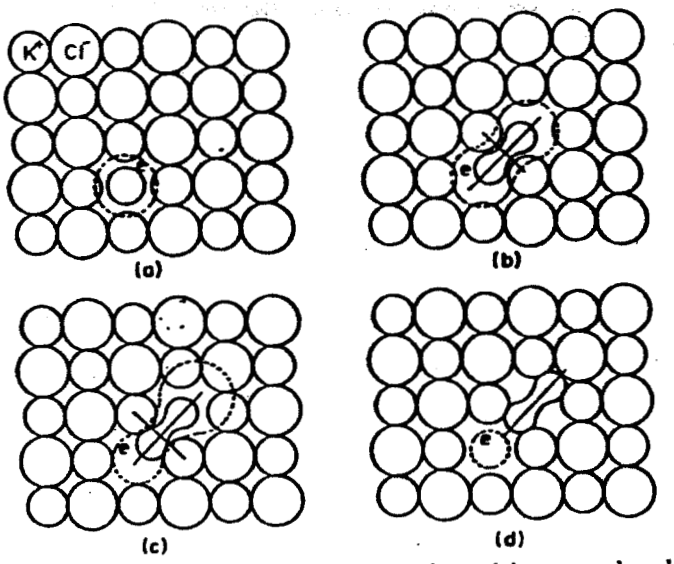


Fig.2.19 Diagrama de niveles de energía de un electrón para el excitón autoatrapado. Se muestra la ocupación electrónica para el estado más bajo luminiscente . Las separaciones de energía para el Kcl en la configuración de excitón autoatrapado más baja son usadas. En la base, el excitón autoatrapado, S.T.E. se ilustra, con los ejes coordenados..



Evolution of a Frenkel pair from a self-trapped exciton: (*a*) an unrelaxed (free) exciton (schematically), (*b*) a self-trapped exciton, i.e. an electron trapped by a V_k centre or $(halogen)_2^-$ molecular ion, (*c*) an intermediate configuration and (*d*) a Frenkel pair at nearest neighbour sites.

FIG. 2.20 Evolución de un par de Frenkel desde un excitón autoatrapado : (a) Un exciton sin relajar, (b) un electrón autoatrapado : electrón atrapado por un centro V_k , (c) - configuración intermedia, (d) Par Frenkel en la posición de vecino más próximo.

un maximo local debida a la interaccion entre el orbital electronico b_{3u} y el orbital electronico a_{1g} a traves de la coordenada de traslacion Q_2. Tal estabilidad conlleva a la formacion del par H-F.

Kabler y Williams aceptan el estado precursor de Toyozawa, aunque explican la inestabilidad de otra forma, diciendo que los movimientos de traslacion y rotacion se combinan para formar un minimo en la curva de potencial de la molecula, que induce a la formacion del par F-H. Esto es descrito en la fig. 2.2.1 en la que aparece (a) la red de CaF_2 normal, (b) la red con un exciton atrapado entre dos iones de fluor, (c) el centro H y el centro F generados por la rotacion hacia la direccion [111] de la molecula de halogeno$_2^-$, y (d) las curvas potenciales en funcion de las coordenadas Q1, Q2, y Q3 que se indica.

Luego de estos modelos, se ha continuado la investigacion para determinar exactamente cual es el estado excitonico precursor de la coloracion. En base a estudios de excitacion de los excitones con pulsos de luz LASER de menor duracion que la vida media de los estados excitados logrados, se obtienen las energias de transicion del estado de minima energia del exciton $^3B_{3u}$ $(a_{1g}; b_{3u})$ a los estados excitados. En base a esta informacion, Itoh y Soda en 1980 [31] han propuesto que el estado precursor buscado es el $^3B_{1g}$ $(b_{2u}; b_{3u})$ al observar que los centros F son creados por las transiciones opticas del estado $^3B_{3u}$ a ese $^3B_{1g}$; sin embargo, queda aun la duda de que si el estado $^3A_{1g}$ $(b_{3u}; b_{3u})$ tenga algo que ver en la transicion, debido a que el espectro de absorcion optica da una banda empalmada.

La otra parte importante en los procesos de coloracion, luego de formados los centros F y H muy cercanos entre si, es el proceso de su distanciamiento y finalmente, su estabilizacion. Teniendo que el exciton en su estado precursor da al centro (halogeno)$_2^-$ energia suficiente para formar el par F y H vecino uno del otro,, es decir, para pasar la barre-

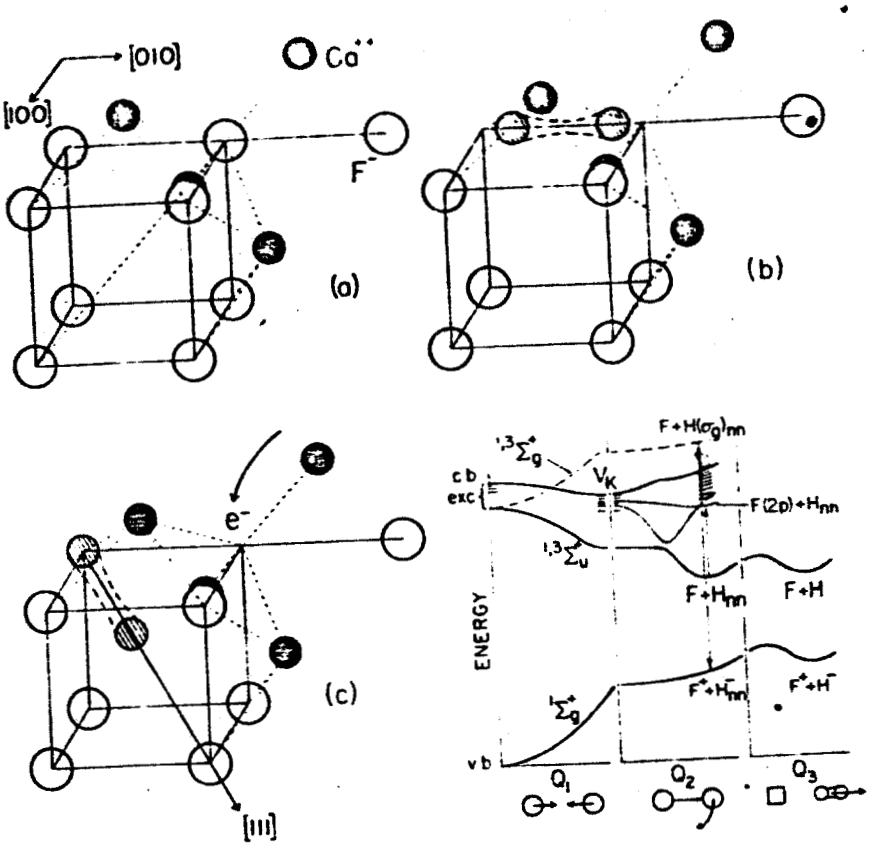


Fig. 2.21 (a) Red de CaF_2 perfecta; (b) hoyo auto-atrapado localizado principalmente en el ión de flúor molecular sombreado; (e) estado radiativo del par electrón-hueco que tiene la configuración de un par F-H de vecino próximo. Se muestra abajo y a la derecha las curvas de energía potencial cualitativas versus el modo de estrechamiento del fluor (Q_1), una rotación generalizada (Q_2), y una separación del par F-H (Q_3).

ra A de la fig.2.22, falta entender como hace ese complejo para ir sal-- tando las barreras indicadas B.

En 1964, Balarin [32] propone que para los cristales de NaCl al menos, al enfocar la energia del complejo a lo largo de la fila de - halogenos para obtener una colision frontal, se logran colisiones de --- reemplazo en el eje mencionado, alejandose de esa manera el F del H,co- mo indica la fig. 2.23 .

Kabler y Williams en 1978 en su modelo ya mencionado, en el que mezclan movimientos de traslacion y de rotacion, indican que de esa ma-- nera es como pueden alejarse los F de los H , tal como ellos lo vieron - en el CaF_2 .

Tanimura en 1980 [33] ha mostrado evidencia experimental de que el movimiento es por traslacion lineal, haciendo presumir entonces que - las barreras de potencial B mencionadas son muy pequenas en los haluros alcalinos.

Por ultimo, la estabilizacion de los centros F y H ya alejados entre si, se lleva a cabo tal como la han demostrado muchos autores, y como se vera con mayor detalle mas adelante, al ser atrapado el centro H por un defecto de la red ya sea impureza, vacancia, o inclusive com--- plejos de estas mismas. De esa forma la coloracion de los materiales se mantiene.

Los procesos que acompanan a los primarios llamados secundarios, provocan otras caracteristicas importantes visibles en los experimentos. Un ejemplo es la forma de la curva de concentracion tipica de centros F vs. el tiempo de irradiacion para una muestra de haluro alcalino al que se ha dopado con una impureza divalente. Resulta que tal curva, que se muestra aqui en la fig.2.24 , posee tres etapas fundamentales: La I que corresponde a un rapido ascenso de la curva, implicando que la forma-- cion de centros F esta siendo permitida por la existencia de una gran - cantidad de trampas para los intersticiales, por ej. los dipolos de im-

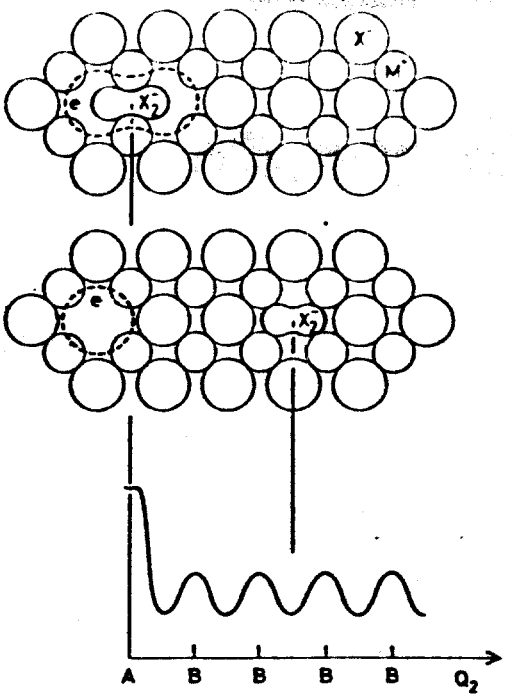


Fig. 2.22 Esquema de la cueva potencial adiabática para la evolución del par F-H desde el estado precursor, un estado excitado del excitón auto-atrapado. Las posiciones A y B son las localizaciones de las barreras de potencial.

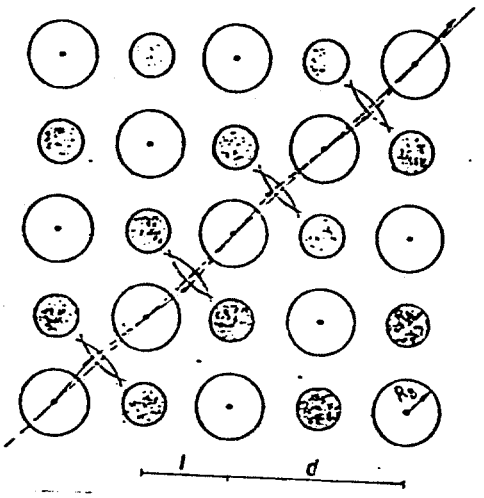


Fig. 2.23 Colisión enfocada a lo largo de una fila de aniones en la dirección .

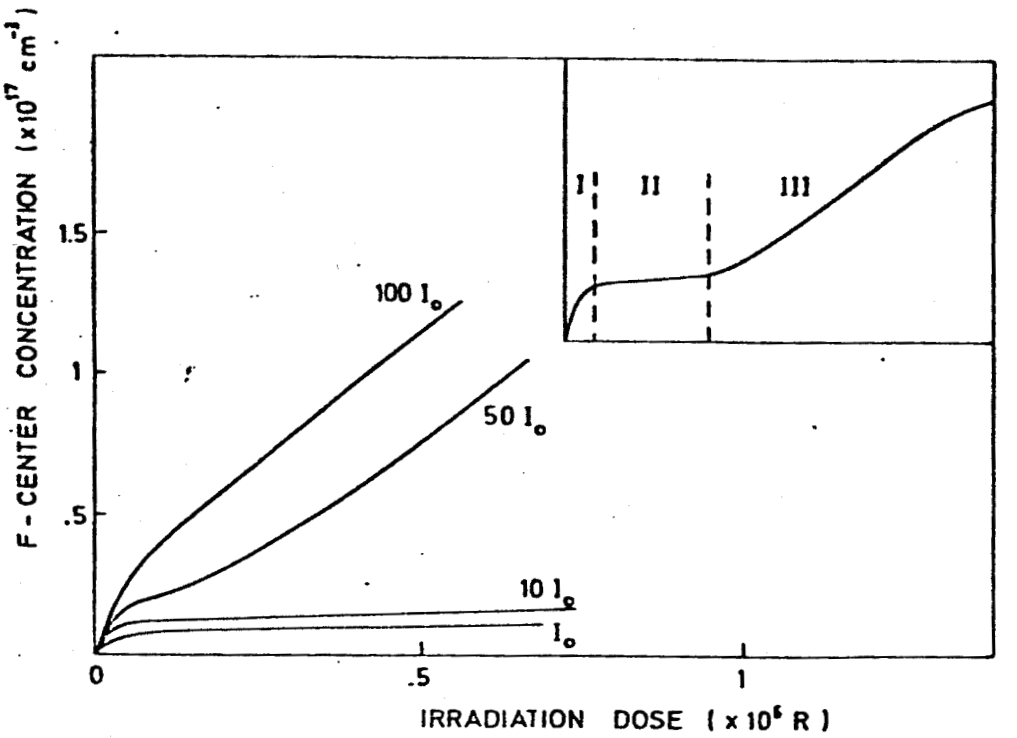


Figura **2.24.** Influencia de la razon de dosis sobre la forma de la curva de coloracion F en KCl a temperatura ambiente. en la parte superior se muestra una curva de coloracion tipica.

pureza-vacancia iniciales, la II que es casi horizontal, que sugiere - que la rapidez del atrapamiento de los intersticiales esta siendo igual a la rapidez de desatrapamiento de los mismos en los centros que fun-- gen como trampas, y la III, la cual de nuevo representa un ascenso en la concentracion, implicando que de alguna forma que los intersticiales estan siendo atrapados por otros centros aparte de las trampas anterio- res, por ej. por nucleos de agregacion.

Otras caracteristicas importantes de estos procesos son:

i) A mayor razon de dosis, la estructura de la curva " se levan- ta" mas pronto,

ii) A mayor dopado de impurezas divalentes, mayor nivel de satu- racion o tambien llamado eficiencia de coloracion η_{f_0} , y mas larga la - segunda etapa.

iii) En muchos sistemas, el KCl : Eu++ por ej.,se ha establecido que η_{f_0} es proporcional a la raiz cuadrada de la concentracion de impu- rezas. Esto se ve en la fig. 2.25.

Como se a indicado, el efecto visto de las impurezas divalentes en las curvas de coloracion F, estriba en incrementar el nivel de satu-- racion de la etapa I y alargar la longitud de al etapa II, inhibiendo -- por lo tanto la ocurrencia de la etapa III. Esta conducta ha sido reve-- lada cuando se han usado irradaiaciones con fuertes dosis, por Kowalczyk y Damm para el KCl : Sr^{+2} [34] y por Sibley en el KCl : Pb^{+2} [35] .

La regla de la raiz cuadrada indicada en iii) ha sido encontrada por Sonder y Sibley [36] y por J. Rubio et al. en KCl : Eu^{+2} [37] ; fue explicada en un principio en terminos del atrapamiento de - atomos intersticiales de halogeno por las vacancias de cation libres en equilibrio termodinamico en la red. Una mejor explicacion la dieron ---- Comins y Carragher [38] y Aguilar [39], que indican que los dipolos I-V formados por las impurezas divalentes atrapan a los centros H esta-- 92

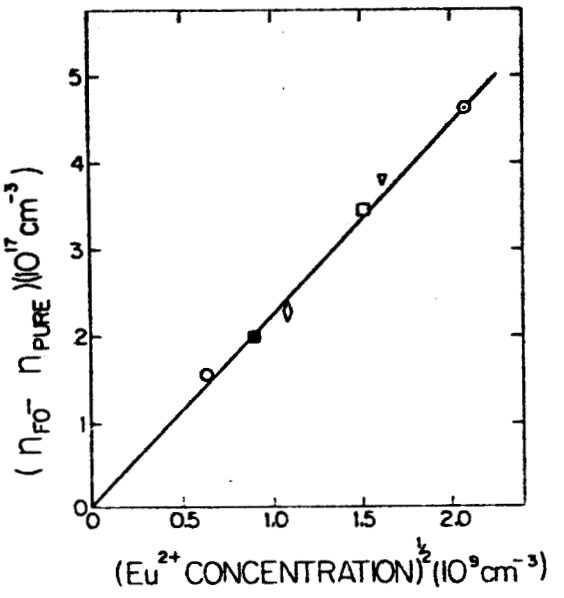


Fig. 2.25 Relación entre la coloración de primera etapa y la concentración de impurezas. Para realizar la gráfica, la cantidad de coloración de primera etapa correspondiente al cristal puro fué restado al de las muestras dopadas.

bilizandolos al formar con ellos los llamados centros Hz, llevandose a cabo reacciones cineticas en el proceso, cumpliendose asi la citada ley.

En la fig.2.26 aparecen varios de los centros intersticiales -- formados por impurezas (monovalentes, divalentes, etc.) encontrados en los trabajos realizados en el campo.

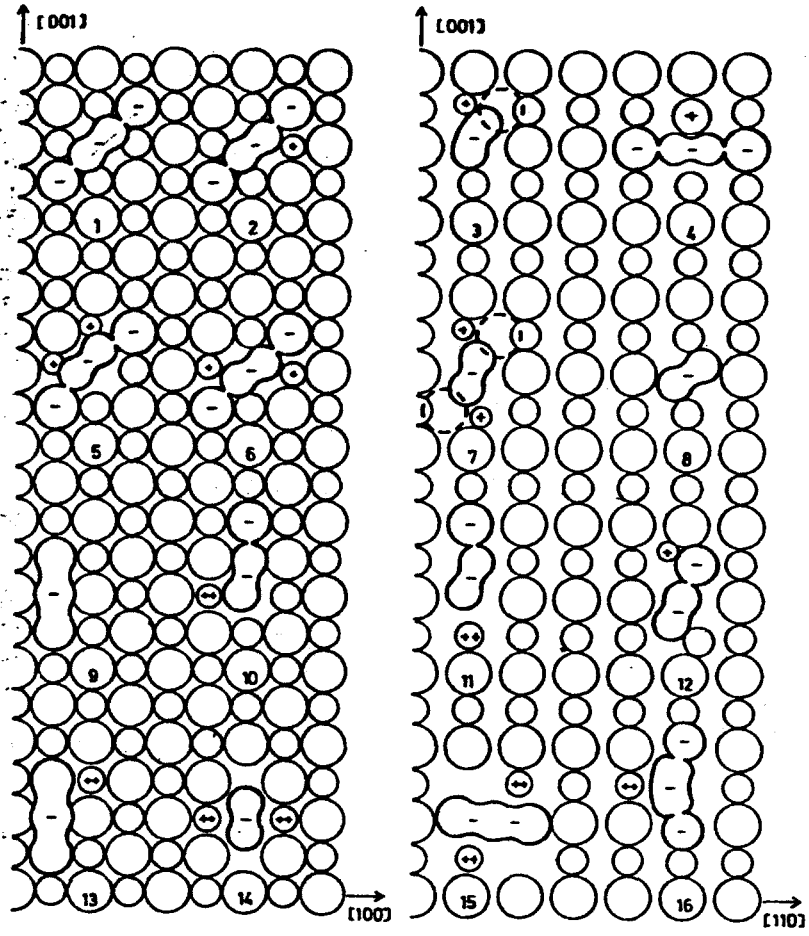
Siendo fundamentales las impurezas divalentes para la coloracion en su forma inicial de dipolo I-V, tambien lo son al agregarse en otros centros mas complejos, pues los dimeros, trimeros, etc. tambien son i-- gualmente eficientes para estabilizar intersticiales, como los han visto en el NaCl : Mn +2 F.J. Lopez et al. [40], en el NaCl : Pb+2 J.L. Pascual et al. [41], etc.

Se trataran a continuacion los modelos mas recientes que se han propuesto para explicar estos fenomenos; en todos ellos, los detalles -- fundamentales que deben explicarse son los concernientes a la aparicion de las tres etapas de la curva F, diferenciando entre si por el mayor o menor numero de subprocesos empleados. asi como las hipotesis en los - mismos. Todos ellos determinan un conjunto de ecuaciones diferenciales - cineticas, que deben resolverse en general por algun metodo numerico.

2.3.2 Modelo de M. Aguilar et al. [42].

En 1982, M. Aguilar y colaboradores construyeron un modelo en - en el que suponen que la radiacion recibida por el material produce de- fectos Frenkel, sirviendo los dipolos de la impureza como trampas para -- estabilizar los defectos intersticiales provocando la primera etapa de - la curva.

Ademas, aceptan que puede haber atrapamiento de intersticiales en dipolos en forma de complejos s1= intersticial + dipolo que suponen estable, y de s2=s1 + intersticial muy inestable, capaz de romperse y permitir la re-



○ Catión anfitrión
◯ Anión "

⊕ ⊖ Impurezas monovalentes
⊕⊕ Impurezas divalentes

Fig. 2.26 Modelo esquemático para algunos centros intersticiales: 1) Centro H en el Kcl, 2) Centro H_A en el Kcl:Na, 3) Centro H_A en Kcl:li, 4) Centro H_A en el LiF: Na y NaF:K, 5) Centro H_{AA} en Kcl:Na y Kcl:Li, 6) Centro $H_{A'A}$ en Kcl:Na, 7) Centro $H_{A'A}$ en el Kcl:Li, 8) Centro H en LiF, 9) Centro $H_2(V_4)$, 10) Centro $H_D\langle 100\rangle$ 11) Centro $H_D\langle 100\rangle$ 12) Centro H_{IA} en NaF;Li, 13) Centro V_2^m , 14)Centro $H_{DD}\langle 100\rangle$ 15)$H_{DD}\langle 110\rangle$, $HI_D\langle 100\rangle$.

combinacion de H con F. Esto provoca la segunda etapa.

Al atrapar el centro s2 otro intersticial, se forma un agregado que llamaremos a , al que se considera totalmente estable.

Los complejos s1 vienen a ser las centros Hz vistos experimentalmente por Hayes y Nichols en el KCl y KBr con Ca +2, Ba +2, Sr +2 - [43] y por Watterich et. al en el NaCl : Ca +2 [44]. Los centros s2 son los centros V_2^m que se ven en la figura 2.2ϕ , estudiados experimentalmente por Hoshi et al. [45]. Los centros a toman en cuenta la agregacion posterior de los intersticiales, habiendo sido analizados con EPR por Puymbroeck en 1981 [46].

Las ecuaciones diferenciales que son determinadas por las hipotesis anteriores son:

1) $df/dt = g - \sigma if$

2) $di/dt = g - \sigma i(s0 + s1 + s2) + \alpha s2 - \sigma_2 ia - \sigma if$

3) $ds0/dt = - \sigma is0$

4) $ds1/dt = \alpha s2 - \sigma is1 + \sigma is0$

5) $ds2/dt = \sigma is1 - \alpha s2 - \sigma is2$

6) $da/dt = \sigma is2.$

Donde f, i, s0, s1, s2, a son las concentraciones de los centros F , defectos intersticiales, complejos s0, s1, s2 y agregados respectivamente.

La ecuacion 1) da la evolucion temporal de los F, siendo produci-

dos por los cuantos de radiacion a una razon g , y disminuidos por su recombinacion con los intersticiales a un ritmo marcado por una razon de captura σ = 1e-14 cm3/seg. La 2) da la de los intersticiales, producidos por la irradiacion a ritmo g, por la ruptura del centro s2 y disminuidos por su captura en s0,s1 y s2 con razon σ tambien, por su captura en los agregados con razon $\sigma_a = \bar{\eta}_a^{2/3}\ \sigma$ proporcional a la superficie del centro agregado, y por su recaptura por F. La razon σ_a se considera asi, pues se acepta que al ser mayor la superficie del agregado, mayor posibilidad tiene de atrapar otro intersticial: el volumen del agregado es proporcional al numero promedio de intersticiales en el, y si se supone mas o menos esferico, sera proporcional all radio de esa esfera al cubo:

$$V_a \propto \bar{n}_a \propto r^3$$

Luego, $r \propto \bar{n}_a^{1/3}$. La superficie del agregado es $S_a \propto r^2$ i.e. $S_a \propto (\bar{n}_a^{1/3})^2$ o $S_a \propto \bar{n}_a^{2/3}$. La ec. 3) acepta que la concentracion de dipolos solo decrece, haciendolo por la captura los i para formar los complejos s1. Estos s1 en 4) crecen por la captura de los i por s0 y por la ruptura de los s2, y disminuyen por su union con los i para formar a s2.

En 5) los s2 se generan por lo anterior, y disminuyen al formar agregados con los i a razon σ , y por romperse a razon α . La ec. 6) marca el aumento de los agregados.

Resolviendo el sistema de ecuaciones con g= 1e16 cm-3 seg-1, σ = 1e-14 cm3 seg-1 , s0(0)=1e5 cm-3 y α = 0, (i.e. considerando a todos los centros intersticiales son termicamente estables) se da la curva que indica la figura 2.27 la cual no es muy cercana a la realidad.

Sin embargo, para α=5 (i.e. se supone inestabilidad de los centros interticiales) , σ =1e-14 y g= 1e15, se obtiene la curva de la fig. 2.28 que si es semejante a la experimental y que se grafica alli mismo.

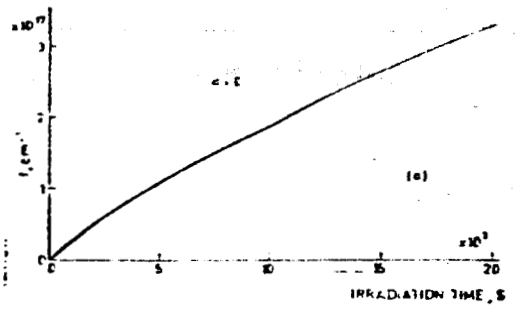


Figura 2.27. Curva de coloracion simulada por computadora para el caso (todos los agregados estables).

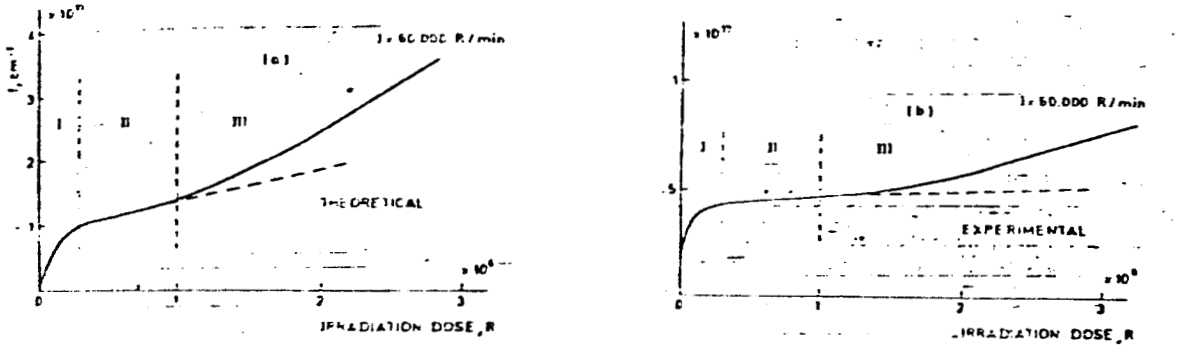


Figura 2.28. (a) Curva de coloracion simulada por computadora para $\alpha = 5/seg$. $S_o = 10^{17}$ y $g = 10^{15}$ /seg (burdamente corresponde a 60 000 R/min). (b) Curva de coloracion experimental para NaCl irradiado a la misma razon de dosis.

Despues de realizar la simulacion con varios s0(0) resultan gra-- ficas cualitativamente buenas. Sin embargo, no explica el punto ii) ni el iii) de la seccion anterior.

Habiendo entendido esta situacion, los autores aumantaron su mo-- delo al aceptar la existencia de un posible rompimiento del centro s1, - con ayuda de un termino β s1 que se le agrega convenientemente a las -- ecuaciones 2),3) y 4).

Basados en lo anterior, encuentran que para condiciones estacio-- narias de f y de i:

$$f_s = \sqrt{\frac{g_s}{\beta}} \qquad (2.3.2)$$

es decir, la caracteristica ii) experimental. El rango de β esta entre 1e-2 y 1e-3 seg-1.

2.3.3 Modelo de S. Ramos et al. [47].

En 1985, S. Ramos y colaboradores ampliaron el modelo anterior - al considerar que las impurezas introducidas podian cambiar su estado d. valencia debido a la irradiacion. Asi como en los modelos anteriores, la e-- tapa I es explicada porque los halogenos resultantes de la irradiacion - son estabilizados en los centros s1 o dipolo + halogeno intersticial.

El centro s1 se supone que puede capturar otro intersticial for-- mando un centro s2 menos estable que el anterior. Posteriormente, mas captura de halogenos por s2, provoca la formacion de agregados a que se suponen estables.

En cuanto a la hipotesis del cambio de valencia de las impurezas,

suponen las siguientes reacciones:

$$M^{++} + e^- \longrightarrow M^+$$

$$M^{++} + e^- \longrightarrow M^0 \qquad (2.3.3)$$

$$M^0 + h \longrightarrow M^+$$

$$M^+ + h \longrightarrow M^{++}$$

Que las impurezas divalentes en los haluros alcalinos pueden cambiar su estado de valencia por efecto de la irradiacion, ha sido investigado usando espectroscopia optica y la tecnica de EPR, por varios investigadores, como Jain et al. [48]. Las conclusiones que resultan son: i) Los cationes de tierras alcalinas (Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}) no aparentan cambiar su estado de valencia; ii) los cationes Mg^{+2}, Cd^{+2} y Mn^{+2} tienden a cambiar atrapando electrones, mas no hoyos; iii) cationes como Cu^+, Ag^+, Tl^+ y Sn^{+2} atrapan hoyos y electrones.

Se considera que las impurezas en los estados de valencia M^+ y M^0 no son capaces de atrapar halogenos intersticiales durante la irradiacion, al menos en el rango de temperaturas de validez del modelo, entre la del nitrogeno liquido y la ambiente.

Las hipotesis anteriores, mas el modelo fundamental tomado de la la seccion anterior, determinan las siguientes ecuaciones cinetica:

1) $df/dt = g - \sigma f i$

2) $di/dt = g - \sigma i (f + s0 + s1 + s2 + \eta_c^{2/3} a) + \beta s1 + \alpha s2$

3) $ds0/dt = - \sigma i s0 + \beta s1 - b_{2+} s0 e + L h n^+$

4) $ds1/dt = -\sigma i s1 + \sigma i s0 - \beta s1 + \alpha s2$

5) $ds2/dt = \sigma i s1 - \sigma i s2 - \alpha s2$

6) $da/dt = \sigma i s2$

7) $dm^+/dt = e(b_{2+} s0 - b_+ m^+) + bh(m0 - m^+)$

8) $dm^\circ/dt = b_+ e m^+ - bh m^\circ$

9) $de/dt = p - e(b_{2+} s0 + b_+ m^+ + \sigma h)$

10) $dh/dt = p - h[b(m^+ + m^\circ) + \sigma e]$

Aqui las letras f,i,s0,s1,s2,a son las concentraciones de los -- centros F, intersticiales, dipolos que son trampas vacias, y de los cen-- tros s1,s2 y agregados.

Mientras que m^+ , $m0$, e,h *representa la concentracion de iones - que han cambiado a +1 su valencia, a 0 , y la de los electrones y los -- hoyos generados.*

La ecuacion 1) indica la generacion de centros F por la irradia-- cion a un ritmo g, y su disminucion por recombinacion con halogenos. Se utiliza una captura de estos dada por σ = 1e-14 cm3 /seg . *La 2) marca la variacion de los intersiciales aumentando con ritmo g y por desatrapa- miento de s1 y s2 con razones* β *y* α *de valores 1e-2 / seg y 5 /seg res-- pectivamente, y su disminucion por el atrapamiento con razon* σ *en f,s0, s1, s2 y a. Aqui se acepta tambien que* $\sigma_a = \bar{n}_a^{2/3} \sigma$.

La ecuacion 3) marca el crecimiento de s0 por rompimiento del ---

INTAPALA SERVICIOS DOCUMENTALES

centro s1 y por la captura de un ion M+ de un hoyo a ritmo b= σ DR, donde D=DOxexp(-E/kt) es el coeficiente de difusion del centro Vk y R es una -- distancia critica dentro de la cual es posible que el hoyo pueda ser capturado. Se ha tomado a R = 1e-7 cm es decir tres veces el parametro de la red, a DO= 0.03 cm2 y E=0.37 ev.

Asimismo, s1 aporta al crecimiento de s0 por el rompimiento - del centro s1. La disminucion esta tomada en cuenta por el atrapamiento - de un intersicial y por cambio de valencia de un ion M++ del dipolo a un ion M+ al atrapar un electron, con razon b_{2+} = 1e-17 cm3/seg valor calculado por Campbell [49].

La ec. 4) toma en cuenta el incremento de los centros s1 por la - captura de un i por s0 y por el desatrapamiento de s2, y su disminucion - por su conversion a s2 al atrapar un i y por su desatrapamiento a ritmo β

.

La 5) y 6) dan la evolucion de s2 y a de la misma forma.

Las 7) y 8) dan la evolucion de las concentraciones de M+ y M0 - como funcion del tiempo de irradacion. En ellas se han tomado en cuenta - las reacciones (3.3). En el decremento de M+ al atrapar a un electron, se ha supuesto un valor de razon de b_{+} = 1e-18 , tambien de acuerdo con -- Campbell.

Por ultimo las ecs. 9) y 10) dan el cambio en el tiempo de las -- concentraciones de los electrones y los hoyos generados a razon constante p por la irradiacion y aumentados o disminuidos por los cambios de valencia comentados.

Se considera un valor p/g = 500 segun Williams [50]. En todos - los casos se tomo g= 1e14 cm-3 seg-1 que corresponde a un valor de dosis de 1e16 ev cm-3 seg-1 si uno asume que la creacion del par F-H requiere - de 100 ev aprox.

Resolviendo el sistema de ecuaciones numericamente usando una Vax

11/780 y un metodo de Runge-Kutta, con condiciones iniciales de 0 para -- todas las variables excepto la concentracion inicial de centros SO, dieron los resultados que marca la figura 2.29 .

En ella aparece la proporcionalidad entre n_{10} y la raiz cuadrada de la concentracion inicial de dipolos, estando de acuerdo con los experimentos.

Asimismo, en la fig. 2.30 y 2.31 se graficaron las soluciones para las demas concentraciones.

Otro resultado importante, es el hecho de que a bajas concentraciones iniciales, la suma de los centros F mas los iones que han cambiado de valencia es igual al numero de dipolos I_V. destruidos. Esto se evidencia en la fig. 2.32 donde se comparan los datos experimentales para el cristal de KI : Eu+2 de J. Rubio et al. [51] y la evolucion simulada por computadora con ayuda del modelo aqui tratado. En la fig. 2.33 se tiene tambien la misma comparacion pero ahora para el caso del cristal de --- NaCl : Pb+2, de Garcia et al. [52]. En la fig. 2.34 se observa el caso del cristal de NaCl: Eu+2, donde en a) para bajas concentraciones ~50 ppm de la impureza, se cumple la regla, y en b) ya no se cumple para -- concentraciones altas de la impureza ~270 ppm.

2.3.4 Modelo de J. Rubio et al. [53]

En 1986 J.Rubio et al. proponen un nuevo modelo para la formacion de centros de color en cristales de haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes. La finalidad de este nuevo modelo es el de explicar la -- influencia de la agregacion de las impurezas durante la irradiacion, asi como de la presencia de agregados iniciales, sobre las curvas de coloracion.

Esto fue motivado porque los modelos anteriores no explicaban --

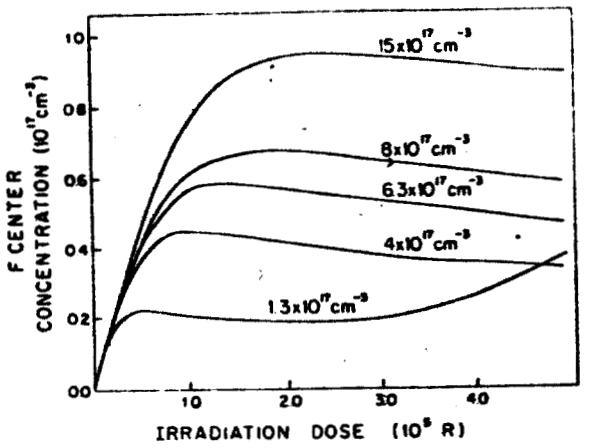


Fig. 2.29 Curvas F simuladas por computadora para la razón p/g=500 como funciones de la concentración de impureza y dosis de irradiación

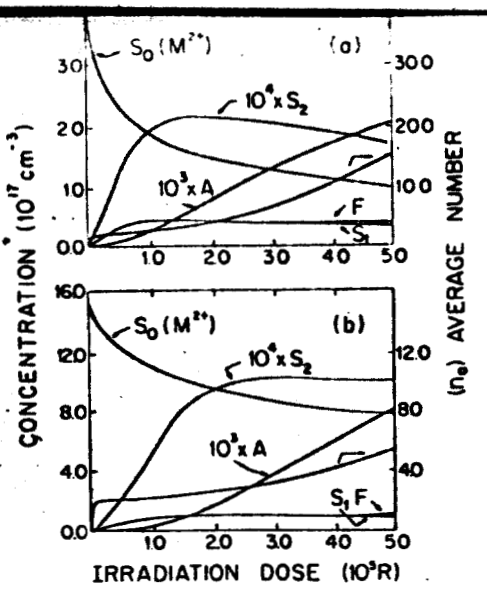


Fig. 2.30 Evolución de la concentración de las trampas para intersticiales lograda por computadora, para la razón p/g=500 para un (a) $\Delta\phi(\phi) = 4\times10^{17}$ cm^{-3} y (b) $\Delta\phi(\phi) = 15\times10^{17}$ cm^{-3}

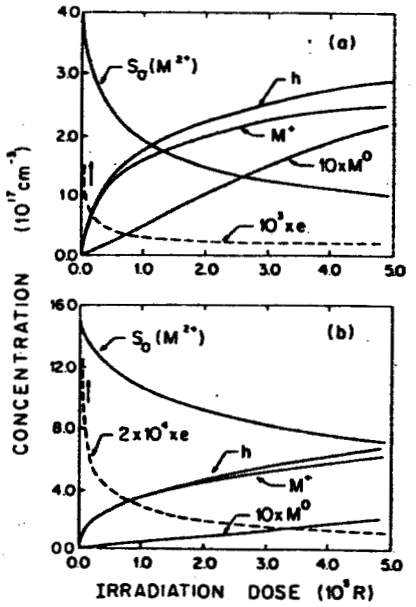


Fig. 2.31 Evolución por computadora de la concentración de los centros M^{+2}, M^+ y M así como de los hoyos libres h y electrones e para p/g=500 (a) y (b)

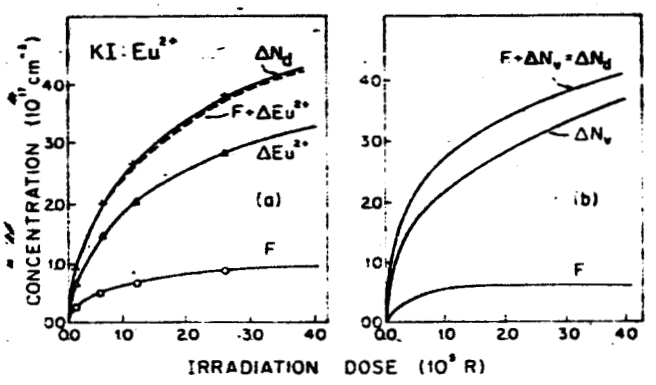


Fig. 2.32 (a) Evolución de los centros F experimental, número de iones de valenci 2 de impureza que han cambiado de valencia por la irradiación (ΔN_v) y destrucción de dipolos ΔN_d experimentales para el sistema KI: Eu^{+2}. para $\Delta\alpha(\phi) = 6.3\times10^{-17}$ cm^{-3} [51]. Evolución por computador para los mismos valores.

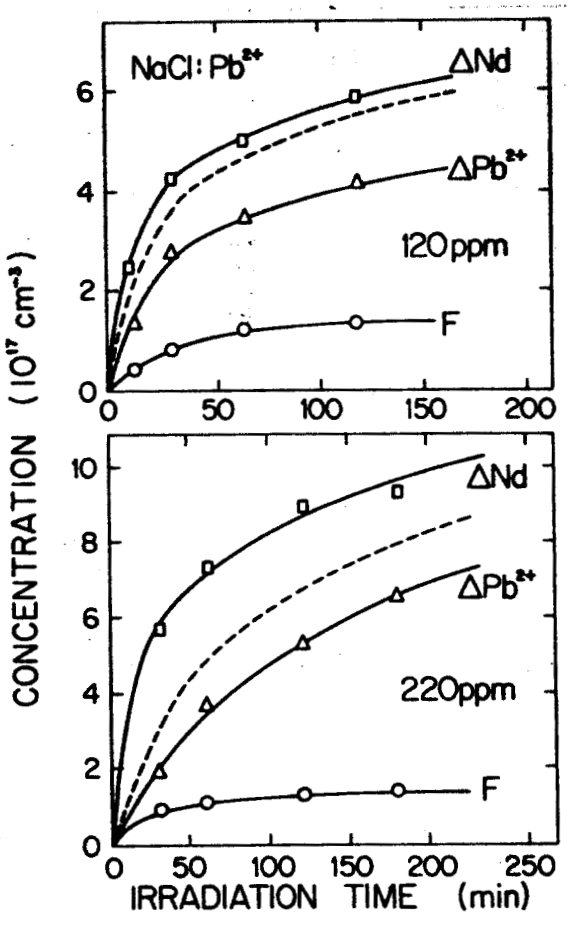


Fig. 2.33 Destrucción de dipolos (ΔN_d), producción de centros F (F) y el número de iones de valencia 2 que han cambiado de estado de valencia por la irradiación; (a) muestra dopada con 120 ppm; (b) 220 ppm. En ambos casos la curva punteada representa la suma de F y ΔPb^{++}. Todos los datos fueron tamados con un tubo de rayos X operado a 30 kv y 20 mA.

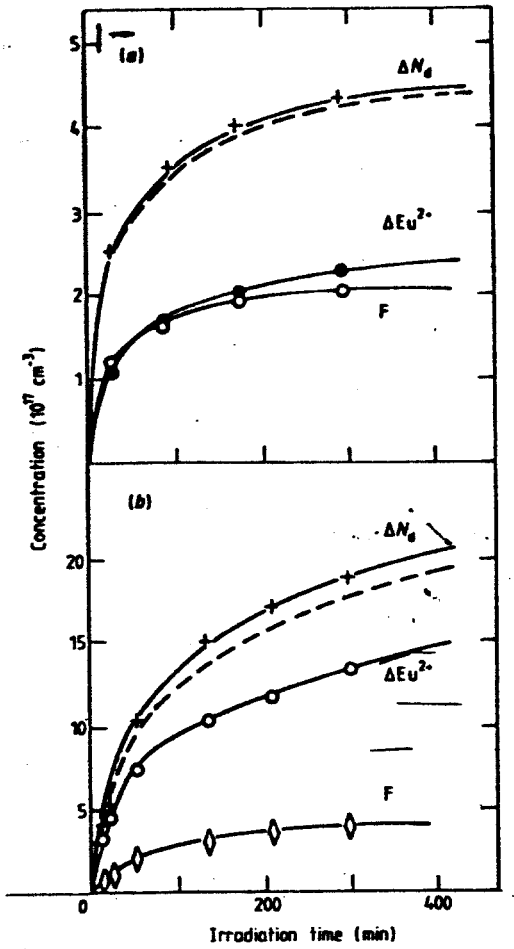


Fig. 2.34 Destrucción de dipolos (ΔN_d), producción de centros F y número de iones de europio de valencia 2 que han cambiado de estado de valencia durante la irradiación (ΔEu^{+2}) (a) muestra dopada con 50 ppm; (b) 270 ppm. En ambos casos, la línea punteada representa la suma de F y ΔEu^{+2}. Para obtener estos datos las muestras fueron irradiadas usando rayos X de una fuente de tungsteno operada a 30 kv y 30 mA, filtrados a través de un filtro de aluminio de 1.5 mm.

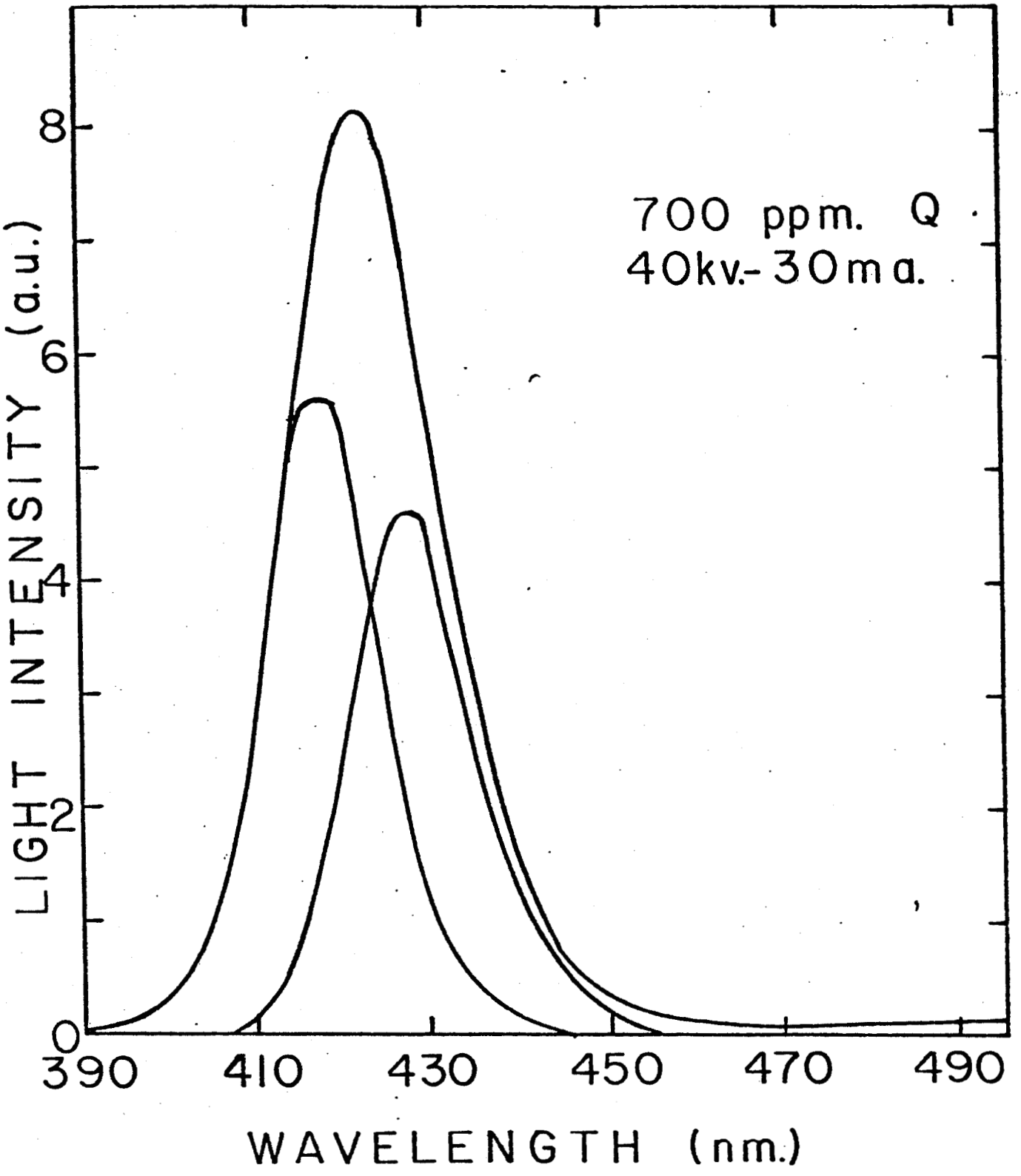
situaciones experimentales vistas en los casos de las muestras de NaCl : Mn+2, KCl :Pb+2, y KCl :Sr+2 en los que la curva de color de muestras -- fuertemente dopadas cruzan a las curvas de muestras poco dopadas, de tal forma que se obtiene mas coloracion en aquellas de poca concentracion de impurezas en la etapa II de la curva F.

Sugieren que si la irradiacion induce la agregacion de impurezas durante la etapa I de la curva de color, este proceso compite con el de la formacion de centros F, por lo que se provoca que al llegar a la etapa II haya menos coloracion o nivel de saturacion entre mas concentra--- cion de impurezas haya, especialmente si los agregados o precipitados -- formados durante la irradiacion son menos eficientes en atrapar inter--- ticiales que los dipolos I-V.

Hay evidencia experimental de que la irradiacion [54] provoca la agragacion mencionada. En las figuras 2.2 a,b,c se obsserva la curva de luminiscencia para el cristal de KBr : Eu++ , tomada para (a) un cristal sin irradiar viendose las bandas de 418 nm y 428 nm correspondientes [55] a la emision de dipolos y de $EuBr_2$. y (b) tomada para el mismo cristal al irradiarse con rayos X a 40 KV y 30 mA donde ademas de las bandas ante--- riores aparece otra en 460 nm correspondiente al precipitado $EuBr_2$. En (c) se tiene el resultado despues de 735 min. de irradiacion a esa potencia.

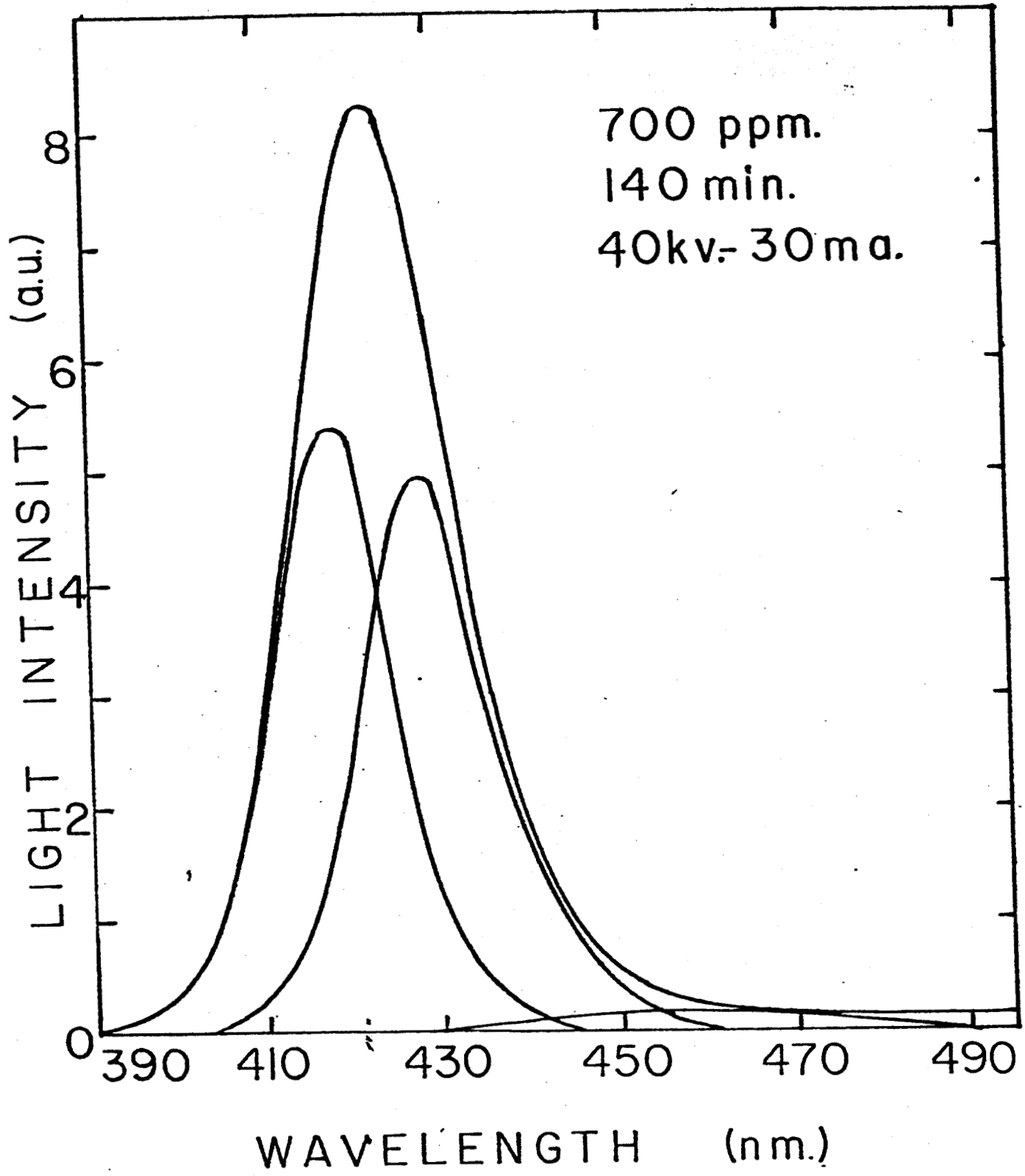
Por lo anterior, los autores del modelo introducen en el la existencia de centros que tomen en cuenta la agregacion de los dipolos: p0 - representa a dos dipolos unidos o dimero, q0 a tres dipolos unidos o trimero; al atrapar un intersticial el dimero se convierte en un complejo - que llaman p1, y al atrapar dos se forma el p2.

Proponen pues el mecanismo determinado por el siguiente sistema - de ecuaciones diferenciales simultaneas, aceptando las ideas fundamenta-- les de los modelos anteriores, sin tomar en cuenta cambios de valencia de


700 ppm. Q
40kv.-30ma.
LIGHT INTENSITY (a.u.)
0
2
4
6
8
390
410
430
450
470
490
WAVELENGTH (nm.)

108

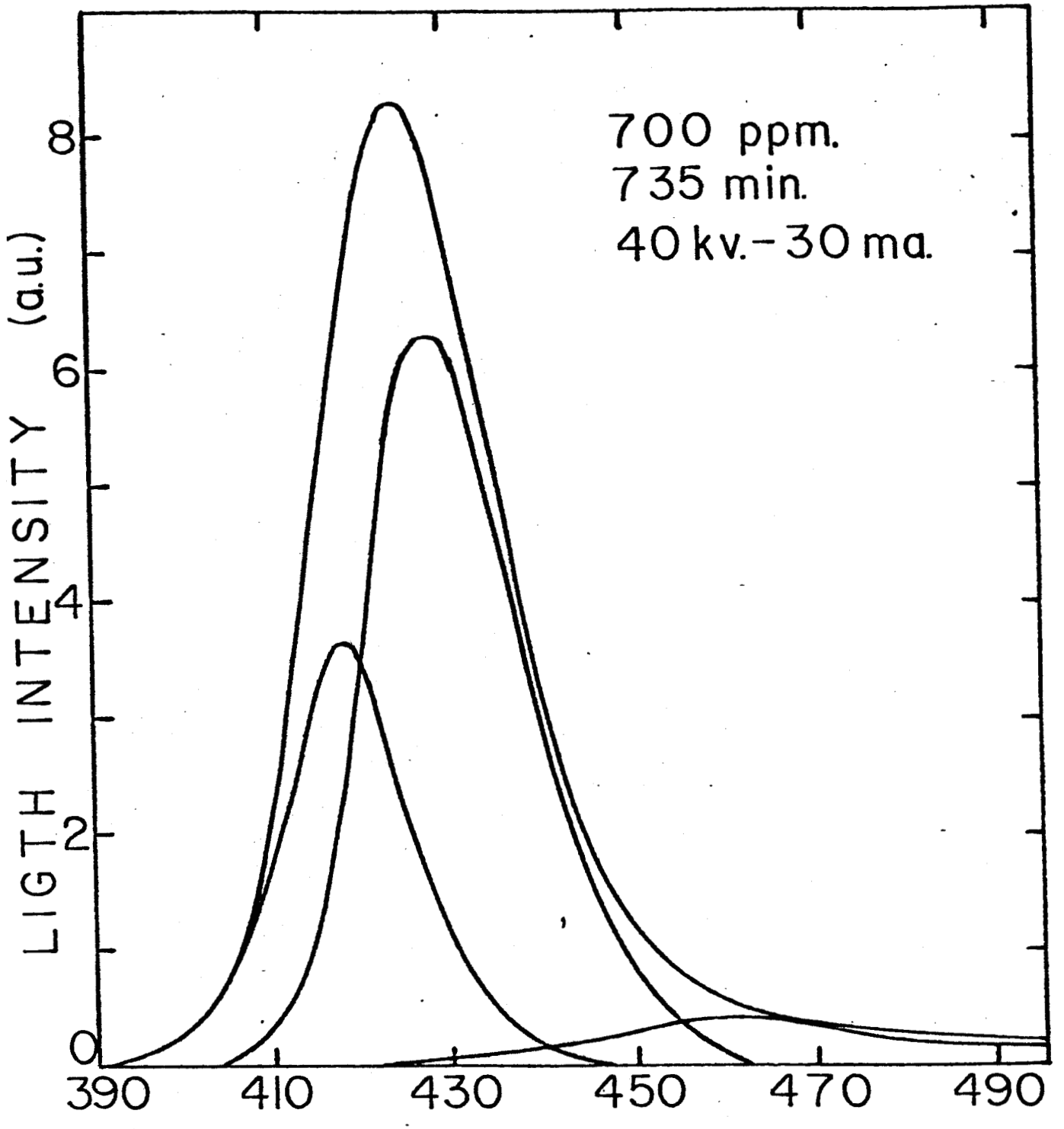
Fig 2.35a



109

103

Fig. 2.356


700 ppm.
735 min.
40 kv.-30 ma.
LIGTH INTENSITY (a.u.)
0
2
4
6
8
390
410
430
450
470
490
WAVELENGTH (nm.)

110

Fig. 2.35c

los iones de las impurezas involucradas:

$$(1)\quad df/dt = g - \sigma i f$$

$$(2)\quad di/dt = g - \sigma i(f + s0 + s1 + s2 + \eta^{4/3} a) + \beta s1 + \alpha s2$$

$$- \sigma i(p0 + p1 + p2) + \gamma p1 + \eta p2$$

$$(3)\quad ds0/dt = - \sigma i s0 + \beta s1 - c1 (s0 x s0 + s0 p0)$$

$$(4)\quad ds1/dt = - \sigma i s1 + \sigma i s0 - \beta s1 + \alpha s2$$

$$(5)\quad ds2/dt = \sigma i s1 - \sigma i s2 - \alpha s2$$

$$(6)\quad da/dt = \sigma i s2$$

$$(7)\quad dp0/dt = - \sigma i p0 + \gamma p1 + c1/2 (s0 x s0 - 2 s0 p0)$$

$$(8)\quad dp1/dt = \sigma i p0 - \sigma i p1 - \gamma p1 + \eta p2$$

$$(9)\quad dp2/dt = \sigma i p1 - \eta p2$$

$$(10)\quad dq0/dt = c1 s0 p0$$

Donde en f,i,s0,s1,s2,y a se simbolozan las concentraciones de -- los centros F , intersticiales, dipolos libres, centros s1,s2,a.

En p0,p1,p2,q0 se simbolizan las concentraciones de los dimeros, centros p1,p2 y trimeros.

La ec. (1) es analoga a la del modelo anterior. La (2) tambien, -

agregandole en esta ecuacion la posibilidad de crecimiento de intersti-- ciales por el rompimiento de los centros p1,p2 con razones γ y η que se toman igual a las β y α anteriores. Asi mismo, se acepta ademas el decremento de i al ser atrapados estos centros por los p0,p1, y p2 con razon - σ = 1e-14 ya usada.

A la ec. (3) se le agrega el decrecimiento de s0 debido a su -- junta entre si para formar dimeros y con su junta con dimeros para formar trimeros, siendo esto con razon c1 la cual es un parametro a estudiar.Las ecuaciones (4),(5), y (6) indican algo analogo al modelo anterior.

Las ec. (7) - (10) dan la evolucion de los centros p0,p1,p2 y q0 aceptando su creacion a partir de s0 y de ellos mismos,a si como su desa-

trapamiento. Se supone que los trimeros son estables y que no hay otros - productos mas complejos.

Los valores de las razones p/g son tomados como en el modelo an-- terior, resolviendose las ecuaciones numericamente usando una maquina Vax y un metodo de Runge-Kutta para los siguientes casos:

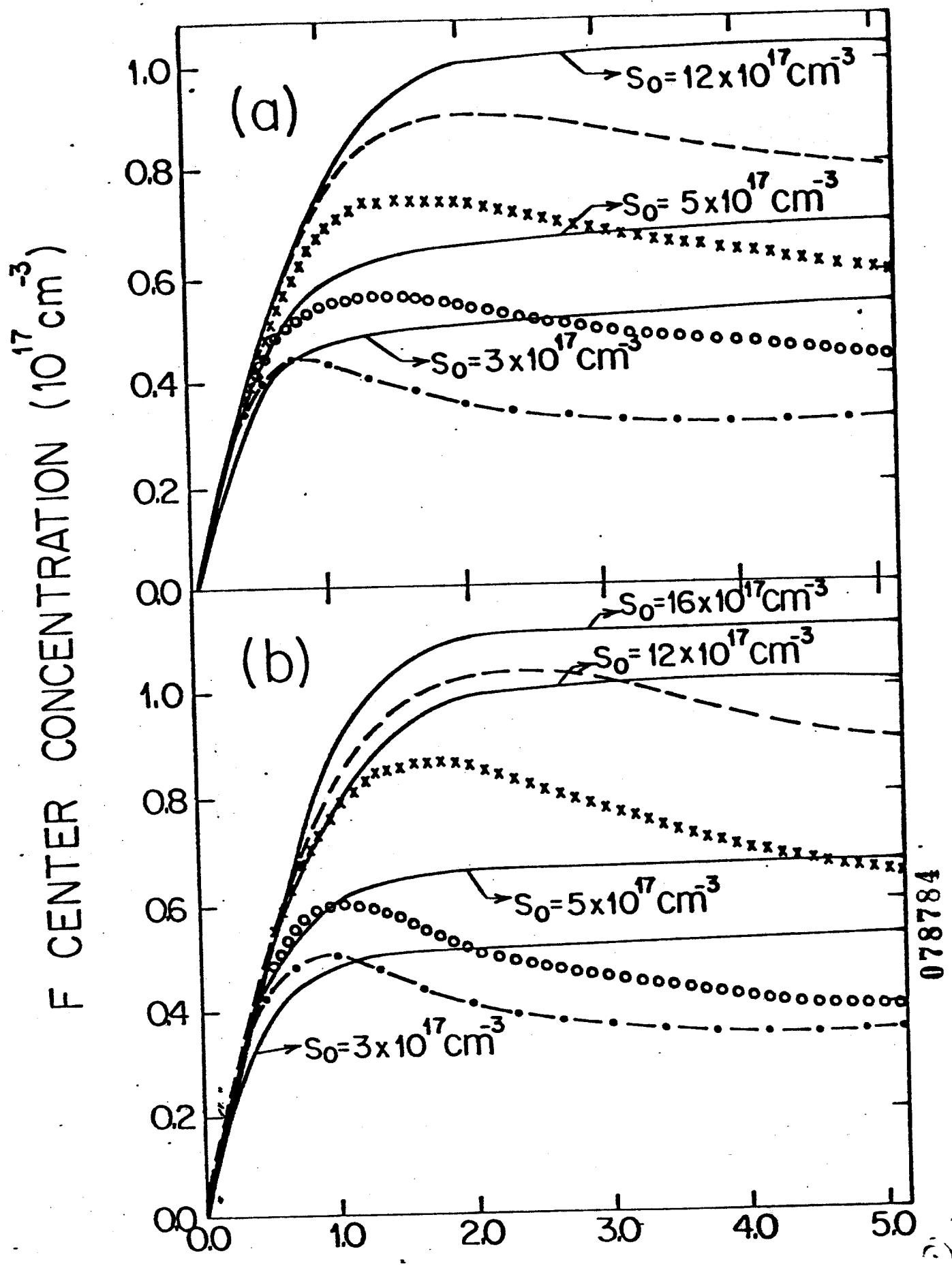
a) Condiciones iniciales p0(0) = 0 y q0(0)=0 variando c1. Las figuras muestran las curvas obtenidas como funcion de la cantidad de impu-- rezas en solucion y de la cantidad de agregados iniciales. Fig.2.36.

Se tomo c1 = 0 (-), 3.5 e -4 /seg. (---), 5e-3 /seg. (o) y 1e-2 /seg. (-.-) , 1e-3 /seg. (x) y s0(0) y p0(0) los que se indican.

b) '' '' p0(0) < > 0 y q0(0)=0 variando c1.

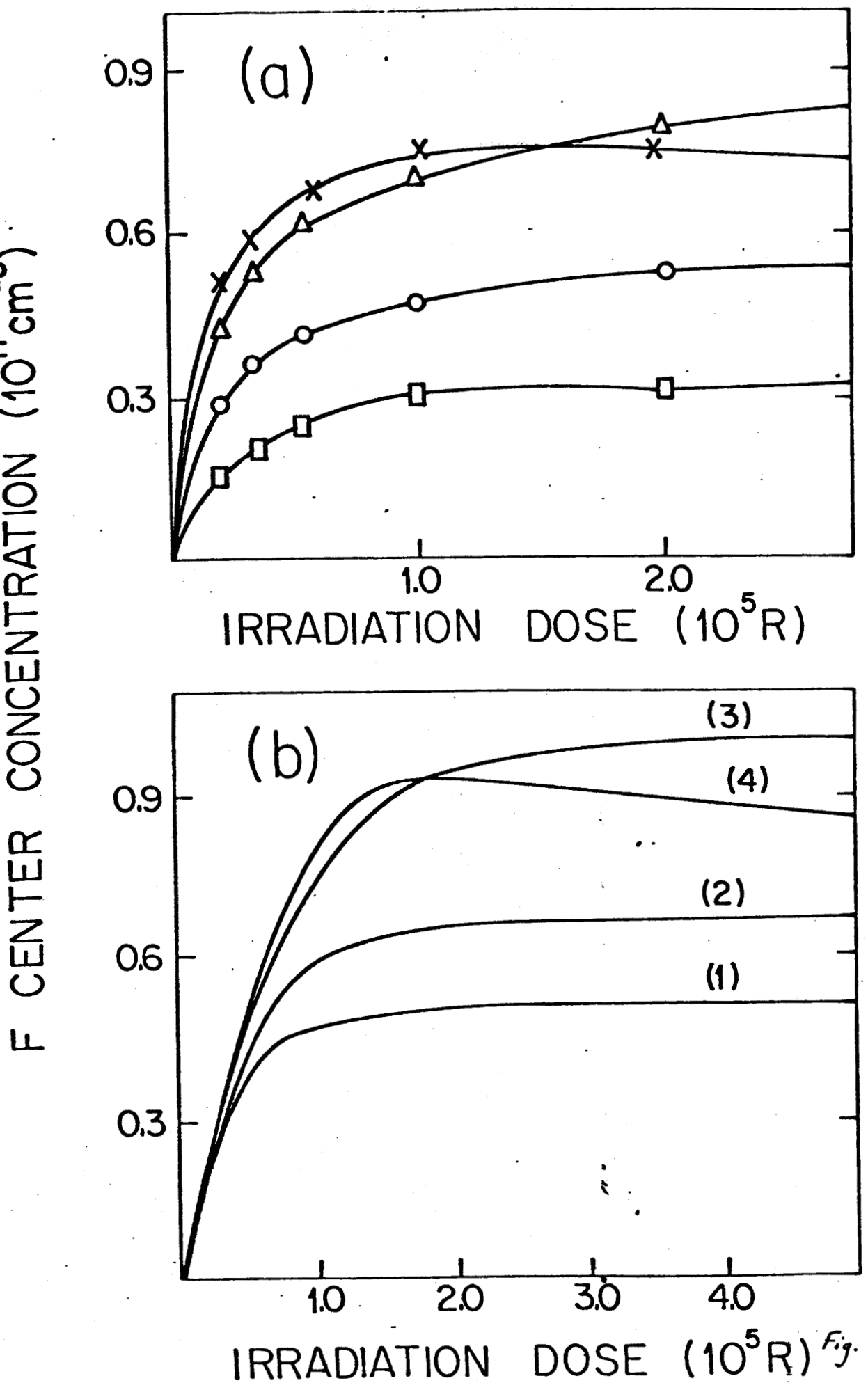
En la fig. 2.37 se observa el cruce mencionado arriba entre las curvas F . La parte a) es experimental para el sistema KCl : Sr++ [56] con (□) para s0(0)=2.7e17 , (o) para 4.8e17 , (△) 9e17, y (x) 24.6e17.

La parte (b) es la simulacion hecha con los valores de las con--- centraciones iniciales identicos a la fig. a), usandose constantes de -- agregacion c1=0 para 1) y 2) , c1= 1e-5 para (3) y c1=3.5e-4/seg para (4).


(a)
$S_0 = 12 \times 10^{17} cm^{-3}$
$S_0 = 5 \times 10^{17} cm^{-3}$
$S_0 = 3 \times 10^{17} cm^{-3}$
(b)
$S_0 = 16 \times 10^{17} cm^{-3}$
$S_0 = 12 \times 10^{17} cm^{-3}$
$S_0 = 5 \times 10^{17} cm^{-3}$
$S_0 = 3 \times 10^{17} cm^{-3}$
F CENTER CONCENTRATION ($10^{17} cm^{-3}$)
IRRADIATION DOSE (10^5R)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
078784

113

Fig. 2.36


(a)
0.9
0.6
0.3
1.0
2.0
IRRADIATION DOSE (10^5R)
(b)
(3)
(4)
(2)
(1)
0.9
0.6
0.3
1.0
2.0
3.0
4.0
IRRADIATION DOSE (10^5R)
F CENTER CONCENTRATION ($10^{17}cm^{-3}$)

114

Fig. 2.37

Observese el cruce entre las curvas (3) y (4) para diferente --- constante, indicando la influencia indicada por los autores de la agregacion, y sobre esta la irradiacion.

CAPITULO TRES

NUEVOS MODELOS PARA LOS PROCESOS SECUNDARIOS DE COLORACION.

Como se ha visto en el capitulo anterior, los modelos descritos explican bastante bien la forma de las curvas de coloracion F - de los haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes, cuando son sometidos a un proceso de irradiacion.

Tanto la estructura en tres etapas de la curva F de la figura 2.24, como el hecho de que las curvas F de muestras con diferente dopado se crucen durante la irradiacion como indica la fig. 2.37, son - de las caracteristicas mas importantes alli explicadas.

Haciendo un analisis de las hipotesis que los modelos estu--- diados contienen, observamos que el primero y mas sencillo de todos, plantea la existencia del proceso de agregacion de los atomos intersticiales en los centros s1, s2 y a ya descritos en el mismo, no in--- troduciendo mas procesos adicionales. El segundo, mas completo que el anterior, introduce ademas de la agregacion referida, el proceso de cambio de valencia de las impurezas an˜adidas al cristal de haluro -- alcalino irradiado. El tercer modelo, acepta la agregacion del modelo inicial, pero lo complementa al suponer ademas la influencia de la i- rradiacion en la agregacion de las impurezas, al plantear la existencia de los centros p0,p1,p2 y q0 descritos en ese modelo; no obstan-- te no hace referencia al cambio de valencia del segundo modelo.

En este trabajo se propone un nuevo modelo mas general, in-- troduciendo la hipotesis de agregacion de los atomos intersticiales en los centros s1, s2 y a como en el primer modelo, la hipotesis de la influencia de la irradiacion en la agregacion planteando la existencia de los centros p0,p1,p2 y q0 como en el tercer modelo, y ademas la hipotesis del cambio de valencia que pueden sufrir las impu--

rezas introducidas al cristal, del segundo modelo. Asi, nuestro mo-- delo considera todos los procesos importantes implicados en la colo- racion por irradiacion.

Ademas, al resolver nuestro modelo tomando condiciones ini--- ciales tales que al principio de la irradiacion las impurezas estan - en el cristal en forma de trimeros (centros q0) se abarcan de manera representativa y por primera vez en la literatura, los casos fisicos en que los cristales contienen sus impurezas en forma de agregados y/o precipitados al inicio de la irradiacion.

De manera complementaria, se analizan las soluciones de -- nuestros modelos al variar los parametros introducidos en las ecua-- ciones que los conforman, con el fin de hallar una explicacion para algunas caracteristicas experimentales encontradas.

4.2 Modelo Cinetico 1.

En este modelo proponemos las ecuaciones cineticas del proceso, suponiendo que la agregacion es importante en la coloracion, aceptando las ecuaciones del modelo de J.Rubio, e introducimos la suposicion adi-- cional de que puede haber cambio de valencia en los iones de la impureza introducida en el cristal, siguiendo las reacciones (3.3).

En otras palabras, el modelo consta de las siguientes ecuaciones

$$(1)\quad df/dt = g - \sigma i f$$

$$(2)\quad di/dt = g - \sigma i (f + s0 + s1 + s2 + \bar{\eta}_a^{2/3} a) + \beta s1 + \alpha s2 - \sigma i (p0 + p1 + p2) + \gamma p1 + \eta p2$$

$$(3)\quad ds0/dt = - \sigma i s0 + \beta s1 - c1 (s0 x s0 + s0\, p0) - b_{2+} s0\, e + b\, h\, m^{+}$$

$$(4)\quad ds1/dt = -\sigma i\ s1 + \sigma i\ s0 - \beta s1 + \alpha s2$$

$$(5)\quad ds2/dt = \sigma i\ s1 - \sigma i\ s2 - \alpha s2$$

$$(6)\quad da/dt = \sigma i\ s2$$

$$(7)\quad dm^{+}/dt = e\ (b_{2+}\ s0 - b_{+}\ m^{+}) + b\ h\ (m^{\circ} - m^{+})$$

$$(8)\quad dm^{\circ}/dt = b_{+}\ e\ m^{+} - b\ h\ m^{\circ}$$

$$(9)\quad de/dt = p - e\ (b_{2+} s0 + b_{+} m^{+} + \sigma h)$$

$$(10)\quad dh/dt = p - h\ [\ b\ (m^{+} + m^{\circ}) + \sigma e\ ]$$

$$(11)\quad dp0/dt = -\sigma ip0 - \gamma ip1 + c1/2(so x s0 - 2\ s0\ p0)$$

$$(12)\quad dp1/dt = \sigma ip0 - \sigma ip1 - \gamma p1 + \eta p2$$

$$(13)\quad dp2/dt = \sigma ip1 - \eta p2$$

$$(14)\quad dq0/dt = c1\ s0\ p0.$$

Los simbolos f, i, s0, s1, s2, p0, p1, p2 y q0 indican las concentraciones de los centros del mismo nombre: f para los centros F, i para los atomos intersticiales, s0 para los dipolos I-V, s1 para los dipolos que han atrapado un intersticial, s2 para los dipolos que han atrapado dos intersticiales, p0 para los dimeros, p1 y p2 para los dimeros que han capturado uno y dos intersticiales respectivamente, y q0 para los trimeros, asi como los simbolos m^{+}, m°, e y h indican las concentraciones de los elementos que intervienen en las reacciones de cambio de valencia, es decir, m para los atomos de impureza con estados de valencia +1, m para los atomos de impureza con estados de valencia 0, e para los electrones y h para los hoyos . Todas las constantes de atrapamiento y desatrapamiento se toman iguales a las de los modelos anteriores pues el proceso de agregacion de las impurezas se supone que no afecta en este sentido al de su cambio de valencia, y viceversa.

4.1 LOS METODOS NUMERICOS APLICADOS

En varios textos de analisis numerico, como el de C. Vargas [57] o el de Henrici [58] y D. Conte [59], se menciona que los metodos numericos de Runge-Kutta para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales simultaneas, estan clasificados entre los llamados metodos explicitos, y que estos ultimos en general, al usarse en sistemas cuyos coeficientes son de rango muy dispar, tienen la severa restriccion de usar un paso de iteracion de la variable independiente muy pequeno para asi cumplir las condiciones de estabilidad.

Esta restriccion imponia en los modelos anteriores, un paso tan pequeno, debido a los coeficientes de sus ecuaciones, que el tiempo de maquina necesario para cada corrida del programa era de alrededor de 20 horas CPU para la Vax por ejemplo.

En los mismos textos, se describen los metodos llamados implicitos, los cuales aseguran matematicamente su estabilidad para casi cualquier tamano del paso a usar.

Por lo anterior, se decidio a probar con uno de estos metodos, escogiendo el llamado de Euler implicito, que tiene la forma:

$$y_{i+1} = y_i + f(t_{i+1}, y_{i+1}) \quad , \quad i = 0, 1, 2, \ldots \qquad (4.1)$$

en el cual la variable i es un subindice que indica el numero de la iteracion, y_i es el conjunto de variables dependientes en el paso i, y f es la funcion de la ecuacion diferencial $y' = f(y,t)$.

El metodo entra en esa clasificacion debido a que en cada paso, hay que resolver una ecuacion algebraica para la variable y_{i+1} . Para nuestros casos, usamos un metodo iterativo standard como el que describe Demidovich [60] para resolver estas ecuaciones.

Los programas fueron escritos en FORTRAN 77 y corridos en un equipo Vax 11/730 [1] . Ver apendice A.

Antes que nada, los metodos numericos fueron probados, repitiendo las soluciones de los modelos anteriores, obteniendose las mismas - curvas solucion de sus ecuaciones, con la gran ventaja de que el tiempo de corrida fue disminuido a ~ 10 min. Esto nos permitio pensar en una - gran variedad de problemas diferentes a resolver.

Tomando como base los valores de la constante de agregacion c1 del modelo de J.Rubio et.al., se resolvieron las 14 ecuaciones simultaneamente usando el metodo descrito antes, para los siguientes valores - y condiciones:

a) p0(0)=0, q0(0)=0, s0(0)= 3,5,10,25 e17 , i.e. solo existen - inicialmente dipolos en las muestras, variando c1 entre los valores 5e-22,1e-20 y 1e-18. Algunos resultados para las curvas F y demas se muestran en las fig. 4.1

b) p0(0) diferente de 0, q0(0)=0 , mismos valores de C1 con parejas de condiciones iniciales de p0 y s0 (en unidades de 1e17):

(8,1) , (6,2) , (2,4) , (19,3), (13,6), (9,8), (5,10), (3,11), y (1,12). Los resultados se muestran en las fig. 4.2

Discusion.

Para el caso de las condiciones iniciales con p0i=0,se observa que el nivel de saturacion de las curvas F es aproximadamente el mismo que aquellos obtenidos para las curvas del centro F de acuerdo - con el modelo de S. Ramos et al, para una pequena constante de agregacion o c1= 5 e -22. Al aumentar esta o hacer c1= 1e-20, los niveles de saturacion de todas las curvas son menores, indicando que la accion de la agregacion de las impurezas interviene en la disminucion de --- trampas vacias, concretamente en la generacion de trampas inutiles q0; esto se hace todavia mas patente cuando el valor de la constante de -- agregacion es de 1e-18, para el cual las curvas tienen un nivel de sa-

turacion muy bajo y tienen la apariencia de rectas horizontales.

Al observar las curvas de las demas variables, se nota que las principales caracteristicas de las mismas se mantienen analogas a las del modelo mencionado:

Segun crece C1, la concentracion de los centros s0 decrece -- mas rapido como era de esperarse, al aumentar el proceso de agregacion en dimeros, trimeros,etc. La concentracion de los centros s1,s2 y a --- crece menos a mayor valor de C1.

La concentracion de los centros m+ y h aumenta con la irradiacion en c1=5e-22, pero al aumentar el valor de esta, decrece; sucede - el fenomeno inverso con los centros e y m0 cuyas concentraciones au-- mentan en esa direccion.

En cuanto al agregado q0 se ve que su concentracion crece al hacerlo el valor de c1. La concentracion de dimeros p0 crece con la - irradiacion en c1=5e-22, pero con el valor de c1=1e-20 y 1e-18 se observa que crece en un principio para luego bajar y sostenerse al fi-- nal estable, esto ultimo ocurriendo tan rapido en 1e-18 que no se nota en la grafica.

En el caso de condicion inicial p0i < > (diferente de) 0, se compararon las coloraciones con las correspondientes para p0i=0 entendiendo como curvas correspondientes aquellas en las que las muestras poseen el mismo numero total de dipolos impureza-vacancia, ya -- sea libres o agregados. Es decir, al caso con condiciones iniciales -- (10,0) le corresponden los casos (8,1), (6,2) , etc. pues a un dimero le equivalen dos dipolos.

Asi pues, la curva del caso (8,1) alcanza un maximo menor que la del caso (10,0), para los valores de la constante de agregacion C1 de 5e-22 y 1e-20. Sin embargo, para c1=1e-18 sucede lo inverso. Para el caso (6,2), el maximo de la curva F es menor que el maximo de la - misma curva para el caso (8,1) con constante de agregacion c1 de

5e-22, mientras que en los valores de c1 de 1e-20 y 1e-18, sucede a - la inversa.

En las condiciones (2,4) y con c1=5e-22, el maximo de la curva es menor que el correspondiente para el caso (6,2), aunque en el - primero la curva tiene un aspecto mas estable. Para los otros valores usados de c1 sucede lo contrario.

Sucede que en el orden (8,1), (6,2) y (2,4), las curvas F para los diferentes valores de la constante de agregacion c1 se aproximan - entre si al final de la irradiacion. Este efecto puede ser causado por la presencia de los dimeros iniciales que permite la generacion de -- trampas p1 y p2 que estabilizan la etapa II y que, absorbiendo a razon , permiten que el proceso sea casi independiente de la agregacion de los dipolos en p0 y de alli de la constante c1, es decir, entre -- mas dimeros iniciales el proceso depende en mayor grado de ellos, y no de los p0 que se generan posteriormente, siendo entonces los principales centros de nucleacion para el proceso de agregacion.

En el analisis de los casos equivalentes a (25,0), lo dicho anteriormente sigue siendo valido, reforzando las ideas dichas atras.

Se puede indicar que la tendencia de los maximos de las curvas a comportarse como se menciono, en general cumple la regla que a menor producto s0(0)x p0(0), mayor maximo. Esto se deberia a que tal producto aparece en la ecuacion 14 del modelo la cual dicta el crecimiento de - los centros q0 que son los ineficientes para la coloracion.

Las curvas para las concentraciones de los centros s0,s1 s2 y a se comportan de la misma forma que las del caso p0i=0, la de s0 disminuyendo rapido segun crece c1, y aumentando muy poco las de los restantes.

Los centros e,m0,m+ y h evolucionan analogamente tambien a los del caso indicado.

La concentracion de dimeros p0 crece desde su valor inicial

para luego disminuir, permitiendo el aumento de la de los p1,p2 y q0.

4.3 Modelo cinetico 2.

Para brindar la posibilidad de que el dimero p0 intervenga mas - fuertemete en el proceso de coloracion, y asi vincular los efectos de agregacion con los de cambio de valencia, se le adiciona al modelo anterior la hipotesis de que el dimero puede atrapar a un electron libre con razon c2 dada, y luego se rompe en un ion M+ y un dipolo:

$$p0 + e \text{ -----} > m^{+} + s0 \qquad (4.2)$$

De esta forma, estamos incluyendo un proceso que puede antagonizar con - la simple agregacion y desatrapamiento de los intersticiales. Esta hipotesis es una generalizacion del hecho experimental de que los centros p0 son tan buenas trampas para atrapar intersticiales como los dipolos, por lo que es de esperar que tambien capturen electrones al igual que los -- dipolos o quiza hasta mas por su doble carga positiva y tamano. En este modelo se aceptan tambien la existencia de los procesos de cambio de -- valencia de lso dipolos libres y la agregacion de los mismos en dimeros y trimeros.

Las ecuaciones del sistema del modelo quedan como sigue:

(1) $df/ft = g - \sigma i f$

(2) $di/dt = g - \sigma i (f + s0 + s1 + s2 + \eta_a^{-2/3} a) + \beta s1 + \alpha s2$
$- \sigma i (p0 + p1 + p2) + \gamma p1 + \eta p2$

(3) $ds0/dt = - \sigma i s0 + \beta s1 - c1(s0 x so + s0\ p0) - \frac{b}{2+} es0 + b\ h\ m^{+}$
$+ c2\ p0\ e$

(4) $ds1/dt = - \sigma i s1 + \sigma i\ s0 - \beta s1 + \alpha s2$

(5) $ds2/dt = \sigma i s1 - \sigma i s2 - \alpha s2$

(6) $da/dt = \sigma i \; s2$

(7) $dm^+/dt = e(b_{e+} s0 - b_+ m^+) + bh \; (m^\circ - m^+) + c2 \; p0 \; e$

(8) $dm^\circ/dt = b_+ e m^+ - b \; h \; m^\circ$

(9) $de/dt = p - e \; (b_{e+} s0 + b_+ m^+ + \sigma h \; + c2 \; p0)$

(10) $dh/dt = p - h \; [\; b \; (\; m^+ + m^\circ \;) + \sigma e \;]$

(11) $dp0/dt = - \sigma_i p0 + \gamma \, p1 \; + c1/2(s0 x s0 - 2 s0 p0) - c2 \; p0 \; e$

(12) $dp1/dt = \sigma_i \; p0 - \sigma_i p1 - \gamma p1 + \eta p2$

(13) $dp2/dt = \sigma_i p1 - \eta \, p2$

(14) $dq0/dt = c1 \; s0 \; p0$

Los simbolos indican lo mismo que antes, apareciendo esta vez la constante de atrapamiento del electron por los dimeros c2. Por razones obvias, se supuso como primera aproximacion que deberia de ser proporcional a la seccion de captura del electron por los dipolos b_{2+}.

Se resolvieron las ecuaciones, en los siguientes casos:

a) Para los mismos valores que el experimento 1, tomando al factor de proporcionalidad entre $\sigma_{d\,Dim}$ *y* $\sigma_{e\,DIP}$ *como fac= 1 .*

Algunas de las graficas reultantes se ven en las fig. 4.3 y 4.4

b) Para los mismos casos que el experimento 1 , con el factor mencionado fac=10, es decir, considerando a la captura de los electrones por los dimeros de diez veces mayor que la captura por los dipolos. Las soluciones de algunos casos se ven en las fig. 4.5 y 4.6

c) Se calcularon las soluciones para la pareja inicial de (10,0) variando el factor mencionado en 10,100,1000 para comparar. Los resultados se ven en la fig. 4.7

Discusion.

En caso de p0i=0 se nota lo siguiente:

Para el valor de c1=5e-22 o baja agregacion, la situacion es muy parecida a la del experimento 1.

Para el valor de c1=1e-20, los maximos de las curvas son de nuevo analogas a los del experimento 1, aunque ahora las curvas disminuyen mas rapido juntandose al final.

Para un importante proceso de agregacion, la altura maxima es disminuida notablemente apareciendo al final una leve tendencia a pasar a etapa III .

Estas caraceristicas nos dicen que aunque aqui se supone el rompimiento de los dimeros para formar trampas que harian mas alta la etapa II, el proceso es poco efectivo; la caida de la curva indica que las trampas disminuyen debido al aumento de los centros ineficientes q0 provocado por la presencia constante de centros s0. El paso a etapa III sucede por el crecimiento de centros eficientes a.

Las trampas s0, s1 s2 y a evolucionan analogamente a las del caso del experimento 1. Asimismo lo hacen los centros m+,h , e y m0 aunque los dos primeros notan en su concentracion un incremento mayor debido a la hipotesis adicional de este modelo. Los centros p0,p1,p2 y q0 tambien se desarrollan parecidamente al caso del experimento 1, aunque aqui las concentraciones de p0 y p1 no alcanzan un nivel de saturacion tan alto que en aquel.

Al repetir estos experimentos ahora considerando que la captura de los electrones por los dimeros es de diez veces mas importante que su captura por los dipolos, el proceso de rompimiento de los dimeros y el subsecuente aumento de dipolos y centros M+ se hace patente al crecer la coloracion de las curvas F para c1=5e-22, siendo mas alto su nivel de saturacion aqui que en todos los casos anteriores. Esto se corrobora al

ver la curva de M+ mas alta tambien que sus analogas en los otros casos. Asimismo, el efecto induce el menor crecimiento esperado en la concen-- tracion de los p0, permitiendo el cruce de la curva que la representa -- con la de los q0.

A mayor agregacion ya no se ve el aumento mencionado, manteniendose las curvas parecidas al experimento 1, aunque se nota mas fuerte aqui la tendencia final a pasar a etapa III. Esto es debido claramente a que al haber centros s0 constantemente, se generan mas facilmente los agregados.

Al hacer los calculos variando el factor entre las razones de -- captura electronica de los dimeros respecto a la de los dipolos en 10, 100 y 1000, el ascenso de las curvas F continua apareciendo, aunque muy debilmente, significandose tambien la poca generacion de los p0 y q0. Sin embargo, para factores menores que 1, como 0.1 y 0.001 no hay cam-- bio apreciable en las curvas.

Para los casos de p0i < > 0: (diferente de cero)

Con el valor de cl alto y la captura de electrones por dimeros y dipolos iguales, el patron de los maximos de las curvas F es casi igual que en el caso del experimento 1, es decir, los casos para p0(0) grande son los mas altos. Esto mismo sucede si aumentamos el factor - de atrapamiento mencionado.

En el caso de baja constante de agregacion para el factor de atrapamiento igual a 1, se nota en general el cumplimiento de la re-- gla del producto s0(0)xp0(0) indicada en el experimento 1. Para el -- caso del factor atrapamiento igual a 10, el patron general que se no- ta es inverso al dicho al principio de este apartado: A mayor numero de dimeros iniciales, menor eficiencia de coloracion. El efecto se -- debe que como este experimento supone un alto rompimiento del dimero en dipolos, en las condiciones dadas se provoca la existencia de di-- polos s0 libres que junto a los dimeros provocan la generacion de --

trampas ineficientes q0, i.e. disminuyendo las trampas efectivas.

4.4 Modelos cineticos 1' y 2'.

Con la finalidad de estudiar el efecto de la irradiacion sobre la captura de los iones intersticiales por los complejos p (p0,p1,p2) - comparandola con la captura de los mismos por los centros s (s1,s2) , se realizo la simulacion de los experimentos 1 y 2 pero ahora agregando a - la seccion de captura σ que aparece en los terminos p0,p1 y p2 un factor que pudiera variarse al antojo.

De tal forma que las 14 ecuaciones quedan identicas salvo el mencionado σ_i que apareceria como $\sigma_{ip} = \sigma_{is} \times ft$. Para el caso del experimento 2, se supuso $\sigma_{e\,DIM} = \sigma_{e\,DIP}$. Ver el apendice A.

Las soluciones se encontraron para los casos de los experimentos 1 y 2 para p0(0)=0 , variando el factor ft en la forma:

a) ft= 1e-2 b) 1e-4

c) 1e2 d) 1e4.

En las fig. 4.8 ,4.9,4.10y 4.11 se muestran algunos de los resultados - obtenidos.

De la misma forma, se solucionaron las ecuaciones para el caso - p0(0) < > 0 de los experimentos 1 y 2 para las parejas ilustrativas (8,1), (6,2), (2,4), (19,3), (13,6), (5,10) y (1,12), variando el factor en a) 1e-2 y b) 1e2 .

Las figuras 4.12 y 4.13 dan cuenta de los resultados.

De la misma forma y para analizar la posibilidad de que varie -- tanto σ_i como la σ_e , se solucionaron las ecuaciones del modelo 2' tomando como base las igualdades:

$$\sigma_{i\,DIM} = \sigma_{i\,DIP} \times ft$$

$$\sigma_{e\,DIM} = \sigma_{e\,DIP} \times fact \qquad (4.3)$$

para el caso de condiciones iniciales (10,0) variando los factores en -

la forma (fact,ft):

a) (.1,.01),(.1,.0001),(.1,100),(.1,10000)

b) (10,.01),(10,.0001),(10,100),(10,10000)

Veanse las figuras 4.14 y 4.15.

Asimismo, para las condiciones iniciales (8,1),(2,4),(19,3) y (1,12), se variaron los factores en la forma:

a) (.1,.01),(.1,100) y

b) (10,.01), (10,100)

Las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 muestran los resultados que se -- obtuvieron.

Discusion.

En el caso de $f_{act} = 1$, a las curvas F casi no les afecta la diferencia entre el factor de captura de intersticiales entre dimeros y dipolos de 1e-2 y 1e-4, pues las eficiencias de coloracion son casi identicas para todos los valores usados de C1 en ambos modelos 1' y 2'. Solo en el caso de c1 grande se nota un ligero crecimiento del segundo - caso respecto del primero.

Para el experimento 1' y a c1=5e-22, y con esos valores de cap-- tura de intersticiales, se nota un crecimiento en la altura de las curvas segun aumenta el valor de los dipolos iniciales s0(0) en 3,5,10, y 25e17. Sin embargo, para c1=1e-20 esto ya es dificil de notar.

Para esos valores del factor de atrapamiento de intersticiales FAI, la forma de las curvas es es casi la misma, creciendo hasta un -- maximo para luego a decrecer a la mitad de la irradiacion. Para c1=1e-18 se observa una tendencia a entrar en etapa III que llega incluso a ser - mayor en la pareja (3,0) que en la (25,0). Esto se nota tambien en el - experimento 2'.

La forma que adquieren las curvas F para estos valores de FAI - puede explicarse precisamente por la baja razon de atrapamiento de los

intersticiales por los centros p. Por ellos, los centros importantes para la generacion de la coloracion seran los S, permaneciendo igual la -- razon de aumento de los centros ineficientes q0, lo que provoca la bajada de la curva en la etapa II, y la diferenciacion de las curvas para - los diferentes valores de c1; la importancia de los centros S se hace - constar en la tendencia a entrar a etapa III.

Para los casos de FAI de 1e2 y 1e4, se nota en general que las - curvas son casi rectas con una pendiente igual para todos los casos de - s0(0). En FAI=1e2, las curvas para diferente C1 aun se identifican siendo mas altas las de c1 bajas, aunque en algunos casos de s0(0) (10e17) se tiene que las curvas de mayor c1 cruzan a las de menor.

Para FAI=1e4, se tiene el efecto visto de que las curvas casi no se identifican ya, ni en la constante c1 usada ni en el valor inicial de s0(0).

Este efecto es debido a que al ser el factor de atrapamiento de los intersticiales por los centros P muy grande con respecto a la de los centros S, las trampas importantes para la coloracion son los P (en particular los P1 y p2) que al crecer lo suficiente, como se ve en -- las soluciones, induzcan que la misma sea independiente de la constante c1 aun con la presencia de centros q0.

Al comparar la altura de las curvas F para estos experimentos, - resulta ser del mismo orden que la de los experimentos anteriores.

Para los casos de p0(0) diferente de cero empleados, la curva F es analoga a la del caso anterior. Para un pequeno valor de FAI, la --- forma es dictada por los centros S, pero ahora la presencia de p0 ini-- ciales induce la agregacion en centros ineficientes q0 por lo que segun aumenta ese p0(0) disminuyen las alturas de las curvas F; al ser bas--- tante grande ese valor se nota que las curvas para c1 grande se hacen - indistinguibles por la misma razon en el experimento 1, aunque esto no se ve en el experimento 2 debido a que en este el rompimimiento de los

dimeros da mas juego a la agregacion en los centros S aumentando e --- identificando asi las curvas para diferente cl.

Para alto valor de FAI, en el experimento 1' sigue la tendencia de las curvas F a hacerse rectas, haciendose asismismo dificil de identificarlas para diferente valor de Cl segun aumenta el valor inicial de p0(0). Aqui tambien se ven cruces de curvas , por ejemplo en el par (13,6) la curva de cl=1e1-8 cruza a la de cl=1e-20.

Esta tendencia es explicada por el mismo fuerte crecimiento de - las trampas p1 y p2 independientes de Cl que en el caso de p0(0) = 0, -- aunque para el experimento 2' las curvas no se hacen tan rectas ni tan mezcladas que las del experimento 1', pues en el la presencia inicial - de dimeros y su posterior ruptura povoca la generacion de centros q0 lo que depende de cl.

En estos mismos calculos pero suponiendo tambien que el -- factor de la razon de atrapamiento de electrones por dimeros en rela--- cion con su atrapamiento por dipolos o FAE , varia de 0.1 a 10 haciendo lo propio el factor FAI de .01 a 100, se tiene lo siguiente:

Para el caso de la pareja (10,0), se nota que las curvas para - los tres valores de cl son semejantes en los casos de FAI= 1e-2 y FAE= .0.1 y 10, aunque para el caso de FAE=10 se nota que las curvas son un poco mas altas que para el FAE=0.1 . Esto se explica por el hecho de que al ser poca la captura de intersticiales por dimeros, la alternativa importante en la produccion de trampas son los centros S, los cuales se desarrollan mas rapido al romperse mas frecuentemente los centros p0. Este aumento lo demuestran las soluciones de las curvas s1 y s2 en estos casos; la caida de las curvas a la mitad del intervalo de irradiacion se debe a la generacion de trampas q0.

Para el caso de FAI= 1e2 y FAE=0.1 y 10, se nota tambien un crecimiento del numero de centros S mayor que el anterior, aunque todavia -

pequeno; sin embargo, al ser ahora la captura de intersticiales por dimeros mas grande, los centros P son los importantes para la formacion de trampas. Aqui tambien se observa la tendencia de las curvas a convertirse en rectas, por motivo del gran aumento en el numero de los centros p1 y p2 que es idependiente de c1, tendiendo a hacerse las curvas indistinguibles en ese parametro; para mayor FAE, el rompimiento fuerte de los dimeros identifica mas claro a las curvas en C1, al permitir la generacion de trampas inutiles a esa razon.

Para el trabajo realizado con p0(0) diferente de cero, lo mencionado para los valores FAI=1e-2 y FAE=1e-1 y 1e1 es reforzado en las soluciones encontradas aqui. Las curvas F se parecen en forma para el mismo valor de c1, aunque para FAE=1e1 tienen mas alto su nivel de saturacion que para el caso
de FAE=1e-1. Aqui la diferencia es mayor en los casos de p0(0) altas, pues esos valores generan trampas s0 mas inmediatamente que las bajas.

La tendencia observada en FAI=1e2 es la misma que antes, siendo el caso (1,12) representativo, pues alli las curvas son rectas y no se identifican en absoluto por su valor de c1 en el exp. 1', mientras que el rompimiento supuesto en 2' si lo permite, y con mayor razon con FAE alto.

4.5 Modelo cinetico 1'' y 2''.

Puesto que es mas facil esperar fisicamente que la irradiacion que se le introduce al material afecte no tanto a la seccion de captura de los intersticiales como al ritmo de desatrapamiento de los centros que se producen al capturarlos, se construyeron otros modelos al aceptar que las constantes desatrapamiento de los centros s (s1,s2) y p (p1,p2) puedan ser diferentes, para las mismas condiciones de los experimentos 1 y 2 tratados.

Las ecuaciones de este modelo cinetico quedan escritas iguales

que las de los experimentos 1 y 2, solo que ahora se le agrega a los terminos $\beta s1$ y $\alpha s2$ un factor ft1 y a los terminos $\gamma p1$ y $\eta p2$ un factor ft2.

Las soluciones se encontraron para la pareja de condiciones iniciales (10,0) y para la combinacion de factores (ft1,ft2) siguiente:

a) (1,1), (1,1e-1),(1,1e-2),(1,1e-4) y (1,0)

b) (1e-1,1),(1e-2,1),(1e-4,1),(0,1)

c) (1e-1,1e-1),(1e-2,1e-2),(1e-4,1e-4),(0,0)

Las soluciones obtenidas se muestran en las fig. 4.19,4.20 y --- 4.21 .

Discusion.

Al resolver estos casos, en los que se tiende a cero los valores de desatrapamiento de los centros S y P, se encuentra que en todos las posibilidades a), b) y c), las curvas F tienden a rectas como se esperaba. Al analizar las curvas para las concentraciones de los centros S y P, se concluye que la razon de este comprtamiento en todos los casos es el aumento tremendo que tiene lugar en las trampas en uno y otro caso:

Al hacer ft2--> 0 y ft1=1, crecen mucho los centros P, convir--- tiendose estos en las trampas importantes para la coloracion; al hacer por otro lado que ft2=1 y ft1--> 0 , sucede los mismo para las trampas S. Entre ambos procesos era de esperar que el segundo sea mas eficiente que el primero, debido a que de los dos centros estables que se producen por los S y P, es decir, los a y q0, estos ultimos son ineficientes como trampas, mientras que los a si sirven para ese fin.

Un detalle interesante es que al hacer la tendencia ft1-->0 y ft2-->0 ambos, el resultado de las curvas de coloracion es mas parecido al caso de ft1-->0 solo, que al otro, cuya explicacion quiza este rela--- cionada con lo mencionado acerca de los centros a y q0.

El caso fisico real de este modelo seria por ejemplo, cuando la temperatura es baja, donde los centros serian mas estables al recibir

IZTAPALAPA DIVISIÓN CIENCIAS SOCIALES

menos choques por parte de la red, y tener ellos mismos menos energia -- interna. Esto podria explicar los resultados experimentales no publica-- dos aun por J. Rubio y colaboradores, en los que las curvas F obtenidas tienen apariencia de rectas crecientes, siendo independientes de los -- dopados iniciales.

4.6 Modelos con rompimiento de trimeros.

Como citan C. Medrano et al. [61] , en la mayoria de trabajos previos en irradiacion de muestras de haluros alcalinos dopados con im- purezas divalentes, el estado de la impureza no es suficientemente ca-- recterizado y solamente se analiza la influencia de los primeros pro--- ductos de la agregacion. J. Rubio et al. [62] demostro en el KCl : Eu+2 que la eficiencia en la coloracion de las muestras irradiadas po-- dia ser modificiada si se producian precipitados de segunda fase en la red, inclusive la fase Suzuki mostraba una mayor eficiencia en la co-- loracion que los mismos dipolos. C. Medrano investigo la influencia de las fases precipitadas de Pb+2 y Sr+2 en NaCl, demostrando que las fa-- ses metastables precipitadas de esos iones son mas eficientes que las - fases de dihaluro $PbCl_2$ y $SrCl_2$, estando con ello de acuerdo con con - Rubio. Vease la fig. 4.21 bis.

De esta forma, se considera importante el estudio de la cineti- ca del proceso de coloracion estando presentes centros mas complejos -- que los simples dipolos y dimeros. Con la finalidad de dar un primer -- paso en ese sentido, se proponen modelos en que los trimeros intervie-- nen mas directamente en la cinetica del proceso en la forma en que se - indica mas adelante, y se resuelven suponiendo que ellos son las uni-- cas trampas que tenia la muestra antes de la irradiacion para la cap--- tura de los intersticiales, tratando de modelar asi el caso real de un experimento con una muestra envejecida que por ende tiene sus impure--

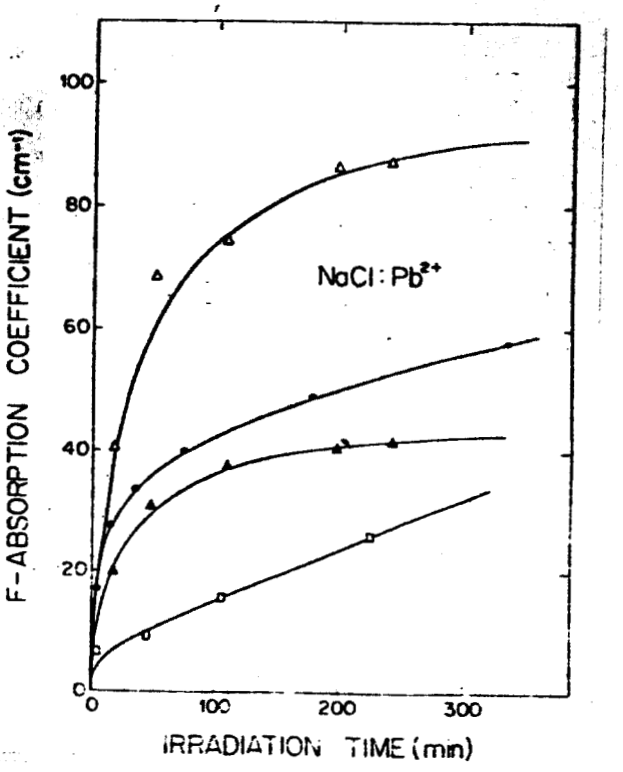


Fig. 4.21 bis. Curvas F a temperatura normal para el NaCl : Pb^{+2} correspondientes a : una muestra templada recientemente (•), una muestra envejecida a 23°C por 200 hrs. (Δ), una muestra envejecida a 300°C por 300 hrs. (▲), y una obtenida para una muestra pura (□).

zas en estado de alta agregacion.

Se supone que el centro q0 o trimero ya no se mantiene como un centro estable como en los modelos anteriores, sino que ahora captura electrones y se rompe finalmente en otros centros; se proponen para ello dos reacciones simples posibles :

Experimiento T1:

trimero + e- -----> M+ + dimero

Experimento T2:

trimero + e- -----> M+ + 2 dipolos.

Al introducir estas reacciones en las ecuaciones cineticas que determinan al proceso, se establece la suposicion de que la seccion de captura del electron por el trimero sea de un factor FAC de la del dipolo:

$$\sigma_e \; trim = \sigma_e \; dip \times FAC$$

y ademas que la constante de agregacion del trimero pueda ser diferente que la del dimero en un factor FT, esto es:

$$\sigma_i \; trim = \sigma_i \; dim \times FT.$$

Con ello, el sistema de ecuaciones simultaneas queda asi:

Experimento T1:

(1) $df/dt = g - \sigma i f$

(2) $di/dt = g - \sigma i(f + s0 + s1 + s2 + \overline{n}_a^{2/3} a) + \beta s1 + \alpha s2$
$- \sigma i(p0 + p1 + p2) + \gamma p1 + \eta p2$

(3) $ds0/dt = - \sigma i s0 + \beta s1 - c1(s0 \times s0 + s0 \; p0) - b_{2+} \; es0 +$
$b \; h \; m^{+} + c2 \; p0 \; e$

(4) $ds1/dt = -\sigma i\ s1 + \sigma i s0 - \beta s1 + \alpha s2$

(5) $ds2/dt = \sigma i s1 - \sigma i\ s2 - \alpha s2$

(6) $da/dt = \sigma i s2$

(7) $dm^+/dt = e\ (\ b_{2+} s0 - b_+ m^+) + b\ h\ (\ m^\circ - m^+) + c2\ p0\ e + c3\ e\ q0$

(8) $dm^\circ/dt = b_+ e\ m^+ - b\ h\ m^\circ$

(9) $de/dt = p - e\ (\ b_{2+} s0 + b_+ m^+ + \sigma h + c2\ p0\ ) - c3\ e\ q0$

(10) $dh/dt = p - h\ [\ b\ (\ m^+ + m^\circ\ ) + \sigma e\ ]$

(11) $dp0/dt = -\sigma i p0 + \int p1 + c1/2\ (\ s0 x s0 - 2 s0 p0) - c2\ p0\ e + c3\ q0\ e$

(12) $dp1/dt = \sigma i\ p0 - \sigma i\ p1 - \int p1 + \eta p2$

(13) $dp2/dt = \sigma i p1 - \eta p2$

(14) $dq0/dt = ct\ s0\ p0 - c3\ q0\ e$

con $c3 = FT x b$ o $FT x c2$ y $ct = FAC x\ c1$.

Experimento T2.

Las mismas ecuaciones, con la (3) con un termino adicional $+2\ c3\ q0\ e$ *y la (11) sin el* $c3\ q0\ e$.

Se resolvieron estos dos modelos usando el mismo metodo numerico que los anteriores, variando los factores FT y FAC entre los valores

ft= 1e-1,1,1e1 y

fac= 1e-1,1 y 1e1, y con condiciones iniciales s0(0)=0, p0(0)=0 y q0(0) = 8.3 e17 .

Los resultados pueden observarse en las figuras 4.22 y 4.23 .

Discusion.

En los casos de ft=1, se observa que las curvas F para los diferentes valores de C1 usada, son mas altas en el modelo T1 que sus correspondientes curvas en el experimento T2, ademas que en T1 las curvas para diferente C1 son mas juntas que en el T2. Ese efecto puede explicarse debido a que, aunque en ambos modelos la concentracion de trimeros decrece con la misma rapidez debido a su rompimiento por electrones, y en ambos el producto de ese rompimiento (los dimeros p0 en T1 y los dimeros s0 en T2) ayuda a su formacion, en T2 esa ayuda es en cada suceso el doble de la de T1. De alli que en T2 los trimeros disminuyen menos rapido que en T1, provocando esto que en T2 los dipolos sobrantes para la formacion posterior de trampas eficientes s1,s2 y a sean menos y por ende esas mismas trampas no se desarrollen tanto como en T1. Esto mismo es observado en las curvas soluciones del modelo.

