

## Comportamento do Centro F sob Tensão\*

R. CASANOVA ALIG†

*RCA Laboratories, Princeton, New Jersey 08540*

Recebido em 18 de Maio de 1971

Stress parameters for the F-center in the alkali-halides are calculated in the point-ion-lattice approximation; the calculated and observed parameters cannot be reconciled by any reasonable set of local elastic moduli. The introduction of a finite-ion-size correction to the energy levels of the F-center dramatically improves the agreement of the calculated and observed stress parameters. This agreement is consistent with the present knowledge of the local elastic constants.

Parâmetros de tensão do centro F nos halogenetos alcalinos são calculados na aproximação da rede de íons pontuais; nenhum conjunto de constantes elásticas locais razoáveis pode trazer concordância entre os parâmetros observados e os calculados. Entretanto, a introdução de uma correção às energias do centro F devido ao tamanho finito dos íons no cristal proporciona uma sensível melhora naquela concordância, a qual é consistente com o conhecimento presente das constantes elásticas locais.

### 1. Introdução

O centro F consiste num elétron prêsso a uma vacância aniônica de uma rede iônica. Uma série de estados eletrônicos, os quais são semelhantes aquêles de uma caixa de paredes não rígidas em três dimensões, é acessível a êste elétron; a absorção ótica entre o estado fundamental, que é do tipo s, e o estado excitado mais baixo, que é do tipo p, é bem forte e chama-se a banda F. Quando um cristal contendo centros F é submetido a uma pressão hidrostática ou tensão uniaxial, espera-se uma mudança da energia da banda F e, além disso, no caso de tensões uniaxiais, um "splitting" da banda F, agora com propriedades dicróicas. Pela razão do centro F nos halogenetos alcalinos ter simetria cúbica, seu comportamento em relação às tensões pode ser definido por somente três parâmetros<sup>2</sup> e, no caso de pressão hidrostática, por um só. Neste trabalho, procuramos calcular êstes parâmetros para centros F nos halogenetos alcalinos.

---

\*Financiadores: CNPq, FAPESP, BNDE e OEA.

†Professor visitante no Departamento de Física, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, S. P., Brasil, durante 1970-71.

Algumas medidas da mudança de energia da banda F sob pressão hidrostática<sup>3-6</sup> e do "splitting" da banda F em tensão uniaxial<sup>2,7,8</sup> já existem. Assim seria de se esperar que a comparação entre os valores experimentais e os calculados destes parâmetros (com uma aproximação razoável para o potencial da rede, como seja o da rede de íons pontuais) poderia ser feita facilmente. No entanto, acontece que as mudanças e os "splittings" da energia da banda F não são dados diretamente por estes parâmetros, mas por produtos deles com combinações lineares de constantes elásticas do cristal. Assim, em qualquer comparação da teoria com a experiência, surgem dúvidas sobre a validade do uso das constantes elásticas do material na vizinhança do centro F. E, provavelmente devido a estas dúvidas, cálculos destes parâmetros até hoje não apareceram na literatura.

Neste trabalho, nada se apresentará de novo com relação as constantes elásticas locais, embora existam alguns resultados recentes sobre este ponto<sup>10,11</sup> e também sobre o efeito do tamanho dos íons nas energias do elétron  $F^{12,13}$ . Cremos que estes trabalhos sejam bastantes para se entender o comportamento dos parâmetros de tensão de centro F em muitos halogenetos alcalinos. Na Sec 2, usaremos a aproximação da rede de íons pontuais para calcular os parâmetros de tensão. Quando estes parâmetros são usados com as constantes elásticas do cristal, a fim de obter as mudanças e os "splittings" da energia da banda F, as mudanças e os "splittings" calculados não são consistentes com os experimentais. Demonstra-se também que nenhum conjunto de constantes elásticas locais razoáveis pode trazer concordância entre os valores teóricos e os experimentais. Na Sec. 3, introduziremos, no esquema da rede de íons pontuais, uma correção as energias do centro F devida ao tamanho finito dos íons, isto é devida ao "core" dos íons, a qual proporciona uma sensível melhora nos resultados teóricos, em estruturas do tipo *NaCl*, quando as constantes elásticas do material puro são usadas. Este fato é corroborado pelos trabalhos acima mencionados sobre as constantes elásticas locais em redor de um centro  $F^{10,11}$ .

