

00382

3

24

TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN $\text{NaI} : \text{Eu}^{2+} \text{Mn}^{2+}$

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
PRESENTA

ENRIQUE CAMARILLO GARCIA

1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO I ANTECEDENTES

CAPITULO II TRANSFERENCIA DE ENERGIA

TRANSFERENCIA RESONANTE DE ENERGIA

INTERACCION ELECTRICA DIFOLDO-DIFOLDO

POBLACION EN FUNCION DEL TIEMPO

INTERACCION ELECTRICA DIFOLDO-CUADRUPOLDO

POBLACION EN FUNCION DEL TIEMPO

INTERACCION DE INTERCAMBIO

CAPITULO III- RESULTADOS EXPERIMENTALES

ESPECTROSCOPIA DE EMISION Y DE EXCITACION

EXPERIMENTOS

DISCUSION

LA RAPIDEZ DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA: ESTIMACION EXPERIMENTAL

EL MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA

DIFUSION DE ENERGIA

CAPITULO IV CONCLUSIONES

APENDICE A -INTERACCIONES ELECTRICAS Y DE INTERCAMBIO.

APENDICE B -INTERACCION RADIACION MATERIA.

BIBLIOGRAFIA

ANTECEDENTES

El fenómeno de la transferencia de energía entre dos sistemas (átomos, iones o moléculas) se conoce desde hace algo más de medio siglo. Se ha identificado que en algunos líquidos y gases (Frank y Carlo 1920) en condiciones favorables la energía de excitación puede transferirse con eficiencia a través de distancias en el rango de 50 a 100 Å por moléculas que no tienen la propiedad de fluorescer, pero pueden transferir su energía a otros aceptores de esta con los cuales no tienen contacto. En 1940 se descubrieron las lámparas fluorescentes en las cuales con un compuesto $\text{Ca}_2(\text{F},\text{Cl})_2\text{Sb}^{3+}\text{Mn}^{2+}$ -halofosfato de calcio- se excitan los iones de Sb^{3+} ; muchos de estos a su vez transfieren la excitación a los iones de Mn^{2+} (Klick y Schulman 1957). Con la excitación de ambos iones se produce una emisión que se ve como "luz blanca". Otras aplicaciones importantes se dan en los tubos de televisión o en monitores semejantes de color.

La teoría usada actualmente se debe fundamentalmente a Förster y Dexter. Muchos de los fenómenos son explicados por esta teoría. Sin embargo ha surgido la inquietud de que los mecanismos de interacción de superintercambio, no contemplados antes, sean responsables de muchos de los procesos en los cuales existe una transferencia de energía entre impurezas en sólidos iónicos como los halogenuros alcalinos.

Shinn y Powell (1964) estudiaron el fenómeno de la transferencia de energía en el sistema $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ y encontraron que aún cuando las concentraciones de los contaminantes eran pequeñas, la eficiencia era superior a la esperada. Este hecho llevó a Shinn y Powell a pensar que la distribución de las impurezas no era al azar, sino que los iones activos en la transferencia deberían estar cerca entre sí. Estos iones deberían estar formando parejas en grandes cantidades para explicar los resultados.

Con este antecedente Rubio y colaboradores (1985) estudiaron las propiedades luminiscentes del sistema $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ con pequeñas concentraciones de los contaminantes. La eficiencia de la transferencia era alta. Del análisis de sus experimentos encontraron que el ion Eu^{2+} se encontraba formando pares mixtos $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ en grandes cantidades. Explicaron que la razón probable por la cual se formaban las parejas estaba relacionada con los radios iónicos de las impurezas mencionadas y el radio iónico del catión Sodio que desplazan. El radio iónico de este es 0.98 \AA , y los radios iónicos de los iones Eu^{2+} y Mn^{2+} son 1.12 \AA y 0.80 \AA respectivamente. Así, el promedio de radios iónicos de las impurezas es muy cercano al del Sodio de la red. El espacio dejado por los cationes de Sodio se ajusta en forma muy aproximada por las impurezas que los ocupan, y este ajuste permite la formación de parejas causando menor distorsión en la red. Más tarde (Rubio y col. 1987), encontraron que en el sistema $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ la transferencia de energía $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ era menos eficiente que en el sistema $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$. El radio iónico del ion K^+ difiere más del promedio de radios iónicos de las impurezas, lo cual probablemente no es favorable para la formación de parejas y reducir la distorsión de la red causada por la introducción de ambas impurezas.

Con estos elementos Rubio y colaboradores (1985) expresaron los resultados anteriores como El Criterio del Radio Iónico que puede enunciarse así: en una red de halógeno alcalino se forman parejas de impurezas activas para la transferencia de energía si el radio iónico del catión desplazado es semejante al radio iónico promedio de la pareja.

Más tarde Rubio y colaboradores (1988a.) encontraron que en los cristales de NaBr los iones divalentes de Europio y de Manganese forman parejas de impurezas para dar lugar a una transferencia de energía $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$ altamente eficiente.

Rubio (1989) estableció a partir de un conjunto de ecuaciones cinéticas de población un método para calcular la razón de apareamiento. Aunque los resultados de apareamiento son menores

que los antes estimados, la proporción de apareamiento es alta y así lo encontraron en NaBr contaminado con pequeñas cantidades de Europio y Manganeso.

Es clara la importancia de profundizar y determinar en procesos de transferencia de energía entre impurezas en sólidos iónicos la validez del criterio del radio iónico mencionado. Aparte de la relevancia práctica tanto en la aplicación como en la investigación de materiales fluorescentes de mayor eficiencia, de convertidores ópticos de luz, en bombeo óptico así como en materiales en los cuales se requiera introducir pares de impurezas con el fin de producir procesos de transferencia de energía altamente eficiente.

Con esta panorámica se pensó en estudiar el sistema NaF:Eu²⁺, Mn²⁺ con métodos espectroscópicos con el propósito de obtener evidencia experimental que pudiera dar apoyo al Criterio del Radio Iónico propuesto por Rubio y col. Asimismo, es importante ahondar en evidencias para elucidar el mecanismo de interacción activo responsable de la interacción entre impurezas involucradas en la transferencia de energía.

El Yoduro de Sodio contaminado con impurezas de Eu²⁺ y Mn²⁺ satisface las condiciones previstas por el criterio antes mencionado: el promedio de los radios iónicos de las impurezas es semejante al del catión de la red. Los resultados muestran que se forman una gran cantidad de parejas de las impurezas mencionadas (Camarillo y Rubio 1989). La distancia entre el pares del orden del orden del parámetro de red. El Criterio del Radio Iónico es ratificado en el caso presente.

En el siguiente capítulo se presenta la teoría que ha de ser usada en el capítulo III en el que se describen los experimentos y los resultados obtenidos, por último, en el Capítulo IV se presentan las conclusiones obtenidas.

CAPITULO II

TRANSFERENCIA DE ENERGIA .

En este capitulo se presentan algunos aspectos de la teoria sobre los procesos de transferencia de energia que se usaran más tarde en la interpretación de los resultados obtenidos en el presente trabajo. Con el fin de analizar un proceso de transferencia de energia se considerará un ejemplo: la lámpara fluorescente.

El gas de Mercurio emite una radiación ultravioleta en 253.6 nm. la cual incide sobre el halofosfato de Calcio -el cual contiene Antimonio y Manganeso. La radiación excita algunos iones de Antimonio, pero muy pocos iones de Manganeso el cual tiene transiciones prohibidas. El Antimonio excitado decae a su estado base con una emisión visible en el azul; sin embargo, no todos los iones excitados emiten espontaneamente. Algunos se desexcitan entregando su energia a un ión de Mn^{2+} , en un proceso no radiativo. El Manganeso al desexcitarse produce una banda en la región del amarillo. La superposición de las dos bandas de emisión da lugar al "color blanco" de la luz saliente.

El Manganeso ante la luz incidente tiene una probabilidad de absorción muy baja, pocos iones son excitados opticamente, pero en presencia del Antimonio es excitado en una escala mucho mayor que aislado. En otras condiciones el Antimonio emite, así el Manganeso activa la transferencia de energia y se le llama activador; o bien aceptor. El papel del Antimonio es hacer sensible al Manganeso para absorber energia, se le llama sensibilizador; o simplemente donador. Es condición en este fenómeno que la banda de emisión de éste se traslape con la banda de absorción del aceptor. Por lo anterior se llama a este proceso "luminiscencia

sensibilizada"(Frank y Livignston 1939).