El efecto de que en T1 las curvas sean menos identificables en el parametro C1 que en T2, se debe a que en el T1 las trampas para la coloracion tipo P son proveidas principalmente por los centros p0, dandose estos independientemente de C1 por el rompimiento de los q0, mientras que las trampas tipo S emergen tanto de un proceso que si depende de C1, (el rompimiento en dos dipolos de p0) , como de otro que no depende de ella (el rompimiento de p0 por un electron). Mientras que en T2 las trampas son proveidas por rompimiento de q0 en dos dipolos, proceso independiente de c1, las del tipo S asimismo se generan con esa independencia, pero las del tipo P si son generadas unicamente por un proceso que depende de C1 (la union de dos dipolos para formar un dimero). De alli que para el experimento T2 las urvas manifiesten mayor dependencia en C1 que las

del T1.

Para los valores de ft=1 y fac=10, comparando con los de ft=1 y fac=1e-1, las curvas son menores en este ultimo caso en los dos modelos, debido al menor rompimiento supuèsto de los centros q0.

Al aumentar el valor de ft a 10, con faç=1 las curvas F para el experimento T1 se mezclan aun mas que en ft=1, aumentando un poco mas las de los valores c1=1e-20 y 1e-18. Puesto que hay mas agregacion en - los trimeros, estos crecen mas pronto, implicando un aumento en las -- trampas P (p1,p2) que se forman con independencia de C1 en el T1, a - diferencia de lo que pasa en el T2.

En el caso de ft=10 y fac=10, las curvas tienden a parecerse -- rectas, debido a la gran cantidad de trampas existentes por el alto rompimiento de los q0 . En el experimento T1 las curvas para mayor c1 se -- hacen mas altas que las de bajo c1 pues eso provoca mayor cantidad de -- trampas p1 y p2 por agregacion de dipolos en dimeros aparte del proceso de rompimiento de q0.

En los casos para ft=1e-1, se observa que las curvas para el experimento T1 son menores que para el experimento 2, debido al hecho de - que a ese valor de Ct (baja agregacion de los trimeros) el termino de - disminucion -c3 q0 e afecta mas a la razon de cambio de los mismos, - provocandose con ellos que el modelo que de mas trampas por ese conducto sea el mas eficiente en la coloracion, siendo el T2 en este caso; esto mismo explica la caida que sufren las curvas al final de la irradia-- cion que es vista en las soluciones.

Por lo visto anteriormente, se concluye que al menos cualitati-- vamente la curva F que proveen los modelos propuestos concuerda con las curvas F experimentales.

FIGURAS 4.1 Soluciones del modelo cinético 1 con condiciones $p0(0) = 0$, $q0(0) = 0$, $s0(0) \neq 0$.

El eje horizontal representa la dosis de irradiación en unidades de 1×10^{6} R .

El eje vertical representa la concentración de los diferentes centros en unidades de $1 \times 10^{17}/cm^{3}$.

FIGURAS:

4.1a Curvas F para $s0(0) = 3, 5, 10$ y 25×10^{17} y cl= 5e-22.

4.1b Curvas F para " " cl=1e-20.

4.1c Curvas F para " " cl=1e-18.

4.1d Curvas s0,s1,s2 y a para $s0(0) = 10 e 17$ y cl=5e-22.

4.1e Curvas m+,m0,e y h " " " cl= "

4.f Curvas p0,p1,p2 y q0 " " " "

4.1g Curvas s0,s1,s2 y a para $s0(0) = 10 e 17$ y cl=1e-20.

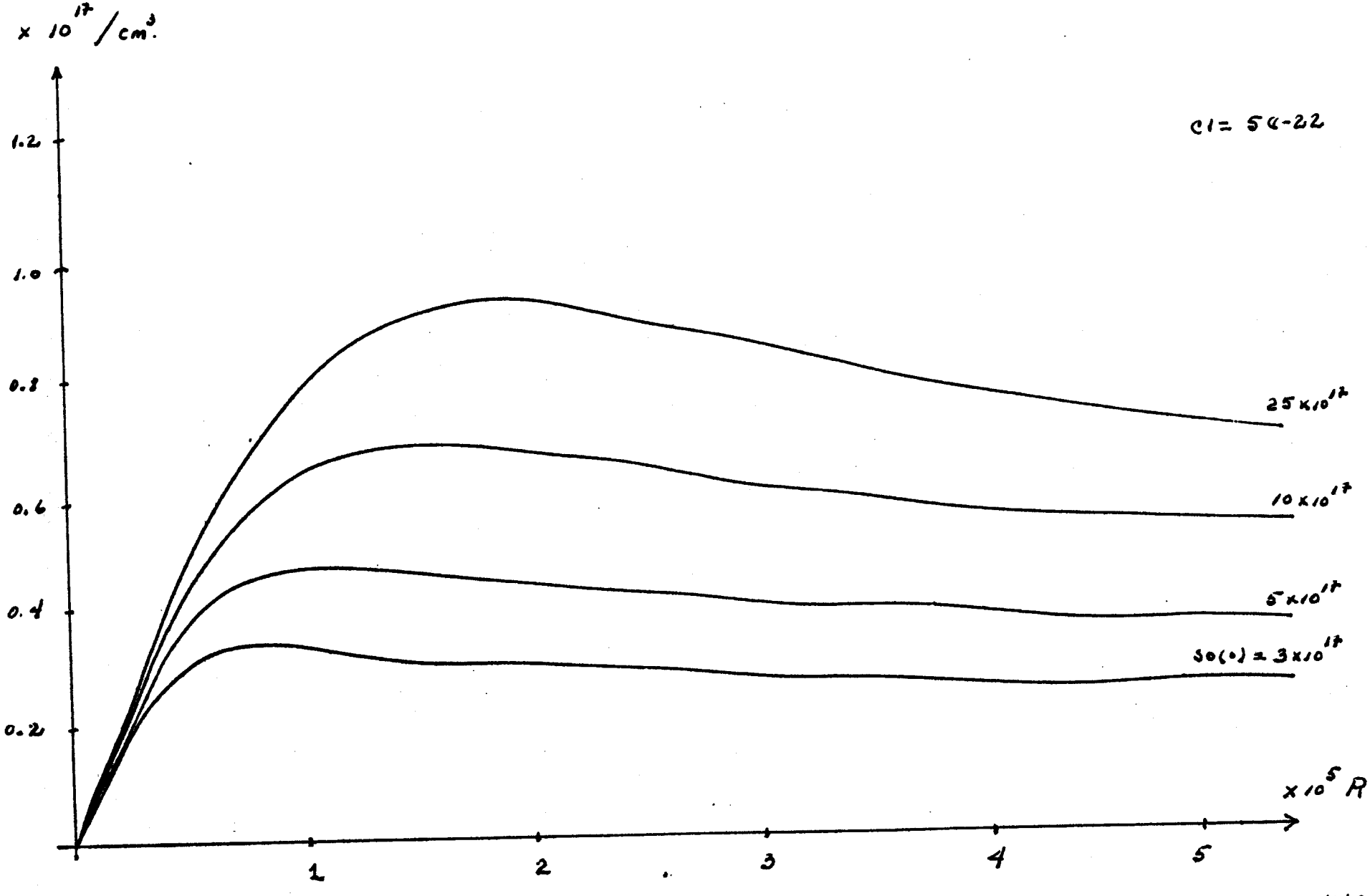
4.1h Curvas m+,m0,e y h para " " "

4.1i Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " "

4.1j Curvas s0,s1,s2 y a para $s0(0) = 10 e 17$ y cl=1e-18.

4.1k Curvas m+,m0,e y h para " " "

4.1l Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " "



C1 = 5C-22

FIG. 4.12

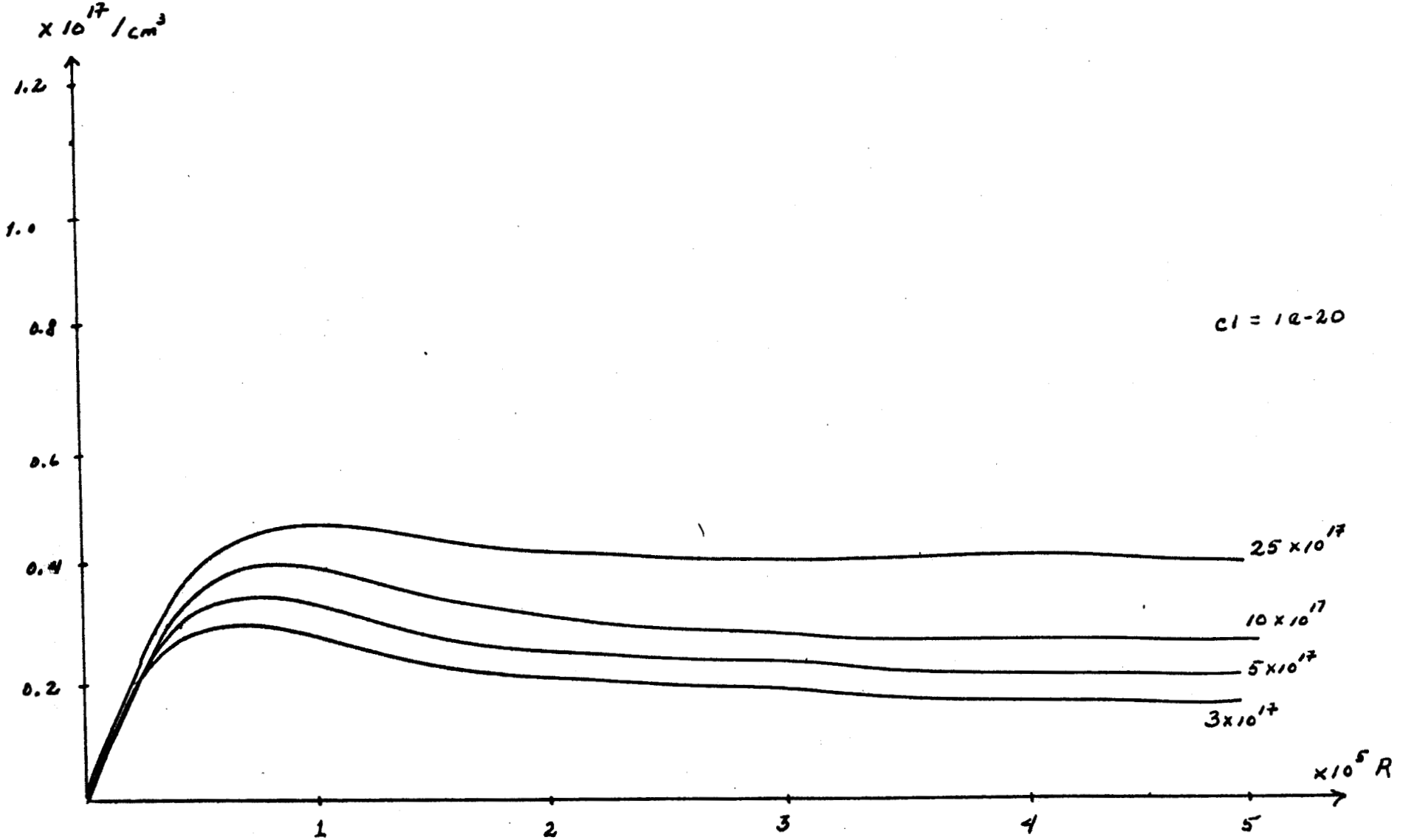

x 10^17 / cm^3
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
c1 = 1e-20
25 x 10^17
10 x 10^17
5 x 10^17
3 x 10^17
x 10^5 R
1
2
3
4
5

FIG. 4.16

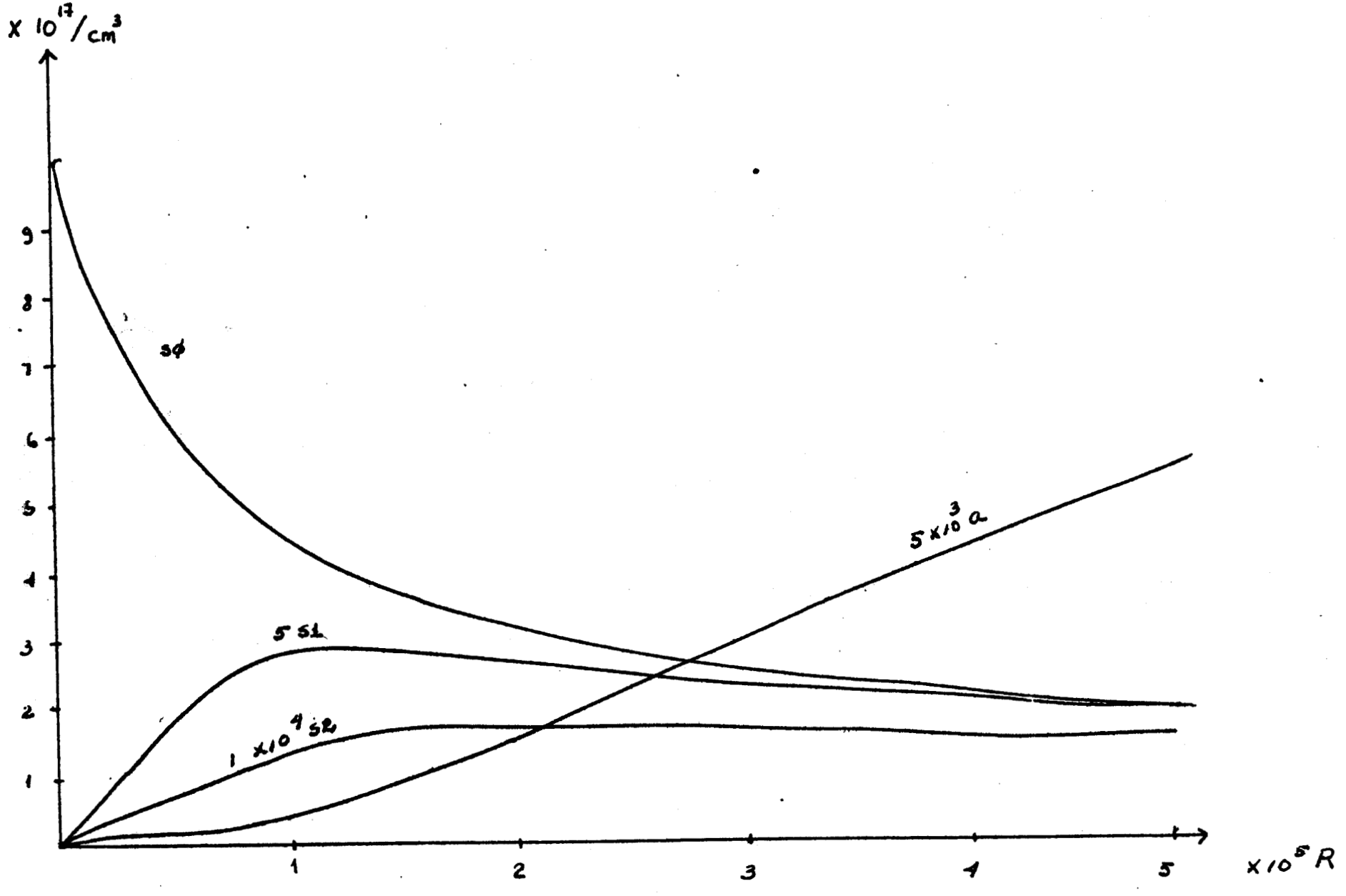


FIG. 4.1 d

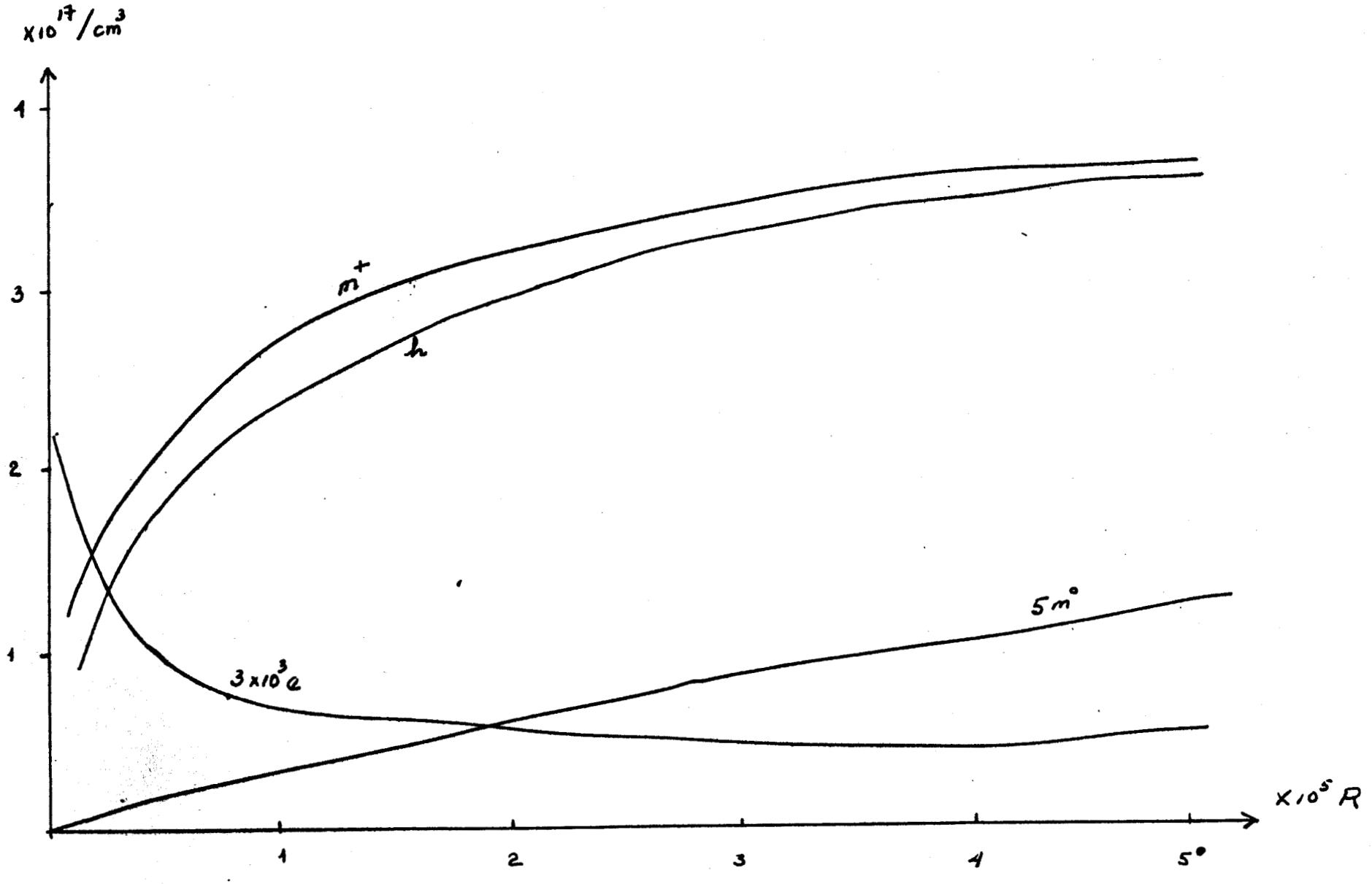


FIG. 4.1 e

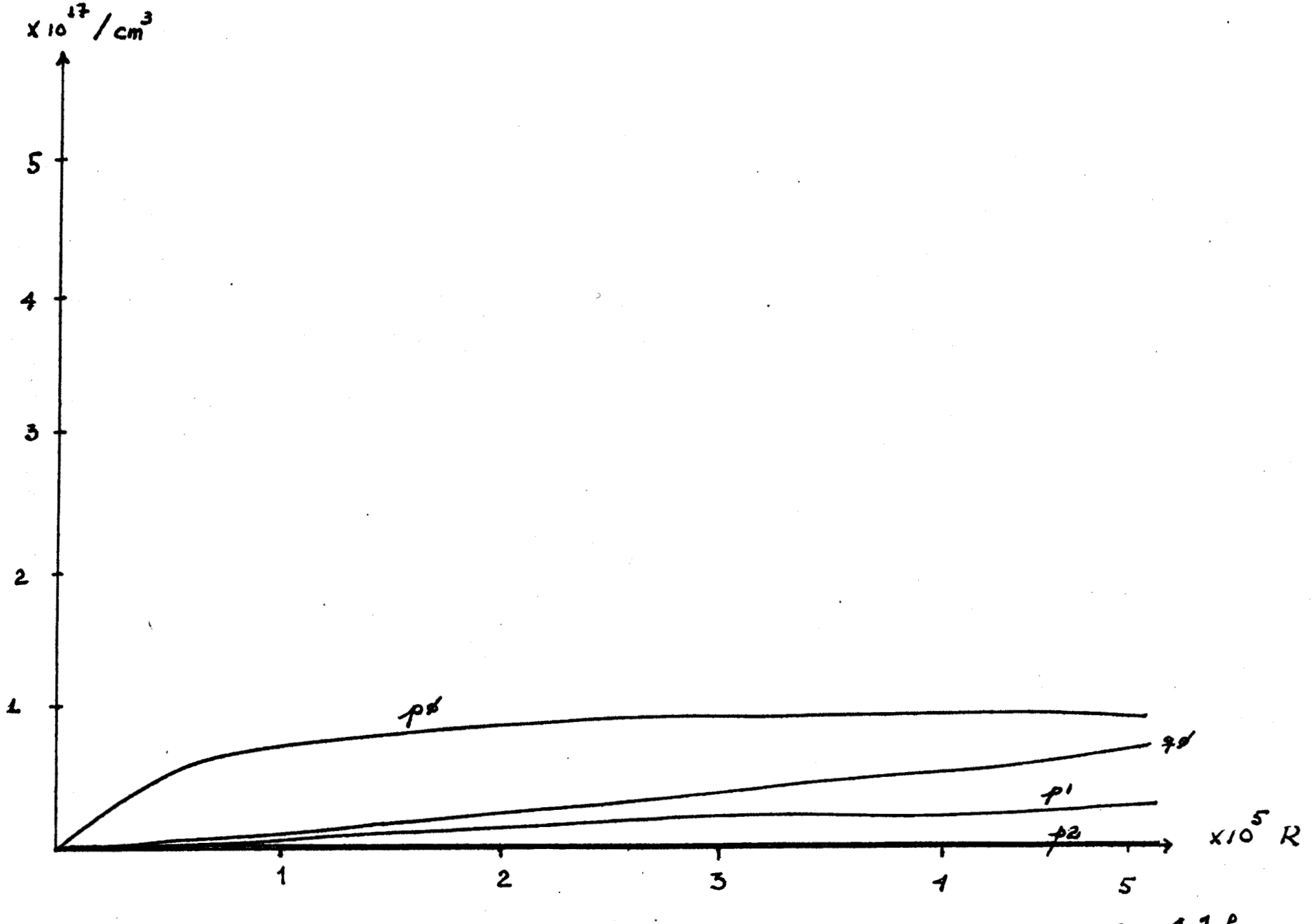


FIG. 4.1 f

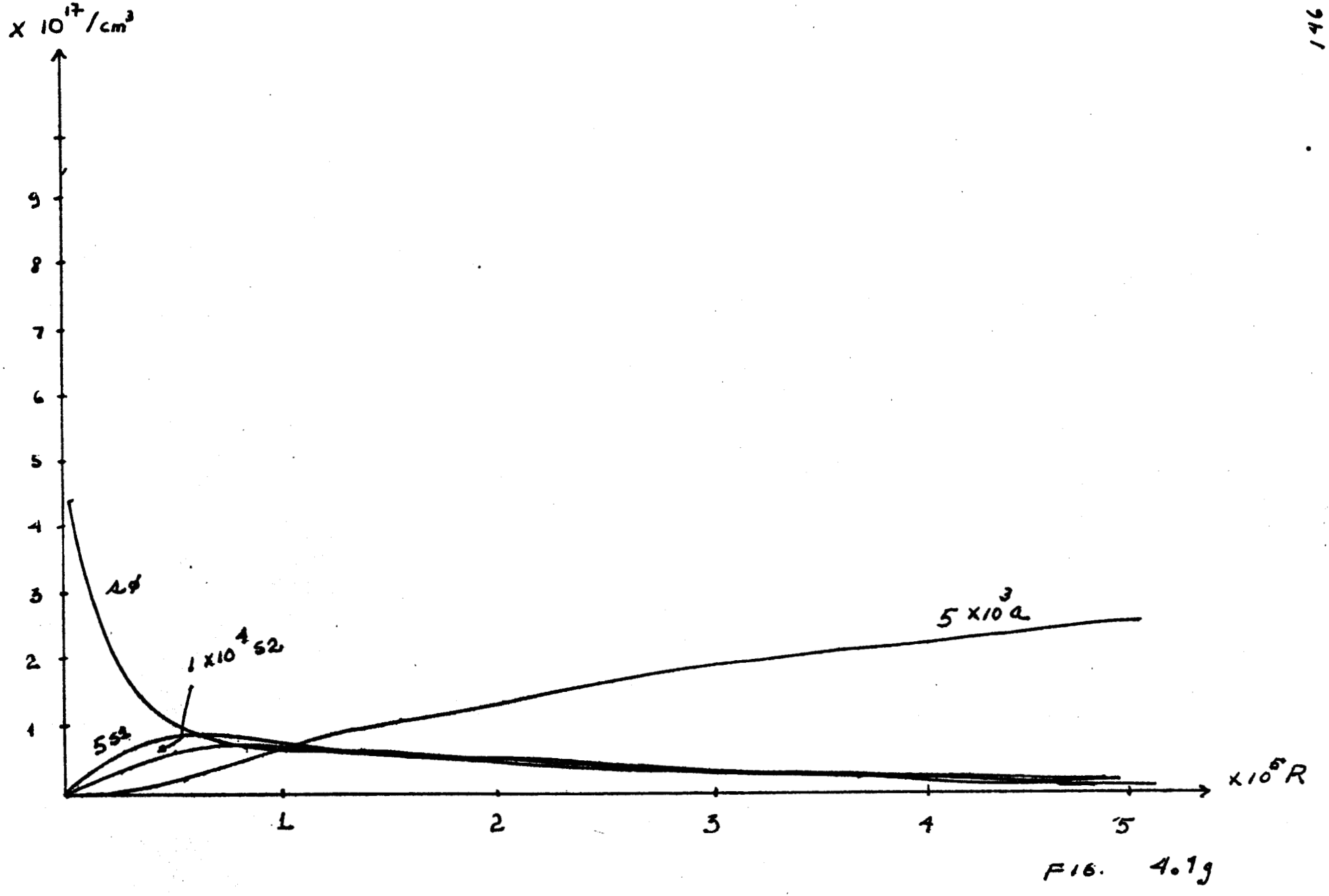


FIG. 4.1g

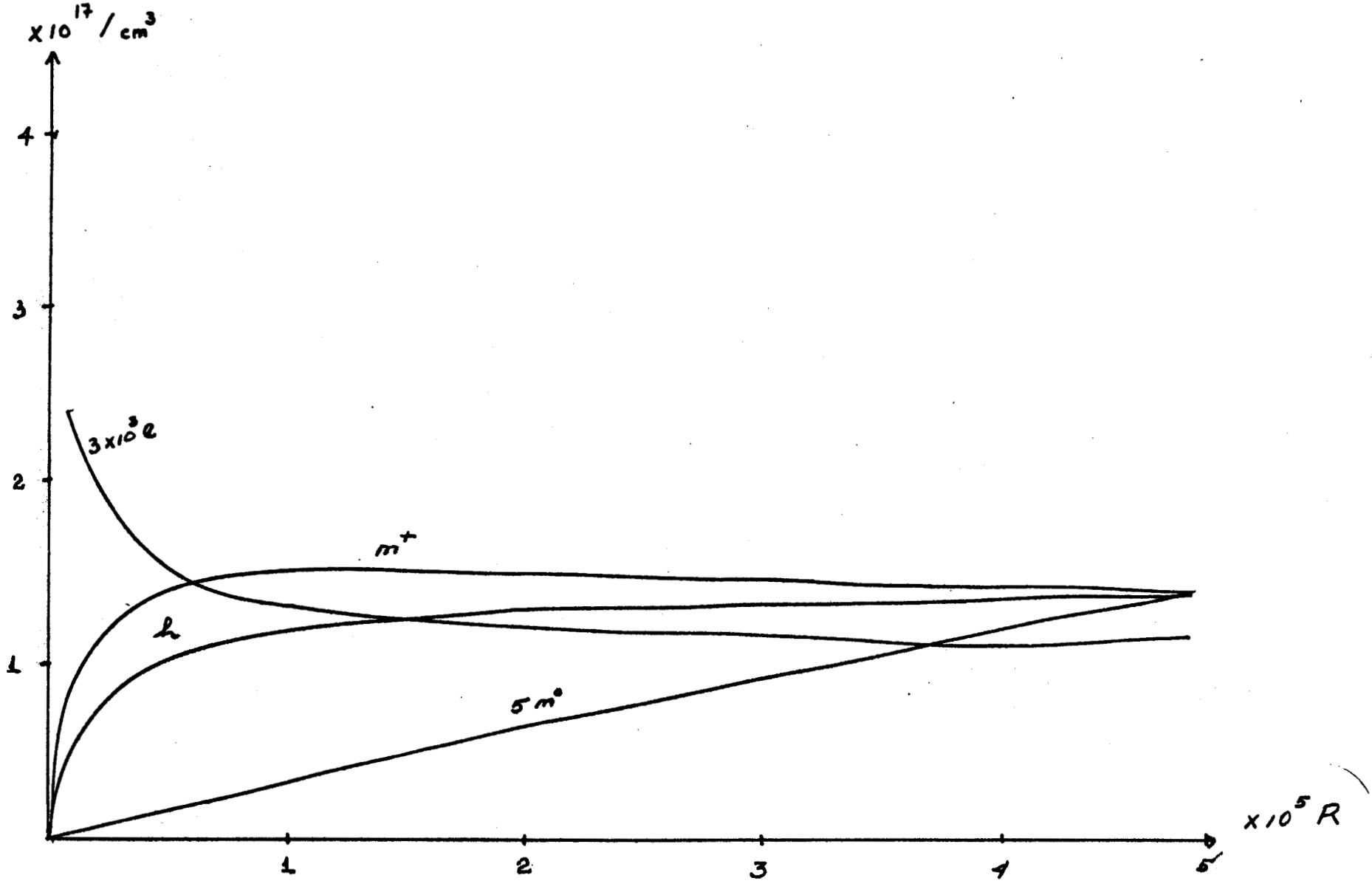


FIG. 4.1h

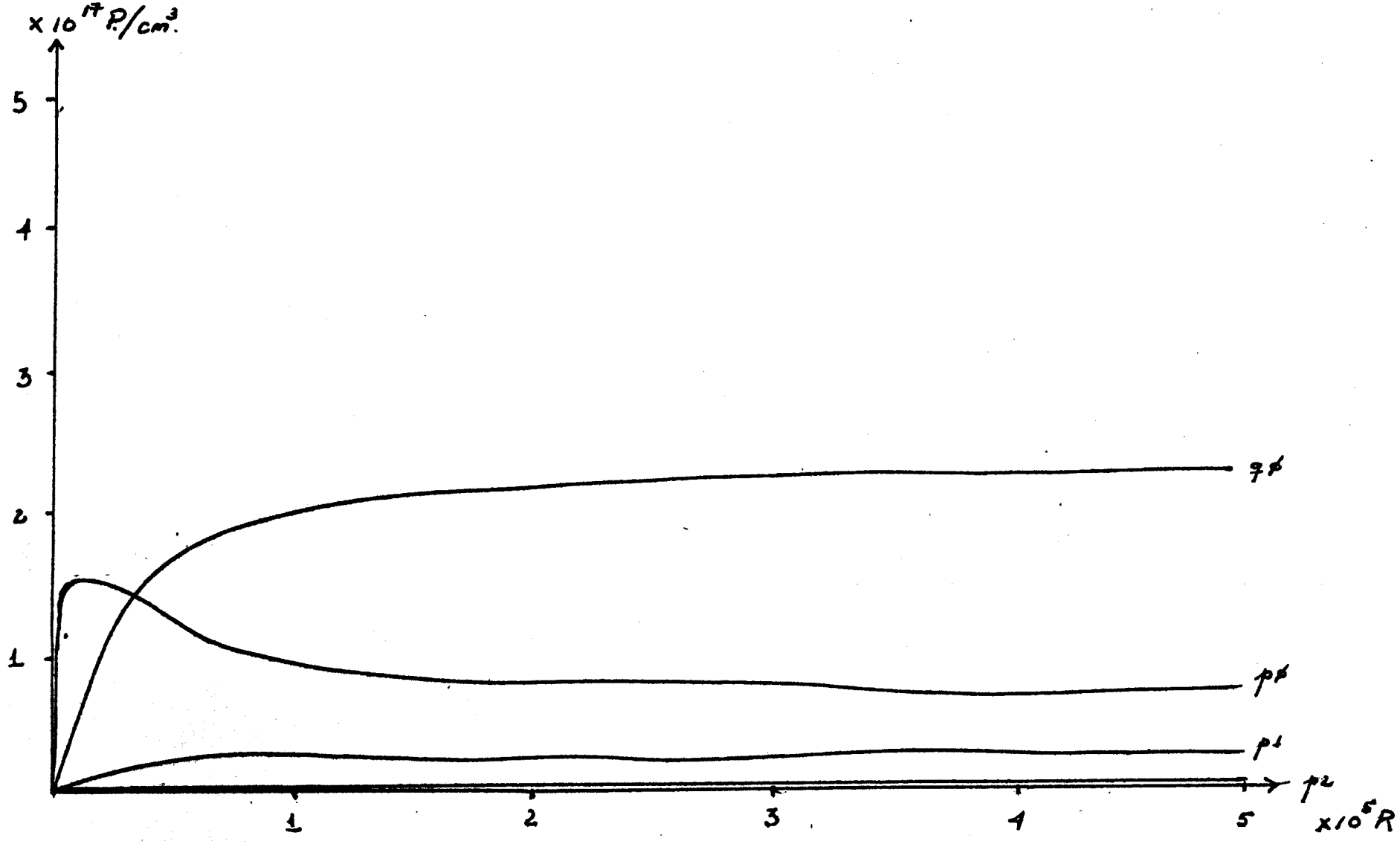


FIG. 4.1i

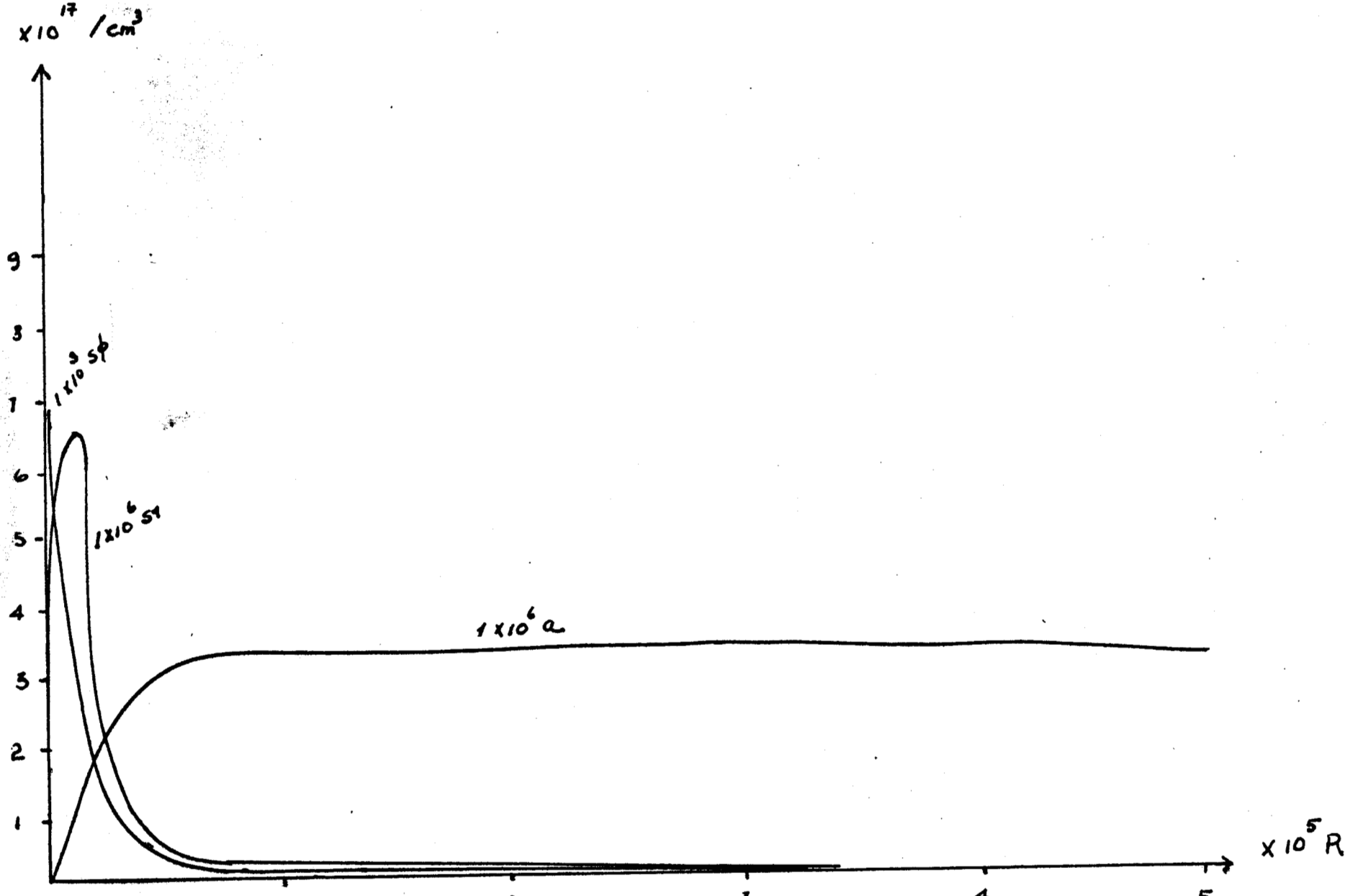


FIG. 4.1j

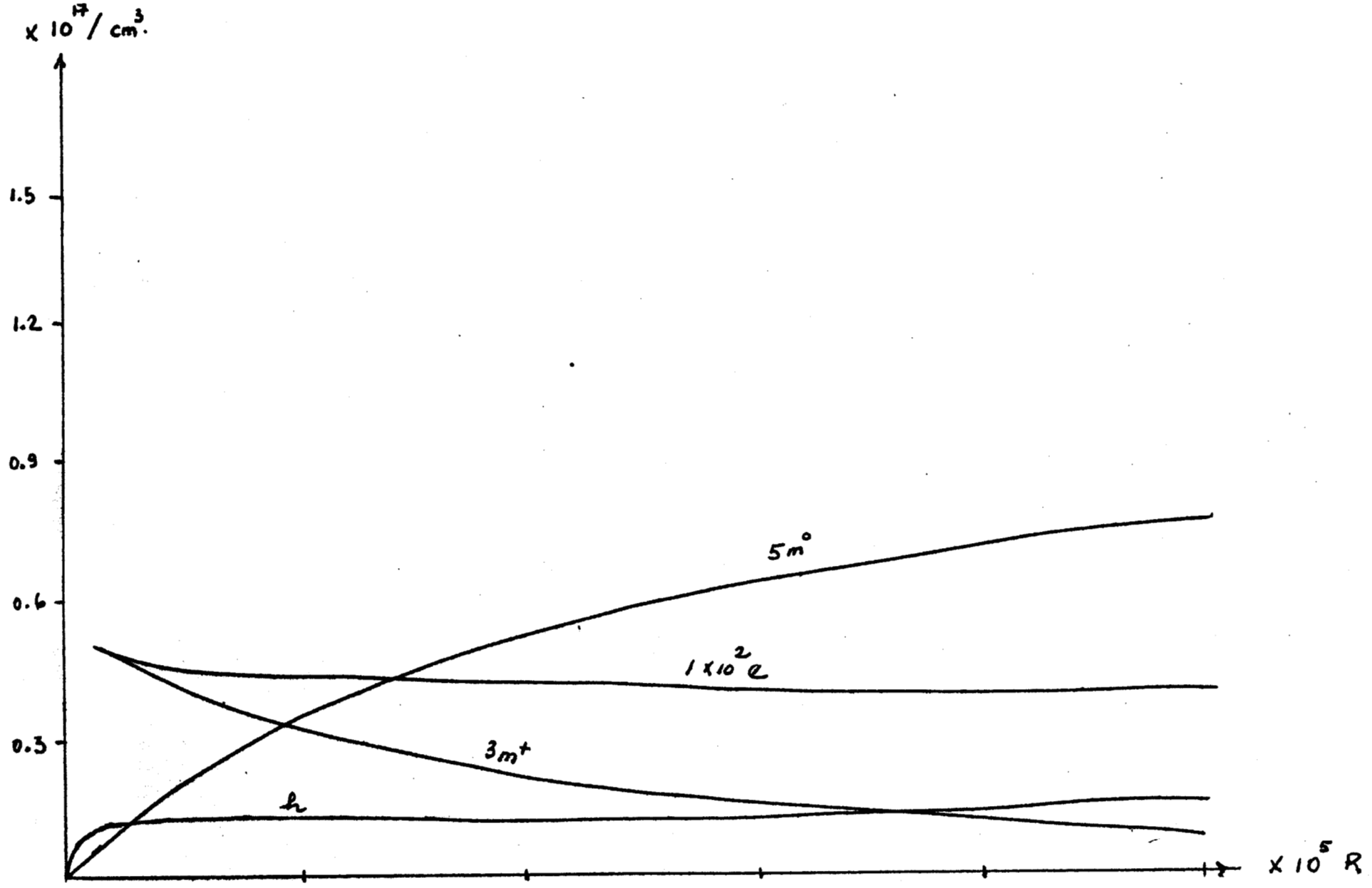


FIG. 4.1 K

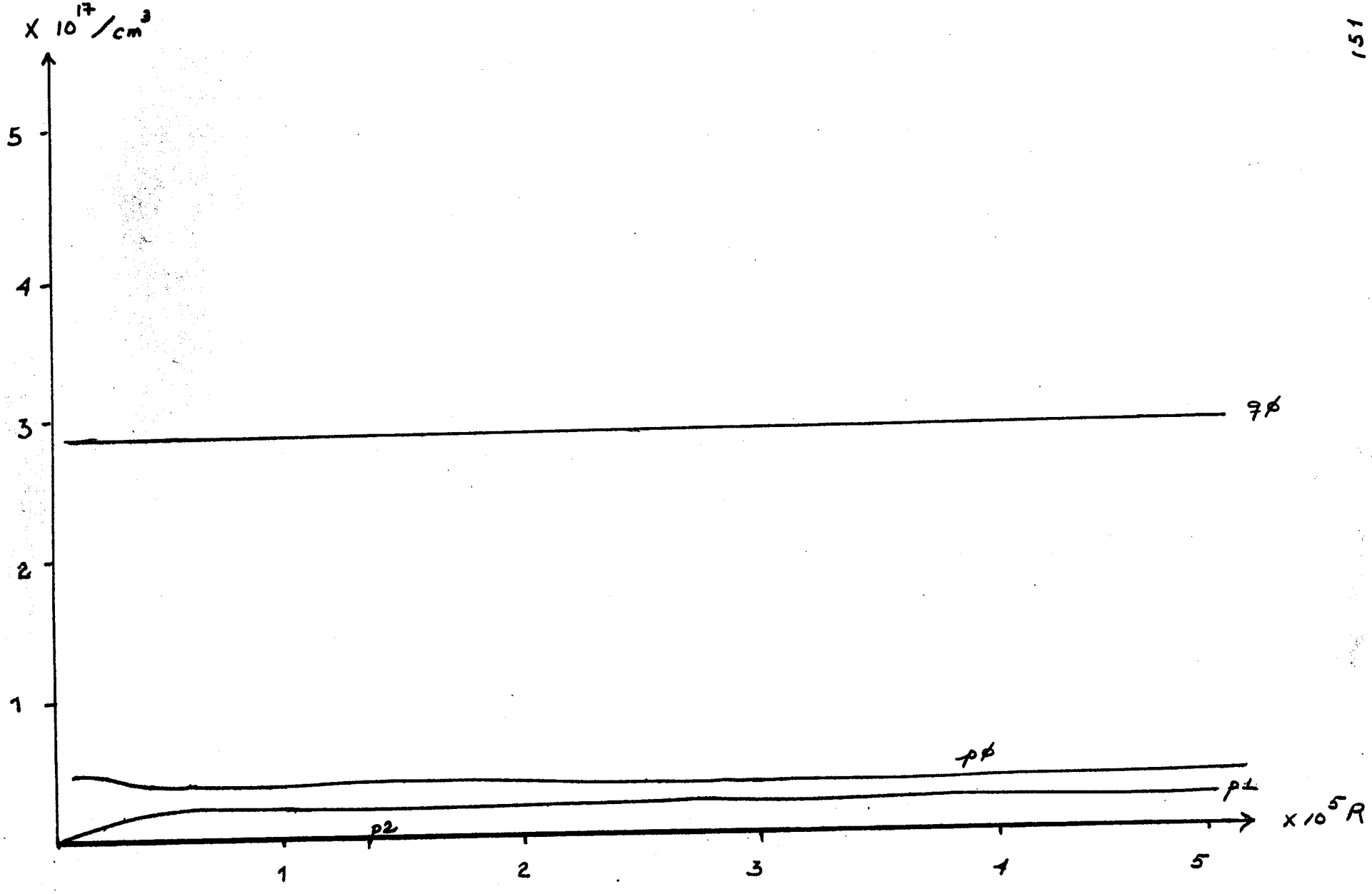


Fig. 4.1 ℓ

FIGURAS 4.2 Soluciones del modelo cinético 1 con condiciones $p0(0) \neq 0$, $q0(0)=0$ y $s0(0) \neq 0$.

Eje x e y ídem.

Figuras:

4.2a Curvas F para el caso (8,1) y los tres valores de C1 usados; 5e-22, 1e-20 y 1e-18.

4.2b Curvas s0, s1, s2 y a del caso (8,1) y c1=5e-22.

4.2c Curvas m+, m0, e y h " " "

y " .

4.2d Curvas p0, p1, p2 y q0 para " "

y " .

4.2e Curvas s0, s1, s2 y a para el caso (8,1) y c1=1e-20.

4.2f Curvas m+, m0, e y h para " " "

y " .

4.2g Curvas p0, p1, p2 y q0 para " " "

y " .

4.2h Curvas s0, s1, s2 y a para el caso (8,1) y c1=1e-18.

4.2i Curvas m+, m0, e y h para " "

y " .

4.2j Curvas p0, p1, p2 y q0 para " "

y " .

4.2 k Curvas F para el caso (2,4) y los tres valores de c1 usados.

" 4.2 l Curvas F para el caso (19,3) y " "

.

4.2m Curvas F para el caso (1,12) y " "

" .

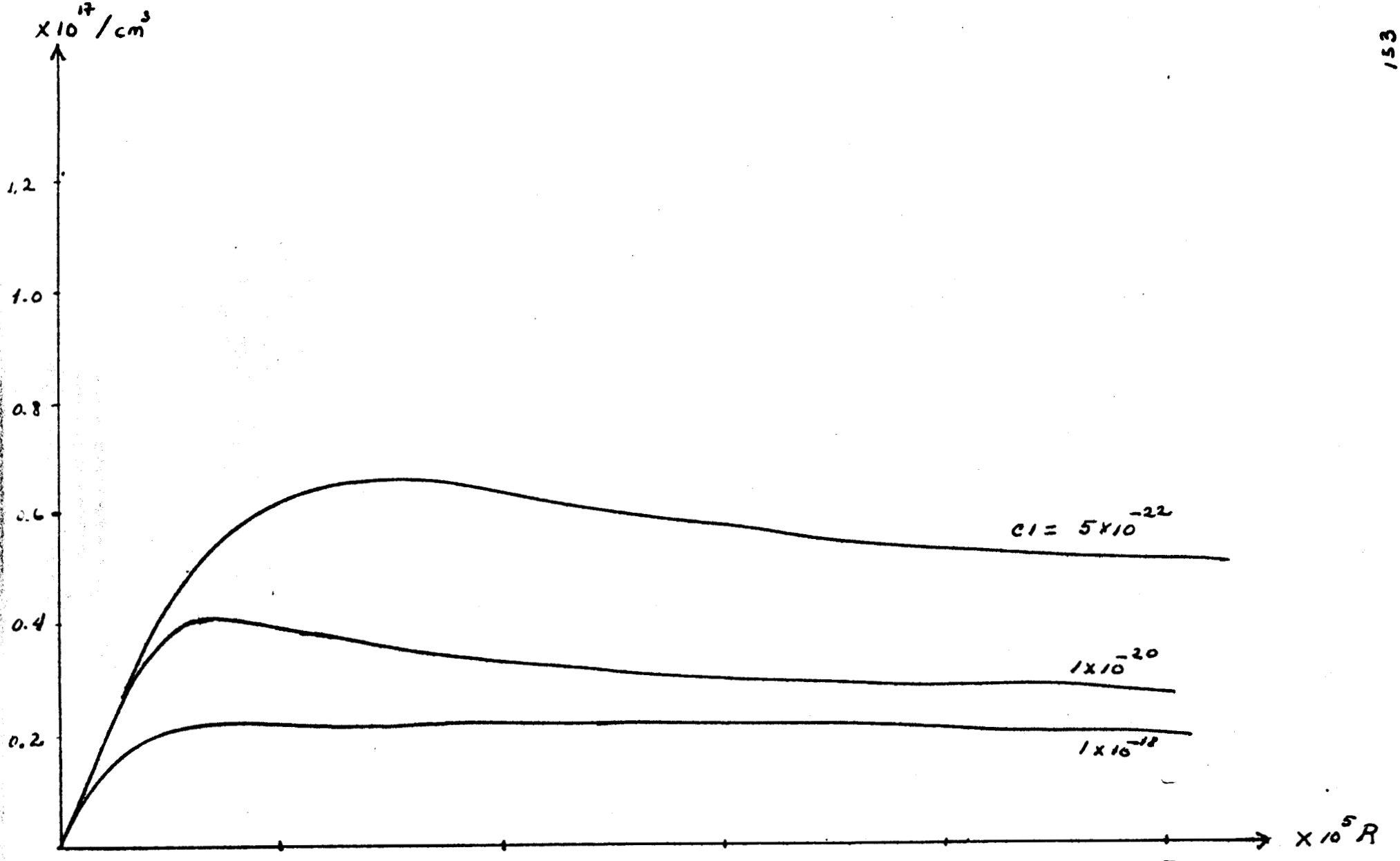

X10^17 / cm^3
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
C1 = 5X10^-22
1X10^-20
1X10^-18
1
2
3
4
5
X10^5 R

FIG. 1.2a

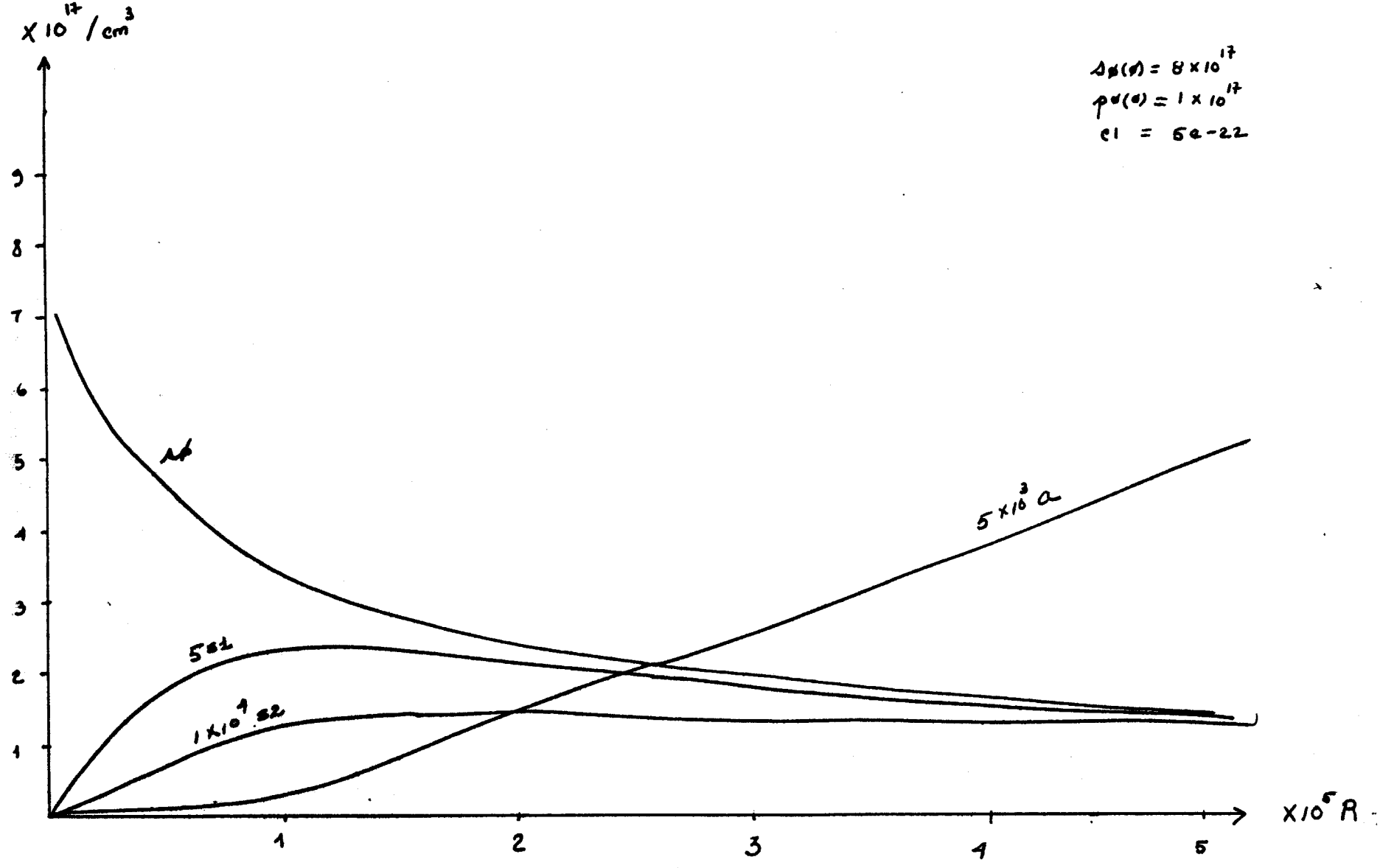

X 10^17 / cm^3
Δp(0) = 8 x 10^17
p^a(0) = 1 x 10^17
ci = 5e-22
9
8
7
6
5
4
3
2
1
5 x 10^3 Ω
5 Ω
1 x 10^9 Ω
X 10^5 R
1
2
3
4
5

FIG. 4.2 b

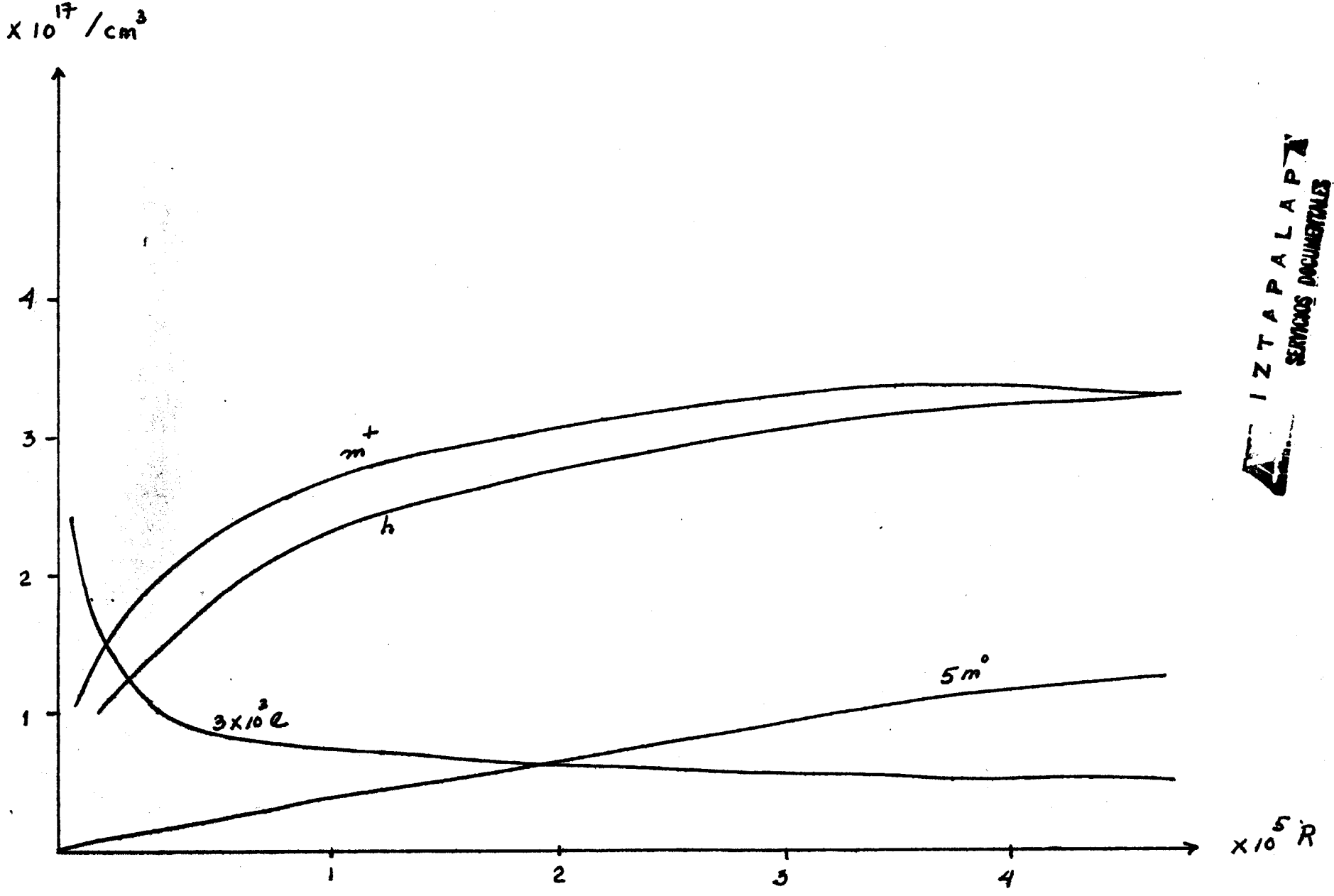


FIG. 4.2C

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

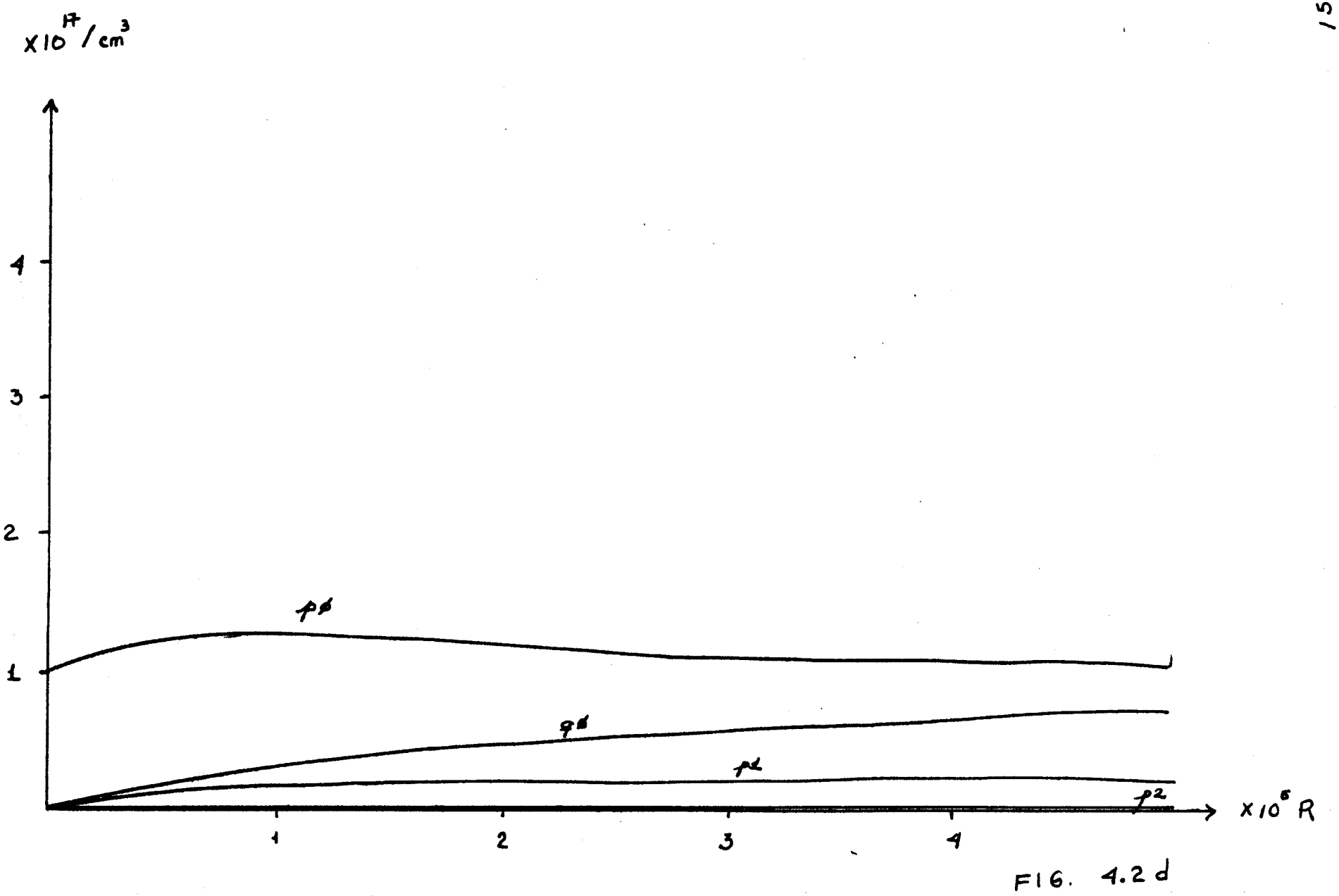


FIG. 4.2 d

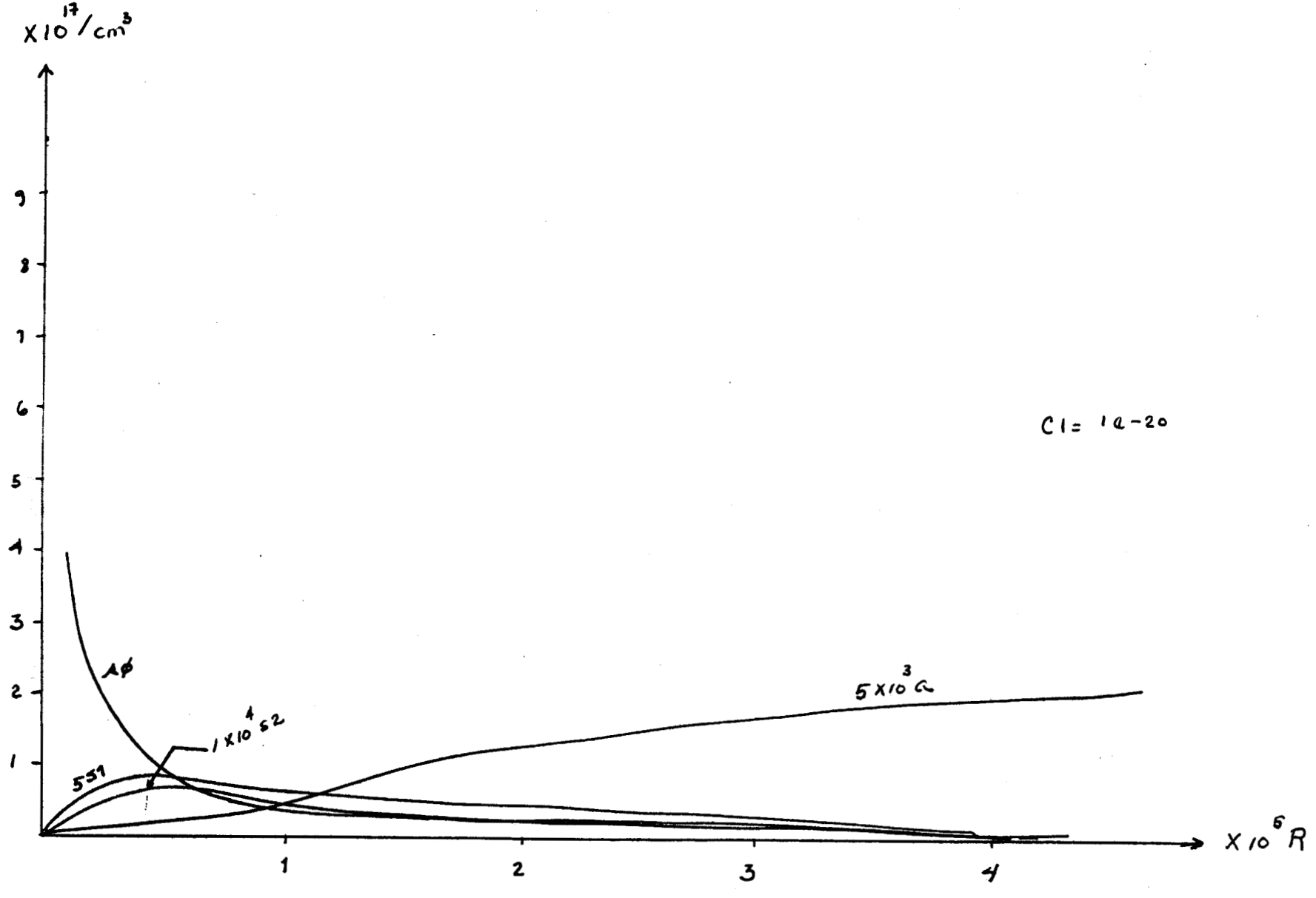

X10^17/cm^3
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Cl= 1e-20
Ap
1X10^4 S2
5S1
5X10^3 Q
1
2
3
4
X10^6 R

FIG. 4.2e

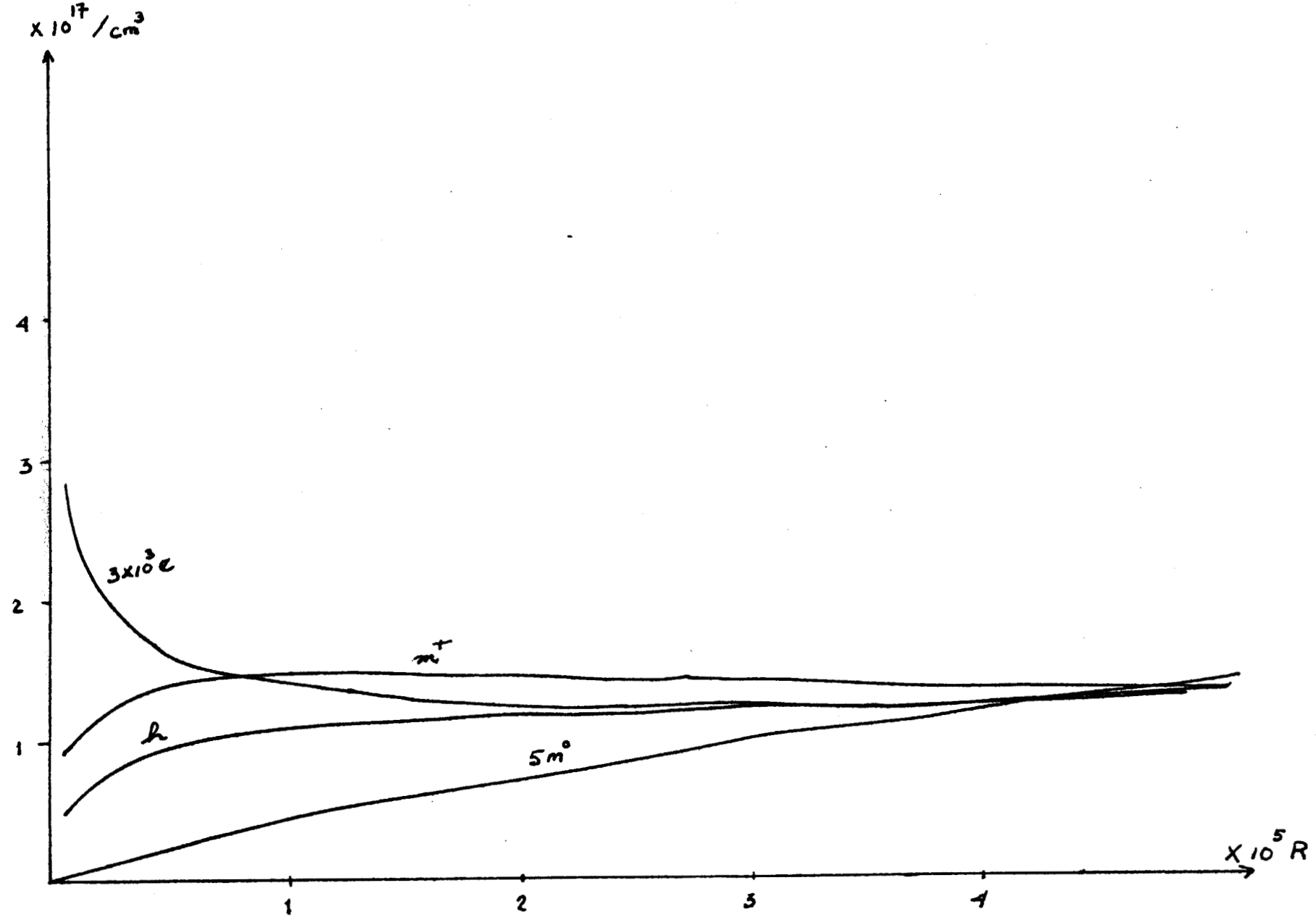


FIG. 4.2 f

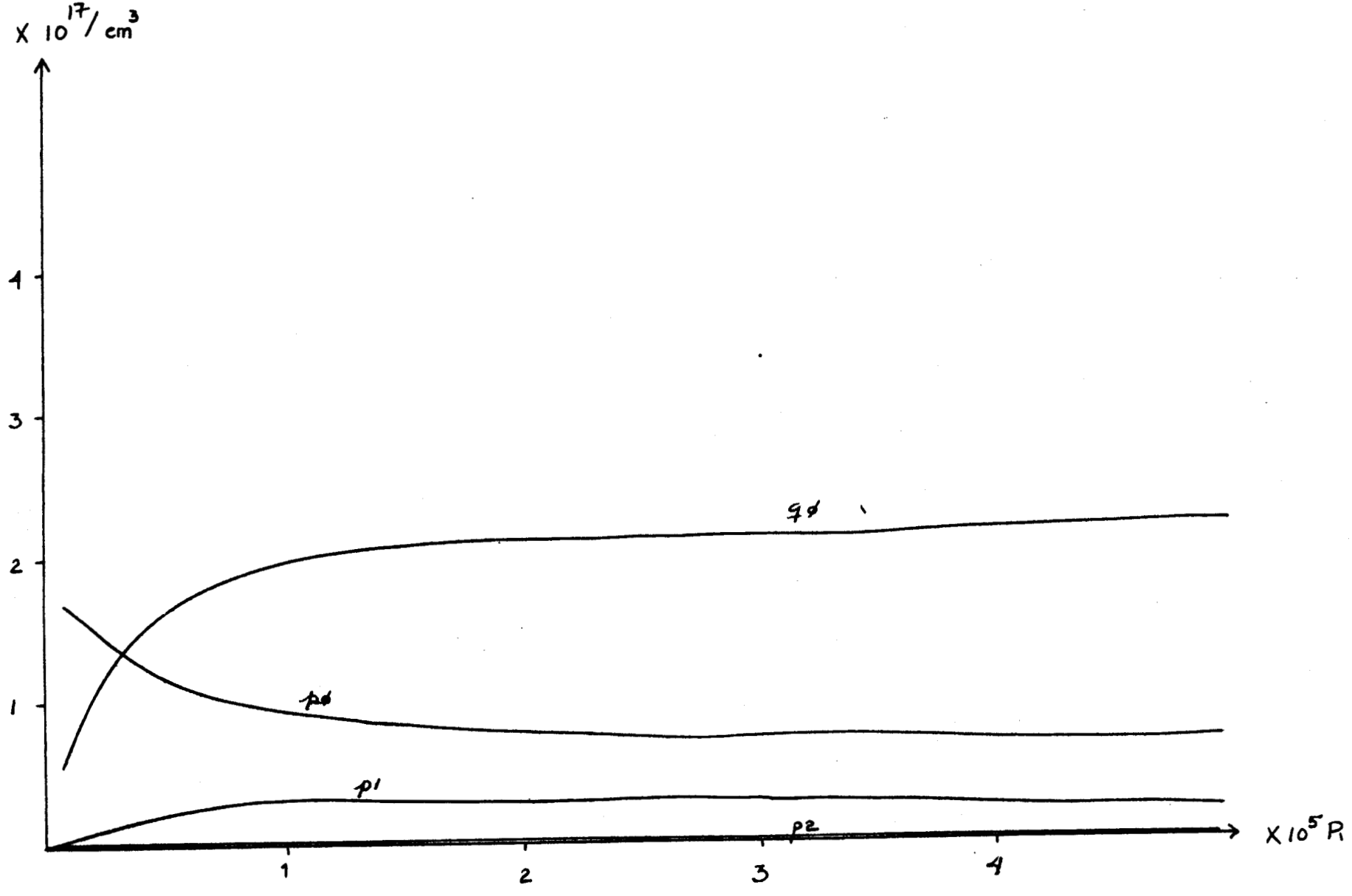


FIG. 4.29

078784

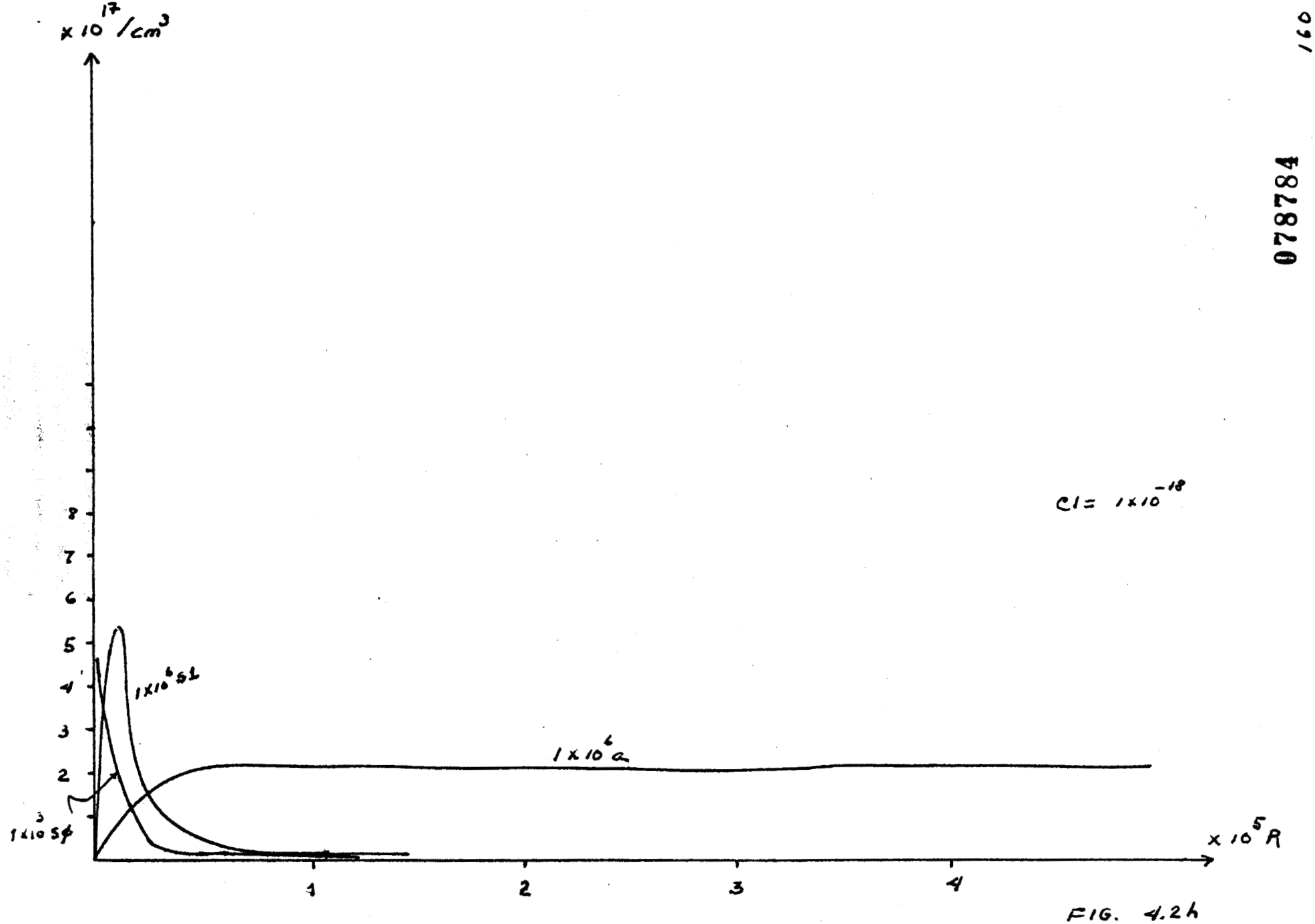


FIG. 4.2h

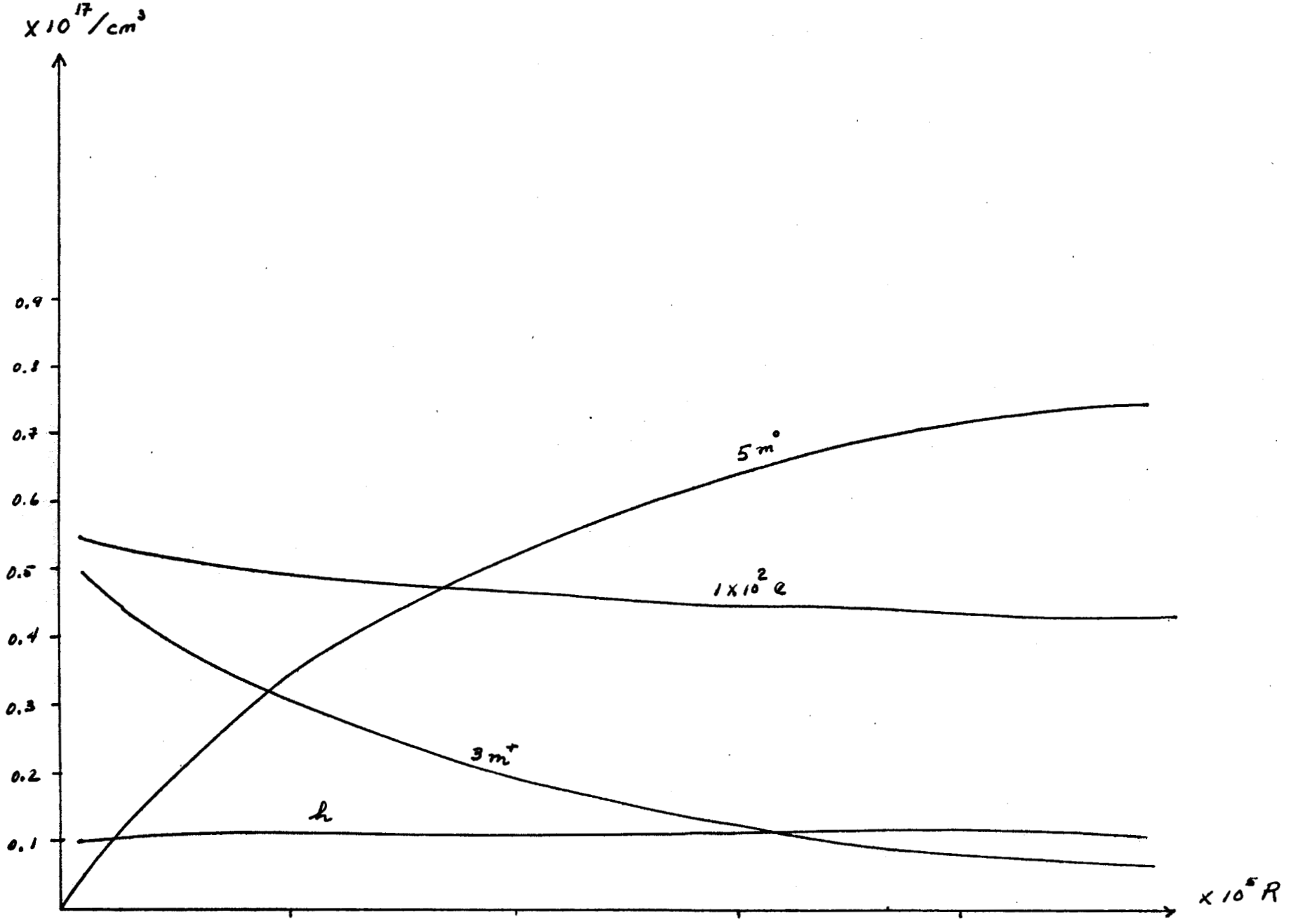


FIG. 4.2i

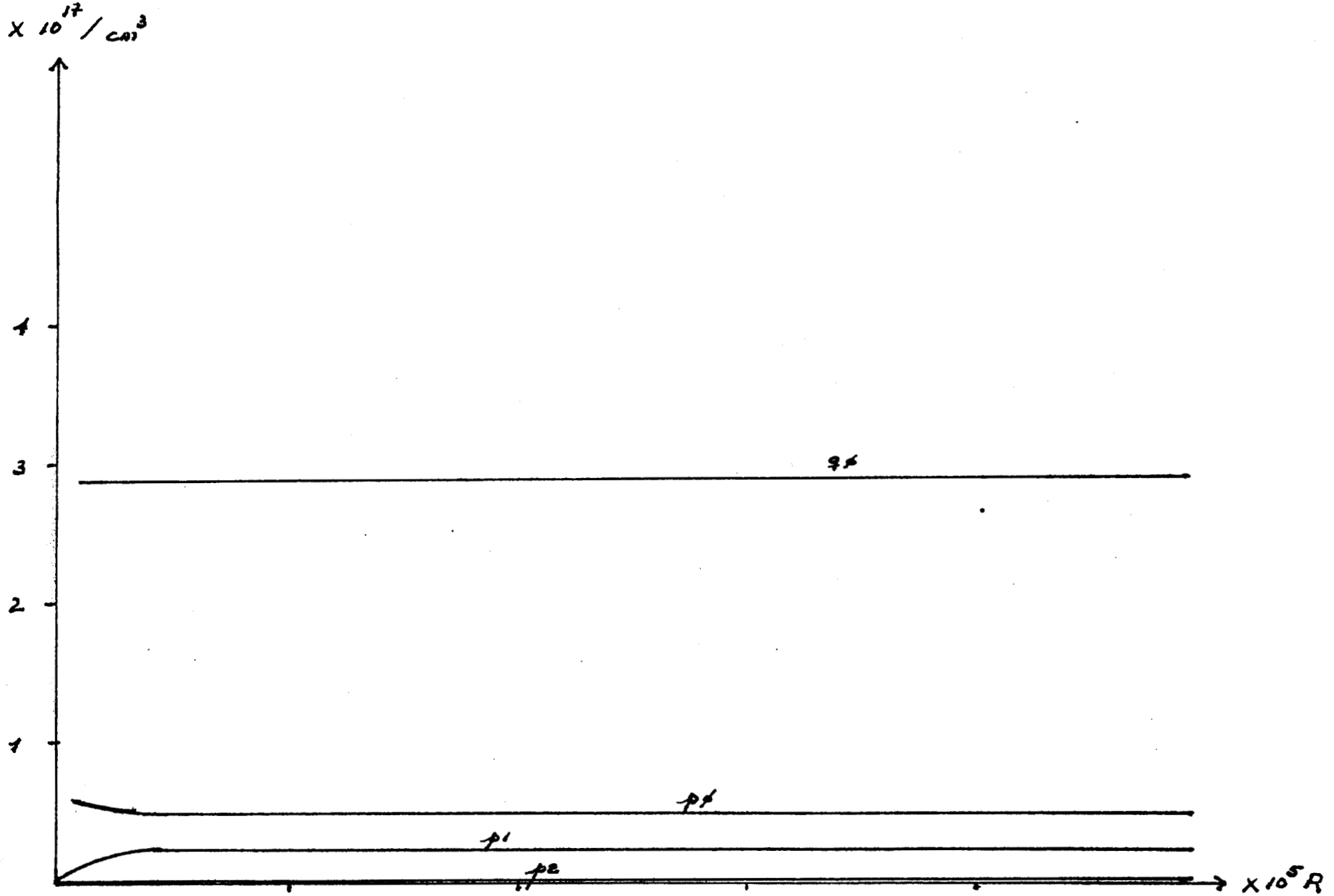


FIG. 4.2j

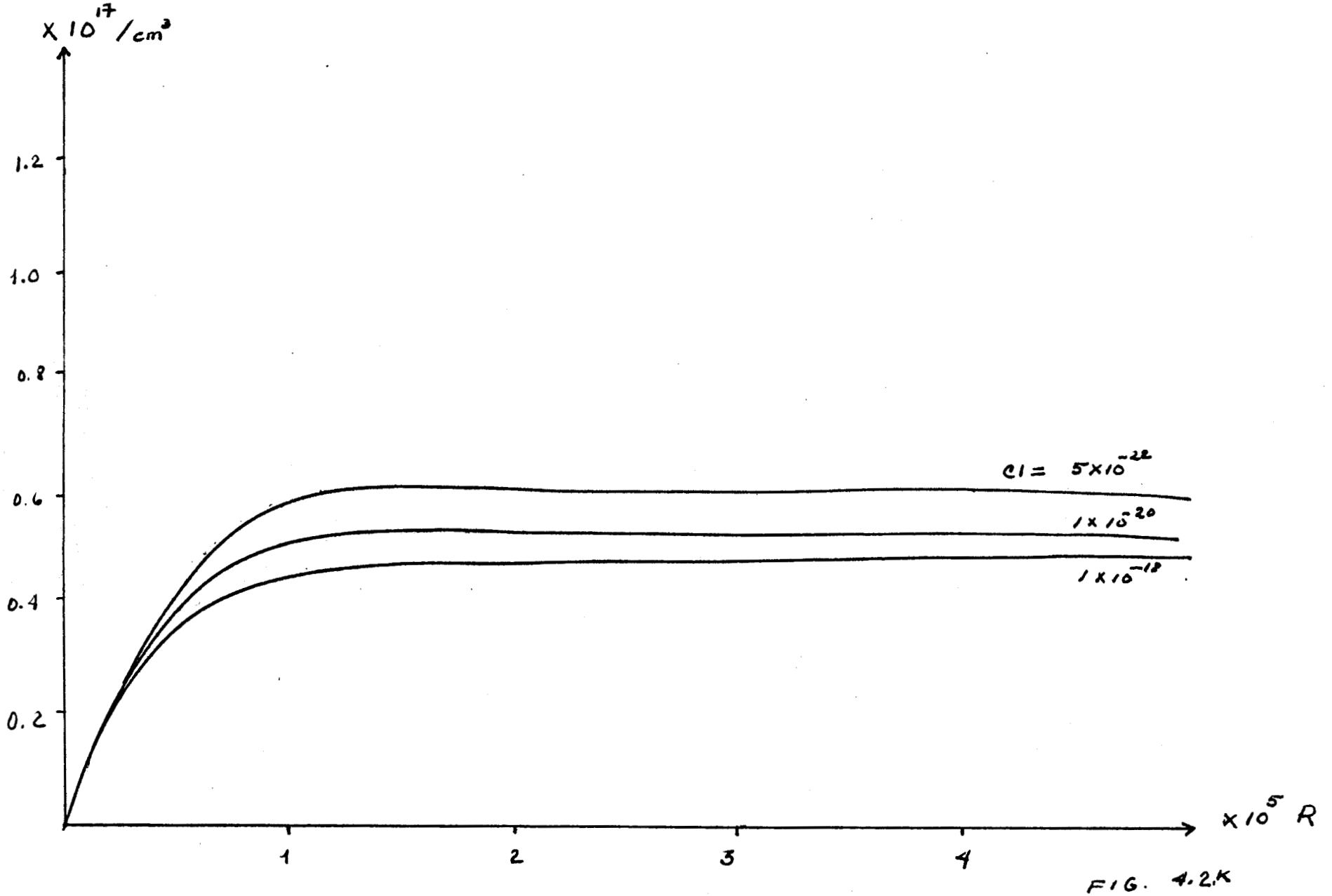


FIG. 4.2.K

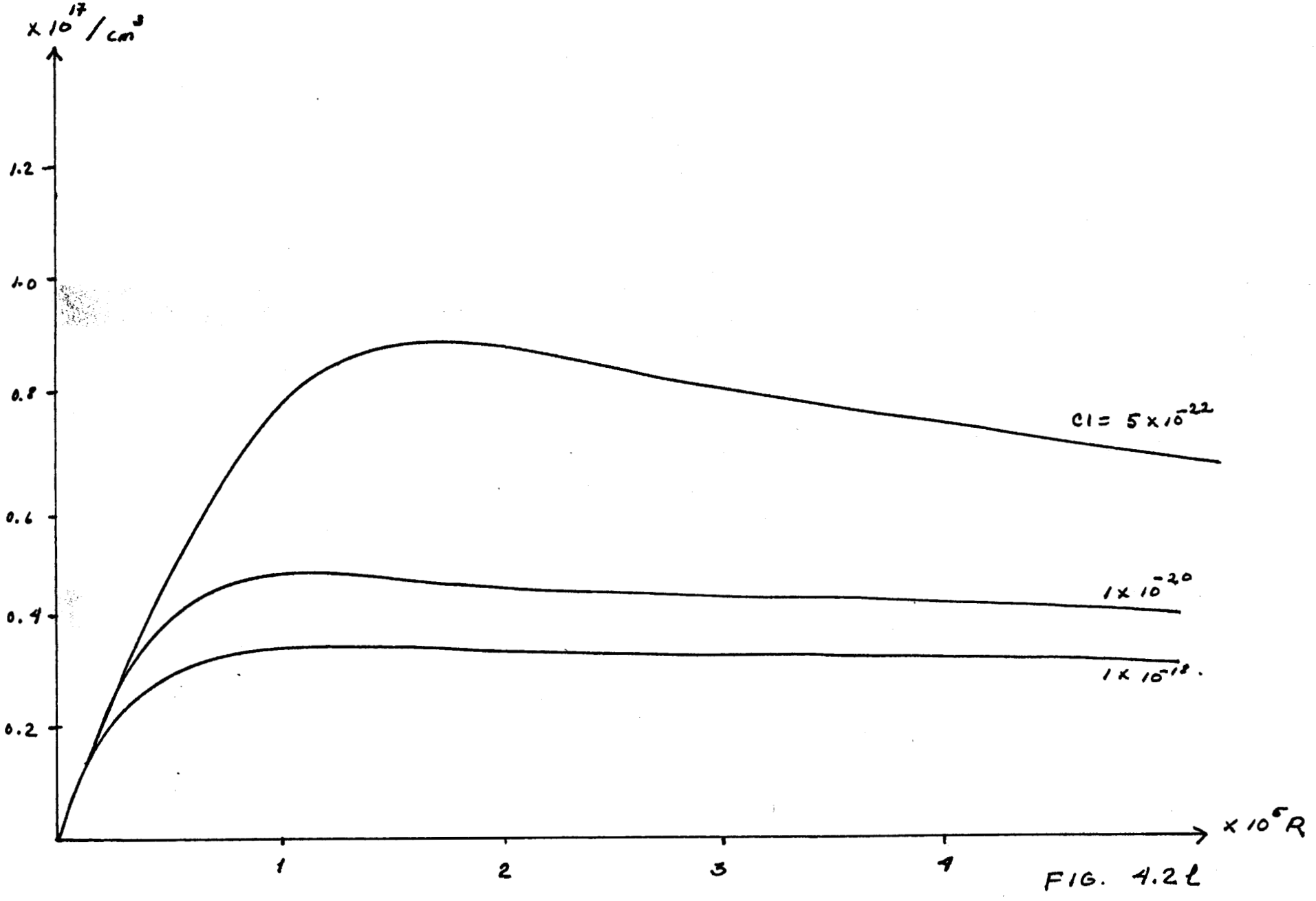

$\times 10^{17}/cm^3$
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
$C1 = 5 \times 10^{-22}$
1×10^{-20}
1×10^{-18}.
1
2
3
4
$\times 10^5 R$

FIG. 4.2 ℓ

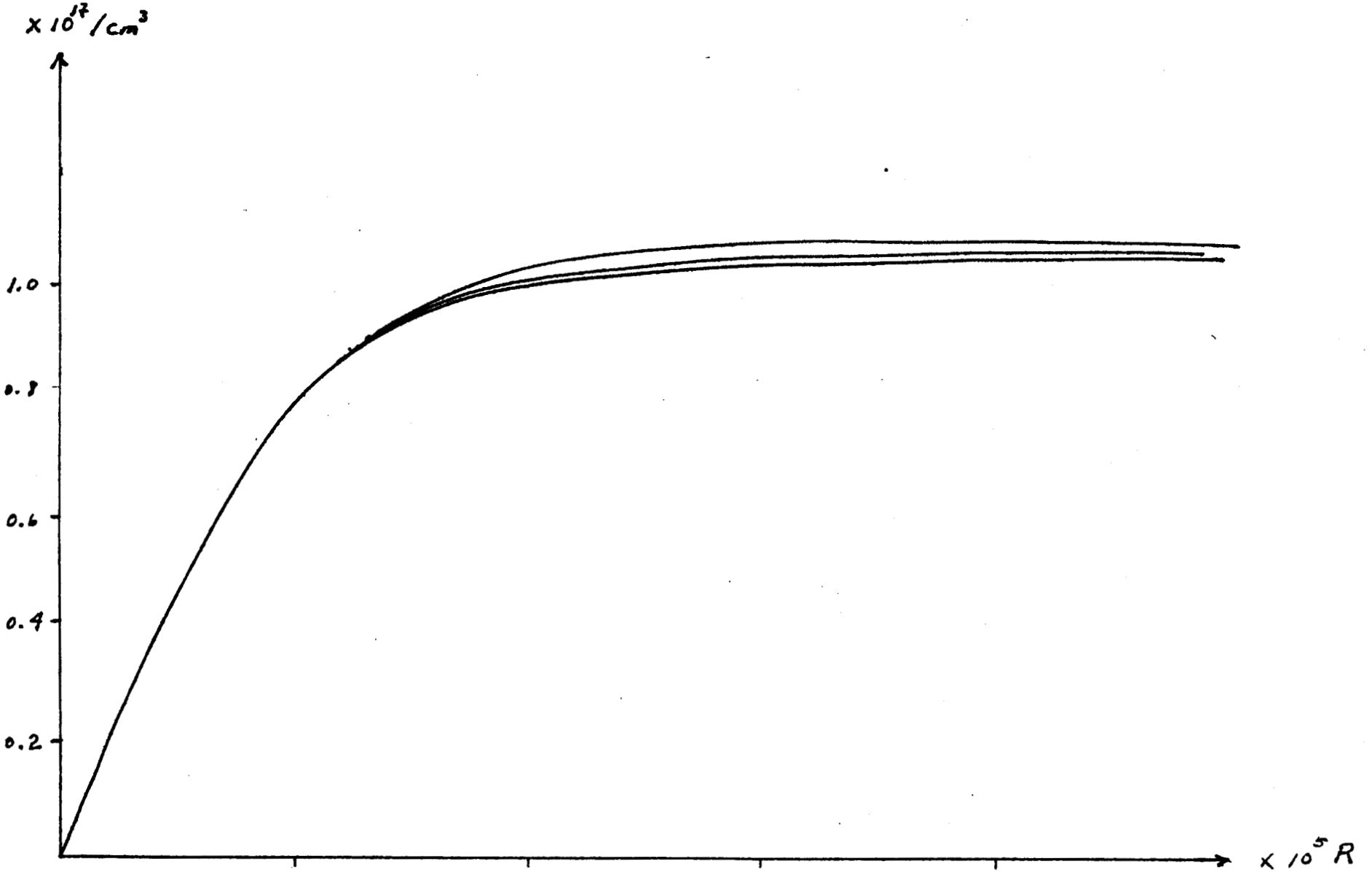


FIG. 4.2 m

FIGURA 4.3 Soluciones del modelo cinético 2 para las condiciones $p0(0)=0$, $q0(0)=0$ y $s0(0) \neq 0$.
Ejes x e y ídem.

Figuras:

4.3a Curvas F para so(0)=3,5,10 y 25e17 y cl= 5e-22.

4.3b Curvas F para " " " y cl= 1e-20.

4.3c Curvas F para " " " y cl= 1e-18.

4.3d Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y const. de agregacion cl=5e-22.

4.3e Curvas m^+,m0,e y h " " " " y cl= 5e-22.

4.3f Curvas p0,p1,p2 y q0 " " " " y " .

4.3g Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,1) y cl= 1e-20.

4.3h Curvas m^+, m0, e y h " " " " y " .

4.3i Curvas p0,p1,p2 y q0 " " " " y " .

4.3j Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,1) y cl= 1e-18

4.3k Curvas m^+, m0,e y h para " " " y .

4.3l Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " " y .