Consideremos um cristal de halogeneto alcalino com a estrutura *NaCl* que tem um centro F. Exerçamos uma tensão uniaxial sobre o cristal, paralela a uma direção de cosenos diretores  $a$ ,  $\beta$  e  $y$ , e exponhamos o cristal a luz polarizada numa direção de cosenos diretores  $a'$ ,  $\beta'$  e  $y'$ . A mudança da energia  $E$  da absorção do centro F com a tensão uniaxial de magnitude  $P$  é mostrada na Ref. 2 como sendo

$$-\frac{d\epsilon}{dP} = A(s_{11} + 2s_{12}) + 2B(s_{11} - s_{12})[\alpha^2(3\alpha'^2 - 1) + \beta^2(3\beta'^2 - 1) + \gamma^2(3\gamma'^2 - 1)] + 2Cs_{44}(\alpha\beta\alpha'\beta' + \beta\gamma\beta'\gamma' + \gamma\alpha\gamma'\alpha'), \quad (1)$$

onde  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  e  $s_{44}$  são as constantes elásticas do cristal e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os parâmetros que descrevem o comportamento do centro F sob tensão. Estes parâmetros são relacionados aos parâmetros definidos por Schnatterly<sup>7</sup> por  $B_1 = -3A$ ,  $B_{3a} = -9B$  e  $B_{5a} = -4C$ . A mudança da energia do centro F com a pressão hidrostática pode ser obtida da equação (1) considerando-se separadamente a pressão ao longo de cada um dos três eixos cristalográficos e somando os resultados<sup>2</sup>; somente permanecem as contribuições que se associam com o parâmetro  $A$ . Frequentemente, este parâmetro é representado sem dimensões<sup>3,6</sup>, como  $n = -3A/\epsilon$ .

## 2. Aproximação da Rêde de Ions Pontuais

Na aproximação da rêde de íons pontuais, cada íon é representado por uma carga pontual no seu ponto da rêde. O potencial para o elétron ligado é o potencial de Coulomb devido a estas cargas pontuais. No apêndice da Ref. 2, as expressões que ligam  $A$ ,  $B$  e  $C$  com a função de onda do elétron F são derivadas nesta aproximação da rêde de íons pontuais. Elas foram calculadas especificamente para funções de onda do tipo III e II, sugeridas por Gourary e Adrian<sup>8</sup> para representar os estados fundamental e excitado, respectivamente, do centro F. Os parâmetros destas funções de onda foram tirados das Refs. 9 e 12. Os valores de  $n$ , calculados desta maneira, ficam entre 1.5 e 1.8 para muitos halogenetos alcalinos da estrutura *NaCl*. Estes valores são consistentes com os obtidos por cálculo direto<sup>9</sup>, ou seja, as energias de transição em função do parâmetro da rêde. Eles não são, porém, consistentes com os experimentais<sup>14</sup>, porquanto os valores experimentais para  $n$  ficam entre 3.0 e 4.4 para todos os halogenetos alcalinos da estrutura *NaCl*, com a exceção de três<sup>6</sup>.