El material soporte de lo iones mencionados es el anfitrión, y hace tres funciones: es transparente a la radiación ultravioleta de manera que permite el paso de la radiación incidente hasta los donadores; da lugar a que la emisión de cada uno de los iones sea una banda, y no una línea; provoca que la energía de emisión sea menor que la de absorción en cada uno de los iones, esto efecto se conoce como el Corrimiento de Stokes.

Las ideas fundamentales fueron desarrolladas inicialmente por Förster(1948), y posteriormente ampliadas por D.L. Dexter (1953). Como en muchas teorías es necesario hacer algunas aproximaciones las cuales, más que alejarnos de la realidad física, nos permiten jerarquizar aquellos aspectos hegemónicos que determinan dicha realidad física. Este es el caso de la transferencia resonante de energía que supone a los átomos interactuantes con niveles de energía en resonancia. Desde luego, ésta no la única aproximación, pero es de las más importantes para aplicarla en sólidos líquidos y gases. Los átomos involucrados tienen la carga distribuida en el espacio de acuerdo a una determinada función; para establecer la interacción entre ellos se toma aquella parte que más contribuye de la interacción electrostática. Los átomos se ven entre sí como dipolos, supone la teoría, y es una simplificación importante, introducida inicialmente por Förster(1948).

En los sólidos el fenómeno es más complejo, pero con algunas aproximaciones como la anterior permiten aplicar con éxito en muchos casos la teoría. Un fenómeno interesante se presenta cuando uno de los iones tiene transiciones prohibidas, aún a pesar del desdoblamiento que pueda causar el campo cristalino, pero se observa su excitación y su emisión. Para ello se ha extendido la teoría inicial para considerar formas de interacción como: dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo e intercambio (Dexter 1953).

TRANSFERENCIA RESONANTE DE ENERGIA

Supongase dos átomos de diferente especie S y A respectivamente, tal como se muestra en la figura 1, la distancia entre ellos está dada por el vector \vec{R} . La interacción entre ellos está representada por el Hamiltoniano H' . El estado inicial del átomo S - excitado - lo representa la función de onda ψ'_s , y de manera análoga en el átomo A - en estado base - por la función de onda ψ_a . Esta configuración del sistema S+A se denota con una función de onda Ψ_i . En el estado final, Ψ_f , después de la transferencia de energía, el átomo S está en el estado base, y el átomo A en el estado excitado. Las funciones de onda que describen este estado son respectivamente ψ_s y ψ'_a , fig. 2.

La transición entre estas configuraciones esta determinada por la llamada probabilidad de transición por unidad de tiempo P_{ea} , o rapidez de probabilidad de transición. Dicha rapidez estará determinada por las funciones de onda de los electrones involucrados y las características físicas del hamiltoniano de interacción en el tiempo, H' . Para calcular la magnitud de P_{ea} se usa la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo con la expresión conocida como La Regla de Oro de Fermi (Di Bartolo 1968).

$$P_{ea} = 2\pi/\hbar |\langle H' \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad \text{ec. 2.1}$$

P_{ea} es la rapidez de probabilidad de transición de la energía entre los estados inicial-final del sistema de átomos S y A. El elemento de matriz del Hamiltoniano de interacción es $\langle H' \rangle$, y E_f y E_i son las energías final e inicial; la función delta es la forma de la línea.

Cuando el sistema S-A esta inmerso, en los sitios adecuados, dentro de una red, los niveles de energía, tanto de S como de A no están bien definidos. Los átomos propios de la red están en un movimiento continuo colectivo, o sea acoplados con los modos vibracionales de la red. Los átomos impurezas A y S acoplados con estas vibraciones son modificados en sus niveles de energía, de

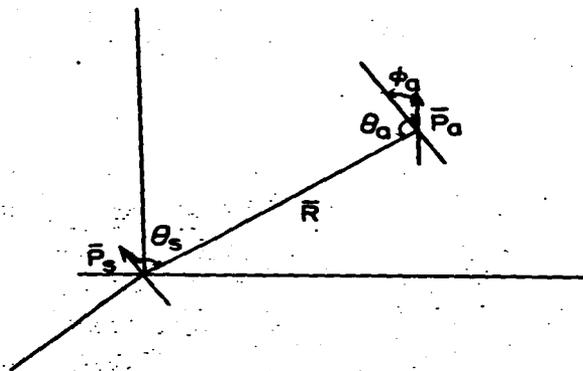


Figura 2.1 - Dos átomos S y A se representan por sus respectivos momentos dipolares \vec{P}_s y \vec{P}_a respectivamente. El primero está situado en el origen y el segundo en una posición dada por \vec{R} . Los ángulos θ_s y θ_a se forman entre los ejes de los dipolos y el vector \vec{R} ; ϕ_a es la diferencia de ángulo azimutal.

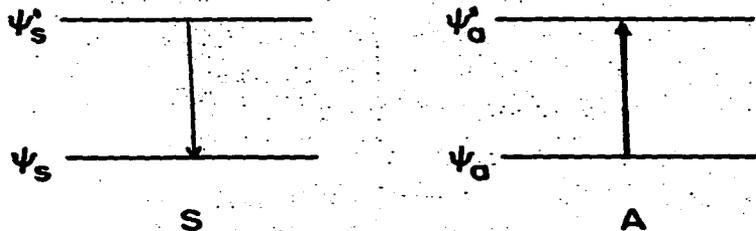


Figura 2.2 - Se representan los niveles de energía de los dos átomos S y A. El primero está excitado y el segundo en estado base. La diferencia de energía entre los niveles es la misma en cada uno de los dos átomos.

los niveles bien definidos de átomo, ó ión libre a bandas más ensanchadas. Esto da lugar a la necesidad de incluir ese efecto en la expresión de la probabilidad de transición, (Ec 2.1) con una función que refleje este ensanchamiento de los niveles de energía. Esta función es ρ_E , y con esta consideración la ecuación anterior es ahora:

$$P_{ea} = (2\pi/\hbar) \left| \int \Psi_i^* H' \Psi_f d\tau \right|^2 \rho_E \quad 2.2$$

El elemento de matriz $\langle H' \rangle$ está ahora expresado en términos de los estados inicial y final con Ψ_i y Ψ_f respectivamente. Conviene por ahora considerar solo dos estados no degenerados, el base y el excitado, para S y A, con un solo electrón cada uno.

Normalmente no se conoce a priori el ensanchamiento de las bandas y por otro lado, las funciones de onda de la ecuación 2.2 deben estar propiamente simetrizadas y normalizadas. El factor de ensanchamiento ρ_E puede ser incluido adecuadamente en los parámetros de normalización de las funciones de onda como veremos a continuación.

El estado inicial del sistema, Ψ_i , está dado por el átomo S en estado excitado y A en el estado base. Se introducen dos funciones de probabilidad, llamadas $p_s(w'_s)$ y $p_a(w'_a)$, para expresar el estado particular excitado de S con energía w'_s y de A denotado por w'_a respectivamente. A dichas funciones de onda y de probabilidad se aplica la condición de normalización siguiente (Dexter 1953):

$$\int |\psi(w'_s)|^2 d\tau = \int |\psi(w'_a)|^2 d\tau = 1.$$

2.3

$$\int p'_s(w'_s) dw'_s = \int p_a(w'_a) dw'_a = 1.$$

El estado final, Ψ_f , está dado por el estado base del átomo S y por el estado excitado del átomo A con las funciones de onda ψ_s y ψ'_a respectivamente. La normalización de estas funciones sobre las

escalas de energía w_s y w_a es (Dexter 1953):

$$(\Delta w)^{-1} \int_w^{w+\Delta w} dw_s \int | \psi_s(w_s) |^2 d\tau = 1$$

2.4

$$(\Delta w)^{-1} \int_w^{w+\Delta w} dw_a \int | \psi_a(w_a) |^2 d\tau = 1$$

La función de onda inicial está definida por los estados particulares de S y A con las respectivas energías w_s y w_a . Para la función de onda final las energías son respectivamente w'_s y w'_a . Con estos parámetros las funciones de onda simetrizadas propiamente, y tomada en cuenta la normalización de 2.3 y 2.4, se pueden escribir así :

$$\psi_{\pm} = (2)^{-1/2} (\psi'_s(\bar{r}_1, w'_s) \psi_a(\bar{r}_2, w_a) - \psi'_s(\bar{r}_2, w'_s) \psi_a(\bar{r}_1, w_a))$$

2.5

$$\psi_{\mp} = (2)^{-1/2} (\psi'_s(\bar{r}_1, w'_s) \psi_a(\bar{r}_2, w_a) + \psi'_s(\bar{r}_2, w'_s) \psi_a(\bar{r}_1, w_a))$$

Las coordenadas de los electrones están definidas por \bar{r}_1 y \bar{r}_2 . Nos limitamos solamente a un electrón en cada uno de los átomos correspondientes. En caso de tener mas electrones también se puede construir la función antisimétrica.