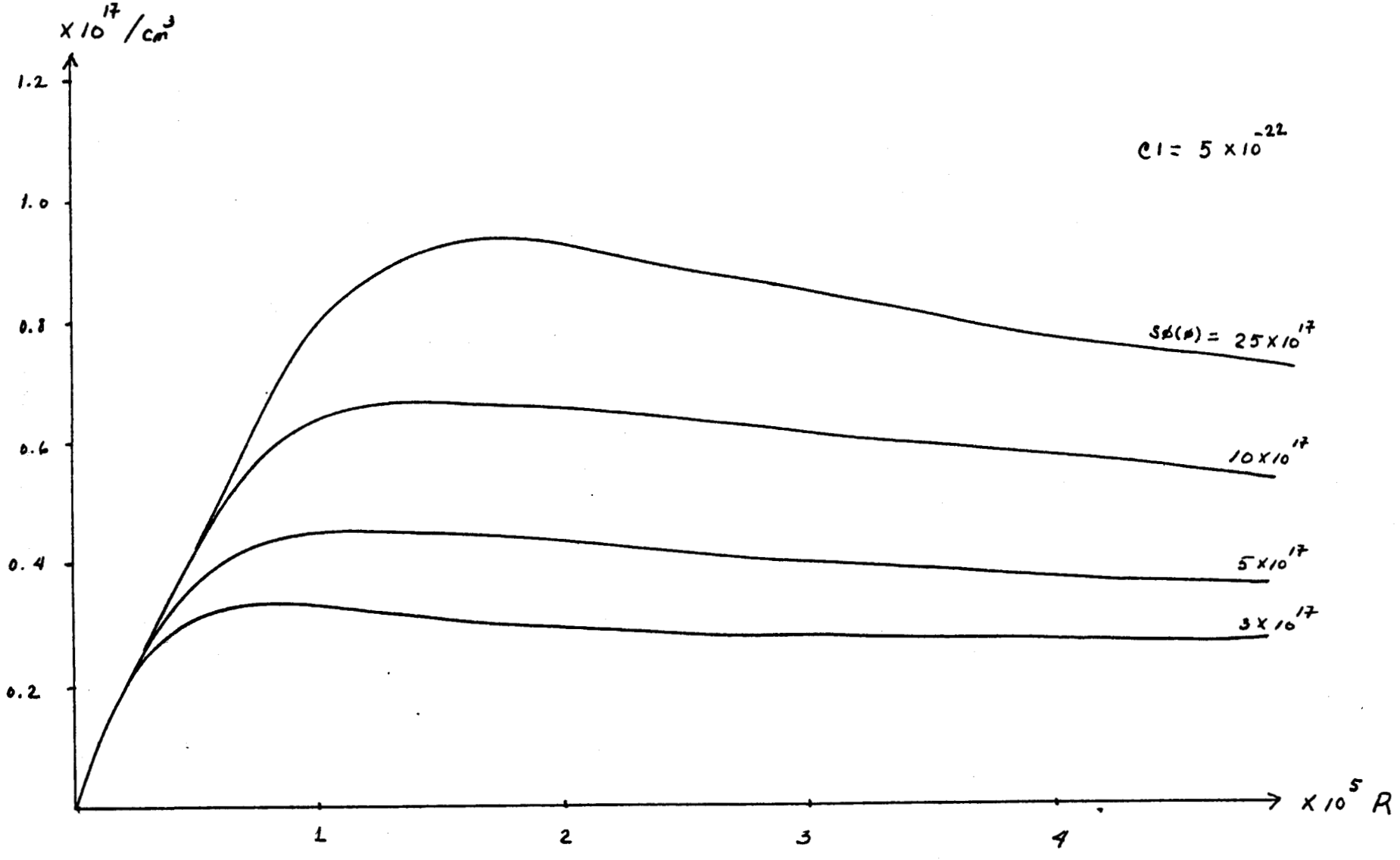

X 10^17 /cm^3
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
C1 = 5 X 10^-22
Sϕ(ϕ) = 25X10^17
10X10^17
5X10^17
3X10^17
1
2
3
4
X 10^5 R

FIG. 4.3 a

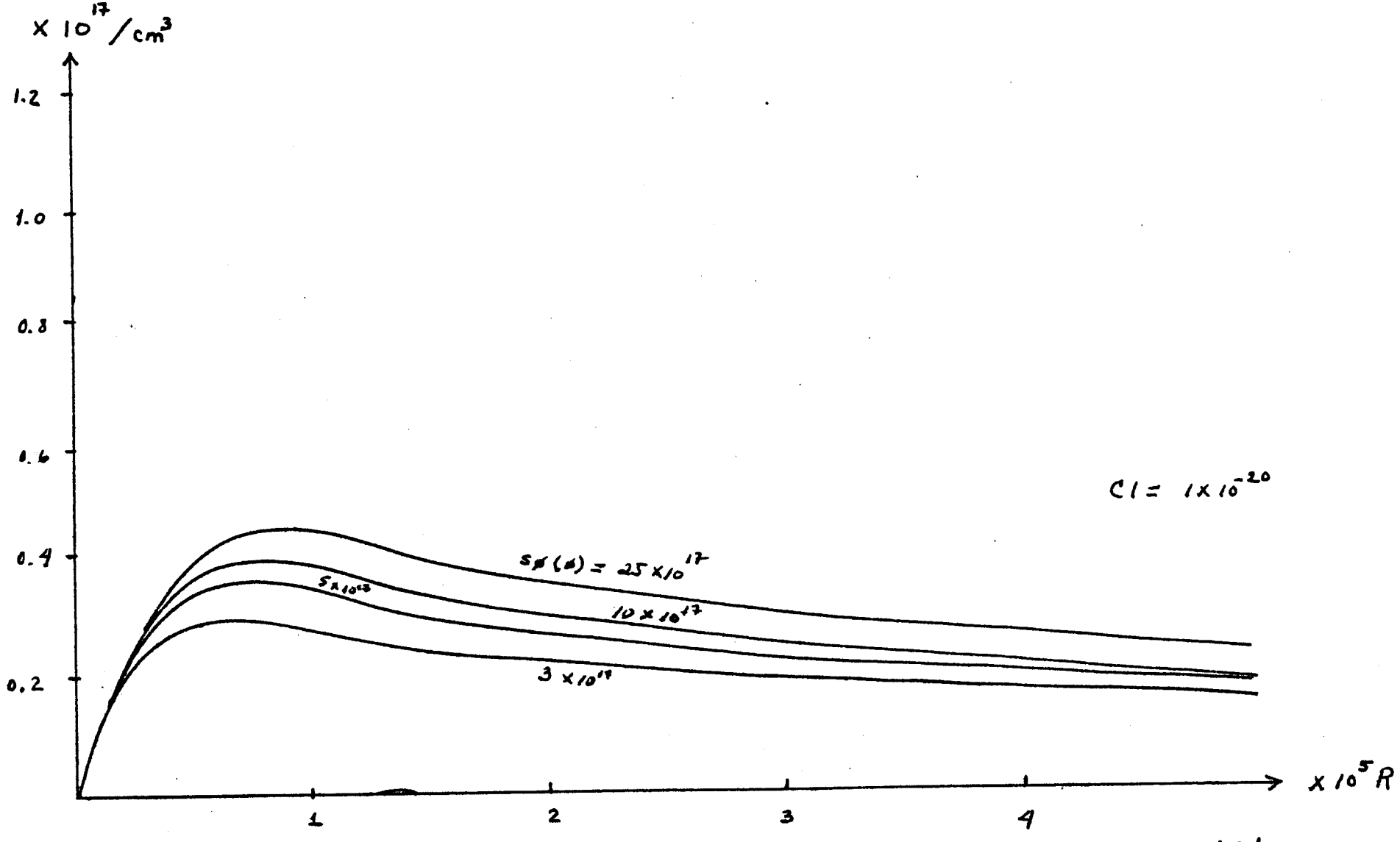

X 10^17 /cm^3
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Cl = 1 X 10^-20
Sφ(φ) = 25 X 10^17
5 X 10^17
10 X 10^17
3 X 10^17
1
2
3
4
X 10^5 R

FIG. 4.3b

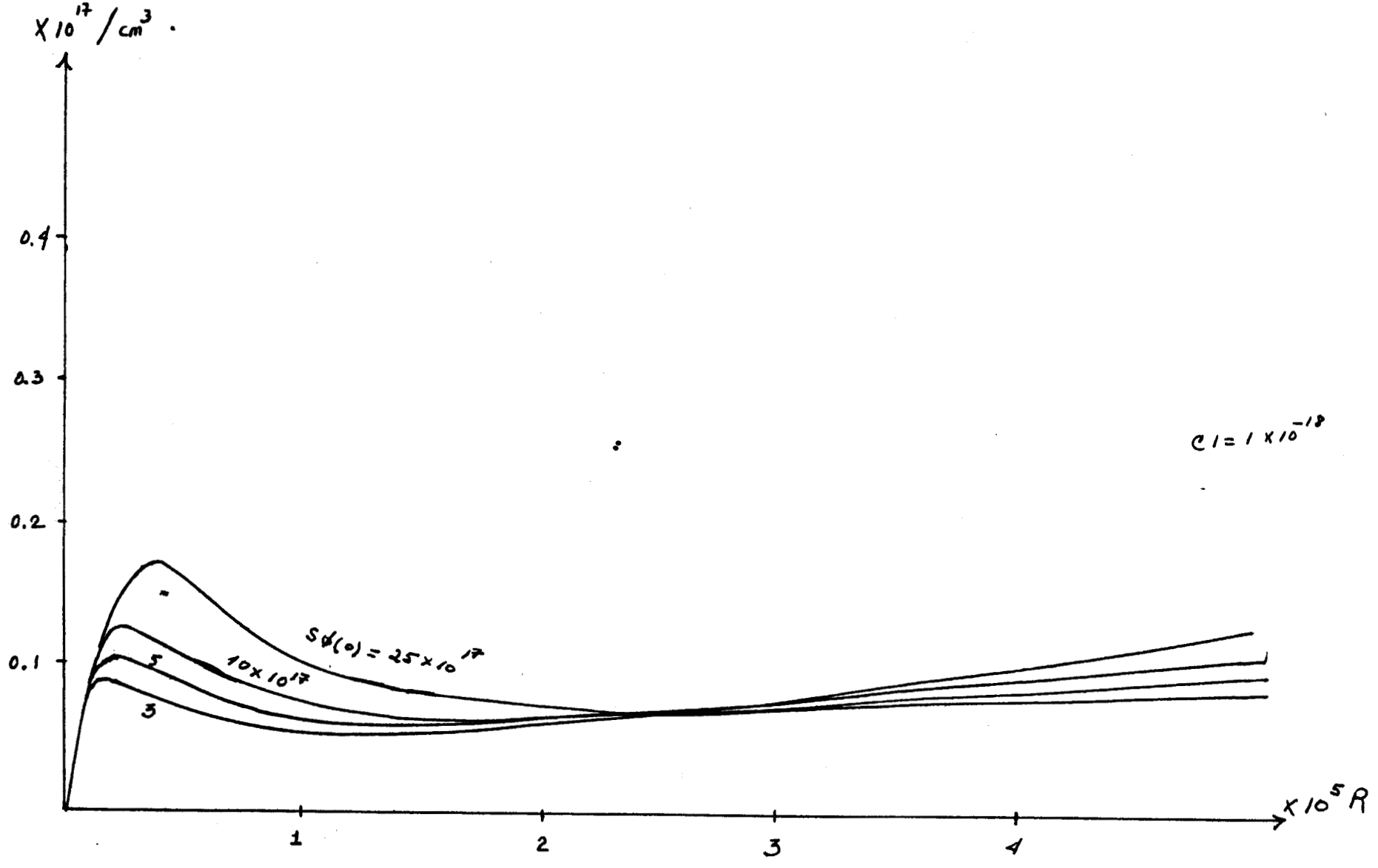

X 10^17 / cm^3 .
0.4
0.3
0.2
0.1
C1 = 1 X 10^-18
S∅(0) = 25 X 10^17
10 X 10^17
5
3
1
2
3
4
X 10^5 R

FIG. 4.3 C

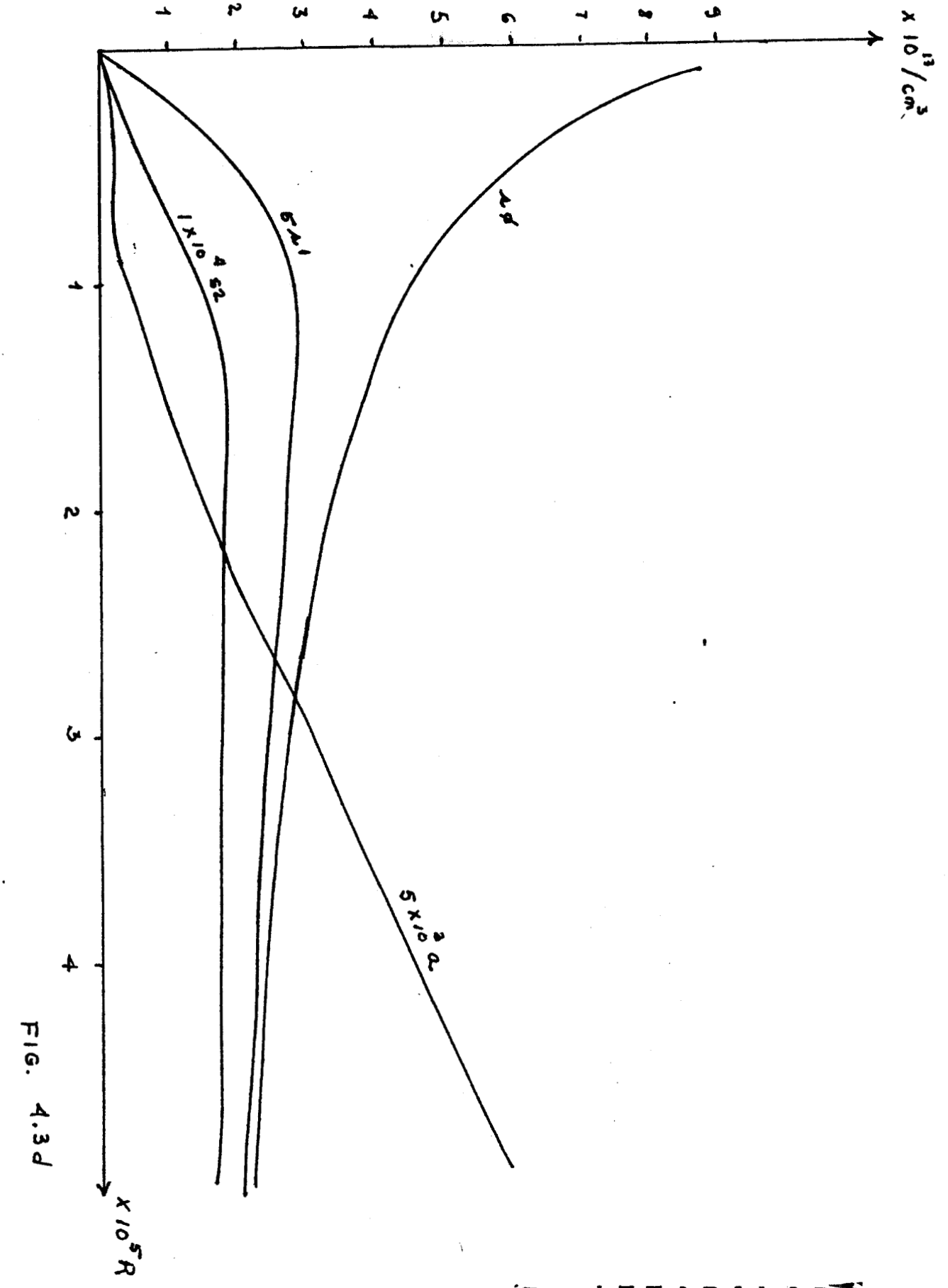


FIG. 4.3d

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

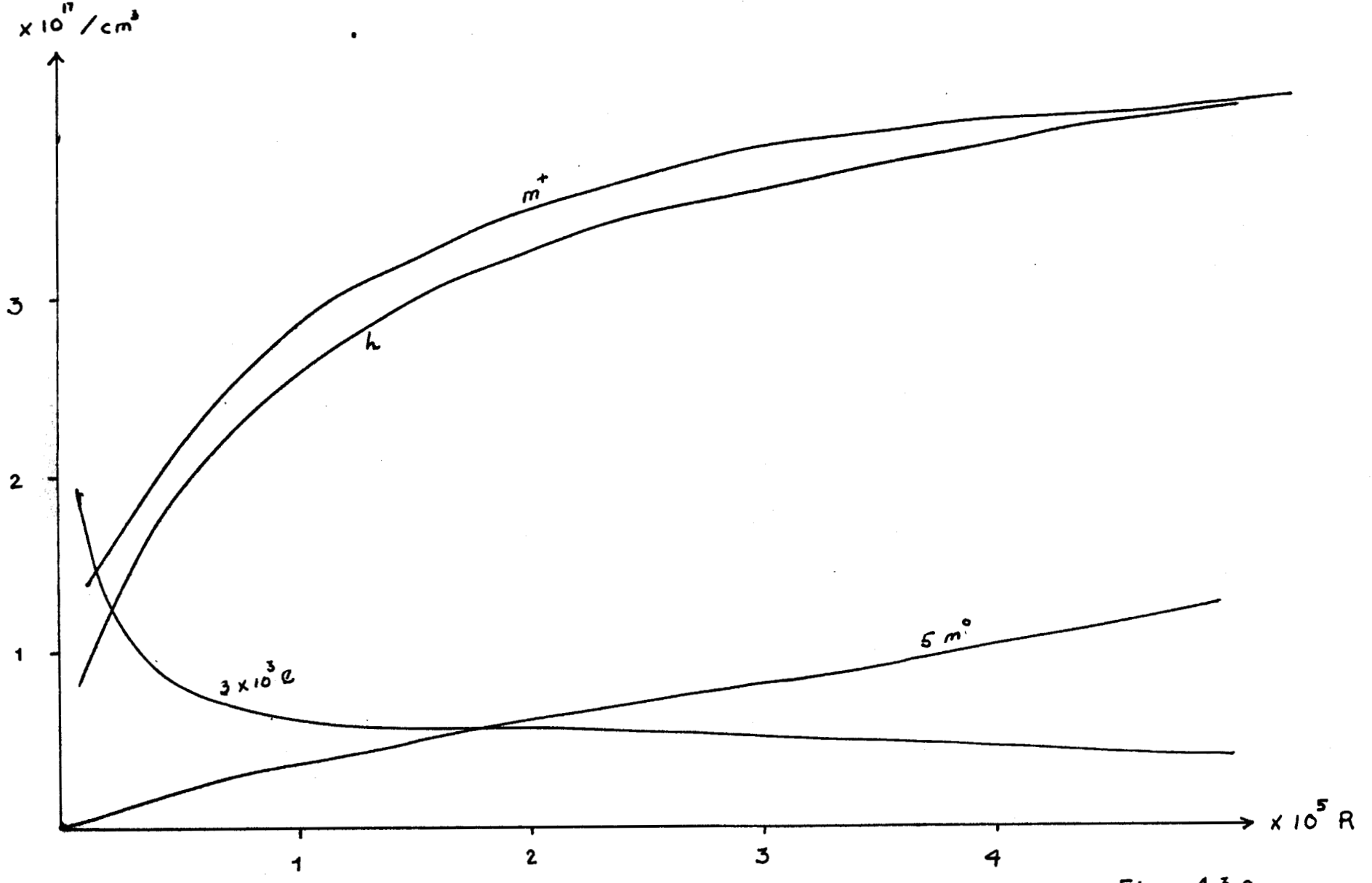


Fig. 4.3 e

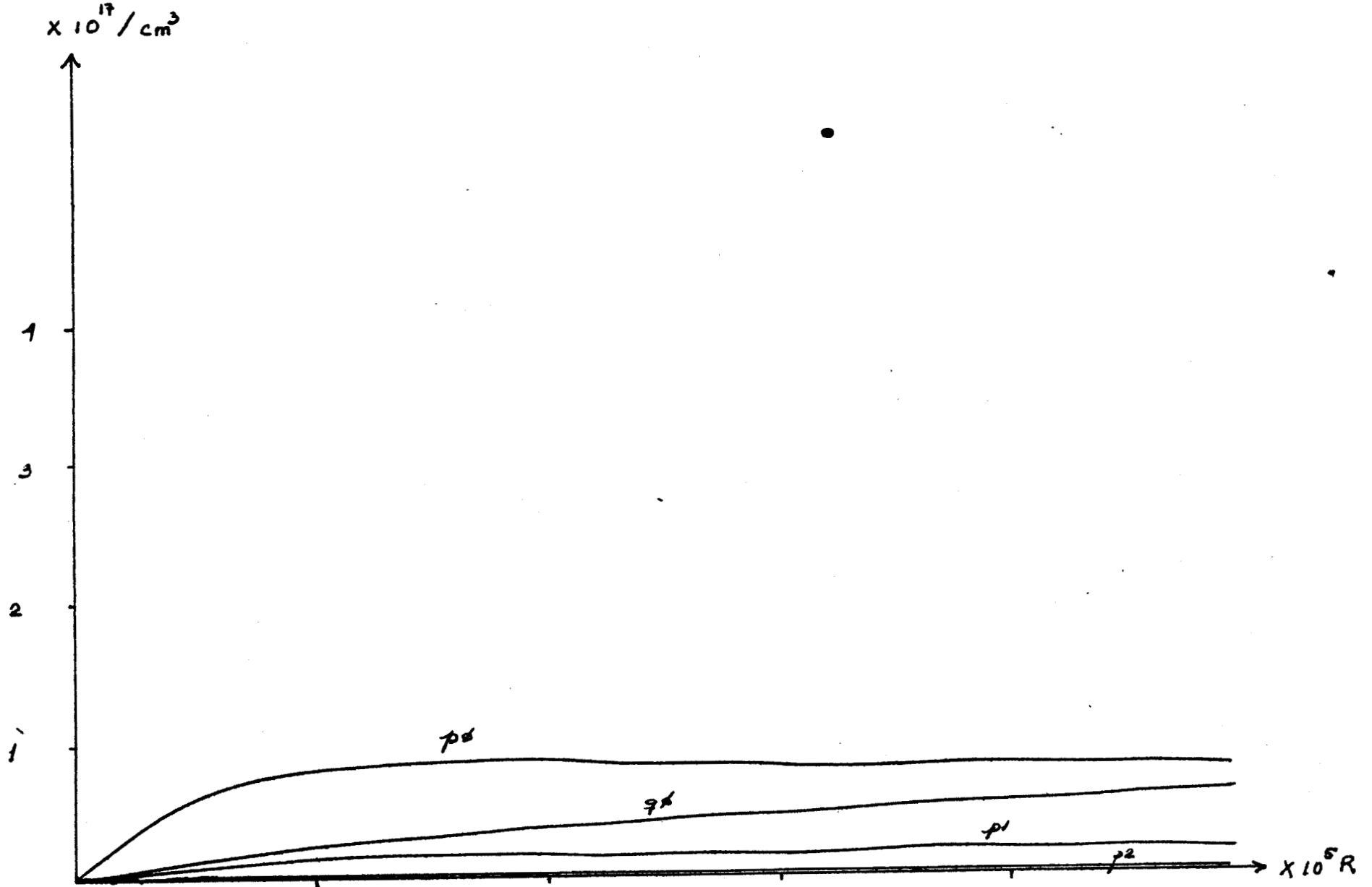


FIG. 1.3f

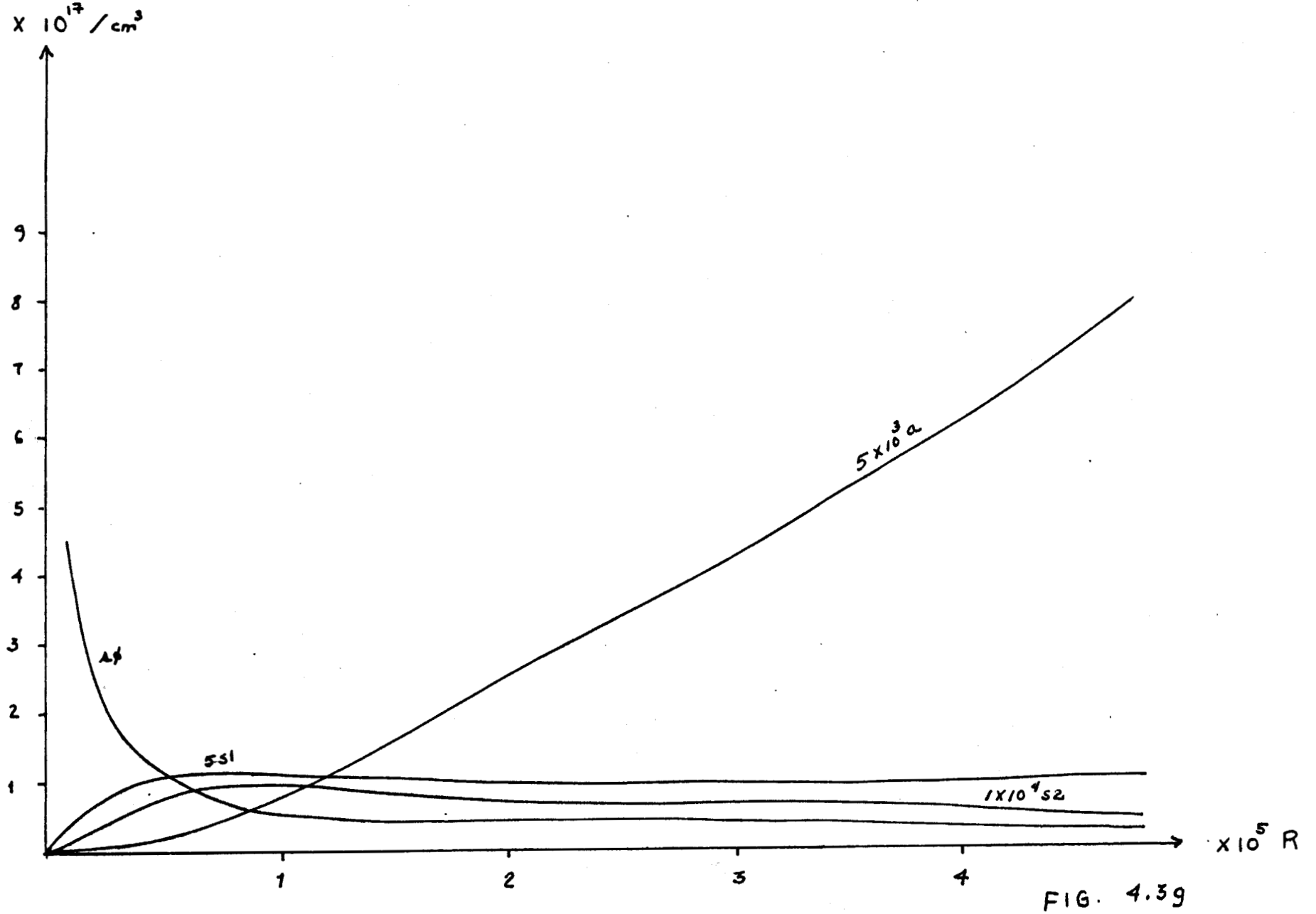


FIG. 4.39

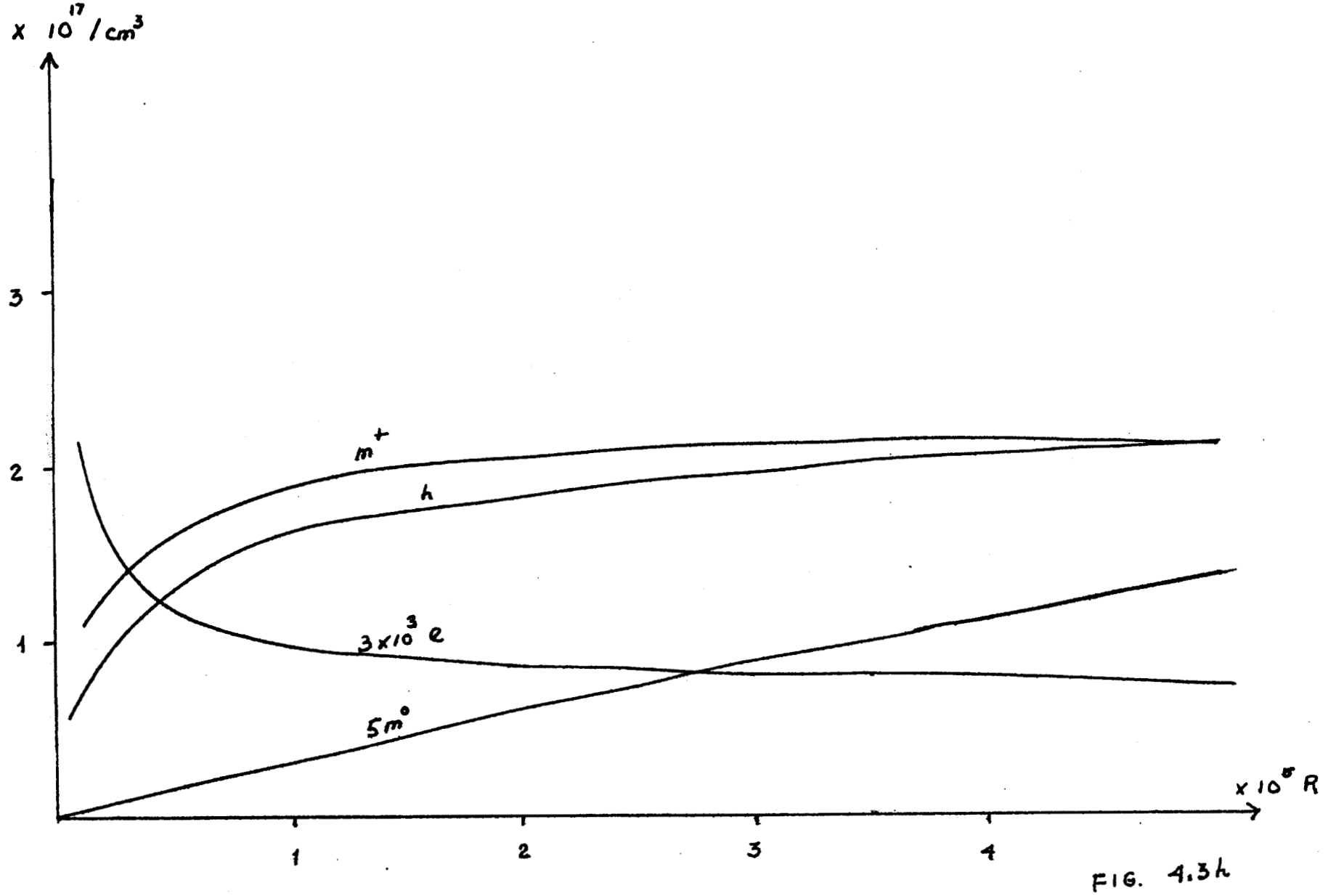


FIG. 4.3h

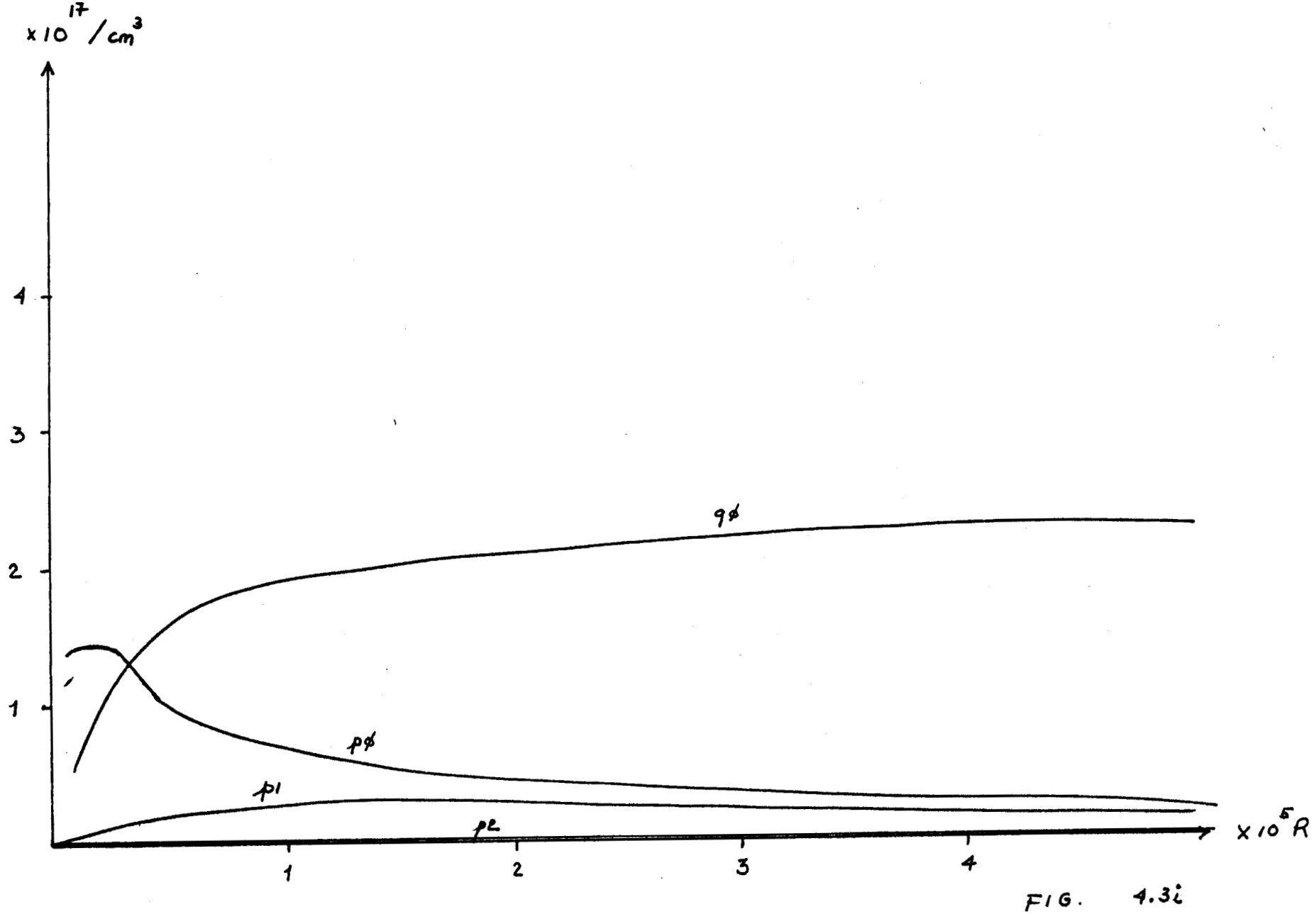


FIG. 4.3i

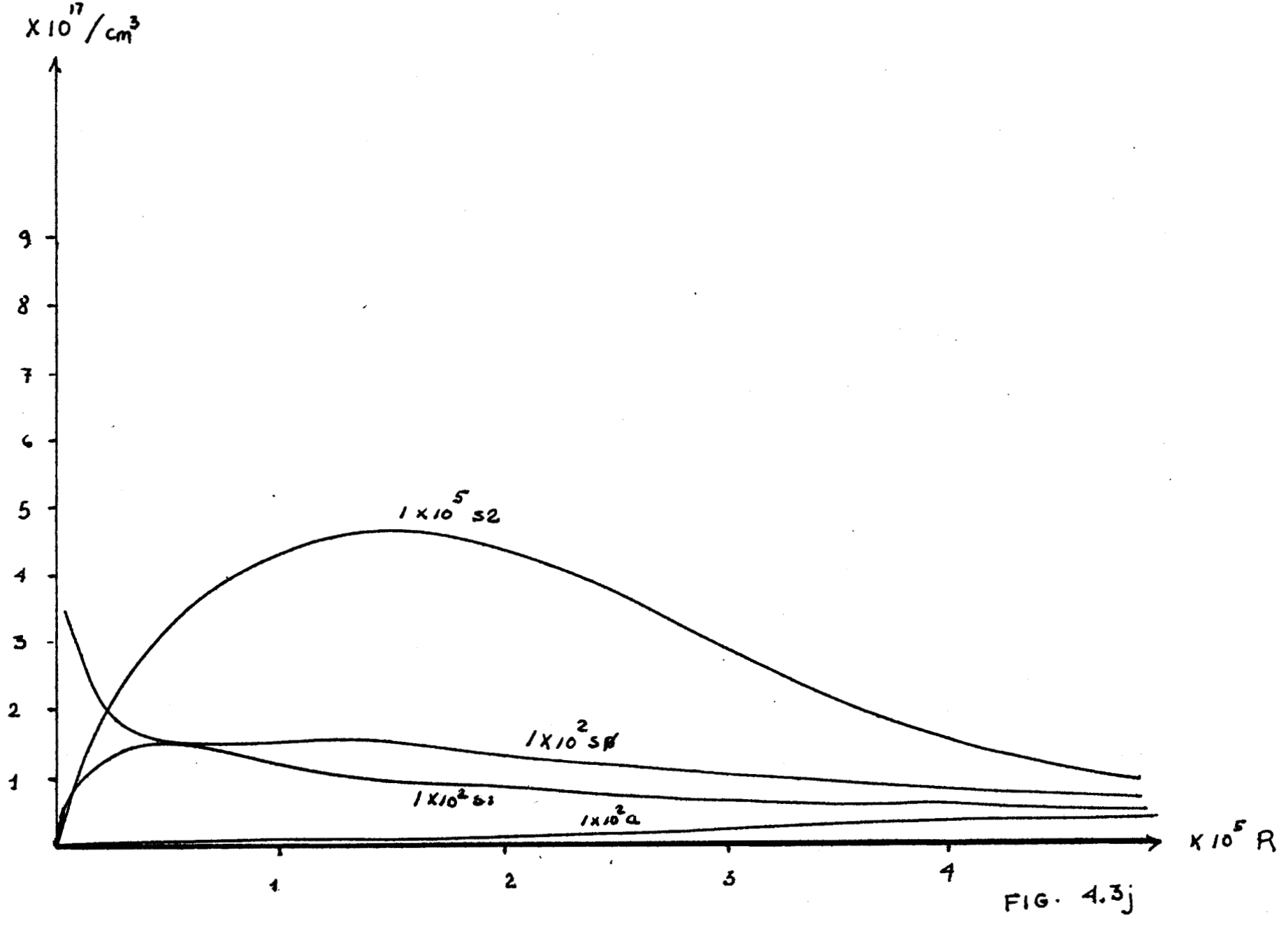

X 10^17 / cm^3
9
8
7
6
5
4
3
2
1
1 X 10^5 S2
1 X 10^2 Sβ
1 X 10^2 S1
1 X 10^2 α
1
2
3
4
X 10^5 R

FIG. 4.3j

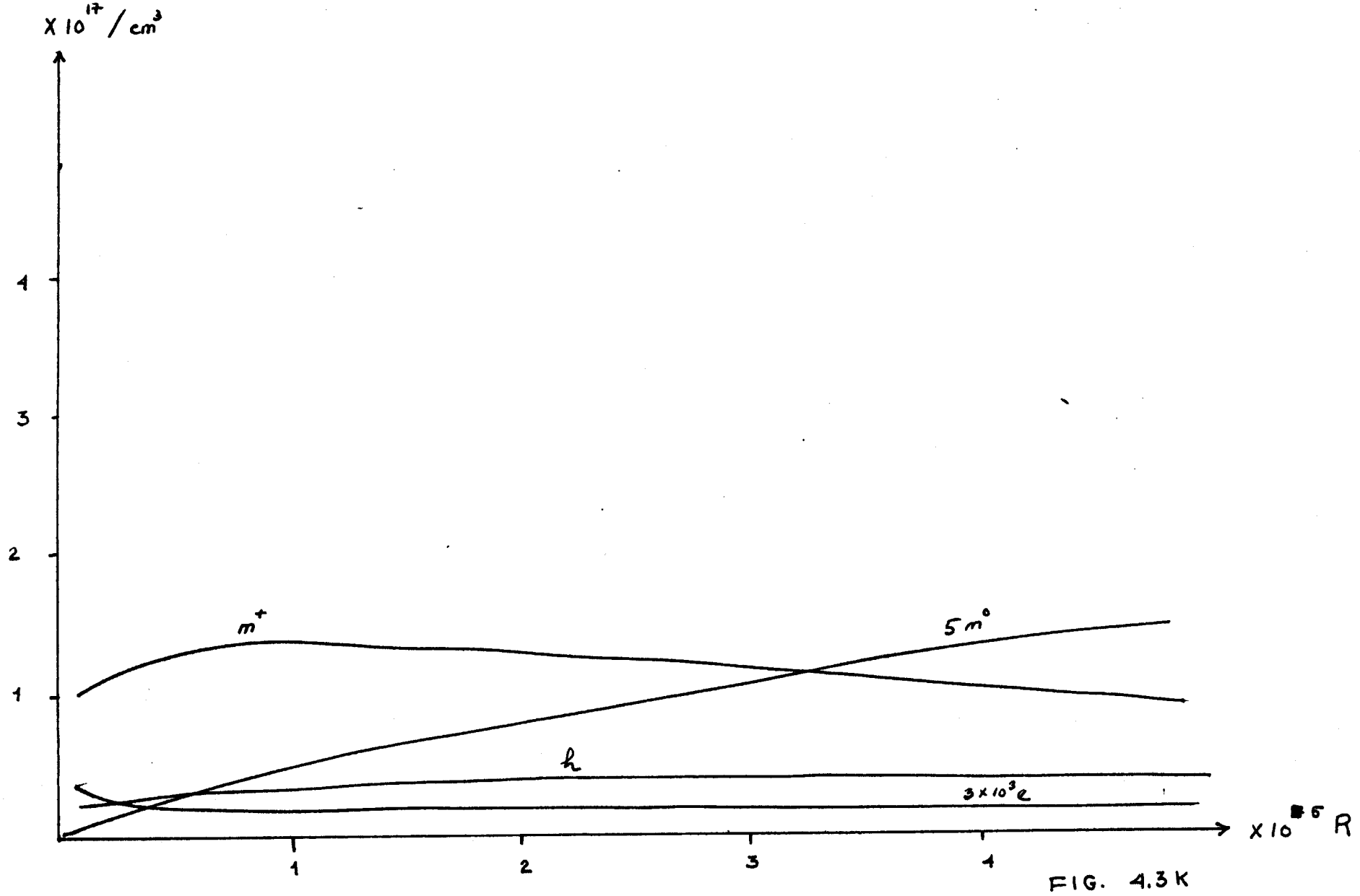


FIG. 4.3K

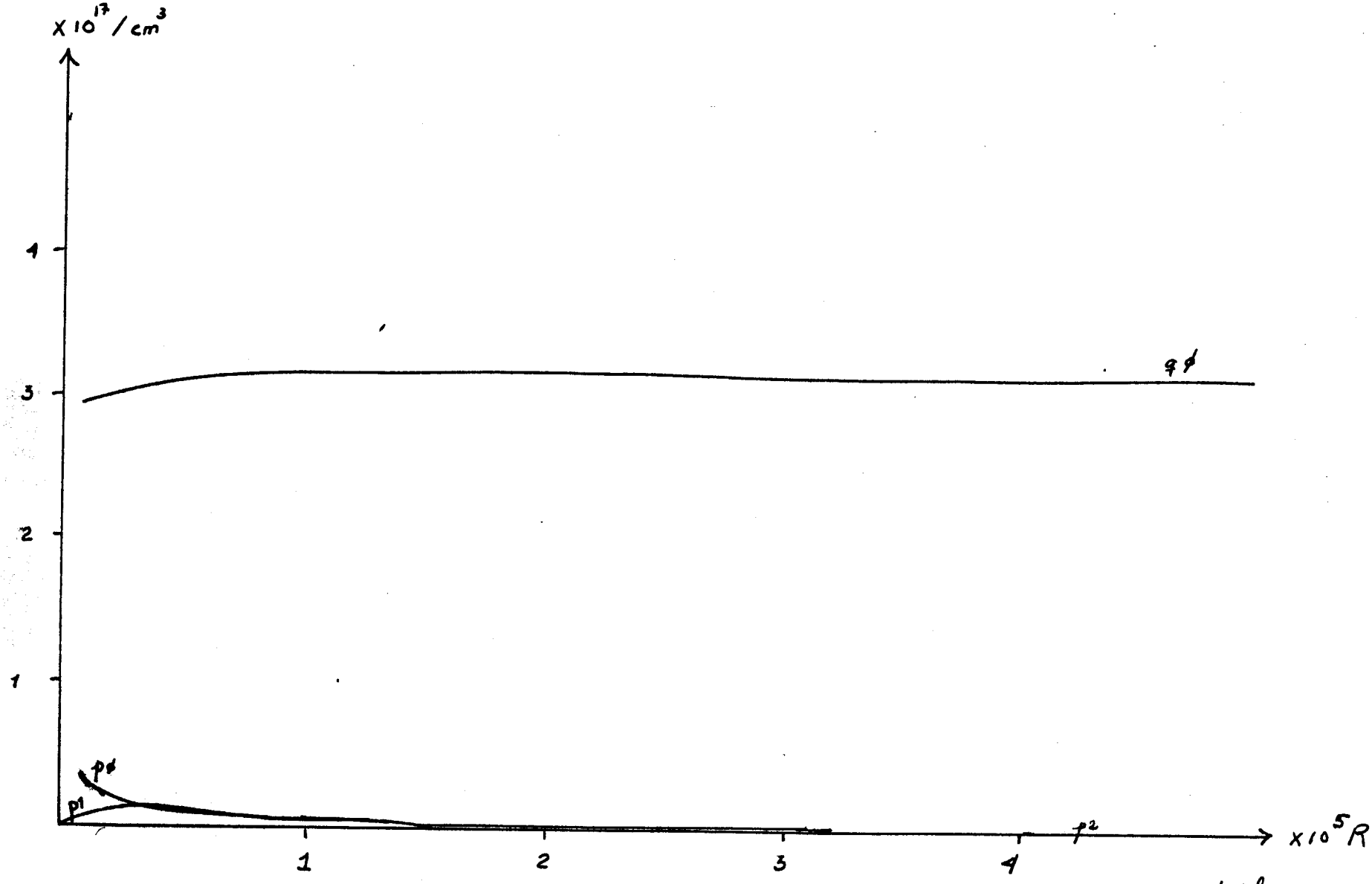


FIG. 4.3ℓ

FIGURAS 4.4 Soluciones del modelo cinetico 2

on condiciones $p0(0) \neq 0$, $q0(0)=0$ y $s0(0) \neq 0$.

Ejes x e y ídem.

Figuras:

4.4a Curvas F para el caso (8,1) y los tres alores de Cl usados: cl=5e-22, le-20 y le-18. En ese orden aparecen de ivel de saturación mas alto a menos alto.

4.4b Curvas F para el caso (2,4) y los tres alores de cl usados. Aparecen de la misma forma que en la 4.4a.

4.4c Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (2,4) cl= 5e-22.

4.4d Curvas m+.m0,e y h " "

" .

4.4e Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "

" .

4.4f Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (2,4) cl= le-20.

4.4g Curvas m+, m0,e y h para " "

" .

4.4h Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "

" .

4.4i Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (2,4) cl = le-18.

4.4j Curvas m+, m0, e y h para "

" .

4.4 k Curvas p0,p1,p2 y q0 para "

" .

4.4 l Curvas F para el caso (19,3) y para los res valores de cl usados. Idem, aparecen que en la fog. 4.4a.

4.4 m Curvas F para el caso (1,12) y para los res valores usados. Aparecen en la misma forma que 4.4a.

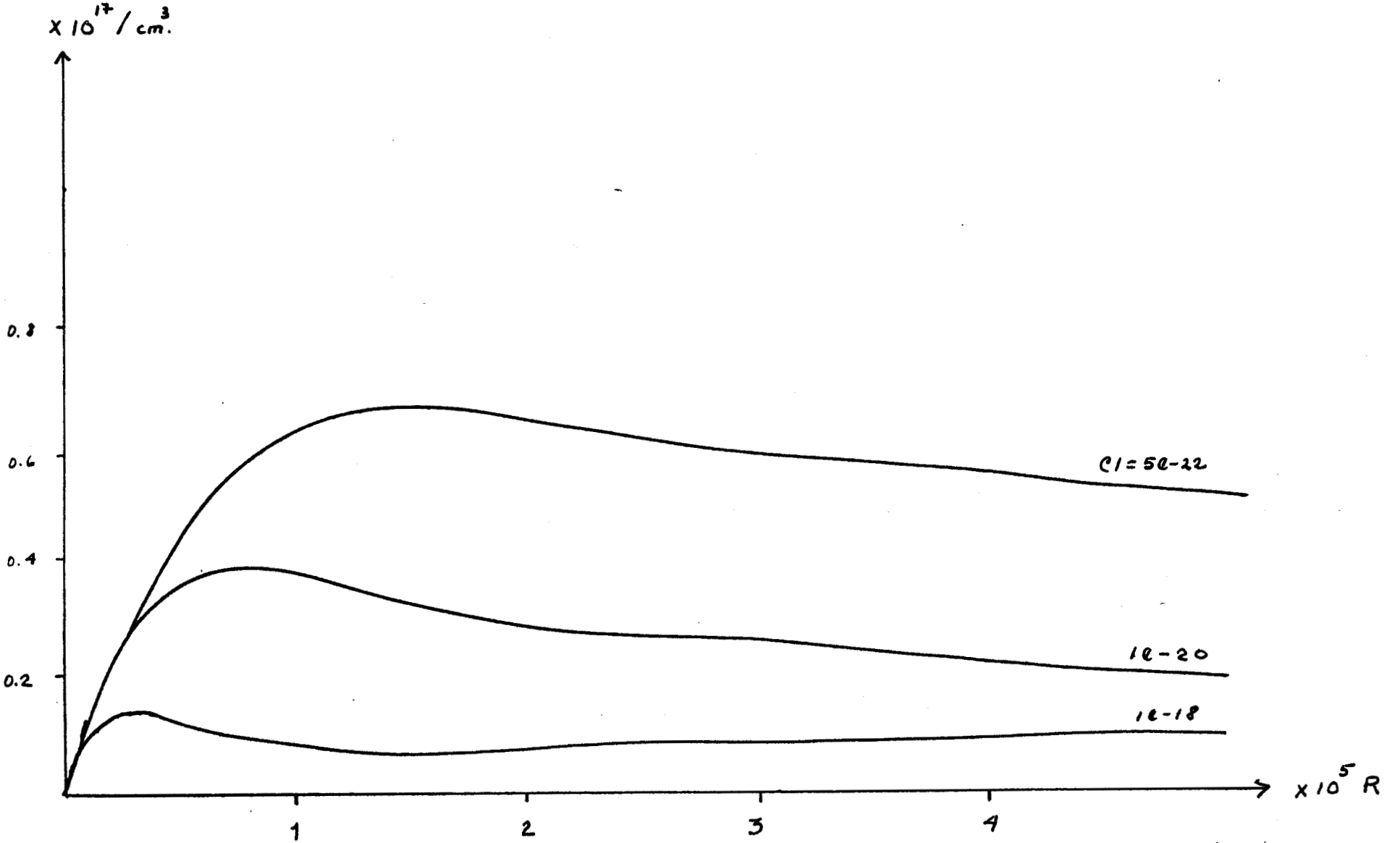


FIG. 4.4a

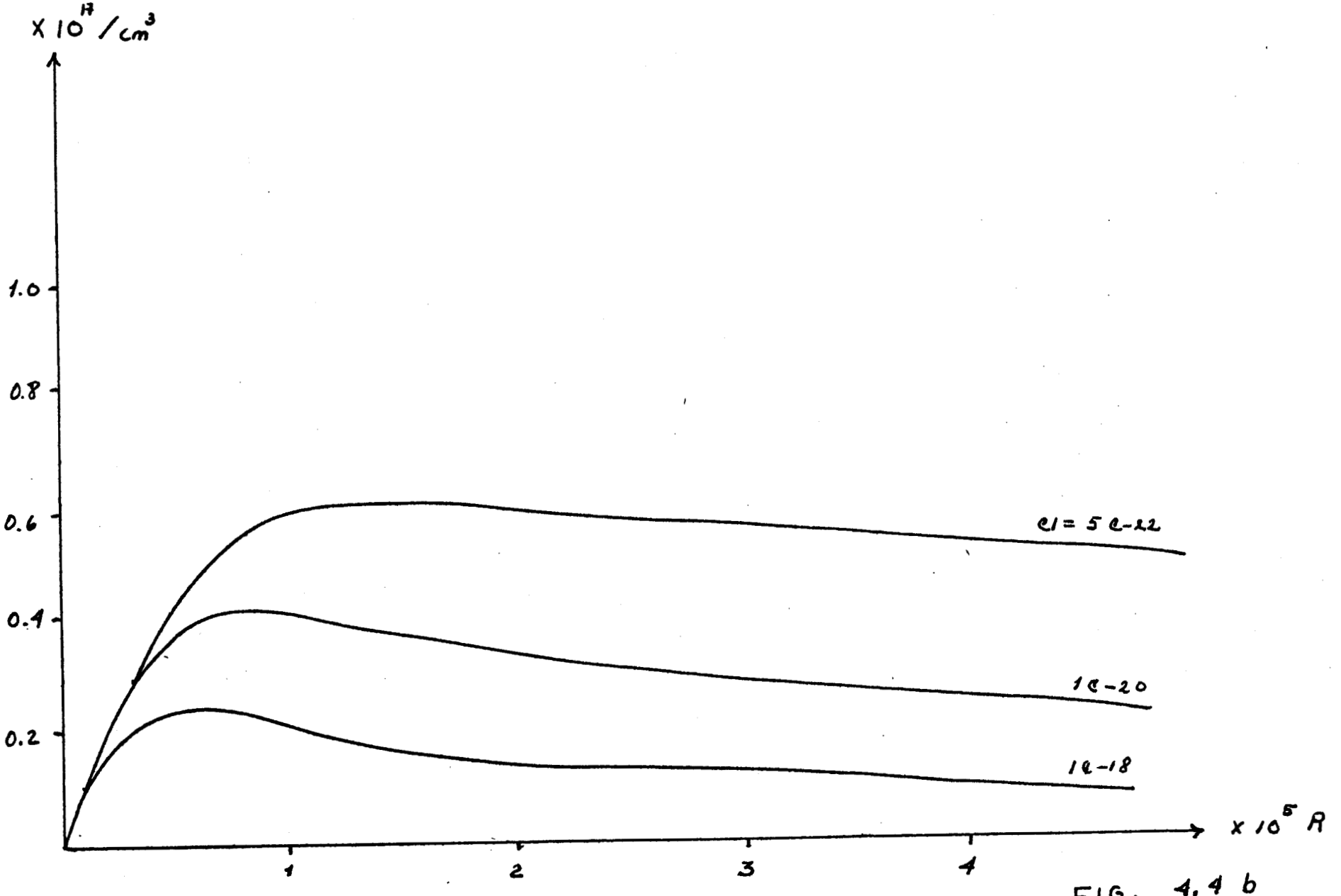


FIG. 4.4 b

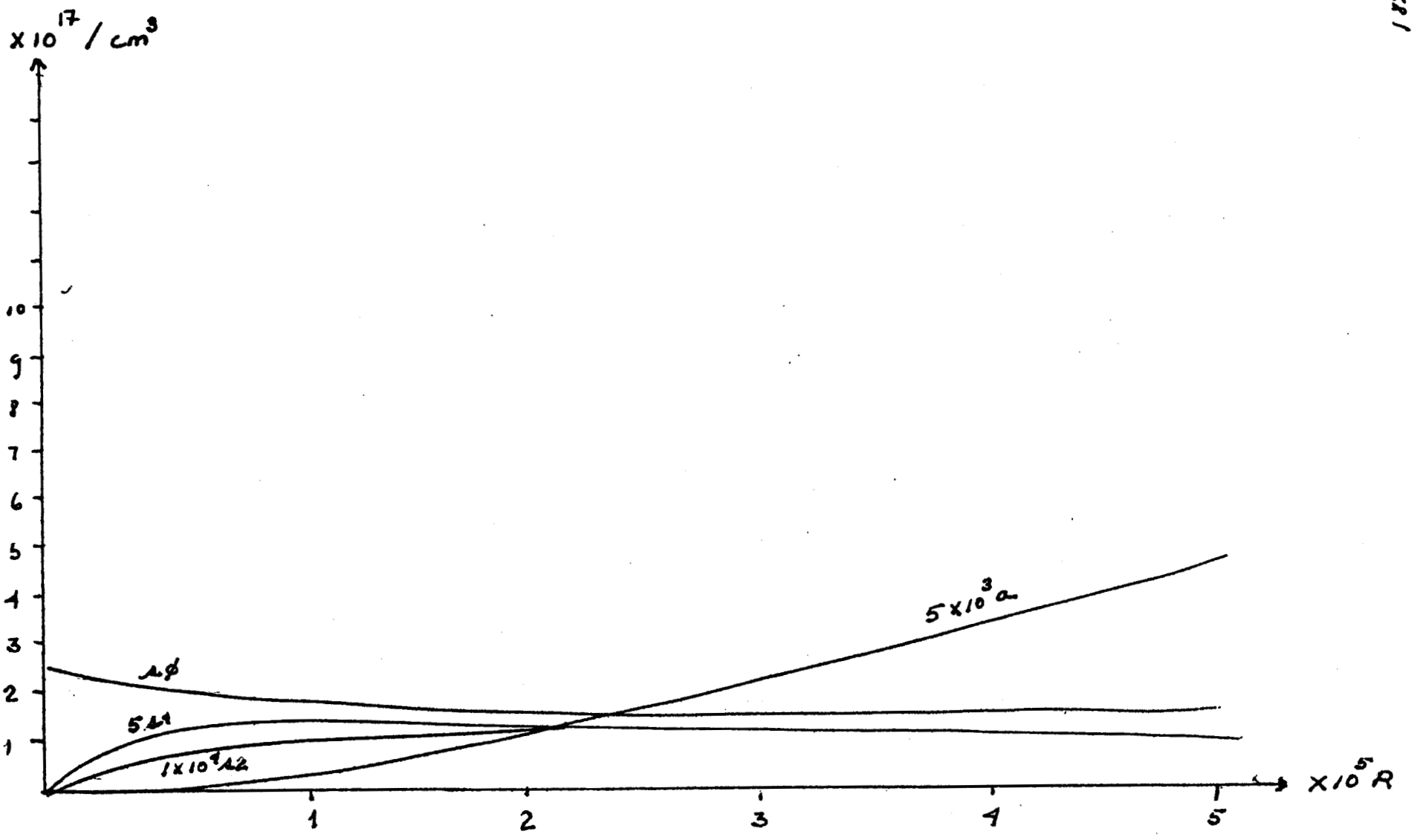


FIG. 4.4C

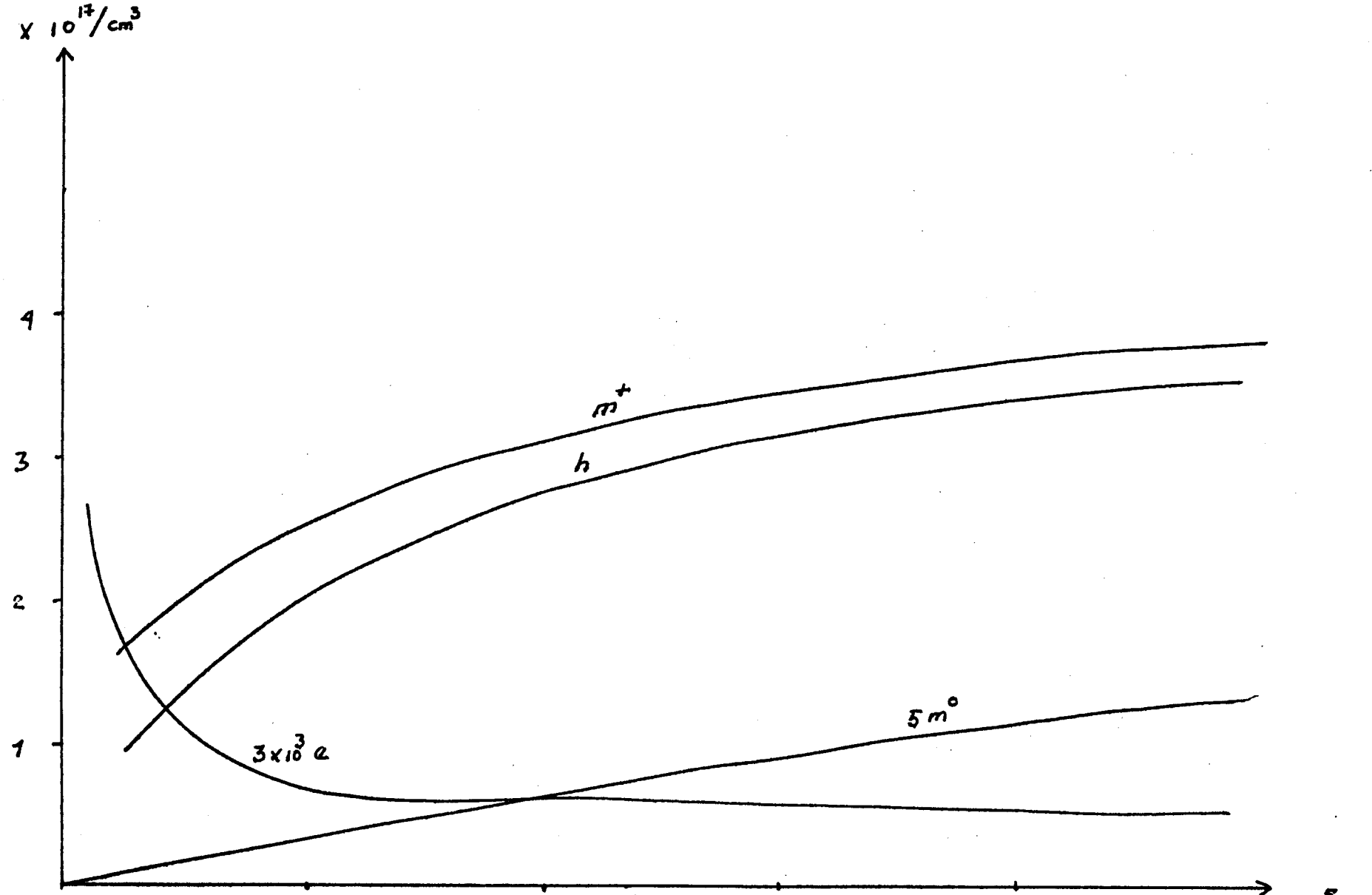


FIG. 4.4 d

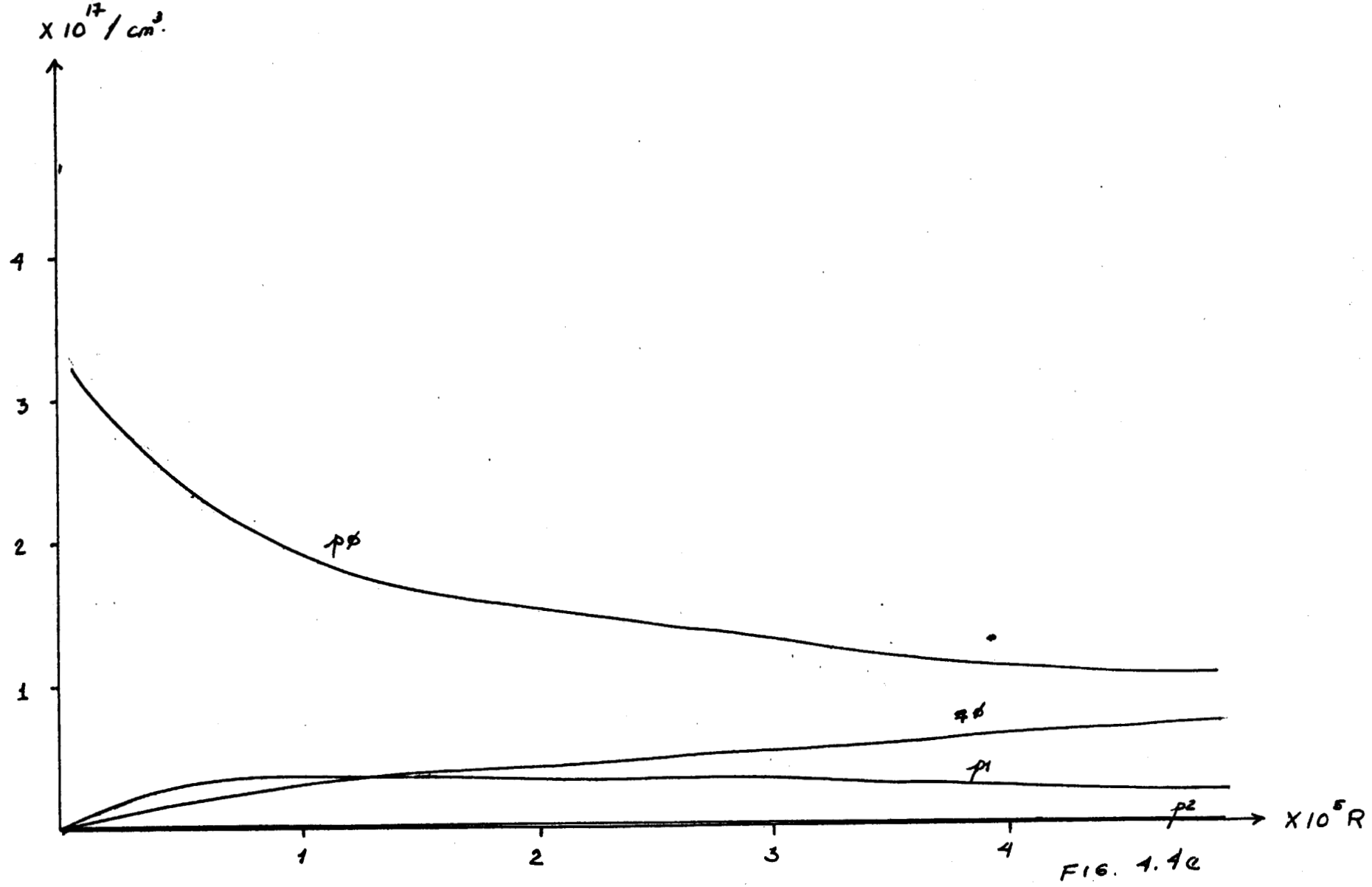


FIG. 1.4a

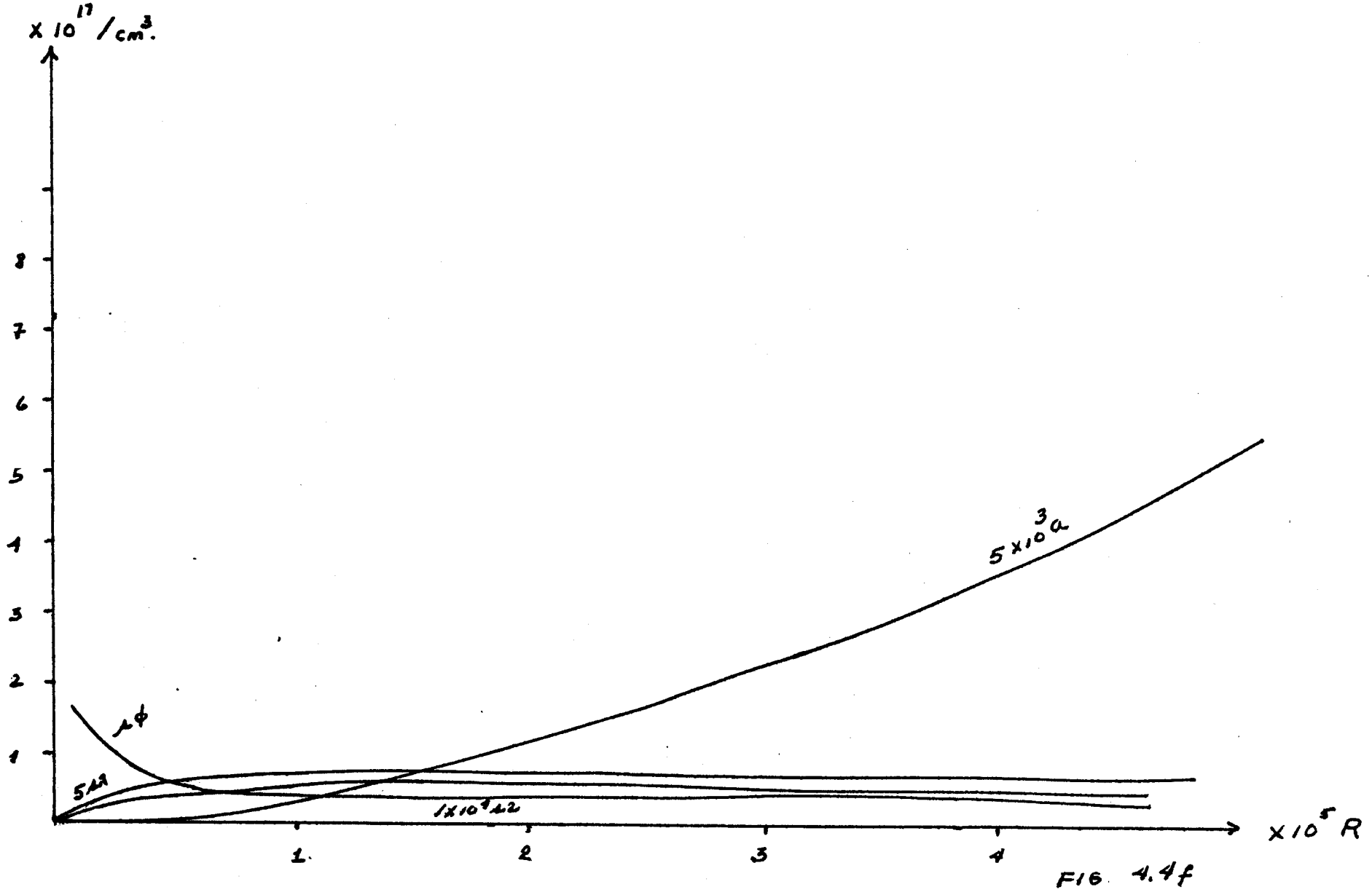


FIG 4.4f

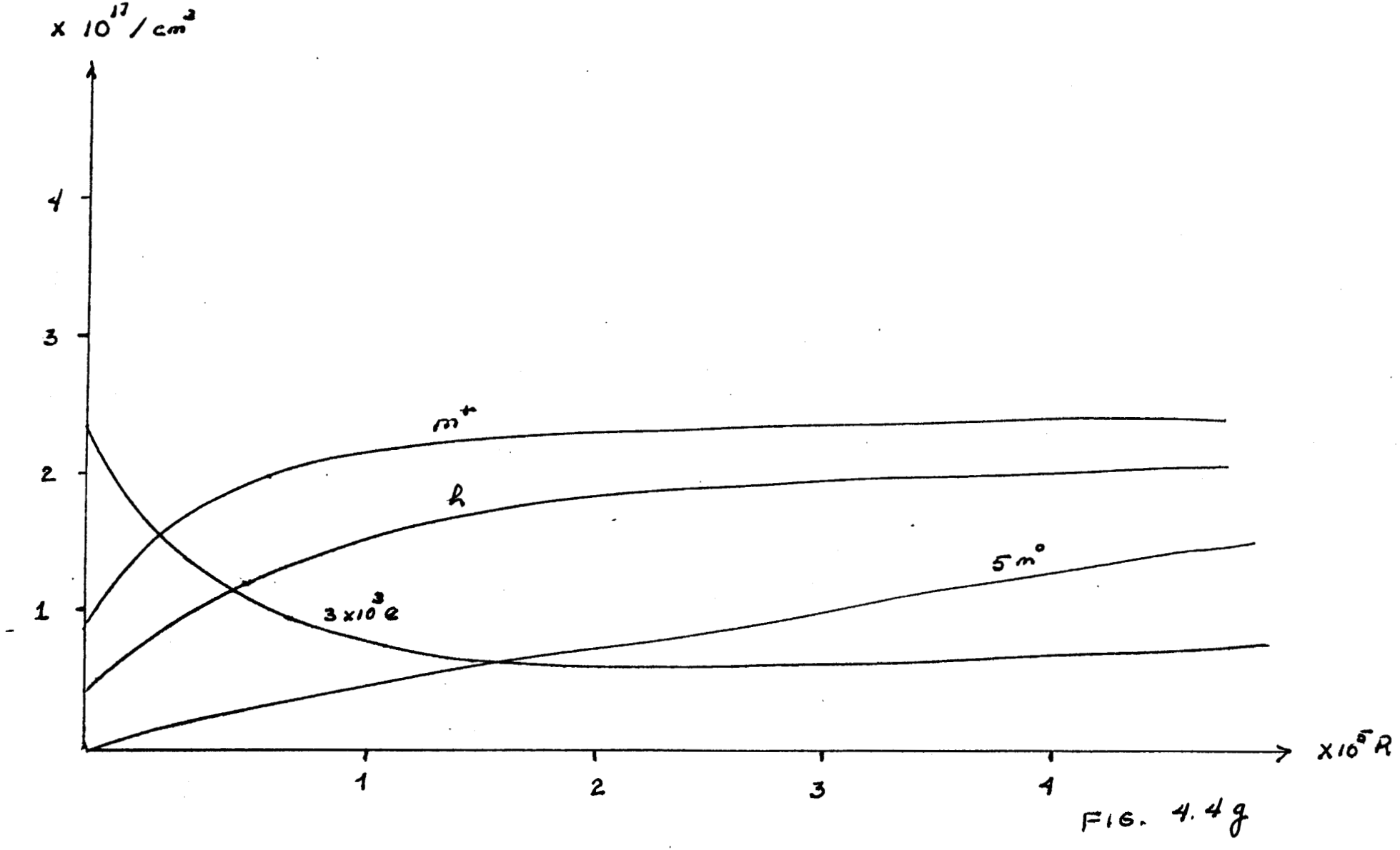


FIG. 4.4 g

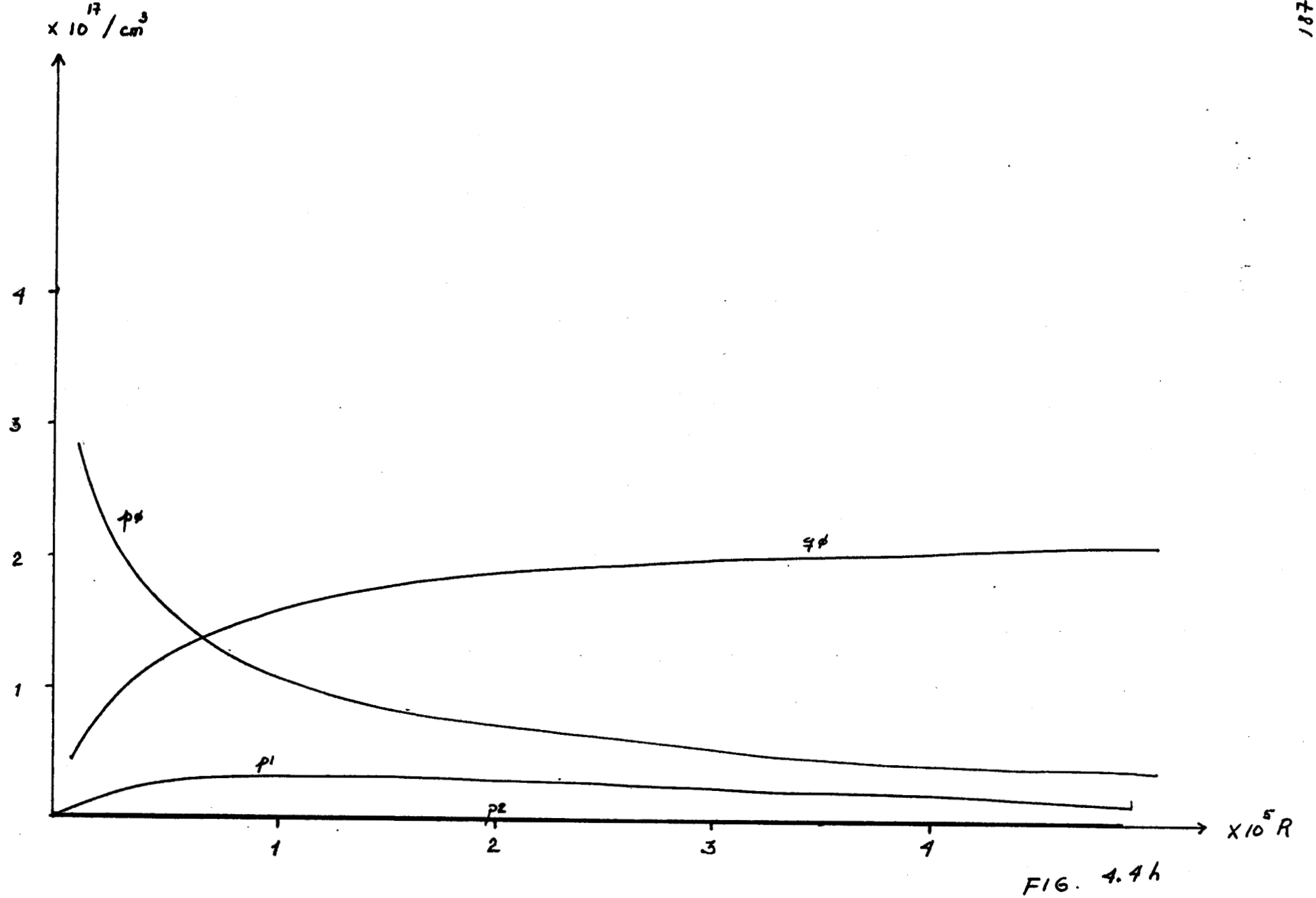


FIG. 4.4h

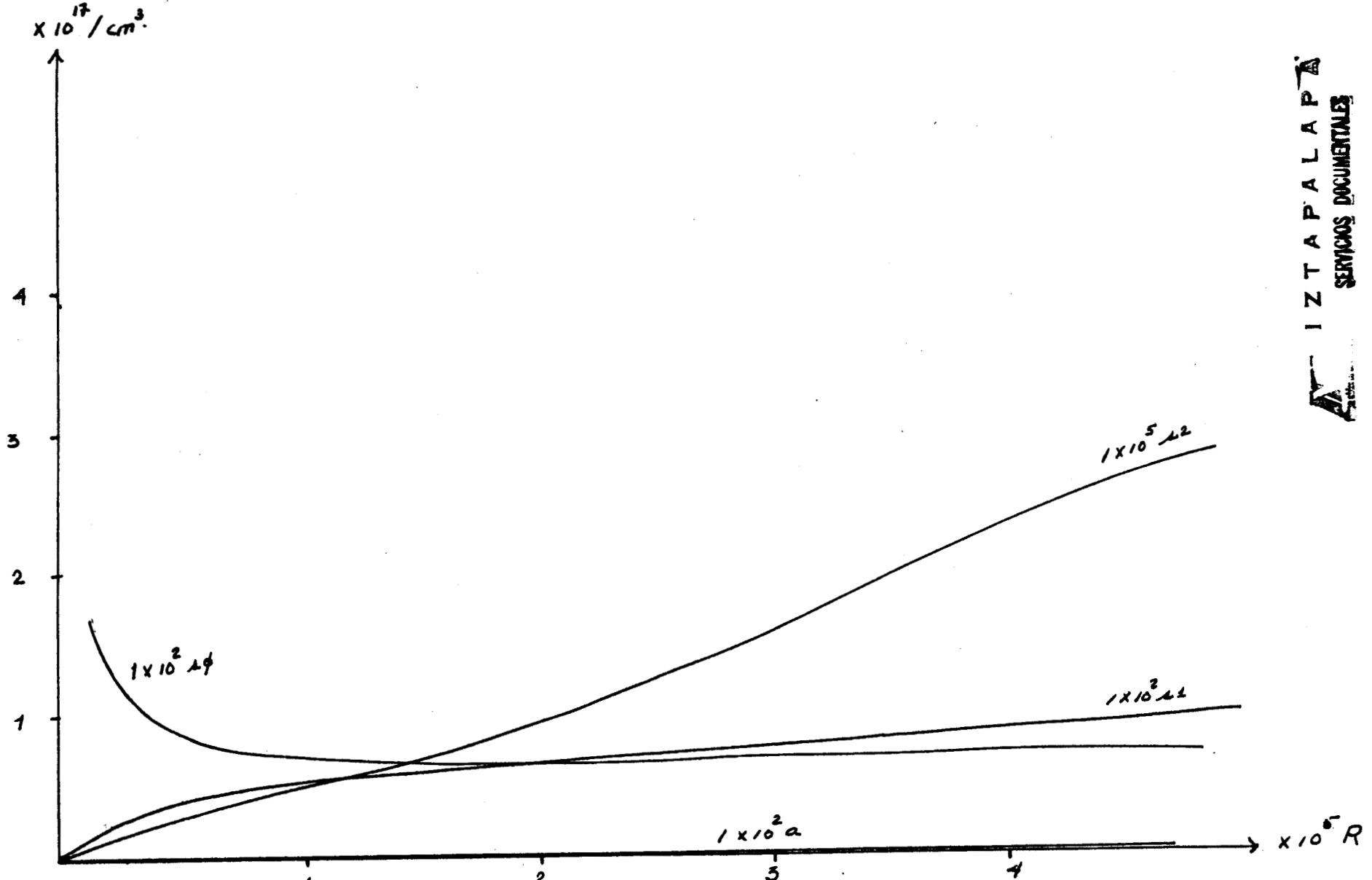


FIG. 4.4i

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

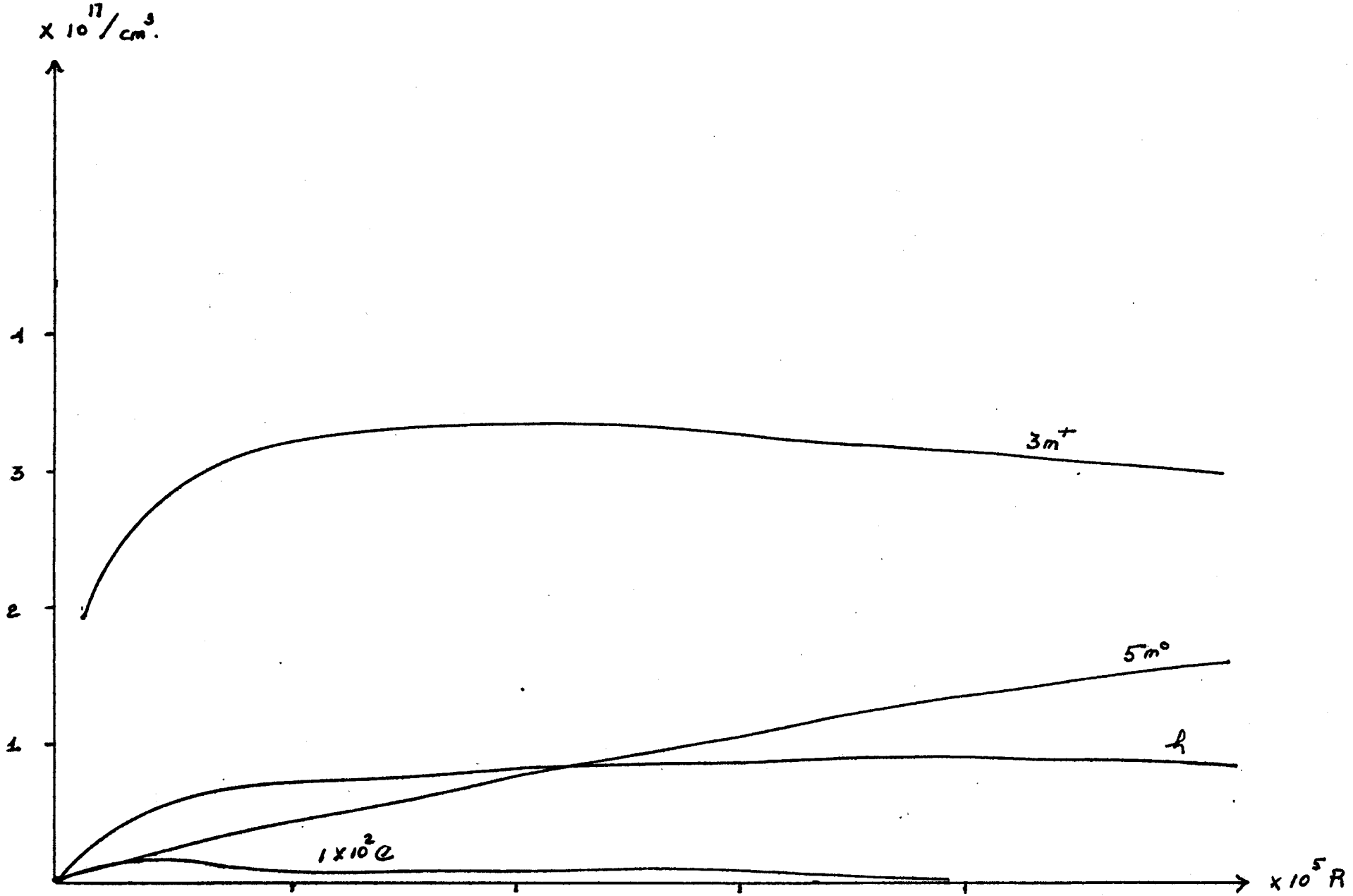


FIG. 4.4j

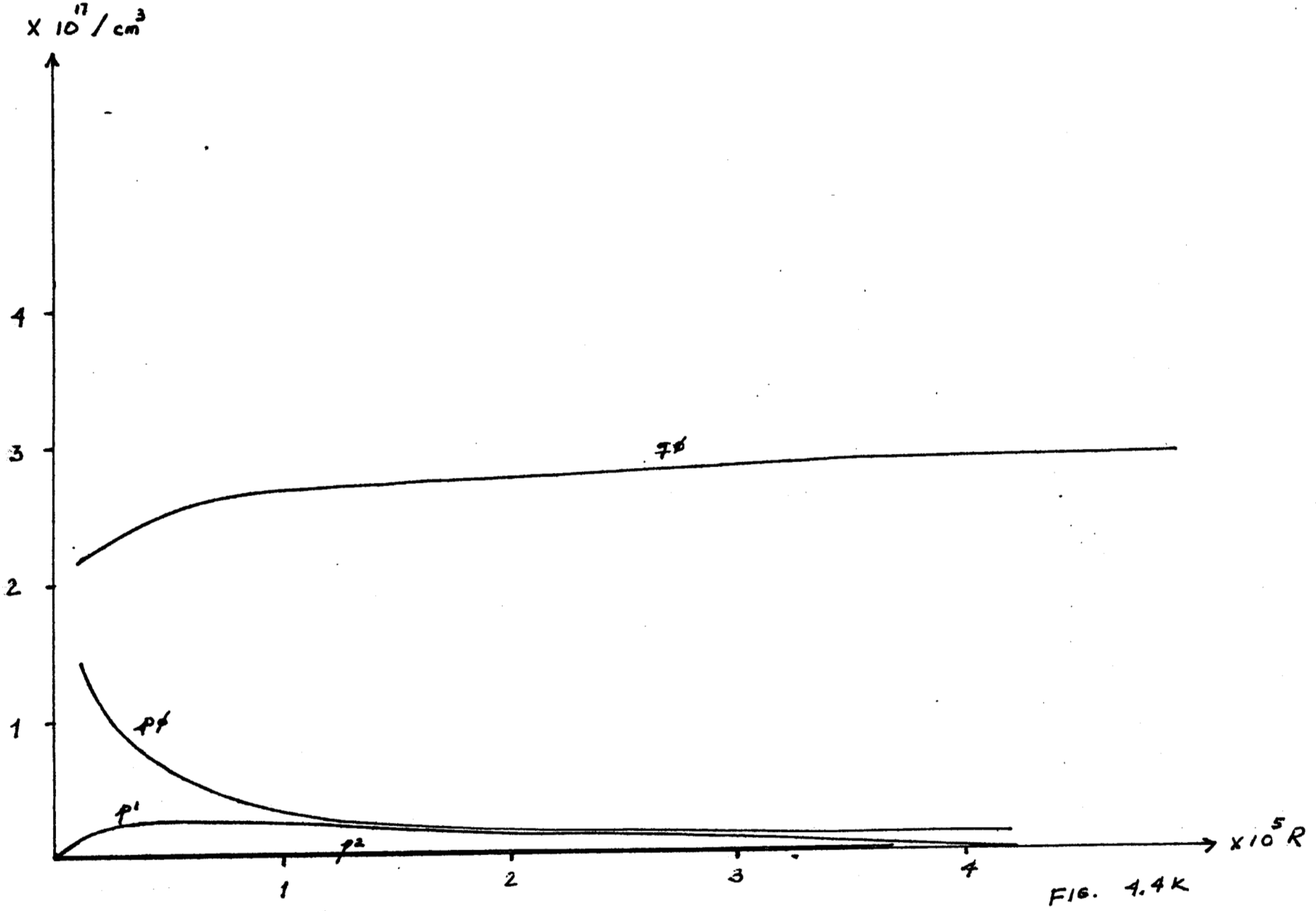


FIG. 4.4K

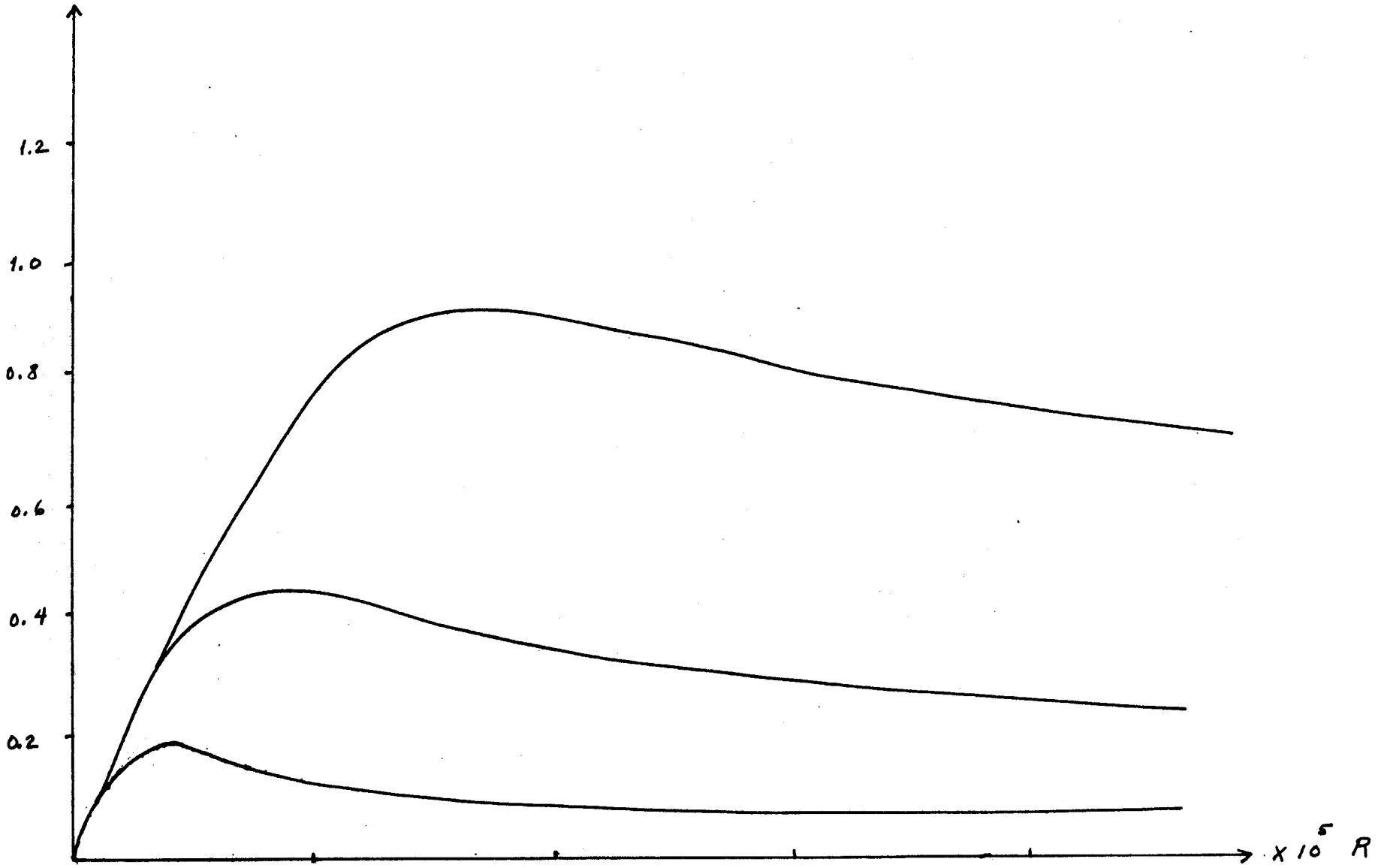


FIG. 4.4 ℓ

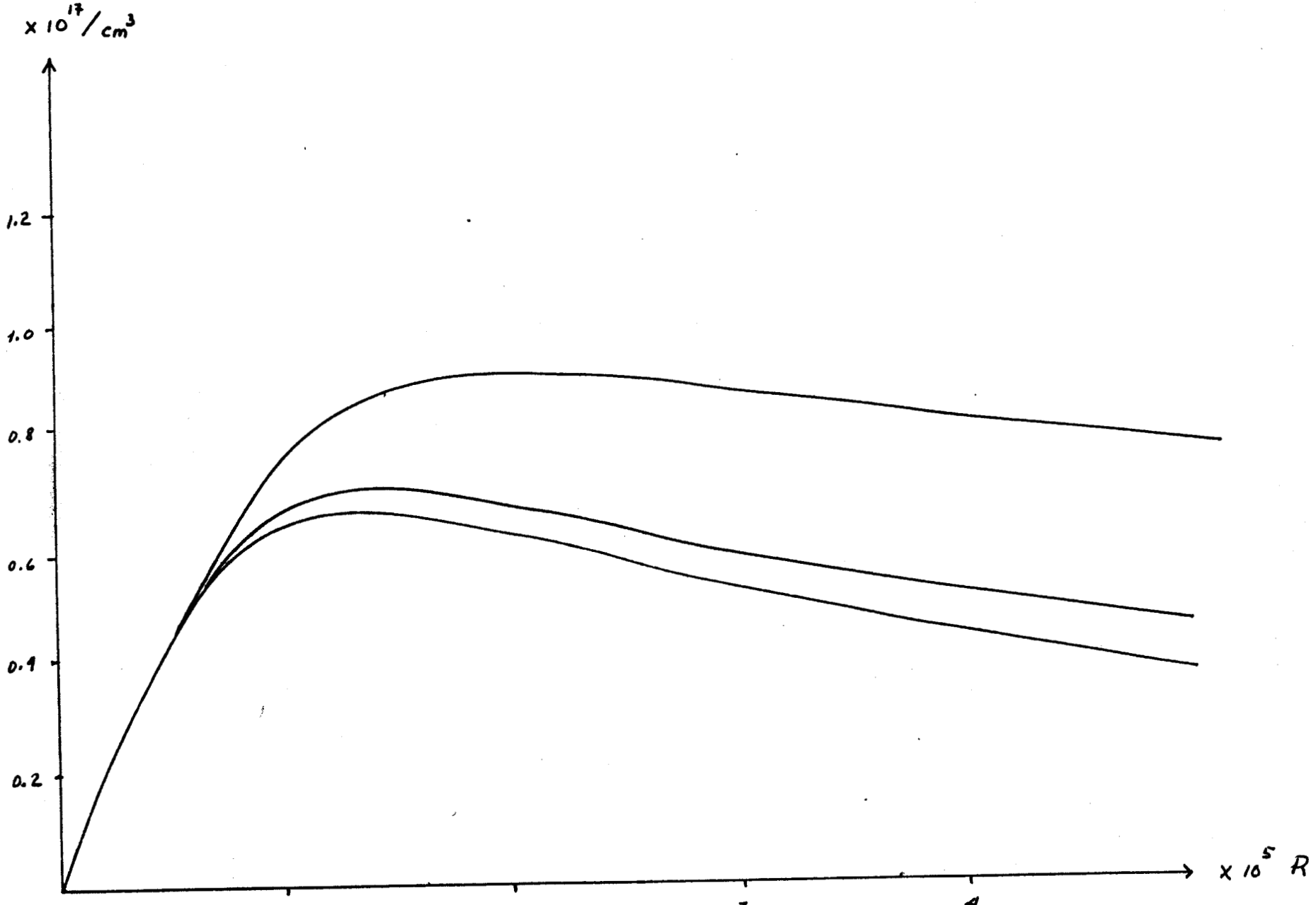


FIG. 4.4 m

FIGURAS 4.5 Soluciones del modelo cinético 2 con factor de atrapamiento de electrones por dímeros igual a 10 respecto asu atrapamiento por dipolos. Condiciones iniciales de $p0(0)=0$, $q0(0) = 0$ y $s0(0) \neq 0$.

Ejes x e y ídem.

Figuras:

4.5a Curvas F para s0(0)=3,5,10 y 25e17 para cl= 5e-22.

4.5b Curvas F " " " " para cl= 1e-20.

4.5c Curvas F para " " " pasa cl=1e-18.

4.5d Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 5e-22.

4.5e Curvas m+,m0,e y h para " y " .

4.6f Curves p0,p1,p2 y q0 para " y " .

4.5g Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 1e-20.

4.5h Curvas m+, m0, e y h para " y " .

4,5i Cutves p0,p1,p2 y q0 para " y " .

4.5j Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 1e-18.

4.5k Curvas m+, m0, e y h para " y " .

4.5l Curvas p0,p1,p2 y a para " y " .

FIGURAS 4.5

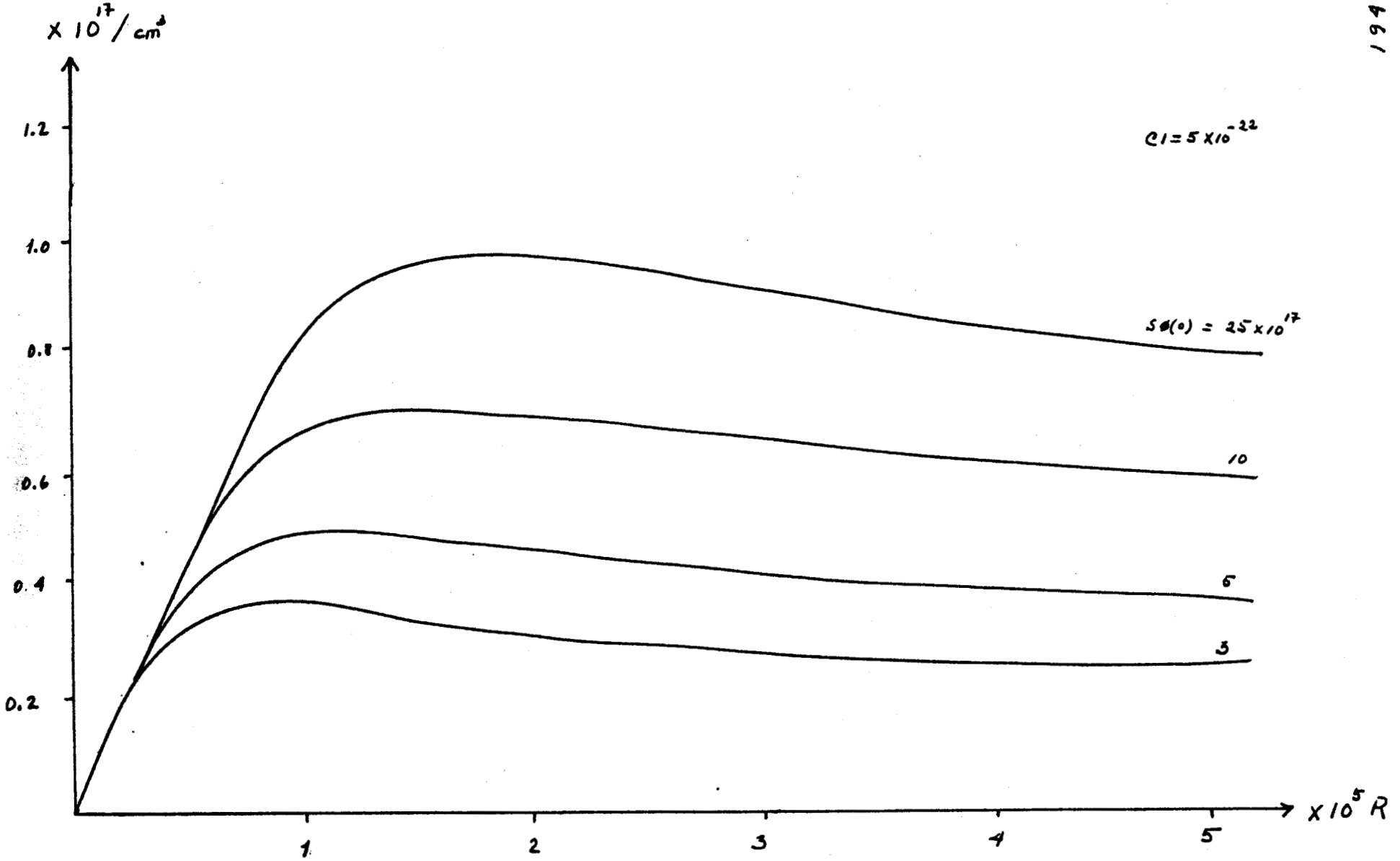

X 10^17 / cm^3
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
C1 = 5 X 10^-22
S∅(0) = 25 X 10^17
10
6
3
1
2
3
4
5
X 10^5 R

FIG. 4.5a

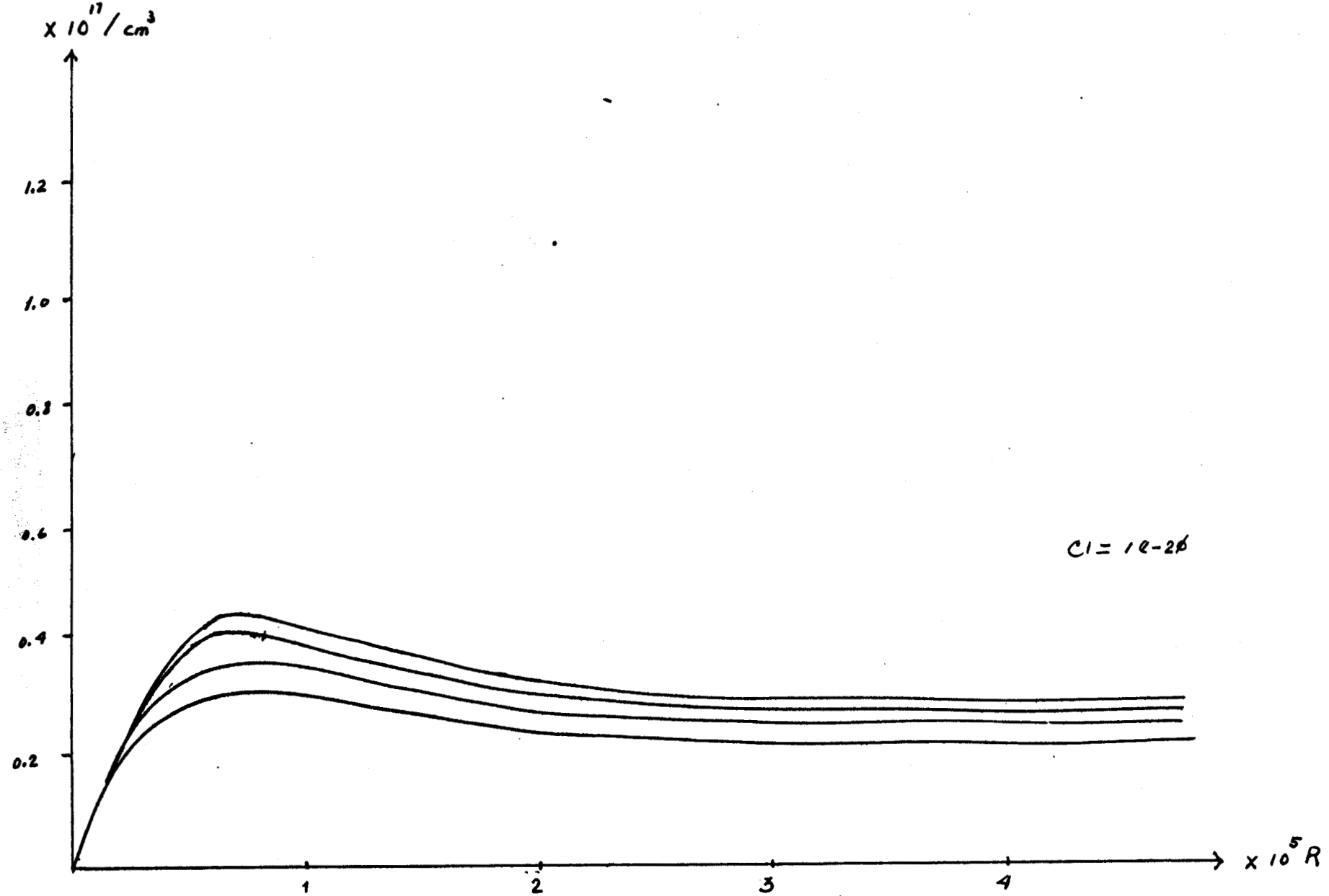


FIG. 4.5 b

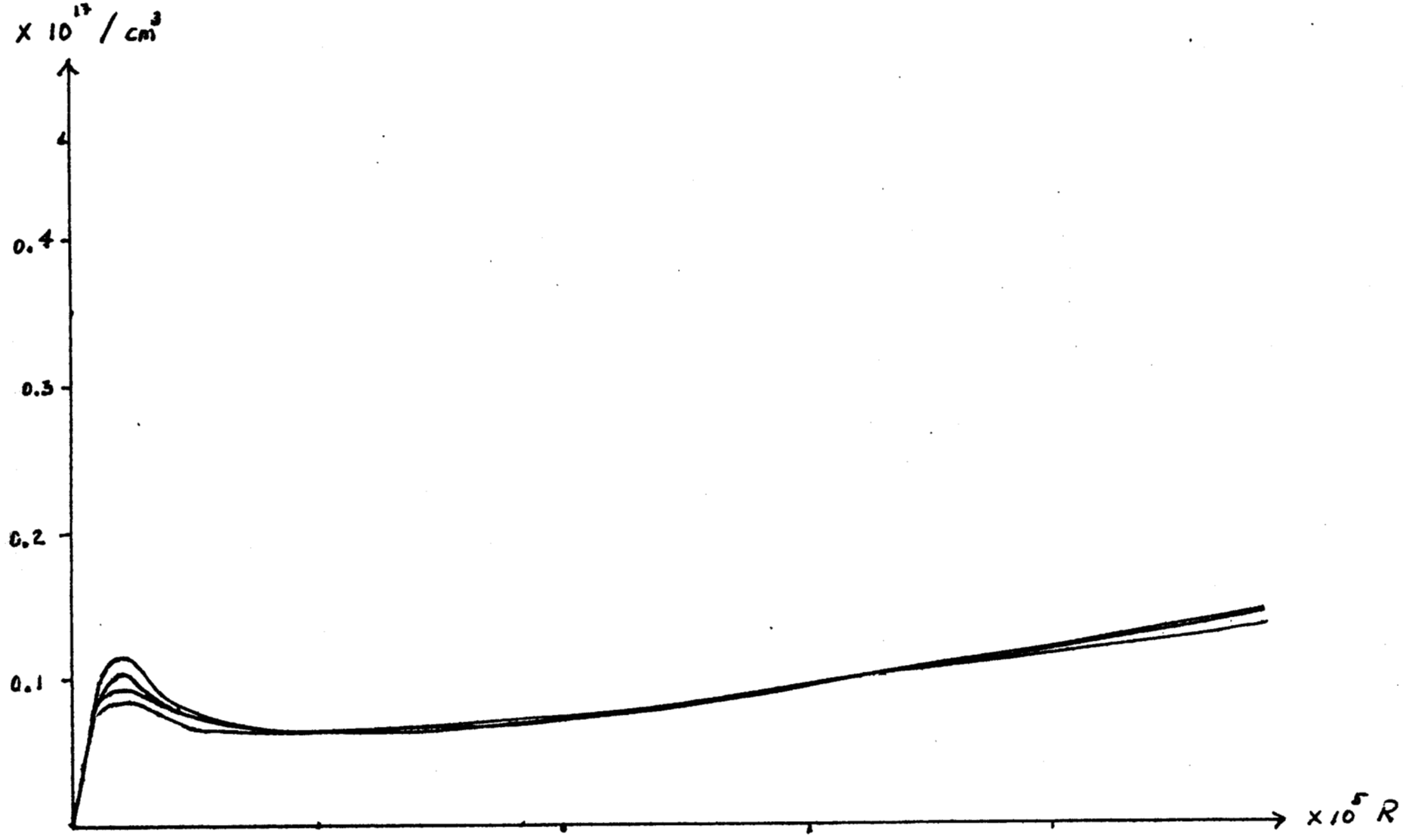


FIG. 4.5c

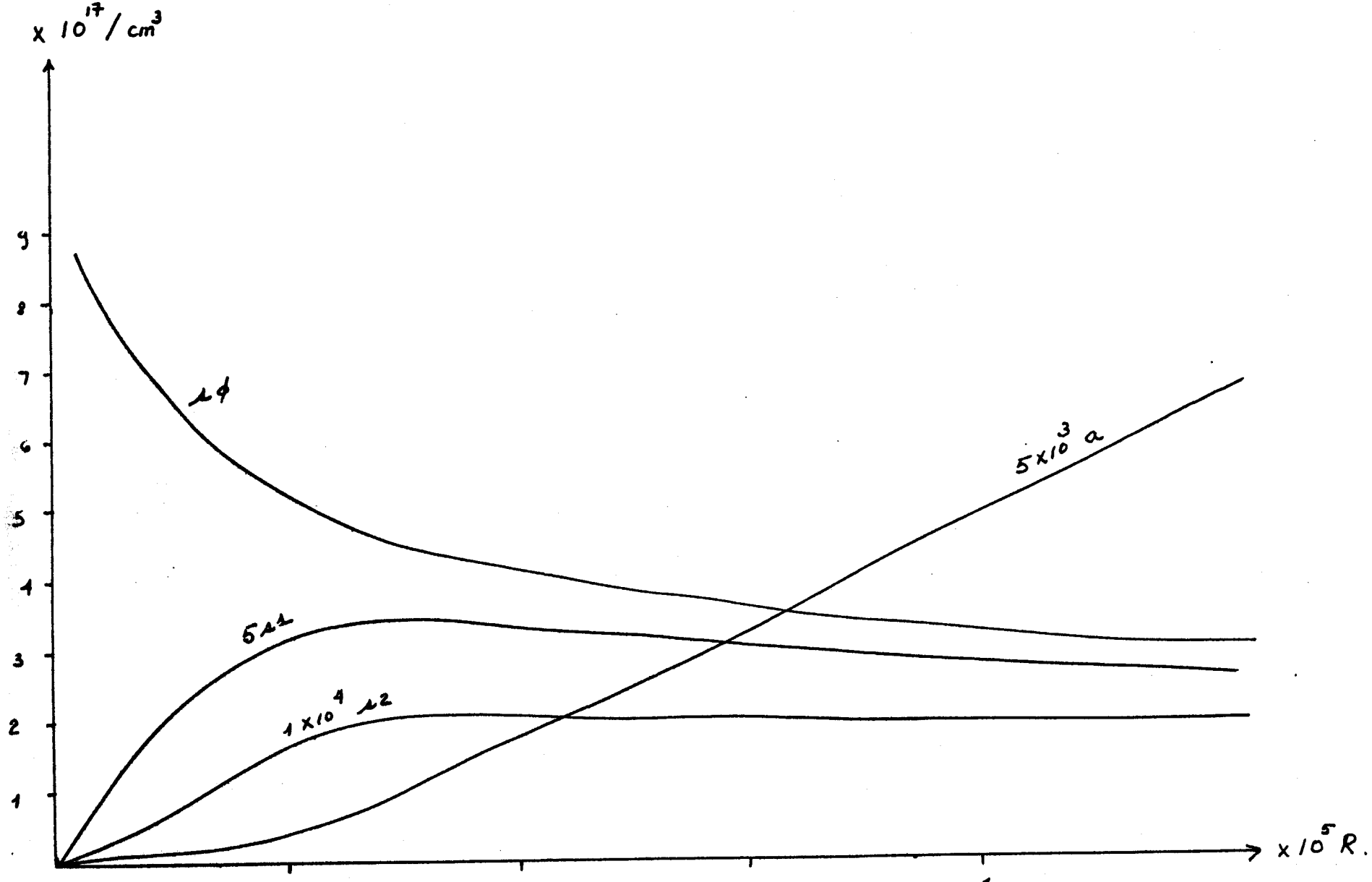


Fig. 4.5d

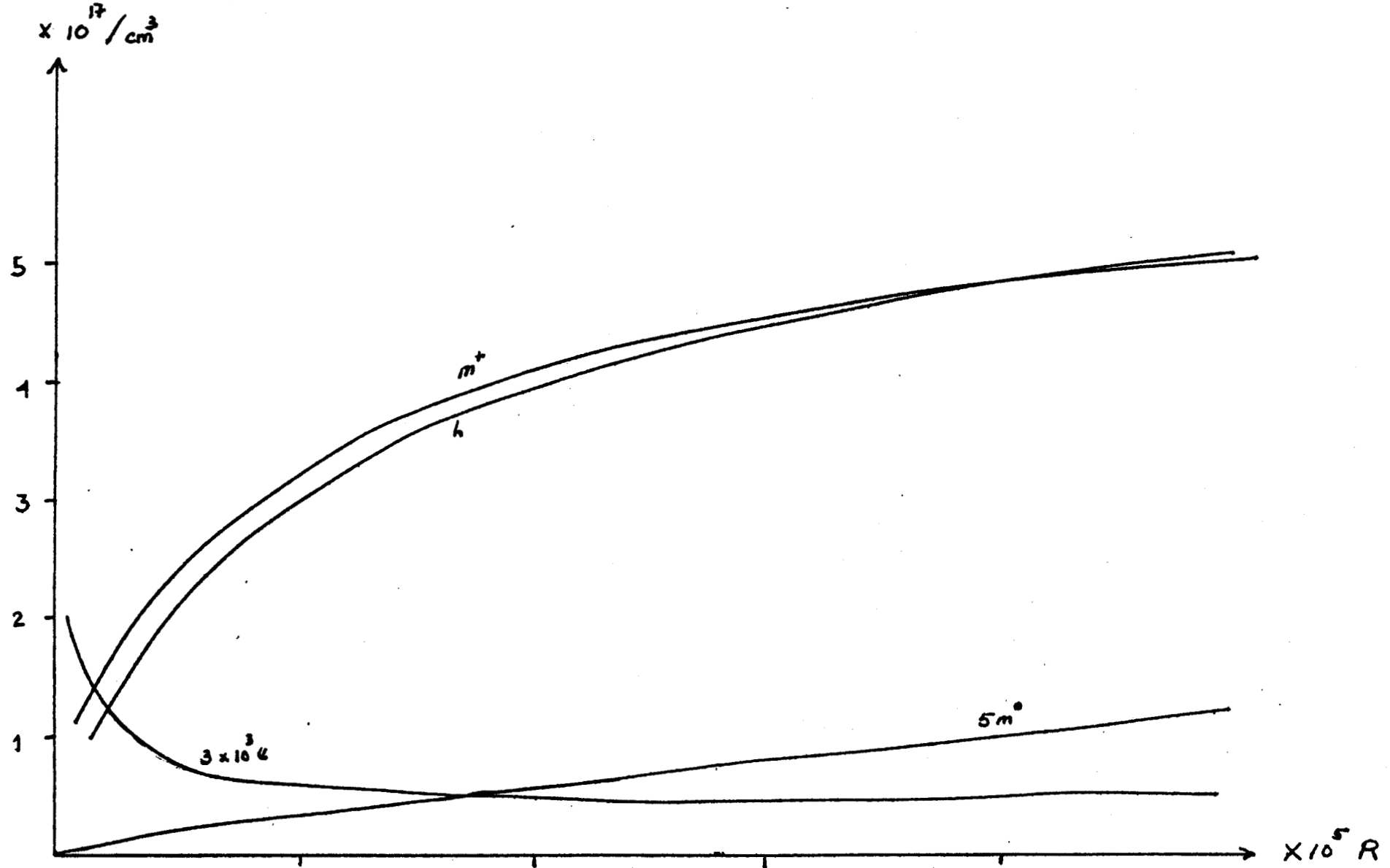


FIG. 4.5 e

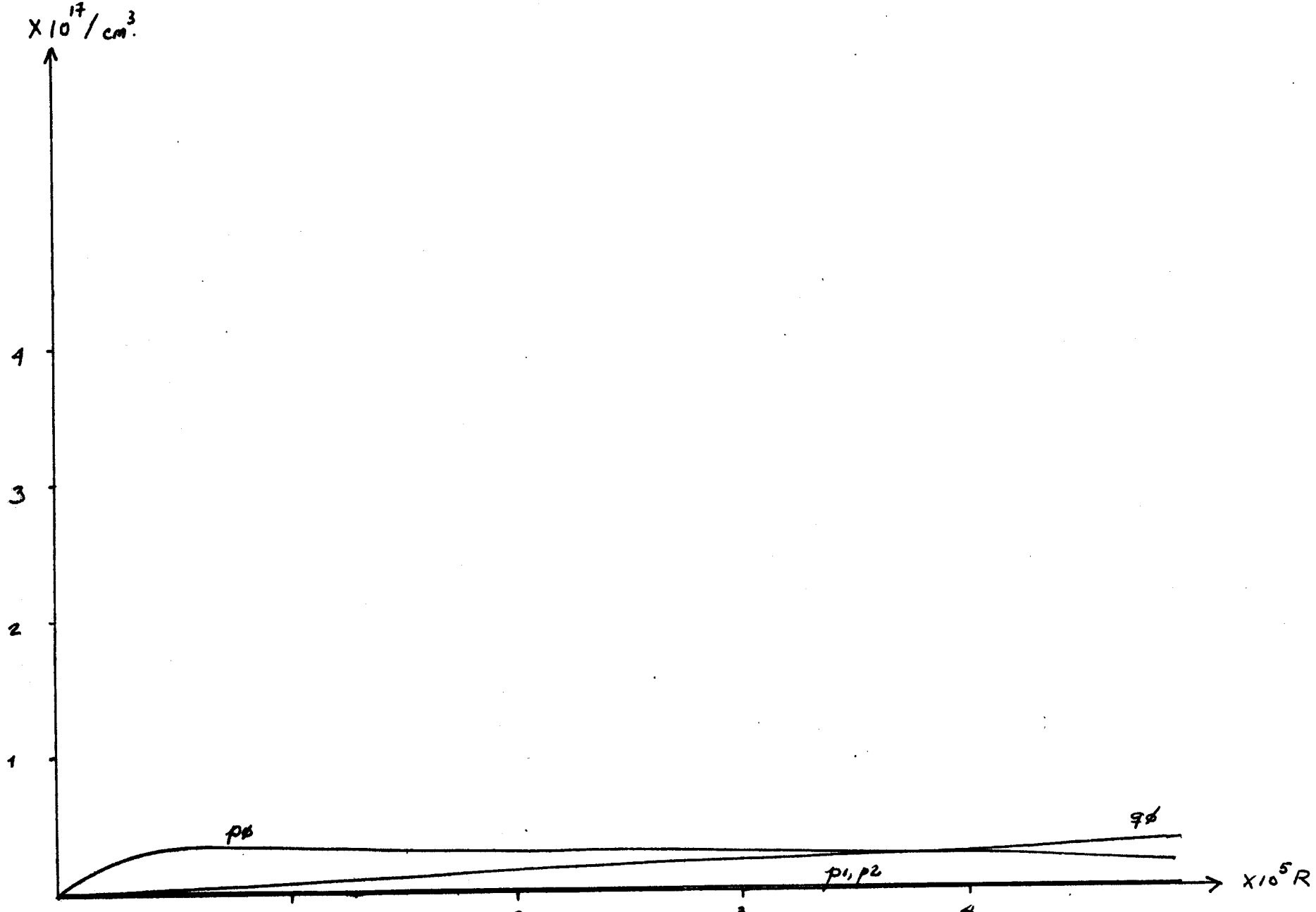


FIG. 4.5f

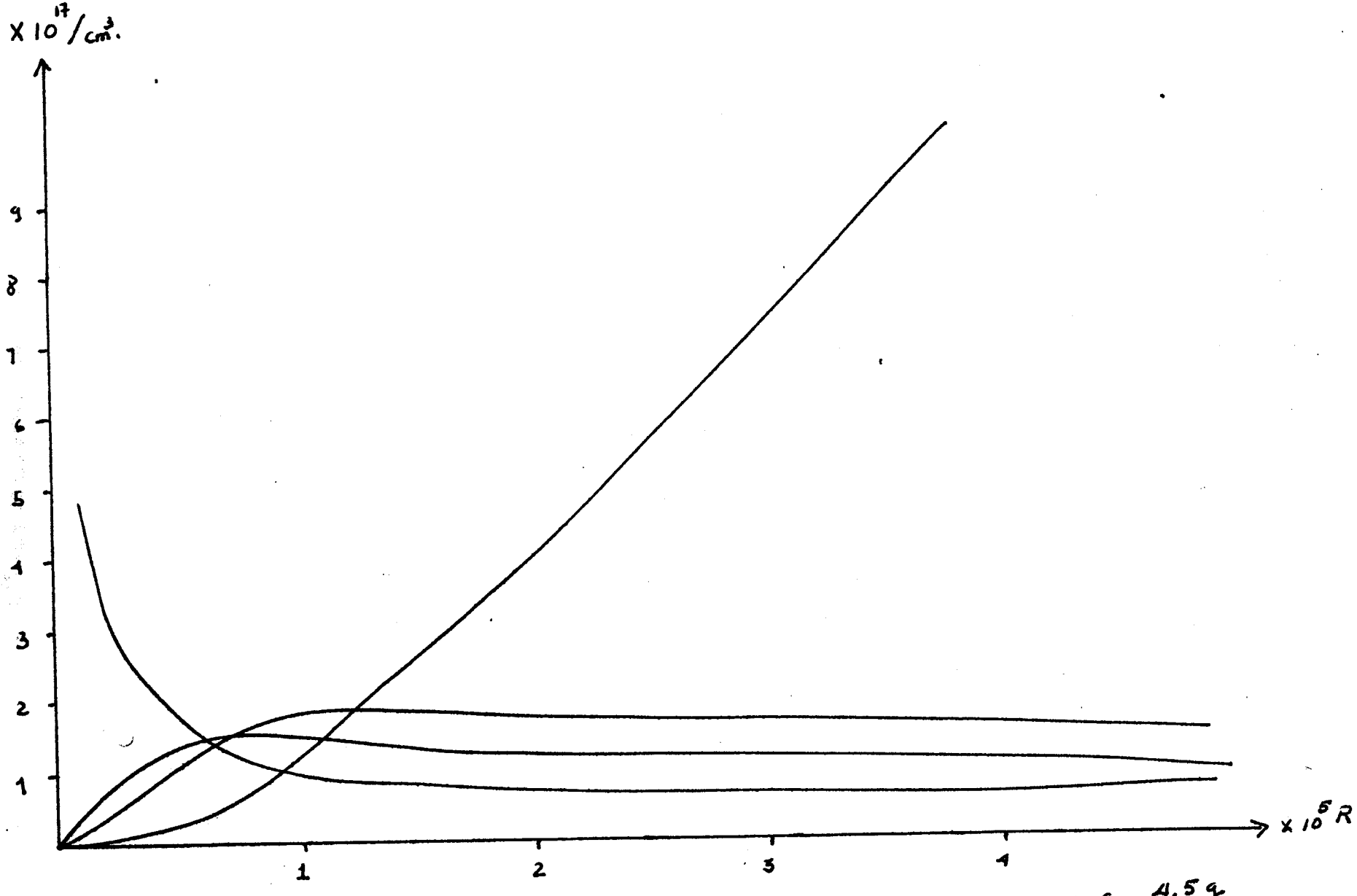


FIG. 4.5g

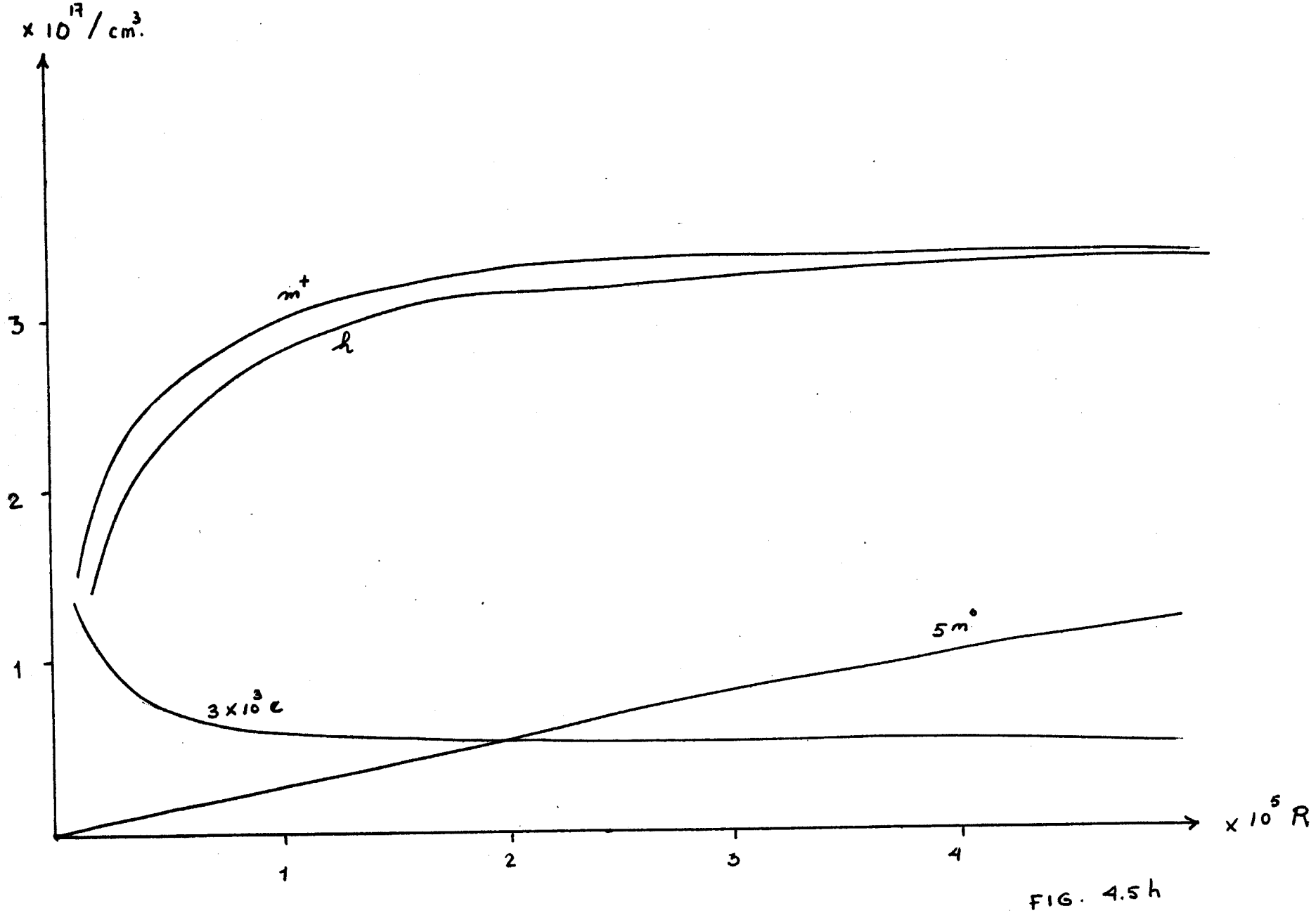


FIG. 4.5 h

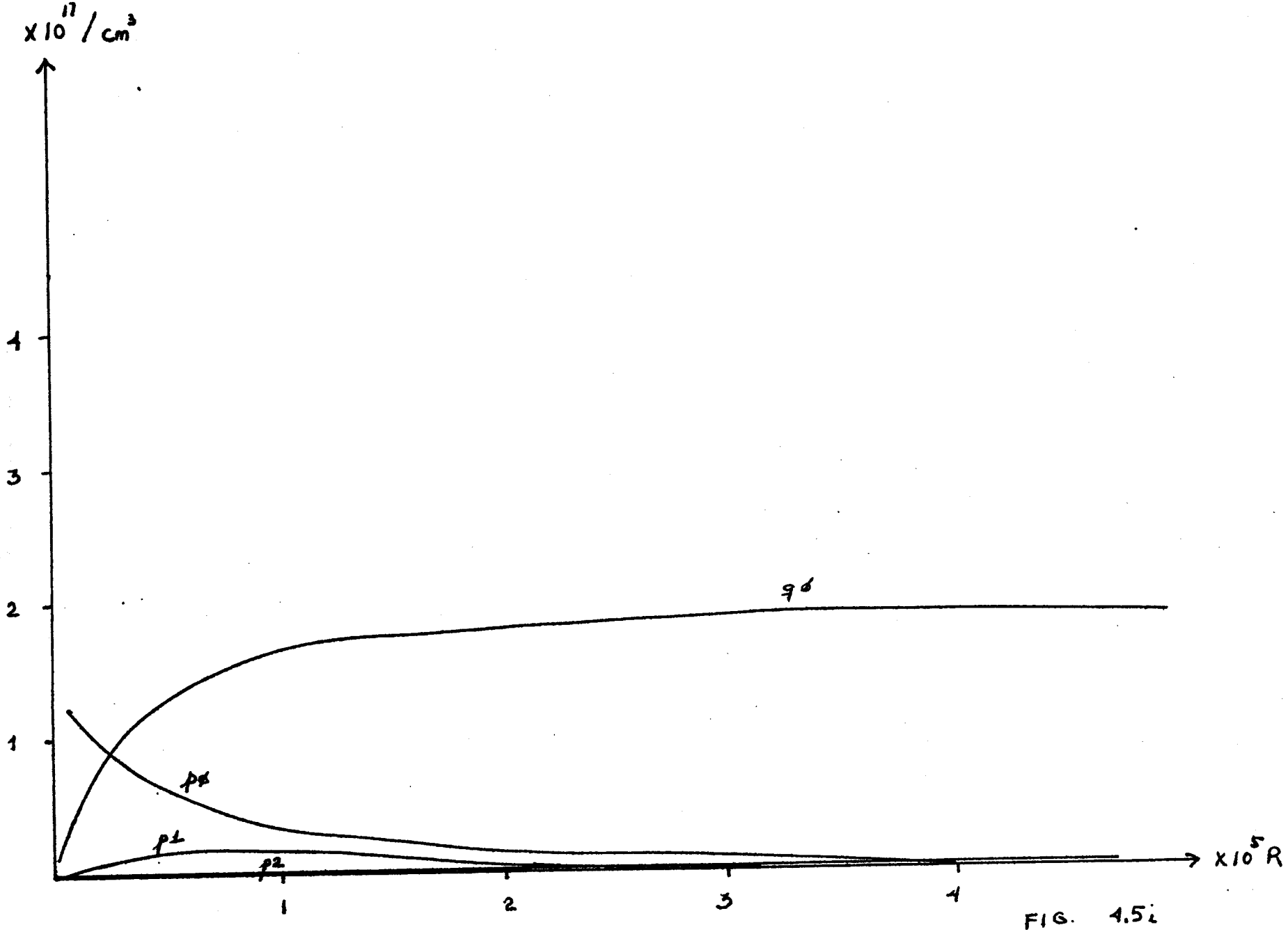


FIG. 4.5i

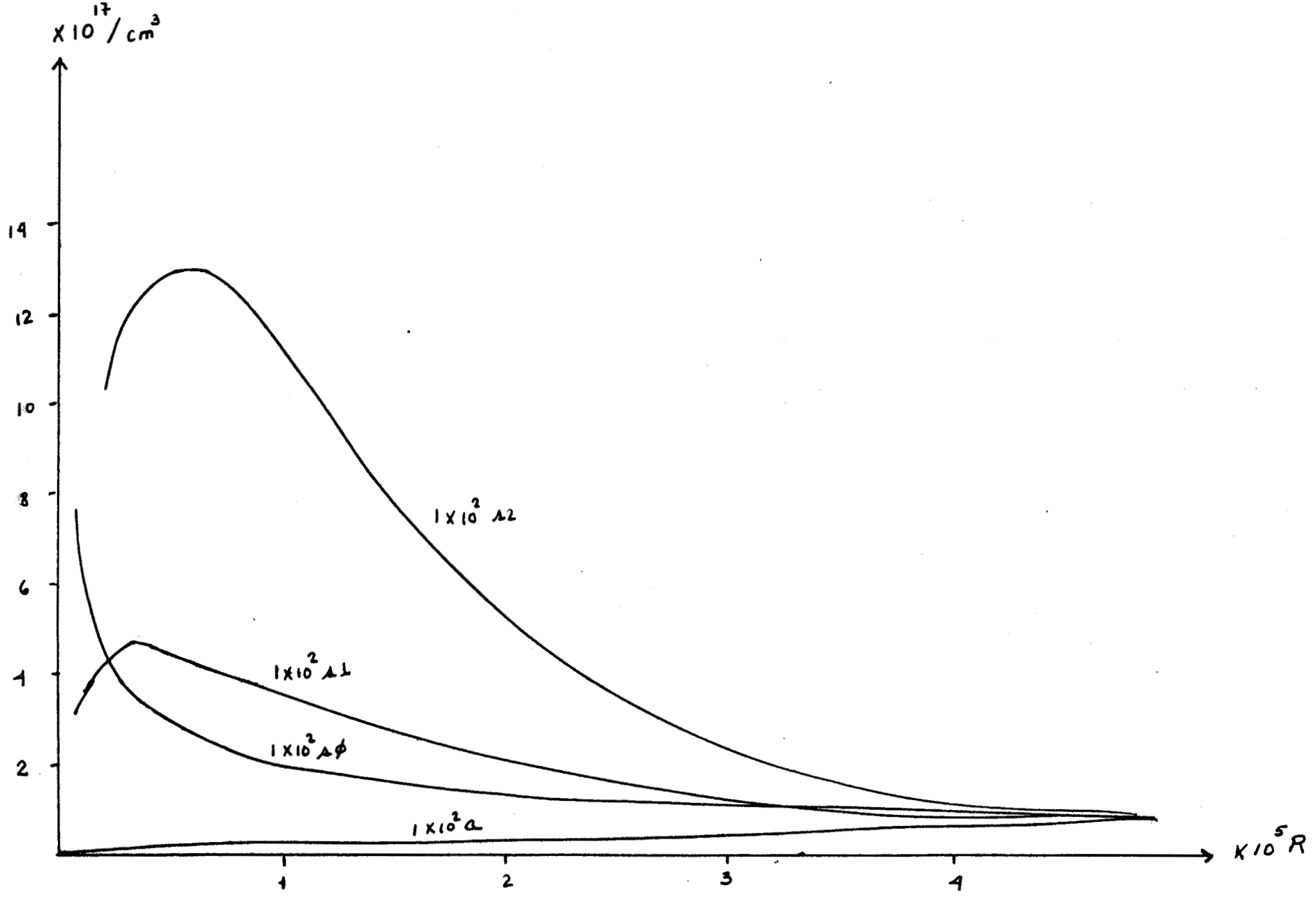

X 10^17 / cm^3
14
12
10
8
6
4
2
1 X 10^2 Δ2
1 X 10^2 Δ1
1 X 10^2 Δφ
1 X 10^2 a
1
2
3
4
K 10^5 R