Esta discrepância entre os valores de  $n$  preditos com o modelo (dependente unicamente do parâmetro da rêde) e os valores observados experimentalmente já havia sido notada previamente<sup>3</sup> e foi atribuída a um fator efetivo da compressibilidade  $f$  (isto é a razão entre a compressibilidade isotérmica local em redor do centro F e a compressibilidade isotérmica do cristal) o qual é maior que a unidade. Jacobs<sup>3</sup> notara que se fazendo a hipótese razoável de que o centro F se comporta mecânicamente como um buraco esférico no ambiente elástico contínuo, para o qual a razão de Poisson é  $1/4$ , obtém-se  $f = 2.25$  na superfície do buraco. Nesse esquema, estendemos esta análise à rêde de íons pontuais; adotamos para o valor de  $f$ , em cada camada de íons em redor do centro F, como sendo o característico do ambiente elástico contínuo acima descrito. Os valores calculados de  $n$  ficam então entre 3.9 e 4.5 para muitos halogenetos alcalinos da estrutura *NaCl*.

A hipótese de um fator efetivo da compressibilidade maior que a unidade para o centro F parece, então, reconciliar os valores de  $A$  observados e calculados nos halogenetos alcalinos. Recentemente, porém, alguns pequenos problemas apareceram. Por exemplo, o valor de  $n$  para  $CsF$  é negativo<sup>15</sup>. Visto que  $f$  provavelmente não é negativo, outros fatores devem ser responsáveis pelo valor de  $A$ . Também cálculos recentes<sup>10,11</sup> das constantes elásticas locais em redor do centro F dão valores de  $f$  que ficam entre 1.1 e 1.3 para alguns halogenetos alcalinos; estes valores de  $f$  são bem menores do que aqueles obtidos num modelo elástico contínuo.

Além disso, calculamos os parâmetros B e C na aproximação da rede de íons pontuais. Para muitos dos halogenetos alcalinos, os valores calculados de B ficam entre 0.60 e 0.75 eV e os de C ficam entre -3.0 e -2.5 eV. Na maioria dos casos onde há dados, os valores observados<sup>7</sup> de B ficam entre -0.4 e -0.2 eV e os de C entre -0.9 e -0.3 eV. Vemos, então, que, enquanto os valores observados de B e C têm o mesmo sinal, os valores calculados, como esperado<sup>7</sup>, têm sinais opostos. E mais, os valores numéricos calculados, particularmente de C, são maiores do que os observados. Como a adoção de um fator efetivo da compressibilidade produziu uma grande melhora no valor calculado de A, procuramos explicar os valores calculados de B e C da mesma maneira. Os parâmetros B e C estão relacionados<sup>7</sup> aos "splittings" experimentais da energia  $\langle z | \mathcal{A}_{3a} | z \rangle P_{[100]}$  e  $\langle x | \mathcal{A}_{5a} | y \rangle P_{[110]}$  que acontecem quando a tensão P fica ao longo das direções [100] e [110] respectivamente, pelos módulos de elasticidade  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  e  $c_{44}$ ; pela equação (1), estas relações são

$$\begin{aligned} 6B &= -(c_{11} - c_{12}) \langle z | \mathcal{A}_{3a} | z \rangle, \\ C &= -c_{44} \langle x | \mathcal{A}_{5a} | y \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Se procuramos explicar os "splittings" observados, que têm o mesmo sinal, e os valores calculados de B e C, que têm os sinais opostos, com a introdução de uma variação local nos valores dos módulos de elasticidade do material, por conseguinte o sinal de  $c_{12}$  deve mudar em redor do centro F e  $c_{44}$  deve aumentar por uma ordem de magnitude. Desde que  $c_{44}$  sofrerá a mudança maior<sup>6,13</sup>, um aumento por uma ordem de magnitude em  $c_{44}$  é bem difícil de se entender. Além disso, como o valor de  $c_{12}$ , para muitos dos halogenetos alcalinos<sup>14</sup>, é muito maior do que  $c_{44}$ , uma mudança do sinal em  $c_{12}$  é da mesma forma difícil de se entender.