En estas condiciones el elemento de matriz $\langle H' \rangle$ toma en cuenta la transición particular $w_s, w_a \rightarrow w'_s, w'_a$. Por tanto, será necesario sumar sobre todas estas energías. Además, es necesario suponer que toda la energía del átomo S se transfiera íntegramente al átomo A, o sea, el proceso es realizado en un tiempo muy pequeño en relación al movimiento de la red, tal que los átomos se consideran como fijos; y la interacción con la red es despreciable. Esta hipótesis o aproximación la conocemos como el Principio de Franck-Condon (Decker 1957) y es útil en los problemas de luminiscencia. La energía antes e inmediatamente después de la transferencia está enteramente en el sistema de átomos S-A, aunque posteriormente se inicie el proceso de relajamiento en la red alrededor del átomo A - excitado al final del proceso. Así, la energía de excitación electrónica del átomo S es $E = w'_s - w_s$ y la

energía correspondiente de A es la diferencia $w'_a - w_a$. Esto suele expresarse como una función delta de Dirac, cuyo argumento es la diferencia de estas energías, y el valor de la función es diferente de cero solo cuando el argumento es cero. Tomando en cuenta estas últimas consideraciones la ecuación de rapidez de probabilidad de transferencia, ec 2.2, está dada por :

$$P_{sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dw'_a \int dw_s \int dw_a p_a(w_a) \int dw'_s p_s(w'_s) |\langle H'(w'_s, w_a; w_s, w'_a) \rangle|^2 \times \\ \times \delta((w'_s - w_s) - (w'_a - w_a)) \quad 2.6$$

Esta es la razón por la cual se llama al proceso anterior TRANSFERENCIA RESONANTE DE ENERGIA, la diferencia de energía entre los niveles considerados en ambas especies atómicas son iguales, figura 2.2; e introducido explícitamente en el cálculo a través de la Delta de Dirac. En ese caso, el paso de energía es favorecido por la resonancia entre los estados electrónicos de las dos impurezas del cristal. Aquí se usa justamente la condición de traslape de las bandas de emisión y absorción de S y A respectivamente. No es necesaria la coincidencia de sus máximos sino solamente un traslape favorable dentro del cual se pueden encontrar siempre niveles empalmados entre una y otra especie.

Cabe, en este momento, mencionar la probabilidad de transferencia regresiva. Esta consiste en la inversión de los papeles de los átomos; el átomo A, ahora excitado, transfiere su energía al otro átomo S, en el estado base. Esta no es, en general, observada experimentalmente, más aún, advertimos antes acerca del relajamiento, a través de la red, después de la transferencia. Este proceso es relativamente muy rápido, y la energía disponible en el átomo potencialmente donador de energía disminuye rápidamente en el tiempo. Desde luego no llega a ser aniquilada, pero se refleja como un corrimiento de Stokes. De esta manera se permite establecer que la probabilidad de regresión de la energía es despreciable, aunque no es así cuando los átomos son iguales y están suficientemente cerca (Weber 1971).

Podemos llevar a cabo la integración de la ecuación 2.6. Hagamos

iguales las energías $E = w'_a - w_a = w'_s - w_s$ y por las propiedades de la función delta.

$$P_{Sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE \int dw_a P_a(w_a) \int dw'_s P_s(w'_s) |H'(w'_s, w_a; w_s - E, w_a + E)|^2 \quad 2.7$$

Conviene detenerse para hacer algunos comentarios pertinentes sobre esta expresión. Esta ecuación permite calcular la probabilidad de transferencia de energía por unidad de tiempo. Se ha tomado en cuenta la densidad de estados en los niveles energéticos de los átomos donador y aceptor de energía y la transferencia neta de energía contenida entre este par de átomos. Se ha supuesto una correspondencia completa en la diferencia energética, entre los respectivos niveles de ambos átomos, como estados resonantes. También no está determinada la presencia explícita de la red, salvo por el ensanchamiento de las líneas de los átomos libres. Por último supone las funciones de onda como convenientemente simetrizadas y normalizadas.

La forma explícita de la interacción entre ambos átomos, está dada por el Hamiltoniano de interacción, H' , cuya naturaleza no ha sido necesaria introducir hasta este momento. Son varias las formas o aproximaciones para la naturaleza de la interacción en los fenómenos de transferencia como: multipolos eléctricos; dipolos magnéticos, y de intercambio. En la siguiente parte de este trabajo se consideran, en forma explícita, algunas de estas interacciones.

Por sencillez, se verá ahora la interacción entre los dos átomos como si fueran un dipolo cada uno de ellos. En forma histórica es el primer mecanismo de interacción utilizado para explicar el paso de energía luminiscente entre dos átomos en líquidos y gases. Naturalmente, la aproximación se aplica con éxito en muchos casos donde las transiciones dipolares son permitidas.

INTERACCION DIPOLO - DIPOLO

En el apéndice A se ha desarrollado una interacción de tipo eléctrico entre dos distribuciones de carga, el primer término importante de la interacción entre estas corresponde a dos dipolos. Cada uno de los átomos tiene un momento dipolar lo que da lugar a la interacción entre sí. El hamiltoniano H' , según la ecuación A-10 del apéndice A, es:

$$H' = e^2/c R^3 [\langle \vec{r}_B \rangle \cdot \langle \vec{r}_A \rangle - 3 \langle \vec{r}_B \cdot \hat{R} \rangle \langle \vec{r}_A \cdot \hat{R} \rangle] \quad 2.8$$

Donde $e\langle \vec{r}_B \rangle$ y $e\langle \vec{r}_A \rangle$ representan los momentos dipolares de las dos distribuciones de carga, R es la distancia entre los núcleos de los átomos, y \hat{R} es un vector unitario en la dirección de los núcleos. La ecuación 2.8 está puesta en forma de operadores para usarla en la ecuación 2.6.

En la figura 2.1 se representan dos átomos dentro de un medio material con una posición relativa entre ambos dada por \hat{R} . Los dipolos entre sí están orientados, además, por los ángulos θ_B , θ_A y ϕ . De esta manera, se requiere de un factor de orientación entre ambos dipolos. La interacción es máxima cuando están arreglados paralelamente entre sí y perpendicularmente al vector \hat{R} . La interacción es nula, cuando están colineales. El factor de orientación tiene entonces valores intermedios entre estas dos situaciones. En forma general el factor de orientación relativa está dado por (Agramovich 1985 Galanin 1955):

$$|\Phi|^2 = | \sin \theta_B \sin \theta_A \cos \phi - 2 \cos \theta_B \cos \theta_A |^2 \quad 2.9$$

Este factor geométrico se puede simplificar con el promedio sobre todas las orientaciones con los ángulos θ_B , θ_A y ϕ . Dicho valor promedio es 2/3 (Eisenthal 1964).

Por otro lado, el segundo término de la ecuación 2.8 se simplifica al considerar el promedio de la proyección de \vec{r}_B , o \vec{r}_A , sobre \hat{R} el cual es cero. El cuadrado del elemento de matriz para la

interacción dipolo dipolo resulta entonces (Dexter 1953):

$$|\langle H' \rangle|^2 = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^2} \frac{1}{R^6} |\langle \bar{r}_S \rangle|^2 |\langle \bar{r}_A \rangle|^2 \quad 2.10$$

$$\text{con } |\langle \bar{r} \rangle|^2 = |\langle x \rangle|^2 + |\langle y \rangle|^2 + |\langle z \rangle|^2$$

Tomados en cuenta los argumentos anteriores, entonces, la ecuación 2.7 con el hamiltoniano respectivo es:

$$P_{sa} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{h} \frac{e^4}{c^2} \frac{1}{R^6} \int dE \left[\int d\omega'_S p'_S(\omega'_S) |\langle r_S(\omega'_S, \omega'_S - E) \rangle|^2 \right] \times \left[\int d\omega_A p_A(\omega_A) |\langle r_A(\omega_A, \omega_A + E) \rangle|^2 \right] \quad 2.11$$

Se han separado en forma adecuada las integrales de manera que cada una depende de una transición, o sea, del elemento de matriz para cada átomo. Pero también, en dichas integrales las funciones de onda dependen de la energía. Si esta dependencia es conocida así como todos los elementos que intervienen en ella, la expresión 11 se puede calcular para los dos átomos dados.