FIG. 4.5j

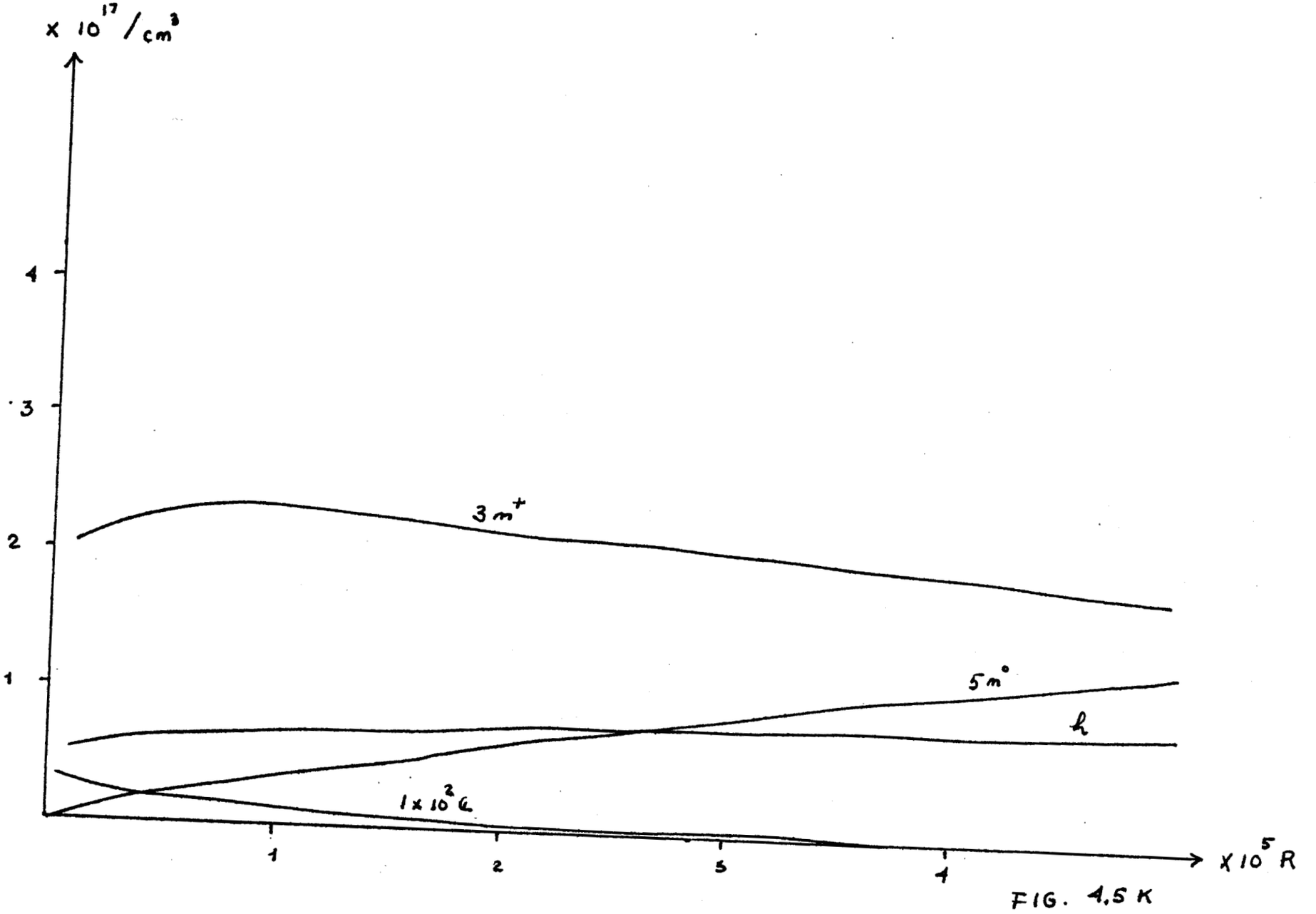


FIG. 4.5 K

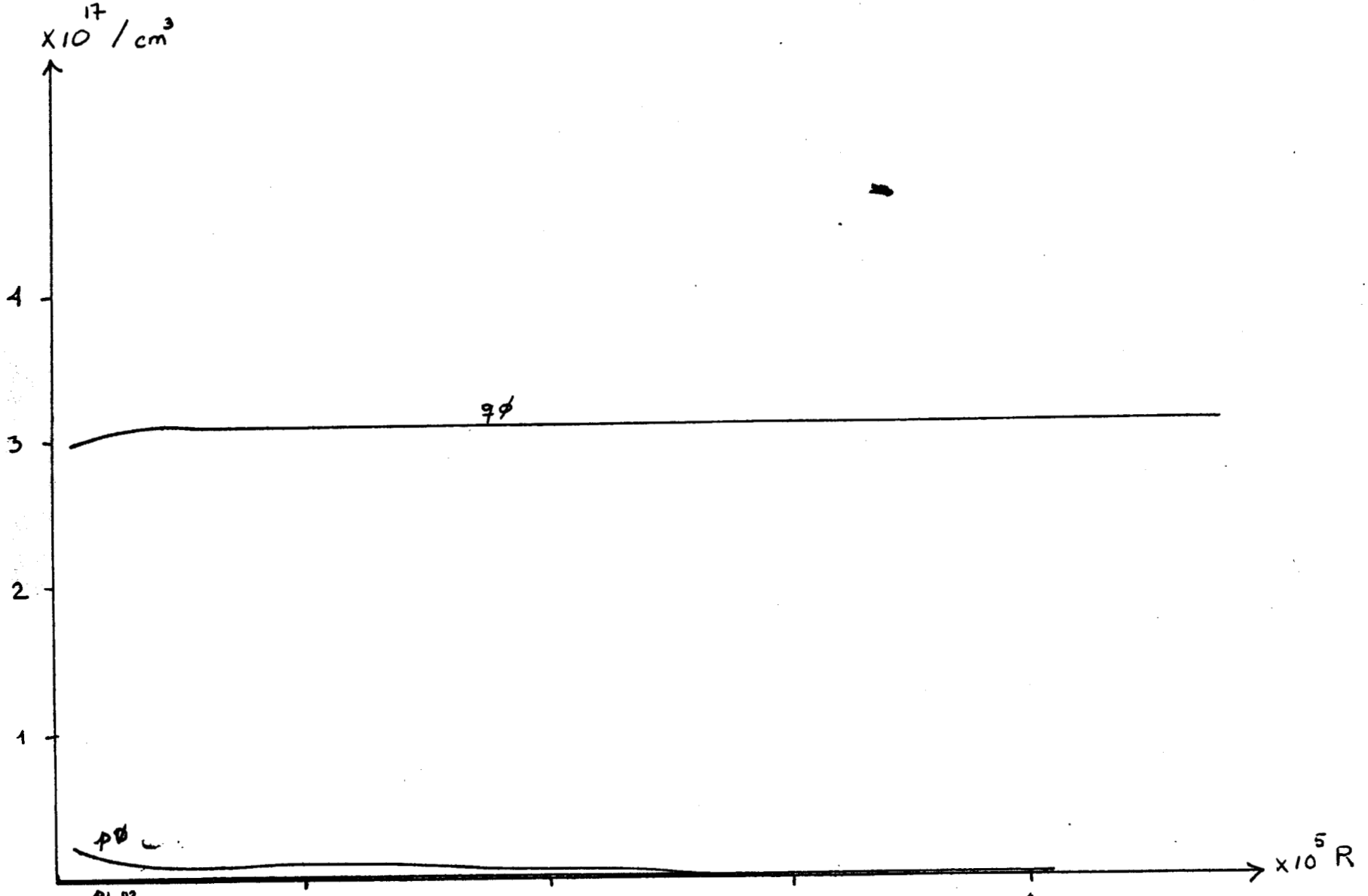


FIG. 4.5 ℓ

FIGURAS 4.6 Soluciones del modelo cinético 2 tomando el factor de atrapamiento de electrones por dímeros 10 veces mayor que el de su atrapamiento por dipolos. Condiciones iniciales de $p0(0) \neq 0$, $q0(0)=0$ y $s0(0) \neq 0$.

Ejes x e y ídem.

Figuras:

4.6a Curvas F para el caso (8,1) con los tres valores de cl usados: 5e-22, 1e-20 y 1e-18. Aparecen en ese orden de mayor nivel de saturación al menor.

4.6b Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (8,1) con cl= 5e-22.

4.6c Curvas m+,m0,e y h para el y " .

4.6d Curvas p0,p1,p2 y q0 para y " .

4.6eCurvas s0,s1,s2 y a para el caso (8,1) y cl= 1e-20.

4.6f Curvas m ,m0, e y h para " y " .

4.6g Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y " .

4.6h Curvas F para el caso (2,4) y los tres valores de cl usados. Aparecen igual que la figura 4.6a.

4.6i Curvas F para el caso (19,3) " " " " " .

4.6jCurvas F par el caso (1,12) " " " " " .

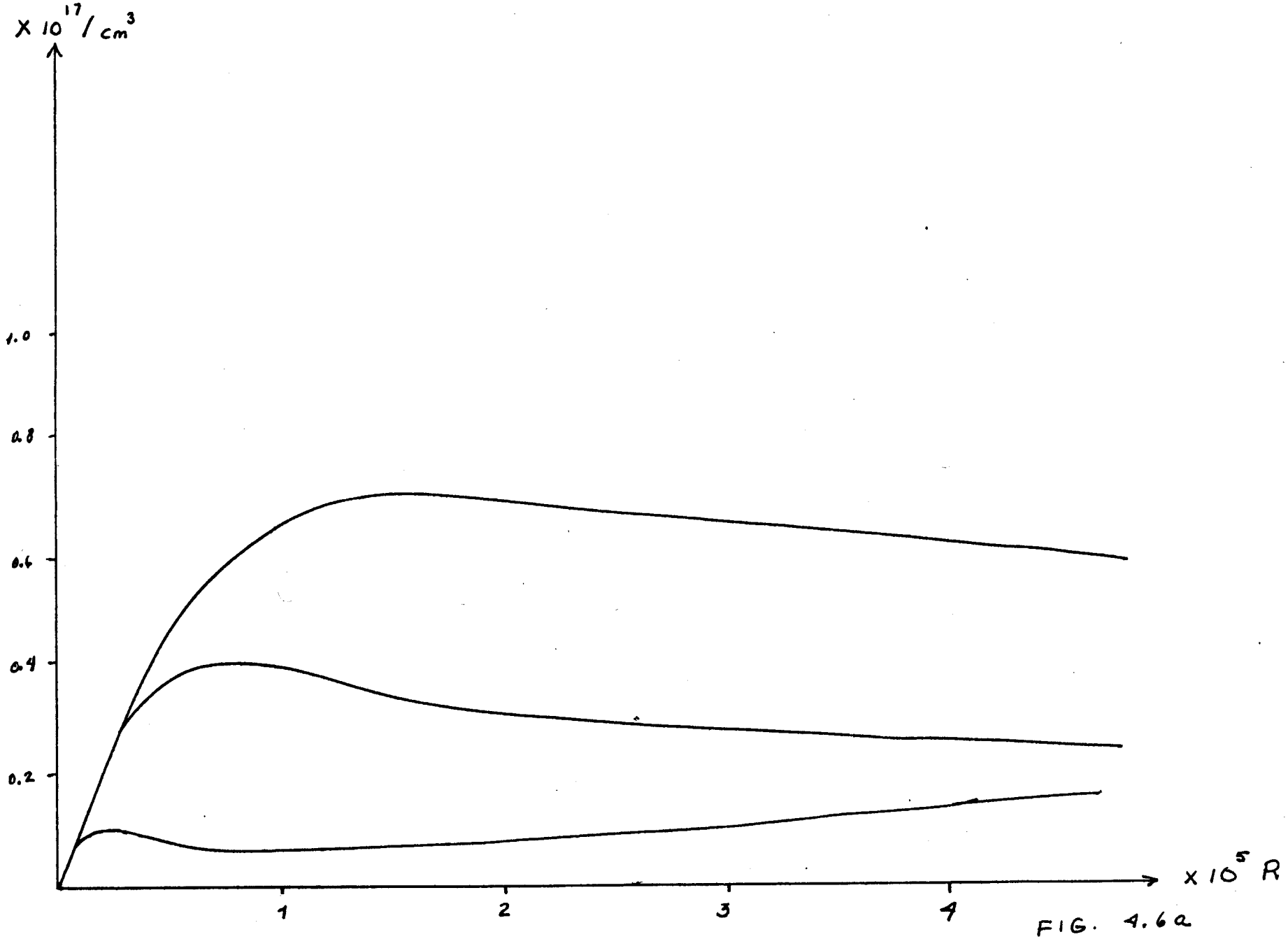


FIG. 4.6a

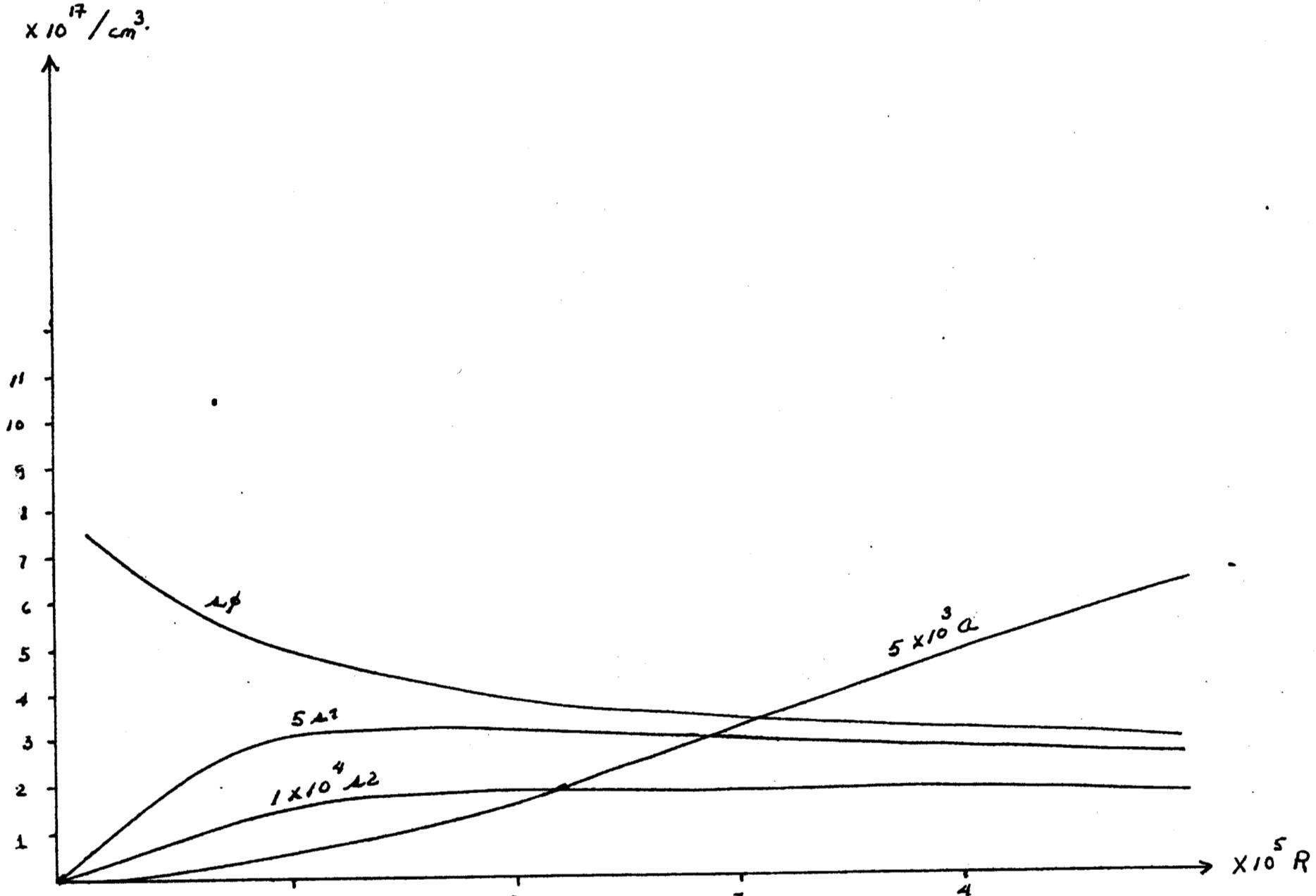


FIG. 4.6b

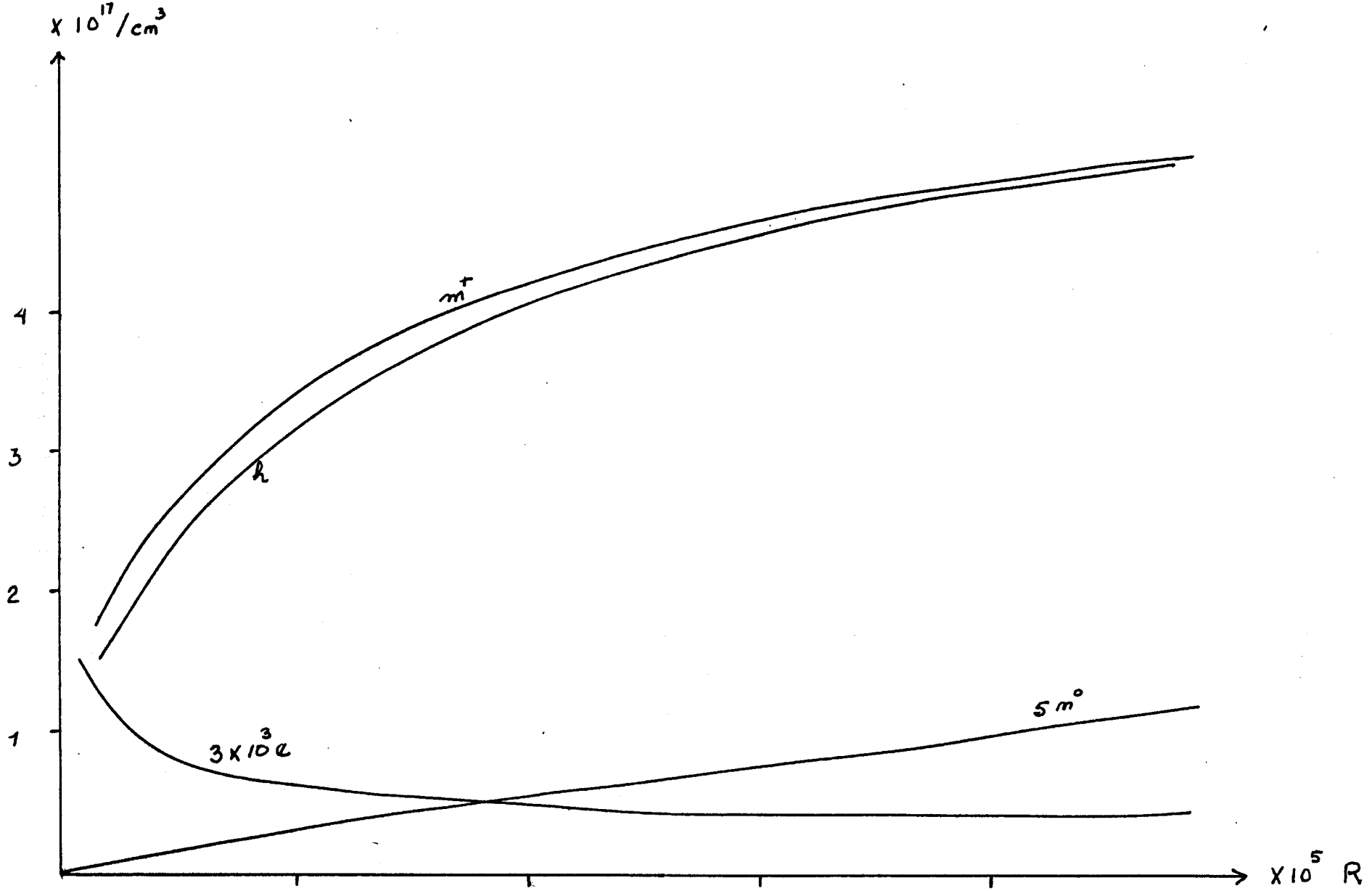


FIG. 4.6C

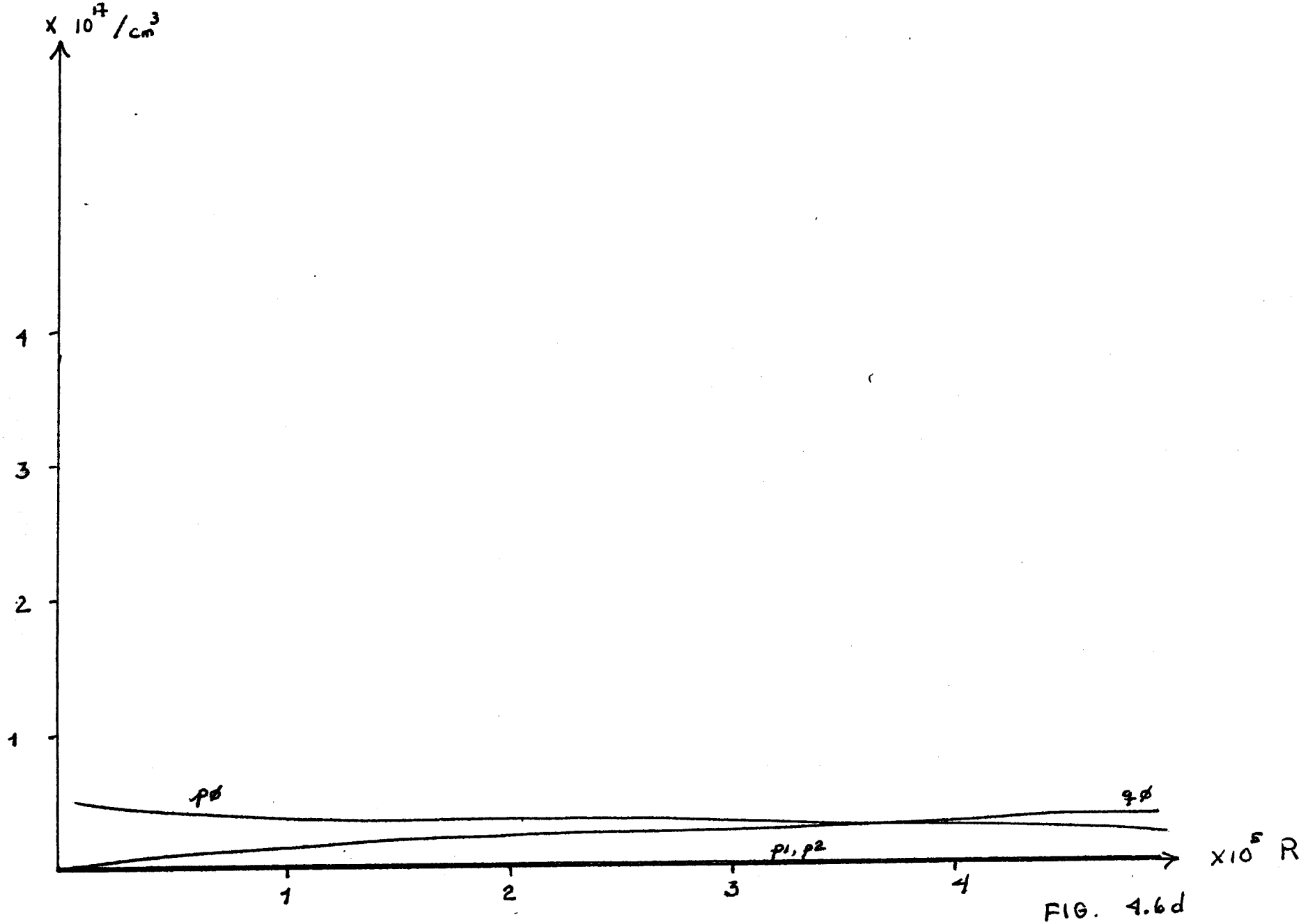


FIG. 4.6d

0787841

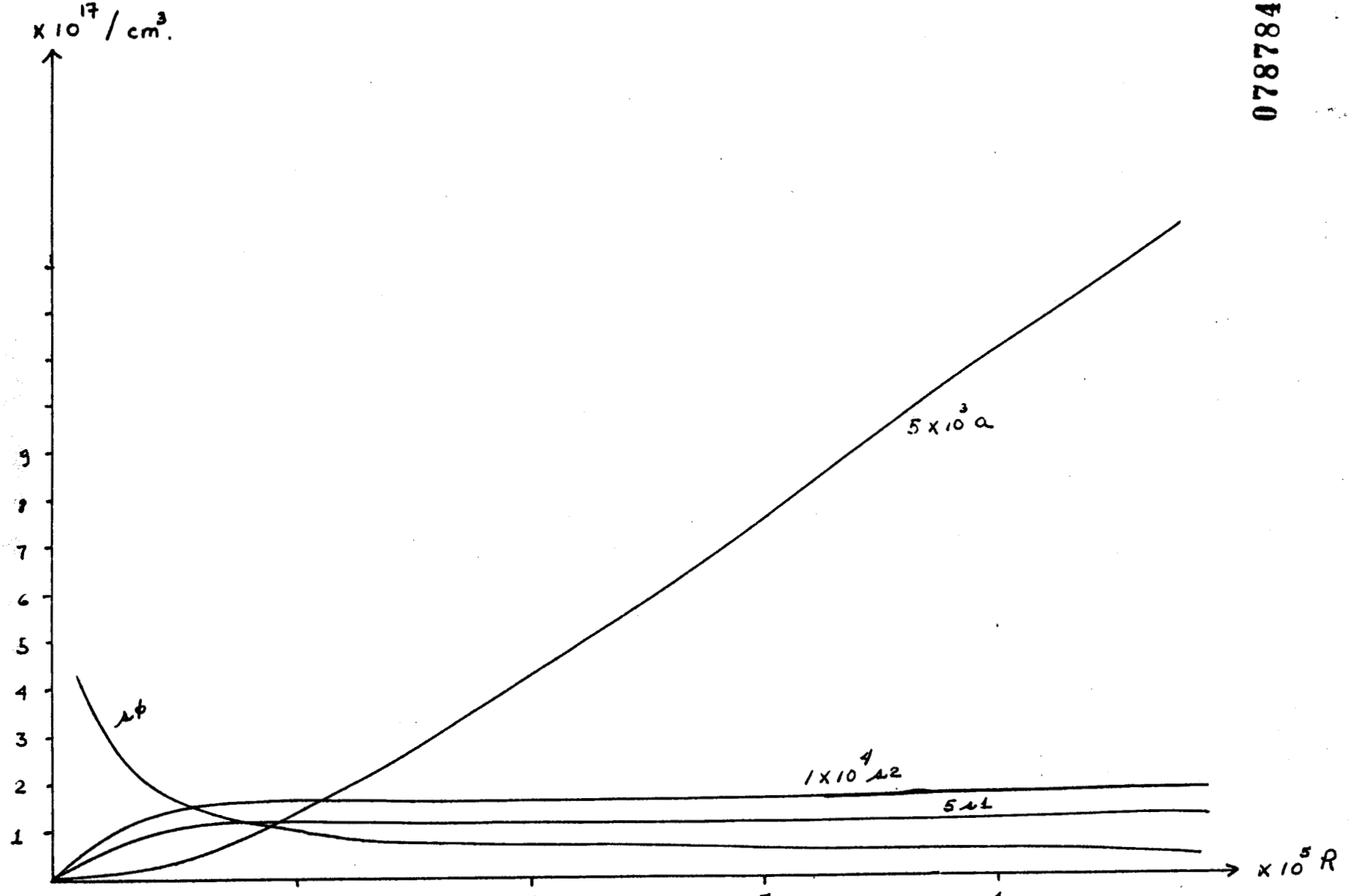


Fig. 4.6e

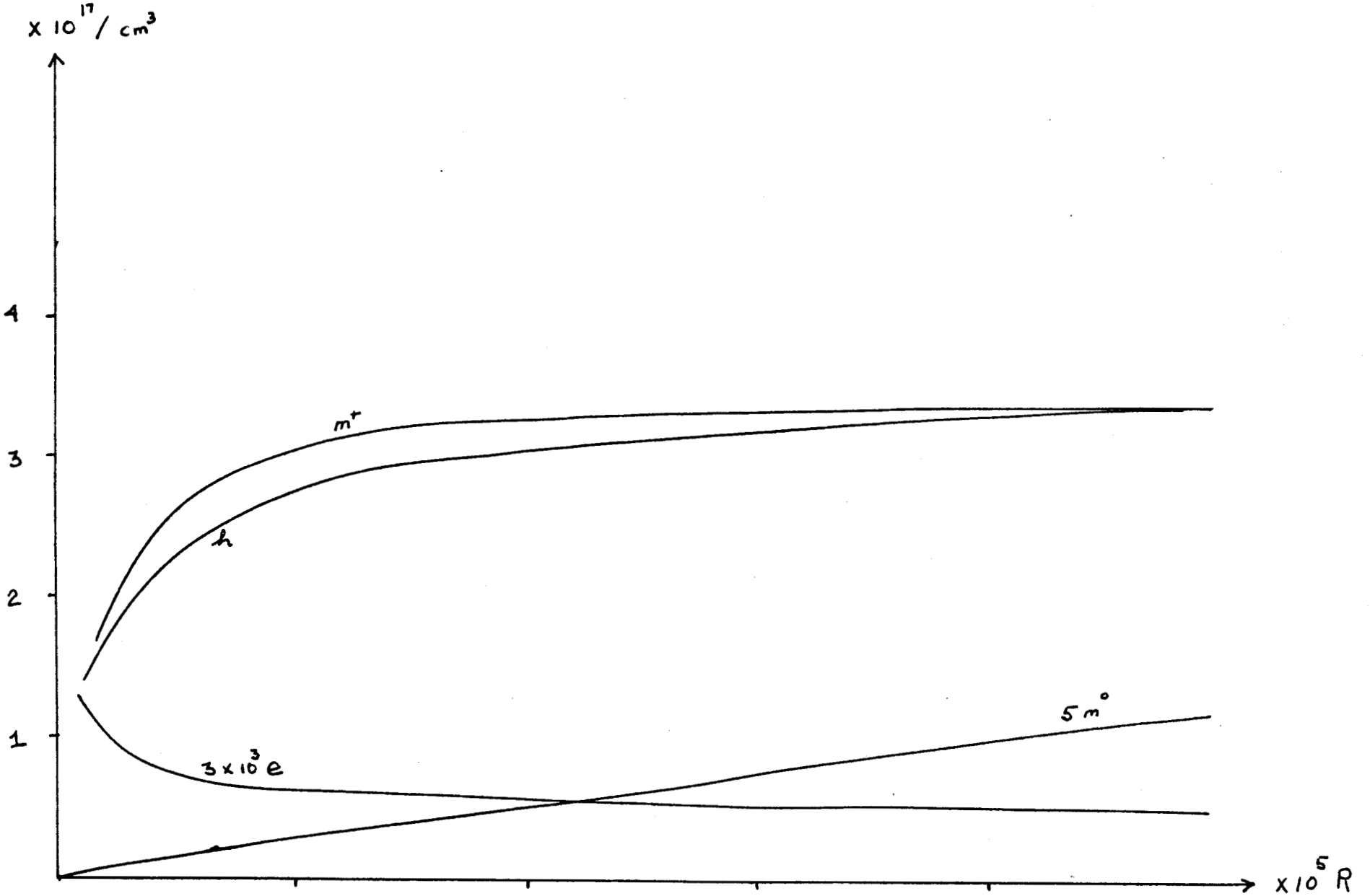


Fig. 4.6f

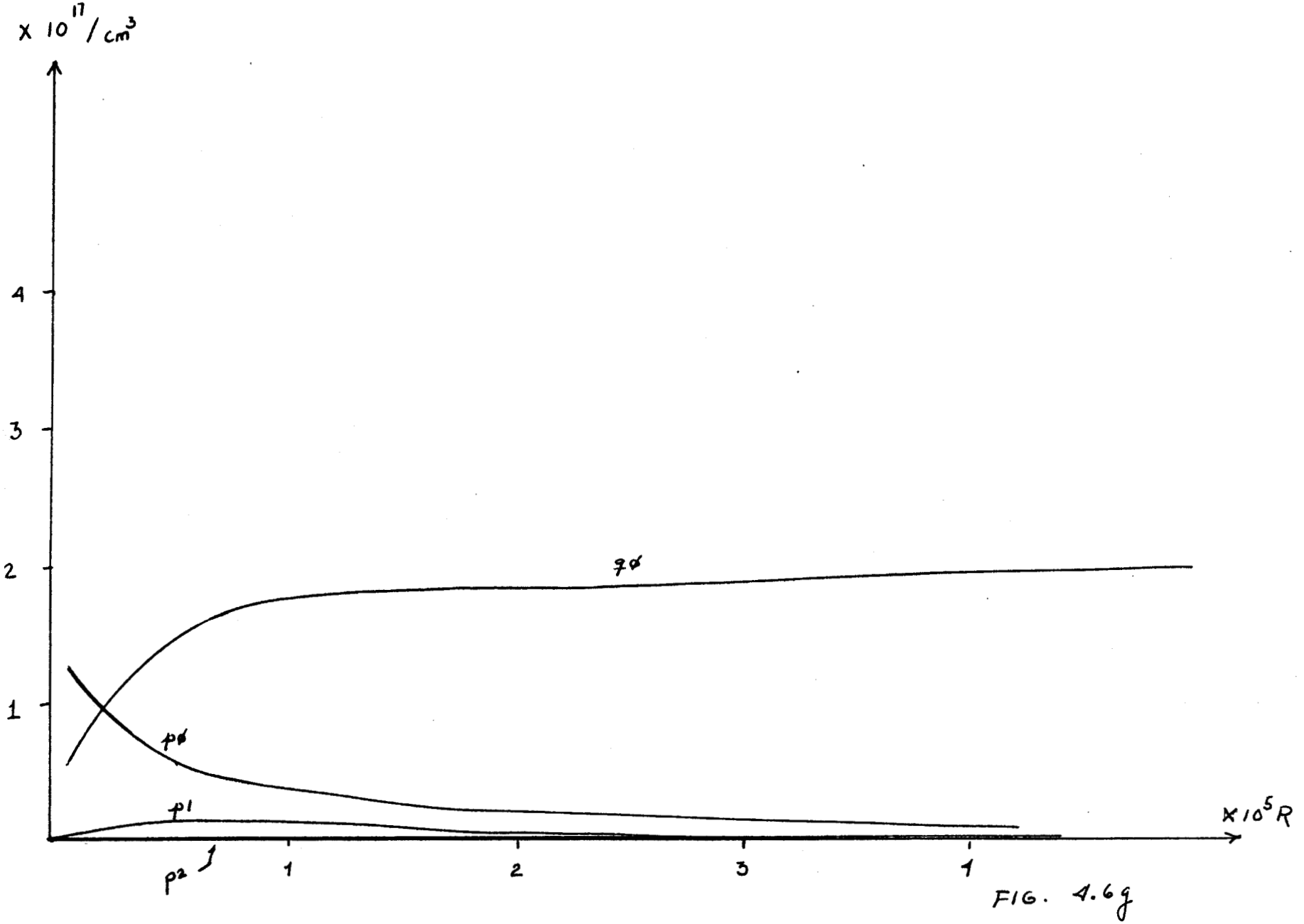


FIG. 4.6g

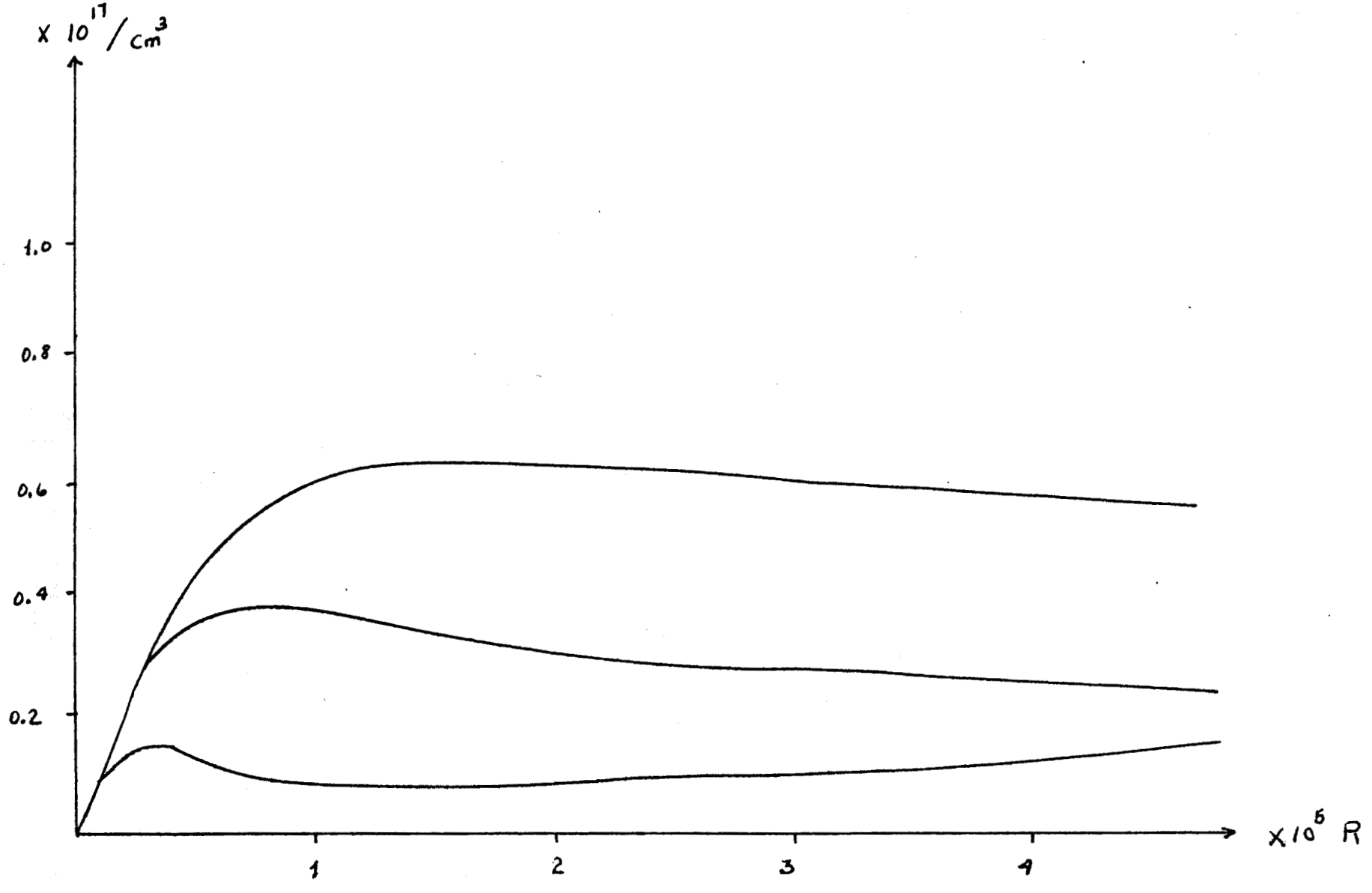


FIG. 4.6 k

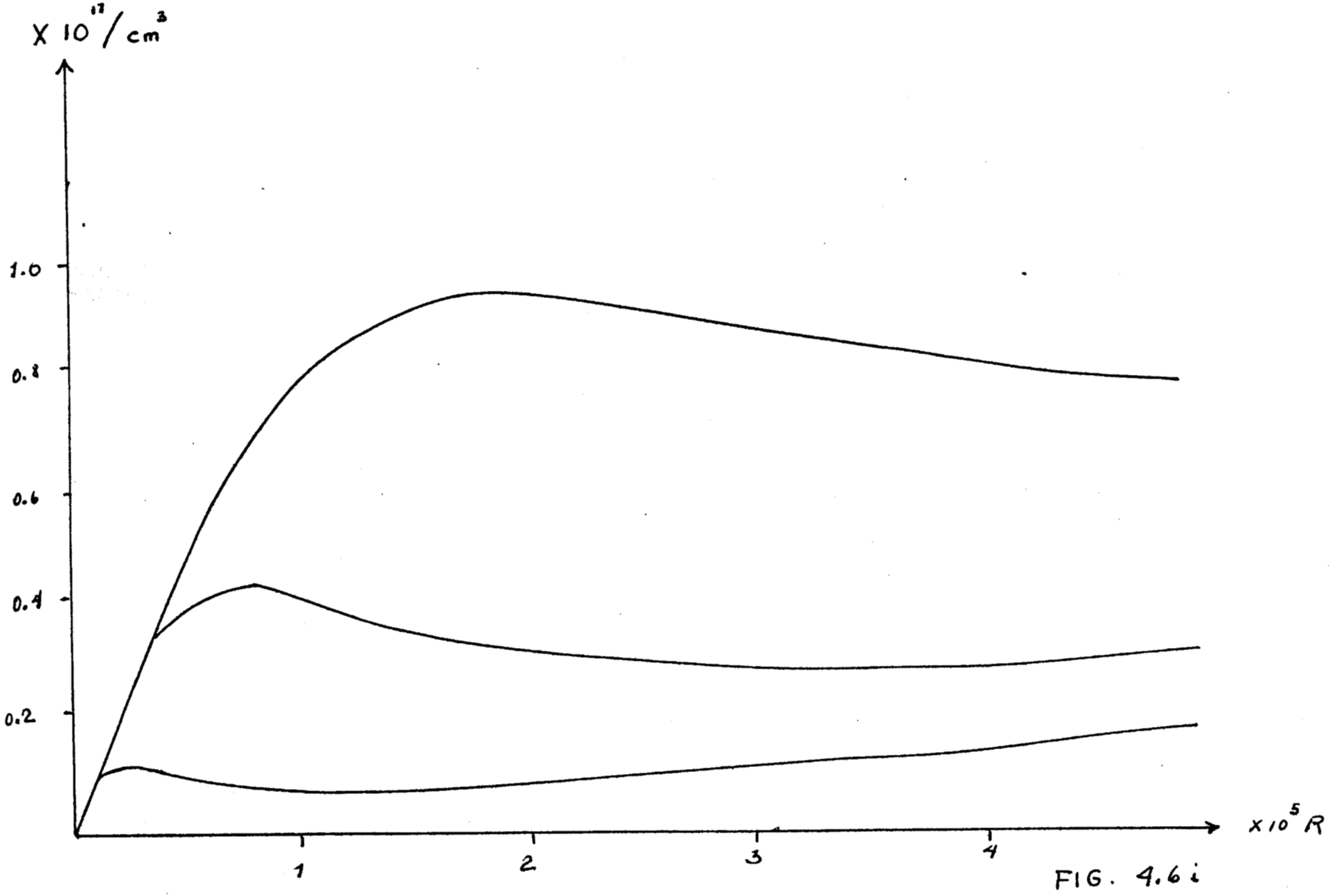


FIG. 4.6 i

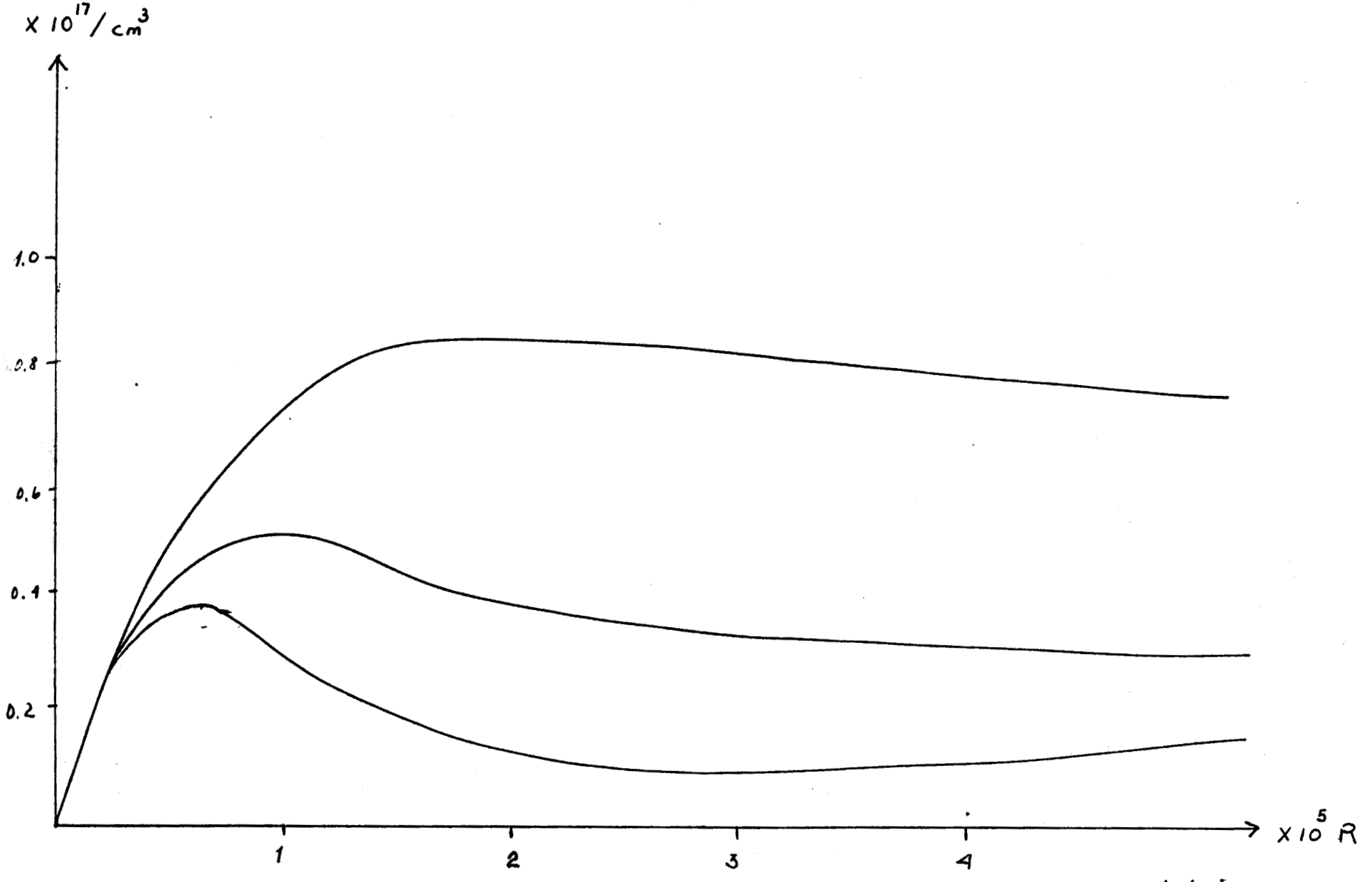


FIG. 4.6 j

FIGURAS 4.7 Solución del modelo cinética 2 variando la sección de captura de los electrones por los dímeros:

sec. cap. elec. dímero = fact x sec. cap. elec. dipolo

Figuras :

4.7a Curva F para las condiciones (10,0) y cl= 1e-20 , fact= 10.

4.7b Curva F " " " " y " , fact=100.

4.7c Curva F " " " " y " ,fact=1000.

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

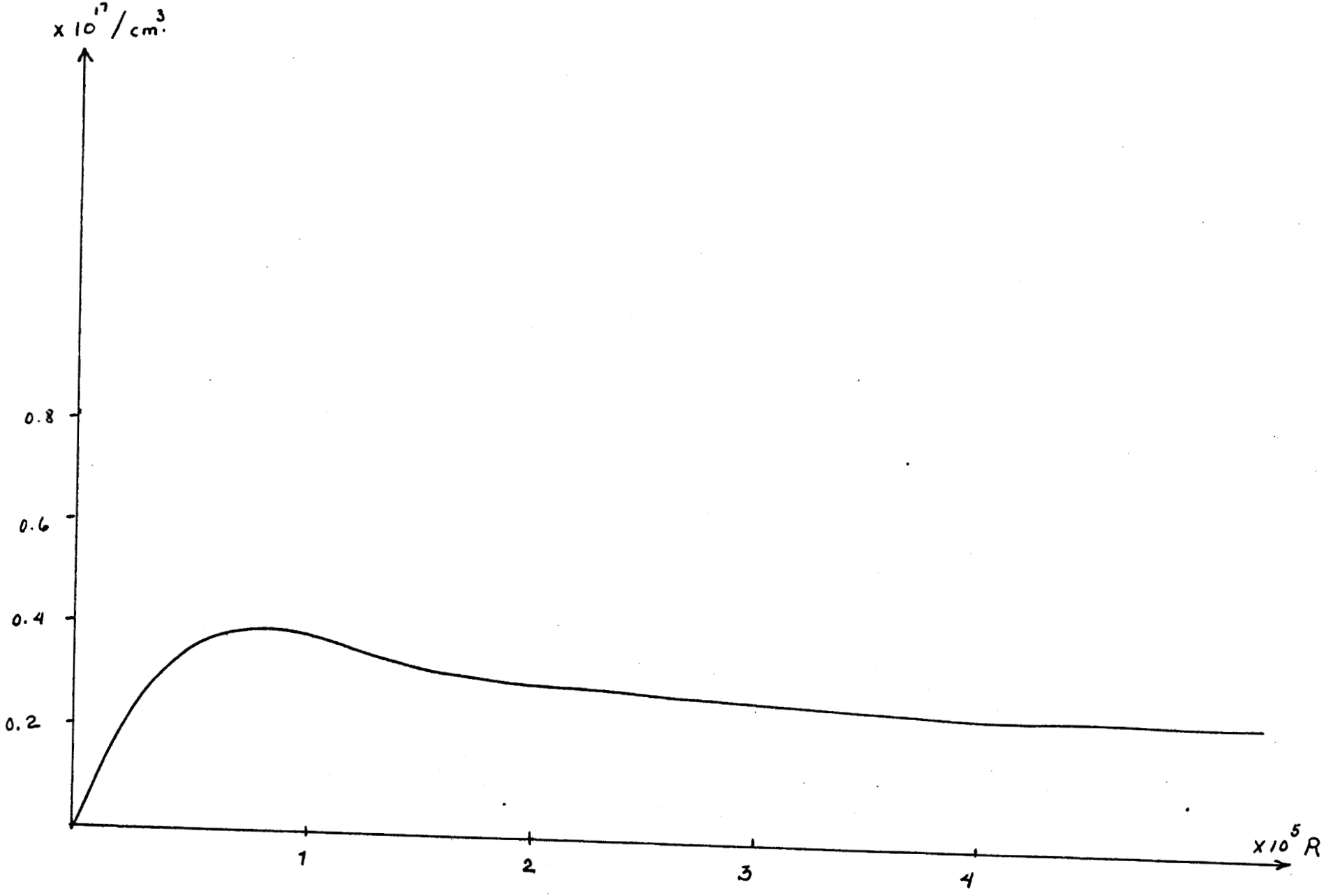


FIG. 4.7a

fact = 10
ci = 1e-20

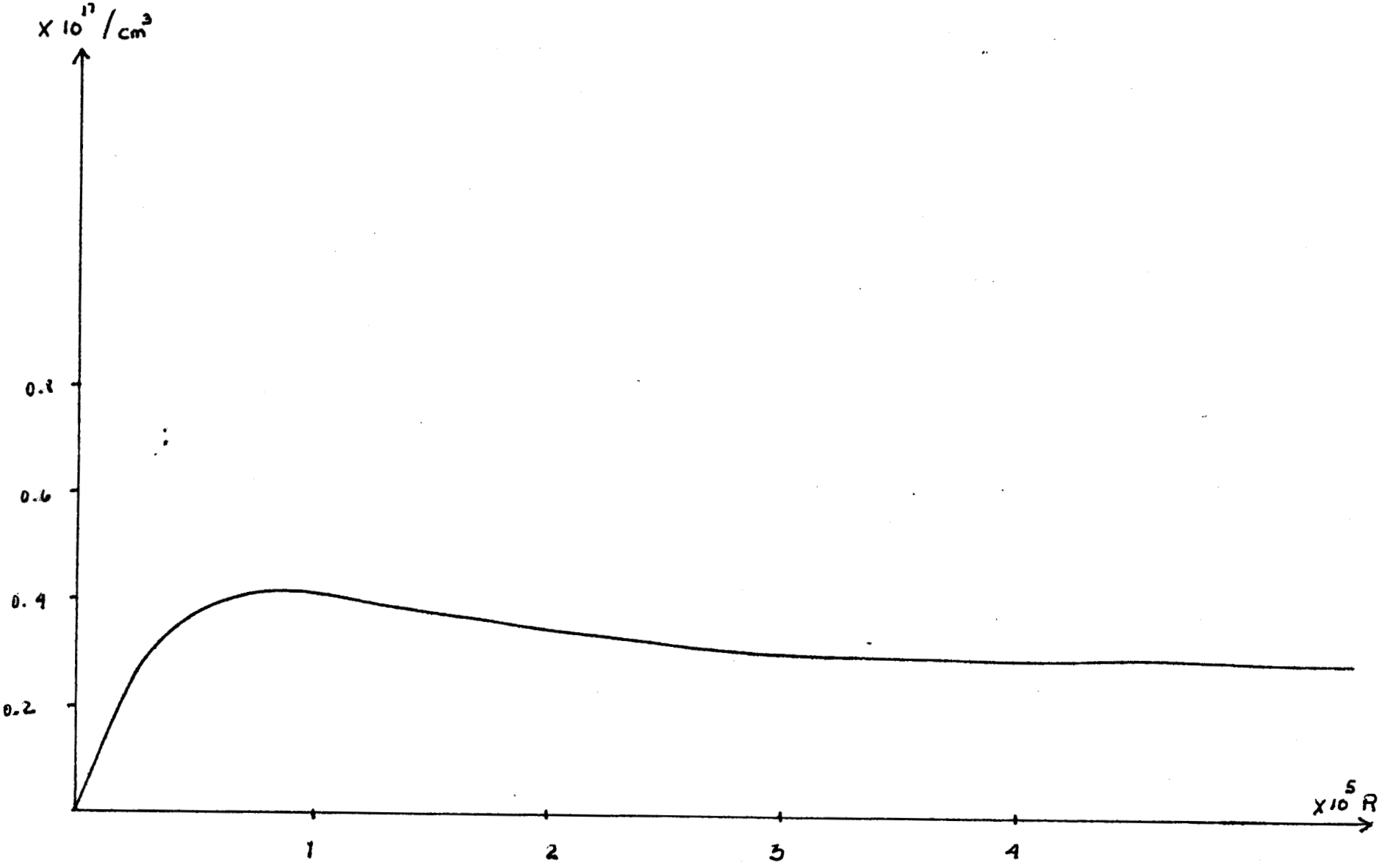


FIG. 4.7 b

fact = 100
ci = 1e-20

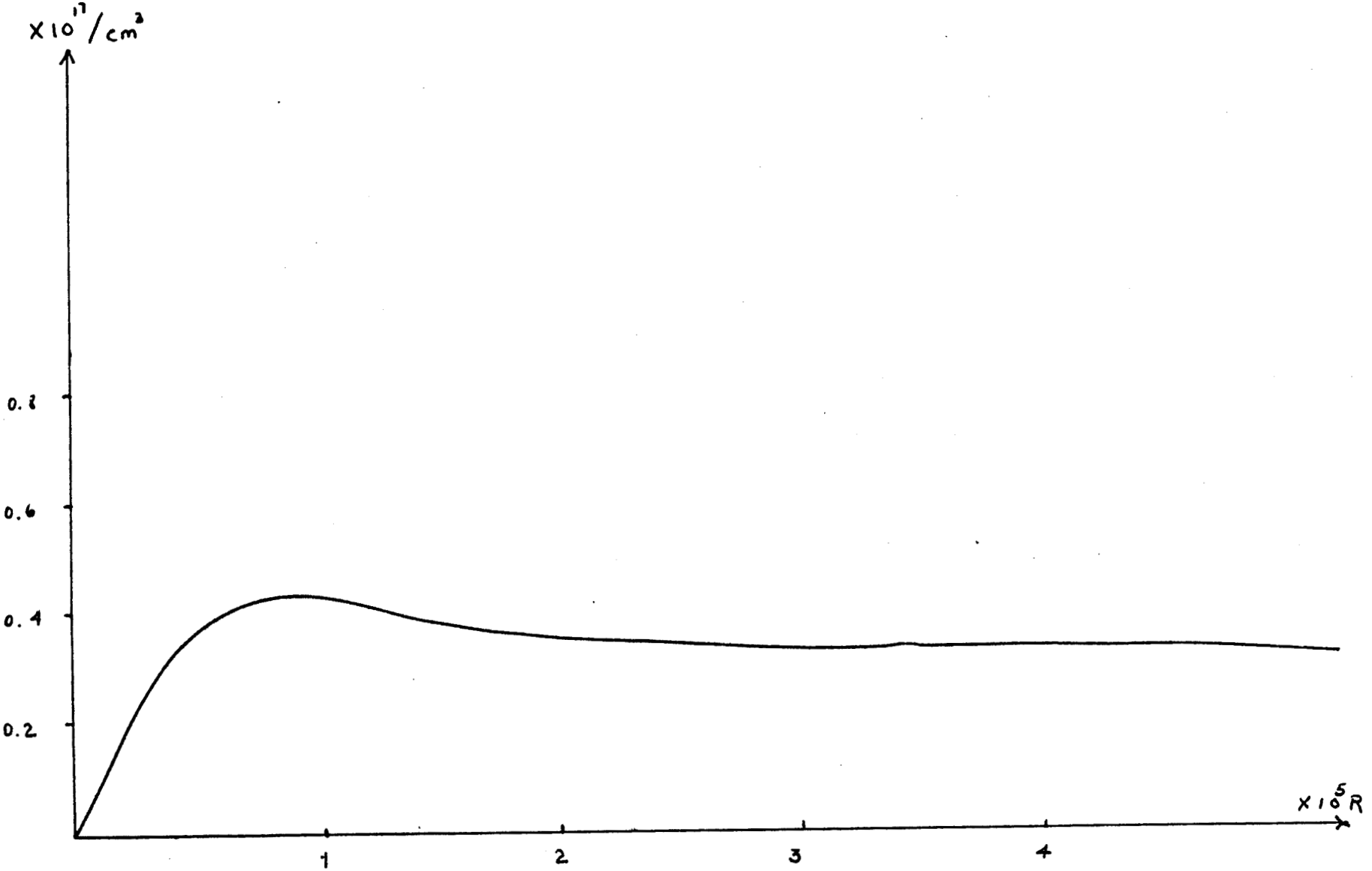


Fig. 4.7c

fact = 1000
c1 = 1e-20

FIGURAS 4.8 Soluciones de los modelos cinéticos 1 y 2 variando la sección de captura de los intersticiales por los dímeros. Se supone :

sec. cap. int. dímero = 1e-2 X sec. cap. int. dipl.
(en el modelo 2) sec. c. elec. dim. = sec. c. elec. dip.
Ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.8a Curvas F para los tres valores de cl usados: 5e-22, 1e-20 y 1e-18 , para el modelo 1 y caso (10,0).

4.8b Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 5e-22 en el modelo 1.

4.8c Curvas m+, m0,e y h para " "
" " modelo 1.

4.8d Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "
" " modelo 1.

4.8e Curves s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) cl= 1e-20 en el modelo 1.

4.8f Curvas m+, m0, e y h para " "
" " modelo 1.

4.8g Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "
" " modelo 1.

4.8h Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) cl= 1e-18 en el modelo 1.

4.8i Curvas m+, m0, e y h para " "
" modelo 1.

4.8j Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "
" modelo 1.

4.8k Curvas F para los tres valores de cl usas, para el caso (10,0) en el modelo 2.

4.8 l Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) cl= 5e-22. en el modelo 2.

(Continúa Figuras 4.8)

4.8 m Curvas m+, m0, e y h para el caso (10,0) y c1= 5e-22 en el modelo 2.

4.8 n Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " y " modelo 2.

4.8 ñ Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y c1 = 1e-20 en el modelo 2.

4.8 o Curvas m , m0, e y h para " y " modelo 2.

4.8p Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y " modelo2.

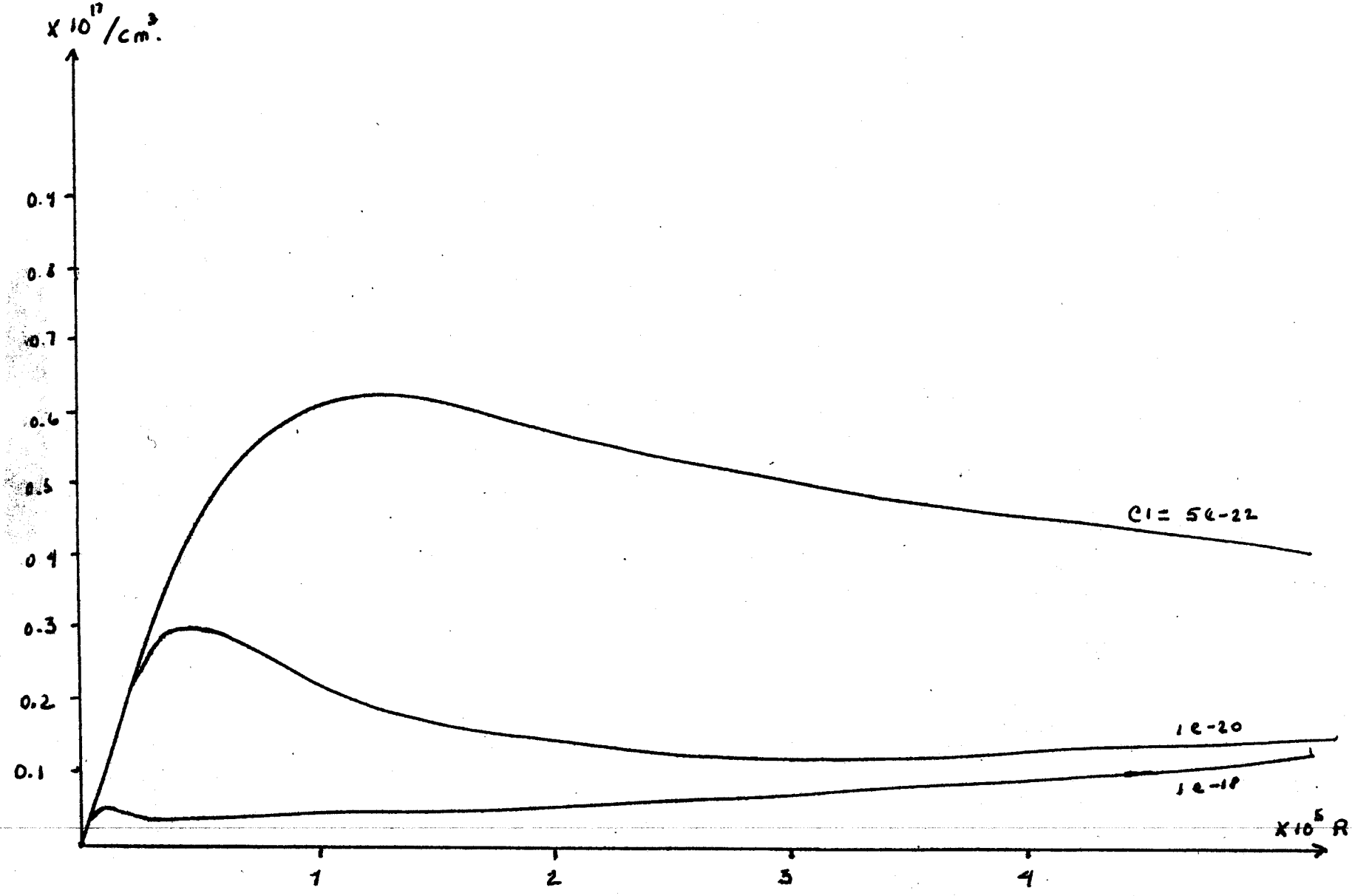


Fig. 4.8a

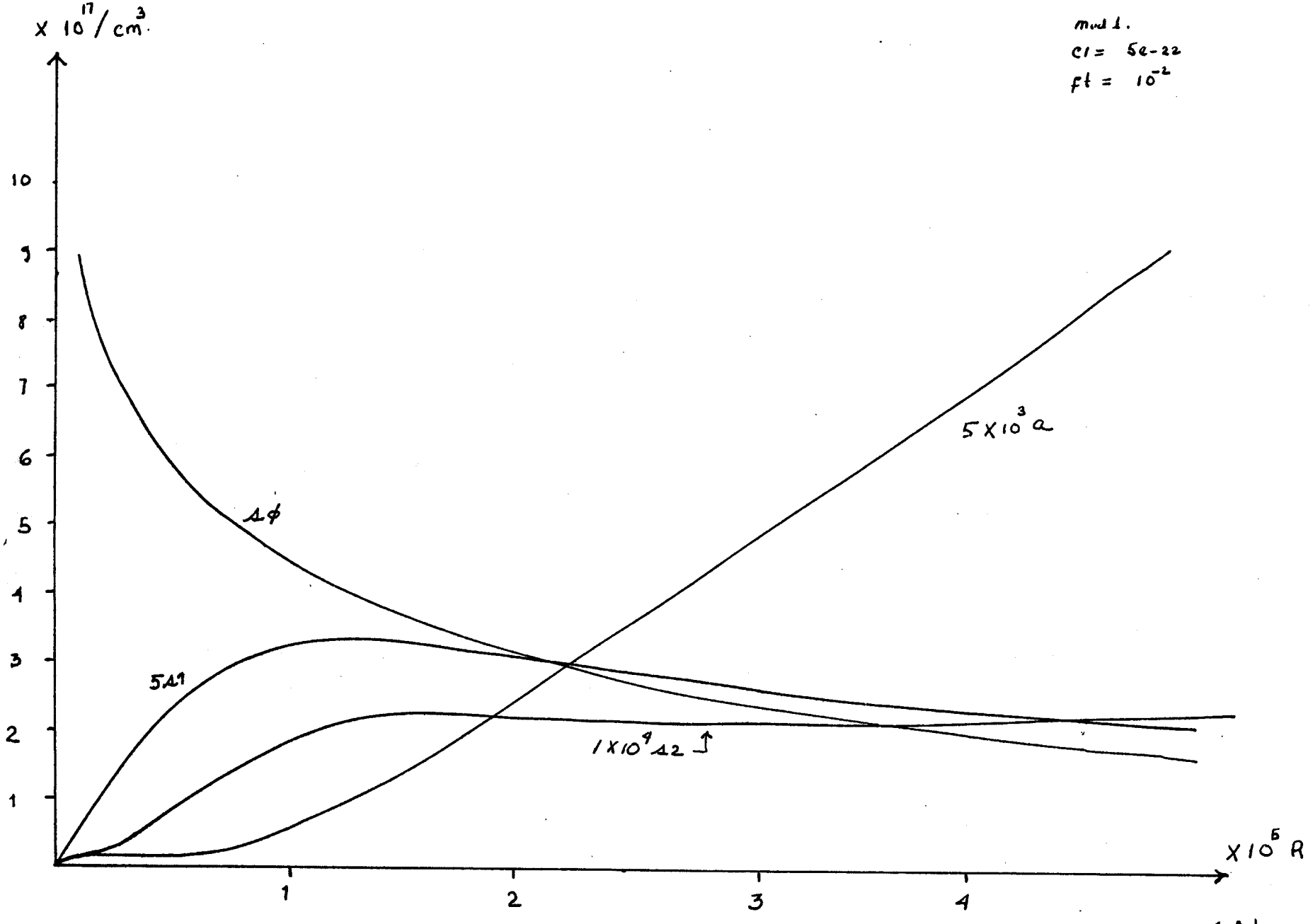

X 10^17/cm^3
mod 1.
C1 = 5e-22
ft = 10^-2
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Δφ
5Δn
5X10^3 a
1X10^9 Δ2
X10^5 R
1
2
3
4