### 3. Correção do Tamanho Finito dos Ions

Conquanto a introdução de mudança local nas constantes elásticas não possa trazer os valores de B e C, calculados na aproximação da rede de

íons pontuais, em concordância com os valores experimentais, esta concordância pode ser conseguida por uma ou outra de duas modificações da aproximação da rede de íons pontuais. Numa dessas modificações, faz-se a hipótese adicional de que o comportamento do centro F sob tensão uniaxial é isotrópico<sup>16</sup>. Na outra modificação, os íons pontuais são substituídos por íons extensos. Ambas modificações realizam uma grande melhora na concordância entre os valores de  $A$ ,  $B$  e  $C$  calculados e os experimentais. Uma medida da compressibilidade local perto do centro F, permitiria escolher-se qual destas modificações é fisicamente correta. Nesta seção, confinaremos-nos à segunda modificação proposta visto que ela se aproxima mais do nosso conceito intuitivo do ambiente do elétron ligado. E acharemos que esta modificação produzirá resultados que são consistentes com os trabalhos sobre as constantes elásticas em redor do centro  $F^{10,11}$ .

As correções da aproximação da rede de íons pontuais, devido ao tamanho finito dos íons, incluem o potencial repulsivo que surge da exigência de que a função de onda do elétron F seja ortogonal a todas as funções de onda dos outros elétrons no cristal e também as contribuições à energia do elétron F que permanecem no potencial de Hartree-Fock depois que o potencial da rede de íons pontuais é levado em consideração. Nestas últimas contribuições, incluem-se o potencial de Coulomb, corrigido pelo efeito de "screening", dentro dos "cores" dos íons, e o potencial devido à permuta do elétron F com os outros elétrons do cristal. Esta correção foi estudada previamente<sup>12,13</sup> relativamente aos níveis de energia dos centros F e  $F_A$ . Nas Refs. 12 e 13, mostra-se que na aproximação na qual as variações da função de onda do elétron F,  $\Phi(\mathbf{r})$ , dentro dos "cores" dos íons são pequenas, a correção devido ao tamanho finito dos íons é

$$E^{TF} = \sum_{\gamma=1}^N [A_{\gamma} + B_{\gamma}(E - U_{\gamma})] |\Phi(\mathbf{r}_{\gamma})|^2. \quad (3)$$

Aquí,  $\gamma$  denota um ponto da rede; a soma deve ser estendida a todos os  $N$  pontos da rede que são ocupados por íons. Os coeficientes  $A$ , e  $B$ , são constantes que se associam ao íon no ponto  $\gamma$ ; valores desses coeficientes são dados na Ref. 12 para os íons alcalinos e halógenos. A energia potencial de um elétron no ponto  $\gamma$ , devido a todos os íons no cristal, com a exceção do íon no ponto  $\gamma$ , denota-se por  $U_{\gamma}$  e a energia do elétron F por  $E$ . Discutem-se os limites de validade desta aproximação na Ref. 13.

Expressões para os parâmetros de tensão  $A$ ,  $B$  e  $C$  são derivadas no Apêndice deste trabalho. A derivação destas expressões parece-se com a deri-

vação dada no apêndice da Ref. 2; a diferença mais importante resulta do fato de que a deslocação de um íon no ponto  $\gamma$  afeta não apenas a contribuição à correção do tamanho finito devida ao íon no ponto  $\gamma$ , mas também a contribuição a esta correção devida a todos os outros íons no cristal. Isto é  $E$  e  $U_\gamma$  na equação (3) são funções das posições de todos os íons no cristal.

Os valores calculados e observados de  $A$ , expressos em termos de  $n$ , são dados na Tabela 1. Visto que a contribuição a correção do tamanho finito resulta principalmente dos íons mais próximos da vacância, sendo repulsiva para cations e maior para o estado excitado do centro F, espera-se que a adição da correção do tamanho finito, no cálculo de  $A$ , faça crescer o valor calculado de  $A$ , e na verdade assim acontece. Ainda que a concordância dos valores observados e calculados seja muito boa em muitos casos, há alguns onde isso não acontece. Por exemplo, para muitos dos halogenetos de sódio, o valor observado de  $n$  é consideravelmente maior que o valor calculado; não temos nenhuma explicação para isso. Também para os halogenetos alcalinos nos quais a razão dos diâmetros do anion e do cation é bem pequena, o valor observado de  $n$  fica anormalmente pe-