En general, las funciones de onda no se conocen y, adicionalmente, tampoco se conoce la dependencia de estas con la energía. En cambio, los elementos de matriz mencionados y su dependencia con la energía pueden ser obtenidos por las medidas de laboratorio. Es conveniente, y posible, exhibir esta última ecuación en función de magnitudes que puedan ser medidas experimentalmente. Este es el objeto inmediato de esta sección.

La probabilidad de emisión espontánea de un fotón de energía E, en un átomo de dos niveles no degenerados, en condiciones de baja concentración tal que no interacciona con otro átomo de la misma especie está dado por el coeficiente A de Einstein. Este es (Dexter 1956):

$$A(E) = 4eE^3/3h^4c^3 |\langle r_{if} \rangle|^2 \quad 2.12$$

La forma de la banda de emisión está dada por esta relación A(E),

el espectro de emisión del átomo, y la integral sobre todas las energías es igual al recíproco de la rapidez de decaimiento o vida media, o sea $\int A(E) dE = 1/\tau$. Supóngase conocido el espectro de emisión obtenido experimentalmente y representado por una función normalizada de la energía, $f(E)$. La relación entre estas dos funciones es $A(E) = f(E)/\tau$. En estas condiciones, la ecuación referente al elemento de matriz de la emisión puede valuarse con los datos del espectro de emisión experimental y la vida media con el siguiente resultado :

$$\int |\langle r_{\beta}(w'_{\beta}, w'_{\beta} - E) \rangle|^2 P'_{\beta}(w'_{\beta}) dw'_{\beta} = \frac{3}{4} \frac{h^4}{n^3} \frac{c^3}{E^2} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^2 \frac{f_{\beta}(E)}{\tau_{\beta}} \quad \text{ec. 2.13}$$

se ha incluido el factor $(\omega/\omega_c)/n^3$ para tomar en cuenta el campo eléctrico local (Dexter 1956) debido a la presencia del medio material en el sistema. También, se supone la eficiencia de emisión igual a 1 (Agramovich 1985).

De manera semejante podemos calcular el otro integrando o elemento de matriz, $|\langle r_{\alpha} \rangle|^2$, con la emisión y constante de decaimiento τ_{α} .

$$\int |\langle r(w_{\alpha}, w_{\alpha} + E) \rangle|^2 P_{\alpha}(w_{\alpha}) dw_{\alpha} = \frac{3}{4} \frac{h^4}{n^3} \frac{c^3}{E^2} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^2 \frac{f_{\alpha}(E)}{\tau_{\alpha}} \quad 2.13b$$

La ecuación 11 puede ser escrita con ayuda de estas dos últimas ecuaciones, siempre y cuando $|\langle r(w+E, w) \rangle|^2 = |\langle r(w, w+E) \rangle|^2$ (Fowler y Dexter 1962), como:

$$P_{sa} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{h R^2} \frac{e^4}{\tau_{\beta} \tau_{\alpha} c^2} \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^4 \left(\frac{3}{4} \frac{h^4}{n^3} \frac{c^3}{E^2} \right)^2 \int \frac{f_{\beta}(E) f_{\alpha}(E)}{E^2} dE \quad 2.14$$

Esta es una ecuación que permite calcular, o estimar, la rapidez de probabilidad de transferencia cuando la interacción es dipolar a partir de datos experimentales de emisión.

Es conveniente expresar los elementos de matriz, de 2.13 y 2.13b, con otros datos ópticos. Estos son los de absorción, y afortunadamente esto es posible como se vera a continuación.

El coeficiente de Einstein para probabilidad de transición inducida en un átomo aislado es (Dexter 1956) :

$$B(E) = \frac{2\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle r_{if} \rangle|^2 \quad 2.15$$

Cuando en el experimento se tiene una banda suave y ancha, como ciertamente sucede en muchos experimentos de absorción, cada energía tiene una probabilidad de transición inducida. Esta $B(E)$ expresa la probabilidad de transición por unidad de densidad de energía por unidad de tiempo, por la unidad de frecuencia (Fowler y Dexter 1962), y la relacionamos directamente con la banda de absorción normalizada.

También relacionada esta la sección transversal de absorción (Dexter 1956) que es :

$$\sigma(E) = \frac{4\pi e^2 \omega}{3\hbar c} \left[\frac{\omega}{\omega_c} \right] |\langle r_{if} \rangle|^2 \quad 2.16$$

Tiene la propiedad de ser menos afectada por la concentración que la emisión y la podemos medir como la razón del coeficiente de absorción cm^{-1} al número de átomos impurezas contenidos en la unidad de volumen. Sea una función, $F(E)$, normalizada con respecto a la energía y relacionadas entre sí como $\sigma(E) = Q F(E)$. El elemento de matriz referido a la transición inducida en las condiciones establecidas es:

$$\int p(\omega) d\omega |\langle r(\omega, \omega + E) \rangle|^2 = \frac{3\hbar c}{4\pi^2 e^2 \hbar E} \left[\frac{\omega}{\omega_c} \right]^2 Q F(E) \quad 2.17$$

Donde Q es conocido como el coeficiente de absorción. La ecuación 2.17 permite calcular el elemento de matriz en términos de los parámetros de la banda de absorción. De manera semejante se puede estimar el elemento de matriz de la ecuación 2.13 con estos datos lo cual es muy útil cuando no se puede conocer la vida media en la ecuación 2.13.]

$$P_{sa} = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a}{4 \pi R^6 n^4 \tau_s} \left(\frac{3}{e^2 / 2 \epsilon_0} \right)^4 \int \frac{f_s(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad 2.18$$

Tomando en cuenta para las energías de las bandas tal como la normalización anterior; además, dado que en principio, es posible con los datos de emisión y/o absorción determinar los elementos de matriz de las transiciones de los átomos S y A; la probabilidad de transferencia se puede escribir con los datos respectivos de las ecuaciones 2.13 y 2.17 así:

$$P_{sa} = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a Q_s}{4 \pi R^6 n^4 \tau_a} \left(\frac{3}{e^2 / 2 \epsilon_0} \right)^4 \int \frac{f_a(E) F_s(E)}{E^4} dE \quad 2.19$$

Donde Q_s y $F_s(E)$ indican a la curva de absorción como dato necesario de la especie S; y $f_a(E)$ y τ_a de la curva de emisión y vida media, respectivamente, de la excitación de la especie o átomo A. De otra manera, con la absorción tanto de S como de A y expresadas con Q_a , Q_s , $F(E)_a$ y $F_s(E)$, la ecuación 2.18 toma la siguiente expresión:

$$P_{sa} = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a Q_s}{4 \pi R^6 n^4} \left(\frac{3}{e^2 / 2 \epsilon_0} \right)^4 \int \frac{F_s(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad 2.20$$

Las últimas ecuaciones proponen, con datos de las observaciones experimentales ya antes mencionadas, determinar el parámetro de rapidez de transferencia entre dos átomos dados cuando entre ellos se establece una interacción dipolar eléctrica. Depende de la integral de traslape de las bandas de emisión y absorción de los iones. Si la magnitud de estas es pequeña, entonces, la probabilidad disminuye. La dependencia con distancia como $1/R^6$ a lugar a una disminución rápida de P_{sa} . En algunos casos, sin embargo, ésta puede ser grande aún a distancias de 100 Å (Frank y Livingstone 1949).