FIG. 4.8b

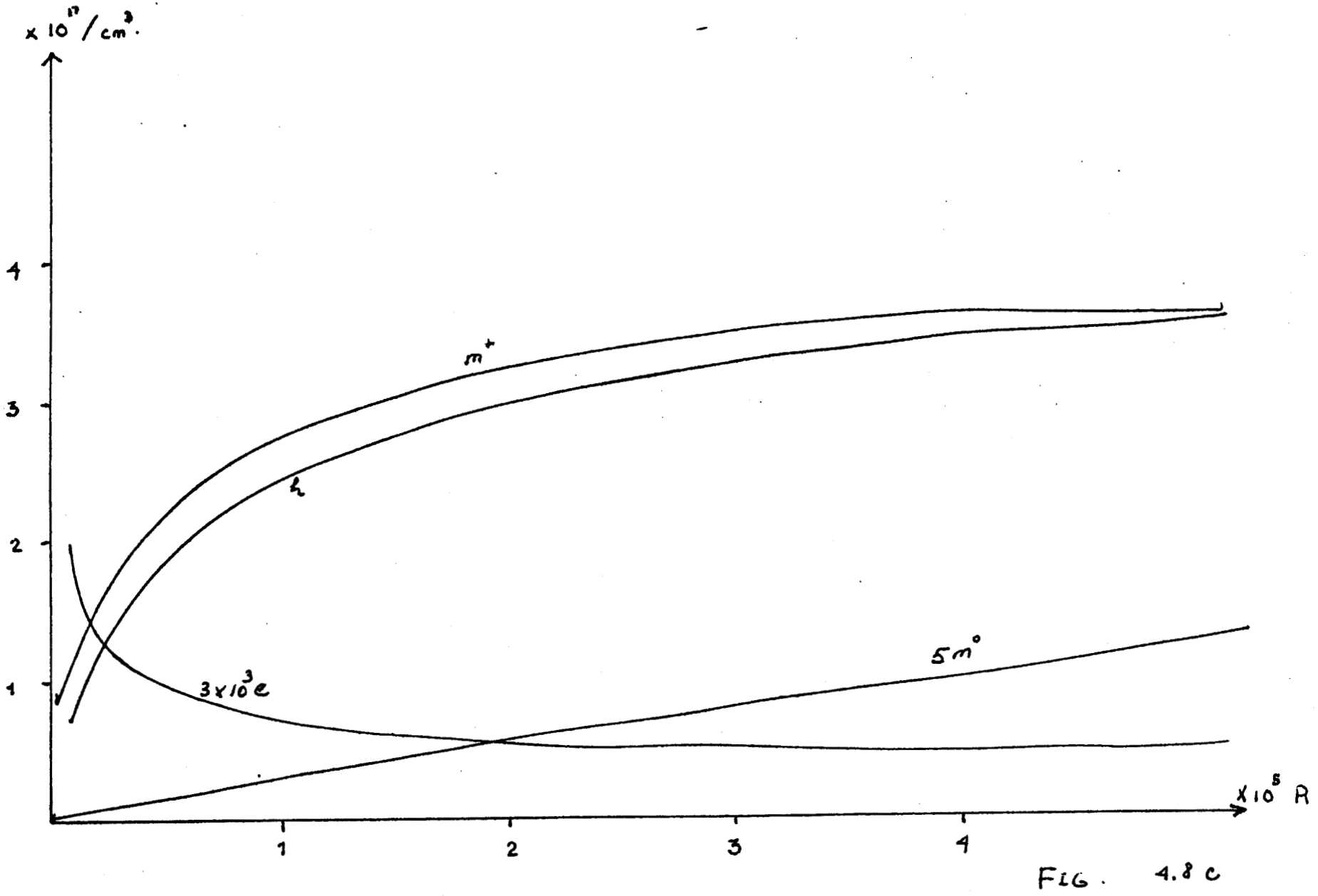


FIG. 4.8 c

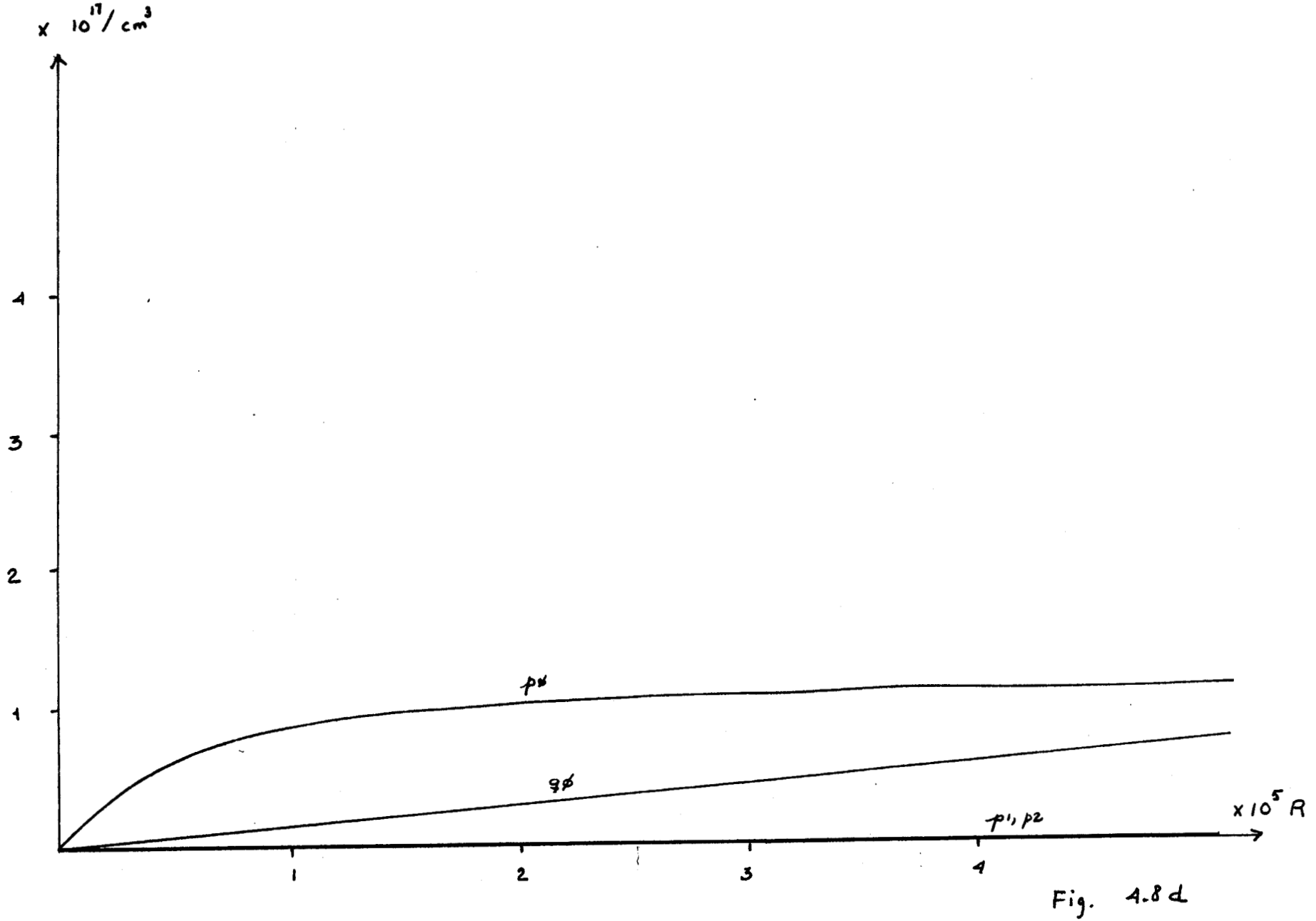


Fig. 4.8 d

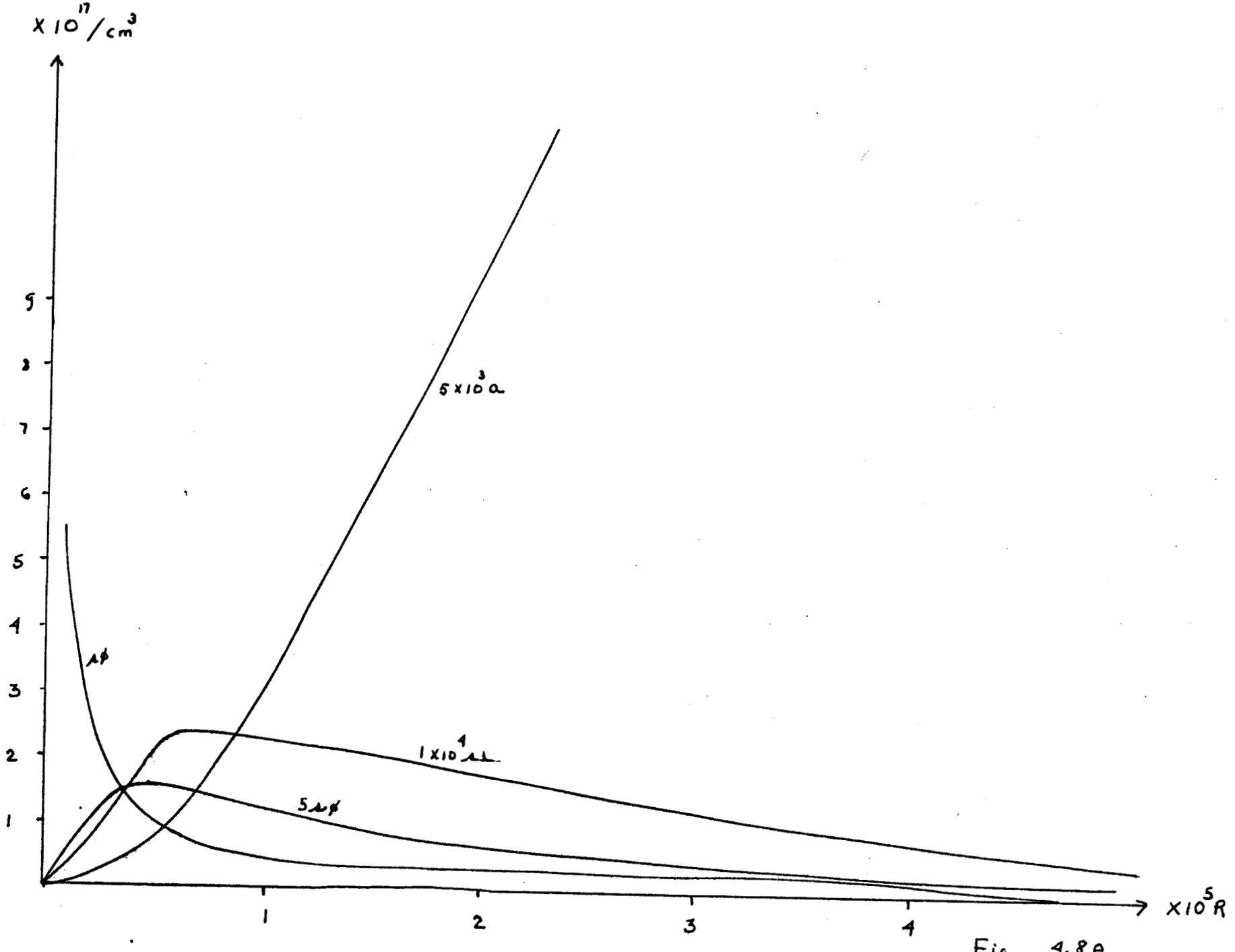


Fig. 4.8e

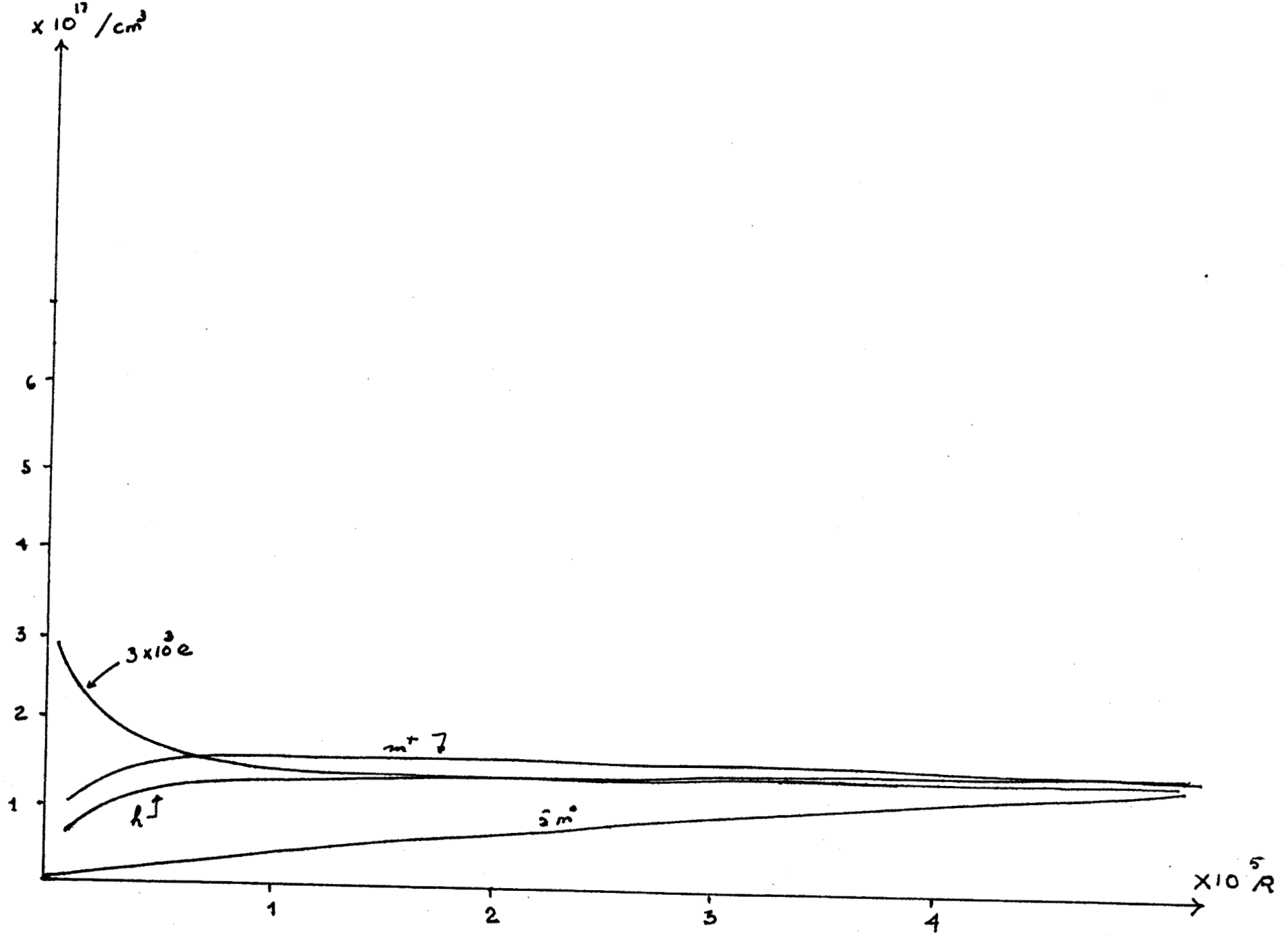


FIG. 4.8f

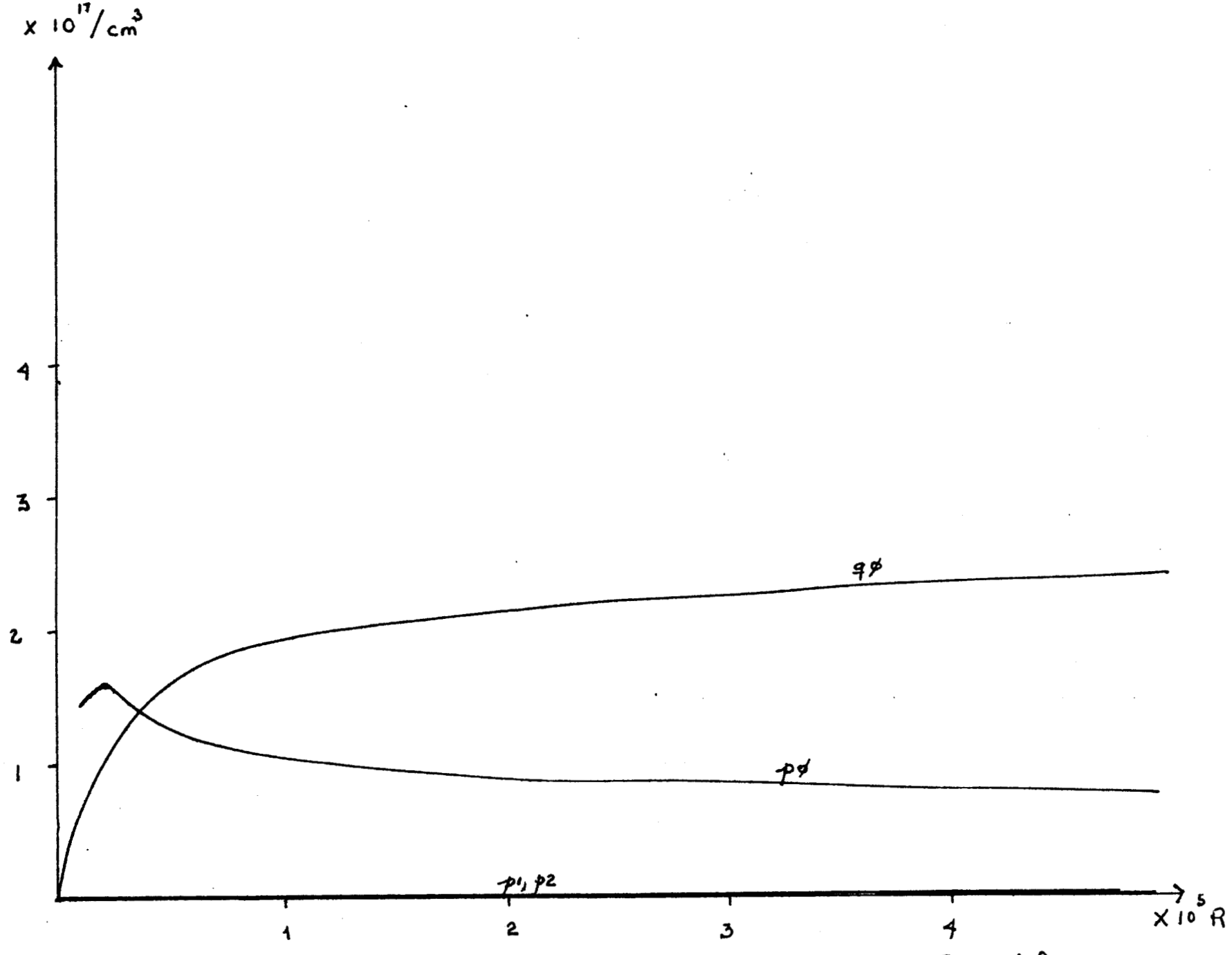


FIG. 4.8g

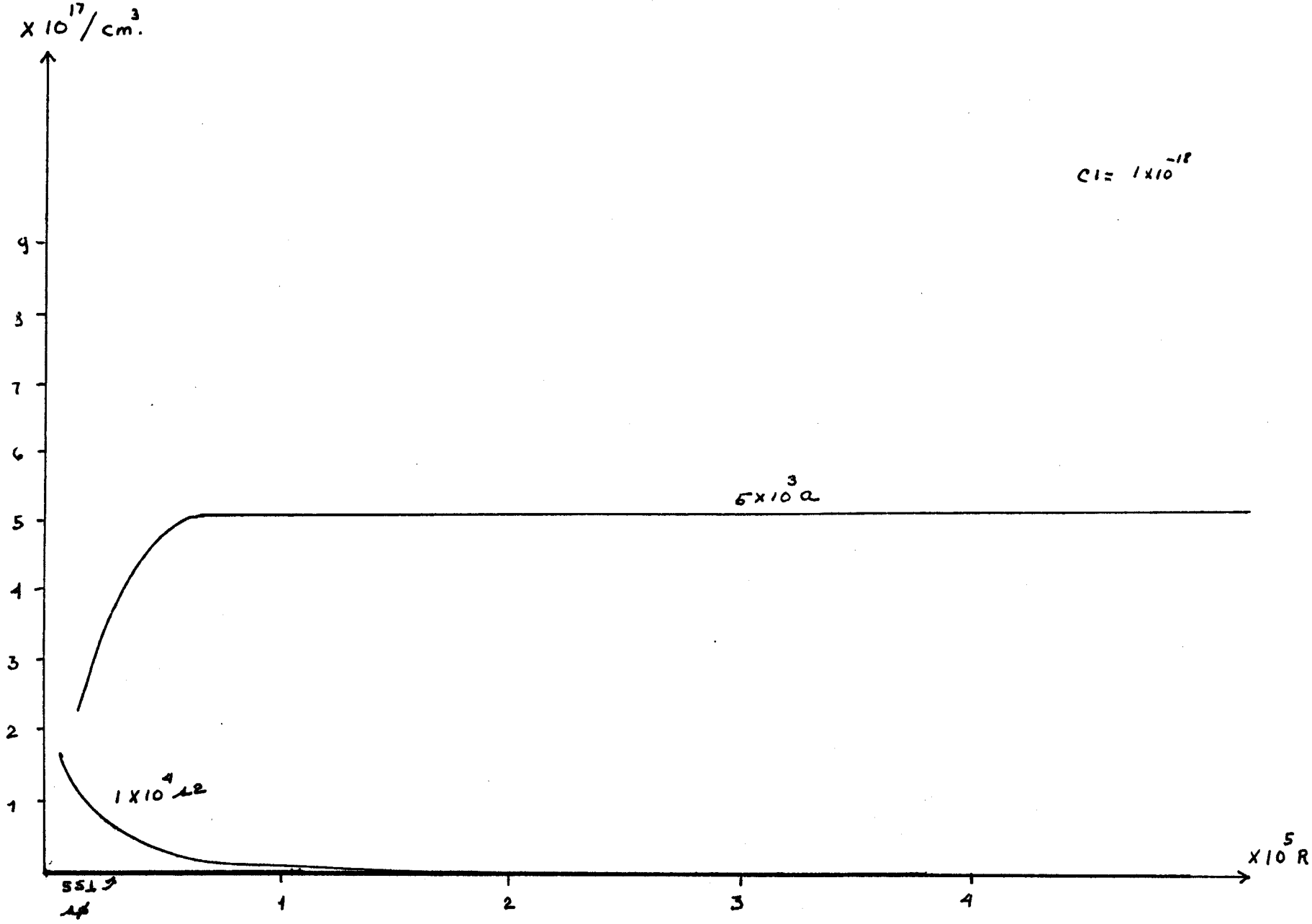


FIG. 4.8 h

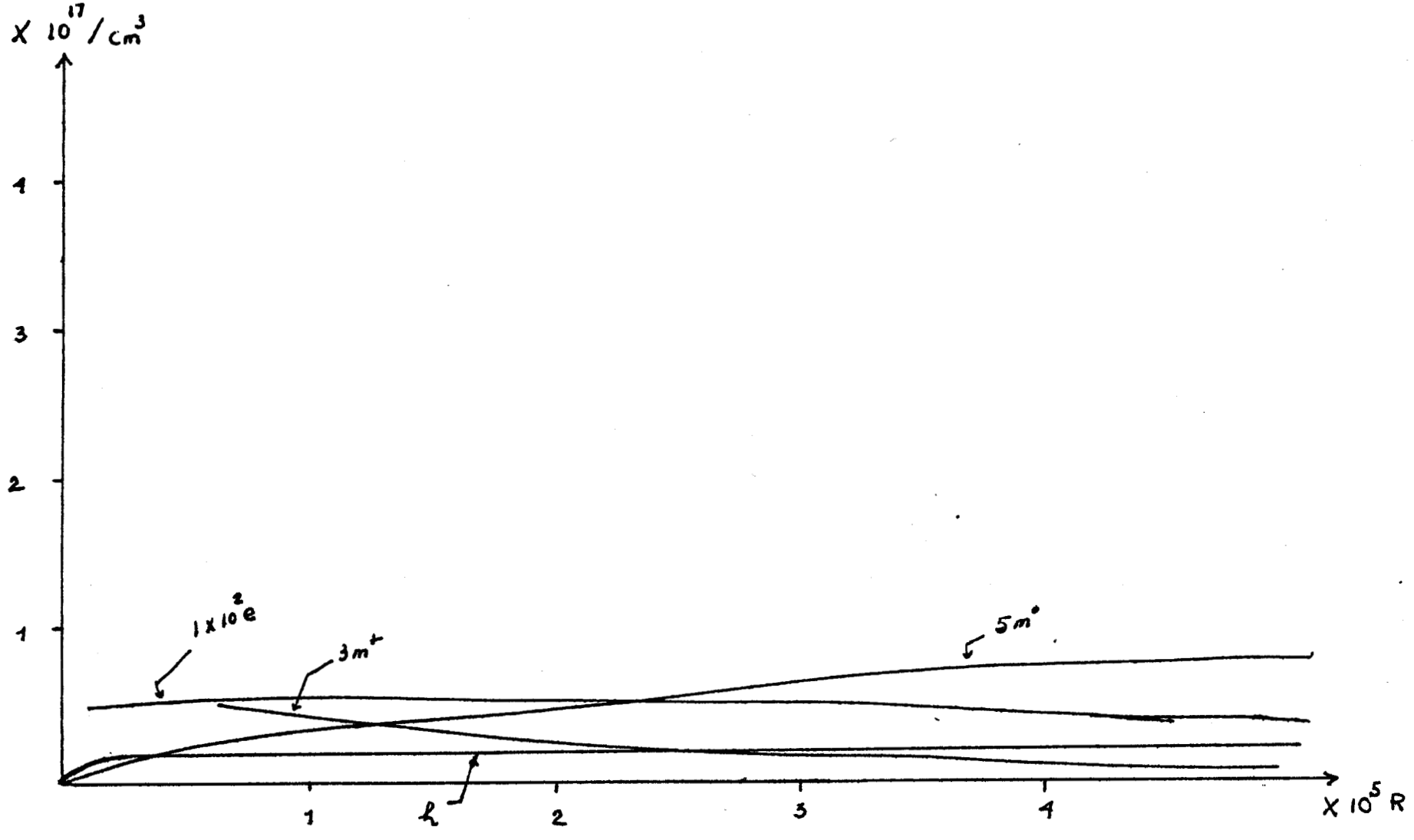


Fig. 4.8i

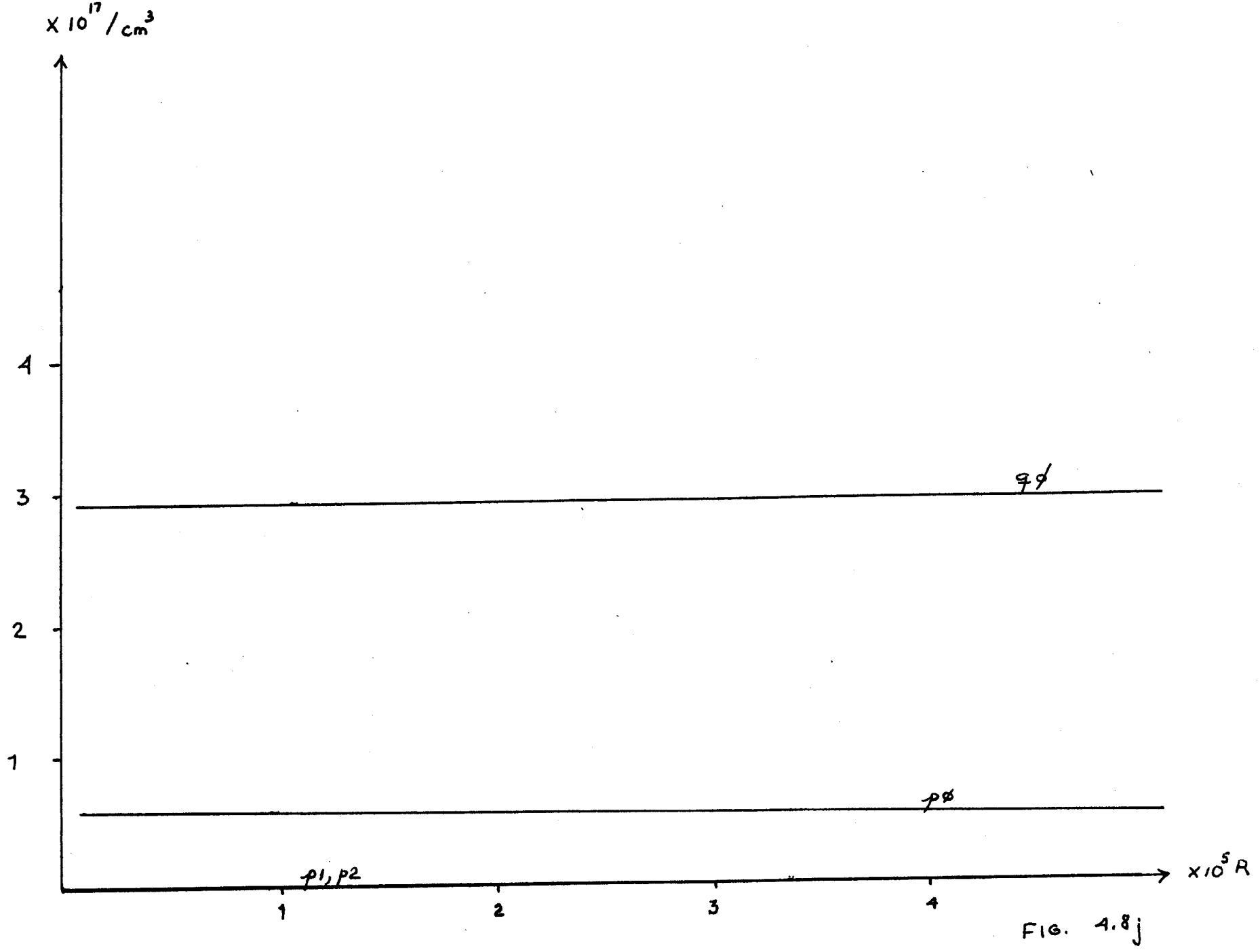


FIG. 4.8j

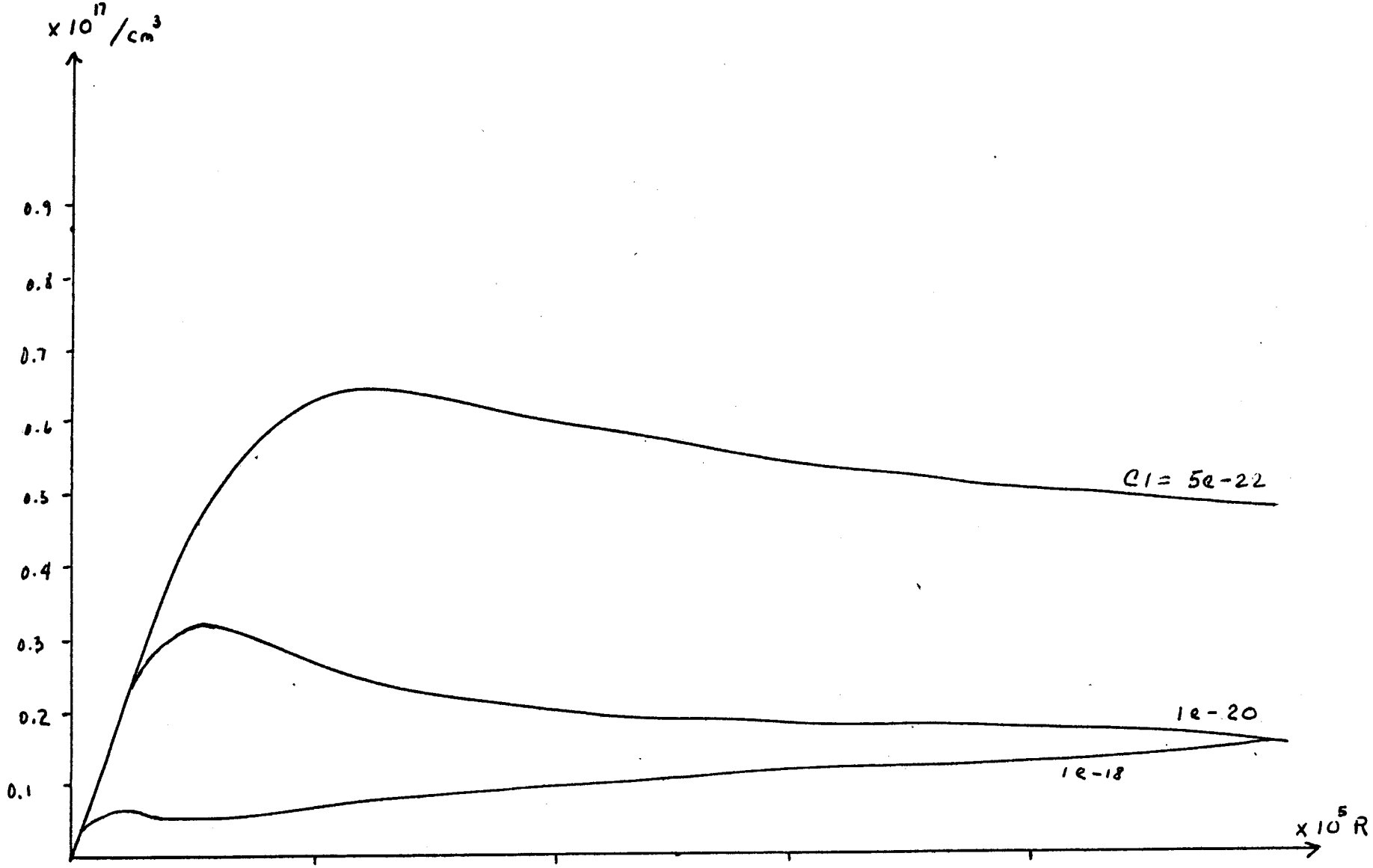


FIG. 4.8 K

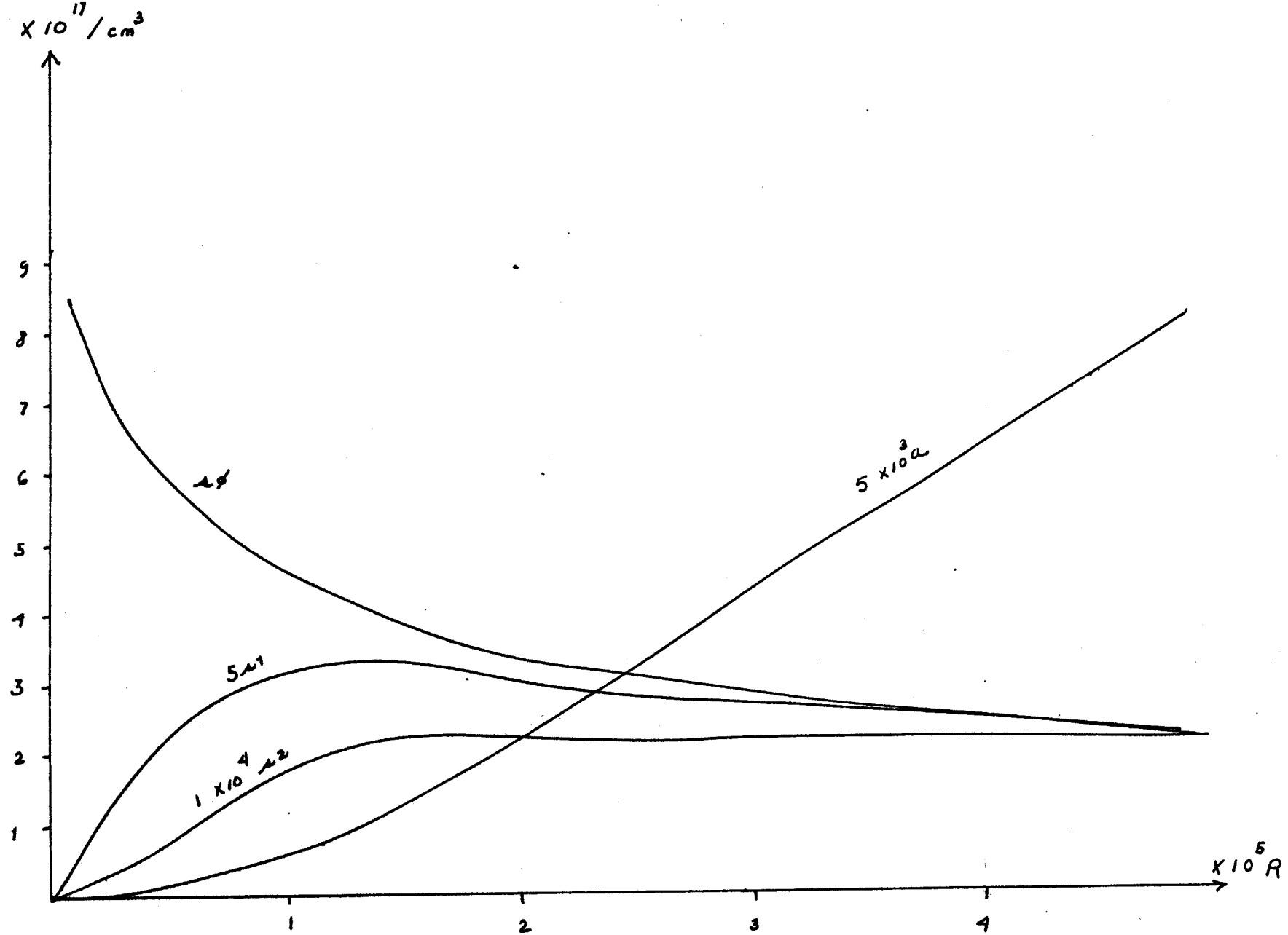


FIG. 4.8 ℓ

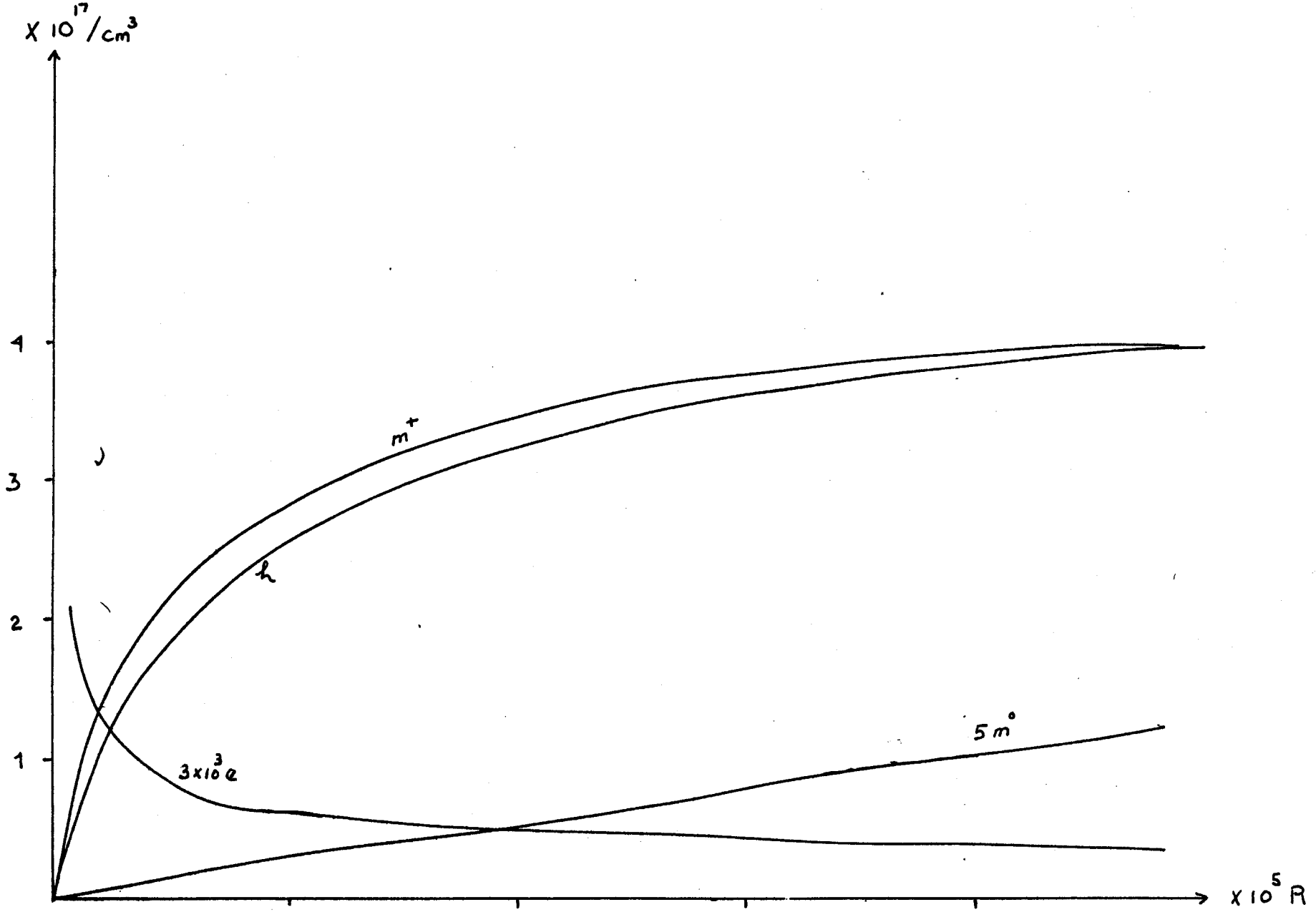


FIG. 4.8m

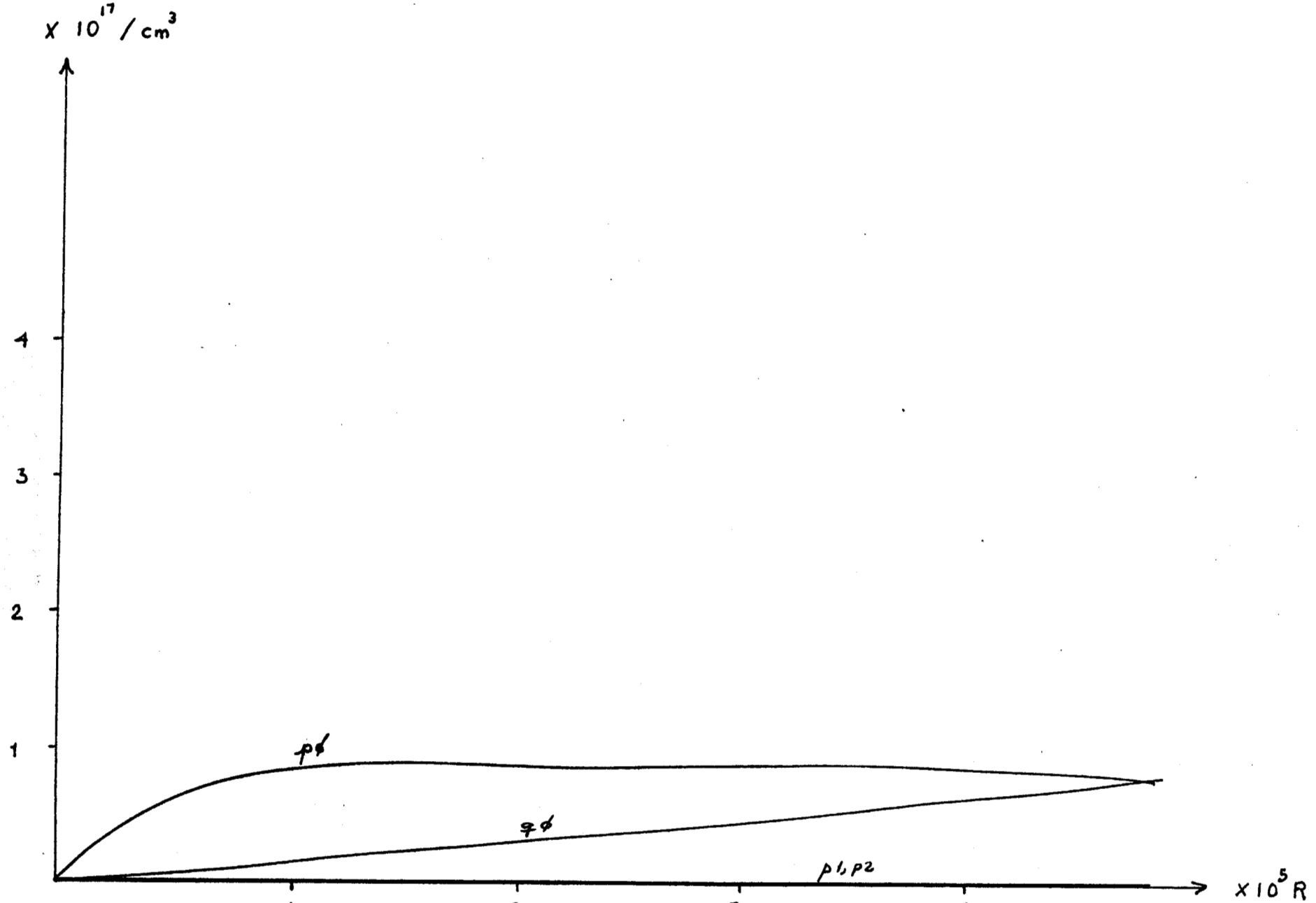


FIG. 4.8 n

IZTAPALAPA
SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

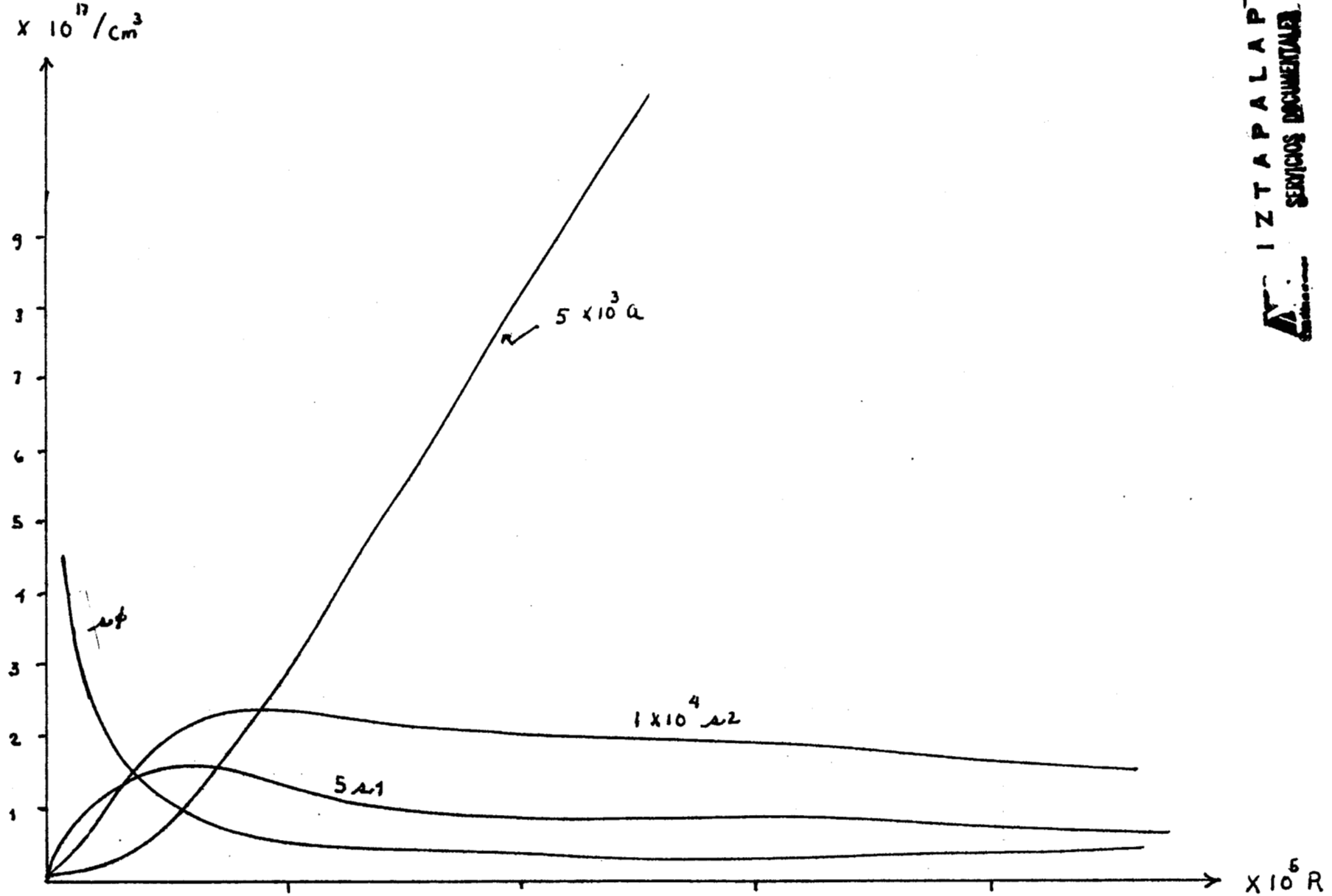


FIG. 4.8 a

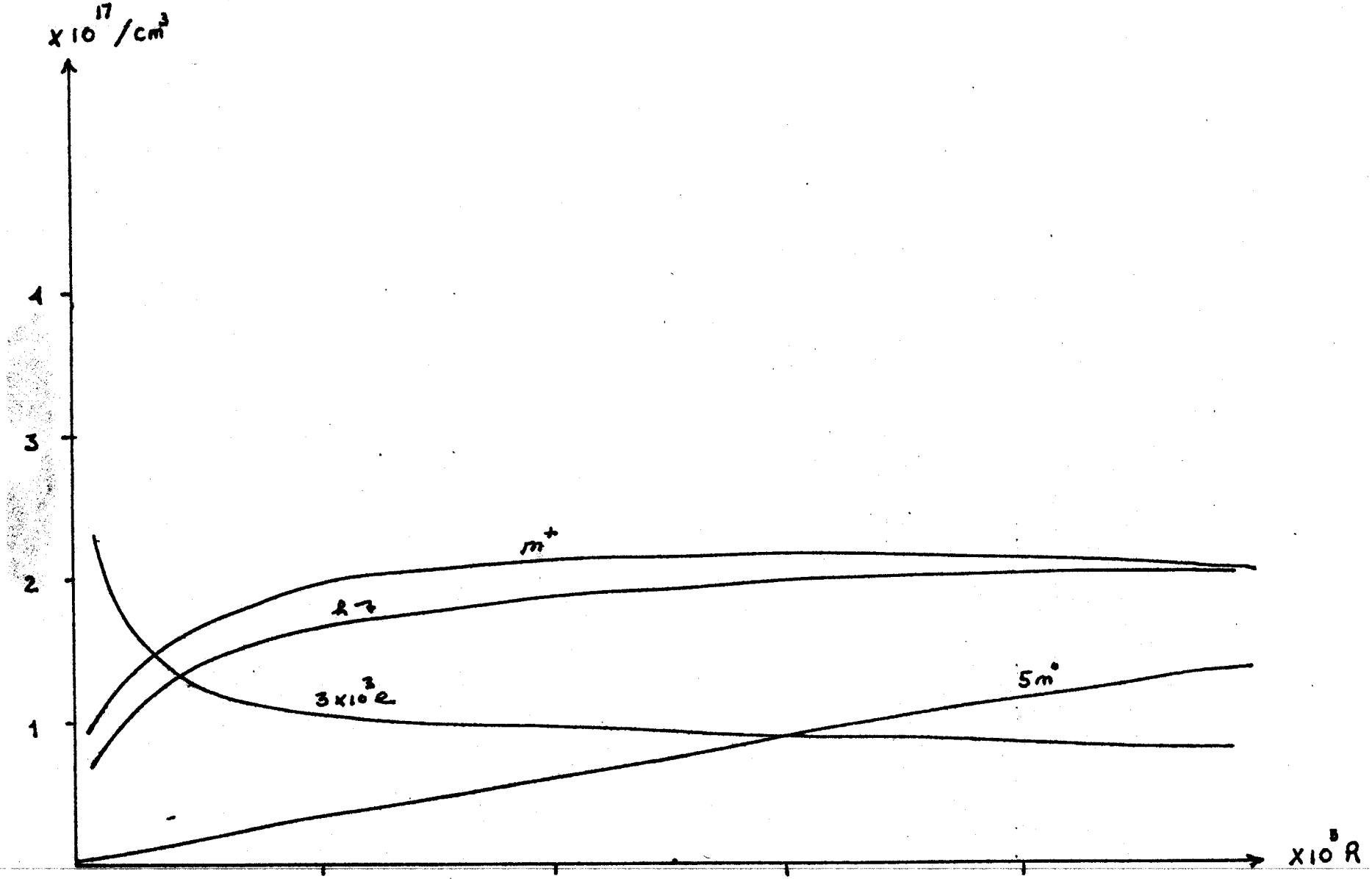


FIG. 4.8 a

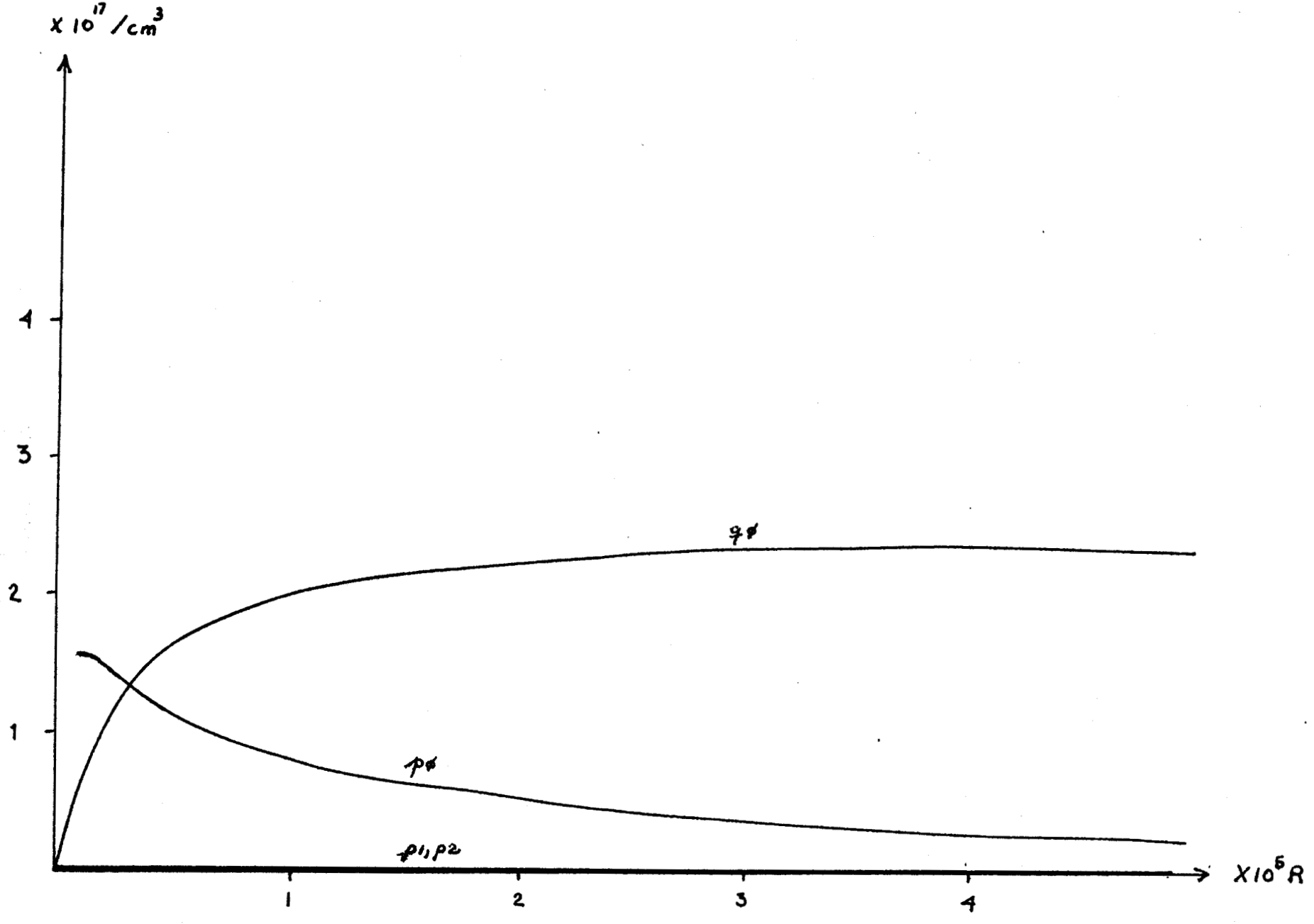


FIG 4.8 p

FIGURAS 4.9 Soluciones de los modelos cinéticos 1 y 2 variando la sección de captura de los intersticieles por los dímeros. Se supone que:

sec. cap. interst. dím. = 1e-4 X sec. cap. int. dipolos
(en el modelo 2) sec. c. elec.dím. = sec. c. ele. dip.
Ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.9a Curves F del caso (10,0) para los tres valoresde cl usados: 5e-22,1[illegible]-20 y 1e-18 en el modelo 1.

4.9b Curvas F del caso (10,0) para los tres velores de cl usados, en el modelo 2.

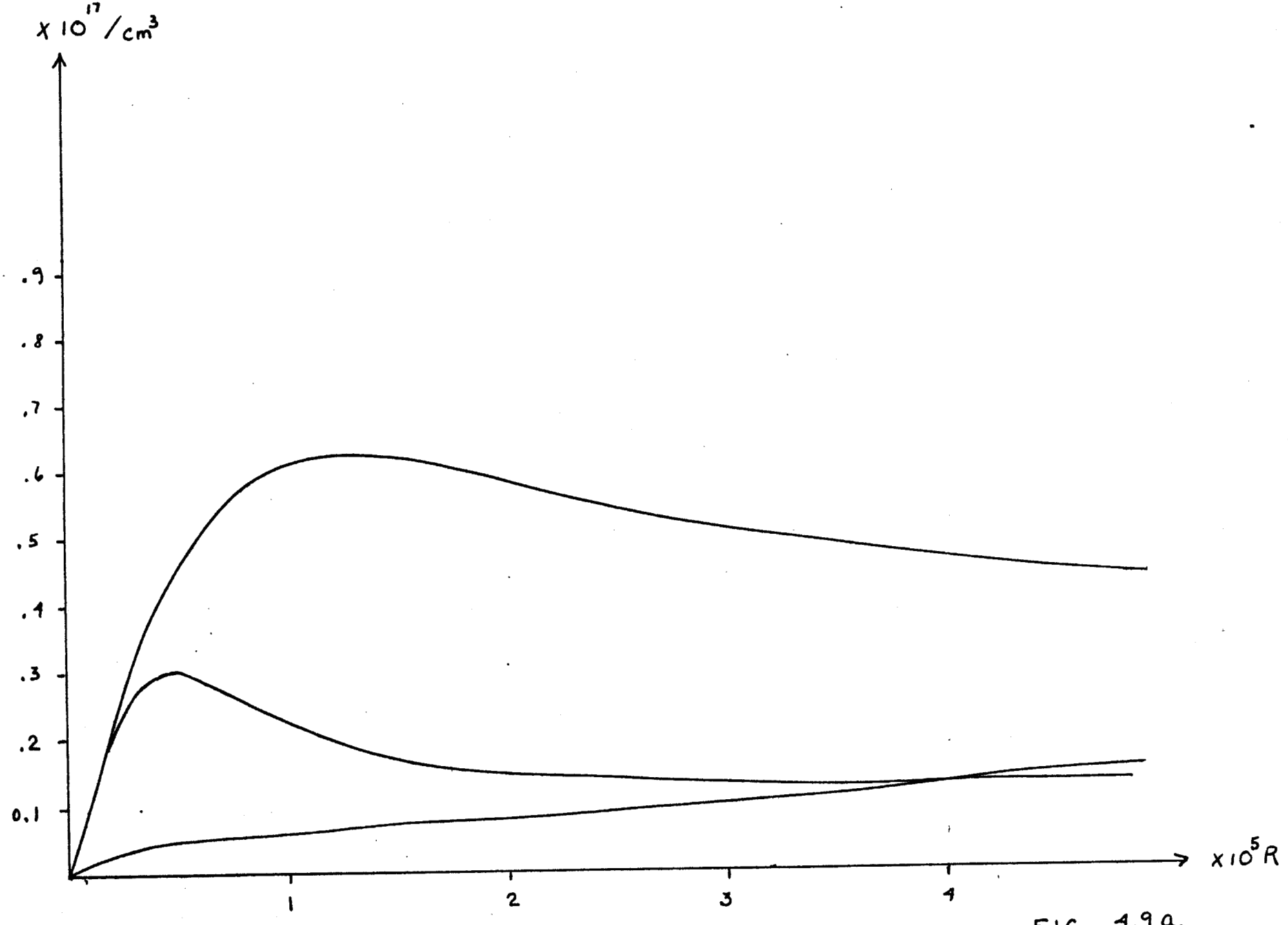


FIG. 4.9a

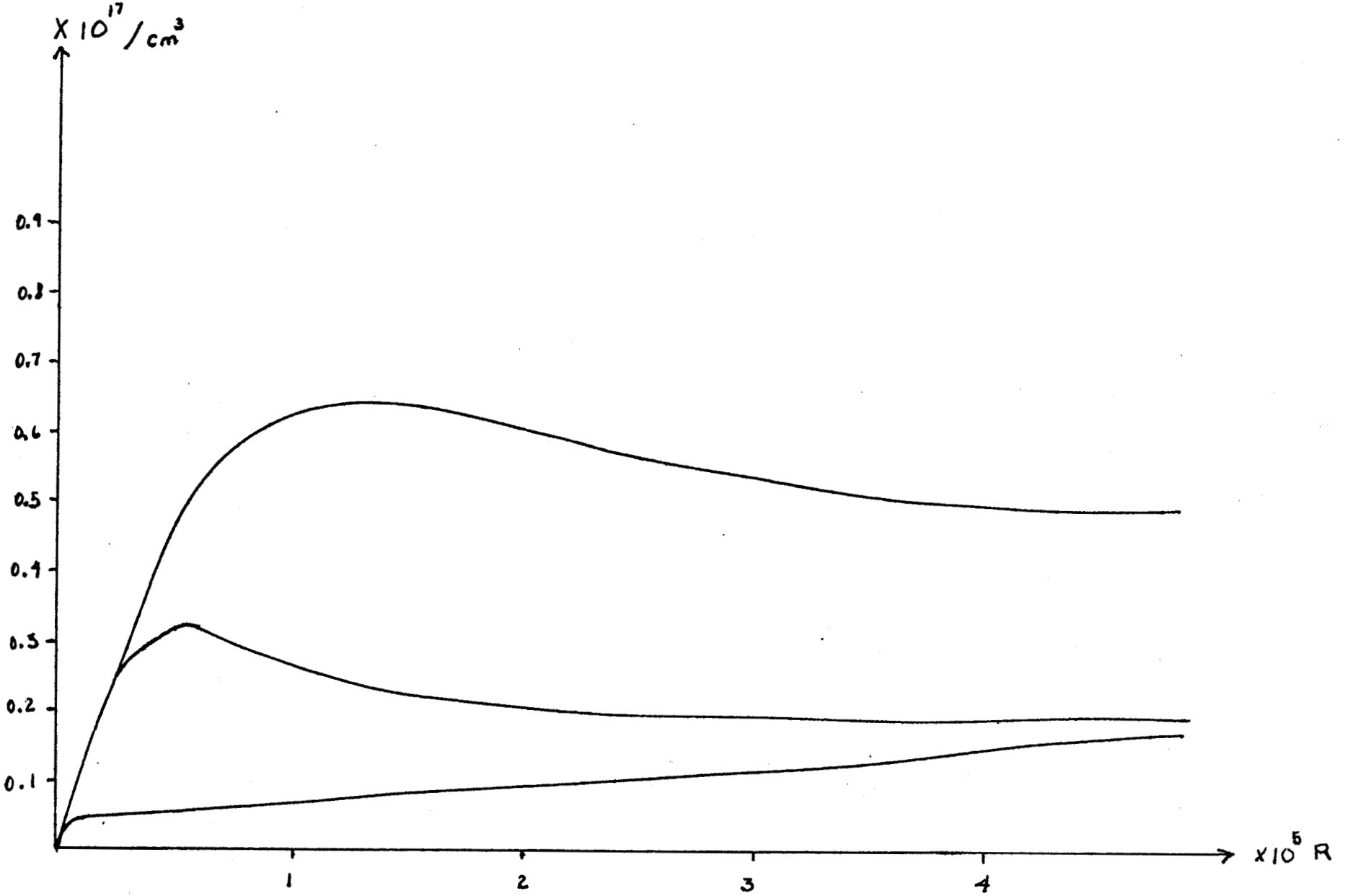


FIG. 4.9 b

FIGURAS 4.10 Soluciones de los modelos cinéticos 1 y 2 variando la sección de captura de los intersticiales por los dí-- meros. Se supone :

sec. c. interst. dím. = 1e2X sec.c. interst, dip.
(en el modelo 2) sec. c. elec. dim. = sec.c. elec. dip.

Ejes x e y ídem que antes.

Figures:

4.10a Curvas F para el caso (10,0) con los tres valores de cl usados: 5e-22, 1e-20 y 1e-18, en el modelo 1.

4.10b Curves s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 5e-22 en el modelo 1.

4.10c Curvas m+, m0, e y h para " y " modelo 1.

4.10d Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y " modelo 1.

4.10e Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl = 1e-20 enel modelo 1.

4.10 f Curvas m+, m0, e y h para " y " modelo 1.

4.10g Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y " modelo 1.

4.10h Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl = 1e-18 en el modelo 1.

4.10i Curvas m+,m0, e y h para " y " modelo 1.

4.10j Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y " modelo 1.

4.10k Curvas F para el caso (10,0) y los tres valores de cl usados, en el modelo 2.

4.10 l Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 5e-22 en el modelo 2.

(Continúa Figuras 4.10)

4.10m Curvas m+, m0, e y h para el caso (10,0) y cl= le-22 en el modelo 2.

4.10n Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " y " modelo 2.

4.10ñ Curvas s0,s1, s2 y a para el caso (10,0) y cl = le-20 en el modelo 2.

4.10o Curvas m , m0, e y h para " " y " modelo 2.

4.10p Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " y " modelo 2.

4.10qCurvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl = le-18 en el modelo 2.

4,10r Curvas m , m0, e y h para " y " modelo 2.

4.10s Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y " modelo 2.

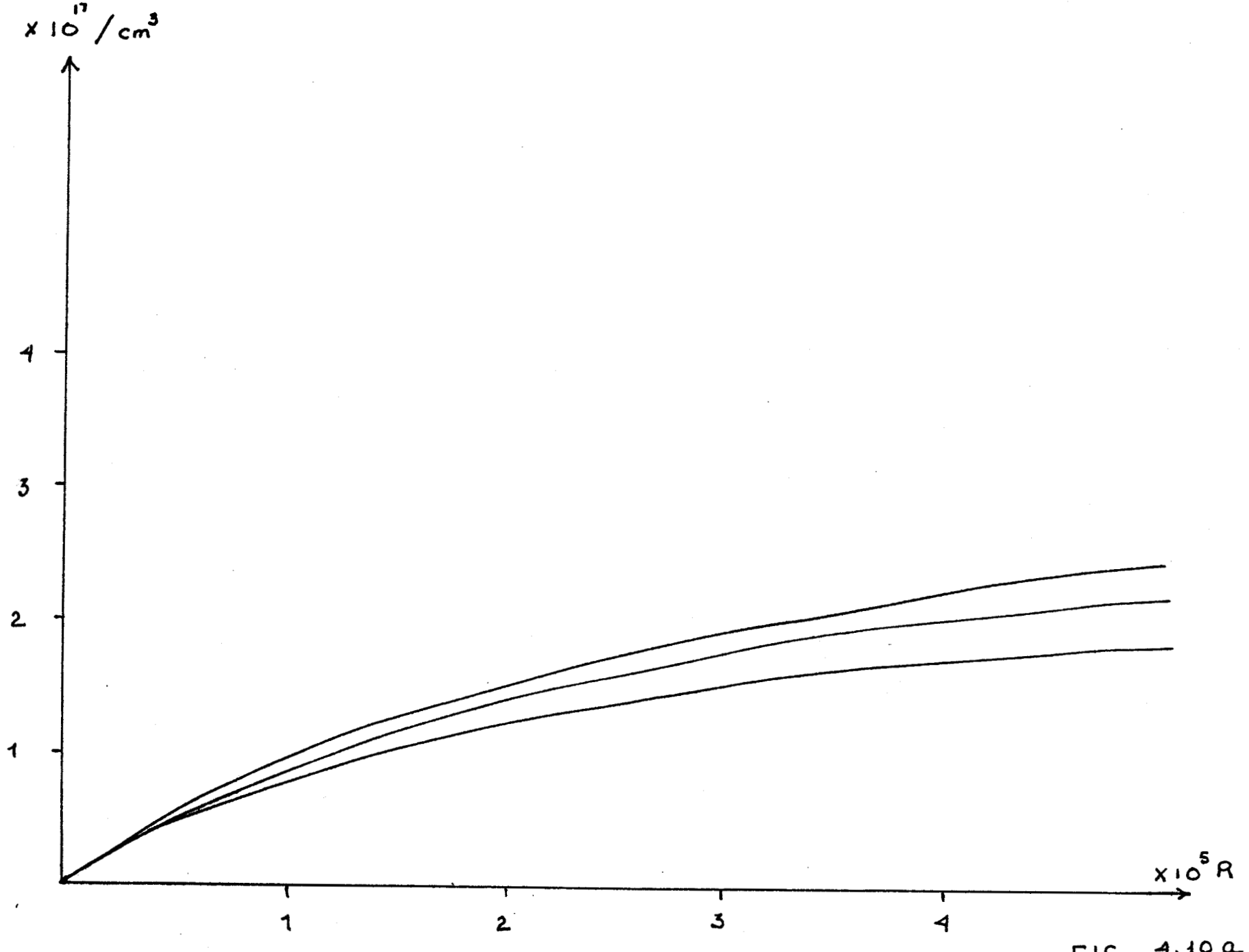


FIG. 4.10 a

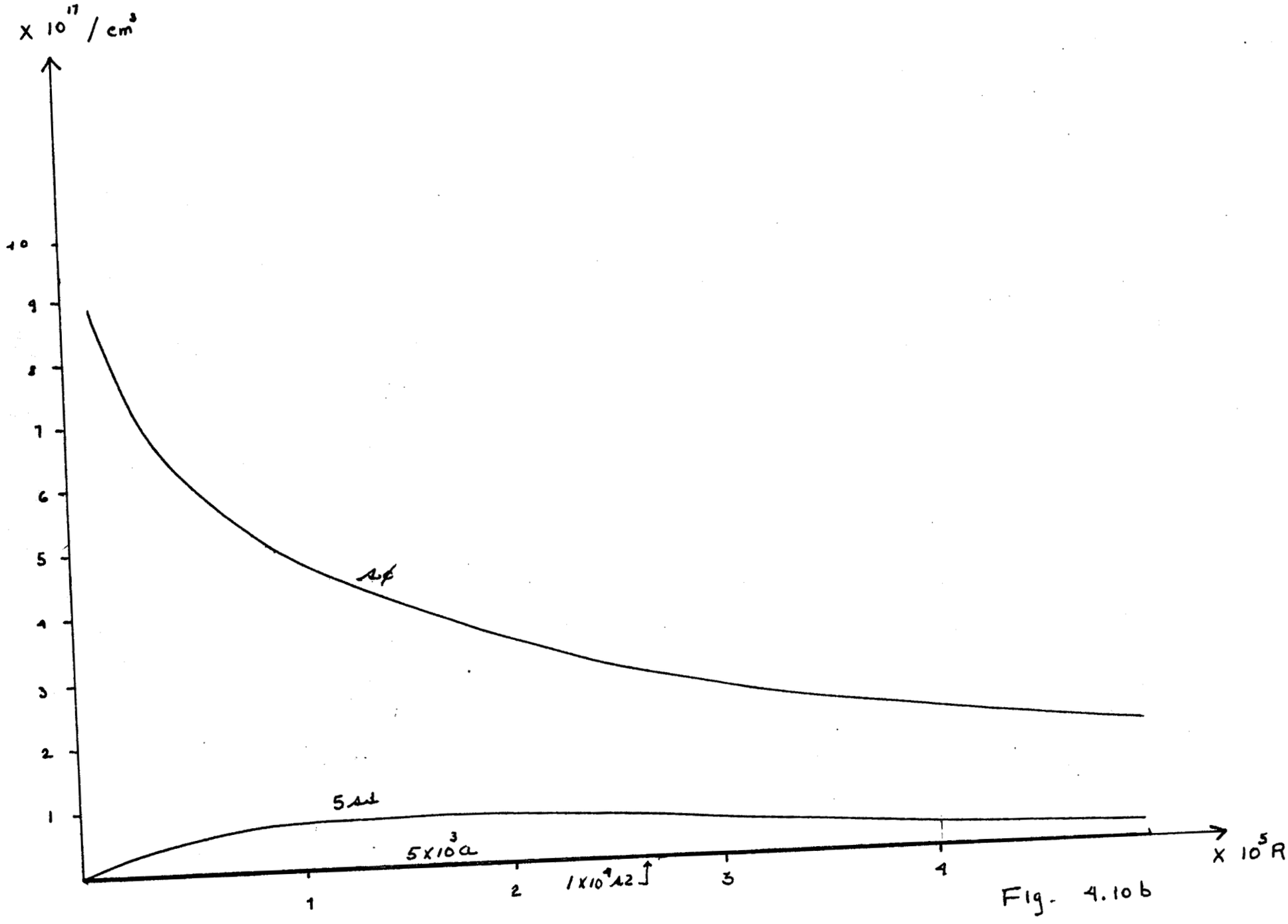


Fig. 4.10 b

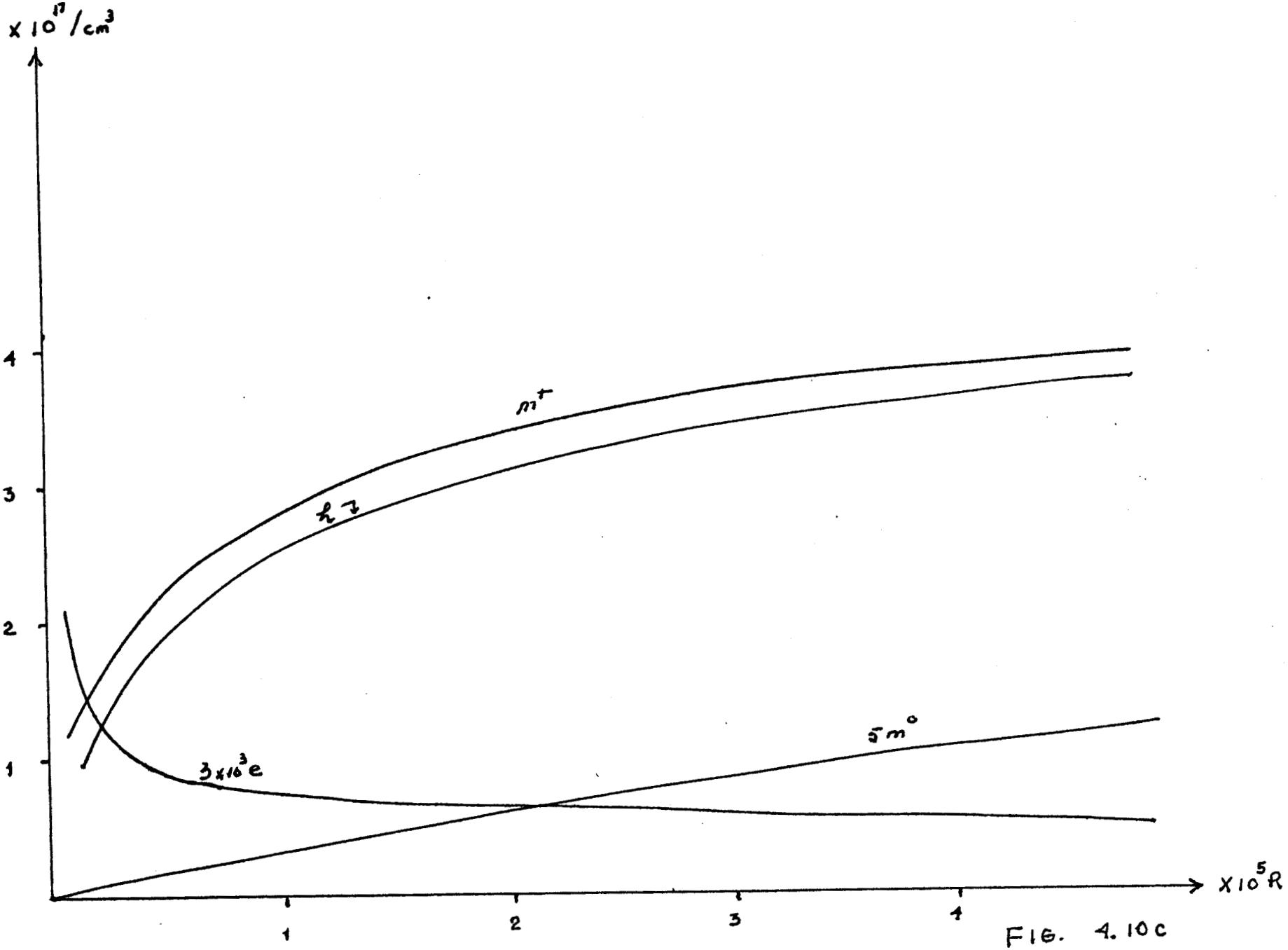


FIG. 4.10c

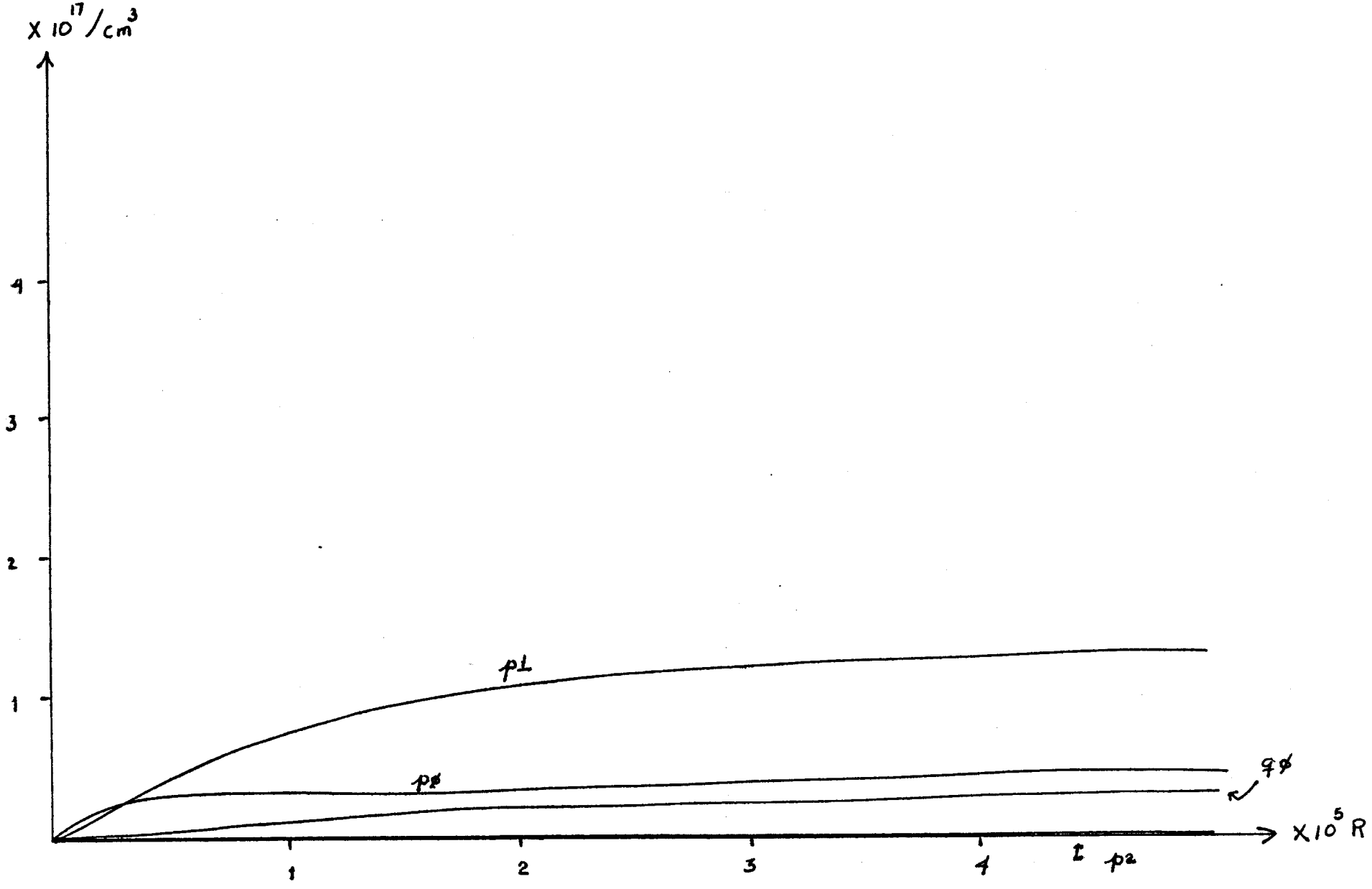


FIG. 4.10d

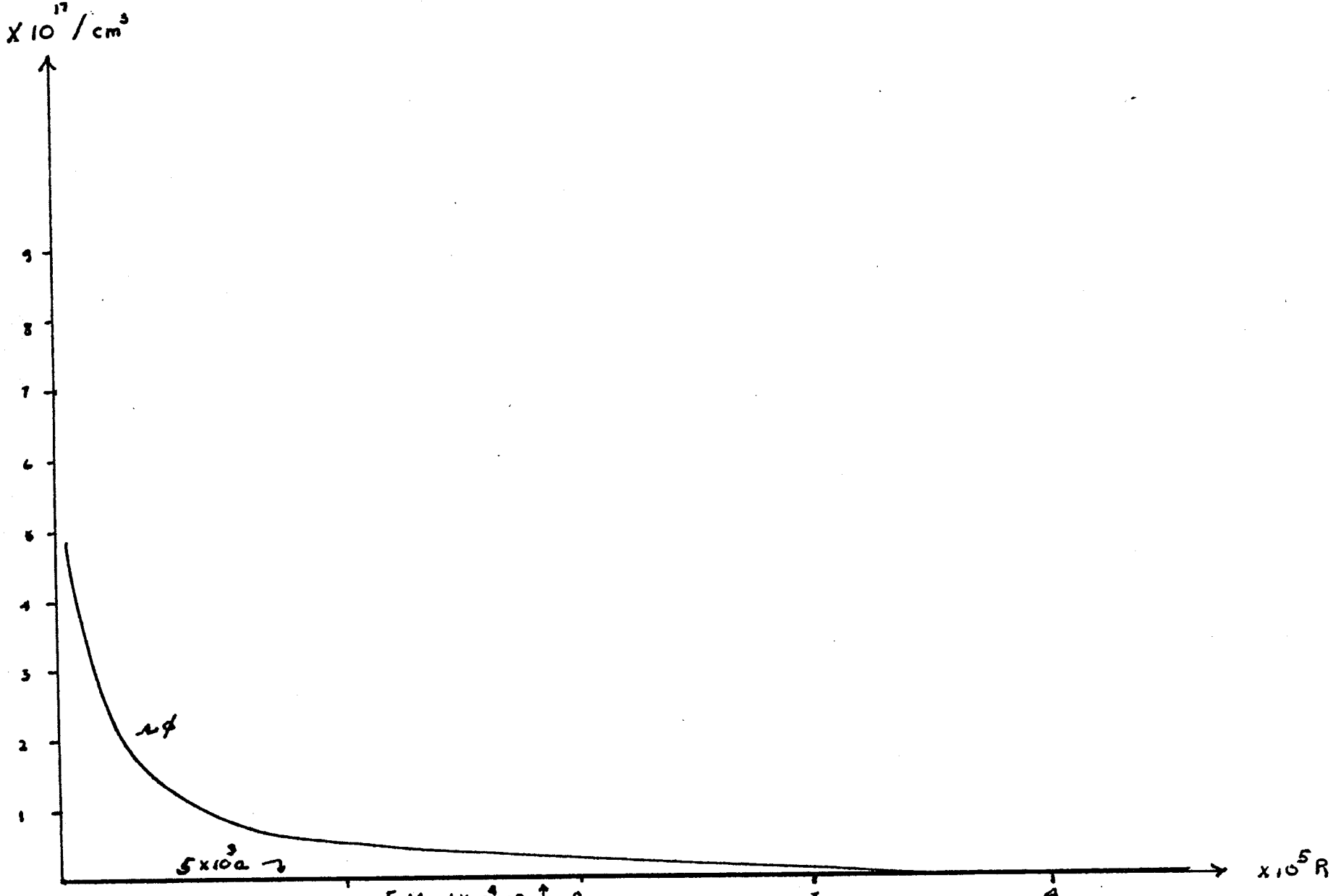


FIG. 1.10e

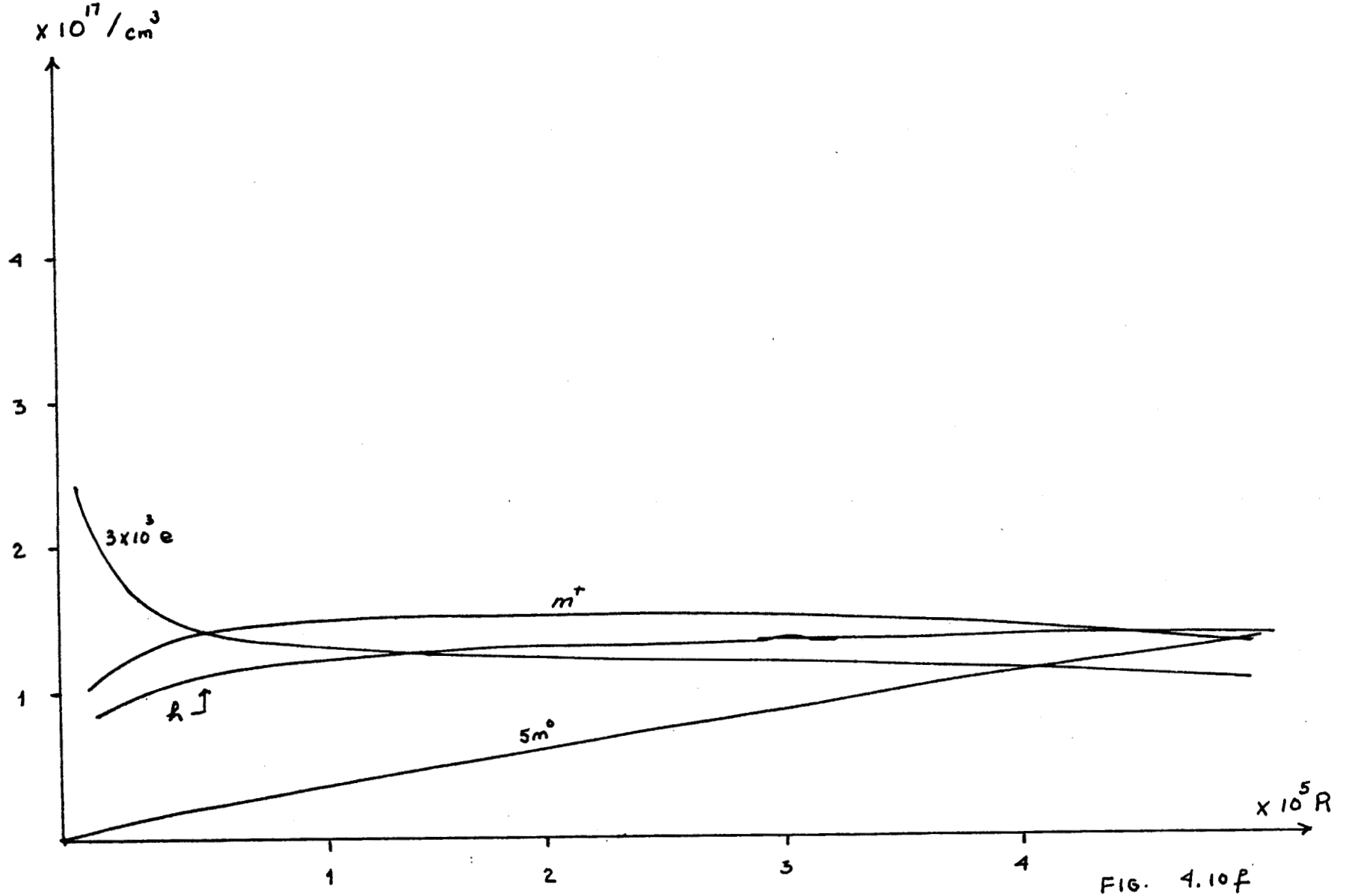


FIG. 4.10 f

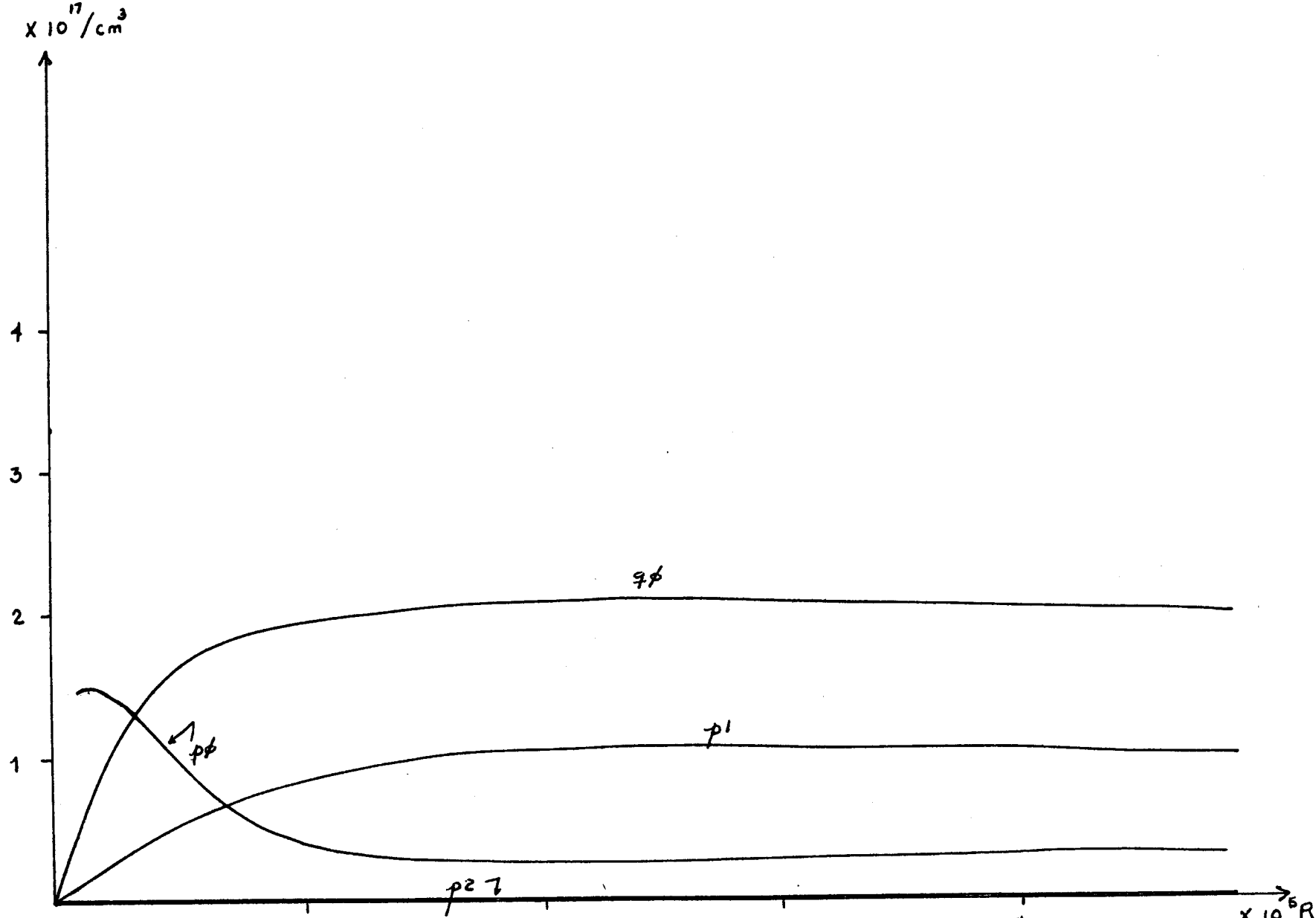


FIG. 4.10g

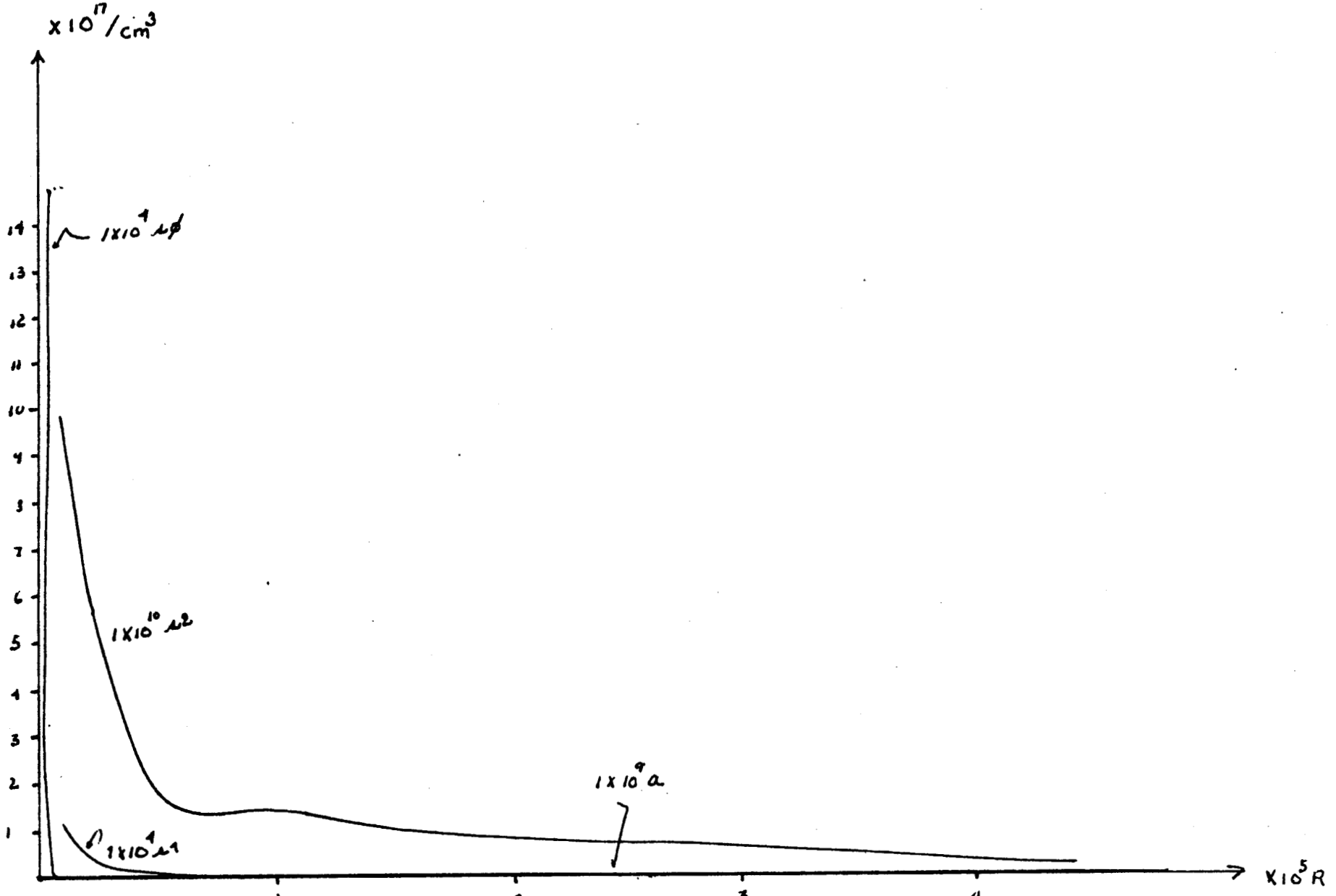

x10^17/cm^3
1x10^-1 μ
1x10^10 μ2
1x10^9 a
1x10^-1 μ-1
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
1
2
3
4
x10^5 R

Fig. 4.10 h

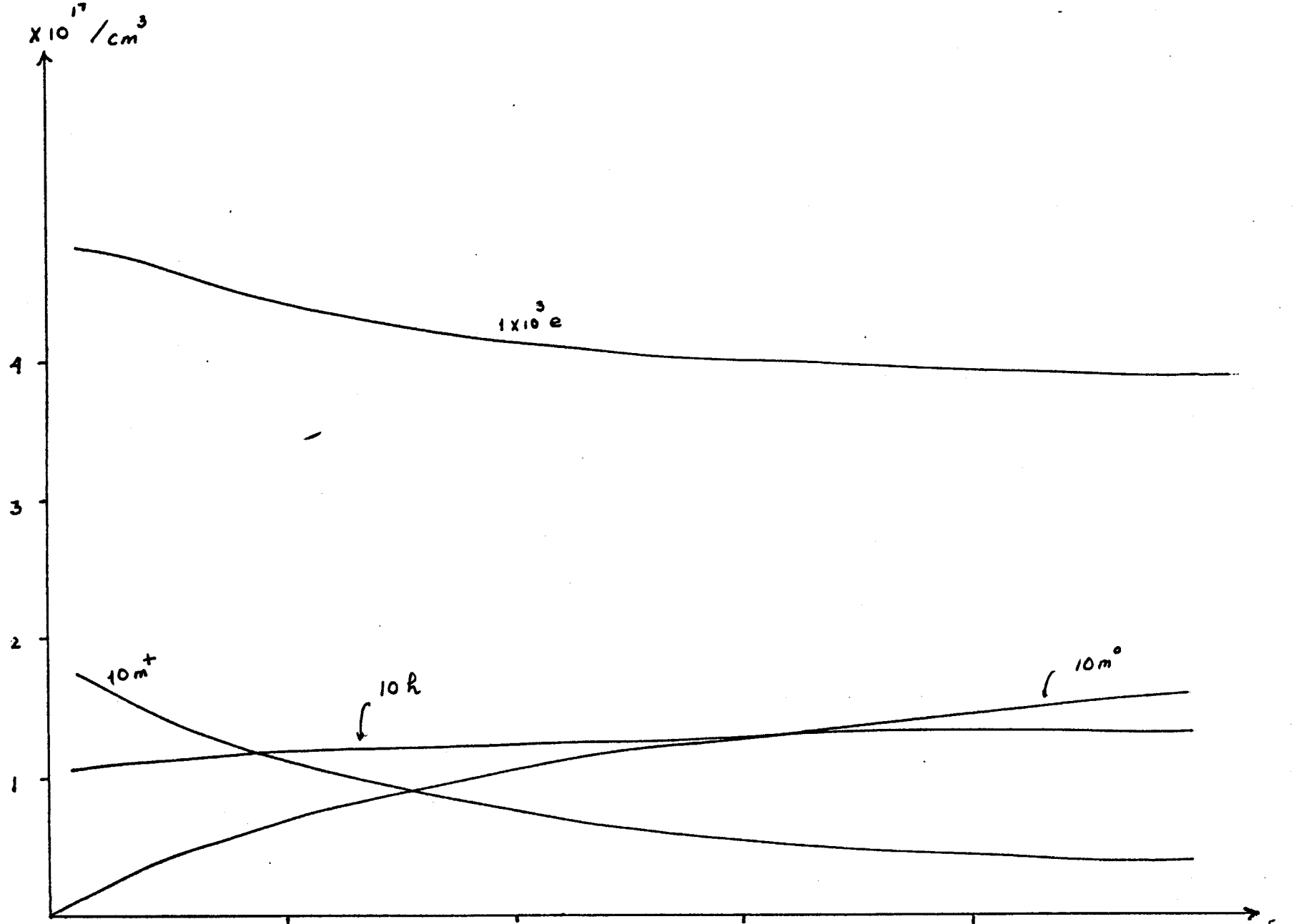


Fig. 4.10i

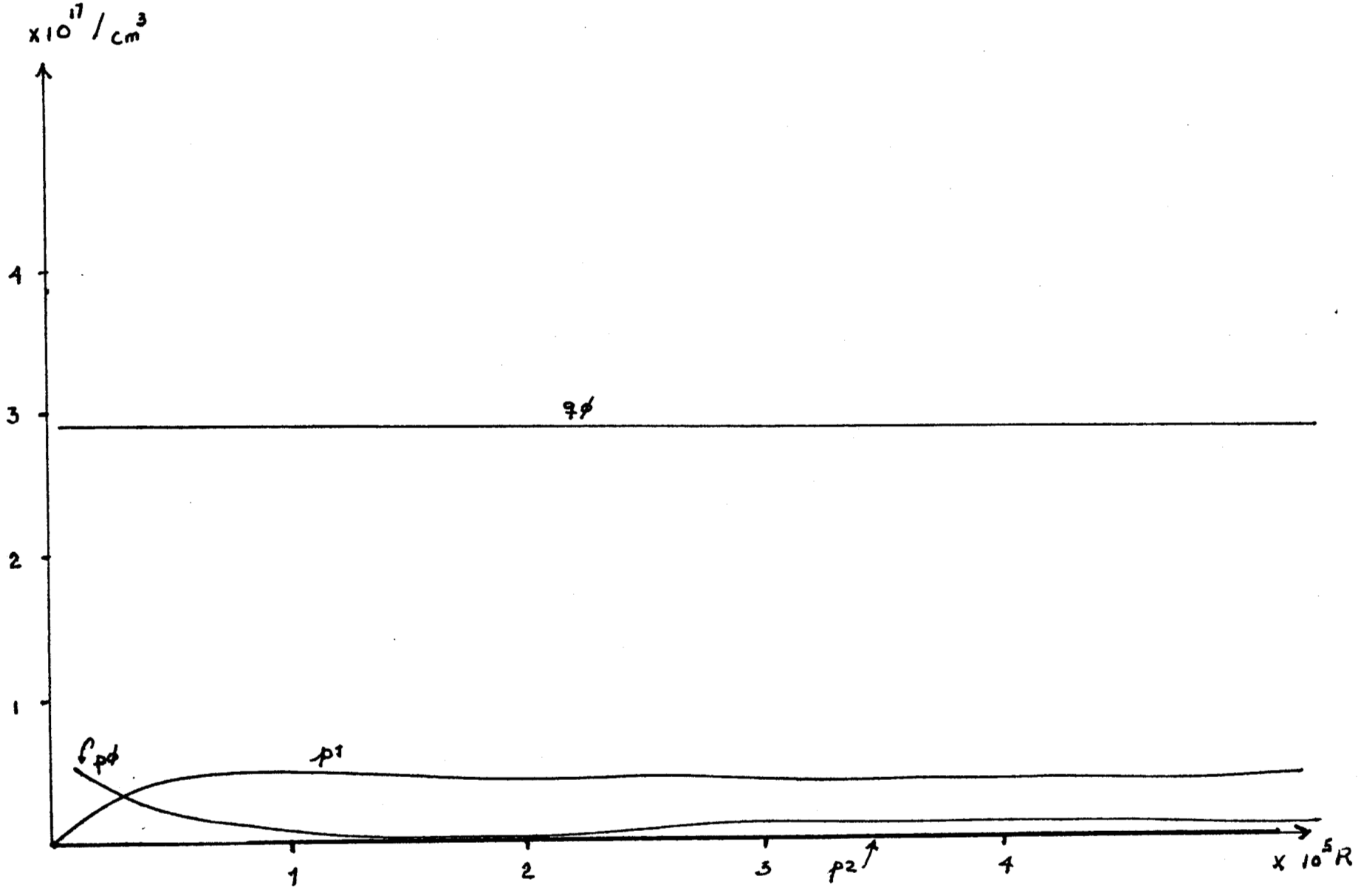


FIG. 4.10 j

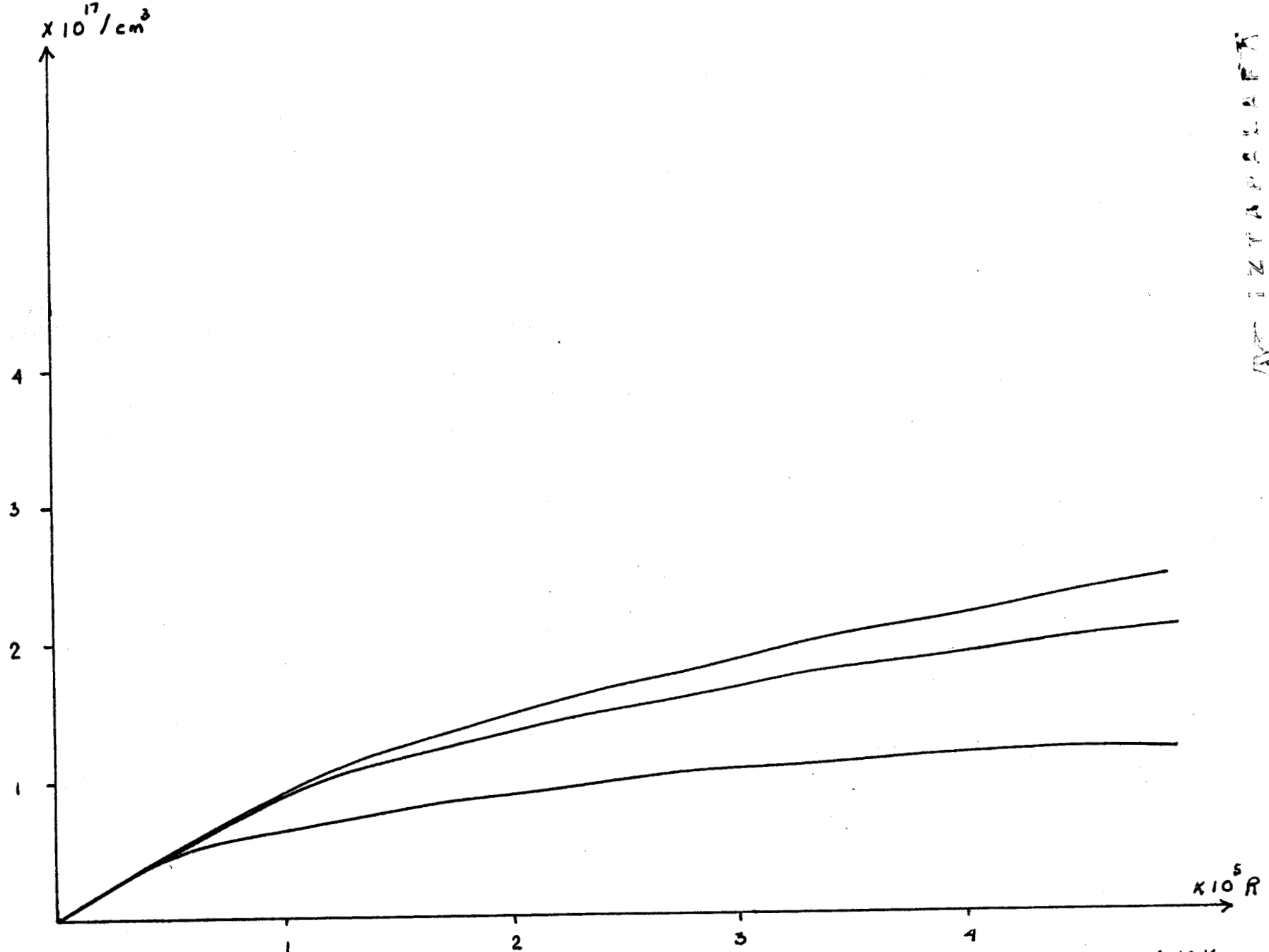


Fig. 4.10 K

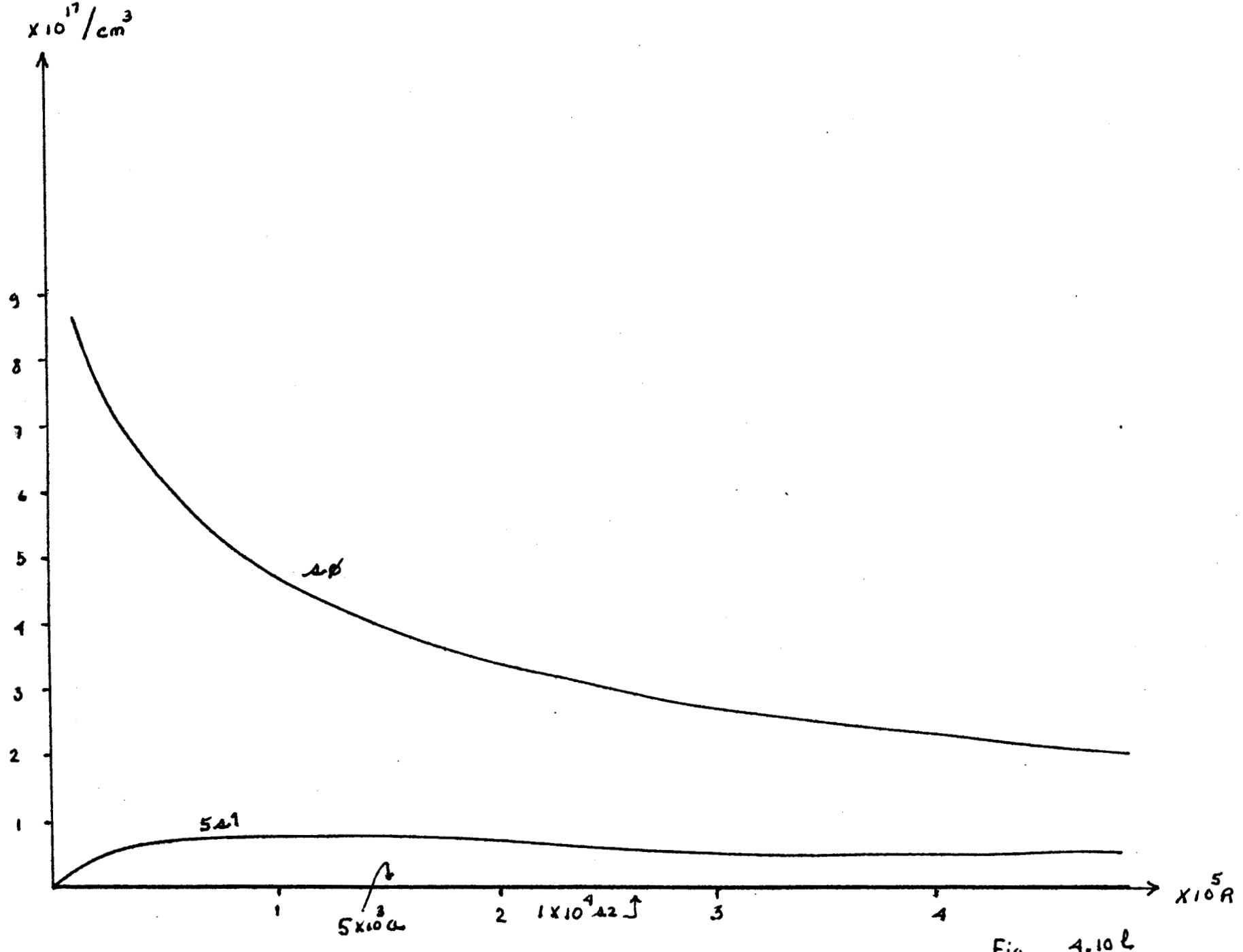


Fig. 4.10 l

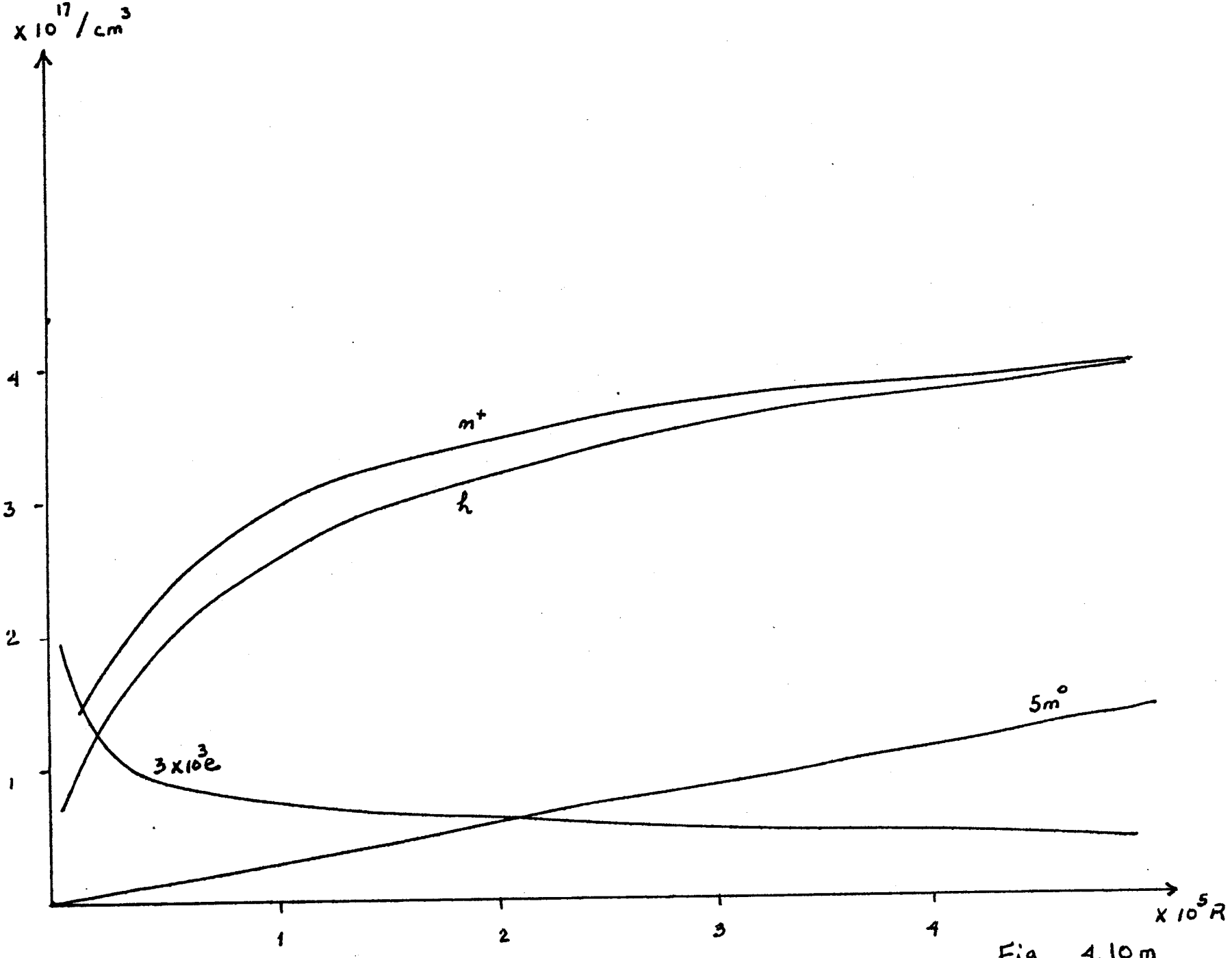


Fig. 4.10m

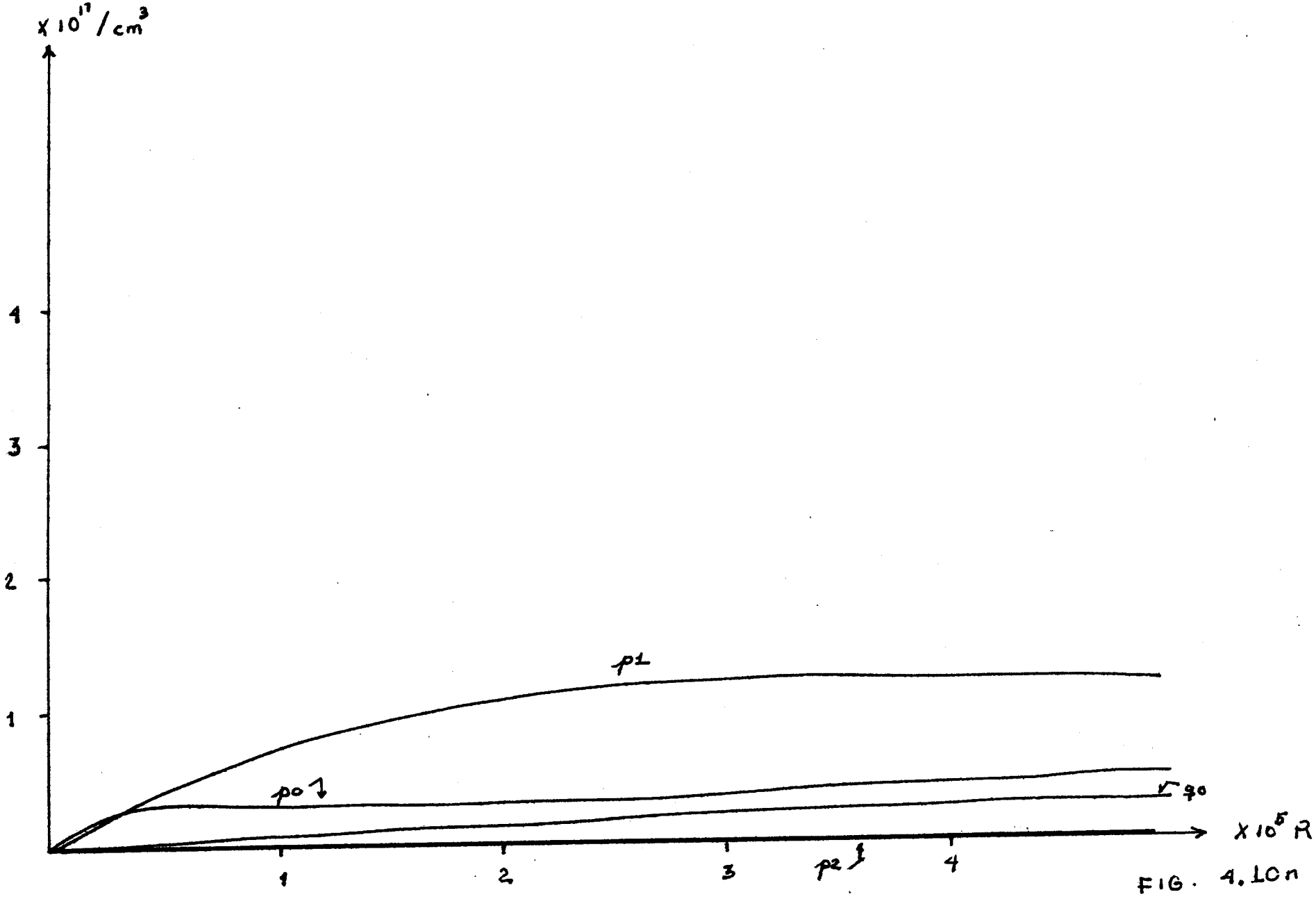


FIG. 4.10n

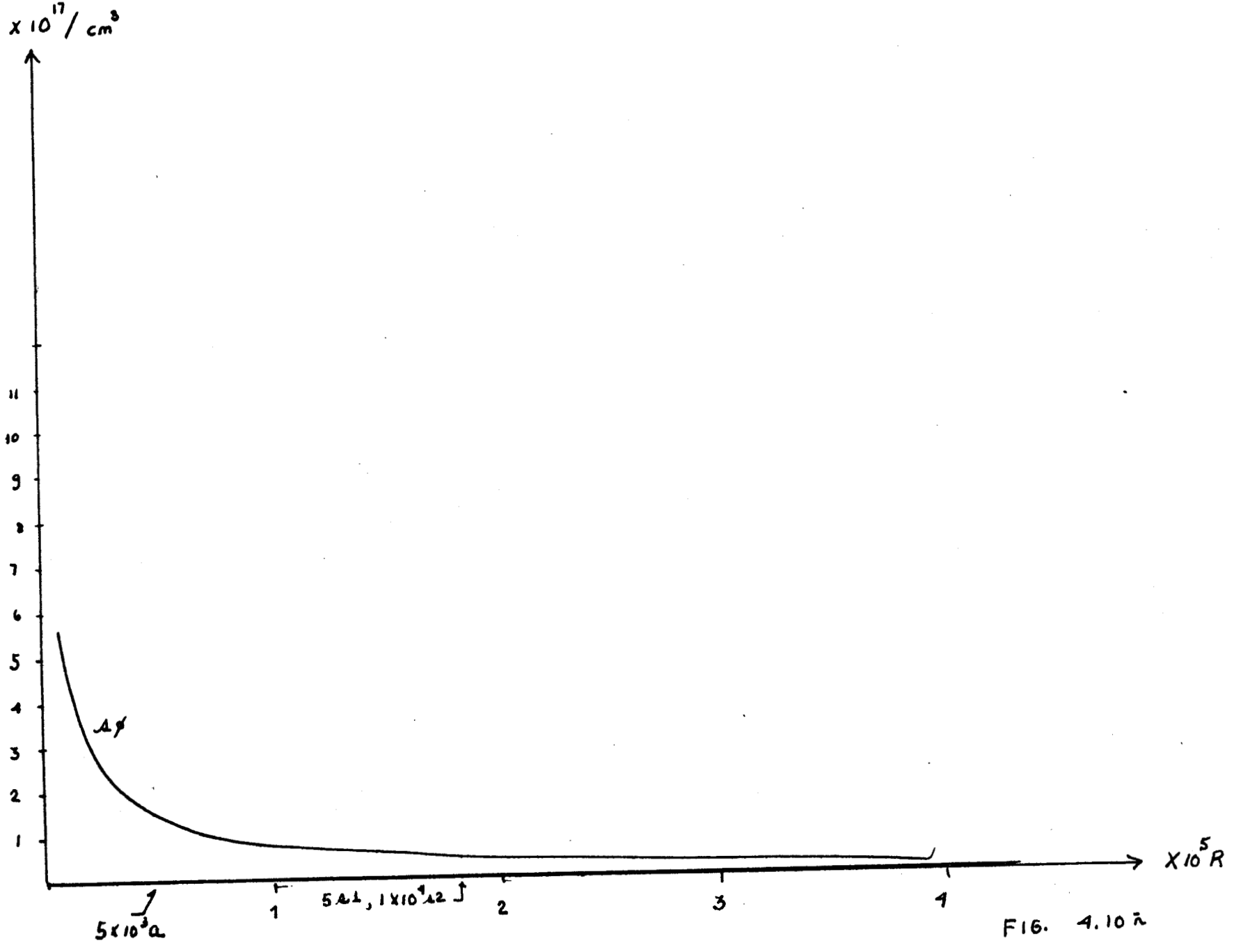


FIG. 4.10 ñ

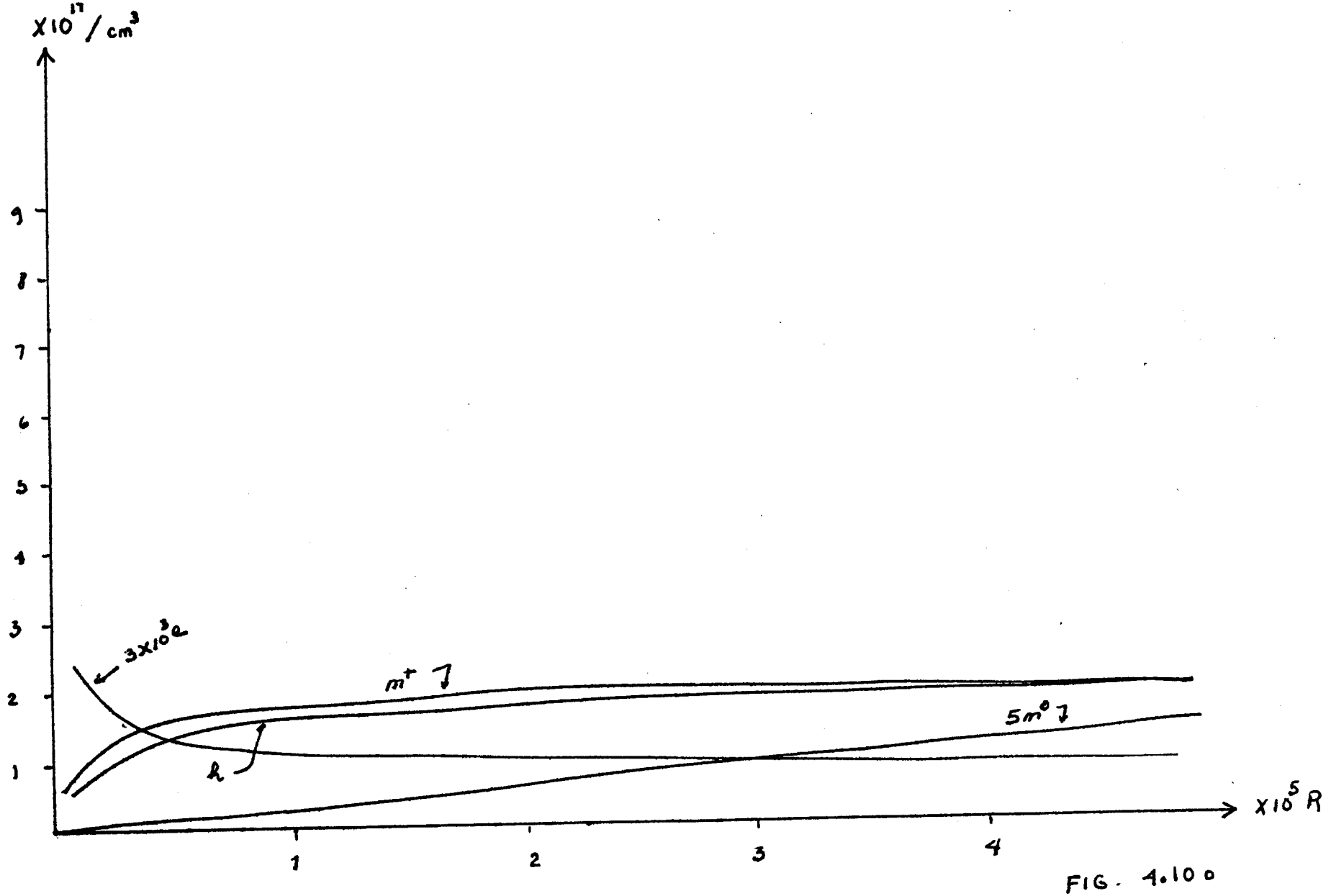


FIG. 4.10 o

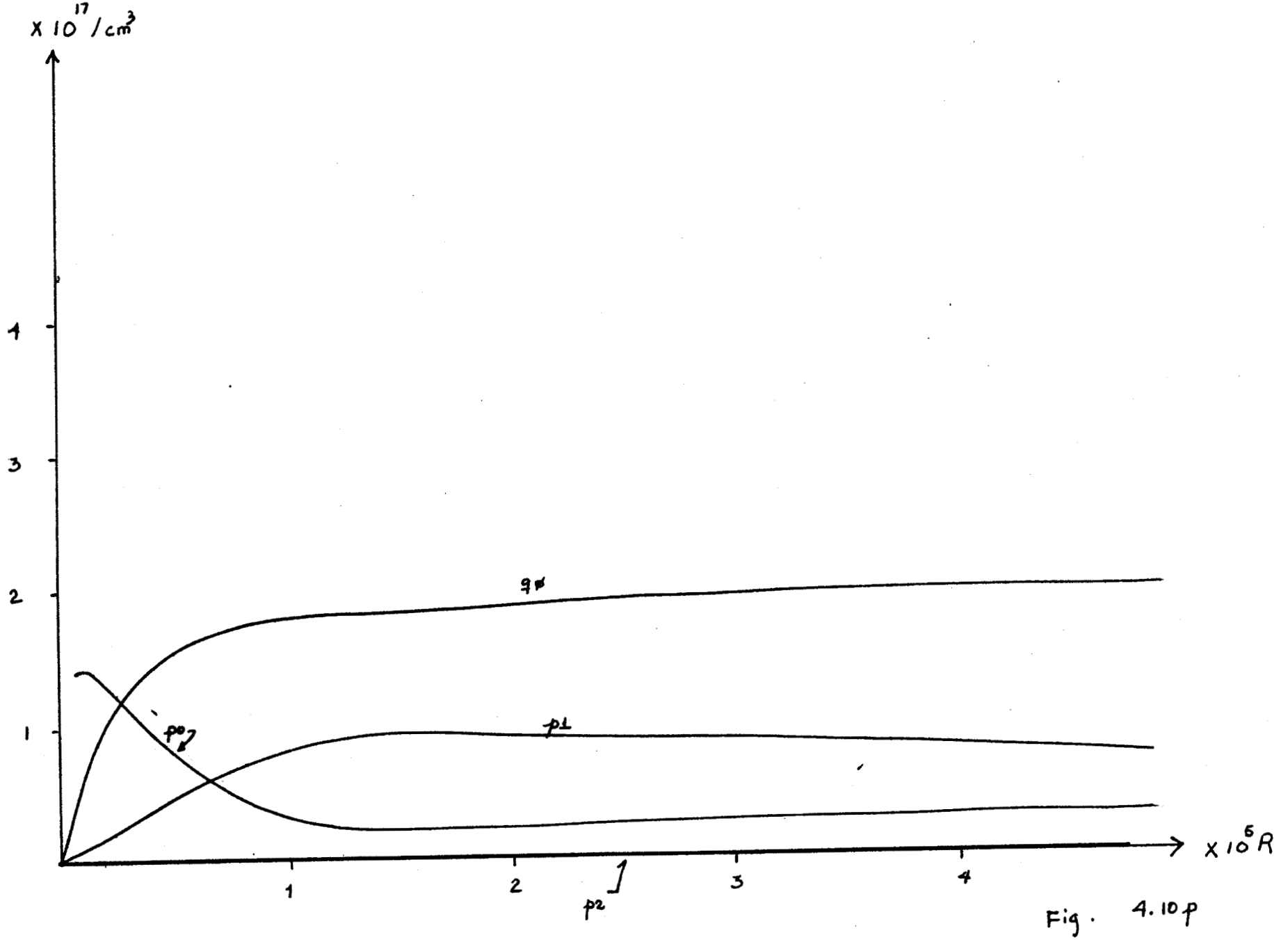


Fig. 4.10 p

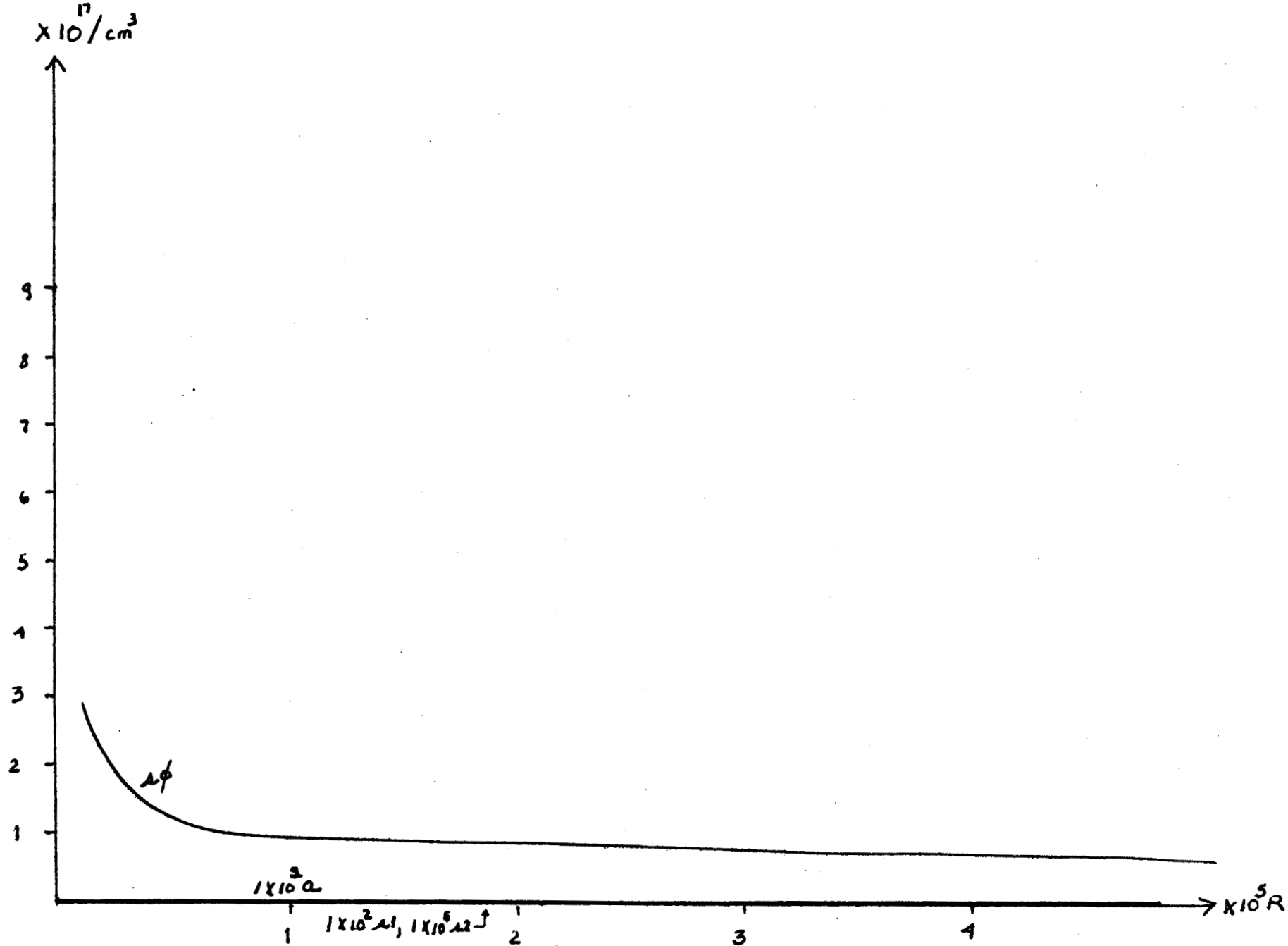


Fig. 4.10 g

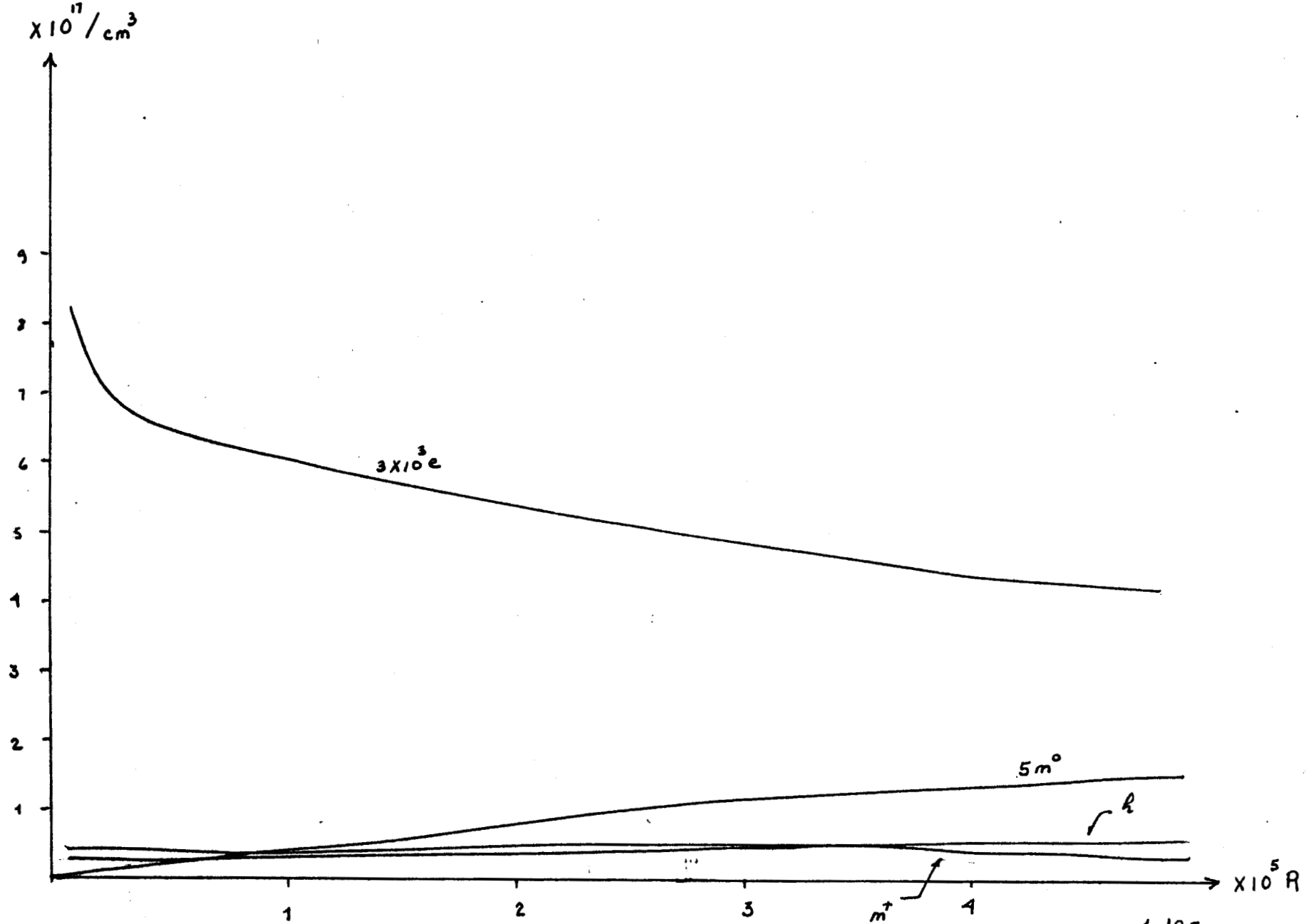


FIG. 4.10r

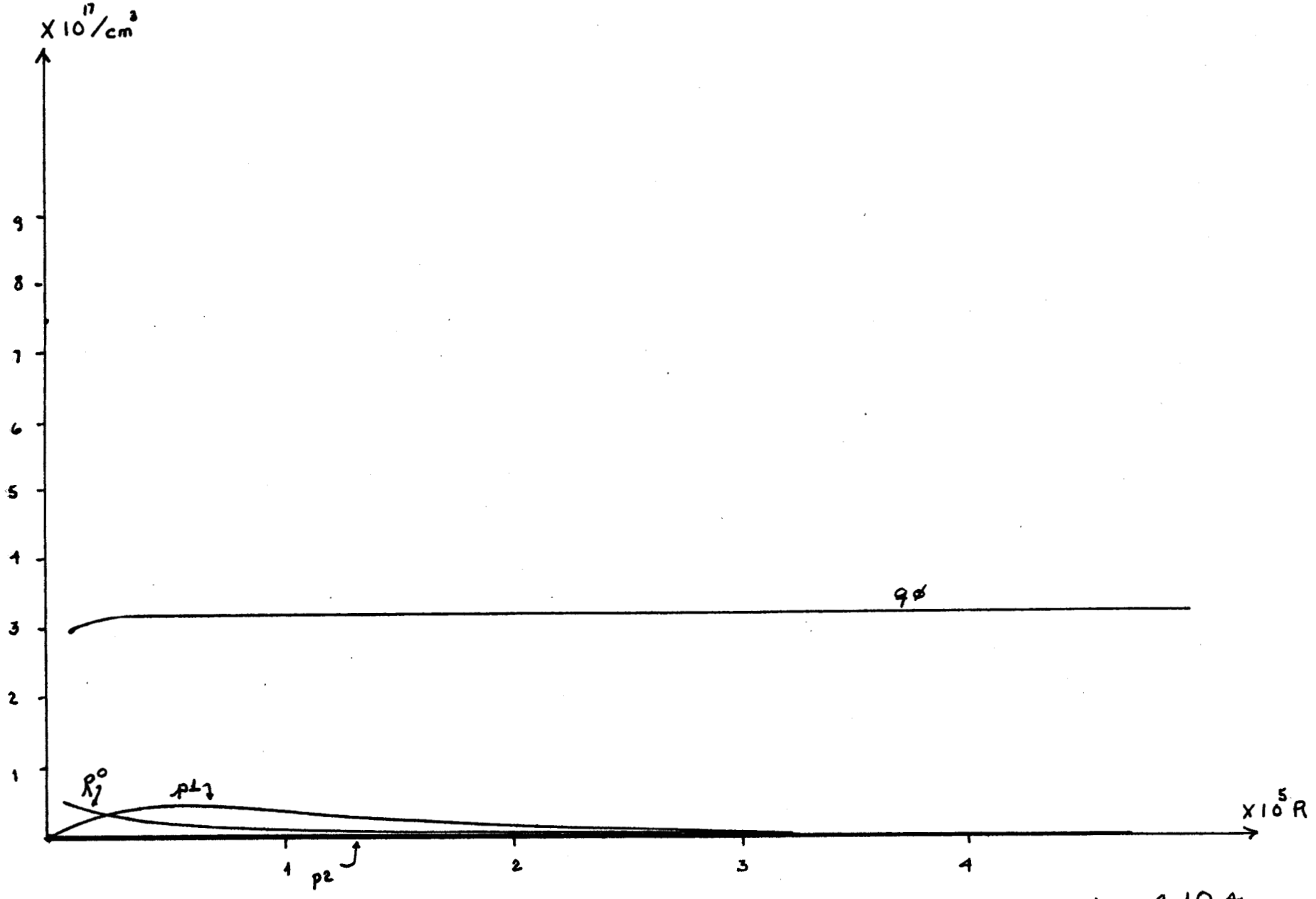


Fig. 4.10 a

FIGURAS 4.11 Solución de los modelos cinéticos 1 y 2 variando la sección de captura de los intersticiales por los dímeros. Se supone que:

sección de captura de intersticiales por dímeros = 1e4 X

sección de captura de intersticiales por dipolos.