	$n_{calc}$	$n_{obs}$
LiBr	2.9	3.0
LiCl	3.7	3.4
NaI	3.1	4.4
NaBr	2.5	3.6
LiF	4.7	3.6
NaCl	3.2	4.6
KI	3.7	3.7
RbI	4.0	3.7
KBr	3.2	3.7
KCl	4.1	3.3
NaF	3.6	3.5
RbBr	3.4	3.4
RbCl	4.2	3.4
KF	4.8	2.2
RbF	5.0	2.1
CsF	8.9	-0.5

**Tabela 1** - Os valores calculados e observados<sup>6</sup> de  $n$  são exibidos na primeira e segunda colunas, respectivamente. Valores das constantes elásticas do cristal<sup>14</sup> foram usados nestes cálculos. Os halogenetos alcalinos são arranjados de acordo com razões decrescentes dos raios do anion e do cation.

queno enquanto o valor calculado fica anormalmente grande. Atribuímos esta discrepância à incorreção da aproximação usada na obtenção da equação (3) nestes materiais<sup>13</sup>.

Os valores observados e calculados de  $B$  e  $C$  são dados para alguns halogenetos alcalinos na Tabela 2. A correção do tamanho finito dos íons contribui ao valor calculado de  $B$ , na aproximação da rede de íons pontuais, com um termo que é dominante e negativo; no caso do parâmetro  $C$ , a correção introduz um termo que é dominante ou quase dominante e positivo. Isto é, em ambos os casos, o termo adicional devido à correção do tamanho finito dos íons quase cancela o valor calculado na aproximação da rede de íons pontuais. Enquanto esta compensação produz alguma discordância, entre teoria e experiência, devida às aproximações feitas, estes valores calculados de  $B$  e  $C$ , com a correção do tamanho finito dos íons, constituem uma sensível melhora sobre a aproximação da rede de íons pontuais. As contribuições a  $B$  e  $C$ , com a correção do tamanho finito, tendem para valores maiores os quais são necessários a fim de trazer concordância entre os valores experimentais e os calculados na aproximação da rede de íons pontuais; obtiveram-se resultados similares quando a equação (3) foi usada para descrever o centro  $F_A$ <sup>13</sup>.

Os resultados calculados, exibidos nas Tabelas 1 e 2, mostram que nenhuma modificação das constantes elásticas perto do centro  $F$  é necessária a fim de trazer concordância entre teoria e experiência. Este resultado é consistente com os cálculos recentes de Benedek e outros<sup>10,11</sup>. Estes trabalhos, onde se calculam as mudanças na constante de força da rede perto do centro  $F$ <sup>17</sup>, indicam que somente  $c_{11}$  muda significativamente perto do centro  $F$  e que a razão das compressibilidades local e do cristal fica entre 1.1 e 1.3. Recalculamos os parâmetros  $A$ ,  $B$ , e  $C$  na aproximação  $f = 1.2$  para os seis cations mais perto do centro  $F$  e unidade para os

	$B_{calc.}$	$C_{calc.}$	$B_{obs.}$	$C_{obs.}$
NaCl	-0.93 eV	-0.31 eV	-0.19 eV	-0.85 eV
KCl	-1.17	0.27	-0.43	-0.57
KBr	-0.89	0.28	-0.29	-0.22
KI	-0.79	-0.28	-0.33	-0.38
RbCl	-0.94	0.22	-0.41	-0.28

**Tabela 2** - Os valores calculados de  $B$  e  $C$  mostram-se nas primeiras duas colunas e os valores observados<sup>7</sup> na terceira e quarta. Valores das constantes elásticas do cristal<sup>14</sup> foram utilizados nestes cálculos.