La rapidez de probabilidad depende, aparte de los factores físicos y numéricos ya indicados arriba, de un factor R^{-6} . Si expresamos toda la fórmula como un solo factor excepto la vida media de S, τ_S , y el factor mencionado R escribimos:

$$P_{sa} = C / \tau_S R^{-6} \quad 2.21$$

donde la constante C se determina de la ecuación 2.18 como:

$$C = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a}{4 \pi n^4} \left[\frac{S}{R^2} \right] \int \frac{f_S(E) F_a(E)}{E^4} dE.$$

Esta simplificación obedece a las siguientes consideraciones: bajo el factor C están incluidas toda una serie de consideraciones físicas acerca de la transferencia, excepto la variación con la distancia. La rapidez P_{sa} , decrece rápidamente con la distancia $\sim 1/R^6$ e inversamente con la vida media, τ_S . Entonces, el producto $P_{sa} \tau_S$ igualado a la unidad indica la condición crítica a cuya distancia la desexcitación de S-a través de la transferencia de energía tiene probabilidad igual a la emisión. Es decir, dentro de esta distancia la transferencia ocurre en un tiempo mucho menor que τ_S , y fuera de ella la transición requiere de un tiempo mucho mayor por lo que es más factible la emisión directa de un fotón del ion donador. Lo anterior permite introducir la distancia llamada radio crítico, R_0 , que coincide con la constante C, o sea:

$$R_0 = C \quad 2.22$$

En términos de este radio crítico la rapidez de probabilidad de transferencia es ahora:

$$P_{sa} = \tau_S^{-1} (R_0/R)^{-6} \quad 2.23$$

Resulta evidente mostrar que si la distancia entre donador y aceptor es igual la distancia crítica, R_0 , entonces la rapidez de transferencia es igual a rapidez de decaimiento τ_S^{-1} .

Conocido el radio crítico, cabe preguntarse cual es la concentración mínima necesaria de aceptores para que un donor encuentre un aceptor a una distancia igual a la distancia crítica, R_0 . Las impurezas están distribuidas al azar; cada esfera de radio R_0 debe contener, al menos, un aceptor, por lo tanto la concentración crítica es:

$$C_0 = ((4\pi/3)R_0^3)^{-1} \quad 2.24$$

POBLACION EXCITADA EN FUNCION DEL TIEMPO

Pasamos ahora a una situación mas de conjunto, y la podemos plantear así: hacemos incidir sobre un cristal un haz de luz ultravioleta durante un tiempo muy corto, digamos en forma de un destello o comunmente llamado "flash". Si el cristal esta contaminado con las impurezas adecuadas S y A, algunos de los átomos S son excitados por la luz incidente, algunos emitirán o transferirán durante la iluminación. Al término del destello una cierta cantidad de donores S estan excitados, el cristal fluoresce en virtud de la emisión directa y, en su caso, la emisión de los átomos aceptores A despues de la transferencia. Entonces, el problema actual es determinar la poblacion excitada de donadores en función del tiempo cuando concurren emisión directa y transferencia de energía con la interacción de tipo dipolar. Particularmente es importante porque es una magnitud que podemos medir al menos en forma relativa, y a su vez encontrar la rapidez de decaimiento o vida media, de una u otra de las dos especies de impurezas.

Supongamos una átomo excitado S el cual tiene a su alcance varios átomos A con diferentes distancias R_1 , y orientaciones en virtud de la distribución al azar de estos ultimos. La rapidez de transferencia a la distancia R_1 esta dada por la ecuación 2.22, o sea:

$$P_{sa}(R_1) = \tau^{-1} (R_0/R_1)^{-6} \quad 2.25$$

La rapidez total, τ , es la suma de esta expresión sobre todos los canales posibles; estos son todos los átomos A para cada una de

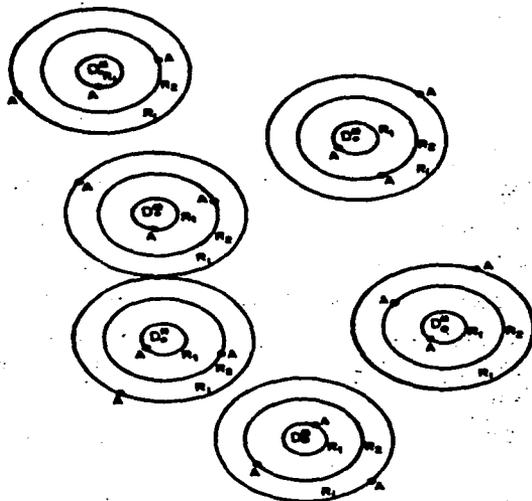


Figura 2.3-Los átomos donadores D^* tienen un conjunto de aceptores a las distancias R_1, R_2, \dots, R_n , sin importar la dirección. La rapidez de desexcitación por transferencia de un donador excitado está dada por la ec 2.25.

las respectivas distancias R_i , por lo tanto:

$$\zeta = \tau^{-1} \sum_{i=1}^{N_a} (R_i / R_0)^6 \quad (i=1,2,\dots,N_a) \quad 2.26$$

donde N_a es el número de átomos aceptores en el cristal.

La constante ζ antes definida dependerá del entorno de los activadores propios de cada donador. Muchos de ellos tienen un entorno tal que la constante ζ es la misma: se llama clase p a todos los donores que tienen un conjunto de aceptores A a las respectivas distancias R_i ($i=1,2,\dots,N_a$). La ecuación 25 da el valor ζ_p . Por lo que el valor de ζ_p dependerá del inverso de distancia relativa R_i , a la sexta potencia, de cada uno de los activadores. La figura 2.3 indica un conjunto de donadores de una clase determinada.

La rapidez de decaimiento de la población está gobernada por dos contribuciones: la desexcitación directa y la transferencia de energía. La primera aparece aún sin la presencia del activador y, con un parámetro de vida media τ , es proporcional a la población excitada n_p^* ; el segundo es igual al producto de la constante ζ_p y la población existente, n_p . La rapidez de cambio de población, de acuerdo a lo anterior, está determinada por la ecuación diferencial:

$$\frac{d}{dt} n_p^* = -\tau^{-1} n_p^* - \zeta_p n_p^* \quad 2.27$$

La solución, con la condición inicial $n_p^*(t) = n_p^*(0)$ en $t=0$, es:

$$n_p^*(t) = n_p^*(0) \exp \{-t(\tau^{-1} + \zeta_p)\} \quad 2.28$$

Si todos los donores y aceptores estuvieran asociados en una sola clase de entorno; la ecuación anterior gobernaría la población excitada con una rapidez de decaimiento igual al factor t de la exponencial, i.e., $(\tau^{-1} + \zeta_p)$. Naturalmente, existen una gran cantidad de clases, y es necesario tomar en cuenta todas ellas.

La probabilidad de que una donador de la clase p tenga un aceptor a

la distancia R_i es igual a

$$P(R_i) = \frac{4\pi R_i^2 dR_i}{V} \quad 2.29$$

donde V es el volumen del cristal .

La probabilidad de que un donador tenga un entorno de la clase p es:

$$P_p = \prod_{i=1}^{N_a} \frac{4\pi R_i^2 dR_i}{V} \quad i=1,2,\dots,N_a \quad 2.30$$

Con las ecuaciones anteriores podemos tomar en cuenta todas las clases . El numero de atomos donadores excitados al tiempo t , despues de la excitación , es (Eisenthal 1964):

$$n^*(t) = N_0 \int \dots \int \exp(-t(\tau^{-1} + K_p)) \prod_{i=1}^{N_a} \frac{4\pi R_i^2 dR_i}{V} \quad 2.31$$

El factor N_0 se ha introducido para indicar el número donadores excitados al tiempo cero, en cada clase, inmediatamente despues del flash . En alguna forma depende de una serie de factores como es : la intensidad del destello ; el coeficiente de absorción para la longitud de onda especifica; por eso está indicado genéricamente como una población inicial .

Entonces , la probabilidad para el numero de atomos excitados S^* en el tiempo estará determinada por las N_a integrales . Afortunadamente , no es necesario hacerlas todas sino solo una y elevar a la potencia N_a .

$$n^*(t) = N_0 \exp(-t/\tau) \left\{ \int_0^{R_v} \exp\left(-\frac{t}{\tau} \left\{ R_0/R \right\}^c \frac{4\pi R^2 dR}{V} \right) \right\}^{N_a} \quad 2.32.$$

R_v es el radio máximo, algunas veces tomado como el radio o tamaño de la muestra del material . La integral ha sido antes evaluada suponiendo la aproximación (Eisenthal 1964)

$$\left\{ R_0/R_v \right\}^c \left\{ t/\tau \right\} \ll 1 \quad 2.33$$

El radio crítico, R_0 , es de tamaño microscópico, típicamente de varias distancias atómicas; y la cantidad R_V es macroscópica. Por lo tanto, la aproximación propuesta es válida.