(para el modelo 2) sección de captura de electrones por dímeros = secc. de captura de electrones por dipolos.

Ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.11a Curvas F para el caso (10,0) con los tres valores de cl usados: 5e-22, 1e-20 y 1e-18 , modelo 1.

4.11b Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl=5e-22 en el modelo 1.

4.11c Curvas m+, m0, e y h para " "
cl= " " modelo 1.

4.11d Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "
cl= " " modelo 1.

4.11e Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 1e-20 en el modelo 1.

4.11f Curvas m+,m0,e y h para " "
cl= " el mocelo 1.

4.11g Curvas p0,p1,p2 y q0 para " "
cl= " el modelo 1.

4.11h Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (10,0) y cl= 1e-18 , , modelo 2.

4.11i curves m , m0,e y h para
cl= 1e-18 , en el modelo 2.

4.11j curvas p0,p1, p2 y q0 para el caso (10,0) y cl= 1e-18 , en modelo 2.

4.11k Curvas F para el caso (10,0) y los tres valores de cl usados, en el modelo 2.

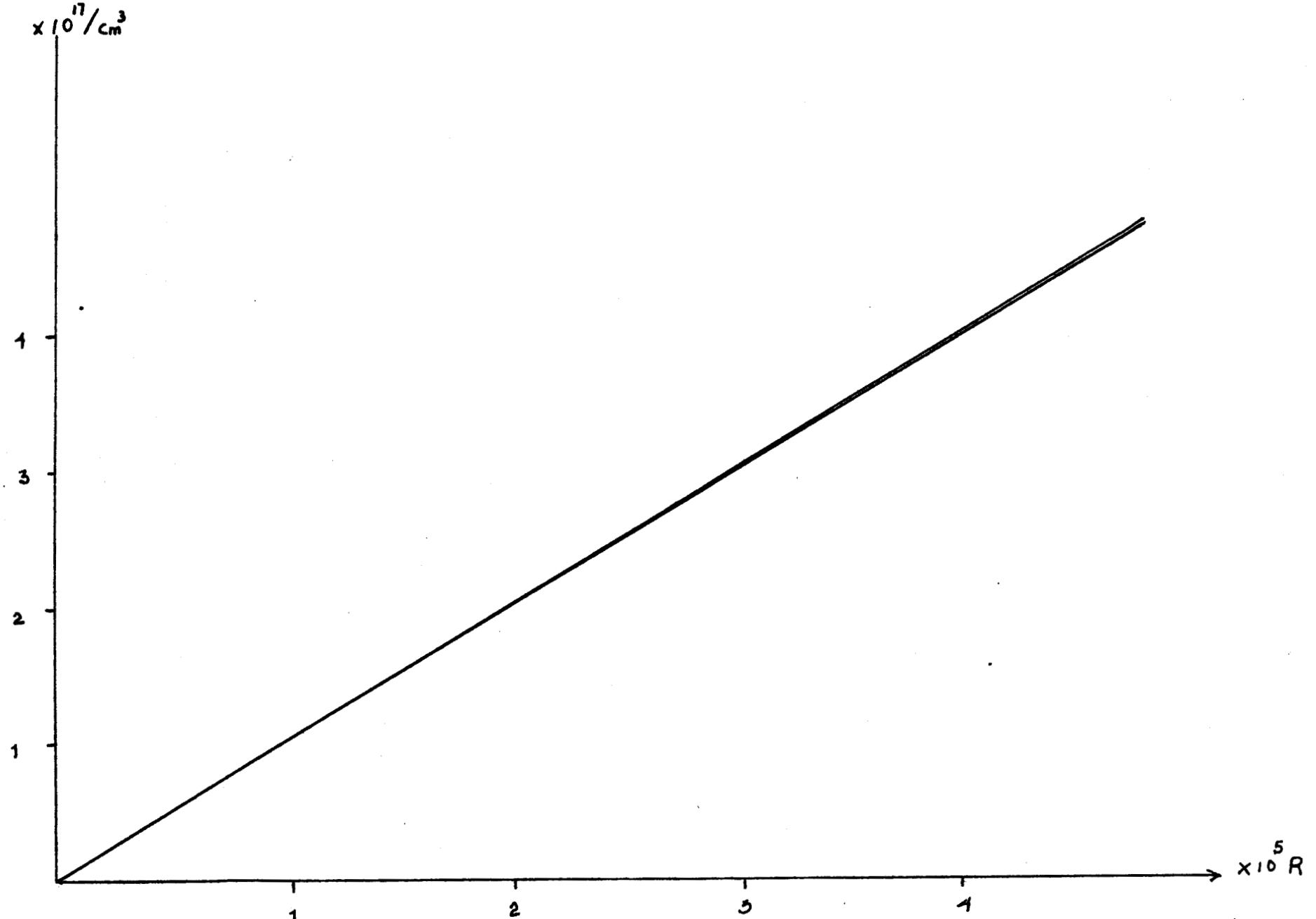


Fig. 4.11a

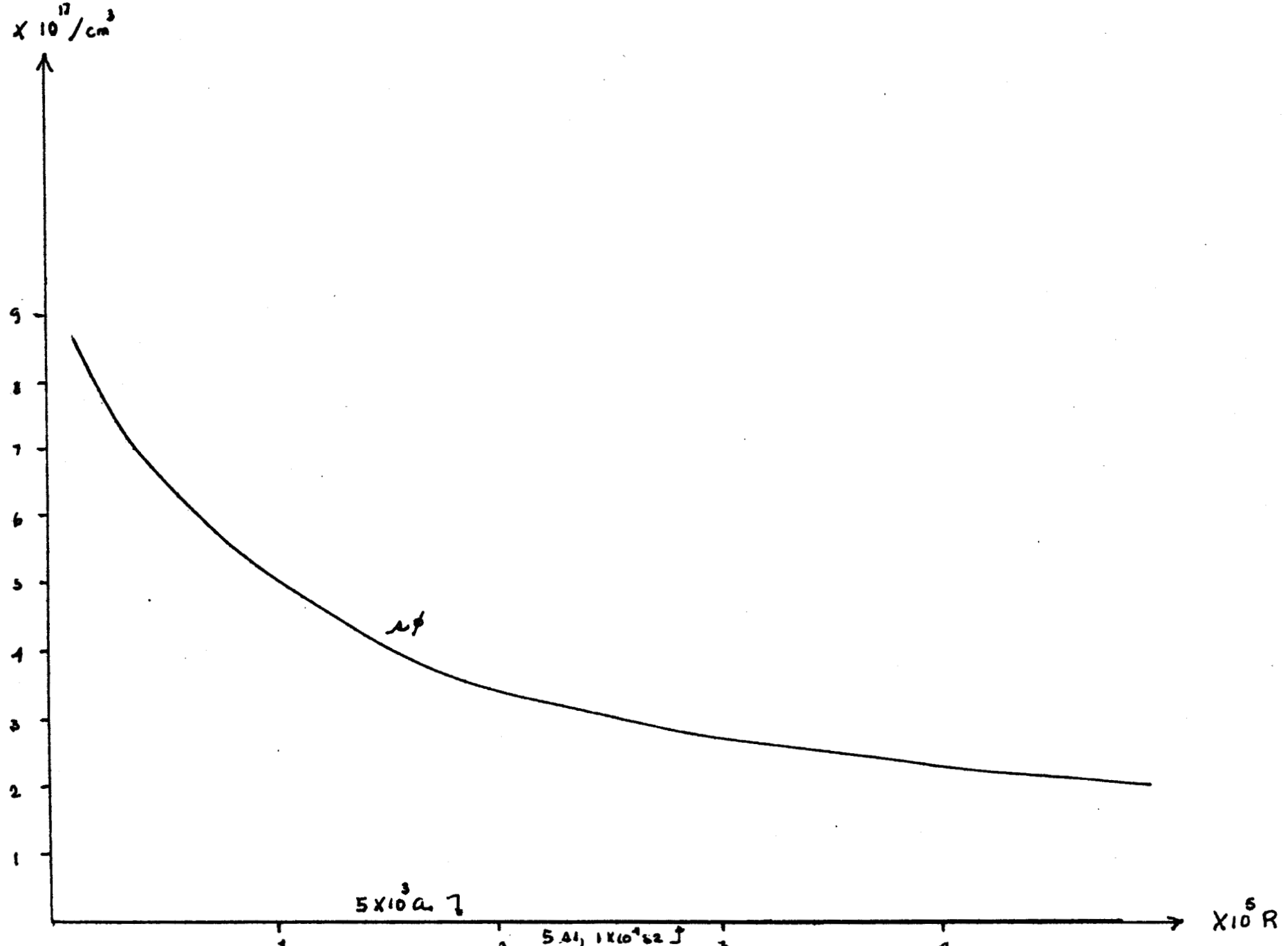


Fig. 4.11b

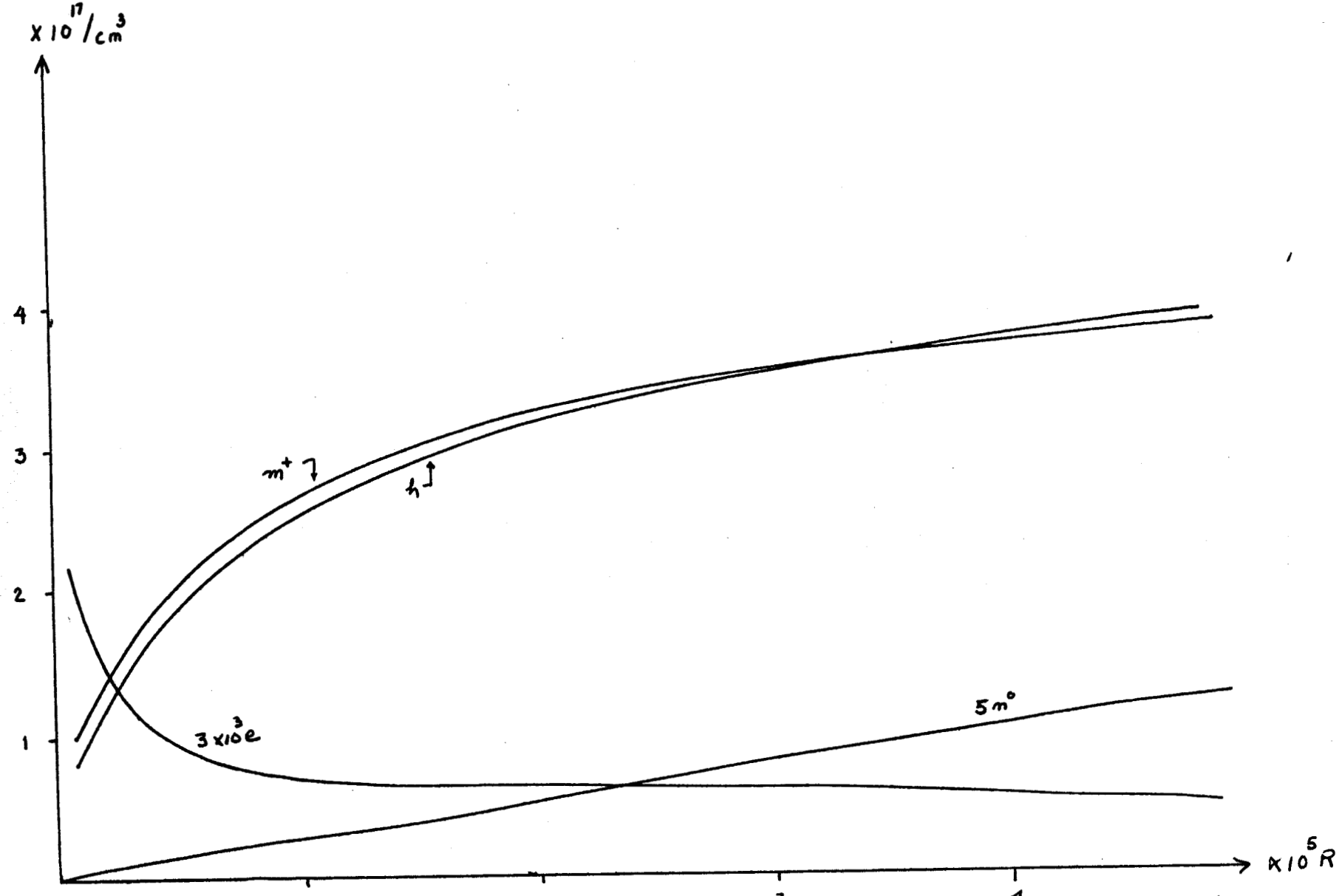


Fig. 4.11 C

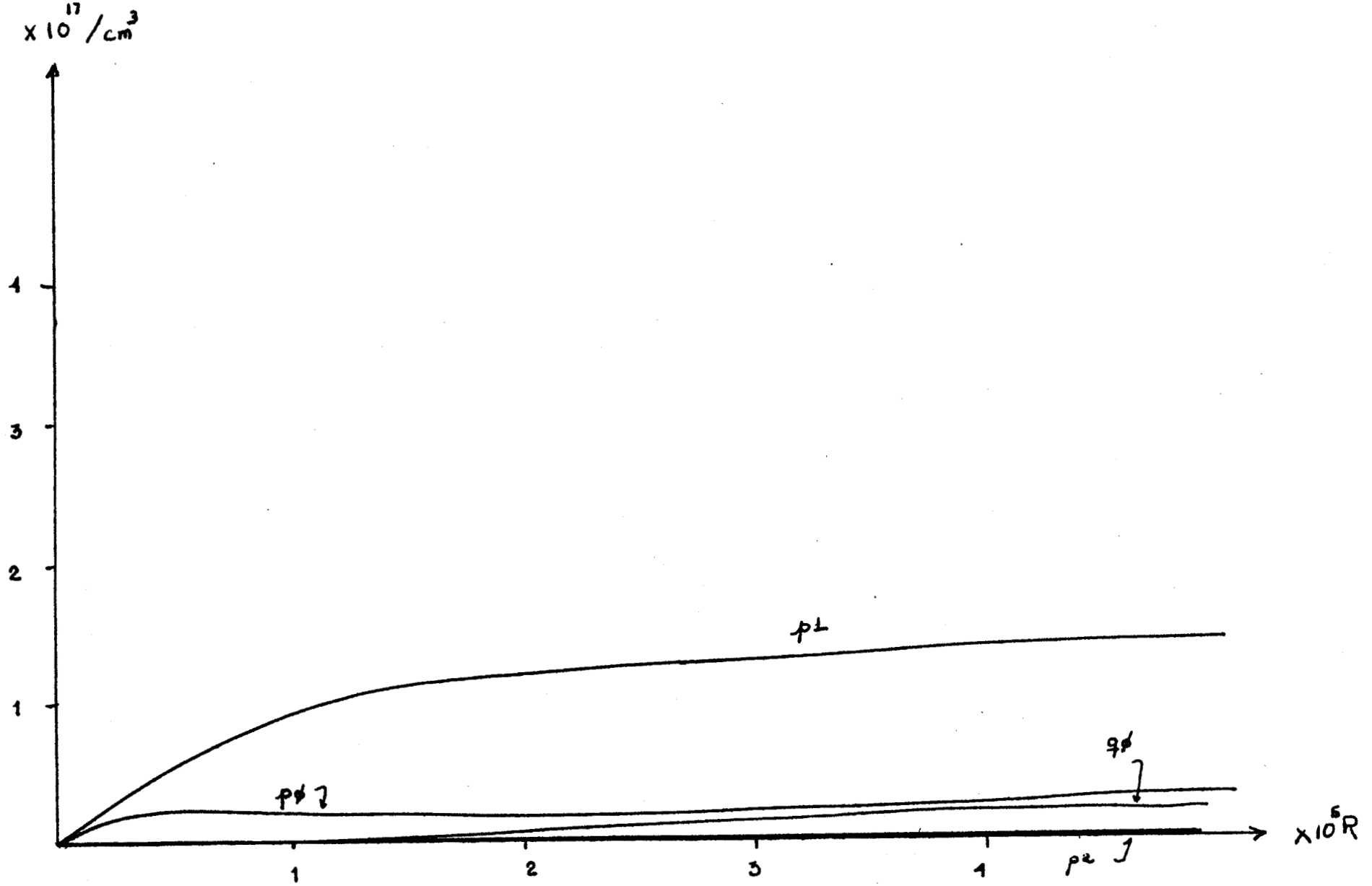


Fig. 4.11d

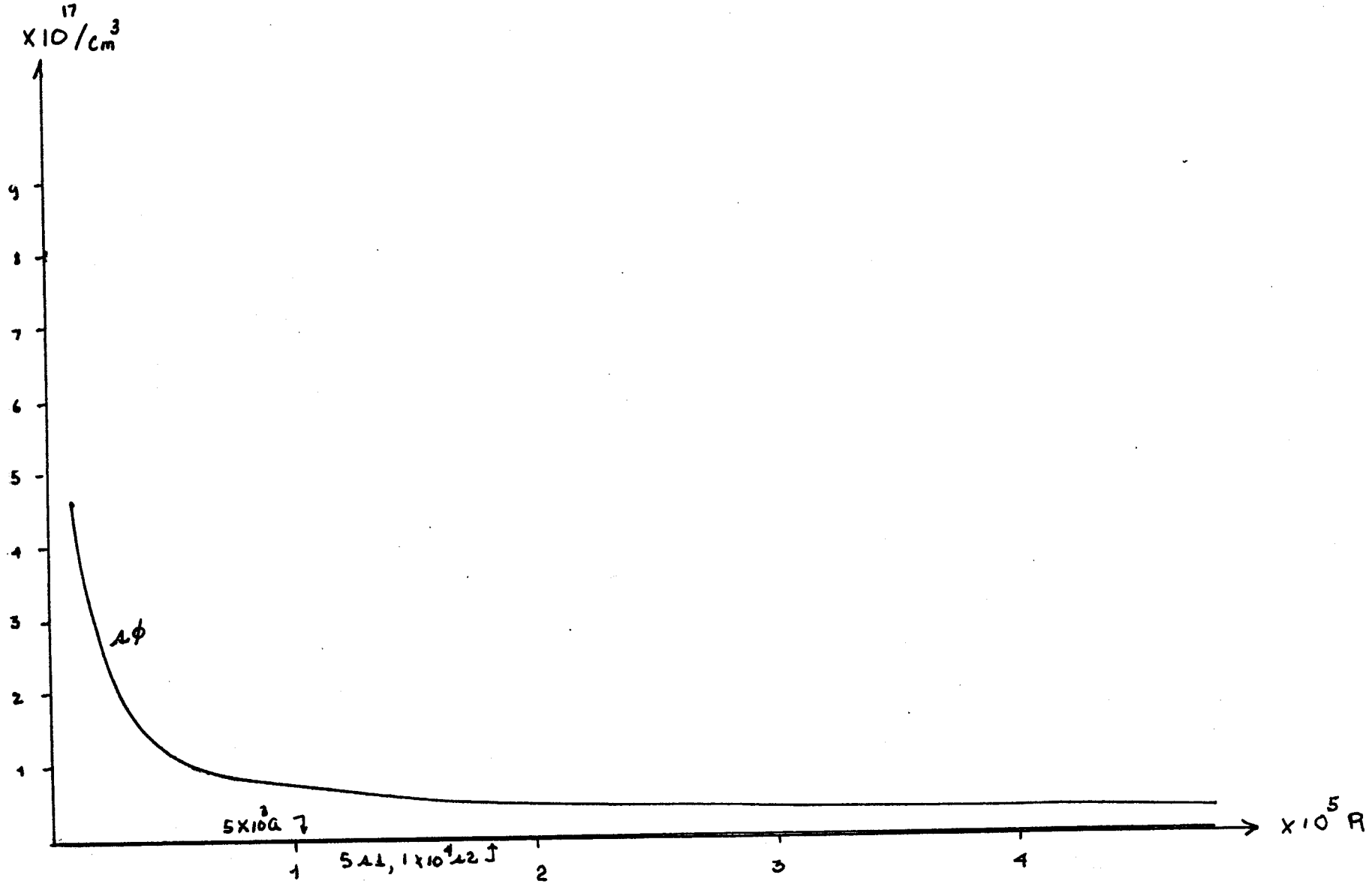


Fig. 4.11e

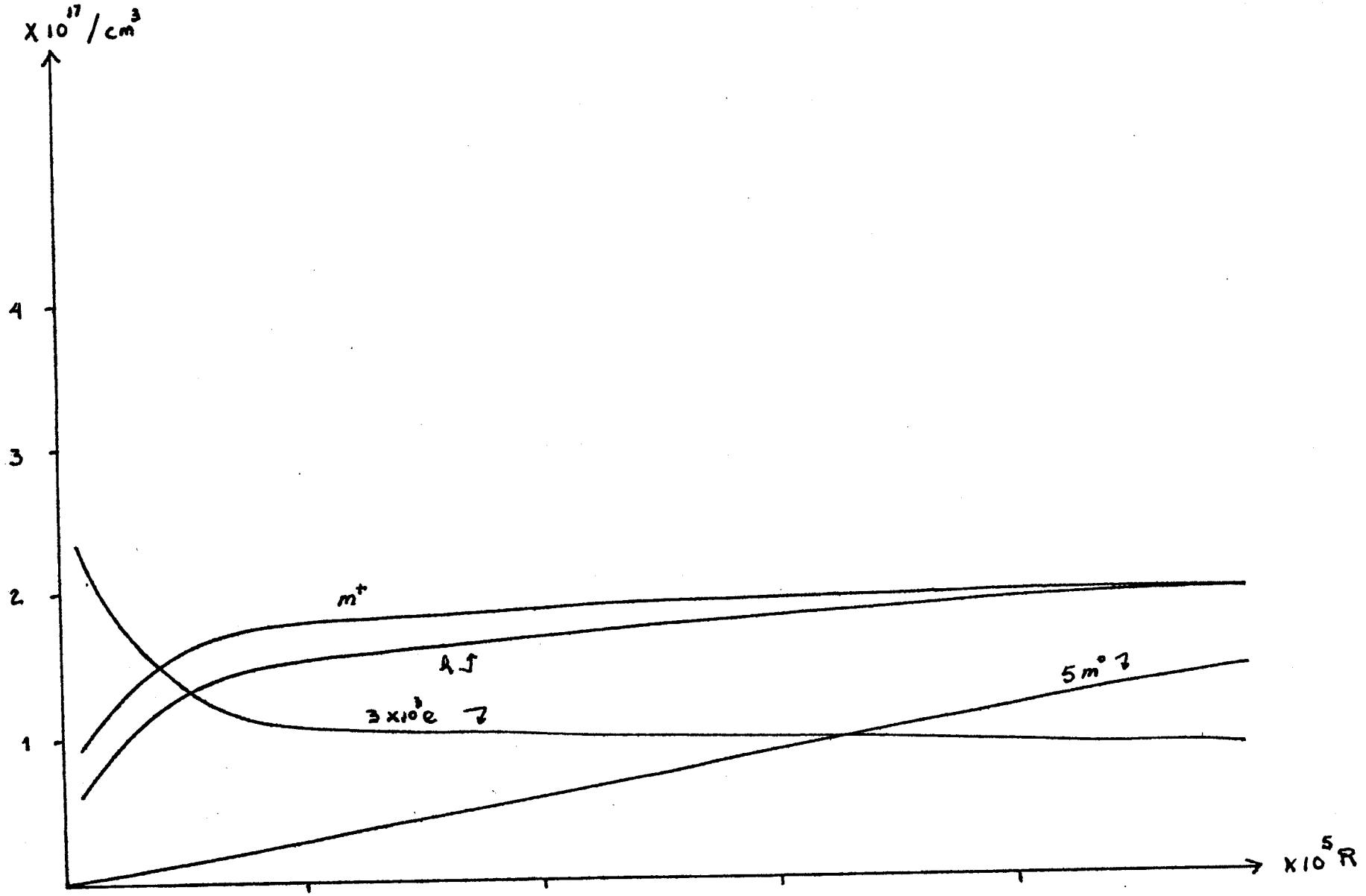


FIG. 4.11 f

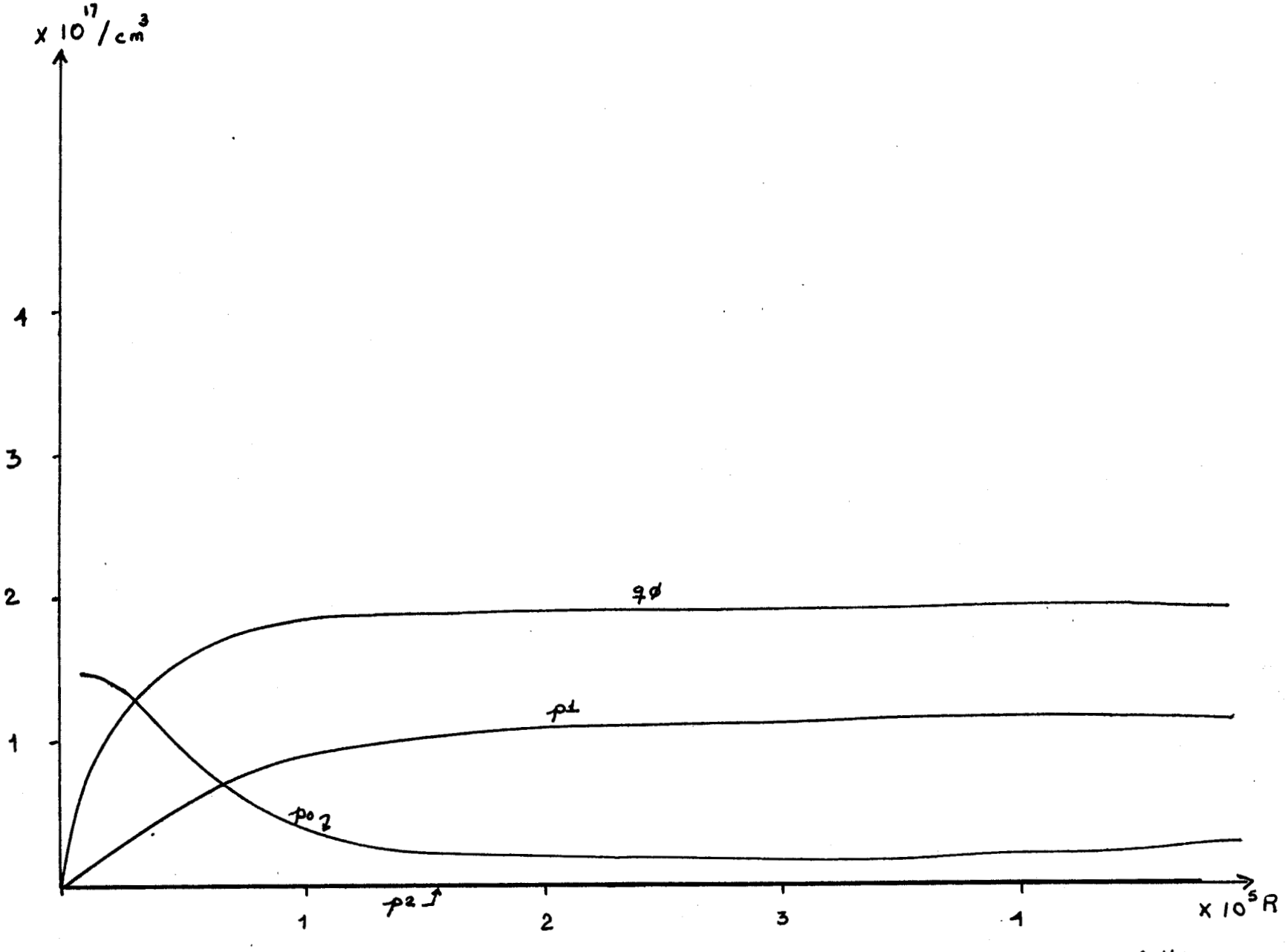


FIG. 4.11g

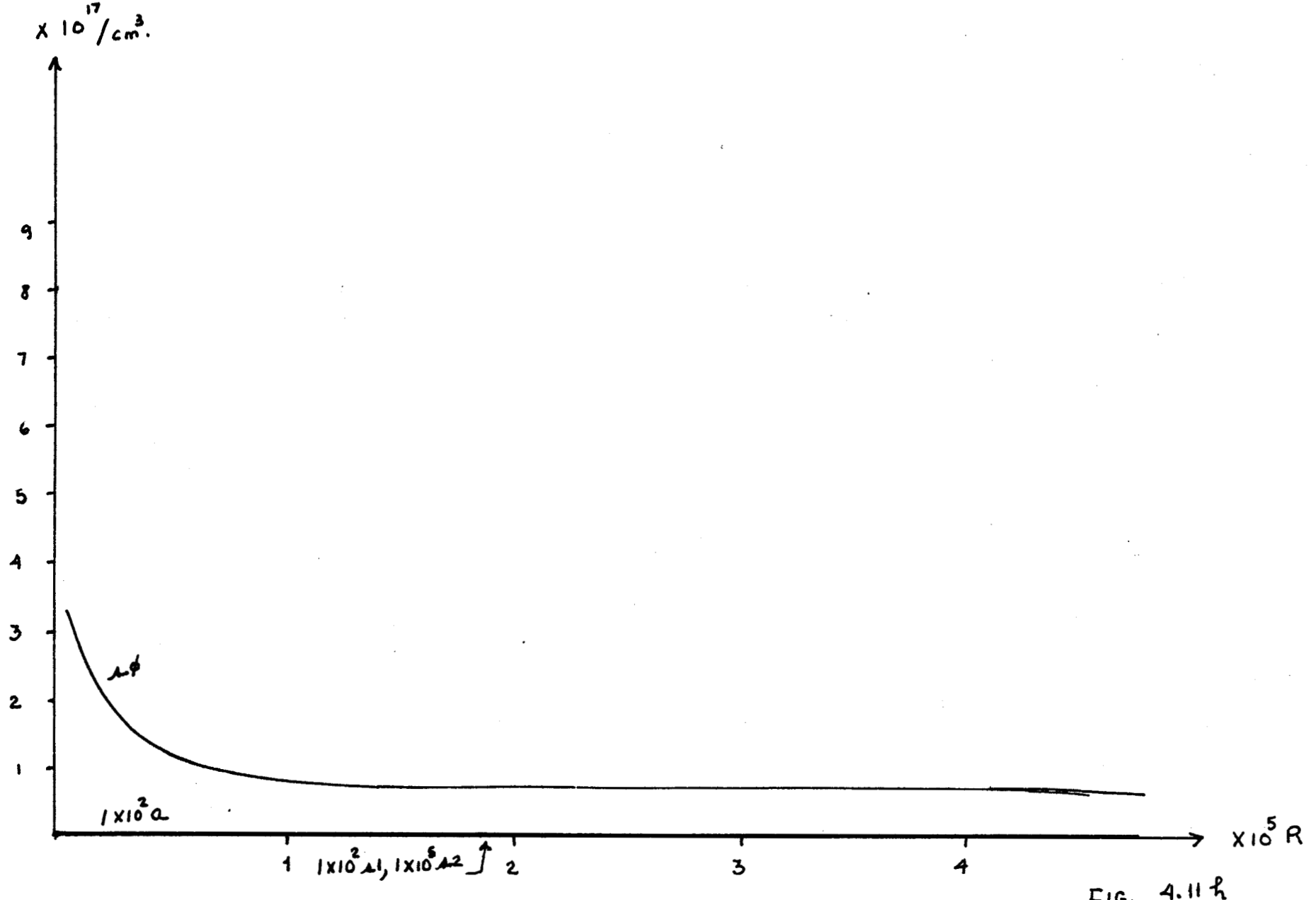


FIG. 4.11 h

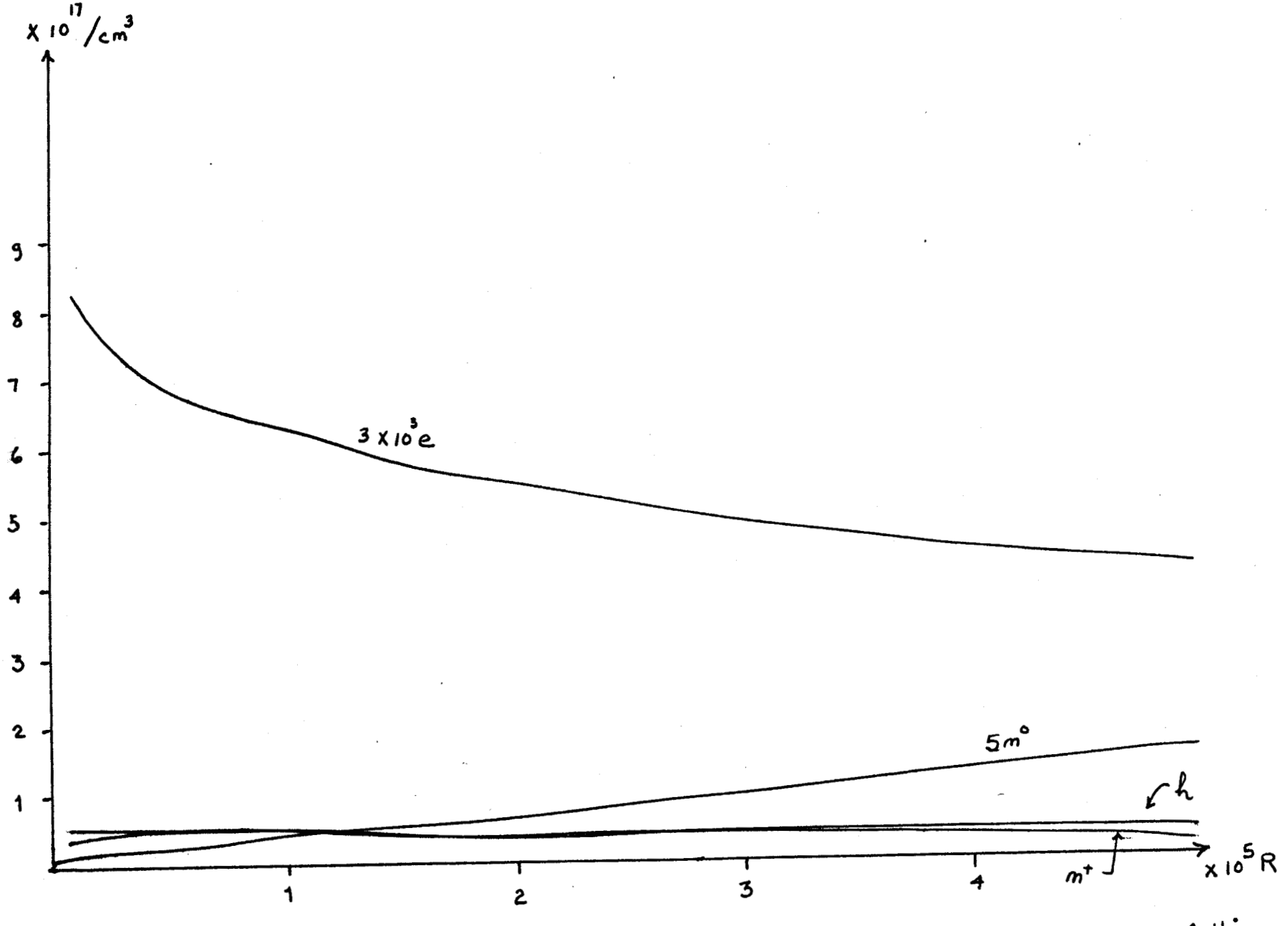


FIG. 4.11i

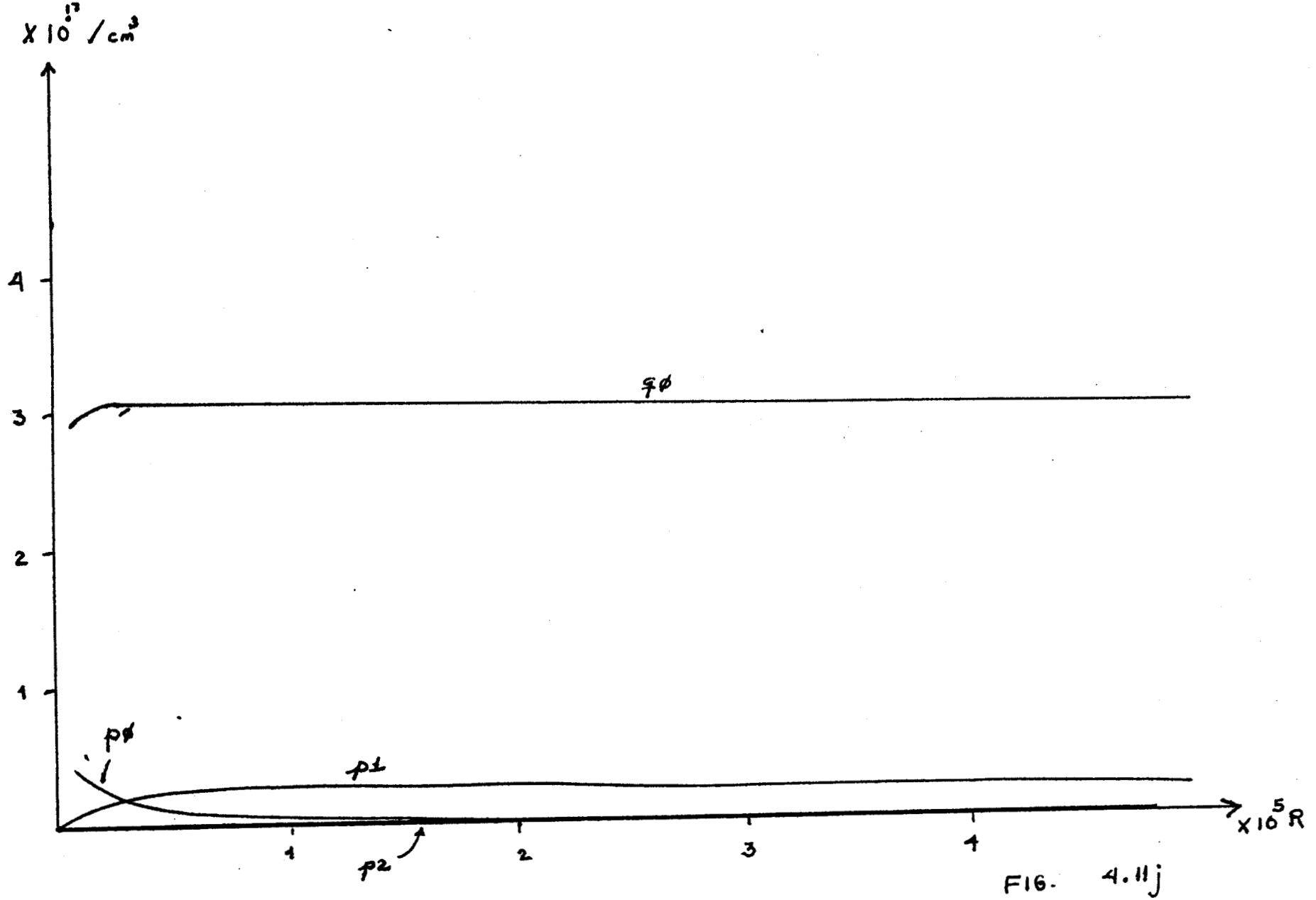


FIG. 4.11j

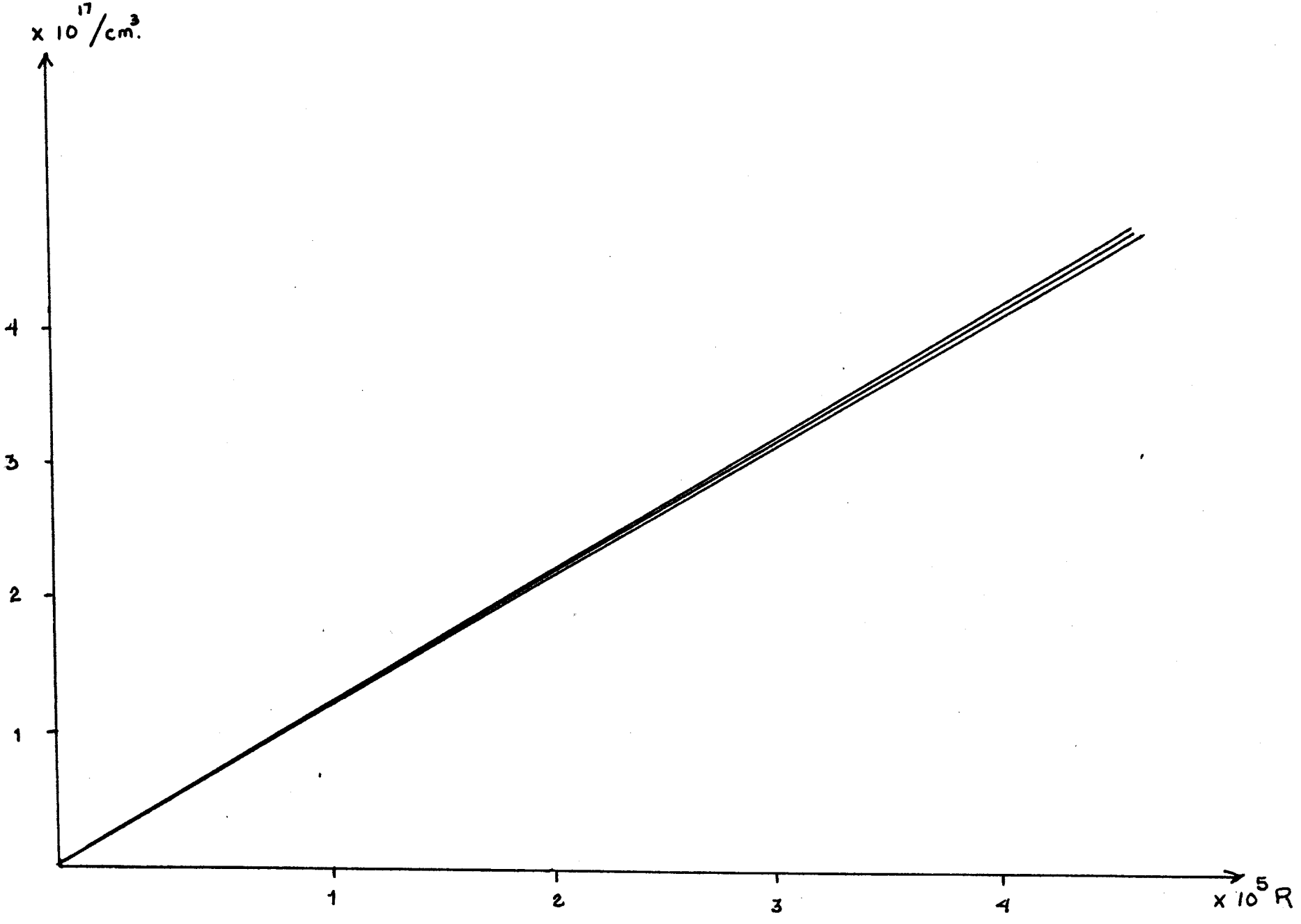


FIG. 4.11 K

FIGURAS 4.12 Soluciones de los modelos cinéticos 1 y 2 variando la sección de captura de los intersticiales por los dímeros suponiendo que :

sección de captura de intersticiales por dímeros = 1e-2 X sec. de captura de intersticiales por dipolos.
(para el modelo 2) sec. captura de electrones por dímeros = sec. de captura de electrones por dipolos.

Ejes x e y ídem que antes.
Figuras:

4.12a CurvasF para el caso de condiciones iniciales (8,1) y los tres valores de c1: 5e-22, 1e-20 y 1e-18, modelo 1.

4.12b Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (8,1) y c1= 1e-20 modelo 1.

4.12cCurvas m+, m0, e y h para " " c1= " , modelo 1.

4.12d Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " c1= " , modelo 1.

4.12e Curvas F para el caso (8,1) y los tres valores de ci usados, modelo 2.

4.12f Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (8,1) y c1= 1e-20, modelo 2.

4.12g Curvas m+, m0, e y h para " " c1= " , modelo 2.

4.12h Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " c1= " , modelo 2.

4.12i Curvas F para las condiciones iniciales (1,12) y los tres valores usados de c1, modelo 1.

4.12j Curvas F para las condiciones iniciales (1,12) y los tres valores c1 usados, modelo 2.

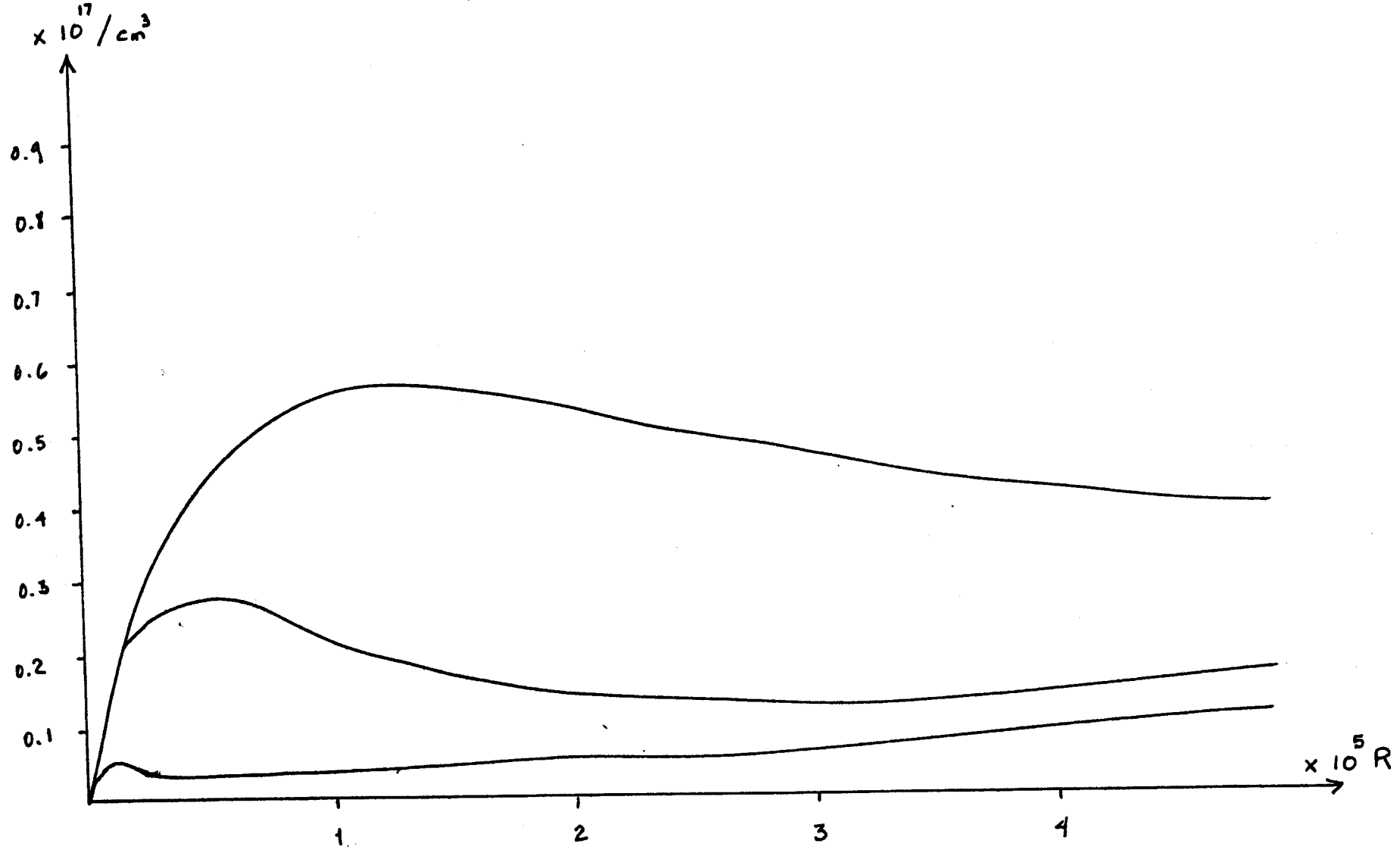


FIG. 4.12a

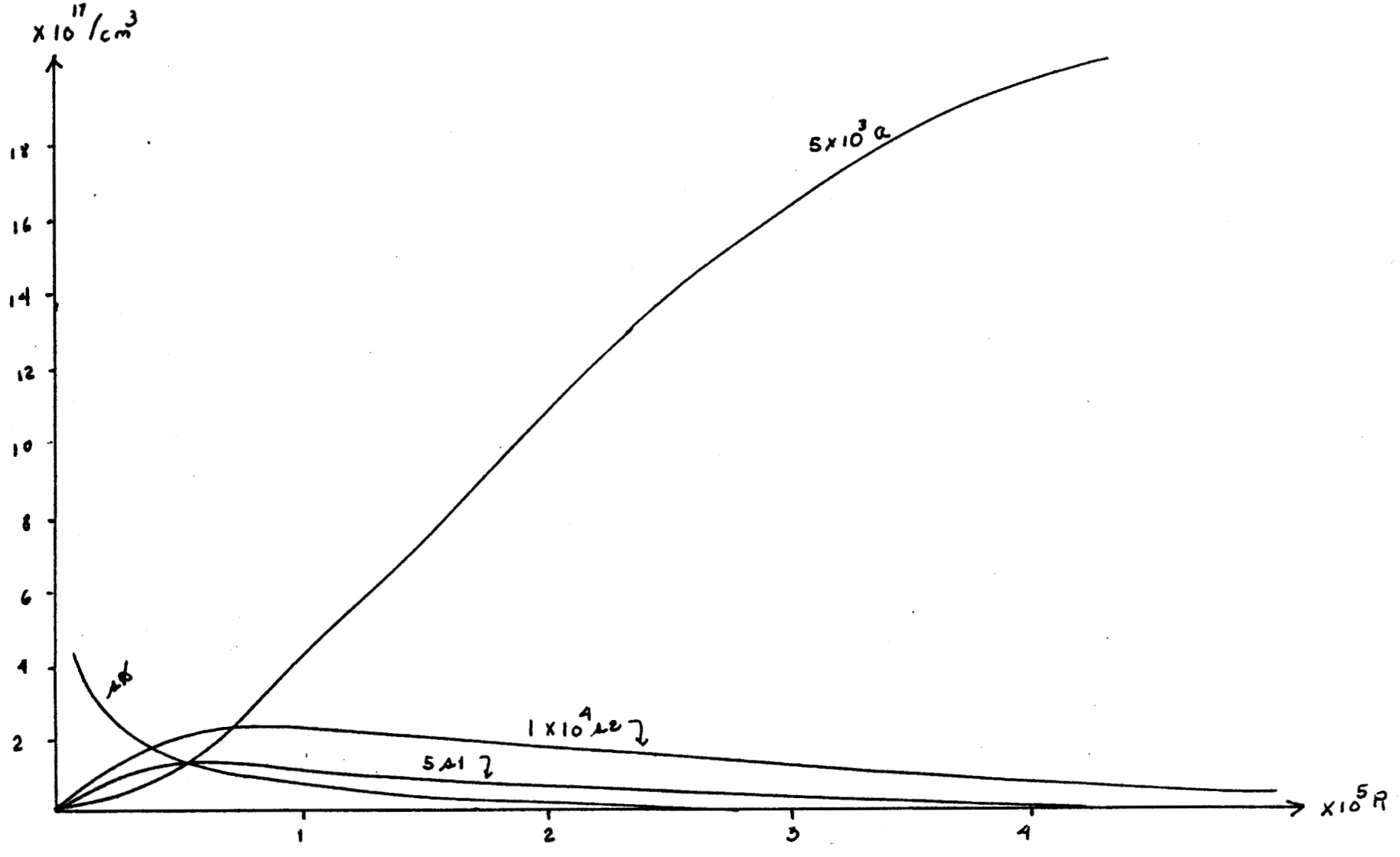

$\times 10^{17}/cm^3$
18
16
14
12
10
8
6
4
2
5×10^{3} a
Δb
1×10^{4} Δ2 ζ
5Δ1 ζ
1
2
3
4
$\times10^{5}$R

FIG. 4.12b

078784

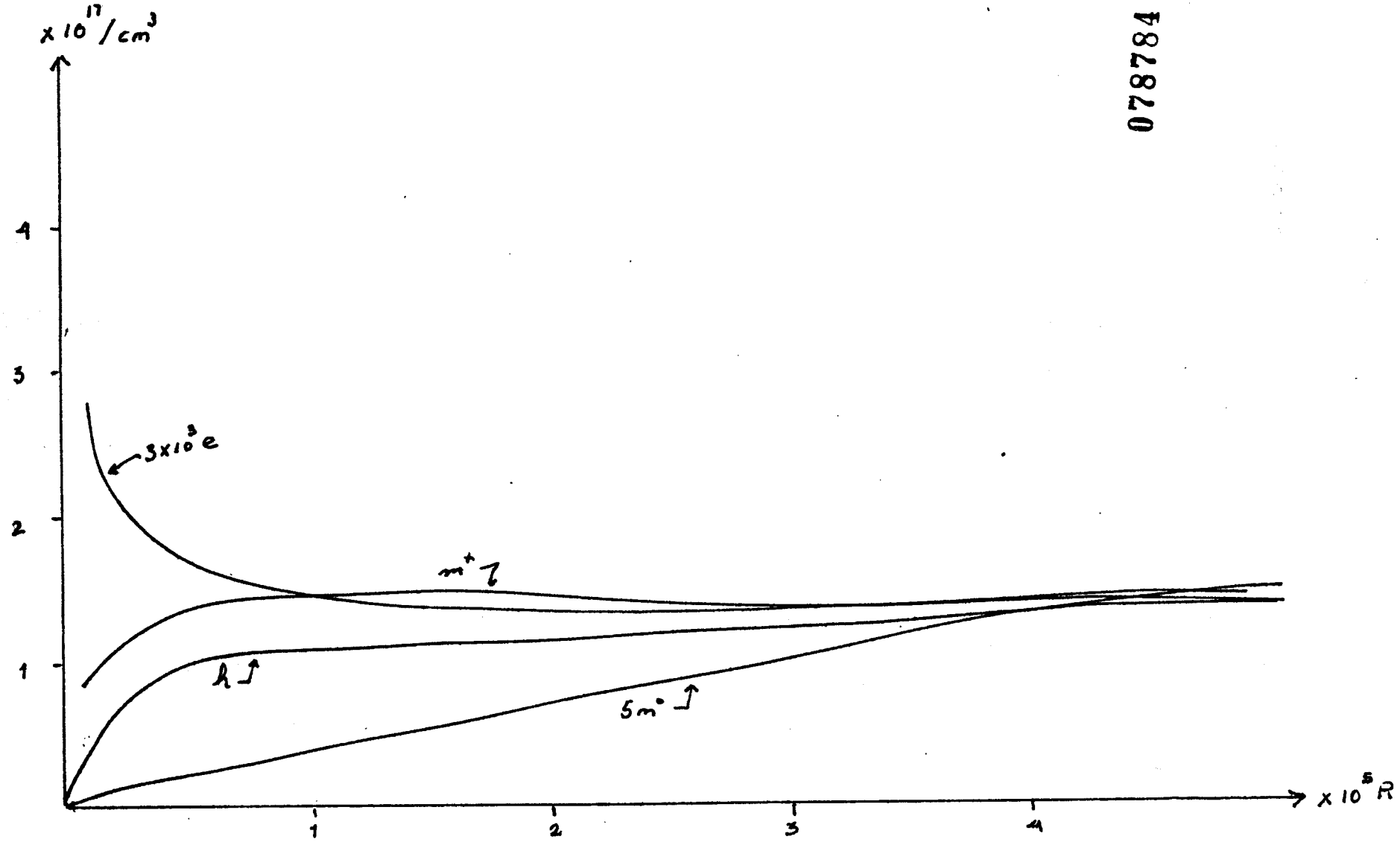


FIG. 4.12c

IZTAPALAPA

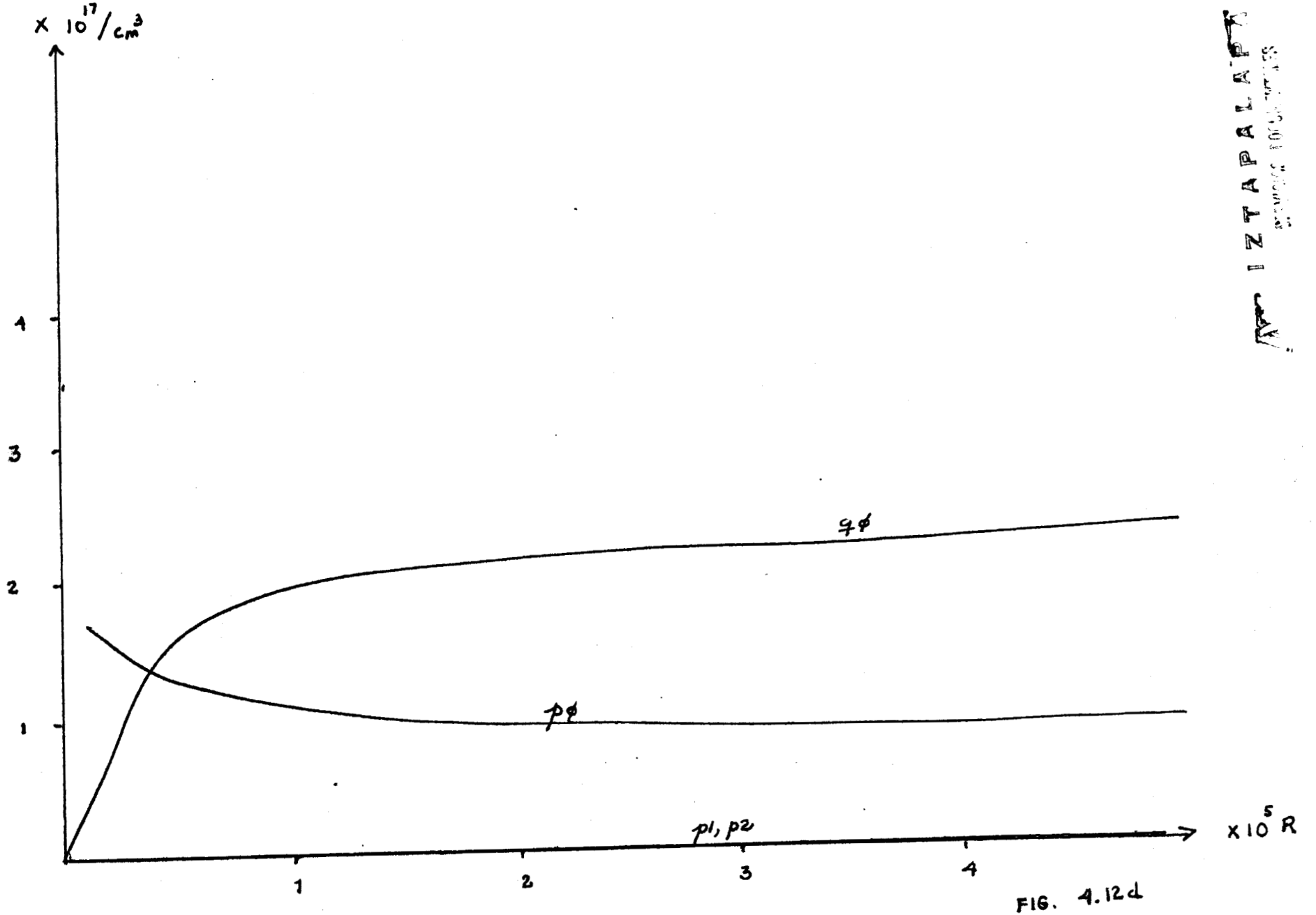


FIG. 4.12d

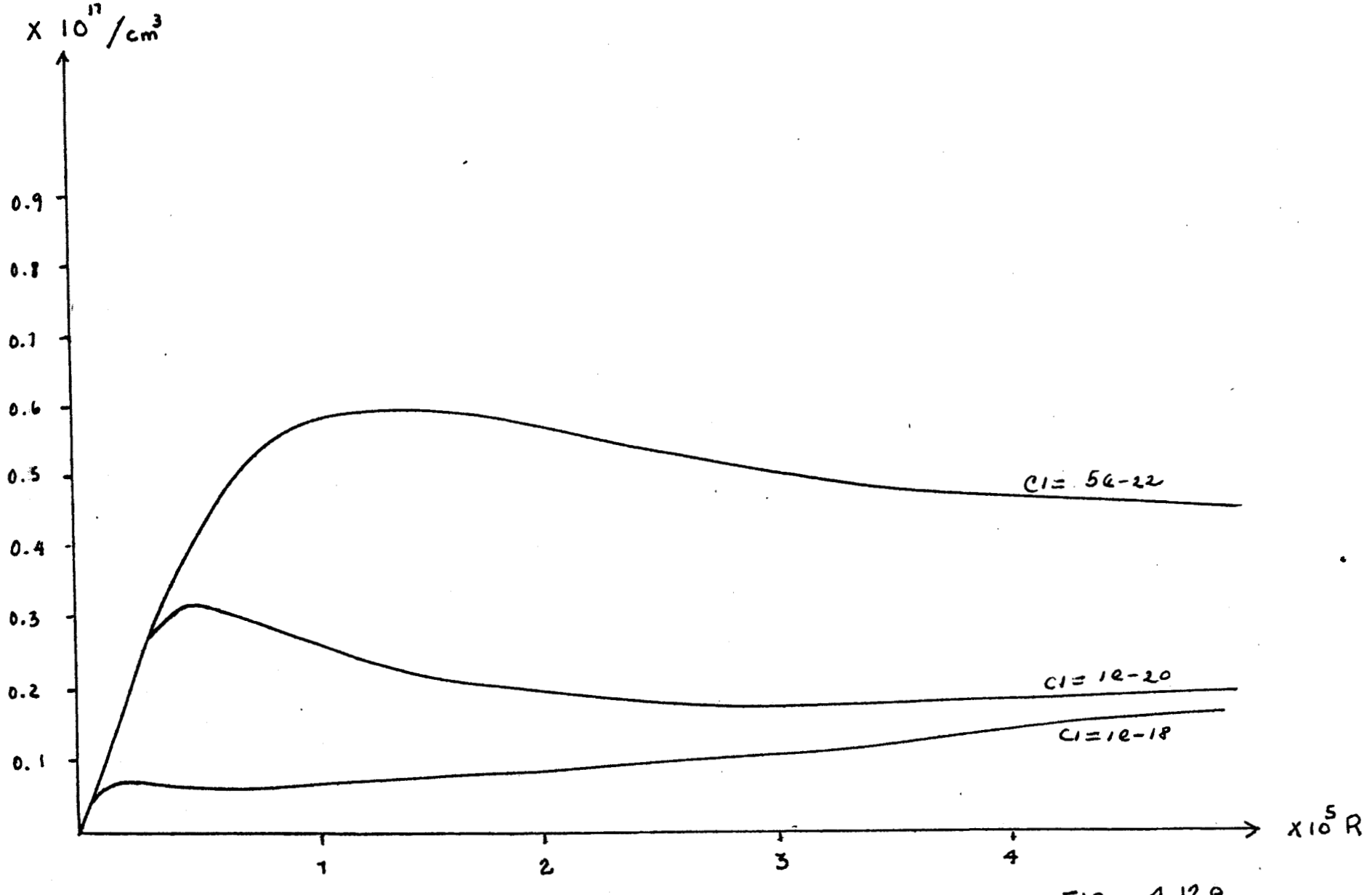

X 10^17 /cm^3
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
C1= 5e-22
C1= 1e-20
C1=1e-18
1
2
3
4
X10^5 R

FIG. 4.12e

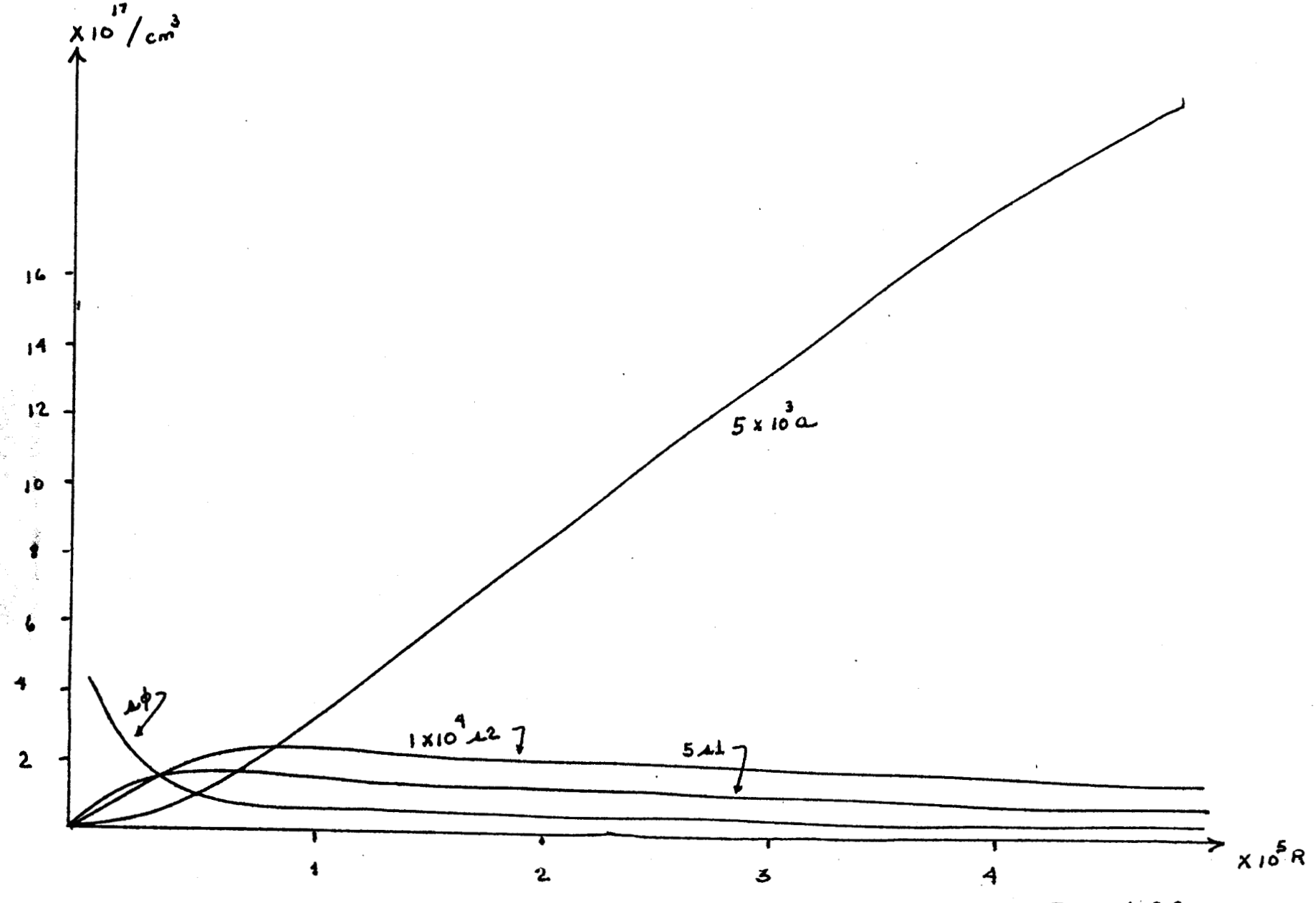


FIG. 4.12 f

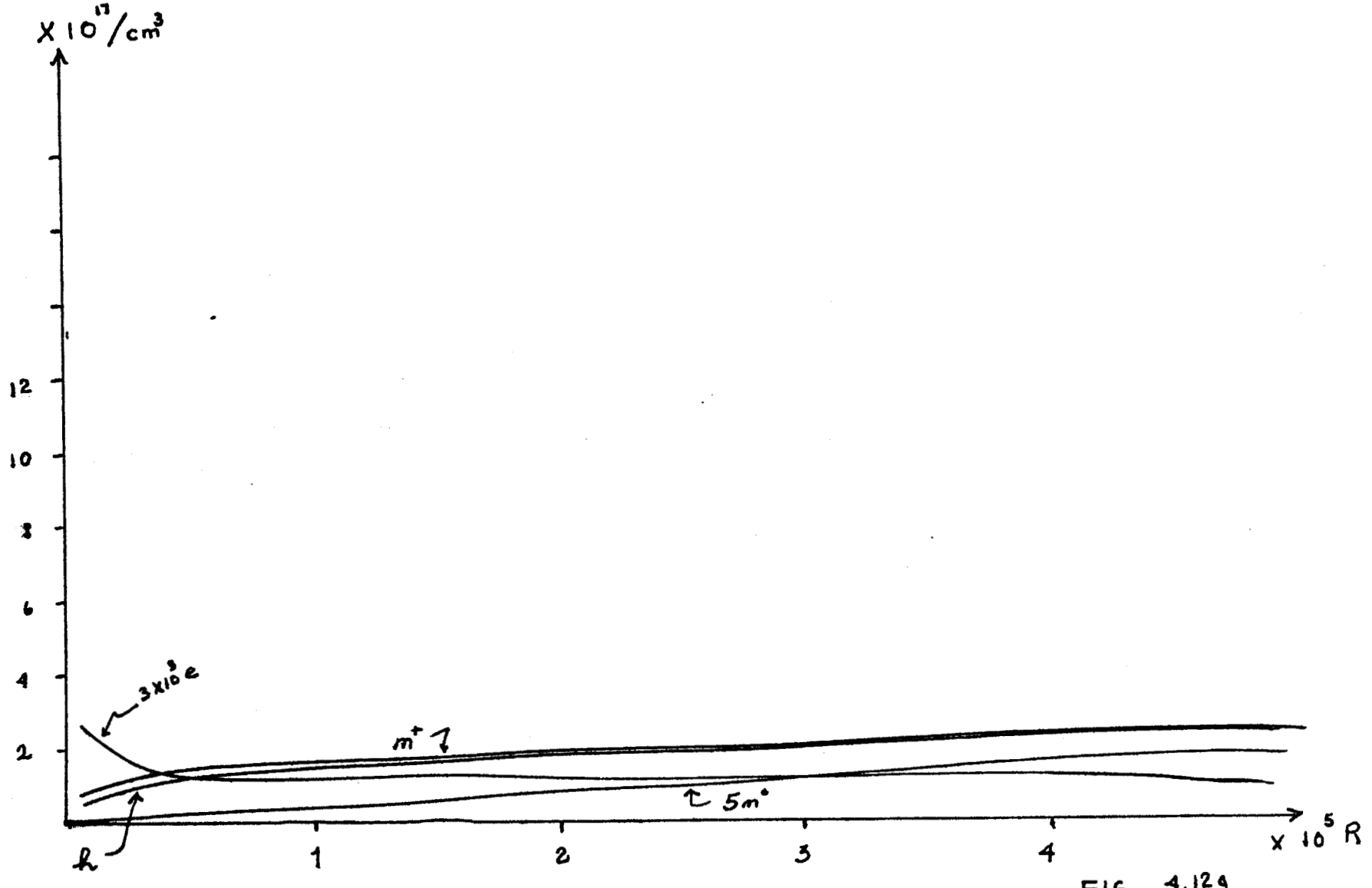


FIG. 4.12g

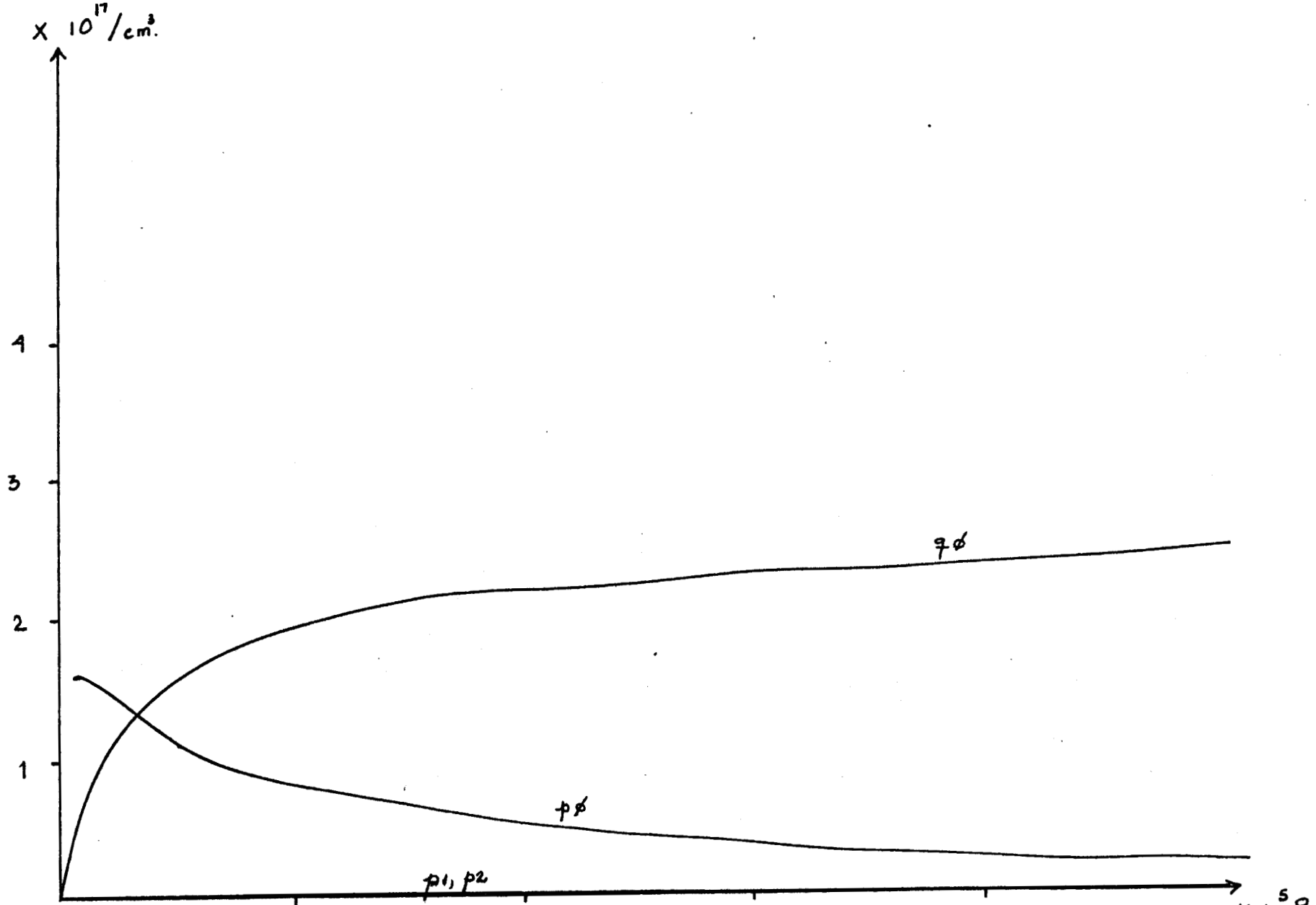


FIG. 4.12 h

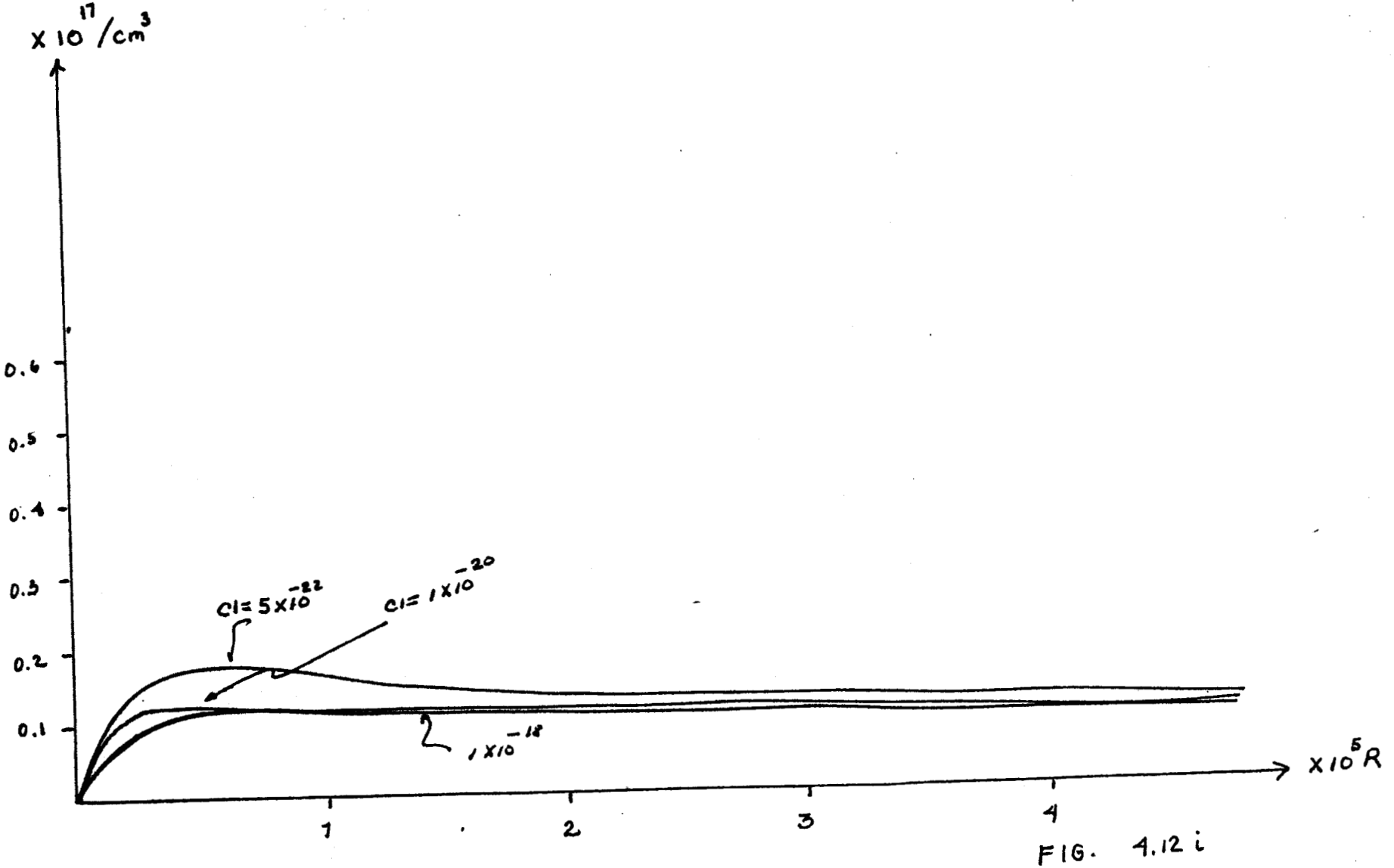

X 10^17 /cm^3
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
C1= 5X10^-22
C1= 1X10^-20
1X10^-18
X10^5 R
1
2
3
4

FIG. 4.12 i

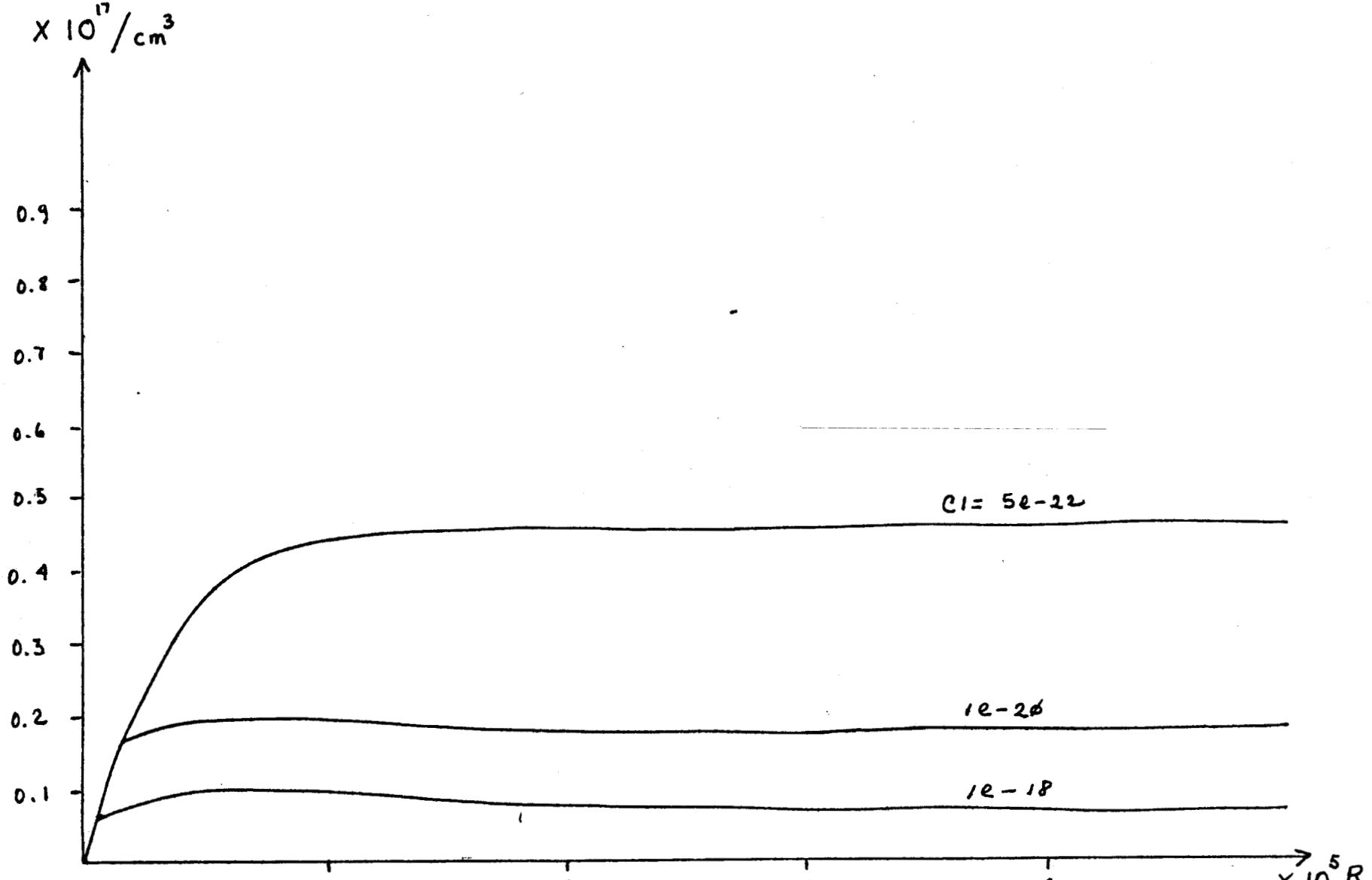


FIG. 4.12j

FIGURAS 4.13 . Soluciones de los modelos 1 y 2 variando la sección de captura de los intersticiales por los dímeros suponiendo que:

sec. captura de intersticiales por dímeros = 1e2 X cap. de intersticiales por dipolos.

(para el modelo 2) sec. de captura de electrones por dímeros = sec. de captura de electrones por dipolos.

Ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.13a Curvas F para las condiciones iniciales (8,1) y para los tres valores de cl : 5e-22, 1e-20 y 1e-18, modelo 1.

4.13b Curvas F para las condiciones iniciales (8,1) y para los tres valores de cl usados, modelo 2.

4.13c Curvas F para las condiciones iniciales (1,12) y para los tres valores de cl usados, modelo 1.

4.13d Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (1,12) y cl= 1e-20, modelo 1.

4.13e Curvas m+,m0, e y h para " " y cl= " , modelo 1.

4.13f Curvasp0,p1,p2 y q0 para " " y cl = " , modelo 1.

4.13g Idem que las anteriores en otra escala en el eje y.

4.13h Curves F para las condiciones iniciales (1,22) y para los tres valores de cl usados, modelo 2.

4.13i Curvas s0,s1,s2 y a para el caso (1,12) y cl= 1e-20 , modelo 2.

4.13j Curvas m+, m0, e y h para " y cl= " , modelo 2.

4.13k Curvas p0,p1,p2 y q0 para " y cl= " , modelo 2

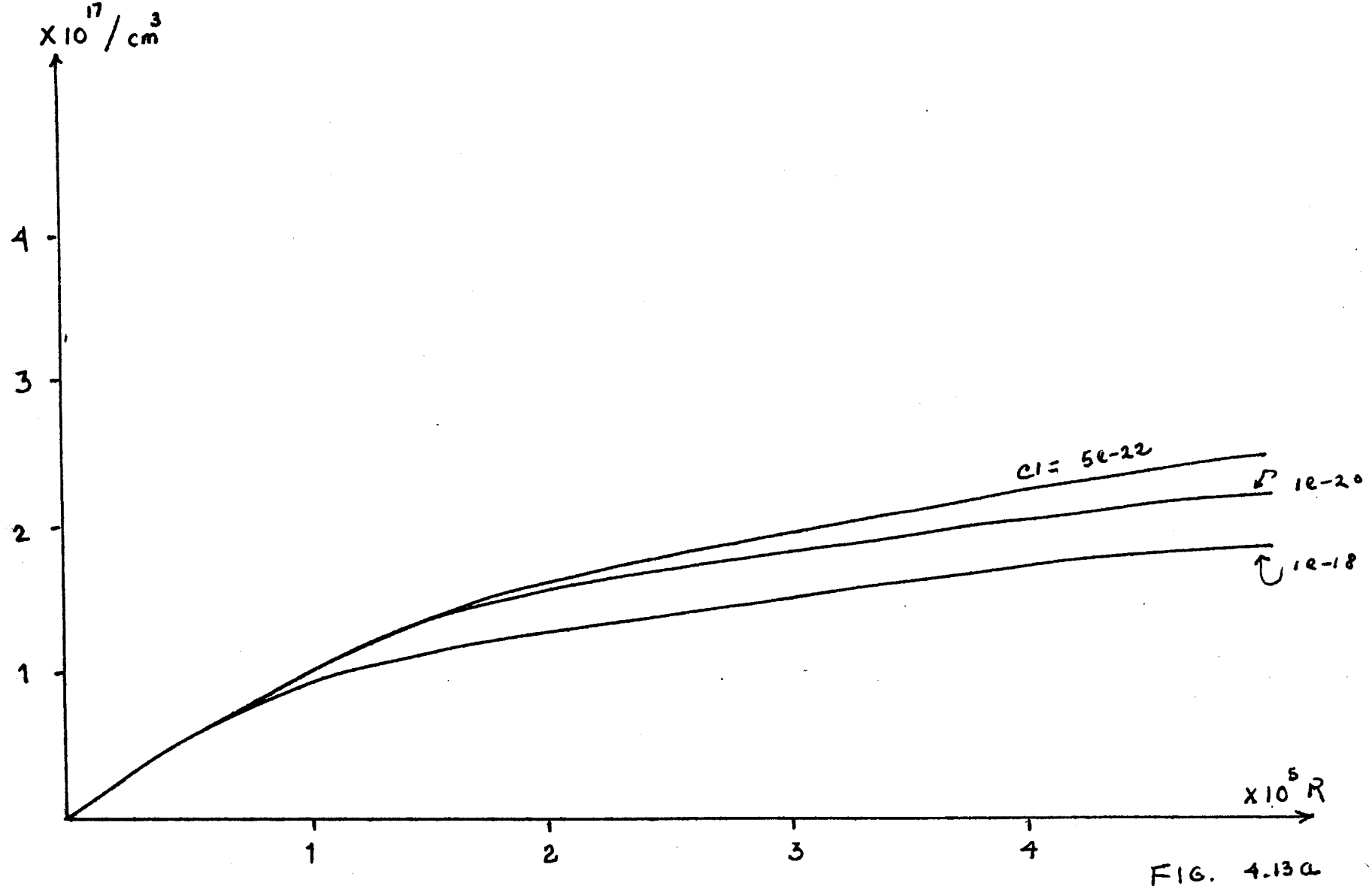


FIG. 4.13a

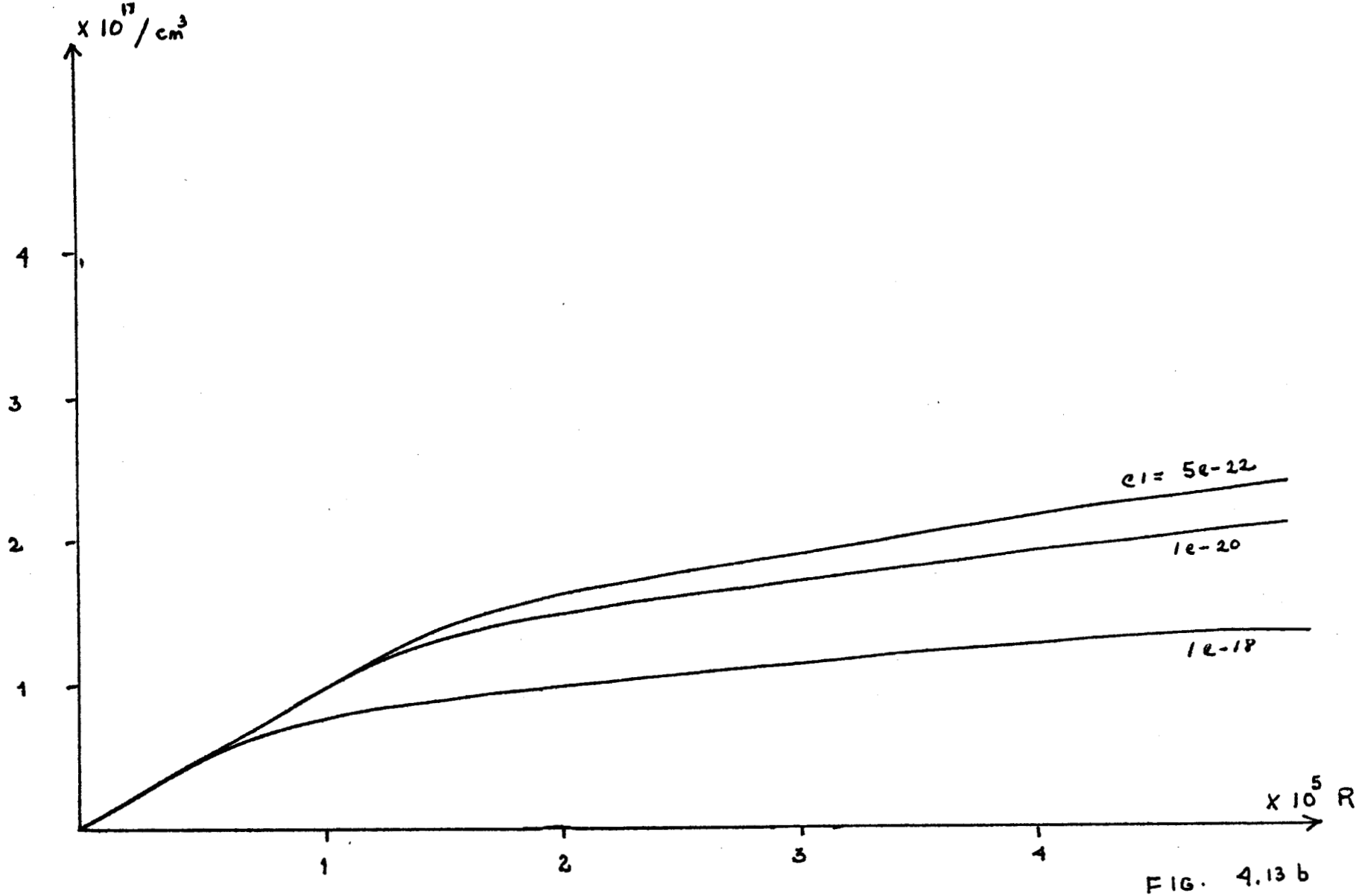


FIG. 4.13 b

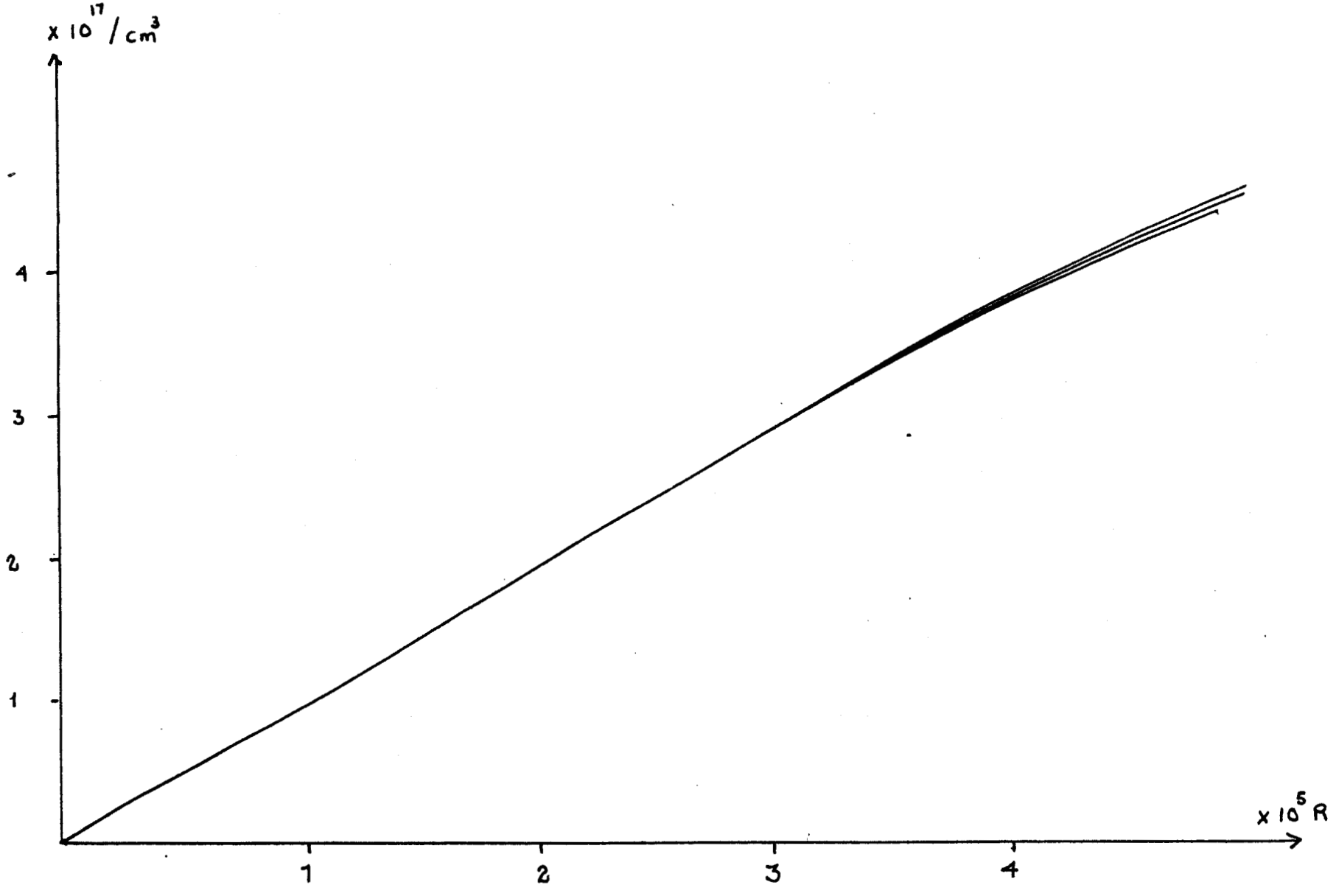


FIG. 4.13C

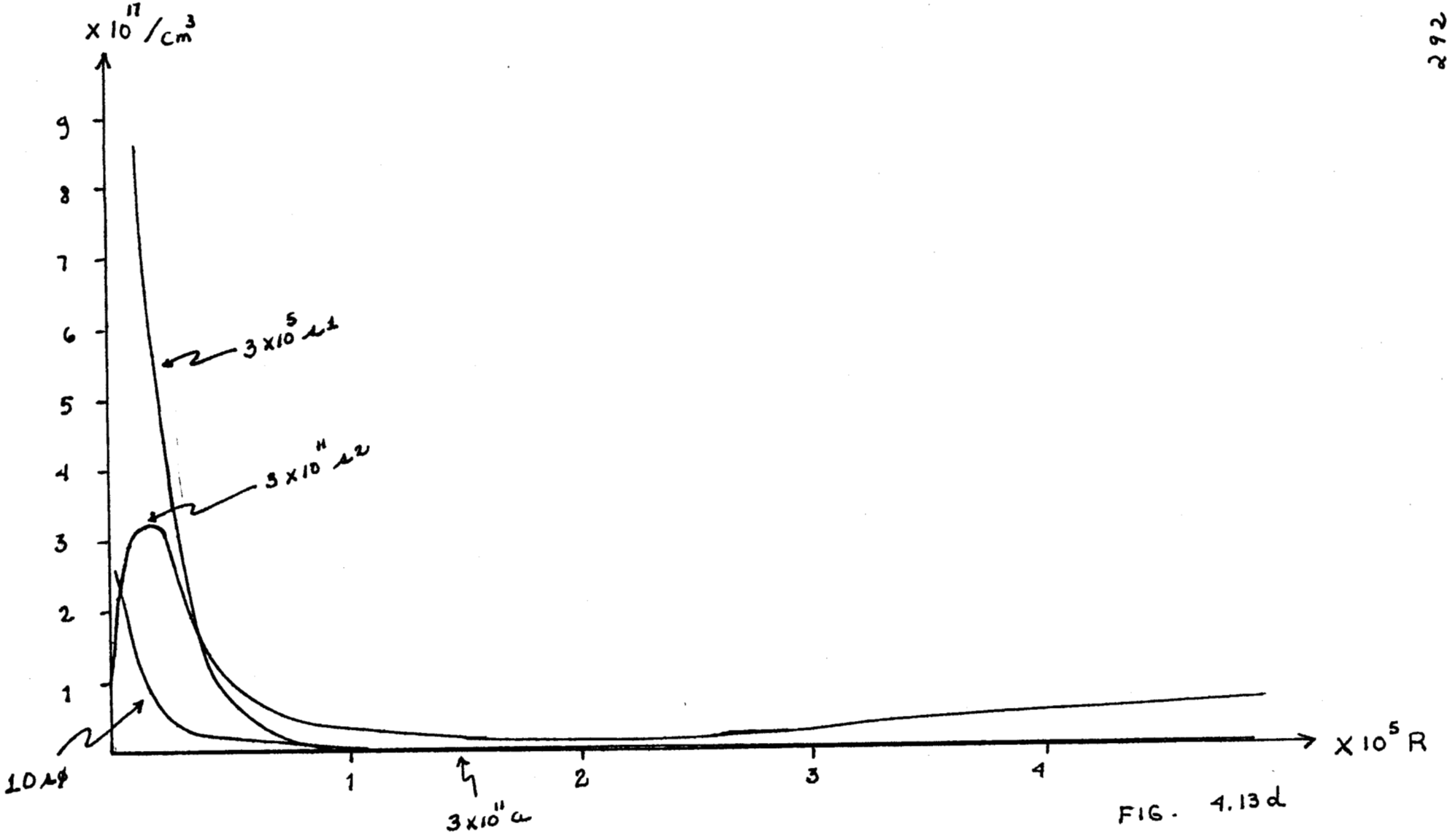

X 10^17 /cm^3
9
8
7
6
5
4
3
2
1
3 X 10^5 sec^-1
3 X 10^11 sec^-2
10 Å
1
2
3
4
X 10^5 R
3 X 10^11 a