demais, e fazendo com que somente  $c_{\gamma}$ , entre os módulos de elasticidade, tenha seu valor mudado em relação ao cristal puro. Para muitos dos halogenetos alcalinos, o valor de  $n$  aumenta entre 0.6 e 0.8 eV sôbre os valores dados na Tabela 1; enquanto êste cálculo aumenta a discordância entre os valores de  $n$  observados e calculados na maioria dos casos, esta discordância é consistente com a observação feita no último parágrafo, de que a equação (3) superestima os efeitos do tamanho finito dos ions. As mudanças em  $B$  são bem sensíveis a aproximação para  $f$  e os valores de  $c_{\gamma}$  e  $c_{\gamma}$  no cristal; nêste caso, precisa-se de um modêlo das mudanças locais nos módulos de elasticidade que seja mais realístico. Naturalmente, nesta aproximação não há nenhuma mudança em  $C$ .

Agradecemos a S. E. Schnatterly pelas muitas discussões interessantes, a G. F. Leal Ferreira pela ajuda editorial e ao Departamento de Física, Escola de Engenharia de São Carlos SP, onde parte dêste trabalho foi escrito.

### Apêndice

Escreveremos a função de onda do elétron  $F$  como

$$\Phi_{lm}(\mathbf{r}) = f_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

onde  $l = 0$  ou  $1$  e  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos Usando-se a equação (3) do texto e um desenvolvimento que se assemelha àquele usado no apêndice da Ref. 2, escreve-se

$$3A_l = \alpha_M/R - \sum_{\gamma=1}^N e_{\gamma} \langle 1 \rangle_{l\gamma} R_{\gamma}^{-1} + \\ + \left( i - \sum_{\gamma=1}^N R_{\gamma} Y_{l\gamma} \right)^{-1} \sum_{\gamma=1}^N \left\{ \Omega_{l\gamma} \xi_{l\gamma} + Y_{l\gamma} \left[ \alpha_M (1 + e_{\gamma}) R_{\gamma} / R - \left( 1 + R_{\gamma} \sum_{\gamma'=1}^N e_{\gamma'} \langle 1 \rangle_{l\gamma'} R_{\gamma'}^{-1} \right) \right] \right\},$$

onde  $e_{\gamma}$  e  $R_{\gamma} = (X_{\gamma}, Y_{\gamma}, Z_{\gamma})$  denotam, respectivamente, o sinal da carga e a posição do íon no ponto  $\gamma$ ;  $R$  é o parâmetro da rede e  $\alpha_M = 1.747558$ . Também

$$\langle \hat{O} \rangle_{l\gamma} = \int_{R_{\gamma}}^{\infty} |f_l(r)|^2 \hat{O} r^2 dr, \\ \Omega_{l\gamma} = (4\pi)^{-1} [A_{\gamma} + B_{\gamma}(E_l - U_{\gamma})] |f_l(R_{\gamma})|^2, \\ Y_{l\gamma} = (4\pi R_{\gamma})^{-1} B_{\gamma} |f_l(R_{\gamma})|^2, \\ \xi_{l\gamma} = 2R_{\gamma} f_l'(R_{\gamma}) / f_l(R_{\gamma}),$$

onde  $\hat{O}$  é o operador e a linha em  $f_l(r)$  significa a primeira derivada radial. Na obtenção dêste resultado, fizemos uso da relação

$$\sum_{\gamma'=1}^N R_{\gamma'} \partial(E_l - U_{\gamma'}) / \partial R_{\gamma'} = 3A_l + U_{\gamma}.$$