La población n^* en función del tiempo esta dada por:

$$n^*(t) = N_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} - N_0 \left\{ \pi (R_0/R_V)^3 \right\}^{1/2} t \right\} \quad \text{ec 34.}$$

Esta ecuación es válida para la luminiscencia después del destello o flash. Solo es válida para iluminación con flashes y no para después de iluminación continua (Eisenthal 1964). Resulta interesante escribir esta ecuación en función de la concentración crítica, C_0 y de la concentración de aceptores, C , es decir (Santner 1964):

$$n^*(t) = N_0 \exp \left\{ -t/\tau - \left[\pi (C_0/C) (t/\tau) \right]^{1/2} \right\} \quad \text{ec 35.}$$

$$\text{con} \quad C = N_0 / (4\pi R_V^3 / 3)$$

es el número de aceptores en una esfera de radio R_V .

Esta relación es más simple y relaciona cantidades macroscópicas que pueden medirse directamente, o sea las concentraciones, en lugar del radio crítico y la distancia R de la ecuación anterior, que son cantidades microscópicas y generalmente no medibles experimentalmente. Esta ecuación puede usarse para relacionar el efecto de la concentración con el decaimiento.

Como se advierte las ecuaciones 34 y 35 no representan funciones exponenciales puras. A tiempos cortos el segundo término domina sobre el primero, la gráfica se curva cuando tiene lugar la transferencia de energía. En la parte terminal, en cambio, domina la vida media de S^* . Si no existe transferencia de energía, o no existen aceptores, debe observarse una exponencial pura con una vida media τ , desde luego, suponiendo que no existen otras formas de desexcitación que la emisión directa.

INTERACCION DIPOLO - CUADRUPOLO

En la sección anterior se supone de manera implícita que ambos iones tienen transiciones permitidas. Bajo ciertas condiciones las transiciones dipolares son limitadas, o francamente prohibidas. Este es el caso del presente trabajo, uno de los iones tiene transiciones dipolares prohibidas. En el presente apartado la perturbación entre los átomos involucrados en la interacción son considerados como un dipolo por parte del donador y como un cuadrupolo por parte del aceptor. Esta consideración es físicamente aceptable a causa de las transiciones prohibidas del aceptor.

La ecuación 2.7, citada a continuación, permite calcular la rapidez de transferencia con el hamiltoniano adecuado, esta es:

$$P_{sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE \int dw_a p_a(w_a) \int dw'_s p_s(w'_s) |H'(w'_s, w_a; w_s - E, w_a + E)|^2 \quad 2.7$$

El hamiltoniano de interacción dipolo-cuadrupolo es de acuerdo con el apéndice A, A-12 :

$$H' = -\frac{e^2}{\epsilon R^3} \left[5/2 (\hat{R} \cdot \hat{U} \cdot \hat{R}) (\bar{r}_s \cdot \hat{R}) - \bar{r}_s \cdot \hat{U} \cdot \hat{R} \right] \quad 2.36$$

El primer producto tiene promedio cero. El producto $\bar{r}_s \cdot \hat{R}$ tiene promedio cero sobre todas las orientaciones de \bar{r}_s (Dexter 1953), mientras \hat{R} y \hat{U} no cambian.

Entonces, el hamiltoniano puede expresarse como :

$$H' = e^2/\epsilon R^4 \left[\bar{r}_s \cdot \hat{U} \cdot \hat{R} \right] \quad 2.37$$

Este es el hamiltoniano adecuado para describir la interacción dipolo cuadrupolo. Aunque los términos han sido explicados en el apéndice A, los recordaremos aquí: $e\bar{r}_s$, es el momento dipolar de una distribución de carga; $e\hat{U}$ es el momento cuadrupolar de la otra distribución de carga; y \hat{R} es el vector unitario en la dirección de los dos núcleos atómicos, figura 2.4.

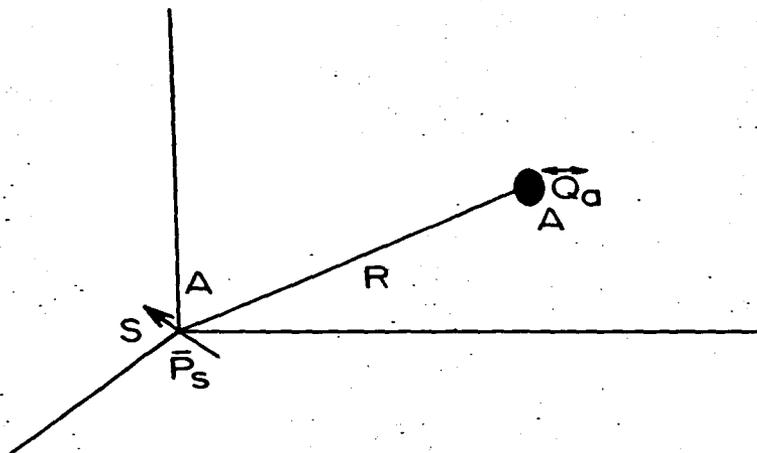


Figura 2.4- Los dos átomos S y A están representados por un dipolo y un cuadrupolo. El primero está situado en el origen y el segundo, el cuadrupolo, en la posición dada por \vec{R} .

Para el cálculo de la rapidez de transferencia de energía, según la ecuación 2.7, es necesario el cuadrado de 37. El Hamiltoniano de interacción adquiere una forma semejante al caso dipolo-dipolo antes estudiado. El resultado es (Dexter 1953):

$$|H'|^2 = 9 \alpha e^4 / 4 \epsilon^2 R^6 |\langle r_S \rangle|^2 |\langle Q \rangle|^2 \quad 2.38$$

Existe un factor de orientación dipolo-cuadrupolo, semejante al del dipolo-dipolo, cuyo valor en la ecuación 2.38 es 1/4 (Agramovich 1985). En general, el factor α depende de los estados particulares a tomar en cuenta, pero su valor es del orden de la unidad (Agramovich 1985). Así para estados S y D $\alpha = 1.266$ (Dexter 1953). La constante dieléctrica del medio es ϵ .

El momento cuadrupolar al cuadrado (Condon y Shortley 1935, Blokhintsev 1964):

$$e^2 |\langle Q \rangle|^2 = e^2 \sum |\langle x_i x_j \rangle|^2 \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad 2.39$$

La ecuación 2.38 en 2.7 permite expresar la rapidez de transferencia de energía $P_{sa}(dQ)$, o sea:

$$P_{sa}(dQ) = \frac{9e^4 \pi \alpha}{2 \hbar \epsilon^2 R^6} \left[\int dE \int d\omega'_S P'_S(\omega'_S) |\langle r_S(\omega'_S; \omega'_S - E) \rangle|^2 \times \int d\omega_a P(\omega_a) |\langle Q_a(\omega_a; \omega + E) \rangle|^2 \right] \quad 2.40$$

El primer factor del integrando es el elemento de matriz relacionado con la transición del átomo donador en estado excitado, S'. En el apartado anterior se explicó como se podía relacionar este elemento con la absorción o la emisión luminiscente de acuerdo a la conveniencia física de su observación. Conocida la curva de emisión, normalizada, y el tiempo de decaimiento intrínseco, es posible determinar este factor sin el conocimiento explícito de las funciones de onda del átomo correspondiente.

En el caso del segundo factor no ha sido abordado previamente, y

es más complicado cantidad de componentes que tiene : para las transiciones cuadrupolares la razón de probabilidad de transiciones cuadrupolares a dipolares varía aproximadamente como $(2\pi a/\lambda)^2$ (Blokhintsev 1964), que en el visible es de varios ordenes de magnitud. En el caso de la emisión, el problema reside en obtener curvas de emisión y vida media sin la presencia de otras impurezas. En el presente trabajo la excitación, y por tanto la emisión, corre a cuenta de otra impureza. Sin embargo, con la curva de emisión del átomo aceptor, con transiciones dipolares prohibidas, el elemento de matriz de la transición cuadrupolar se puede seguir el procedimiento anterior.

En un átomo libre, la transición cuadrupolar y la probabilidad de emisión espontánea se relacionan por la siguiente ecuación (Condon y Shortley 1934):

$$A = 1/\tau(q) = 32 \pi^5 / 5 \cdot h \lambda^5 | Q |^2 \quad 2.41$$

$\tau(q)$ es la vida media de la transición cuadrupolar.