FIG. 4.13 d

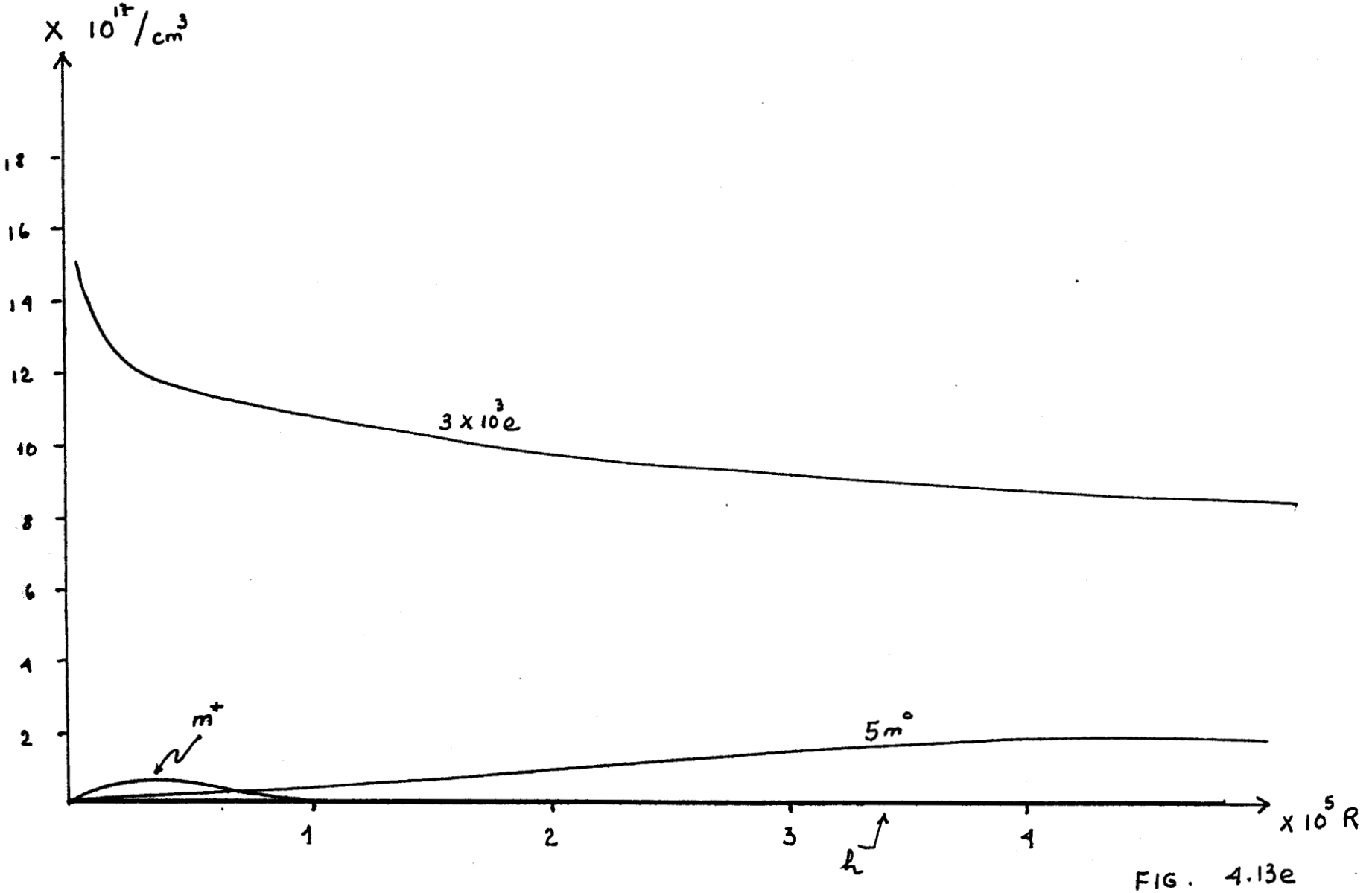


FIG. 4.13e

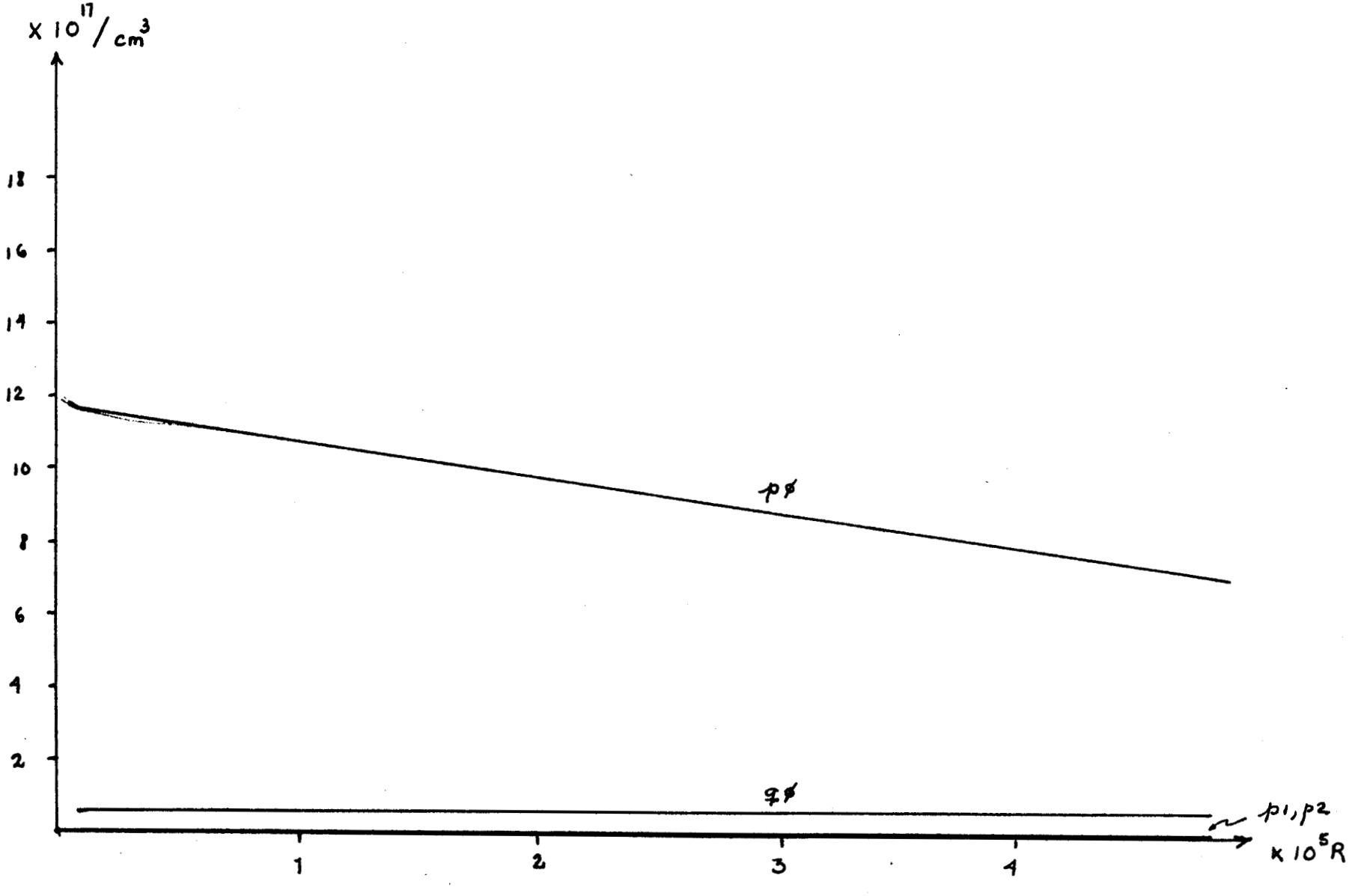


FIG. 4-13 f

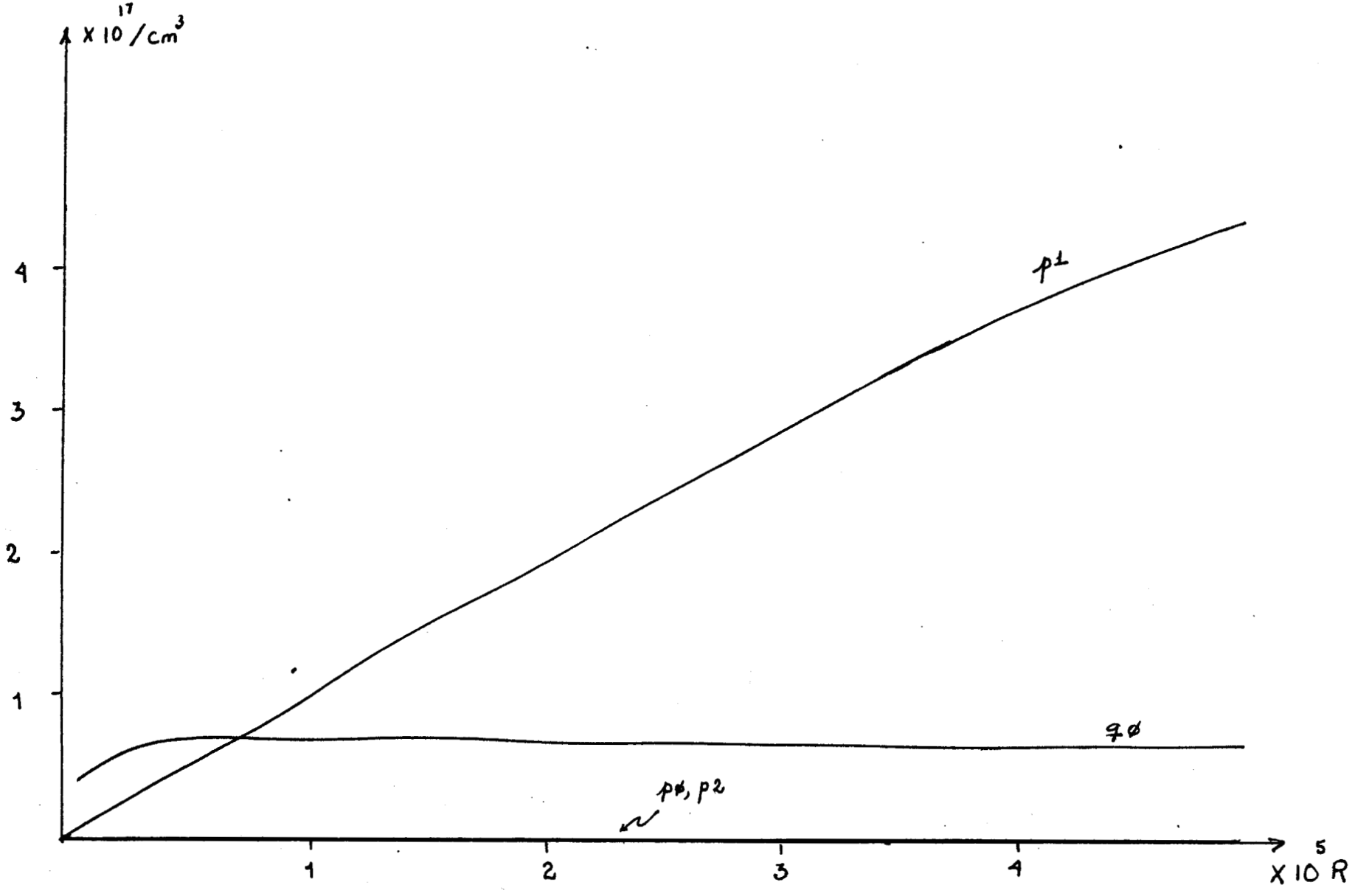


FIG. 4.13g

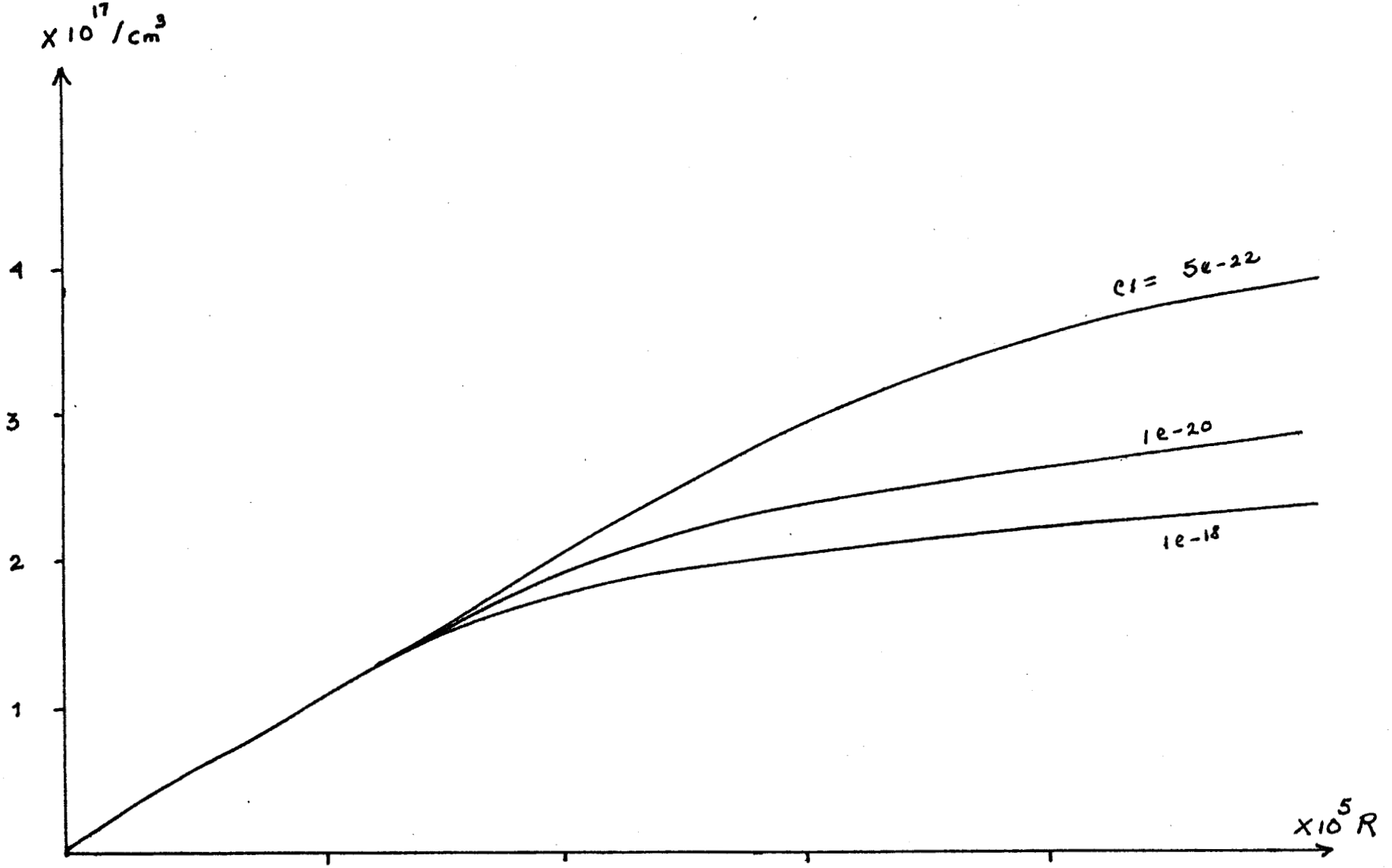


FIG. 4.13 h

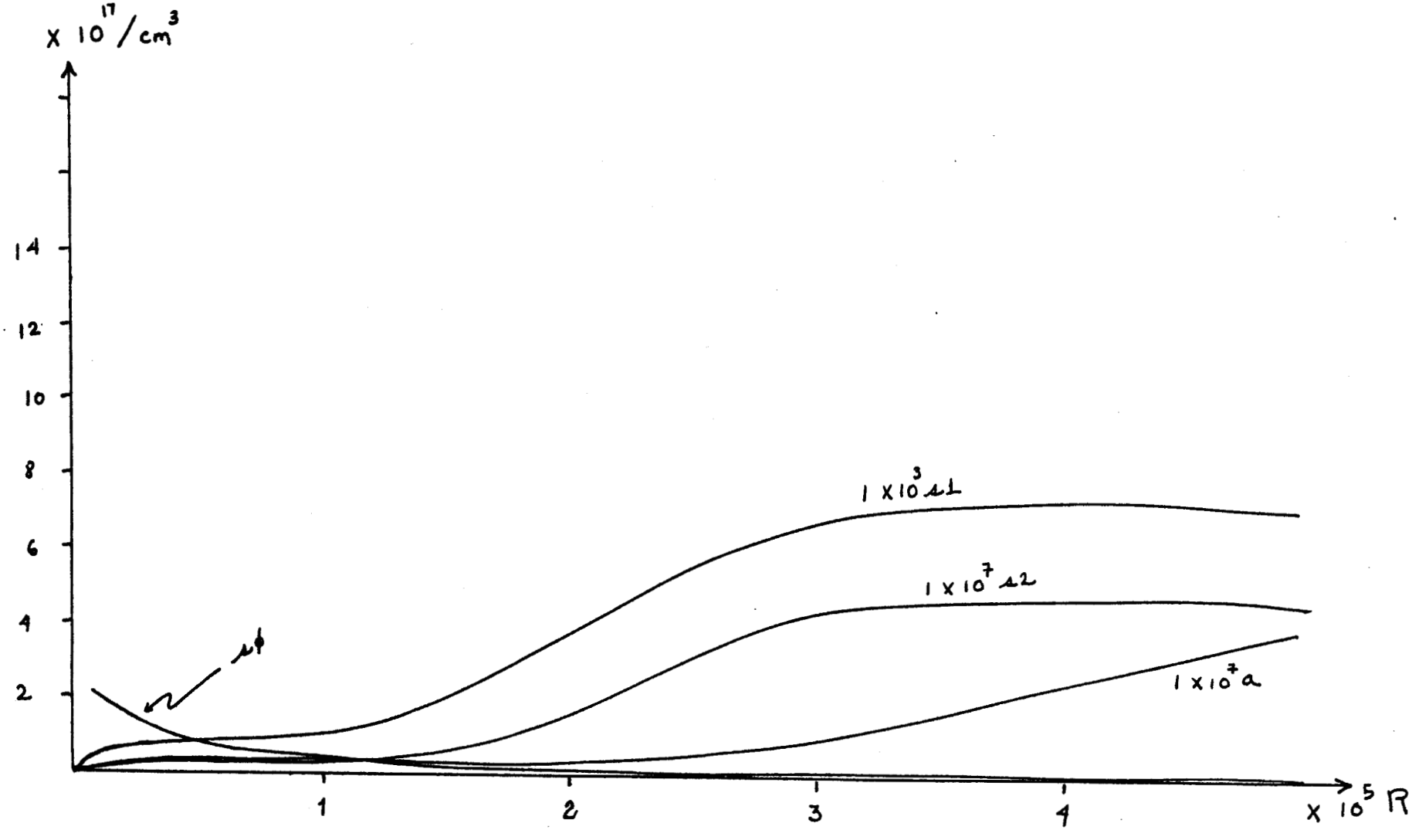


FIG. 4.13i

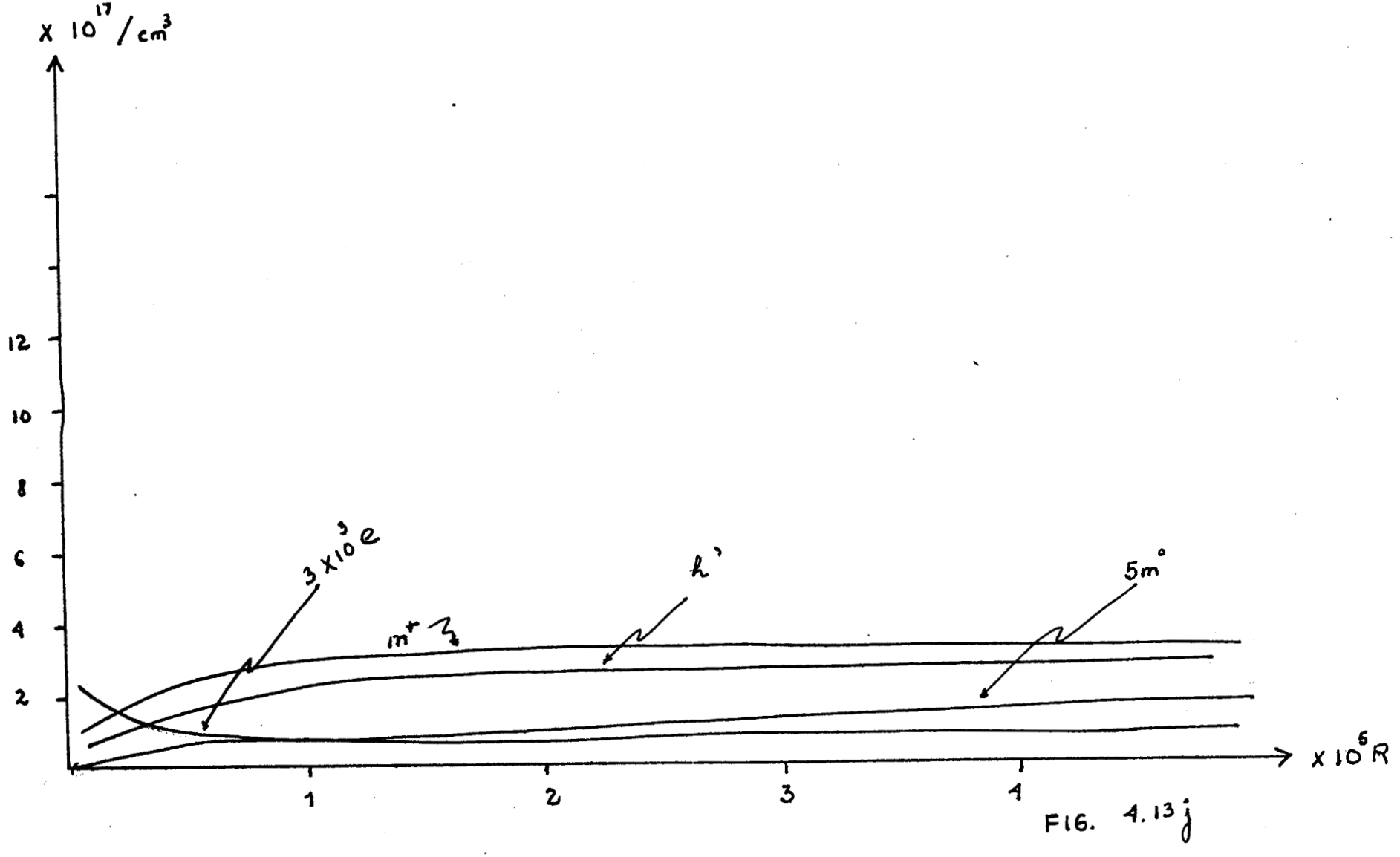


FIG. 4.13 j

078784

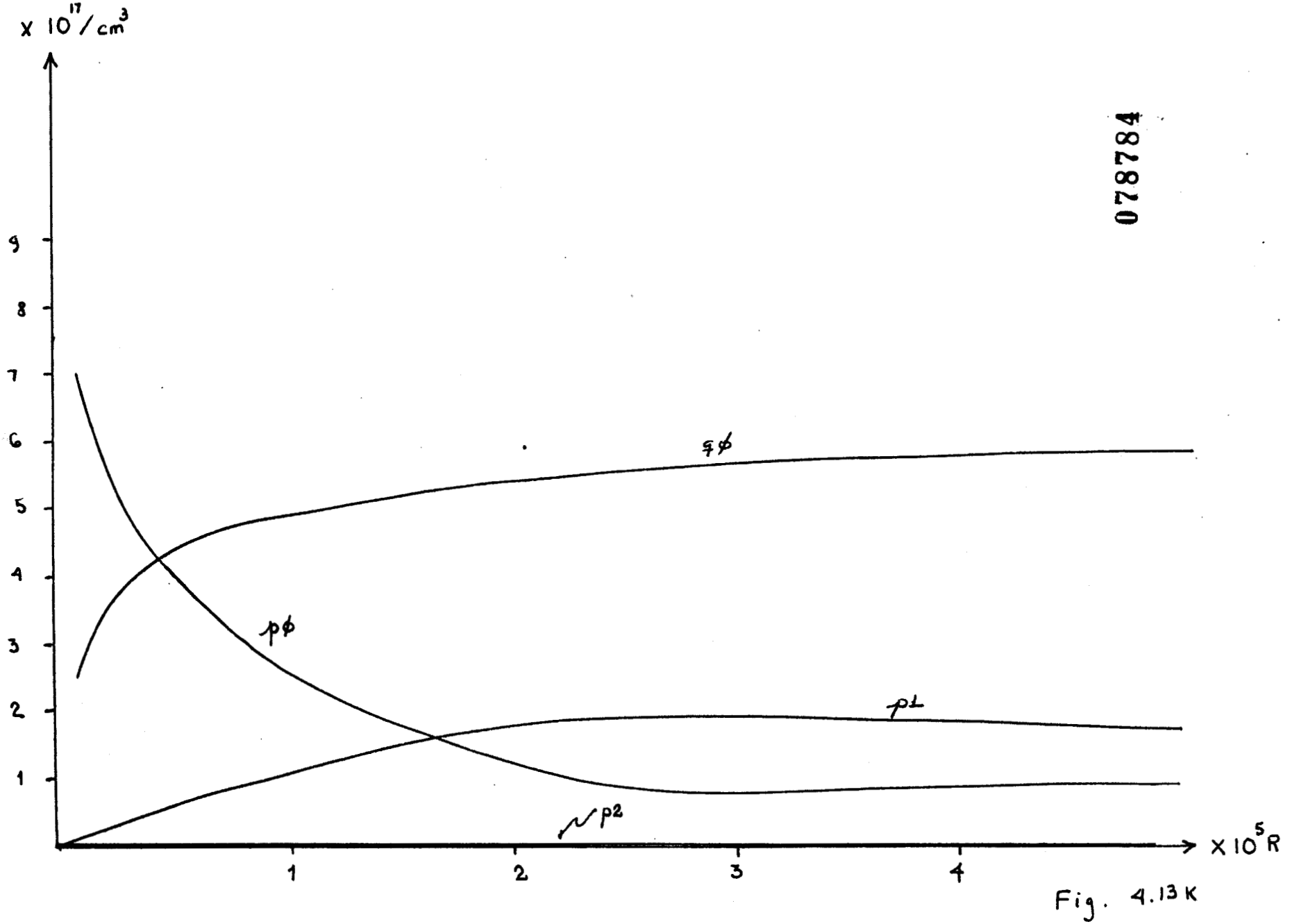


Fig. 4.13 K

FIGURAS 4.14 Soluciones del modelo 2 variando tanto la sección de captura dee los intersticiales por los dímeros como la sección de captura los electrones por los dímeros. Las condiciones iniciales son s0(0)= 10e17 y p0(0)= 0 , q0(0)=0. Se varían los factores :

(ft, fact) (ver texto).

Ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.14a Curvas F para el caso con factores (1e-2,1e-1)

4.14b Curvas F para el caso de factors (1e2,1e-1)

4.14c Curvas s0,s1,s2 y a para el caso con factores (1e2,1e-1) con c1 = 1e-20

4.14d Curvas m+, m0, e y h para " " "
" con c1= 1e-20.

4.14e Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " "
" con c1= 1e-20.

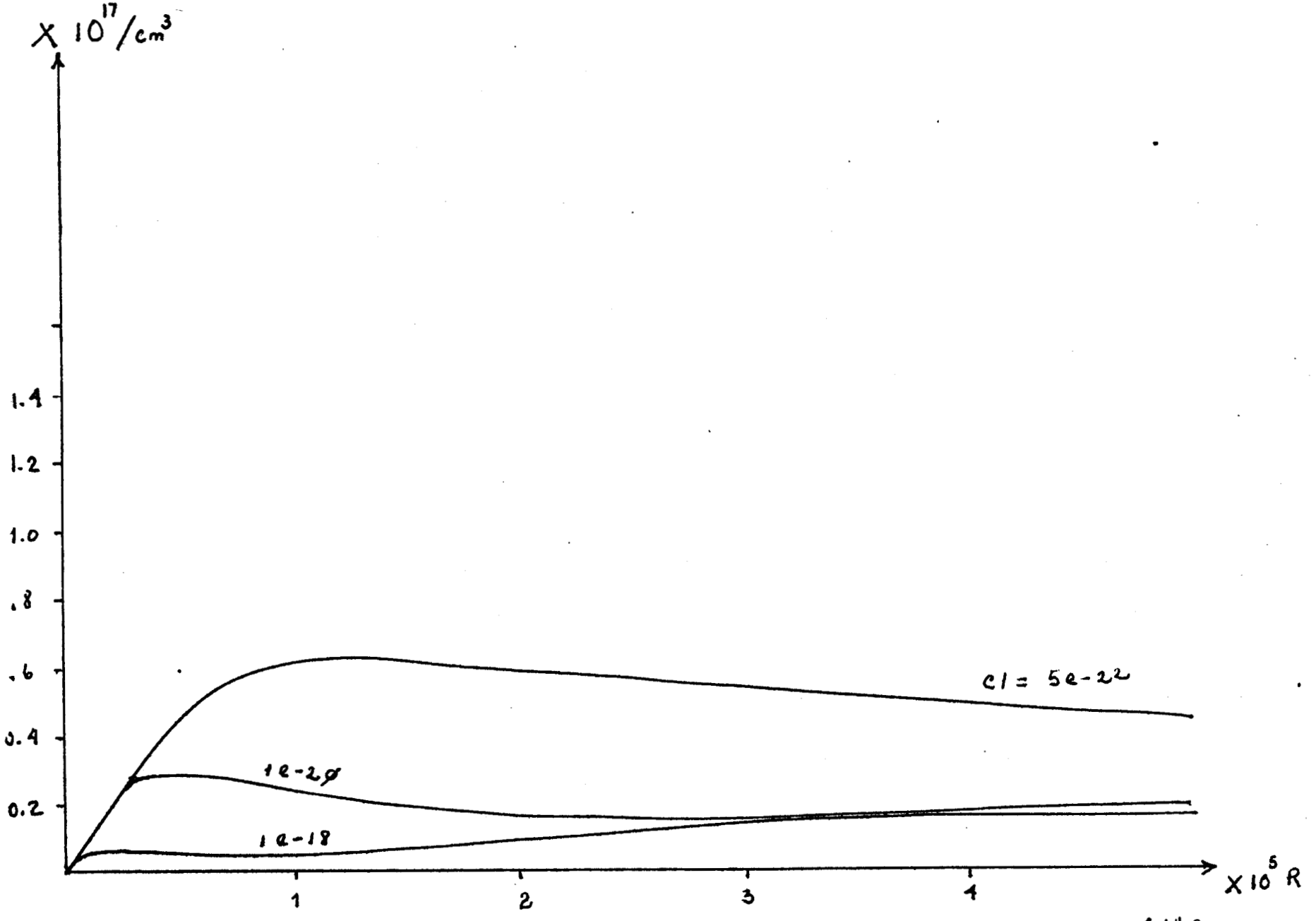


FIG. 4.14a

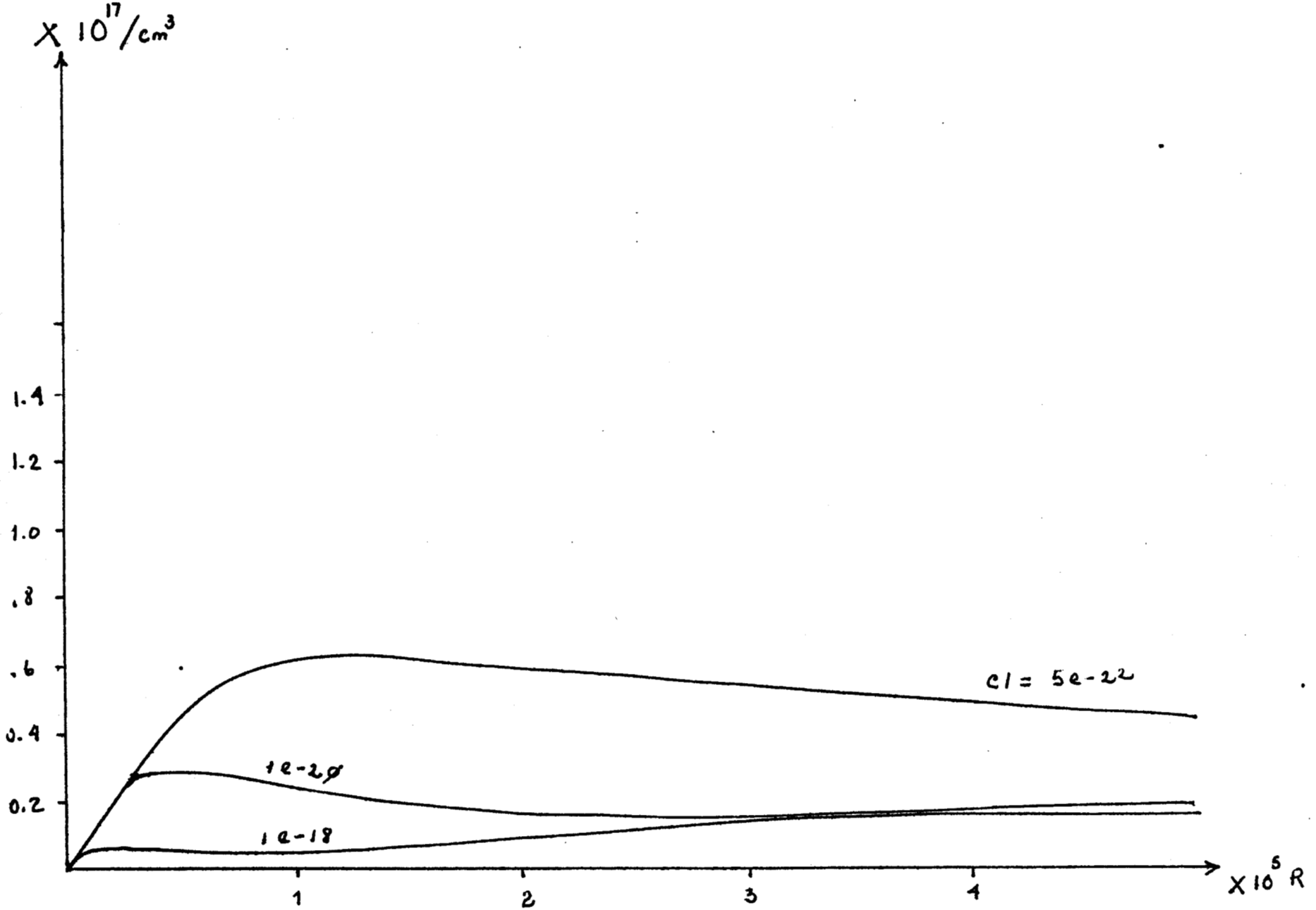


FIG. 4.14a

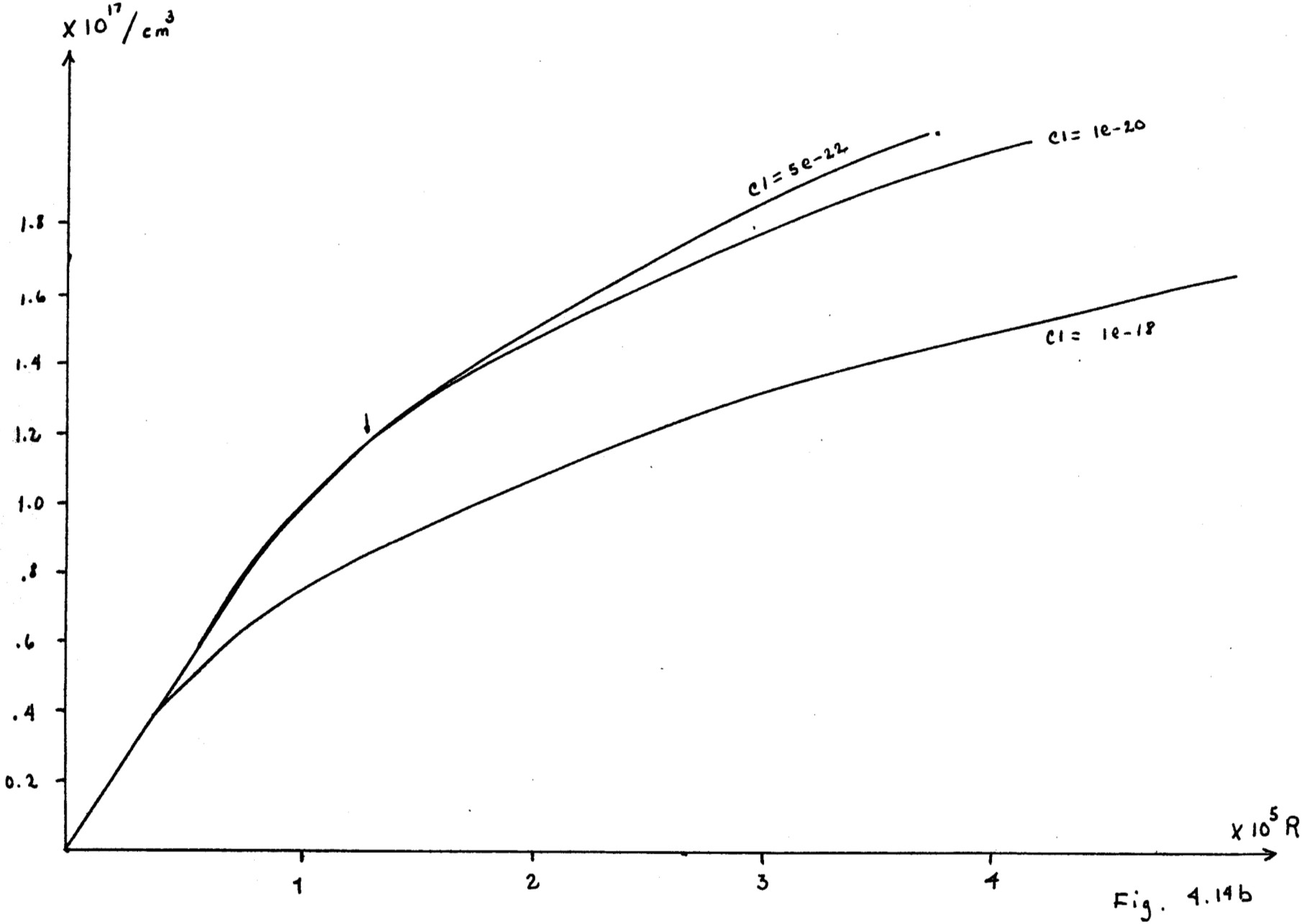

X 10^17 / cm^3
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
.8
.6
.4
0.2
C1 = 5e-22
C1 = 1e-20
C1 = 1e-18
X 10^5 R
1
2
3
4

Fig. 4.14b

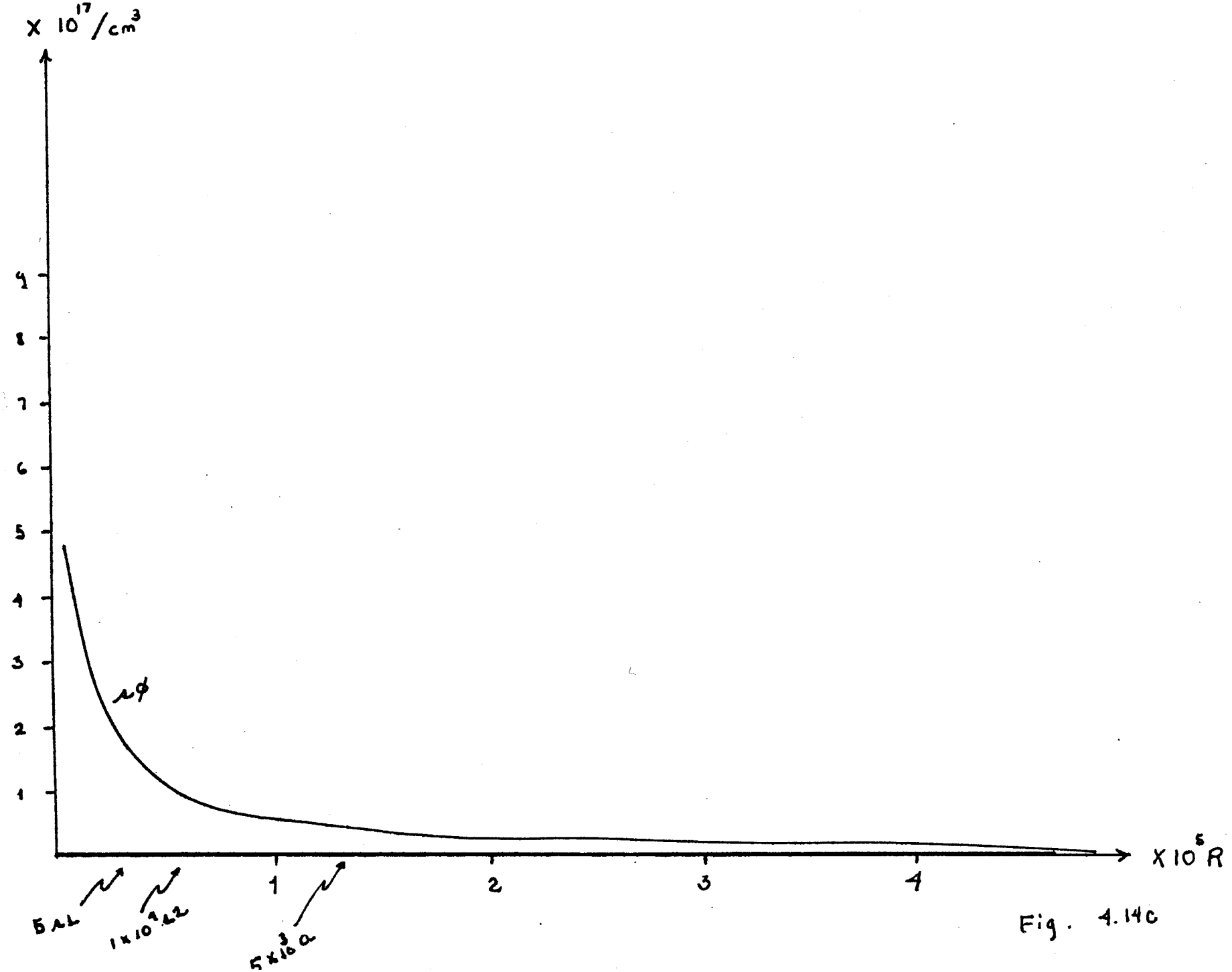


Fig. 4.14c

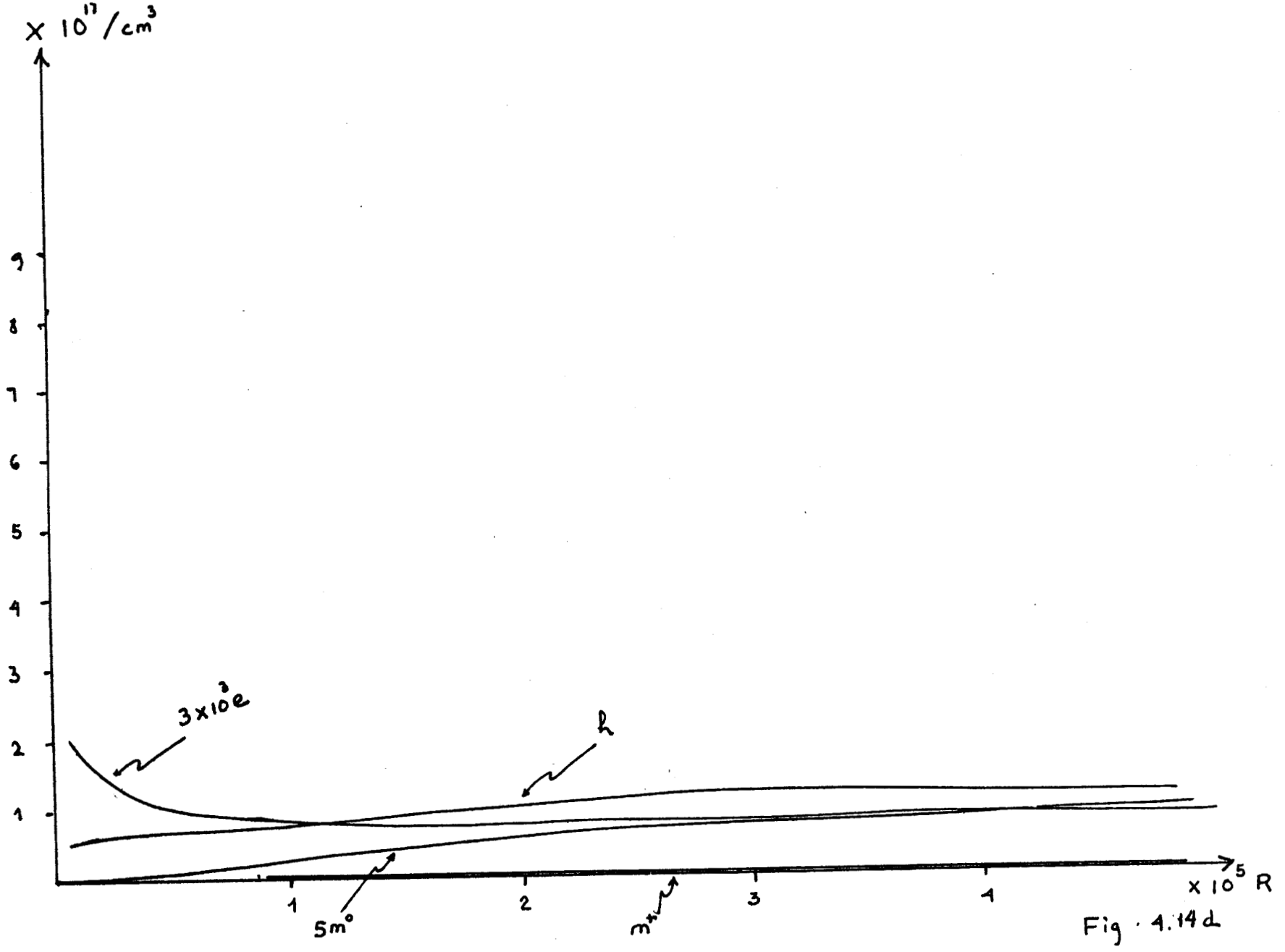


Fig · 4.14d

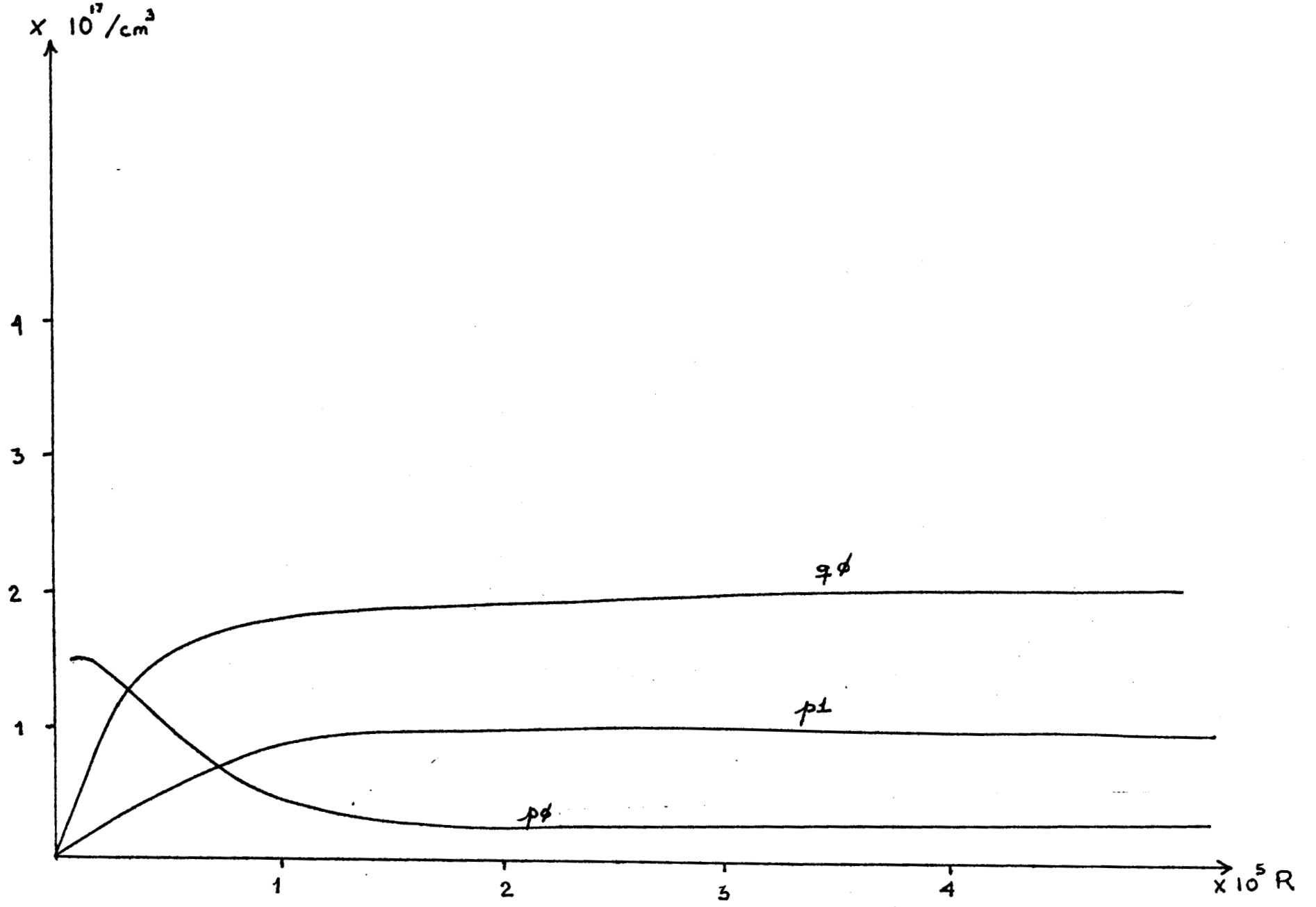


Fig. 1.14e

FIGURAS 4.15 Soluciones del modelo 2 variando la sección de captura de los intersticiales por los dímeros y la sección de captura de los electrones por los dímeros. Las condiciones iniciales son s0(0)= 10e17, p0(0)=0, q0(0)=0. Se varían los factores:

(ft, fact) (ver texto)

Ejes x e y ídem que antes.

Figuras :

4.15a Curvas F para las factores (1e-2,1e1) para los tres valores de cl usados 5e-22, 1e -20 y 1e-18.

4.45b Curvas F para los factores (1e2,1e1) " " " " de cl usados.

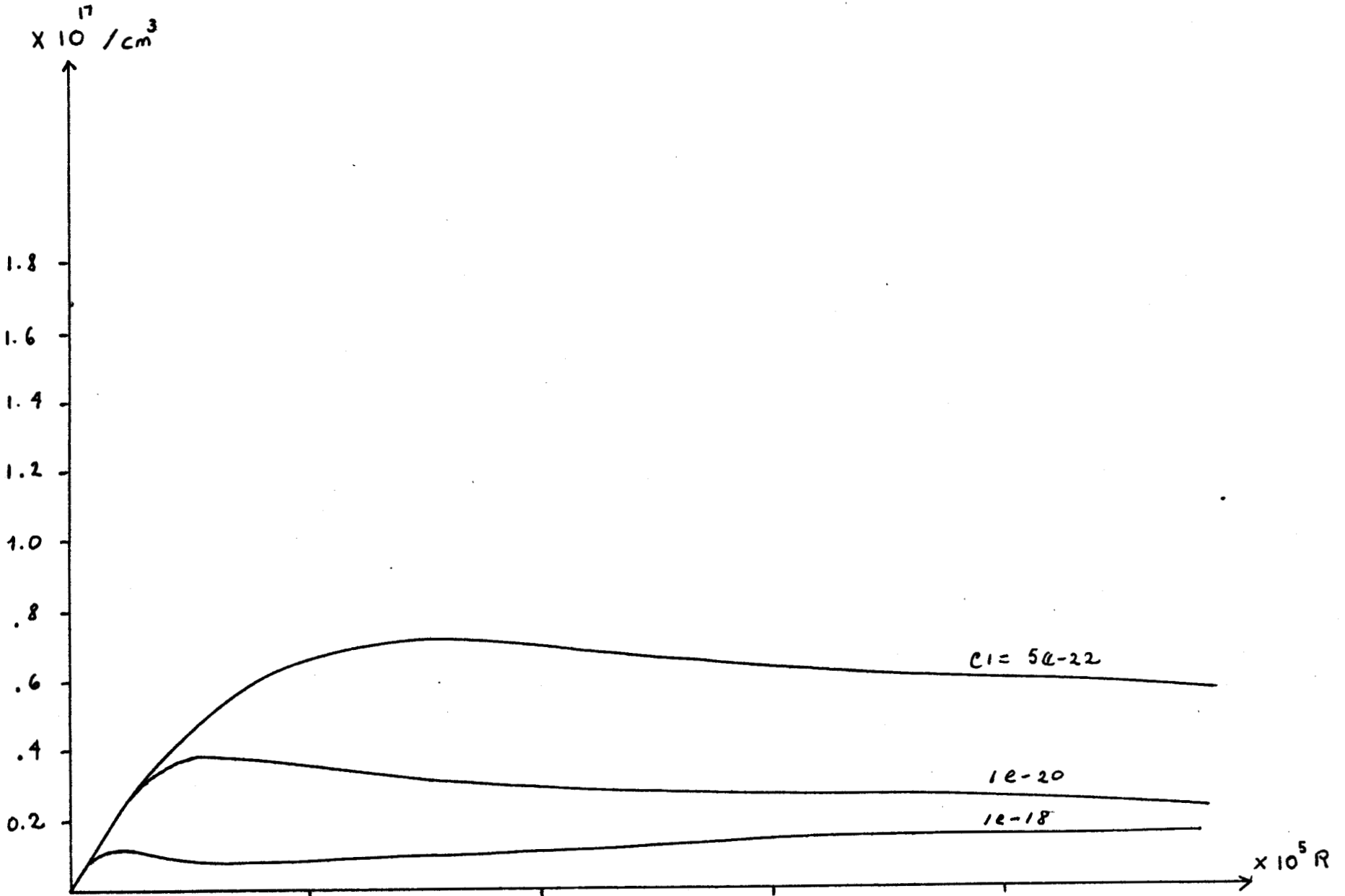


Fig. 4.15a

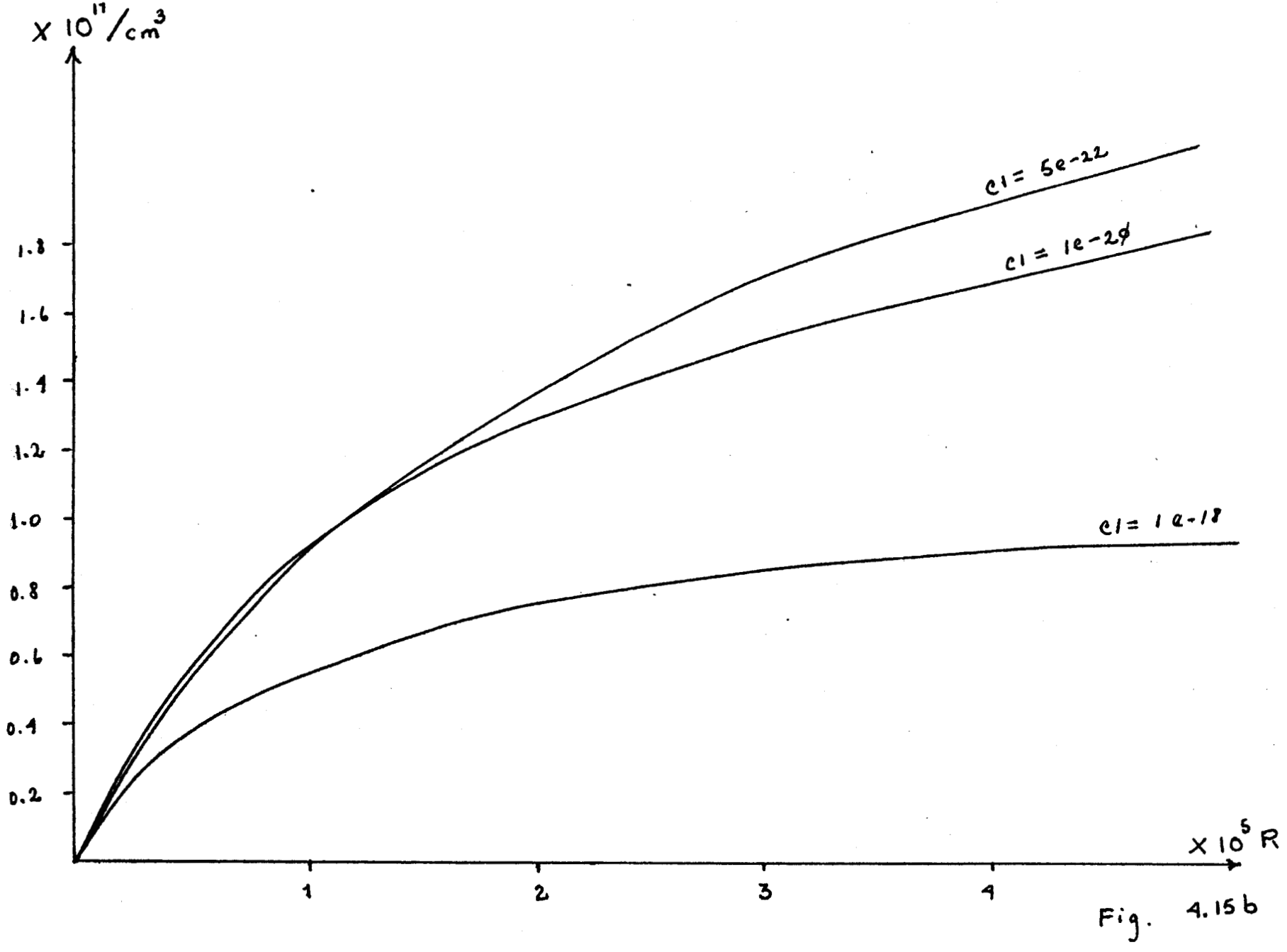

X 10^17/cm^3
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
c1 = 5e-22
c1 = 1e-21
c1 = 1e-18
X 10^5 R
1
2
3
4

Fig. 4.15 b

FIGURAS 4.16 Soluciones del modelo cinético 2 variando las secciones de captura de intersticiales y electrones por los dímeros. Las condiciones inicieles son $p0(0) \neq 0$, $so(0) \neq 0$ y $q0(0) = 0$. Se varían los factores :

(ft,fact) (ver el texto).

Ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.16a Curvas F para $S0(0) = 8e17$ y $po(0) = 1e17$ con factores(le-2, le-1), para los tres valores de cl usados: 5 e-22,1e-20 y le-18.

4.16b Curvas F para las mismas condiciones que el inciso a , ahora con factores (le2,le-1) y los valores de cl usados.

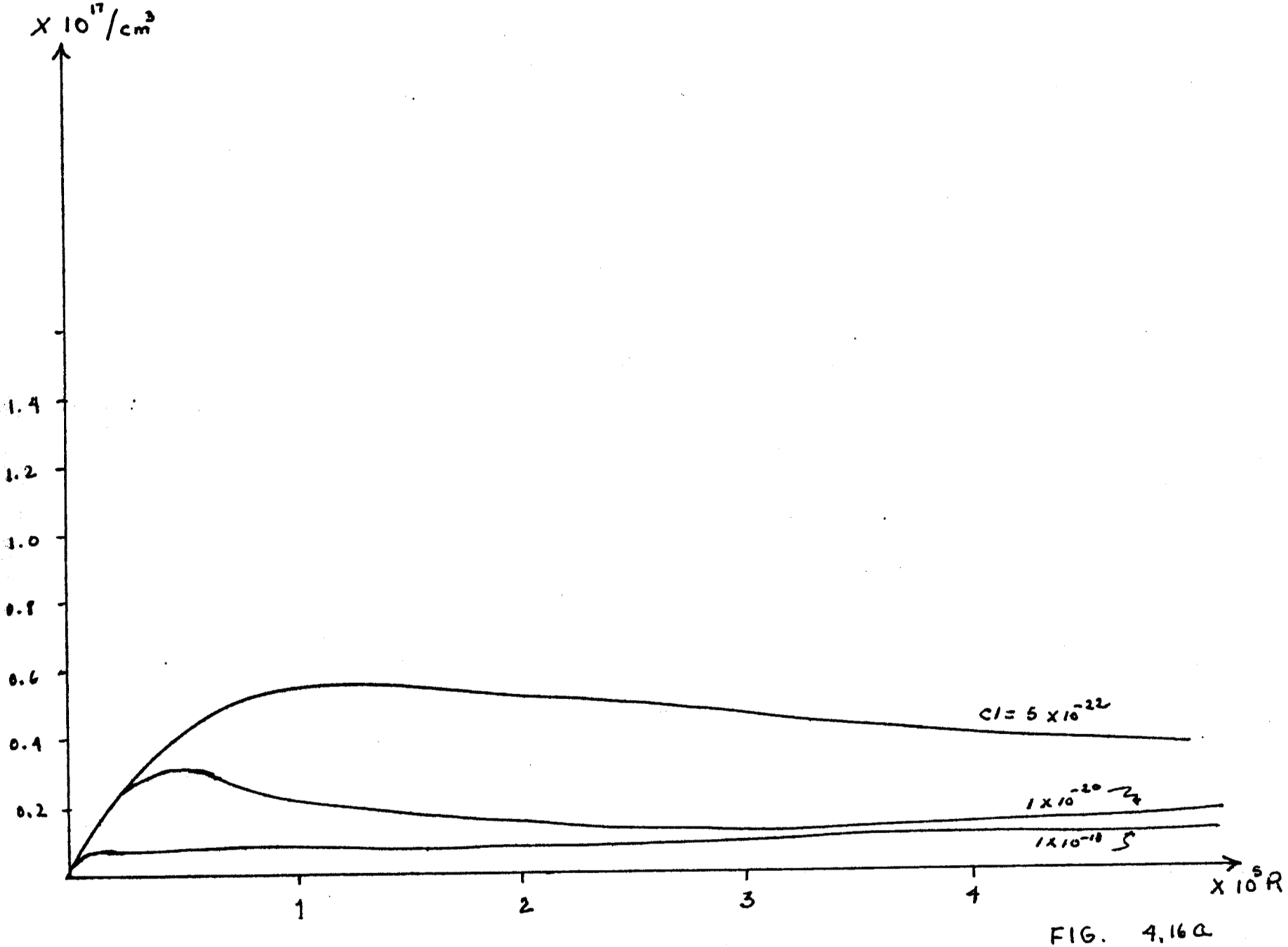

X 10^17/cm^3
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
1
2
3
4
X 10^5 R
C1 = 5 X 10^-22
1 X 10^-20
1 X 10^-18

FIG. 4.16a

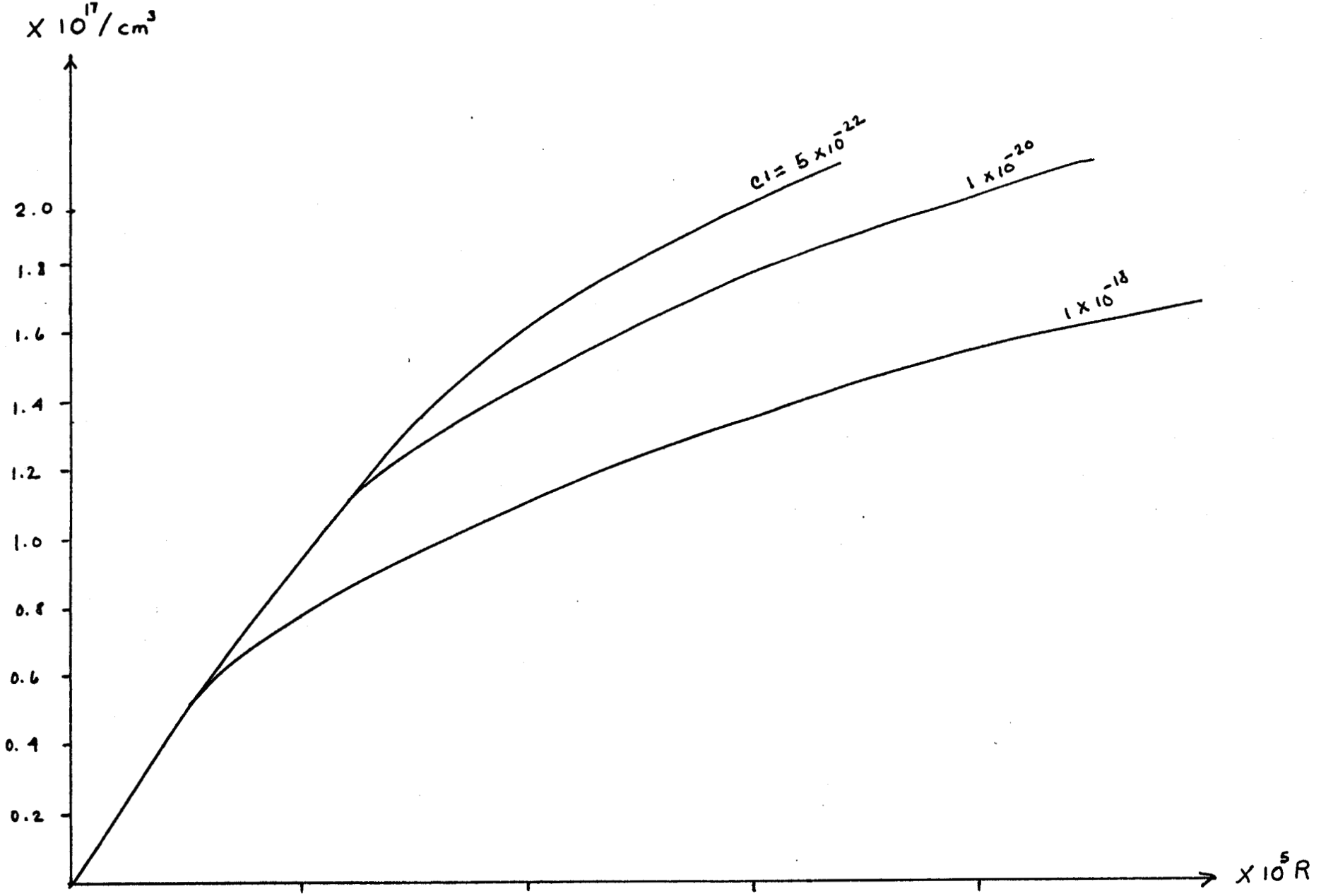

X 10^17/cm^3
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
1
2
3
4
X 10^5 R
c1 = 5 x 10^-22
1 x 10^-20
1 x 10^-18

Fig. 4.16 b

FIGURAS 4.17 Soluciones del modelo cinético 2 variando las secciones de captura de los intersticiales y electrones, por - los dímeros. Las condiciones iniciales son $p0(0) \neq 0$, $s0(0) \neq 0$ y $q0(0)=0$. Se varían los factores :

(ft,fact) (ver texto).

Ejes x e y ídem que antes.

Figuras :

4.17a Curvas F para las condiciones p0(0)= 12e17 y s0(0)=1e17 con los factores (1e-2, 1e1) para los valores de c1= 5e-22, 1e-20 y 1e-18.

4.17b Curvas F para las mismas condiciones que en el inciso a con factores (1e2,1e1) y los tres valores de c1 mencionados.

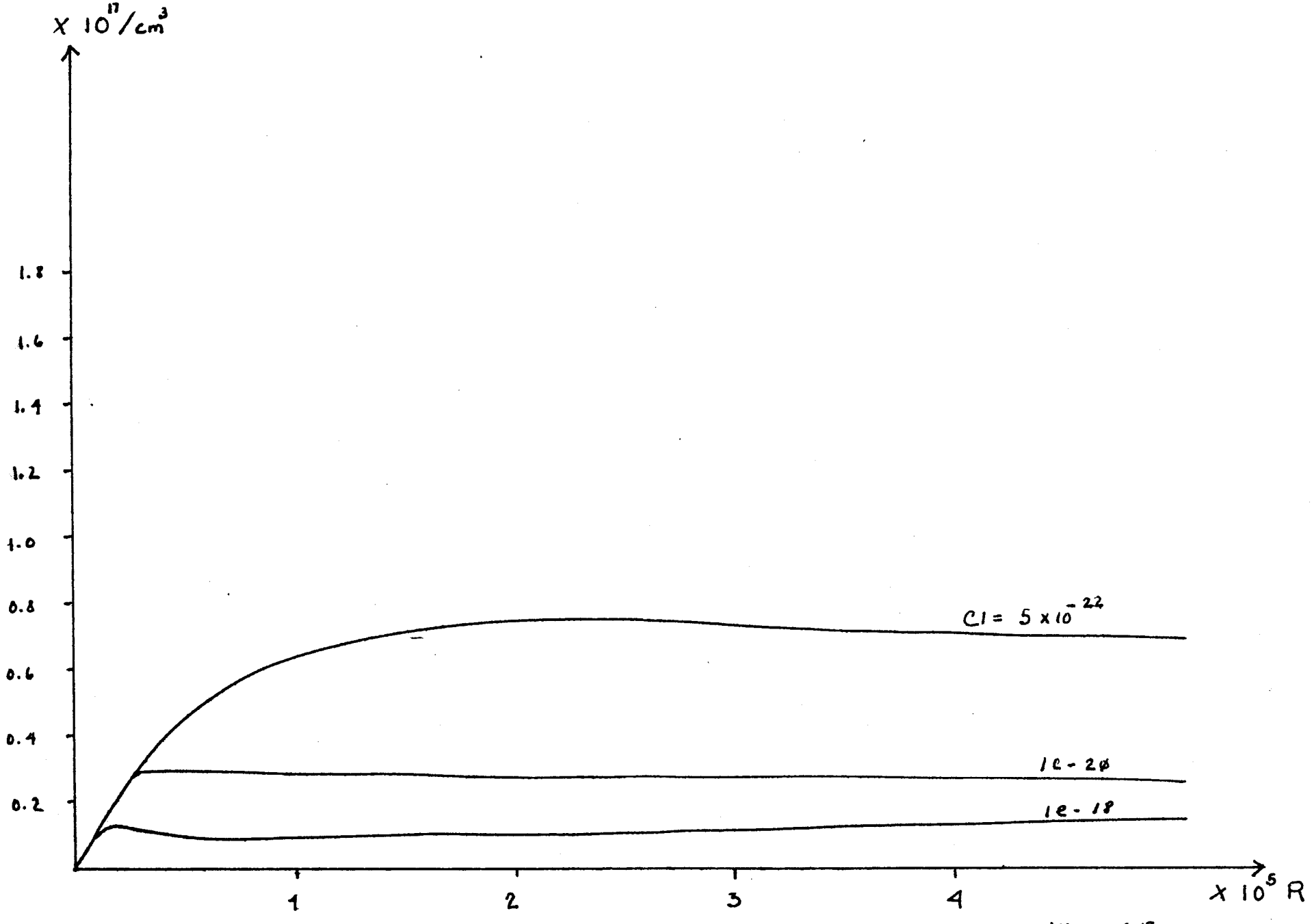

X 10^17/cm^3
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
C1 = 5 x 10^-22
1e-20
1e-18
1
2
3
4
X 10^5 R

Fig. 4.17a

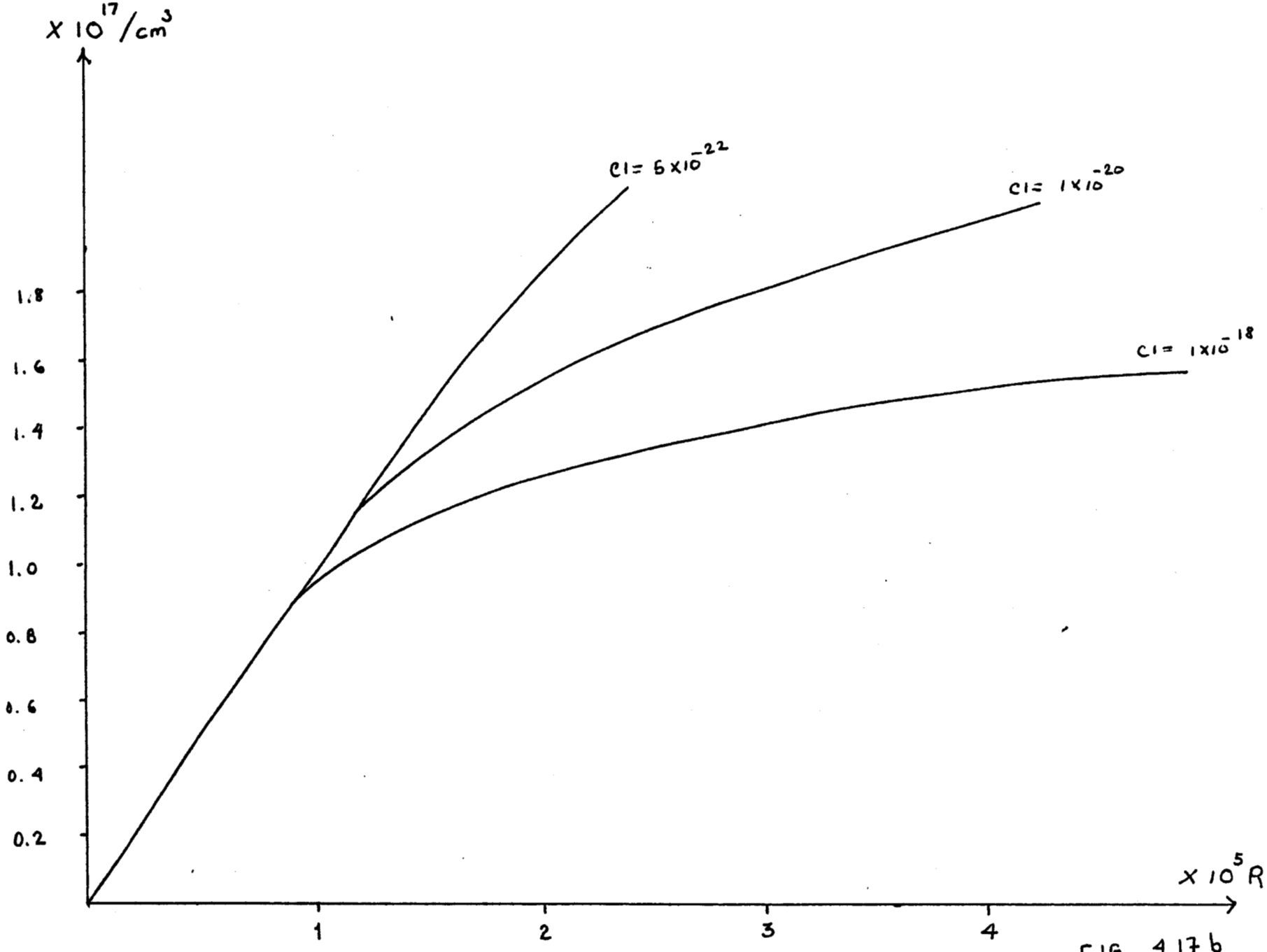

X 10^17 /cm^3
C1= 5 X 10^-22
C1= 1 X 10^-20
C1= 1 X 10^-18
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
X 10^5 R
1
2
3
4

FIG. 4.17 b

GRAFICAS 4.18 Solución del modelo 2.
Ejes x e y ídem que antes.

Pareja de factores : (1e2, 1e1)

Condiciones iniciales : s0(0)= 1e17, p0(0) = 12e17 y q0(0)= 0.

Figuras:

4.18a Curvas s0,s1,s2 y a con c1= 1e-20.
4.18b Curvas m+, m0, e y h " " .
4.18c Curvas p0,p1,p2 y q0 " " .

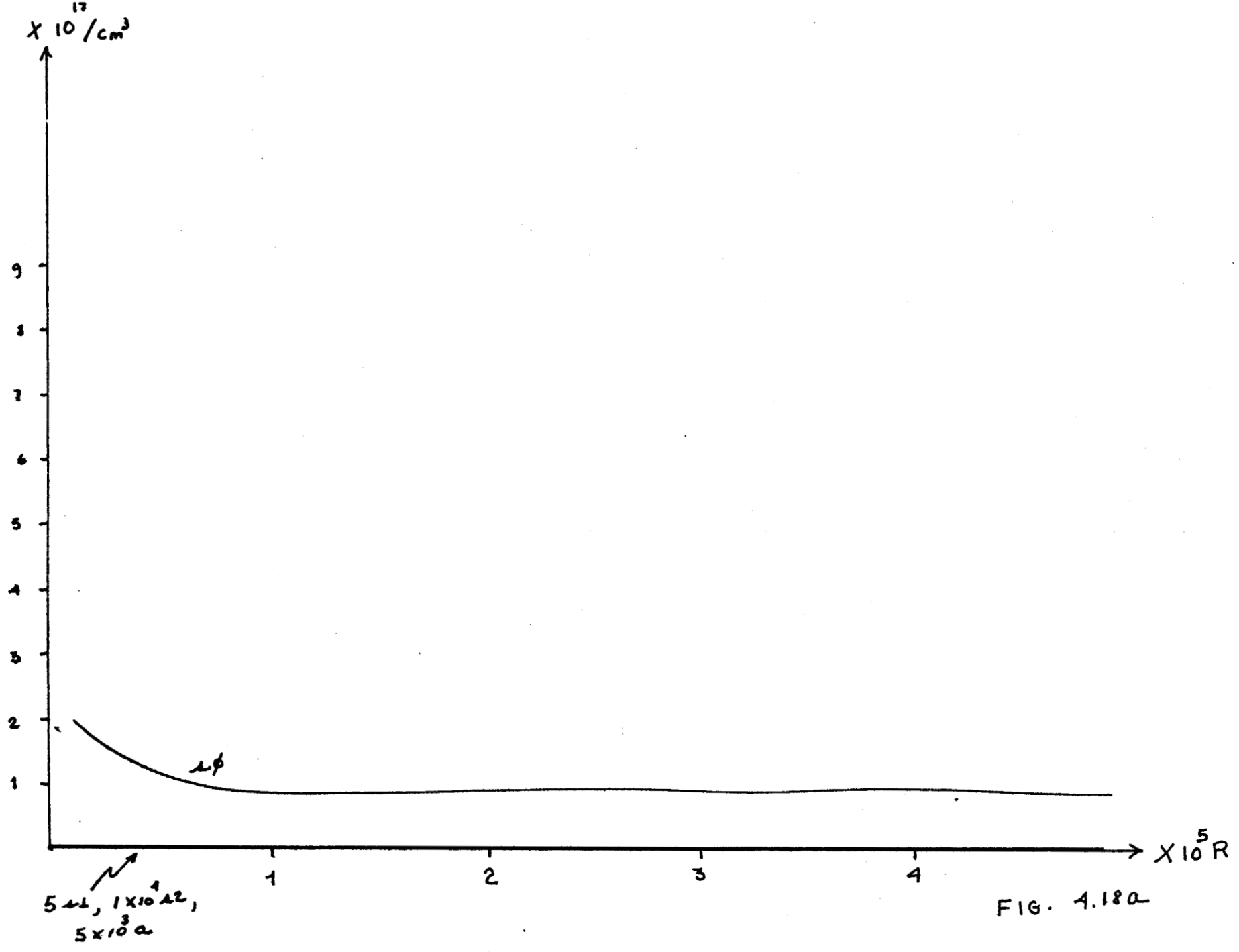


FIG. 4.18a

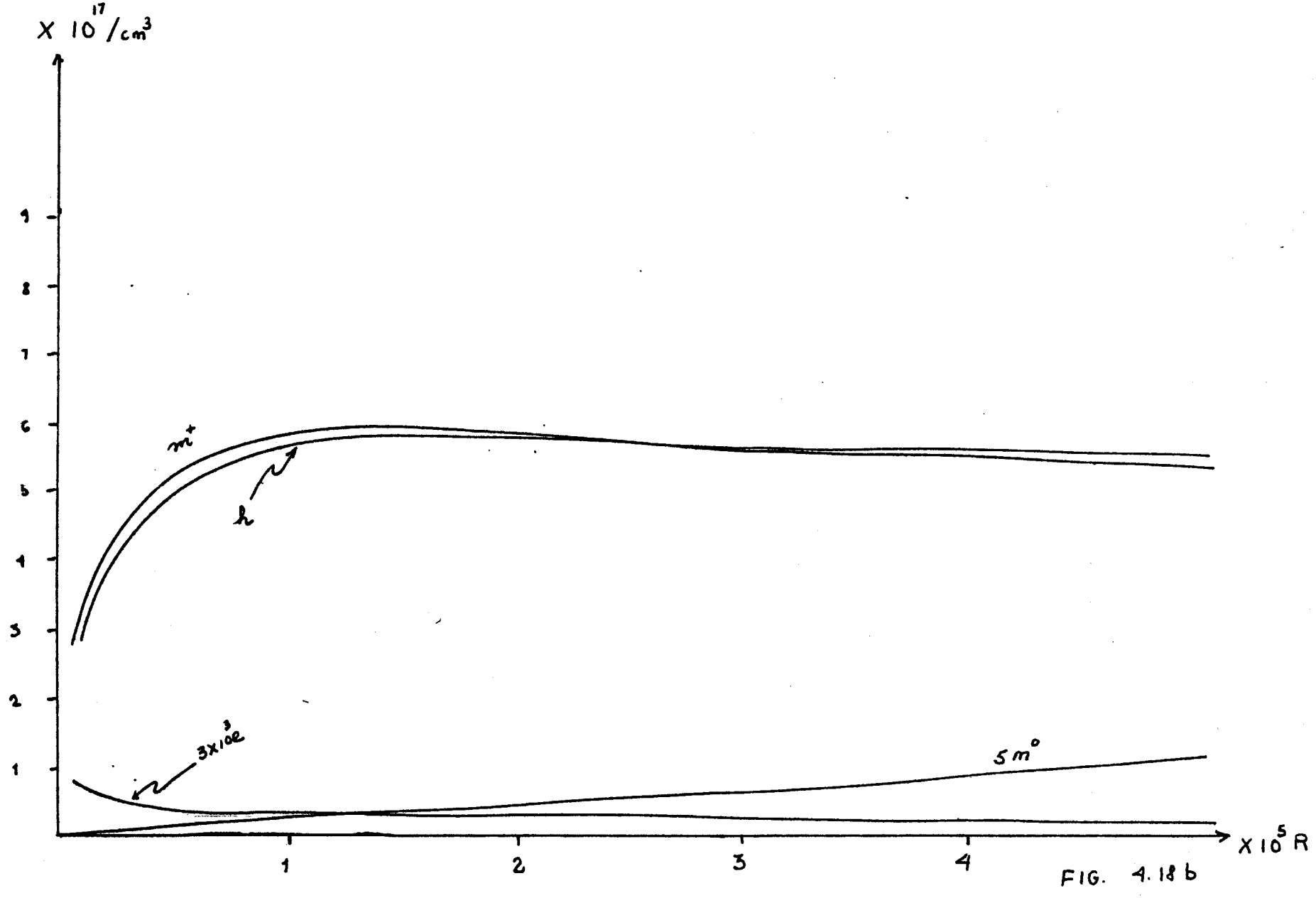


FIG. 4.18 b

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

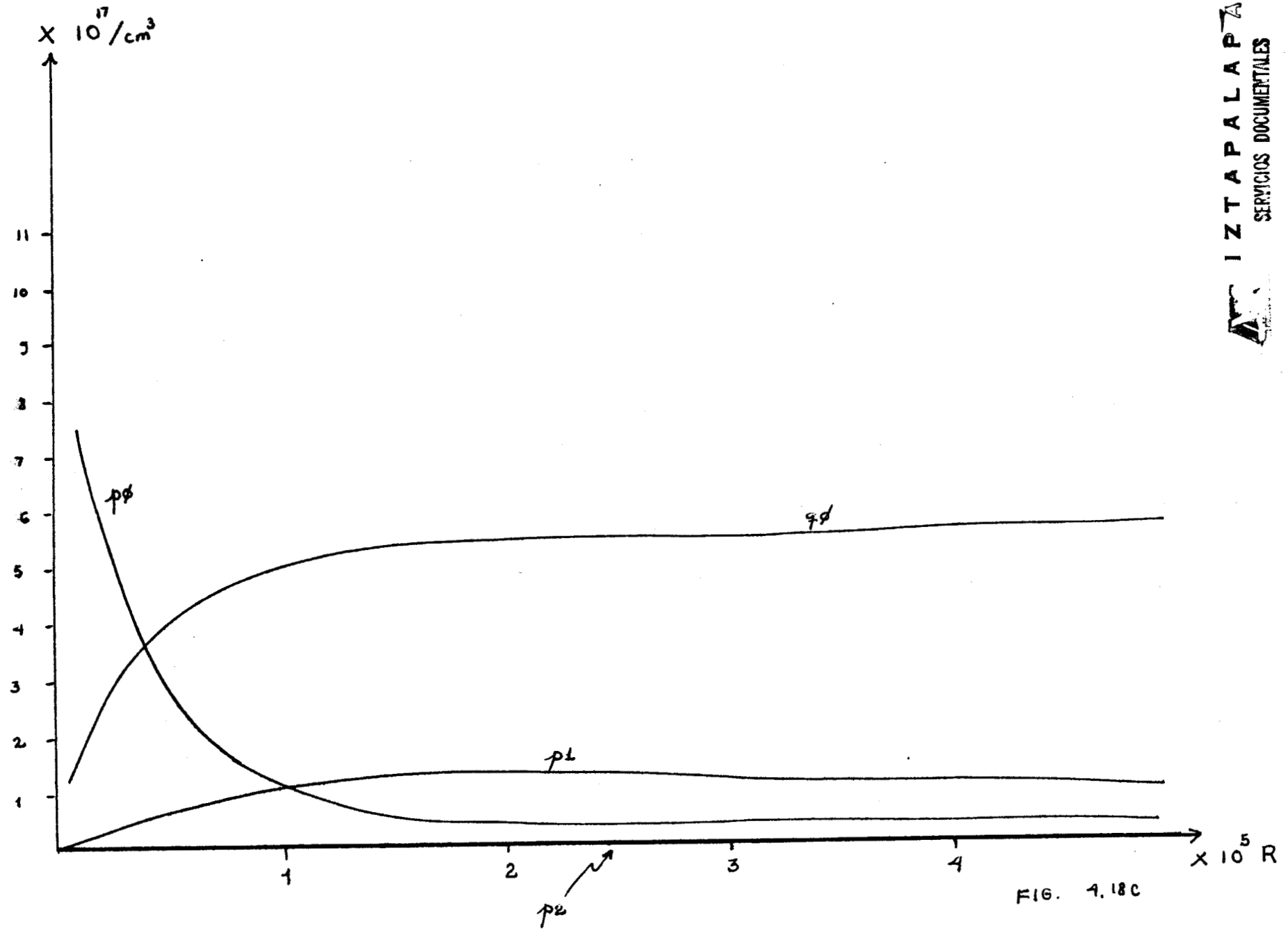


FIG. 4.18C

FIGURAS 4.19 , 4.20 y 4.21 Soluciones de los modelos 1 y 2 variando los factores de desatrapamiento de los centros S y P. Se varían usando los factores ft1 y ft2 (ver texto). Las condiciones iniciales son : s0(0)= 10e17, p0(0)=0 y q0(0)=0. Los ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.19 a y b Curvas F usando los factores

1: ft1=1 ft2=1
2: ft1=1 ft2=1e-1
3: ft1=1 ft2=1e-2
4: ft1=1 ft2=1e-4
5: ft1=1 ft2=0

a. Para el modelo 1
b. Para el modelo 2

4.19c Curvas s0,s1,s2 y a para los factores ft1=1 y ft2=0 con c1=5e-22 del modelo 2.

4.19d Curvas m+, m0, e y h para " " y " con c1=5e-22 del modelo 2.

4.19e Curvas p0,p1,p2 y q0 para " " y " con c1=5e-22 del modelo 2.

4.20 a y b Curvas F usando los factores

1; ft1 = 1 ft2 = 1
2: ft1=1e-1 ft2=1
3: ft1=1e-2 ft2=1
4: ft1=1e-4 ft2=1
5: ft1=0 ft2= 1

a: Para el modelo 1
b. Para el modelo 2

4.20 c Curvas s0,s1,s2 y a para los factores ft1=0 y ft2=1 con c1= 5e-22 del modelo 1.

4.20d Curvas m+, m0, e y h para " " " " c1=5e-22 del modelo 1.

4.20e Curvas p0,p1 p2 y q0 para " " " " c1= 5e-22 del modelo 1.

4.21 a y b Curvas F usando los factores

1: ft1=1 ft2=1 , 2: ft1= 1e-1 ft2=1e-1 ,

(Continúe Figuras 4.21)

3; ftl= le-2 ft2= le-2
4; ftl= le-4 ft2= le-4
5; ftl= 0 ft2=0

a. Para el modelo 1.
b. Para el modelo 2.