Usando-se a notação

$$F_\gamma = R_\gamma^{-4}(X_\gamma^2 Y_\gamma^2 + Y_\gamma^2 Z_\gamma^2 + Z_\gamma^2 X_\gamma^2)$$

e levando-se em conta que para os halogenetos alcalinos com a estrutura  $NaCl$ <sup>18</sup>

$$\frac{1}{5} R^3 \sum_{\gamma=1}^N e_\gamma (1 - 5F_\gamma) R_\gamma^{-1} = 1 \quad 19$$

tem-se

$$B = \frac{1}{2} \Xi_1 - \frac{1}{2} \Xi_2 - \frac{1}{3} \Xi_3 + \sum_{\gamma=1}^N \left\{ \Omega_{1\gamma} \left[ F_\gamma + \frac{1}{6} (1 - 3F_\gamma) \zeta_{1\gamma} \right] + \frac{1}{6} \Upsilon_{1\gamma} (1 - 3F_\gamma) \right\}$$

e

$$C = -\Xi_1 + \Xi_2 - \Xi_3 + \sum_{\gamma=1}^N \{ \Omega_{1\gamma} [1 + F_\gamma (\zeta_{1\gamma} - 2)] + \Upsilon_{1\gamma} F_\gamma \},$$

onde

$$\Xi_1 = 1.19 R^{-3} \int_0^\infty |f_1(r)|^2 r^4 dr,$$

$$\Xi_2 = \frac{1}{5} \sum_{\gamma=1}^N e_\gamma \langle r^2 \rangle_{1\gamma} (1 - 5F_\gamma) R_\gamma^{-3},$$

$$\Xi_3 = \frac{1}{5} \sum_{\gamma=1}^N e_\gamma \langle r^{-3} \rangle_{1\gamma} R_\gamma^2.$$

Nota-se imediatamente destas relações para  $B$  e  $C$  que na aproximação do campo cristalino, isto é na hipótese de  $f_1(r) = 0$  para  $r > R$ ,  $C = -2B$  e na aproximação de um potencial com simetria esférica, temos  $F_\gamma = \frac{1}{5}$  e  $C = 3B$ .

## Referências e Notas

1. As propriedades dos centros  $F$  são discutidas detalhadamente em *Physics of Color Centers*, editado por W. B. Fowler (Academic Press, New York, 1968).
2. W. Gebhardt e K. Maier, *Phys. Stat. Sol.* **8**, 303 (1965).
3. I. S. Jacobs, *Phys. Rev.* **93**, 993 (1954).
4. R. A. Eppler e H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **32**, 1418 (1960).
5. A. D. Brothers e D. W. Lynch, *Phys. Rev.* **164**, 1124 (1967).
6. C. J. Buchenauer e D. B. Fitchen, *Phys. Rev.* **167**, 846 (1968).
7. S. E. Schnatterly, *Phys. Rev.* **140**, A1364 (1965).
8. R. E. Hetrick, *Phys. Rev.* **188**, 1392 (1969).
9. B. S. Gourary e F. J. Adrian, *Phys. Rev.* **105**, 1180 (1957); veja também *Solid State Physics*, editado por F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, N. York, 1960), vol. 10, p. 127.
10. G. Benedek e G. F. Nardelli, *Phys. Rev.* **167**, 837 (1968).
11. G. Benedek e E. Mulazzi, *Phys. Rev.* **179**, 906 (1969).
12. R. H. Bartram, A. M. Stoneham e P. Gash, *Phys. Rev.* **176**, 1014 (1969).
13. R. C. Alig, *Phys. Rev.* **B2**, 2108 (1970).

14. Definiremos os valores experimentais de A, B e C como aqueles obtidos das mudanças observadas de energia com as constantes elásticas do cristal. Pode-se achar estas constantes no artigo de G. Liebfried e W. Ludwig, em *Solid State Physics*, editado por F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1961), vol. 12, p. 275. Os efeitos das mudanças locais nas constantes elásticas em redor do centro  $F$ , quando **êles** são considerados, são sempre incorporadas nos valores calculados de A, B e C.
15. T. A. Fulton e D. B. Fitchen, Phys. Rev. **179**, 846 (1969).
16. R. C. Alig, Crystal **Lattice** Defects 2, 59 (1971).
17. Êstes cálculos são discutidos criticamente no artigo de I. G. Nolt e A. I. Sievers, Phys. Rev. **174**, 1004 (1968).
18. J. Kanamori, Progr. Theor. Phys. **17**, 197 (1956).