Para incluir el ensanchamiento de la línea de emisión, es necesario dar a la A la forma de una banda que depende de la energía, $A(E)$, la integral o área bajo la curva $\int A(E) dE$ es igual al inverso de la vida media del estado excitado, $1/\tau(q)$. La función $f_a(E)$ representa la función de emisión observada, previamente normalizada. Por lo tanto, la relación entre ambas es análoga a la del caso dipolar de la sección anterior.

$$f_a(E) = \tau(q) A(E) \quad 2.42$$

La integral que se refiere al cuadrupolo en la ecuación 40 puede ser aproximada en términos de la curva de emisión, $F(E)$, y la constante de decaimiento, $\tau(q)$. Pero también, es necesario incluir el efecto del medio como campo efectivo, $n^{-3}(\epsilon/\epsilon_0)^2$, en la forma parecida al dipolo.

$$\int P_a(w_a) dw_a | \langle U(w_a, w_a + E) \rangle |^2 = \frac{10}{E} \frac{h^5 c^5}{e^2 r_a n^3} \left[\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right]^2 F_a(E) \quad 2.43$$

donde τ_a es la constante de decaimiento de la transición cuadrupolar.

Tomado en cuenta lo anterior y la ecuación 2.7 la rapidez de transferencia dipolo cuadrupolo esta dada por Dexter 1953. Agramovich 1985):

$$P_{sa}(dQ) = \frac{135}{4} \frac{\pi}{n^4} \frac{\alpha}{R^6} \frac{\hbar^2 c^3}{\tau_s \tau_a} \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^4 \int \frac{f_s(E) f_a(E)}{E^6} dE \quad 2.44$$

La presente ecuación está en función de las constantes de decaimiento, τ_s y τ_a ; y de las curvas de emisión $f_s(E)$ y $f_a(E)$ de los átomos sensibilizador y activador respectivamente, ambas normalizadas. Los parámetros experimentales son, por lo tanto, de emisión solamente.

En principio, se puede determinar la razón de transferencia de energía con datos de absorción ó emisión, del activador y del donador, según se ha visto antes. Siguiendo un camino similar para obtener la ecuación 2.44 se tiene (Dexter 1953):

$$P_{sa}(dQ) = \frac{135}{4} \frac{\pi}{n^4} \frac{\alpha}{R^6} \frac{\hbar^2 c^3}{\tau_a} \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^4 \int \frac{F_s(E) f_a(E)}{E^6} dE \quad 2.45$$

en función de la curva de emisión y vida media del aceptor y de la curva de absorción del donador. La probabilidad decrece rápidamente con la distancia, como una potencia de R^{-6} , en las últimas dos ecuaciones, y dependen directamente del traslape de las bandas de emisión y absorción. Suele hacerse una aproximación para la integral de traslape de la energía: se toma la energía promedio, E , en el centro de la emisión y sale del integrando. Se efectúa la integral de traslape con las curvas $f(E)$, o $F(E)$, normalizadas.

El radio crítico, R_0 , se determina con un criterio semejante a la interacción dipolo dipolo: la distancia a la cual la probabilidad

de transferencia y de emisión son iguales .

Si tomamos la ultima ecuacion y como todos los terminos son numericos ya conocidos, a través de los experimentos o se pueden calcular, entonces, queda la distancia entre donador-aceptor, R. Esta distancia depende, en promedio, de la concentración de los donadores y aceptores en la red. La distribución de estos es al azar, por lo tanto R es un dato microscópico no conocido. La ecuación en función de esta distancia y denotando todos los factores numéricos, con excepción de la vida media del donador τ_s , esta dada por:

$$P_{sa}(dQ) = \frac{M}{\tau_s R^6} \quad 2.46$$

$$\text{donde } M = \frac{135 \alpha \hbar^6 c^6 G_0}{4 \pi n^4} \left[\frac{3}{c^{1/2} \tau_s} \right] \int \frac{F^2(E) F_a(E)}{E^6} dE.$$

El radio crítico en el presente caso es la distancia tal que la rapidez de probabilidad de transferencia es igual a τ_s^{-1} , o sea cuando $M = R_0^6$. En forma análoga al caso dipolo-dipolo, la ecuación de rapidez de transferencia de energía con un mecanismo de dipolo cuadrupolo está dada por:

$$P_{sa}(dQ) = \frac{1}{\tau_s} (R_0/R)^8 \quad 2.47$$

Dicha rapidez decrece rápidamente con la distancia, como R^{-8} . En el caso dipolo-dipolo tiene un factor R^{-6} . Sin embargo, en ciertas condiciones el radio crítico es mayor en el caso dipolo-cuadrupolo. Cuando la transición dipolar es prohibida, no cero, la probabilidad de transferencia de energía por medio de un mecanismo dipolo-dipolo disminuye, el radio crítico también decrece. En estas condiciones, la interacción dipolo-cuadrupolo es más favorable, al igual que el radio crítico de la ecuación 2.47.

Una relación interesante que puede reforzar lo anterior, es el cociente de transferencia de energía dipolo-dipolo a una transferencia de energía mediante una interacción dipolo cuadrupolo en términos de las intensidades de oscilador dipolar y

cuadrupolar f_d y f_0 . respectivamente (Powell y Blasse 1980):

$$\frac{P_{sa}(d0)}{P_{sa}(dd)} = \left[\frac{\lambda}{R_{sa}} \right]^2 \frac{f_0}{f_d} \quad 2.48$$

donde λ es la longitud de onda de la emisión del donador y R_{sa} es la distancia entre los átomos S y A. Naturalmente, si f_d es pequeña, el cociente aumenta favorablemente para la transición d0 del numerador: el cociente al cuadrado es de varios órdenes de magnitud, e influye grandemente en la rapidez de transferencia d0 del numerador de esta ecuación.

Con esta última ecuación se puede calcular la P(d0) a partir de la antes determinada P(dd) aunque formalmente son independientes:

POBLACION EXCITADA EN FUNCION DEL TIEMPO-

Todo átomo S excitado que pertenece a una clase p, caracterizado porque la colección de átomos aceptores cercanos están a las distancias $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_i, \dots, R_v\}$, donde R_v es del orden del tamaño de la muestra, tiene una probabilidad de transferencia dada por la suma de la ecuación 2.47 para cada una de dichas distancias, o sea:

$$K_p = \sum 1/\tau (R_i/R_0)^6 = \sum K(R_i) \quad 2.49$$

La rapidez de desexcitación del conjunto de átomos de la clase p está determinada por la constante K_p y la de vida media τ^{-1} , es decir:

$$\dot{n}_p^* = -\tau^{-1} n_p^* - K_p n_p^* \quad 2.50$$

$$n_p^* = N(0) \exp -(\tau^{-1} + K_p) t \quad 2.51$$

esta ecuación es la solución con la condición inicial $n^*(t=0)=N(0)$

Tomando en cuenta todas las clases se obtiene una ecuación parecida a 2.31, esta es:

$$n^+(t) = N(0) \exp(-t/\tau) \left[\int \exp(-t/\tau) (R/R_0)^2 \frac{4\pi R^2 dR}{V} \right]^{N_a} \quad 2.52$$

cuya solución esta dada por:

$$n^+(t) = N(0) \exp\{-t/\tau - \Gamma(1-3/8)(N_a/Co)(t/\tau)^{3/8}\} \quad 2.53$$

donde Γ es la función gamma

El decrecimiento no es una exponencial pura del tiempo, pero transcurrido un tiempo suficientemente grande los átomos excitados cercanos a los aceptores han donado su energía, y domina la desexcitación por emisión de átomos lejanos de aceptores. En el tiempo inmediato al flash domina el término de la transferencia. La curvatura se preve menos prominente que en el caso de una interacción dipolo-dipolo. Así, las medidas del decaimiento de la luminiscencia, después del destello de excitación, puede ayudar a la determinar el caracter de la interacción.

INTERACCION DE INTERCAMBIO

Los iones donador y aceptor pueden encontrarse a una distancia relativamente tan pequeña que las funciones de onda de los electrones mas exteriores se traslapan. En tal caso, puede establecerse entre los electrones una interacción coulombiana directa acompañada de un término que tiene su origen en el tratamiento de partículas iguales de la mecánica cuántica. Así en la descripción de un sistema de dos partículas iguales - o más - se introduce la degeneración por indistinguibilidad de las partículas y además, en el caso de electrones, el Principio de Exclusión de Pauli. A partir de esto es generado el término de energía de intercambio. La energía del electrón excitado en el átomo S es transferida al átomo aceptor por este intercambio de los electrones de ambos átomos.