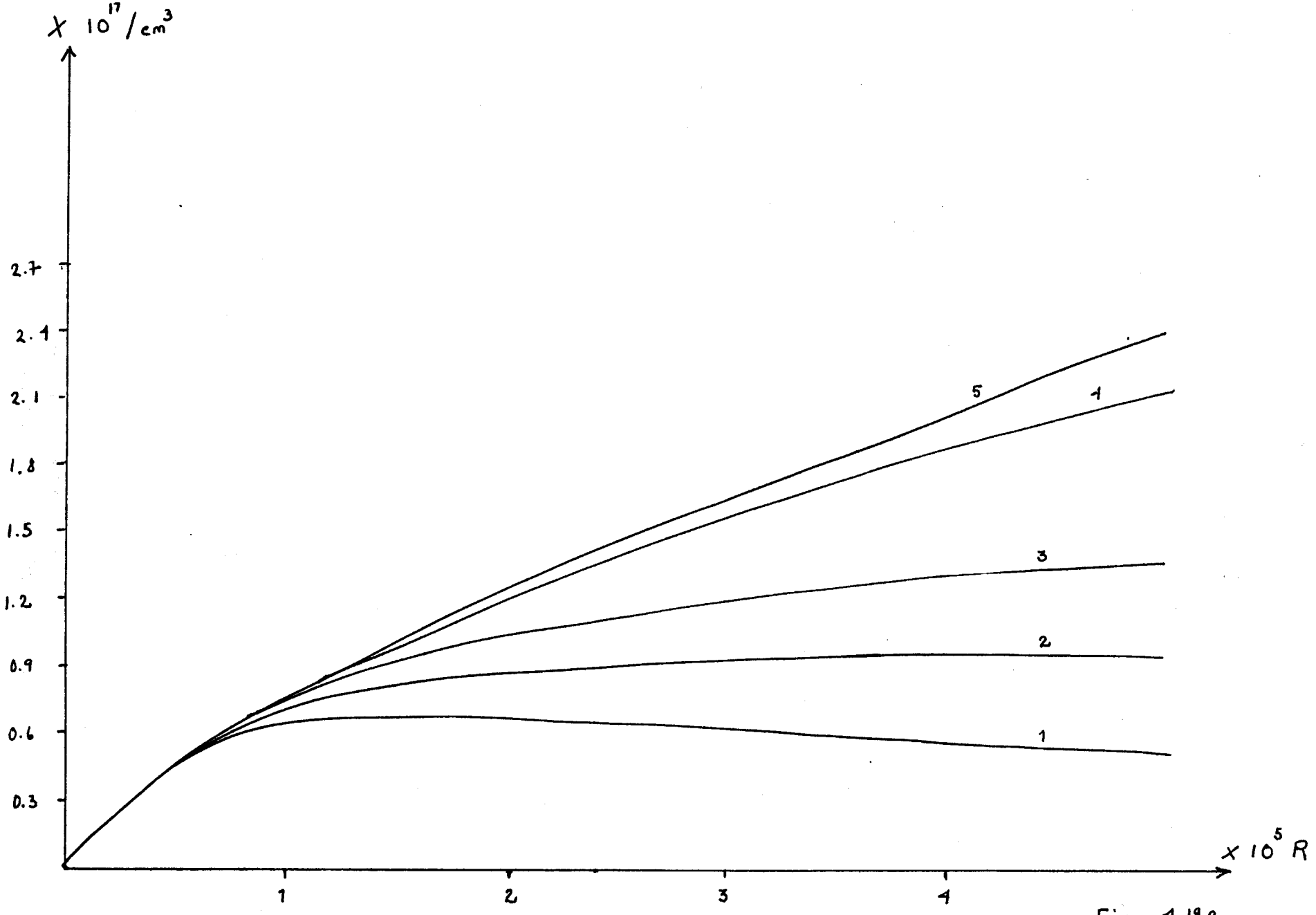


Fig. 4.19a

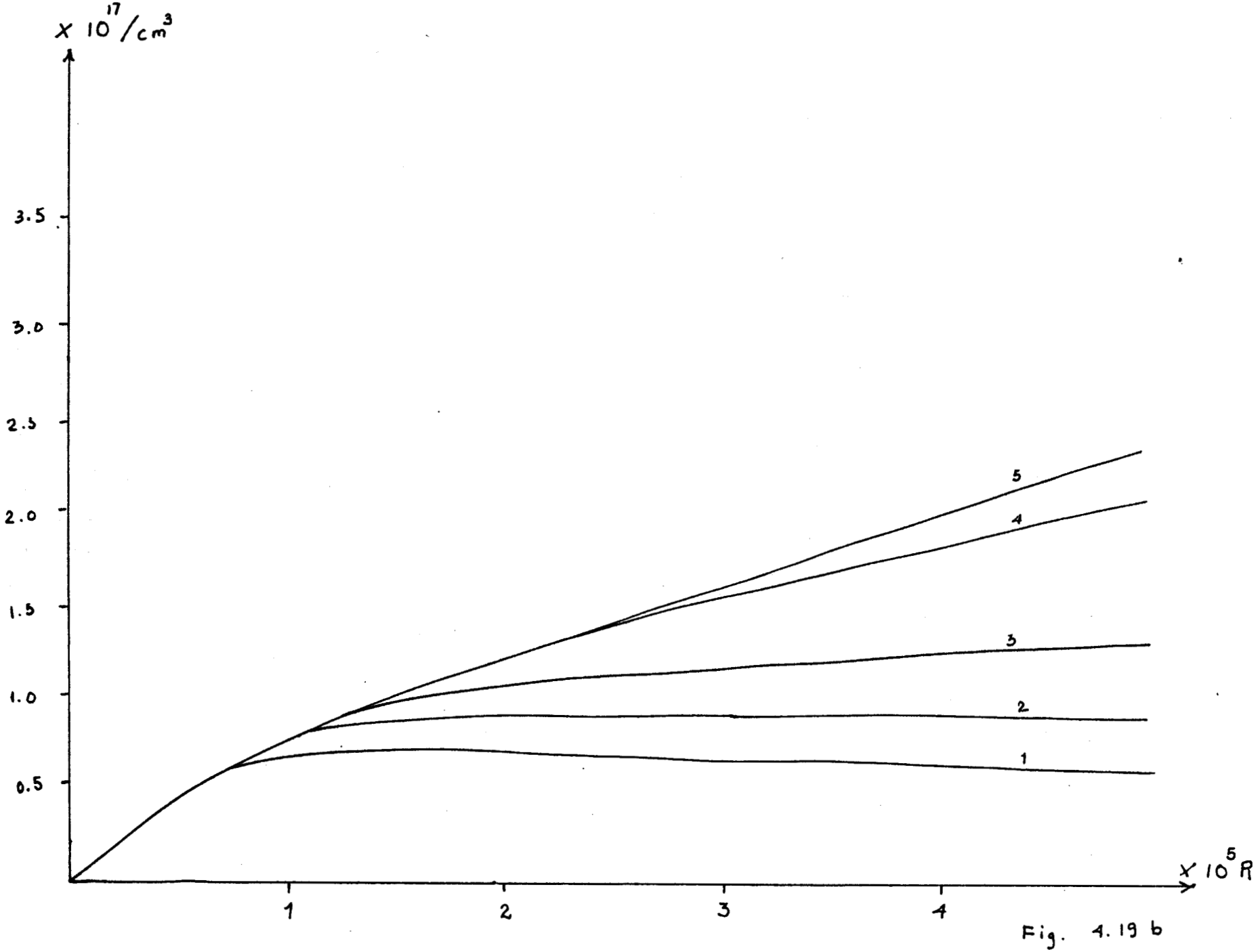


Fig. 4.19 b

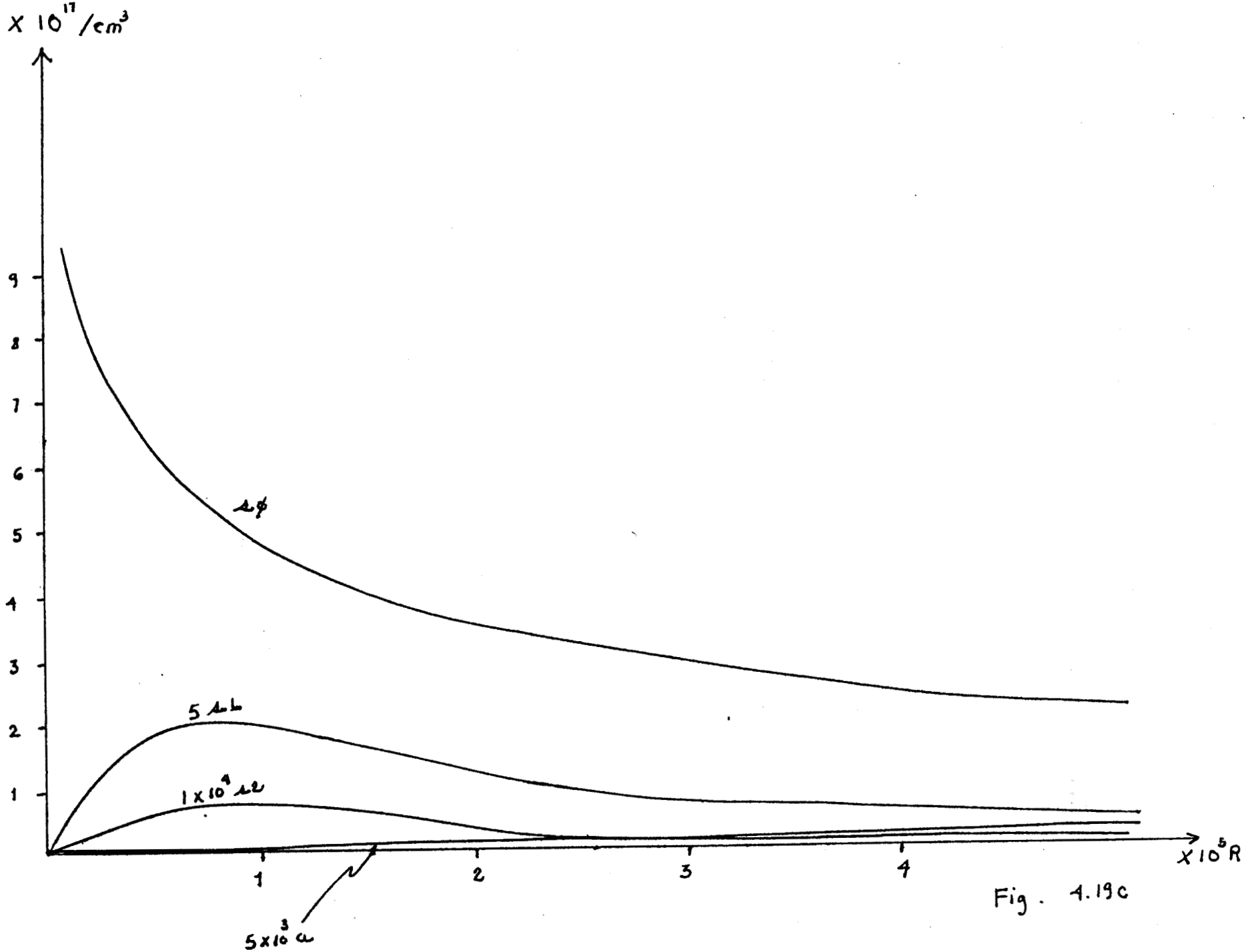


Fig. 4.19c

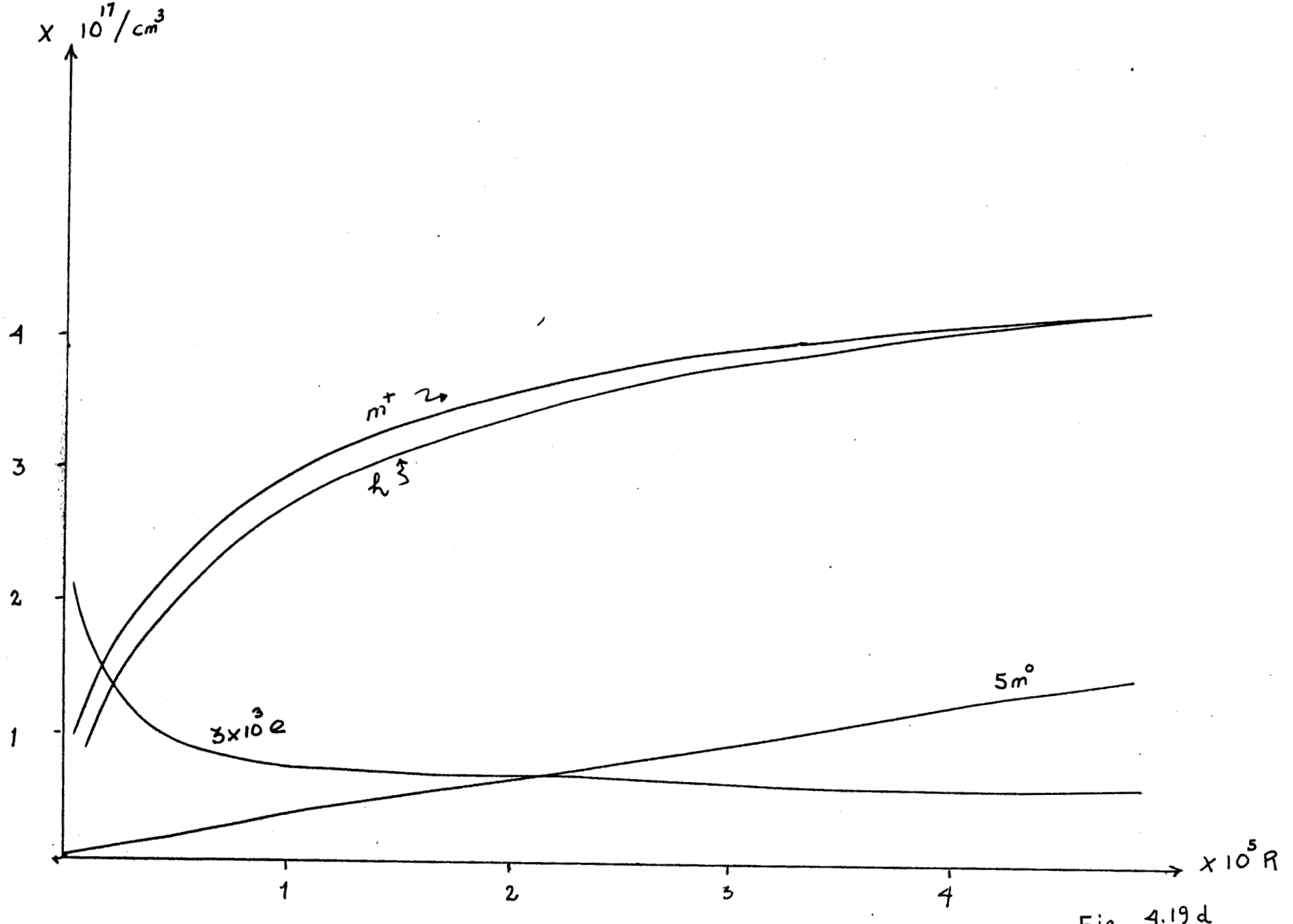


Fig. 4.19 d

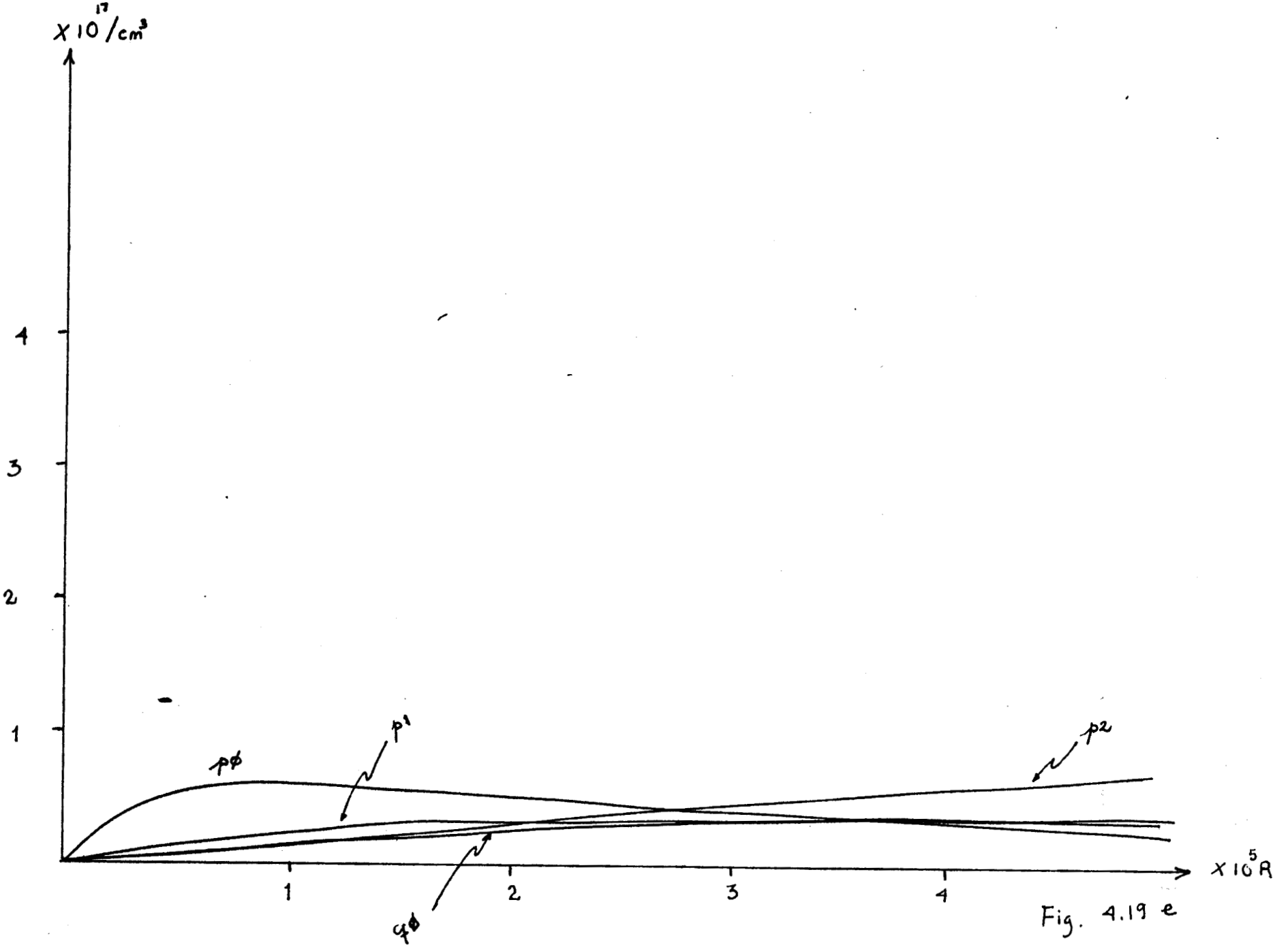


Fig. 4.19 e

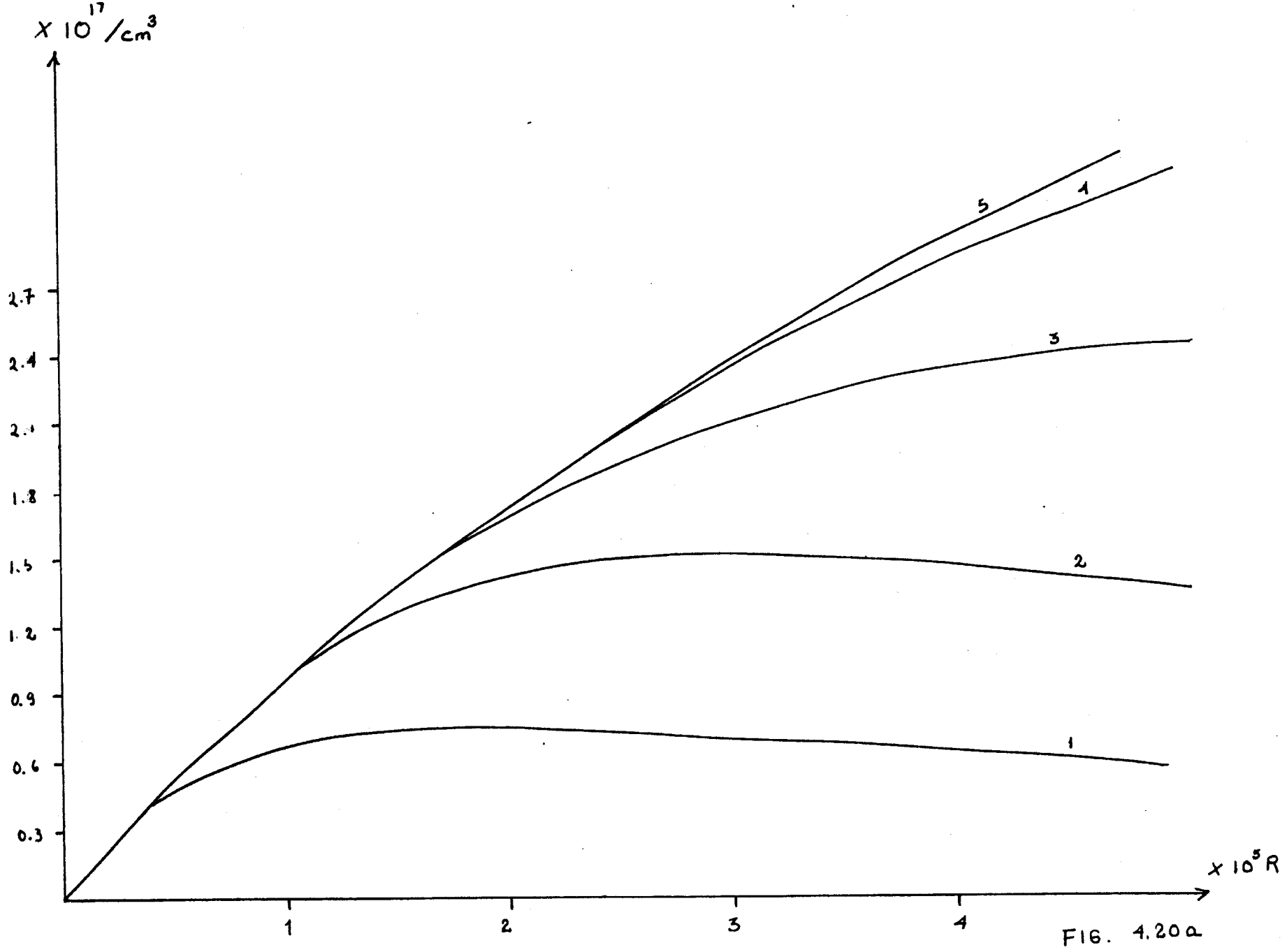


FIG. 4.20a

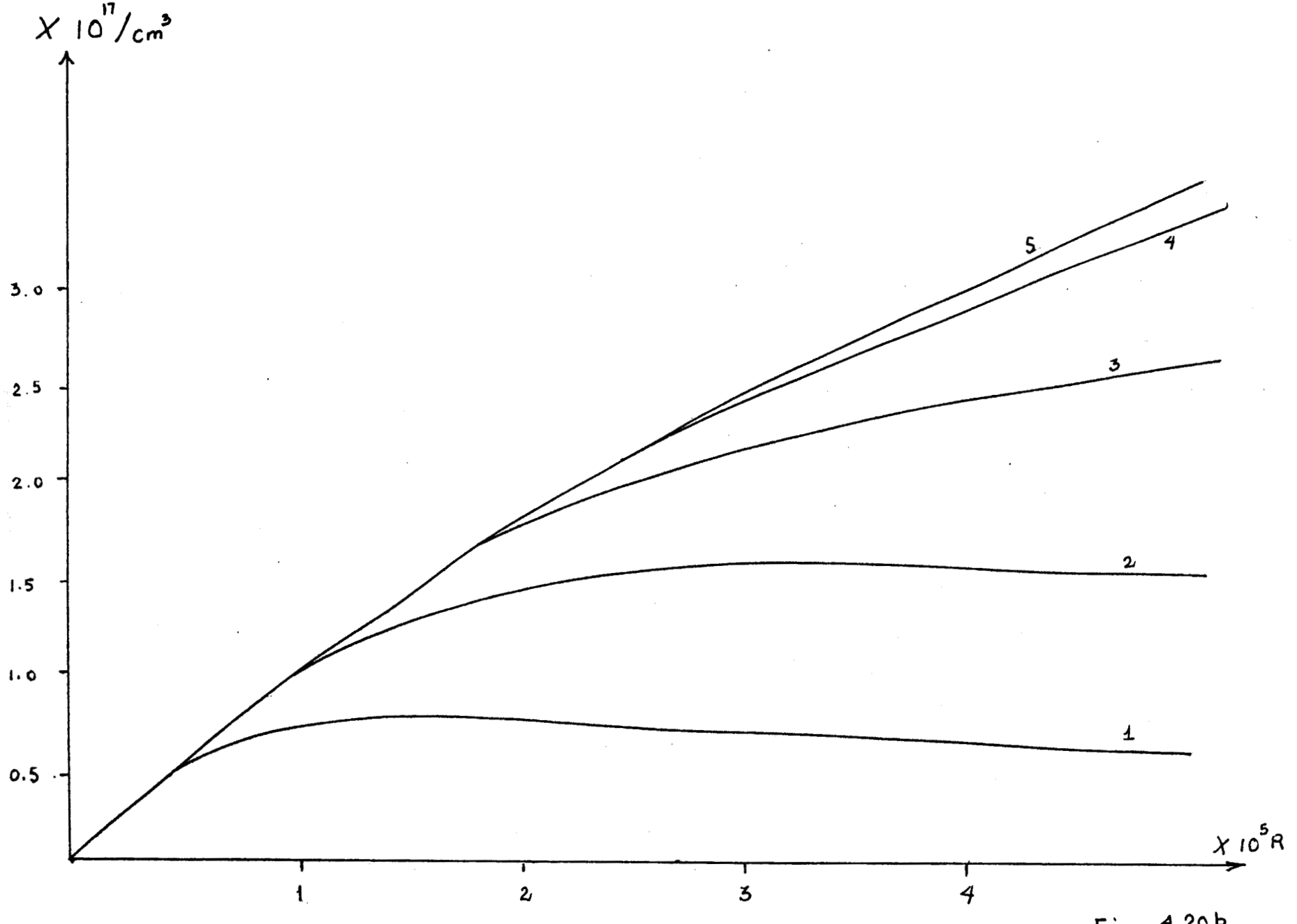


Fig. 4.20b

078784

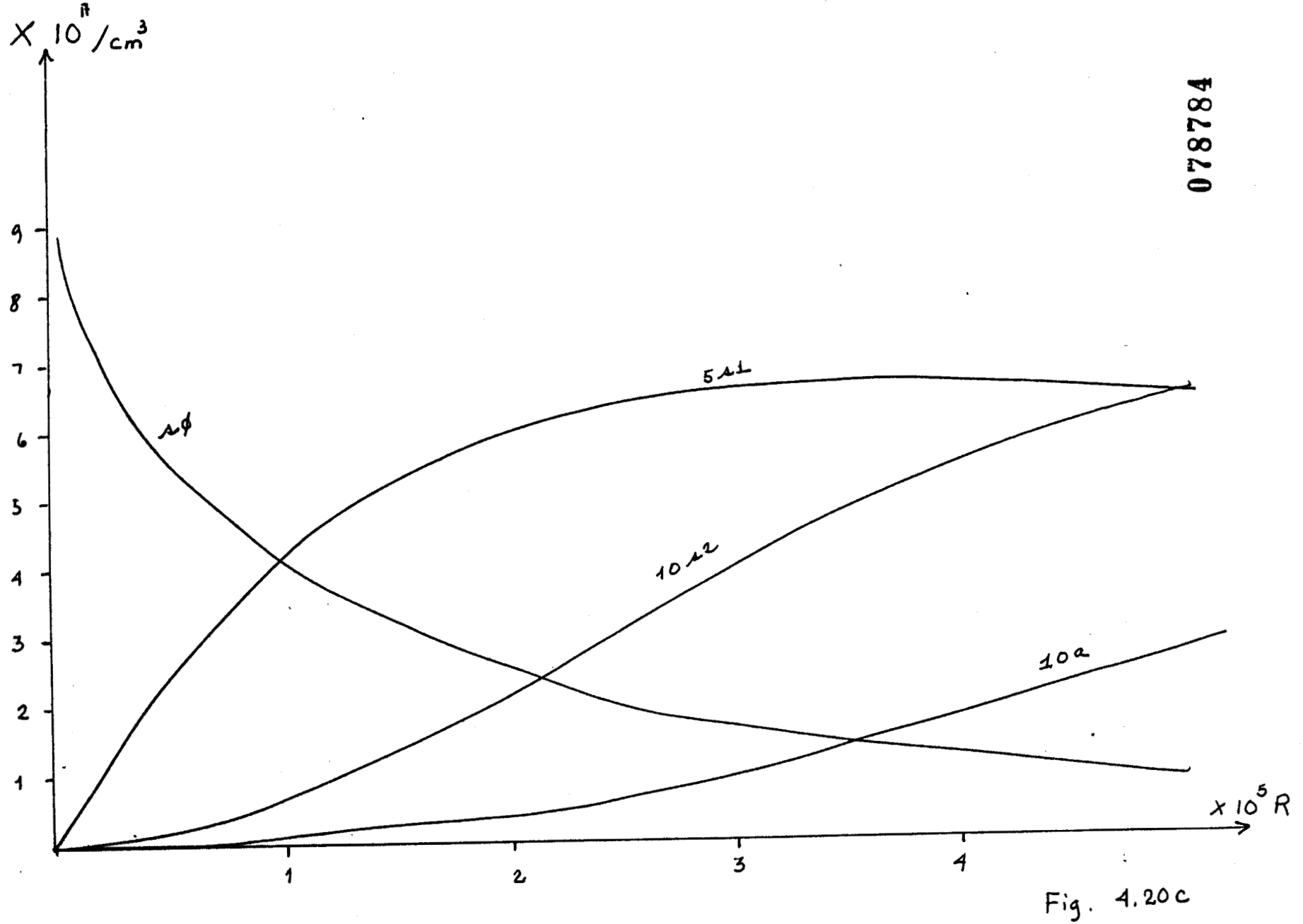


Fig. 4.20c

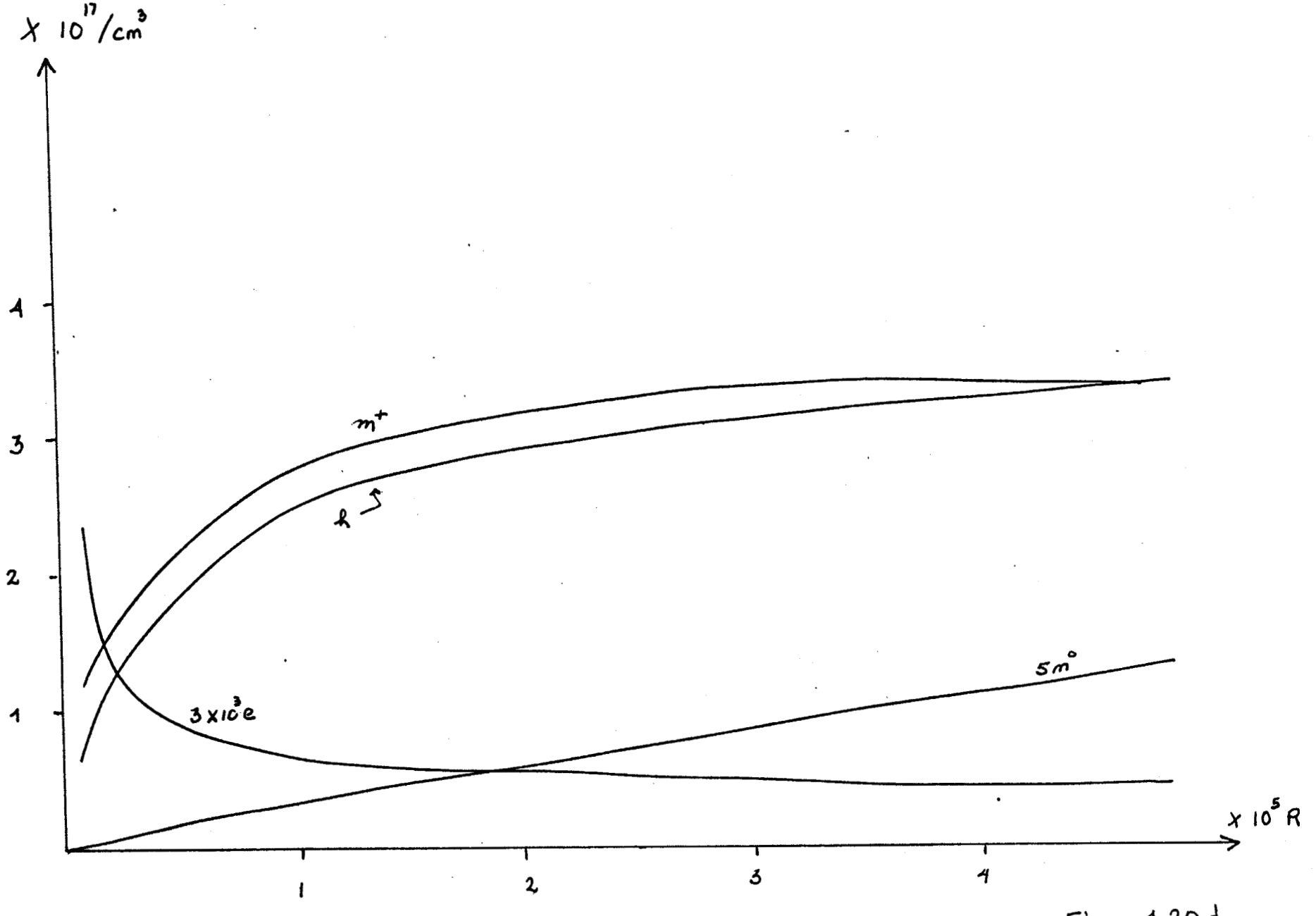


Fig. 4.20d

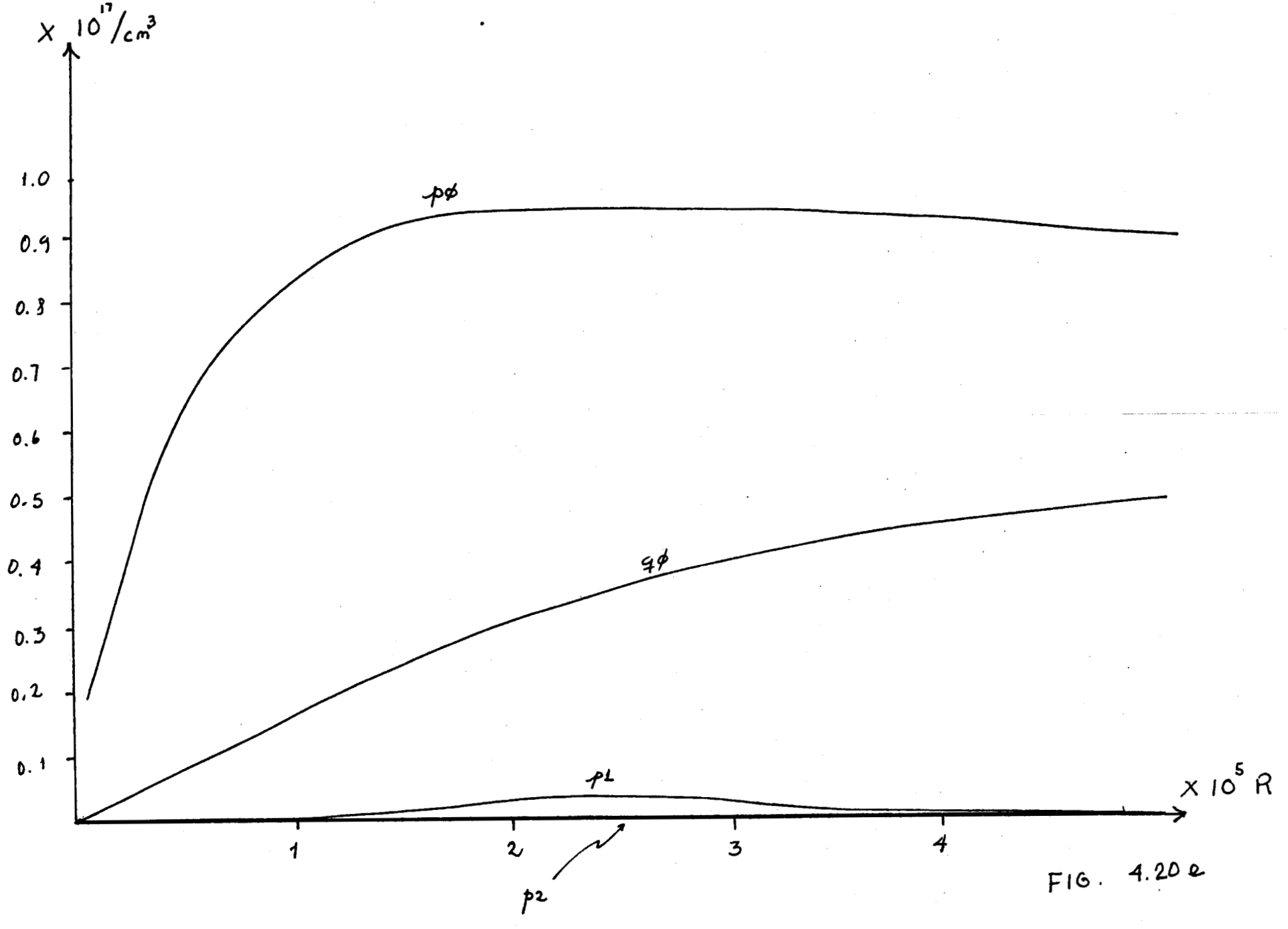


FIG. 4.20 e

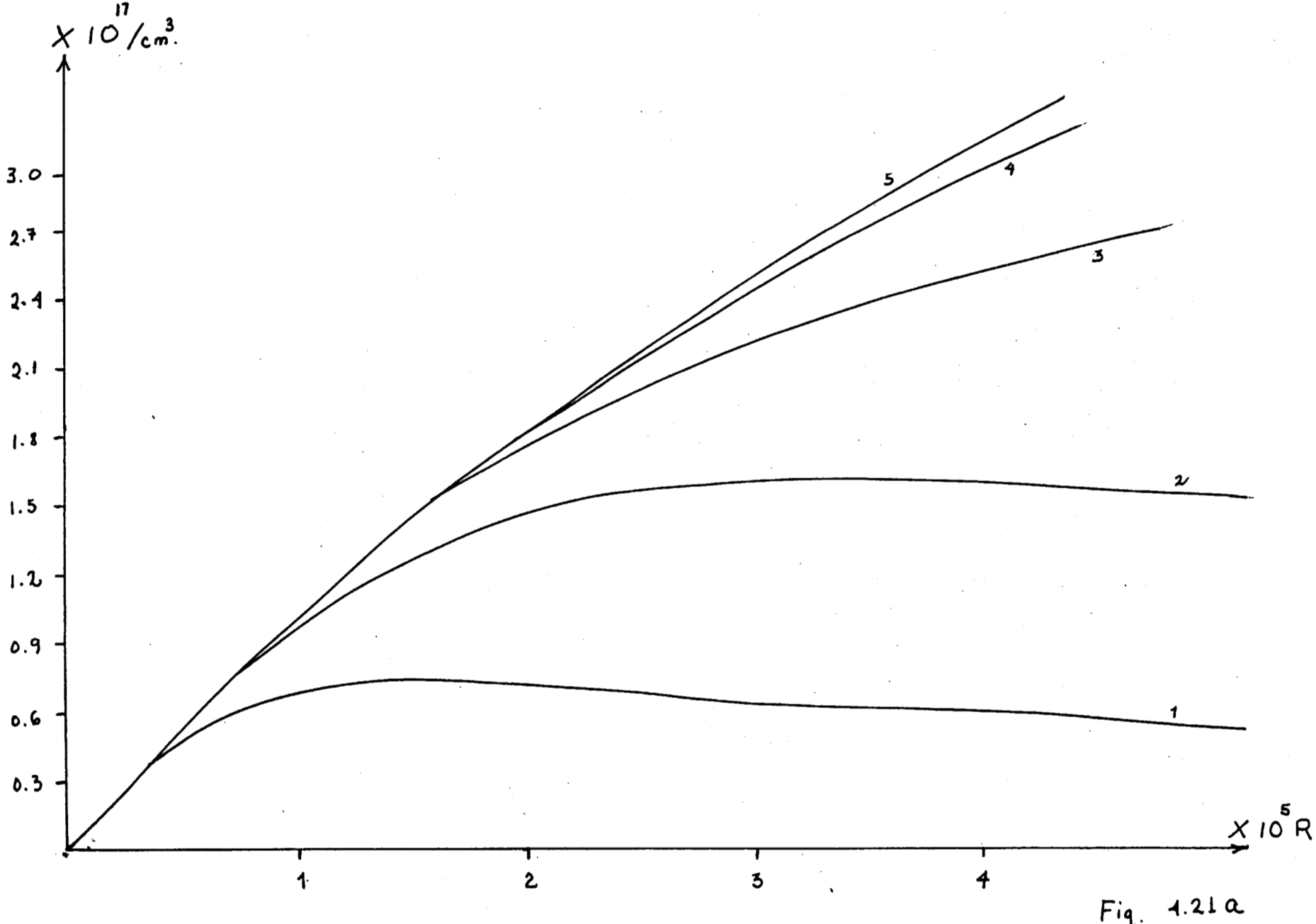


Fig. 1.21 a

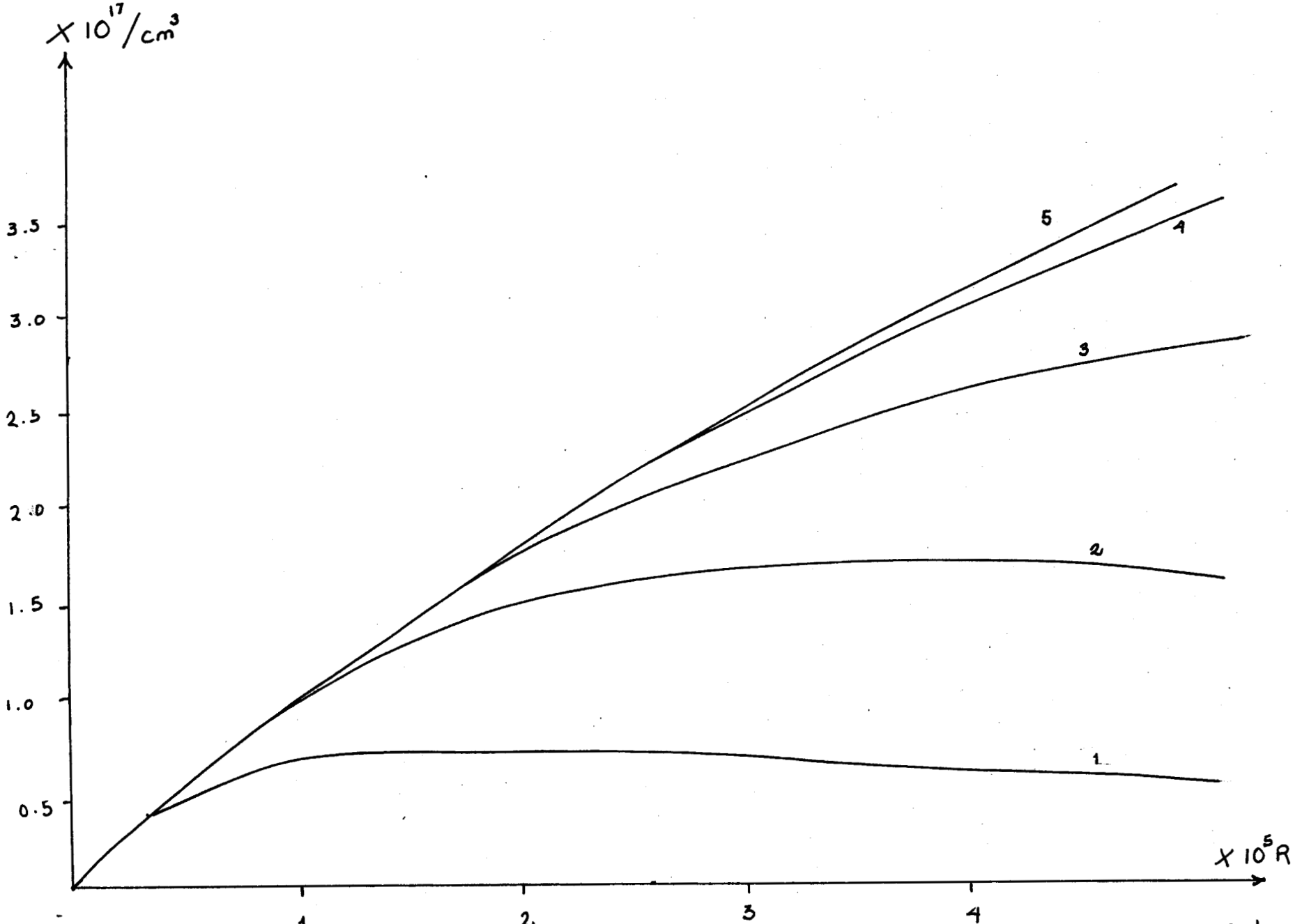


Fig. 4.21 b

FIGURAS 4.22 y 4.23 Soluciones de los modelos cinéticos en que se supone la captura de electrones por los trímeros y el rompimiento de éstos. Se usan los factores ft y fac relacionados con la sección de captura de los electrones por los trímeros y con la formación de los trímeros respectivamente.

Se usaron las condiciones iniciales s0(0)=0, p0(0)=0 y q0(0)= 8.33e17.

Los ejes x e y ídem que antes.

Figuras:

4.22a Curvas F para el modelo T1 (ver texto) usando los tres valores de c1 : 5e-22,1e-20 y 1e-18, y los factores ft=1 y fac=1.

4.22b Curvas s0,s1,s2 y a para el modelo T1 con c1= 1e-20 y factores ft=1, fac=1.

4.22c Curvas m+, m0, e y h " " " " " y factores ft=1 y fac=1.

4.22 d Curvas p0,p1,p2 y c0 " " " " " y factores ft=1 y fac=1.

4.22e Curvas F para el modelo T1 con los tres valores de c1 usados, y factores ft=1 y fac=10.

4.22f Curvas F para el modelo T1 " " " " " " " y factores ft=1 y fac=1e-1.

4.22g Curvas F para el modelo T1 " " " " " " " y factores ft=10 y fac= 10.

4.23a Curvas F para el modelo T2 (ver texto) usando los tres valores de C1 : 5e-22, 1e-20 y 1e-18, y los factores ft=1 y fac=1.

4.23bCurvas s0,s1,s2 y a para el modelo T2 usando el valor c1= 1e-20 y factores ft=1 y fac=1.

4.23c Curvas m+, m0,e y h para el modelo T2 usando c1=1e-20 y factores ft=1 y fac=1.

4.23d Curvas p0,p1,p2 y q0 para el " " " " y factores ft=1 y fac=1.

(Continúa Figuras 4.23)

4.23 e Curvas F para el modelo T2 usando los tres valores de cl 5e-22, le-20 y le-18 , y factores ft= 1 y fac=le+1.

4.23f Curvas F para el modelo T2 usando los tres valores de Cl 5e-22, le-20 y le-18 , y los factores ft=10 y fac=10.

IZTAPALAPA
SERVICIOS DOCUMENTALES

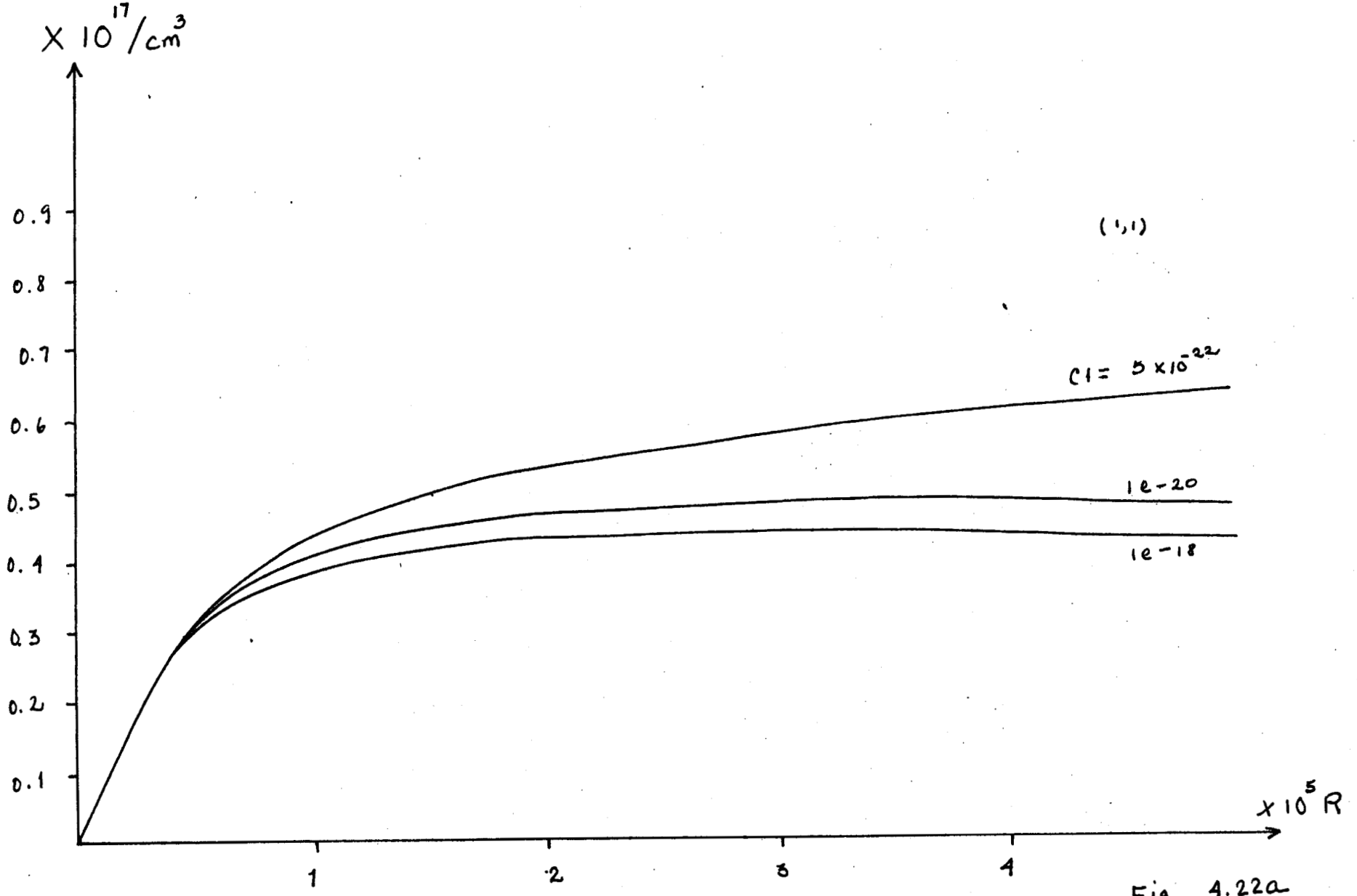

X 10^17/cm^3
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
(1,1)
C1 = 5 x 10^-22
1e-20
1e-18
x 10^5 R
1
2
3
4

Fig. 4.22a

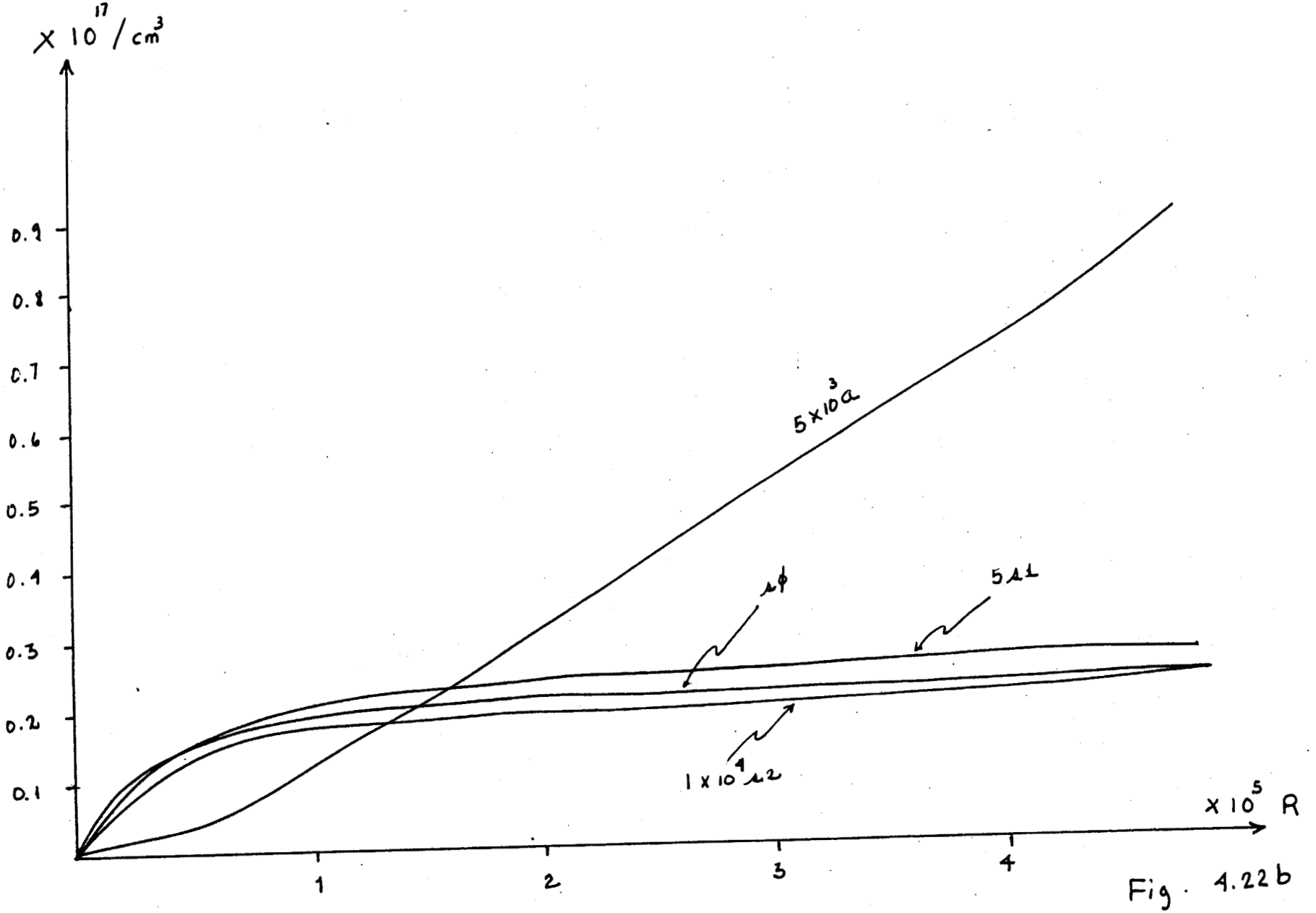

X 10^17 / cm^3
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
5X10^3 a
4 ϕ
5 ϕ1
1 X 10^4 ϕ2
X 10^5 R
1
2
3
4

Fig. 4.22 b

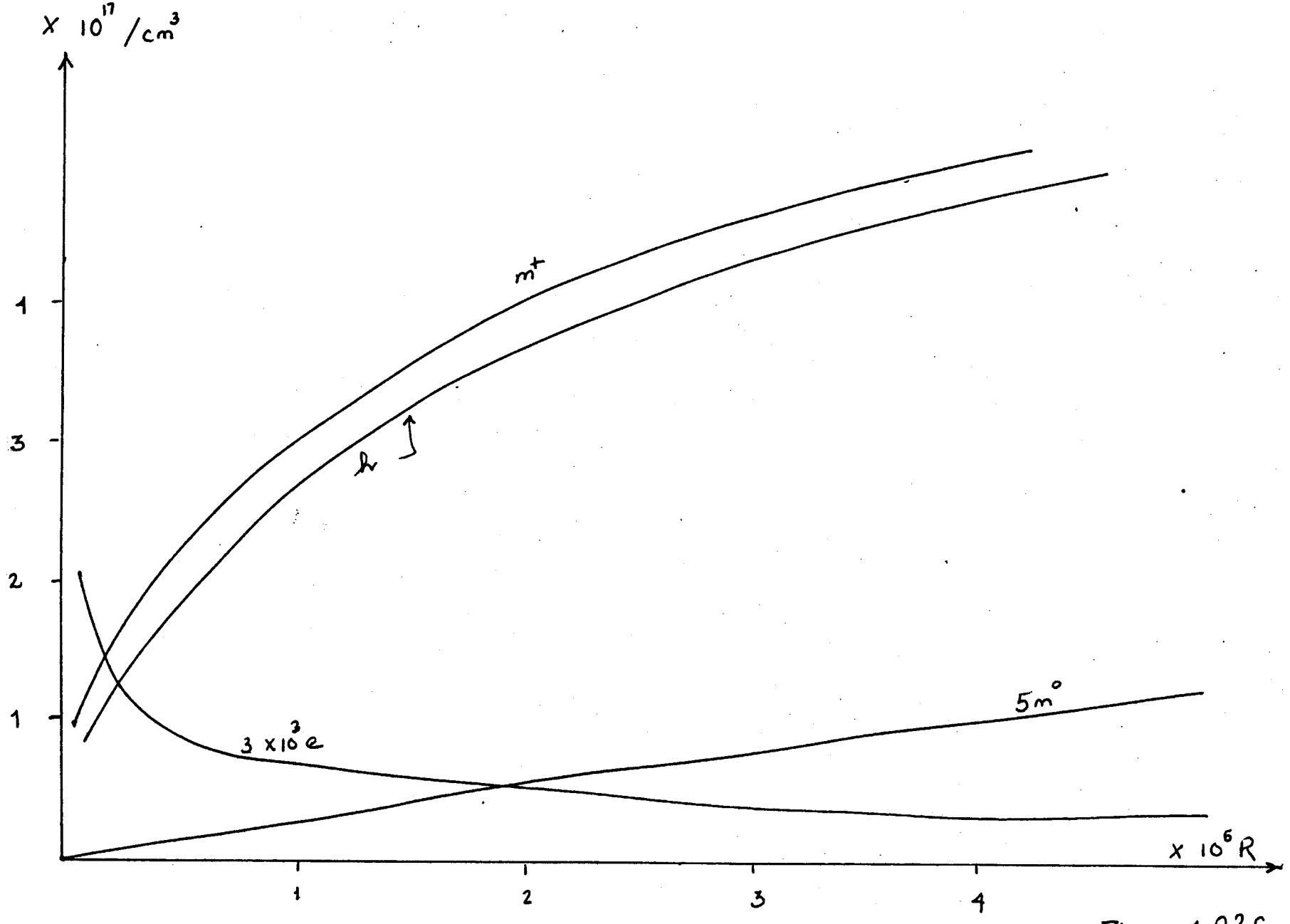


Fig. 4.22c

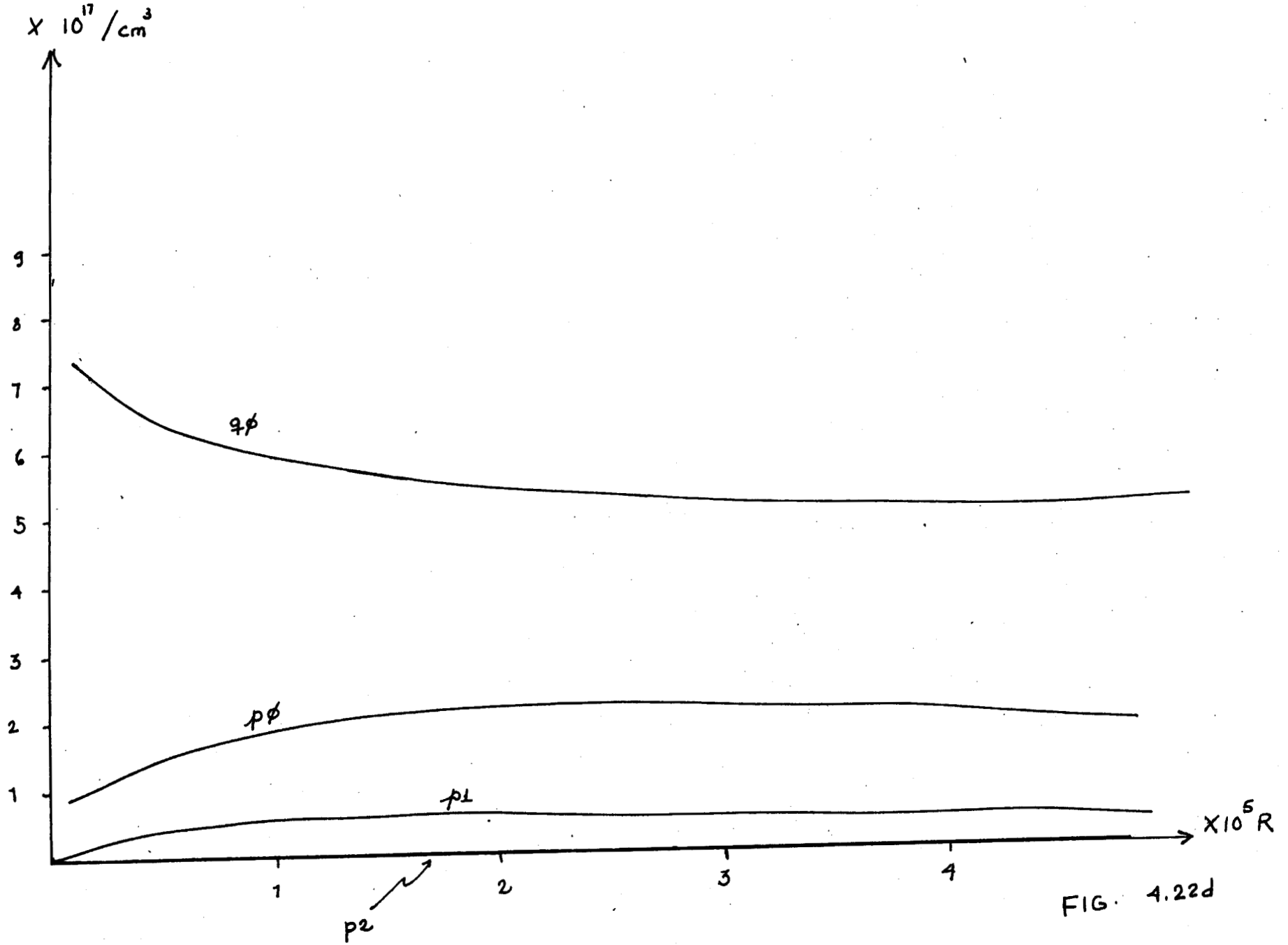


FIG. 4.22d

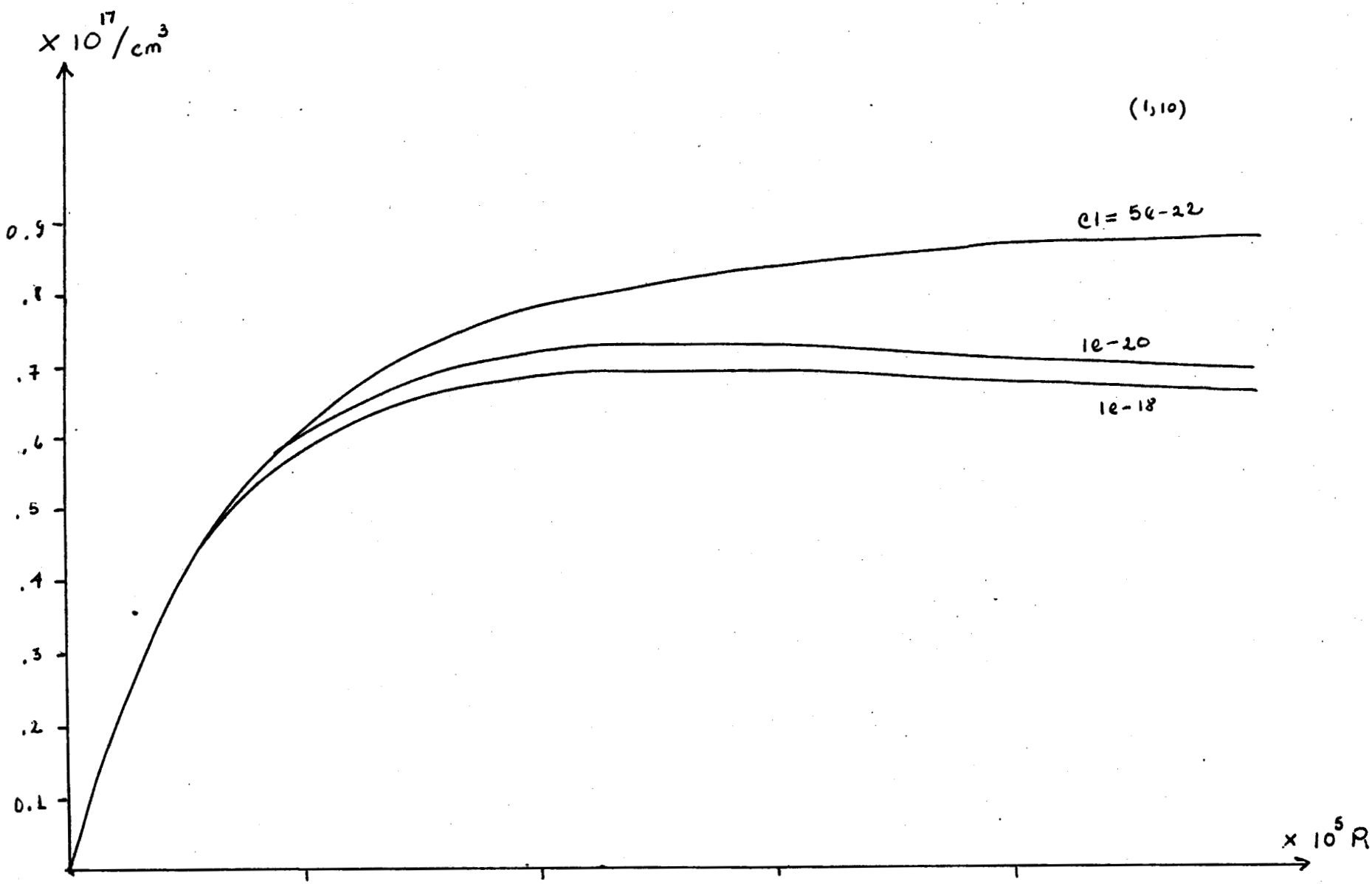


Fig. 4.22e

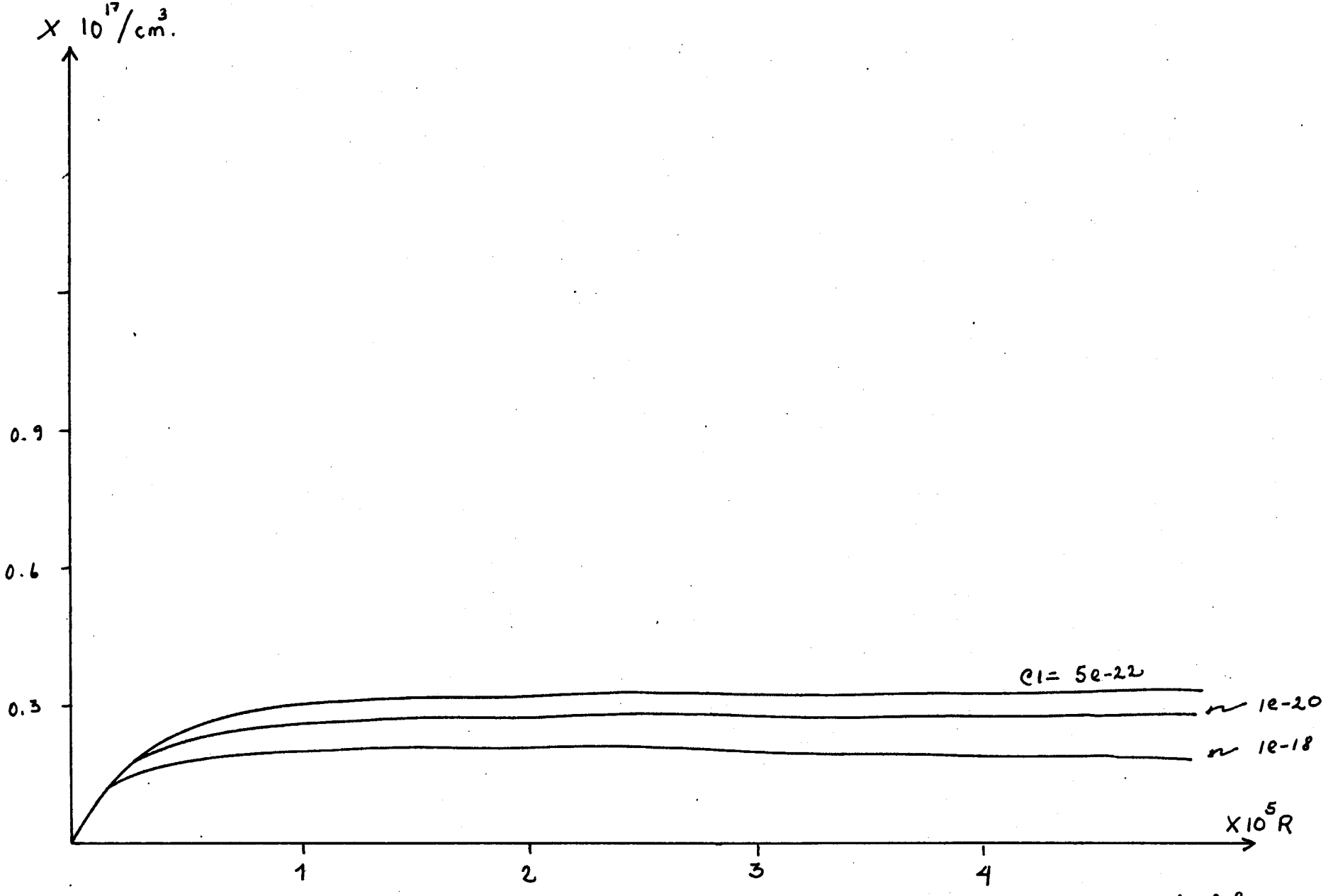


Fig. 4.22 f

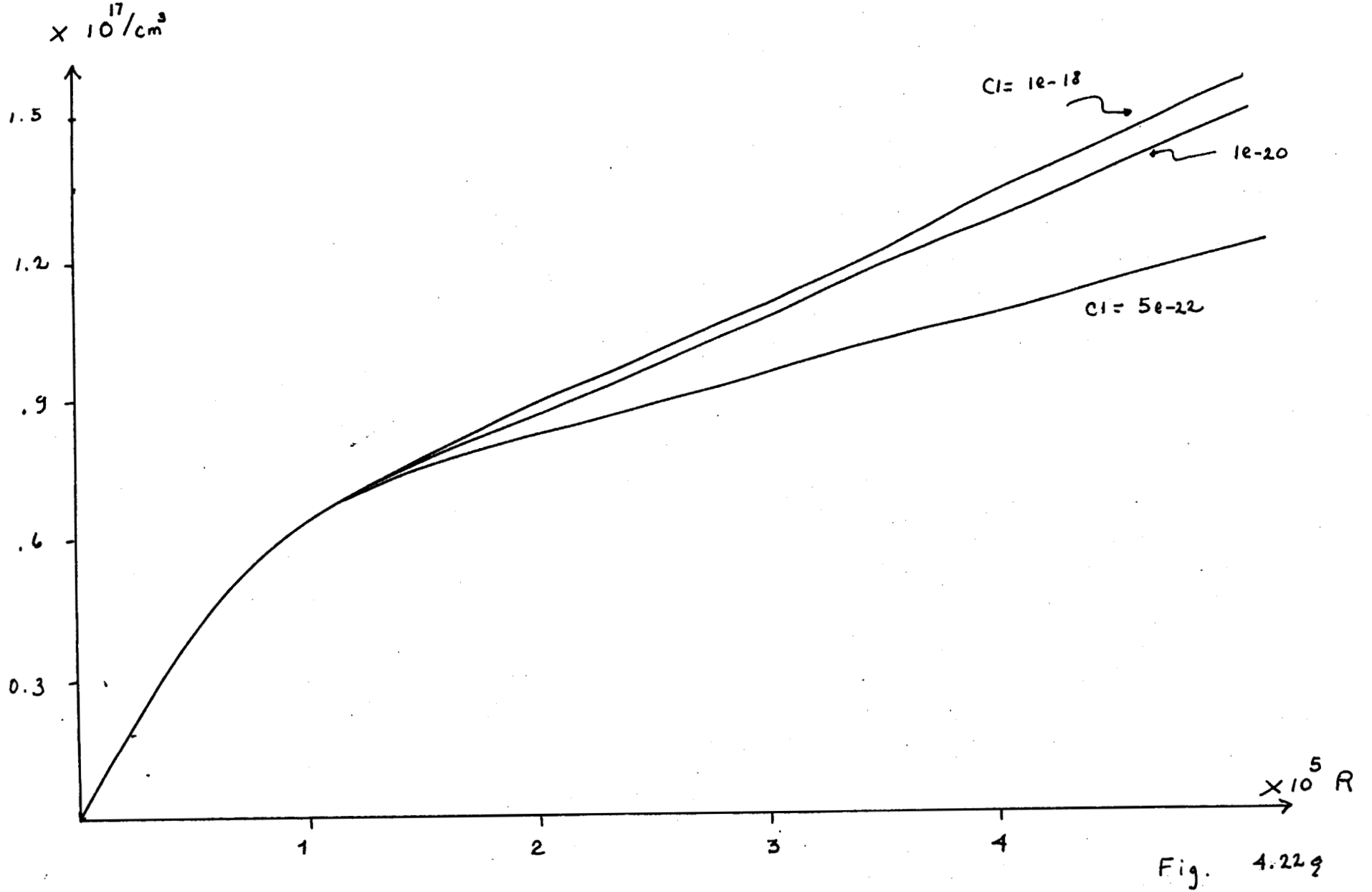


Fig. 4.22g

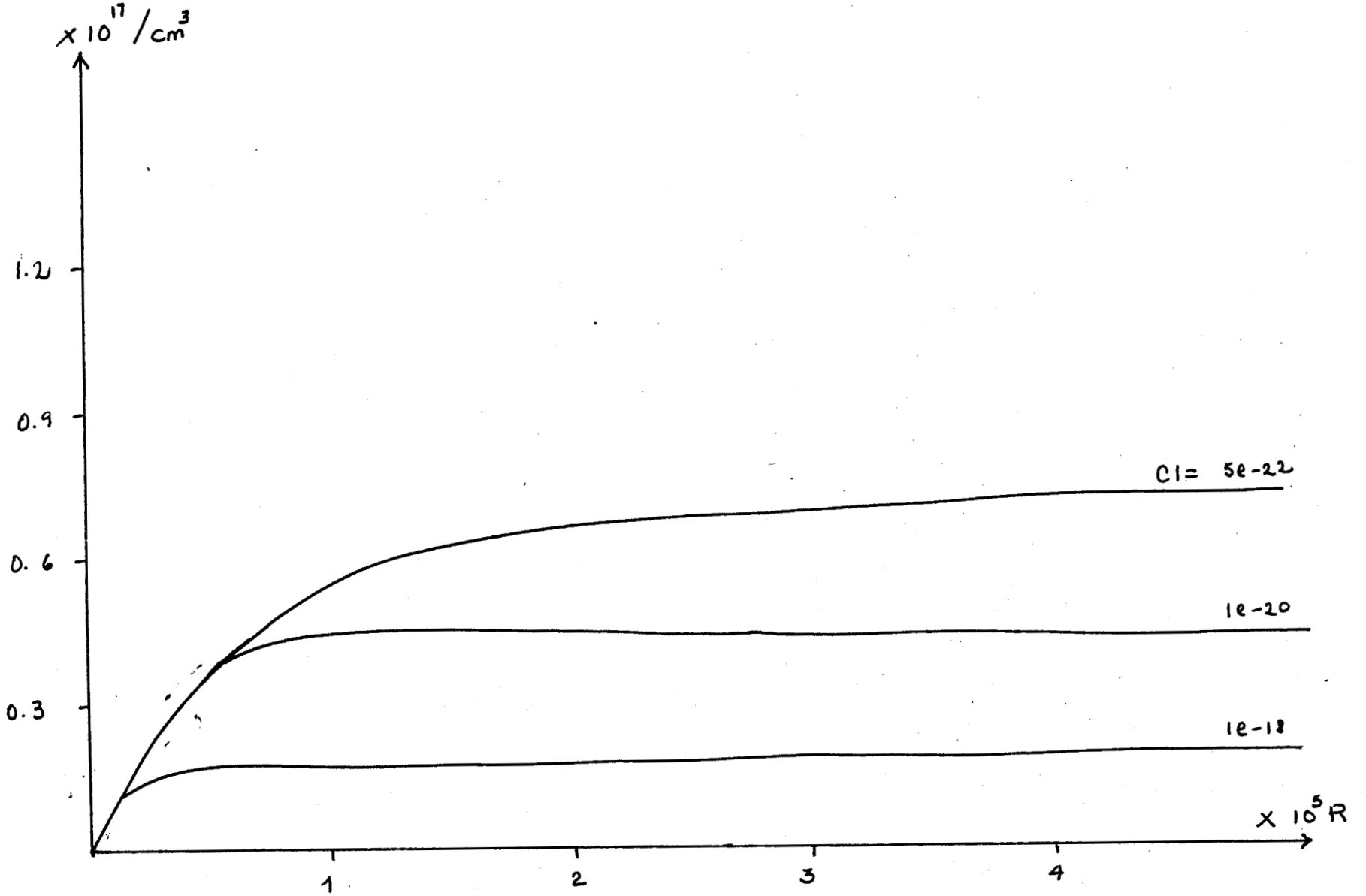


FIG. 4.23a

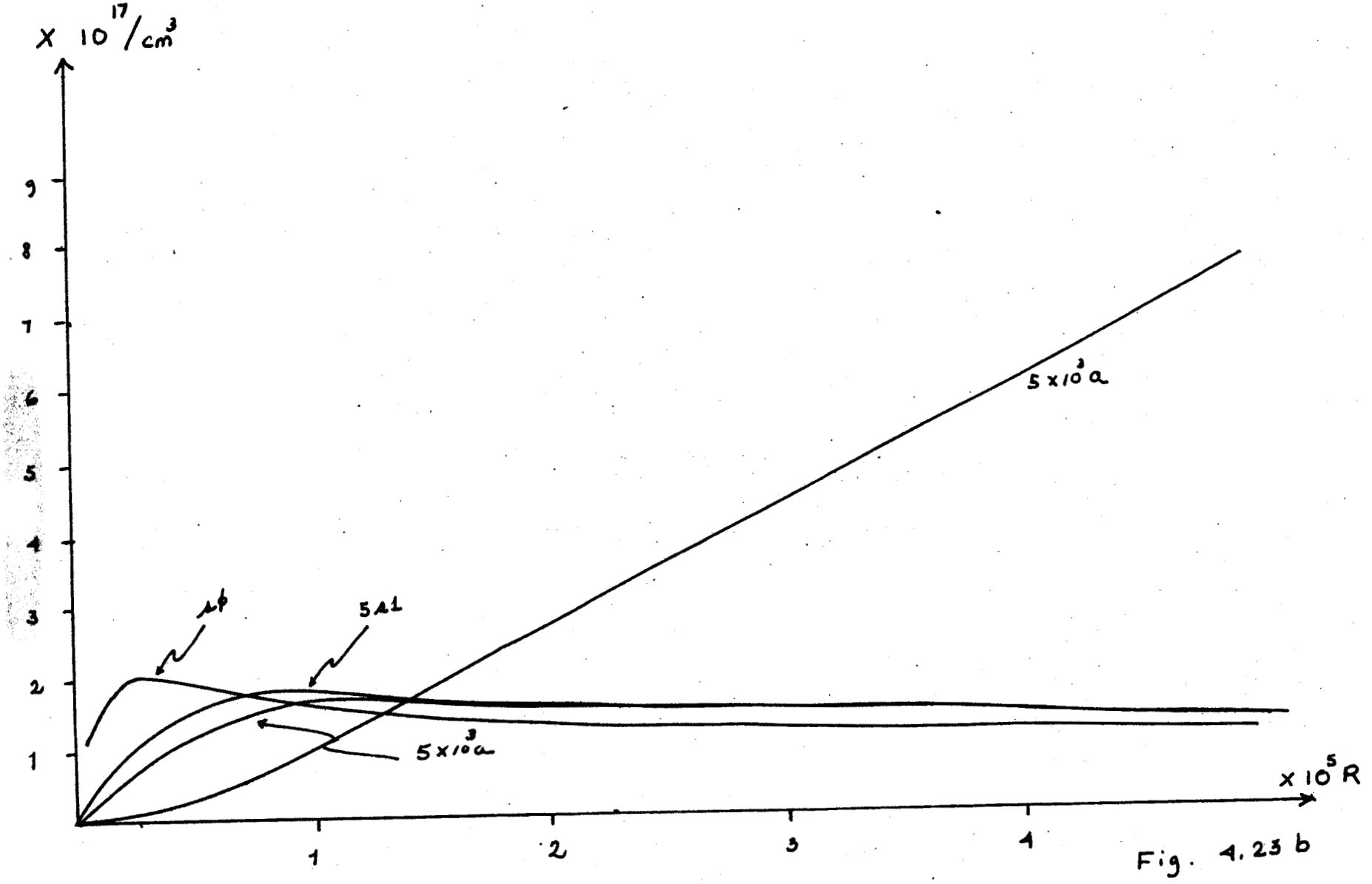


Fig. 4.23 b

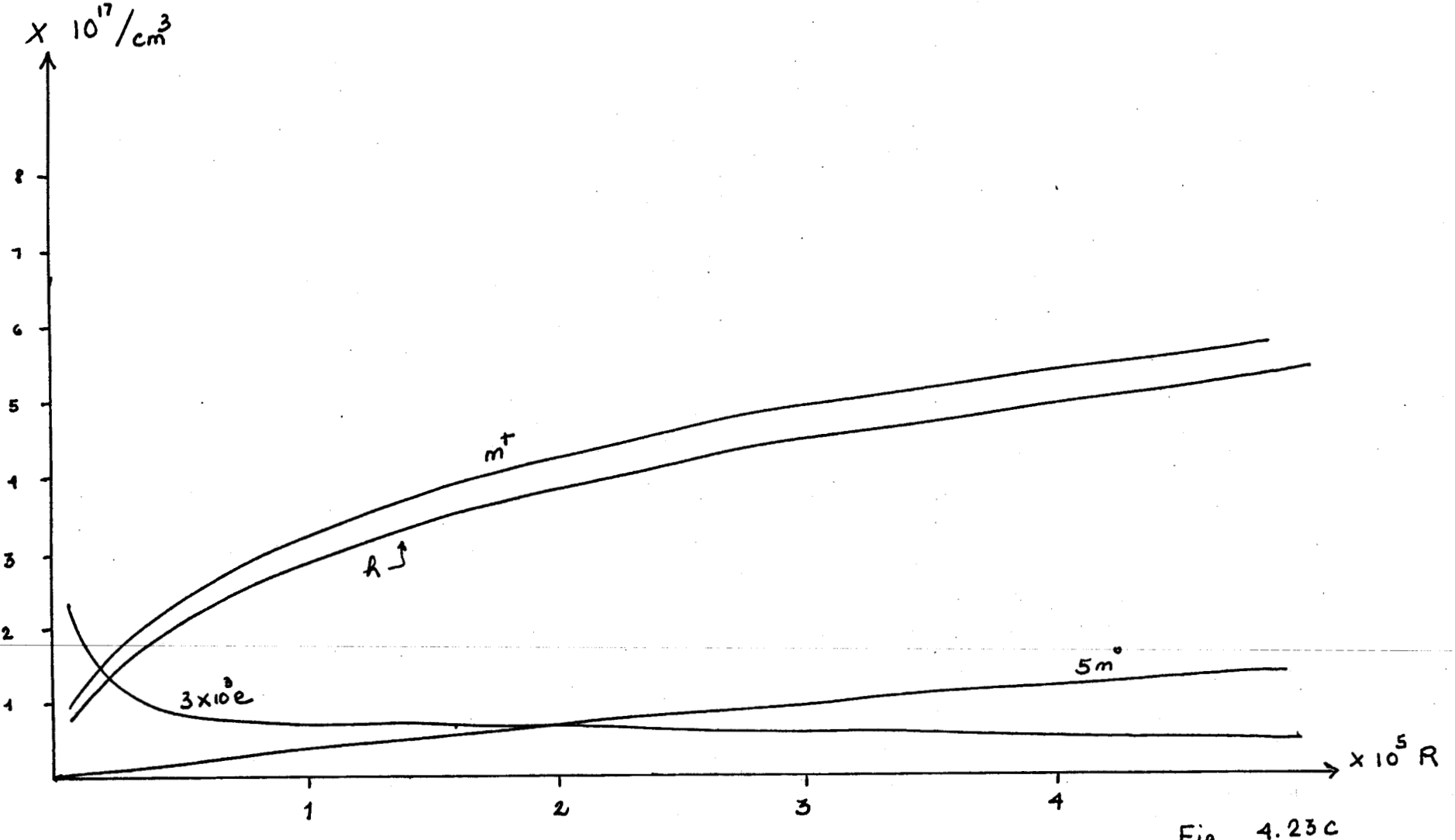


Fig. 4.23c

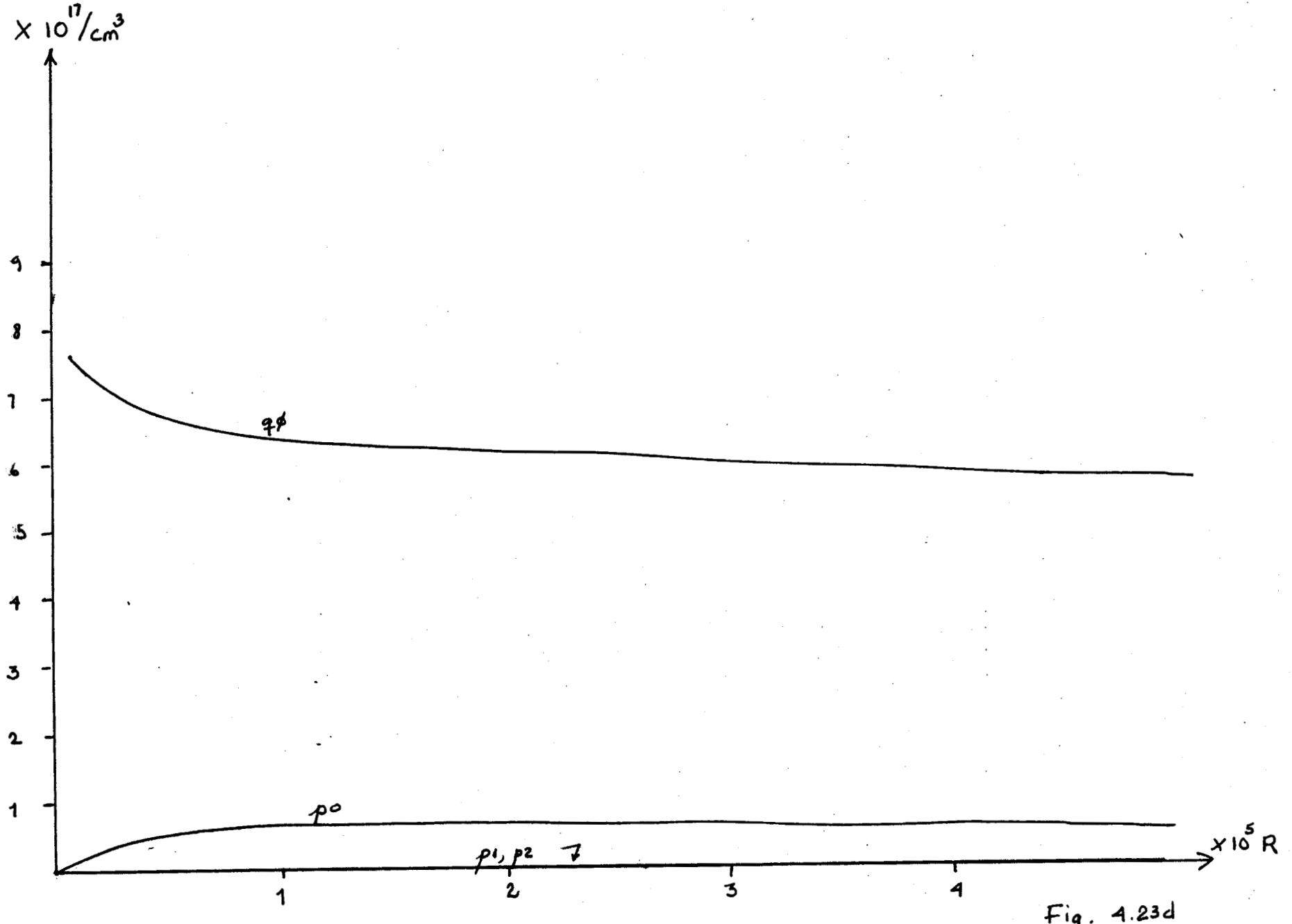


Fig. 4.23d

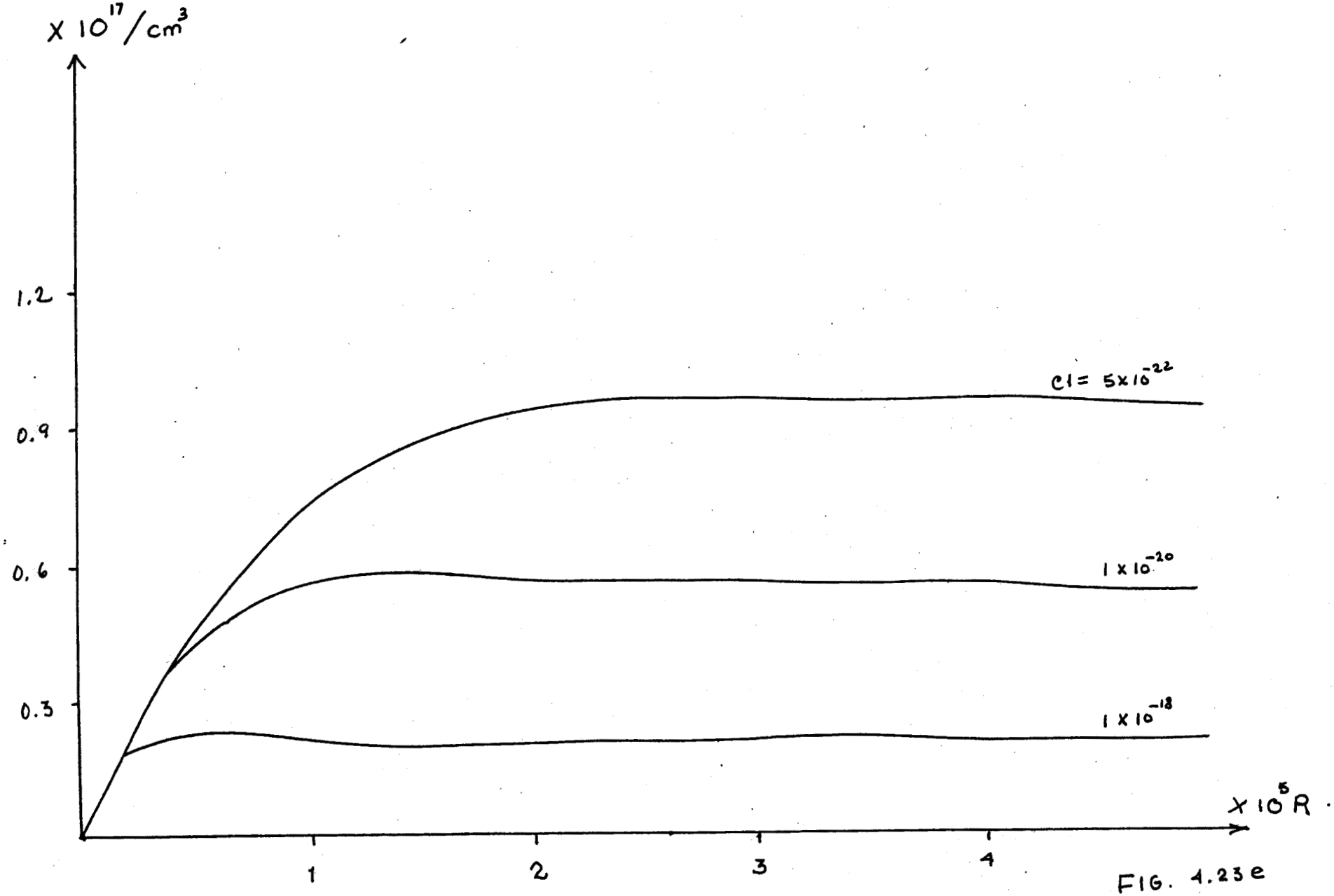


FIG. 4.23e

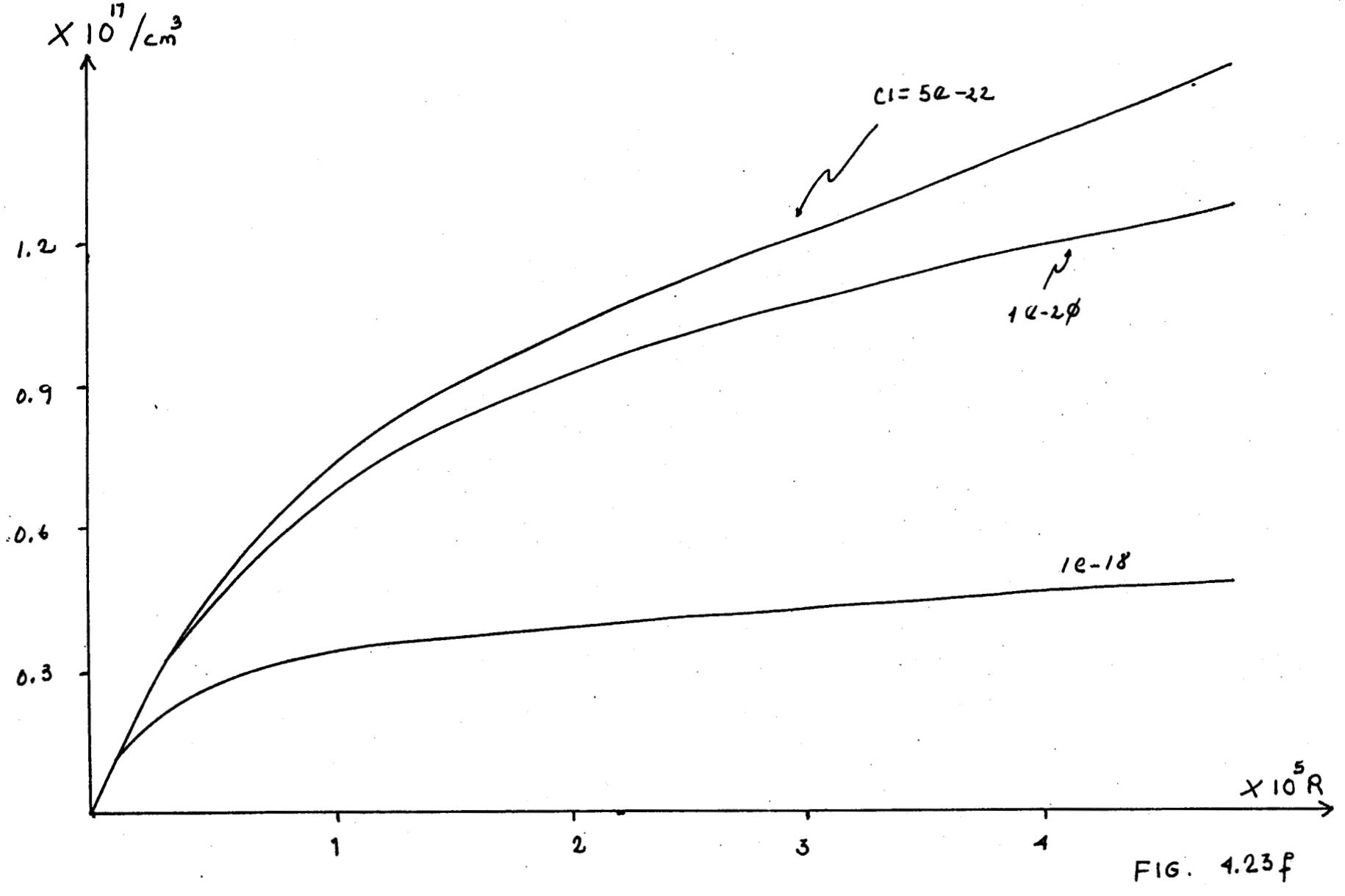


FIG. 4.23f

CONCLUSIONES

1. En este trabajo se han propuesto modelos cineticos de los procesos secundarios de coloracion por irradiacion en muestras de materiales llamados haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes. Aunque tales modelos son generalizaciones de otros ya propuestos en la literatura, se hace enfasis especial en los procesos de agregacion y precipitacion de las impurezas, asi como en condiciones no analizadas con anterioridad.

2. El metodo numerico empleado para resolver las ecuaciones diferenciales que conforman los modelos fue el llamado metodo implicito de Euler, el cual resulto muy eficiente al reducir el tiempo de maquina requerido para resolver tales ecuaciones a unos cuantos minutos, comparado con los metodos usados anteriormente que tardaban varias horas. Esto nos permitio elaborar varios modelos diferentes, asi como realizar un analisis de sus implicaciones cuando se varian los parametros que intervienen en ellos.

3. Las soluciones de los modelos en que se introduce la agregacion de las impurezas asi como su posible cambio de valencia son cualitativamente analogas a las de modelo de J. Rubio et al. discutido, en el cual no se toma en cuenta el ultimo proceso. Esto hace suponer que tal proceso no es de vital importancia para el fenomeno estudiado, en particular en la explicacion de los cruces de las curvas F de muestras de diferente concentracion inicial de impurezas.

4. Al resolver nuestros modelos con concentraciones iniciales de dipolos y dimeros de la impureza distintas de cero, los resultados indican que los valores iniciales de las concentraciones de los dimeros son importantes para el aspecto cuantitativo de las curvas de coloracion (

el nivel de saturacion por ejemplo), en especial en cuanto a su relacion con el valor inicial de la concentracion de dipolos existente.

5. Al estudiar el efecto de la irradiacion sobre la captura de los intersticiales por los dimeros, resolviendo nuestro modelo generalizado usando diferentes razones entre la rapidez de captura de los intersticiales por dimeros y su captura por los dipolos, se demostro que al usar una razon pequena las curvas F no sufren cambios apreciables de las obtenidas con la razon igual a 1, mientras que para razones altas las curvas F resultantes pierden su forma " normal" de tres etapas, tendiendo a parecerse rectas crecientes. Por lo tanto se concluye que bajo condiciones normales de trabajo (temperatura ambiente e irradiacion con rayos X), la captura de los atomos intersticiales por los dimeros no es muy favorecida.

6. Lo anterior nos motivo a realizar un analisis de nuestros modelos variando las razones de desatrapamiento de los dipolos con intersticiales (centros s1 y s2) por un lado, y de los dimeros con intersticiales (centros p1 y p2) por otro, debido a que es fisicamente mas realista esperar que la radiacion afecte a este proceso que al de atrapamiento. Se demostro que a pequen˜os valores de la constante de desatrapamiento (i.e. centros muy estables) las curvas F resultantes asemejan rectas crecientes independientes de las concentraciones iniciales de dipolos, pudiendo esto explicar los resultados aun no publicados de J. Rubio et al. en trabajos a baja temperatura.

7. Por ultimo, se propusieron modelos por vez primera, en que los trimeros intervienen de manera importante en el proceso de coloracion, al atrapar un electron y rompiendose posteriormente en otros centros (un dimero y un ion de impureza con valencia +1 o dos dipolos y un ion de impureza con valencia +1). Los resultados obtenidos son cualitativamente analogos a los experimentales cuando la coloracion por irradiacion es realizada en muestras envejecidas. Por ello, se puede --

decir que al menos en ese sentido el modelo se acerca a la realidad, -- siendo este modelo representativo de los casos fisicos en los que la -- irradiacion se lleva a cabo en ese tipo de muestras.

De todo lo anterior se concluye que en la actualidad se ha al--- canzado un buen entendimiento del proceso estudiado, siendo uno de los - siguientes pasos a realizar el llevar a cabo estudios semiempiricos con base en los modelos ya propuestos con el fin de determinar los valores de los parametros que se utilizan para cada tipo de muestra.

Referencias y Bibliografía

1. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley.
2. H. B. Callen, "Thermodynamics", Wiley.
3. Weit y Thomson, "Physics of Solids", Mc. Graw-Hill.
4. A. B. Lidiard, J. Appl. Phys. Suppl. 33, 44 (1962).
5. P. Suptitz y J. Taltow, Phys. State Sol. 23, 34 (1967).
6. G. P. Watkins, Phys. Rev. 113, 91 (1958).
7. C. Bucci y R. Fieschi, Phys. Rev. 148, 2 (1966).
8. J. S. Cook y J. S. Dryden, Proc. Phys. Soc. (London) 80, 479 (1962).
9. J. Rubio, M. G. Aguilar, F. J. López, M. Galán, J. García-Solé y H. Murrieta, J. Phys. C: Solid St. Phys. 15, 6113 (1982).
10. M. Hartmanova, I. Thurzo y H. Rezabkova, Crystal Lattice Defects, 117 (1974).
11. J. García M., J. Hernández, E. Camello y J. Rubio O., Phys. Rev. 21, 5012 (1980).
12. J. Hernández A., H. Murrieta, F. Jaque y J. Rubio O., Solid St. Commun. 35, 965 (1980)
13. Di Bartolo, "Interactions in Solids",
14. A. Kiel, Phys. Rev. 126, 1292 (1962).
15. R. H. Silsbee, Phys. Rev. 128, 1726 (1962).
16. M. D. Sturge y D. E. Mc Cumber, J. Appl. Phys. 34, 1682 (1963).

17. R. Orbach, "Fluctuations, Relaxations and Resonance in Magnetic Systems", D. ter Haar, Plenum, New York.

18. D. Curie, "Optical Properties of Ions in Solids", ed. B. di Bartolo, Plenum Press, New York. (1975).

19. J. Rubio y H. Murrieta, Phys. Rev. 31, 59 (1985).

20. J. H. O. Varley, J. Nucl. Energy 1, 130, (1954).

21. D. L. Dexter, Phys. Rev. 118, 934 (1960).

22. C. C. Klick, Phys. Rev. 120, 760 (1960).

23. F. E. Williams, Phys. Rev. 126, 70 (1962).

24. E. Sonder y W. A. Sibley, "Point Daffects in Solids", Vol. 1, ed. H. Crawford y L. Slifkin, Plenum Press, New York.

25. H. N. Hersh, Phys. Rev. 148, 928 (1966).

26. M. N. Kabler, Phys. Rev. 136, A 1296 (1964); R. B. Murray y F. J. Keller, Phys. Rev. 137, A 942 (1965).

27. N. Itoh, Advances in Physics 31, 491 (1982).

28. N. Itoh y Saidoh, J. Phys. Paris 34, C9-101 (1973).

29. Y. Toyozawa, "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics"; ed. Koch, Haensel y Kunz, Pergamon Viewag.

30. M. N. Kabler y R. T. Williams, Phys. Rev. B 18, 1948 (1978).

31. K. Soda y N. Itoh, J. Phys. Soc. Japan 48, 1618 (1980); Ibid. 50, 3988 (1981).

32. J. A. Crawford, Advanced Physics 17, 93 (1968).

33. K. Tanimura, K. Soda y N. Itoh, Solid St. Commun. 36, 1745, (1980)

34. J. Kowalczyk y J. Z. Damm, Acta Phys. Polon. A49, 713 (1976).

35. W. A. Sibley, E. Sonder y C. T. Butler, Phys. Rev. 136, A537 (1964).

36. J. Rubio, C. Flores, H. Murrieta, J. Hernández, F. Jaque y F. J. López, Phys. Rev. B vol. 26, 4, 2199 (1982).

37. E. Sonder y W. A. Sibley, "Point Defects in Solids", Ed. H. Crawford Jr. y L. M. Slifkin, Plenum Press, New York.

38. J. D. Comins y B. O. Carragher, J. Physique 41, C6-166 (1980), Phys. Rev. B24, 283 (1981).

39. M. Aguilar, F. Jaque y F. Agulló-López, J. Physique 41, C6-341 (1980).

40. F. J. López, J. M. Cabrera y F. Agulló-López, J. Phys. C12, 1221 (1979).

41. J. L. Pascual y F. Agulló-López, Cryst. Latt. Def. 7, 161 (1977).

42. M. Aguilar, F. Jaque y F. Agulló-López, Radiation Effects 61, 215 (1982).

43. W. Hayes y G. M. Nichols, Phys. Rev. 117, 993 (1960).

44. A. Watterich, M. Gács y R. Voszka, Phys. Status Solidi 31, 571 (1969).

45. J. Hosaï, M. Saidoh y N. Itoh, Cryst. Latt. Defects 6, 15 (1975).

46. W. Van Puymbroeck y D. Shoemaker, Phys. Rev. B23, 1670 (1981).

47. S. Ramos, J. Hernández, H. Murrieta y J. Rubio, Phys. Rev. vol. 31, 12, 8164 (1985).

48. S. C. Jain, A. V. R. Warrior y S. K. Agarwal, Nat. Stand. Ref. Data. Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 52 (1974).

49. J. A. Campbell, "Chemical Sytams", Ed. H. Freeman y Compañía, San Francisco (1970).

50. R. T. Williams, Semicond. Insul. 3, 251 (1978).

51. J. Rubio O., M. G. Aguilar, F. J. López, M. Galán, J. García-Solé y H. Murrieta, J. Phys. C 15, 6113 (1982).

52. J. García, J. Hernández, H. Murrieta y J. Rubio, Solid State Commun. 7, 515 (1983).

53. J. Rubio, J. Hernández, H. Murrieta y S. Ramos, "A Simple model for the influence of impurity agregates on the F-center production of alkali halides", en prensa.

54. Gerardo Muñoz, Tesis de Maestría, UAM-I.

55. H. Murrieta, J. Hernández y J. Rubio, Kinam 5, 75 (1983).

56. J. Kowalczyk y J. Z. Damm, Acta Phys. Polonica 49, 713 (1976).

57. C. Vargas, "Solución Numérica de Ecuaciones Diferenciales", Notas del IV Coloquio de Matemáticas del CINVESTAV del IPN.

58. P. Henrici, "Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations", John Wiley and Sons.

59. D. Conte y De Boor, " Elementary Numerical Analysis", Mc Graw-Hill.

60. B. Demidovich, " Computational Mathematics", MIR.

61. C. Medrano, J. García-Solé, H. Murrieta y J. Rubio, Solid St. Commun., vol. 45, 9, 775 (1983).

62. J. Rubio, M.C. Flores, H. Murrieta y J. Hernández, Phys. Rev. B 26, 4, 2199 (1982).

63. J. H. Shulman y W. D. Compton, " Color Centers in Solids", Pergamon Press.

64. W. Ball Fowler, " Color Centers", Pergamon Press.

65. Davydov, " Quantum Mechanics", NEO press.

66. A. P. Thorne, " Spectrophysics", Science Paperbacks.

APENDICE A

```
      PROGRAM MODEM
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,SO,PO,QO
      CHARACTER*15 STRING
      INTEGER PL,L(14)
      TYPE*,'MODELO EXP1...ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')
C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun
C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO,G,C1
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
                DO I=1,14
                IN(I)=V(I)
                END DO
                PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
                DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1 BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
     2 (1+DELTA*1E03*SIGMA*(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NA*IN(6)+
     3 in(11)+in(12)+in(13)))

      ca=c1*DELTA*1E03
      cb=1+delta*1E03*(SIGMA*var(2)+c1*IN(11)+BDOS*IN(9))
      CC=-( V(3)+DELTA*1E03*(BETA*IN(4)+BE*IN(10)*IN(7)))
      D =CB**2-4*CA*CC
      dr=d**.5
```

```
      dr2=dr-cb
      VAR(3)=(dr2)/(2*CA)

      VAR(4)=(V(4)+DELTA*1E03*(SIGMA*VAR(2)*VAR(3)+ALFA*IN(5)))/
     1 (1+DELTA*1E03*(SIGMA*VAR(2)+BETA))
      VAR(5)=(V(5)+DELTA*1E03*(SIGMA*VAR(2)*VAR(4)))/
     1 (1+DELTA*1E03*(SIGMA*VAR(2)+ALFA))
      VAR(6)=V(6)+DELTA*1E03*SIGMA*VAR(2)*VAR(5)
      VAR(7)=(V(7)+DELTA*1E03*(BDOS*IN(9)*VAR(3)+BE*IN(10)*IN(8))
     1 )/(1+DELTA*1E03*(BMAS*IN(9)+BE*IN(10)))
      VAR(8)=(V(8)+DELTA*1E03*(BMAS*IN(9)*VAR(7)))/
     1 (1+DELTA*1E03*BE*IN(10))
      VAR(9)=(V(9)+DELTA*1E03*500*g)/(1+DELTA*1E03*(BDOS*VAR(3)+
     1 BMAS*VAR(7)+SIGMA*IN(10)))
      VAR(10)=(V(10)+500*g*1e03*DELTA)/(1+DELTA*1E03*(BE*VAR(7)+
     1 BE*VAR(8)+SIGMA*VAR(9)))
      var(11)=(v(11)+delta*1E03*(BETA*in(12)+.5*c1*var(3)*var(3)))/
     1 (1+delta*1E03*(SIGMA*var(2)+c1*var(3)))
      var(12)=(v(12)+delta*1E03*(SIGMA*var(2)*var(11)+ALFA*in(13)))/
     1 (1+delta*1E03*(SIGMA*var(2)+BETA))
      var(13)=(v(13)+delta*1E03*SIGMA*var(2)*var(12))/(1+delta*1E03*ALFA)
      var(14)=v(14)+delta*1E03*c1*var(3)*var(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

        PL=1
                DO I=1,14
                PL=1*L(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
        END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
        X=TIR+delta
        if (lun.eq.maxlun) then
        write(*,5) X
        WRITE(1,5)X
5       format(1x,e15.5)
        WRITE(*,10)(VAR(J),J=1,14)
        WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10      FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
        lun=0
        end if

C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
        lun=lun+1
```

```
      do i=1,14
      v(i)=var(i)
      end do
      INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
     1 VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2 VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
      NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
      NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
      END DO
      END
```

```
      PROGRAM MODEM
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,C2,SO,PO,QO
      INTEGER PL,L(14)
      CHARACTER*15 STRING
      TYPE*,'MODELO EXP2 CON C2=BMAS... ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')

C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun

C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      C2=BDOS
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1,C2
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
                DO I=1,14
                IN(I)=V(I)
                END DO
                PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
                DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1 BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
     2 (1+DELTA*1E03*SIGMA*(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NA*IN(6)+
     3 in(11)+in(12)+in(13)))

      ca=c1*DELTA*1E03
      cb=1+delta*1E03*(SIGMA*var(2)+c1*IN(11)+BDOS*IN(9))
```

```
      CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)+C2xIN(11)xIN(9)))
      D =CBxx2-4xCAxCC
      dr=dxx.5
      dr2=dr-cb
      VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

      VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
      VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
      VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
      VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8)+
     1 C2xIN(11)xIN(9) ))/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)+BExIN(10)))
      VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1 (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
      VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1 BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)+C2xIN(11)))
      VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1 BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
      var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETAxin(12)+.5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xvar(3)+C2xIN(9)))
      var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)xvar(11)+ALFAxin(13)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+BETA))
      var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMAxvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA)
      var(14)=v(14)+deltax1E03xc1xvar(3)xvar(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

      PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
      END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
      X=TIR+delta
      if (lun.eq.maxlun) then
      write(x,5) X
      WRITE(1,5)X
5     format(1x,e15.5)
      WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
      WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14).
10    FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
      lun=0
      end if
```

```
C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
        lun=lun+1
        do i=1,14
        v(i)=var(i)
        end do
        INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
     1  VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2  VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
        NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
        NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
        END DO
        END
```

```
      PROGRAM MODEM
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,C2,SO,PO,QO
      CHARACTER*15 STRING
      INTEGER PL,L(14)
      TYPE*,'MODELO EXP2. DANDO C2...ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')
C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE *,'FACTOR C2=FACT*C1:'
      ACCEPT*,FAC
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun

C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      C2=BDOS*FAC
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1,C2
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
               DO I=1,14
               IN(I)=V(I)
               END DO
               PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
               DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1 BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
     2 (1+DELTA*1E03*SIGMA*(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NA*IN(6)+
     3 in(11)+in(12)+in(13)))

      ca=c1*DELTA*1E03
```

```
      cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
      CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)+C2xIN(11)xIN(9)))
      D =CBxx2-4xCAxCC
      drr=dxx.5
      dr2=drr-cb
      VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

      VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
      VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
      VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
      VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8)+
     1 C2xIN(11)xIN(9) ))/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)+BExIN(10)))
      VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1 (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
      VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1 BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)+C2xIN(11)))
      VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1 BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
      var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETAxin(12)+.5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xvar(3)+C2xIN(9)))
      var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)xvar(11)+ALFAxin(13)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+BETA))
      var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMAxvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA)
      var(14)=v(14)+deltax1E03xc1xvar(3)xvar(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

      PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
      END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
      X=TIR+delta
      if (lun.eq.maxlun) then
      write(x,5) X
      WRITE(1,5)X
5     format(1x,e15.5)
      WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
      WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10    FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
      lun=0
      end if
```

```
C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
        lun=lun+1
        do i=1,14
        v(i)=var(i)
        end do
        INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
     1  VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2  VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
        NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
        NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
        END DO
        END
```

```
      PROGRAM MODEM
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,SO,PO,QO,sigma1
      CHARACTER*15 STRING
      INTEGER PL,L(14)
      TYPE*,'MODELO EXP1...con sec.captura dim.=ft*sec.capt. dim '
      type*,'da ft'
      accept*,ft
      type*,'ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')
C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun
C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      sigma1=ft*sigma
      BE=1.29741E-22
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO,G,C1
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
                DO I=1,14
                IN(I)=V(I)
                END DO
                PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
                DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1 BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
     2 (1+DELTA*1E03*SIGMA*(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NA*IN(6)+
     3 ft*(in(11)+in(12)+in(13))))

      ca=c1*DELTA*1E03
```

```
      cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
      CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)))
      D =CBxx2-4xCAxCC
      dr=dxx.5
      dr2=dr-cb
      VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

      VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
      VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
      VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
      VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8))
     1 )/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)+BExIN(10)))
      VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1 (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
      VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1 BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)))
      VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1 BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
      var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETAxin(12)+.5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMA1xvar(2)+c1xvar(3)))
      var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMA1xvar(2)xvar(11)+ALFAxin(13)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMA1xvar(2)+BETA))
      var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMA1xvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA)
      var(14)=v(14)+deltax1E03xc1xvar(3)xvar(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

        PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
        END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
        X=TIR+delta
        if (lun.eq.maxlun) then
        write(x,5) X
        WRITE(1,5)X
5       format(1x,e15.5)
        WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
        WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10      FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
        lun=0
        end if
```

```
C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
        lun=lun+1
        do i=1,14
        v(i)=var(i)
        end do
        INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
     1  VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2  ftx(VAR(11)+VAR(12)+VAR(13))))
        NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
        NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
        END DO
        END
```

```
      PROGRAM MODEM
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,C2,SO,PO,QO,SIGMA1
      CHARACTER*15 STRING
      INTEGER PL,L(14)
      TYPE*,'MODELO EXP2. DANDO C2...Y S.EFDIM=FT*S.EFDIP '
      TYPE*,'ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      TYPE*,'DA FT :'
      ACCEPT*,FT
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')
C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE *,'FACTOR C2=FACT*C1:'
      ACCEPT*,FAC
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun

C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      SIGMA1=FT*SIGMA
      BE=1.29741E-22
      C2=BDOS*FAC
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1,C2
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
               DO I=1,14
               IN(I)=V(I)
               END DO
               PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
               DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1  BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
```

078784

```
     2  (1+DELTAx1E03xSIGMAx(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NAxIN(6)+
     3  FTx(in(11)+in(12)+in(13))))

        ca=c1xDELTAx1E03
        cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
        CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)+C2xIN(11)xIN(9)))
        D =CBxx2-4xCAxCC
        dr=dxx.5
        dr2=dr-cb
        VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

        VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
        VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
        VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
        VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8)+
     1  C2xIN(11)xIN(9) ))/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)+BExIN(10)))
        VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1  (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
        VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1  BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)+C2xIN(11)))
        VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1  BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
        var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETAxin(12)+.5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     1  (1+deltax1E03x(SIGMA1xvar(2)+c1xvar(3)+C2xIN(9)))
        var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMA1xvar(2)xvar(11)+ALFAxin(13)))/
     1  (1+deltax1E03x(SIGMA1xvar(2)+BETA))
        var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMA1xvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA)
        var(14)=v(14)+deltax1E03xc1xvar(3)xvar(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

        PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
        END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
        X=TIR+delta
        if (lun.eq.maxlun) then
        write(x,5) X
        WRITE(1,5)X
5       format(1x,e15.5)
        WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
```

```
          WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10        FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
          lun=0
          end if

C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
          lun=lun+1
          do i=1,14
          v(i)=var(i)
          end do
          INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
       1  VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
       2  FTx(VAR(11)+VAR(12)+VAR(13))))
          NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
          NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
          END DO
          END
```

```
      PROGRAM MODIM2D
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,SO,PO,QO,ALFA1,BETA1
      CHARACTER*15 STRING
      INTEGER PL,L(14)
      TYPE*,'MODELO EXP1 VARIANDO CTES. DESATRAPAM....ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      TYPE*,'DA FACTOR DE DESCOMP. DE S1,S2:'
      ACCEPT*,FT1
      TYPE*,'DA FACTOR DE DESCOMP. DE P1,P2:'
      ACCEPT*,FT2

      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')
C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;

      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun
C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=FT1*1E-02
      ALFA=FT1*5
      BETA1=FT2*1E-02
      ALFA1=FT2*5
      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO,G,C1
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
               DO I=1,14
               IN(I)=V(I)
               END DO
               PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
               DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1  BETA1*in(12)+ALFA1*in(13)))/
```

```
     2   (1+DELTAx1E03xSIGMAx(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NAxIN(6)+
     3   in(11)+in(12)+in(13)))

         ca=c1xDELTAx1E03
         cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
         CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)))
         D =CBxx2-4xCAxCC
         dr=dxx.5
         dr2=dr-cb
         VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

         VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
      1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
         VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
      1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
         VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
         VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8))
      1  )/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)+BExIN(10)))
         VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
      1  (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
         VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
      1  BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)))
         VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
      1  BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
         var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETA1xin(12)+.5xc1xvar(3)xvar(3)))/
      1  (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xvar(3)))
         var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)xvar(11)+ALFA1xin(13)))/
      1  (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+BETA1))
         var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMAxvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA1)
         var(14)=v(14)+deltax1E03xc1xvar(3)xvar(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                 DO I=1,14
                 IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                 IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                         L(I)=1
                 ELSE
                         L(I)=0
                 END IF
                 END DO

         PL=1
                 DO I=1,14
                 PL=1xL(I)
                 END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000             DO I=1,14
                 IN(I)=VAR(I)
                 END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
         END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
         X=TIR+delta
         if (lun.eq.maxlun) then
         write(x,5) X
         WRITE(1,5)X
5        format(1x,e15.5)
         WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
```

```
        WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10      FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
        lun=0
        end if

C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
        lun=lun+1
        do i=1,14
        v(i)=var(i)
        end do
        INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAxVAR(4)+BETA1xvar(12)+ALFAxVAR(5)+
     1  ALFA1xVAR(13)-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2  VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
        NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
        NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
        END DO
        END
```

```
      PROGRAM MODIM3D
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,C2,SO,PO,QO,ALFA1,BETA1
      INTEGER PL,L(14)
      CHARACTER*15 STRING
      TYPE*,'MODELO EXP2 CON C2=BMAS VARIANDO DESTATRAPAMIENTO'
      TYPE*,'... ARCHIVO A CONST.?'
      accept*,string
      TYPE*,'DA FACTOR DE DESCOMP. DE S1,S2:'
      ACCEPT*,FT1
      TYPE*,'DA FACTOR DE DESCOMP. DE P1,P2:'
      ACCEPT*,FT2

      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')

C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun

C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=FT1*1E-02
      ALFA=FT1*5
      BETA1=FT2*1E-02
      ALFA1=FT2*5

      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      C2=BDOS
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1,C2
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C            SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
               DO I=1,14
               IN(I)=V(I)
               END DO
               PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
               DO WHILE( PL.EQ.0)
```

```
      VAR(1)=(V(1)+DELTAx1E03xg)/(1+DELTAx1E03xSIGMAxIN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTAx1E03x(g+BETAxIN(4)+ALFAxIN(5)+
     1 BETA1xin(12)+ALFA1xin(13)))/
     2 (1+DELTAx1E03xSIGMAx(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NAxIN(6)+
     3 in(11)+in(12)+in(13)))

      ca=c1xDELTAx1E03
      cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
      CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)+C2xIN(11)xIN(9)))
      D =CBxx2-4xCAxCC
      dr=dxx.5
      dr2=dr-cb
      VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

      VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
      VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1 (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
      VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
      VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8)+
     1 C2xIN(11)xIN(9) ))/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)+BExIN(10)))
      VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1 (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
      VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1 BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)+C2xIN(11)))
      VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1 BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
      var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETA1xin(12)+.5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xvar(3)+C2xIN(9)))
      var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)xvar(11)+ALFA1xin(13)))/
     1 (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+BETA1))
      var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMAxvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA1)
      var(14)=v(14)+deltax1E03xc1xvar(3)xvar(11)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION;
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

      PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
      END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
      X=TIR+delta
      if (lun.eq.maxlun) then
```

```
          write(x,5) X
          WRITE(1,5)X
5         format(1x,e15.5)
          WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
          WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10        FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
          lun=0
          end if

C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
          lun=lun+1
          do i=1,14
          v(i)=var(i)
          end do
          INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAxVAR(4)+BETA1xvar(12)+ALFAxVAR(5)+
       1  ALFA1xVAR(13)-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
       2  VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
          NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
          NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
          END DO
          END
```

```
      PROGRAM MODIMT
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dr,dr2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,C2,SO,PO,QO,C3,SIGMA1
      INTEGER PL,L(14)
      CHARACTER*15 STRING
      TYPE*,'MODELO EXP2 CON C2=BMAS...TRIMERO TOMA ELECTRON Y '
      TYPE*,' SE DESCOMPONE EN ION UN MAS Y UN DIMERO'
      TYPE*,' ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')

C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA FT FACTOR DE C1-TRI,FAC F. DE BDOSMAS-TRI'
      ACCEPT*,FT,FAC
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun

C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      C2=BDOS
      C3=FAC*BDOS
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1,C2,C3
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

C              SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
C     LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
                DO I=1,14
                IN(I)=V(I)
                END DO
                PL=0
C EL WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
                DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
     1  BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
```

```
     2  (1+DELTAx1E03xSIGMAx(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NAxIN(6)+
     3  in(11)+in(12)+in(13)))

        ca=c1xDELTAx1E03
        cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
        CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)+C2xIN(11)xIN(9)))
        D =CBxx2-4xCAxCC
        dr=dxx.5
        dr2=dr-cb
        VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

        VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
        VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
        VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
        VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8)+
     1  C2xIN(11)xIN(9)+C3xIN(14)xIN(9) ))/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)
     2   +BExIN(10)))
        VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1  (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
        VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1  BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)+C2xIN(11)+C3xIN(14)))
        VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1  BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
        var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETAxin(12)+C3xIN(14)xVAR(9)+
     1  .5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     2  (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xvar(3)+C2xIN(9)))
        var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)xvar(11)+ALFAxin(13)))/
     1  (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+BETA))
        var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMAxvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA)
        var(14)=(v(14)+deltax1E03xc1xFTxvar(3)xvar(11))/
     1  (1+DELTAx1E03xVAR(9)xC3)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

        PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
        END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
        X=TIR+delta
        if (lun.eq.maxlun) then
        write(x,5) X
```

```
      WRITE(1,5)X
5     format(1x,e15.5)
      WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
      WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10    FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
      lun=0
      end if

C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
      lun=lun+1
      do i=1,14
      v(i)=var(i)
      end do
      INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
     1 VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2 VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
      NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
      NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
      END DO
      END
```

```
      PROGRAM MODIMT
      REAL*16 IN(14),V(14),VAR(14),BE,TIR,TIRIT,TIRMAX
      REAL*16 DELTA,INTE,NU,NA,g,c1,ca,cb,cc,D,dτ,dτ2
      REAL*16 BDOS,BMAS,BETA,ALFA,SIGMA,C2,SO,PO,QO,C3,SIGMA1
      INTEGER PL,L(14)
      CHARACTER*15 STRING
      TYPE*,'MODELO EXP2 CON C2=BMAS...TRIMERO TOMA ELECTRON Y '
      TYPE*,' SE DESCOMPONE EN ION UN MAS Y DOS DIPOLOS'
      TYPE*,' ARCHIVO A CONST.?'
      ACCEPT*,STRING
      OPEN(UNIT=1,FILE=STRING,STATUS='NEW')

C SE LEEN LAS CONDICIONES INICIALES;
      TYPE*,'DAME F,I,SO,S1:'
      ACCEPT*,V(1),V(2),V(3),V(4)
      TYPE*,'DAME S2,A,MMAS,MCERO:'
      ACCEPT*,V(5),V(6),V(7),V(8)
      TYPE*,'DAME E,H:'
      ACCEPT*,V(9),V(10)
      type*,'da p0,p1,p2,q0:'
      accept*,v(11),v(12),v(13),v(14)
      type*,'da g,c1:'
      accept*,g,c1
      TYPE*,'DA FT FACTOR DE C1-TRI,FAC F. DE BDOSMAS-TRI'
      ACCEPT*,FT,FAC
      TYPE*,'DA TIR INICIAL,TIR MAX,DELTA,maxlun:'
      ACCEPT*,TIRIT,TIRMAX,DELTA,maxlun

C SE INICIALIZAN VARIABLES:
      SO=V(3)
      PO=V(11)
      QO=V(14)
      NA=0
      INTE=0
      BDOS=1E-17
      BMAS=1E-18
      BETA=1E-02
      ALFA=5
      SIGMA=1E-14
      BE=1.29741E-22
      C2=BDOS
      C3=FAC*BDOS
      lun=0
      WRITE(*,*)SO,PO,QO
      WRITE(1,*)SO,PO,QO,G,C1,C2,C3
C EL DO DEL PROCESO DIFERENCIAL:
      DO TIR=TIRIT,TIRMAX,DELTA

            SE ASIGNAN LAS MISMAS CONDICIONES INICIA-
      LES A LAS CTES. ARBITRARIAS DE LA ITERACION.
            DO I=1,14
            IN(I)=V(I)
            END DO
            PL=0
C WHILE DEL PROCESO DE ITERACION,SOL.ECS. NO LINEALES:
            DO WHILE( PL.EQ.0)

      VAR(1)=(V(1)+DELTA*1E03*g)/(1+DELTA*1E03*SIGMA*IN(2))
      VAR(2)=(V(2)+DELTA*1E03*(g+BETA*IN(4)+ALFA*IN(5)+
      BETA*in(12)+ALFA*in(13)))/
```

```
     2  (1+DELTAx1E03xSIGMAx(VAR(1)+IN(3)+IN(4)+IN(5)+NAxIN(6)+
     3  in(11)+in(12)+in(13)))

        ca=c1xDELTAx1E03
        cb=1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xIN(11)+BDOSxIN(9))
        CC=-( V(3)+DELTAx1E03x(BETAxIN(4)+BExIN(10)xIN(7)+C2xIN(11)xIN(9)+
     1  2x C3xIN(14)xIN(9)))
        D =CBxx2-4xCAxCC
        drr=dxx.5
        dr2=drr-cb
        VAR(3)=(dr2)/(2xCA)

        VAR(4)=(V(4)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(3)+ALFAxIN(5)))/
     1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+BETA))
        VAR(5)=(V(5)+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)xVAR(4)))/
     1  (1+DELTAx1E03x(SIGMAxVAR(2)+ALFA))
        VAR(6)=V(6)+DELTAx1E03xSIGMAxVAR(2)xVAR(5)
        VAR(7)=(V(7)+DELTAx1E03x(BDOSxIN(9)xVAR(3)+BExIN(10)xIN(8)+
     1  C2xIN(11)xIN(9)+C3xIN(14)xIN(9) ))/(1+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)
     2   +BExIN(10)))
        VAR(8)=(V(8)+DELTAx1E03x(BMASxIN(9)xVAR(7)))/
     1  (1+DELTAx1E03xBExIN(10))
        VAR(9)=(V(9)+DELTAx1E03x500xg)/(1+DELTAx1E03x(BDOSxVAR(3)+
     1  BMASxVAR(7)+SIGMAxIN(10)+C2xIN(11)+C3xIN(14)))
        VAR(10)=(V(10)+500xgx1e03xDELTA)/(1+DELTAx1E03x(BExVAR(7)+
     1  BExVAR(8)+SIGMAxVAR(9)))
        var(11)=(v(11)+deltax1E03x(BETAxin(12)+
     1  .5xc1xvar(3)xvar(3)))/
     2  (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+c1xvar(3)+C2xIN(9)))
        var(12)=(v(12)+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)xvar(11)+ALFAxin(13)))/
     1  (1+deltax1E03x(SIGMAxvar(2)+BETA))
        var(13)=(v(13)+deltax1E03xSIGMAxvar(2)xvar(12))/(1+deltax1E03xALFA)
        var(14)=(v(14)+deltax1E03xc1xFTxvar(3)xvar(11))/
     1  (1+DELTAx1E03xVAR(9)xC3)
C
C
C SE PRUEBA SI YA ACABO LA ITERACION:
                DO I=1,14
                IF(IN(I).LT.1E-50) GO TO 1000
                IF (ABS((VAR(I)-IN(I))/IN(I)).LT.1E-04) THEN
                        L(I)=1
                ELSE
                        L(I)=0
                END IF
                END DO

        PL=1
                DO I=1,14
                PL=1xL(I)
                END DO
C SE ACTUALIZAN VARIABLES
1000            DO I=1,14
                IN(I)=VAR(I)
                END DO
C SE CIERRA EL WHILE DE ITERACIONES:
        END DO

C SE ESCRIBEN RESULTADOS:
        X=TIR+delta
        if (lun.eq.maxlun) then
```

```
      write(x,5) X
      WRITE(1,5)X
5     format(1x,e15.5)
      WRITE(x,10)(VAR(J),J=1,14)
      WRITE(1,10)(VAR(J),J=1,14)
10    FORMAT(1X,4(E15.5,3X))
      lun=0
      end if

C SE ACTUALIZAN CONDICIONES INICIALES PARA LA SIG. DIF.
C SE CALCULA EL VALOR DE NA
      lun=lun+1
      do i=1,14
      v(i)=var(i)
      end do
      INTE=INTE+DELTAx1E03x(G+BETAx(VAR(4)+var(12))+ALFAx(VAR(5)+
     1 VAR(13))-SIGMAxVAR(2)x(VAR(1)+VAR(3)+VAR(4)+VAR(5)+
     2 VAR(11)+VAR(12)+VAR(13)))
      NU=(INTE-VAR(2))/VAR(6)
      NA=NUxx(2/3)
C SE CIERRA EL DO PRINCIPAL
      END DO
      END
```