En las secciones anteriores se han usado las funciones de onda de los estados inicial y final con el hamiltoniano de interacción en la aproximación multipolar. Sin embargo, de acuerdo al apéndice A, un sistema de dos electrones da lugar a otro término, a saber:

$$\langle \psi'_a(1) \psi_a(2) | -\frac{e^2}{r_{12}} | \psi_a(2) \psi'_a(1) \rangle \quad 2.54$$

Este término se conoce como de intercambio y corresponde a la interacción de las densidades de carga complejas $\psi'_a(1)\psi'_a(1)$ y $\psi_a(2)\psi_a(2)$ (Anderson 1963, Dexter 1953).

En el caso particular de electrones s orbitalmente no degenerados, Heisenberg y Dirac mostraron que aún cuando la energía de intercambio tuviera un origen electrostático, es posible escribirla como el producto de las variables de spin de los dos electrones (De la Peña 1979, Van Vleck 1944), o sea:

$$H' = J_{12} \bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2 \quad 2.55$$

donde J_{12} es la integral de traslape de las nubes electrónicas de

los dos dos átomos .

dicho Hamiltoniano resulta de interés cuando las dos nubes electrónicas se traslapan dando lugar al intercambio. La rapidez de probabilidad de transferencia es según la ecuación 2.7 (Dexter 1953):

$$P_{aa}(\text{inter}) = -\frac{2\pi}{\hbar} K^2 \int f_a(E) F_a(E) dE \quad 2.56$$

$$\text{con } K^2 = \left| \langle \psi_a'(1) \psi_a(2) \mid -\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} \mid \psi_a(2) \psi_a'(1) \rangle \right|^2$$

donde la integral corresponde al traslape de las bandas de emisión y absorción tal como se consideraron en los casos anteriores.

Se ha considerado solo un electrón de cada ión. Así, la integral de intercambio o traslape da lugar a la intensidad de la interacción. En general es difícil establecer en un cálculo la magnitud de este traslape, más aún, tratándose de electrones f del donador y electrones d para el aceptor; llegar a una expresión analítica exacta es un problema muy complejo. En el caso más simple considerado corresponde a un electrón en cada uno de los átomos y en orbitales s . La solución para la rapidez de transferencia de energía mediante la interacción de intercambio entre un donador y un aceptor por Inokuti e Hirayama (1965), el resultado es:

$$P_{aa}(\text{interc.}) = \frac{1}{\tau} \exp\left(\gamma \left(1 - \frac{R_{aa}}{R_0}\right)\right) \quad 2.57$$

$$\gamma = 2R_0 / L$$

donde L es "un radio efectivo de Bohr", R_0 el radio crítico de la interacción y R_{aa} la distancia donador aceptor. La rapidez de decaimiento de los iones excitados en presencia de los activadores y con un pequeño traslape de las nubes electrónicas de los donores y aceptores esta dada por:

$$n^*(t) = \exp\left(-t/\tau - \gamma^{-1} \frac{C}{C_0} g(\exp \gamma t / \tau)\right) \quad 2.58$$

la función $g(z)$ se define como (Inokuti e Hirayama 1965)

$$g(z) = 6z \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-z)^m}{(m+1)^4 m!} \quad m = 0, \dots, \infty. \quad 2.59$$

la cual se puede aproximar para z grande i.e. $z > 10$ $g(z)$

$$g(z) = (\ln z)^3 + 1.7316 (\ln z)^2 + 5.934 \ln z + 5.445 \quad 2.60$$

En algunos casos los iones S y A están separados por un ión de la red, particularmente un anión, y el intercambio no es directo, las nubes electrónicas de esos iones no tienen traslape alguno. El intercambio se da a través de este ión intermedio y es conocido como un mecanismo de superintercambio. En los halogenuros alcalinos los iones de la luminiscencia sensibilizada son impurezas catiónicas y como tales se acomodan sustitucionalmente en los sitios de los cationes. En la interacción de superintercambio los iones de red intermedios intervienen en el proceso de la transferencia de energía.

Daufner y Heber (1980) aportaron una estimación para la rapidez de transferencia de energía por superintercambio. La relación es:

$$P_{sa}(\text{super}) = \frac{1}{7} \exp\left(-\frac{2}{L}(R_0 - R_{sa})\right) \quad 2.61$$

donde R_0 es el radio crítico y R_{sa} la distancia donador-aceptor.

Con esto último se han revisado los mecanismos posibles de interacción entre dos átomos. En cada caso se ha obtenido la ecuación de rapidez de transferencia de energía. Algunas de ellas se pueden calcular con datos experimentales.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

El presente estudio espectroscópico del fenómeno de la transferencia de energía en $\text{NaI:Eu}^{2+};\text{Mn}^{2+}$ constituye el trabajo original, no conocido antes. De manera que este capítulo es la aportación y, por ende, reviste una mayor importancia.

En este capítulo se describen en primer lugar las técnicas empleadas así como los aparatos y el equipo usado, y los resultados experimentales obtenidos. Después se establece un modelo de cinética de estados para usarla en el cálculo del apareamiento; este mismo modelo se aplica a la obtención de la rapidez de transferencia de energía observada experimentalmente. Con esto se da la discusión en la cual analizamos los resultados experimentales a la luz de la teoría del capítulo anterior y del modelo cinético antes mencionado. También se mencionan algunos resultados obtenidos con cristales de $\text{NaI:Eu}^{2+};\text{Mn}^{2+}$ con mayor concentración de impurezas.

ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN Y DE EXCITACIÓN

El equipo usado para obtener estos espectros es un espectrofluorímetro Perkin Elmer modelo 650 - 10S. Este aparato consta de una fuente de excitación consistente en una lámpara de Xenón de 150 w.; un sistema de lentes condensadoras y una rejilla de difracción de forma cóncava como monocromador de excitación que esta antes del paso de la luz sobre la muestra; otro monocromador, llamado de emisión, está después del paso de la luz sobre la muestra con su respectivo sistema de lentes condensadoras, y un detector de luz. El detector usado es un tubo fotomultiplicador (Hamamatsu R 928) el cual mide la intensidad de luz emitida por la muestra, previamente monocromatizada. También cada uno de los sistemas mencionados tienen un sistema electromecánico sobre la

rejilla de difracción que permite un barrido sobre un espectro de las longitudes de onda dentro de un intervalo máximo de 220-800nm. La longitud de onda de excitación es fijada en el monocromador de excitación y el espectro de emisión es observado mediante un barrido a través del monocromador de emisión: la magnitud relativa de este espectro de emisión es impresa en una graficadora. Sobre esta gráfica se toman las magnitudes del espectro y la señal integrada. El espectro de excitación es tomado en forma similar. La longitud onda de la línea de emisión es fijada en el monocromador de emisión, y el monocromador de excitación barre sobre un intervalo de longitudes de onda deseado, se detiene manualmente. La señal es impresa en la graficadora sobre papel en forma proporcional a la sensibilidad del tubo fotomultiplicador. Se mide la longitud de la señal y se multiplica por la sensibilidad del tubo fotomultiplicador. La figura 3.1 representa el arreglo interno de monocromadores y la óptica y mecánica del espectrofluorímetro.

ESPECTROSCOPIA DE TIEMPO RESUELTO Y MEDICIÓN DE VIDAS MEDIAS

La determinación de la vida media y de la población excitada como función del tiempo son importantes para la determinación de la interacción dominante en el proceso de la transferencia de energía. La aplicación del laser entonable de potencia media permite estudiar emisiones aún cuando sean de baja intensidad. Es necesario un pulso corto y estable para estudiar estas propiedades. La dependencia de la vida media del estado excitado con la longitud de onda, la temperatura y concentración así como de la población dependiente del tiempo ayudan a la comprensión de las propiedades ópticas que nos ocupan.

La primera parte del equipo esta constituida por un laser pulsado de nitrogeno- EG & G PAR Dyscan 2100 UV - cuyo periodo de repetición puede ser controlado. El ancho del pulso en el tiempo es de 1 ns. con una energía de 1 mJ, o sea una potencia de pulsos de 10^6 w. La longitud de onda usada en todos los casos era de 337 nm. El haz es concentrado, con lentes de cuarzo, sobre la muestra colocada dentro del criostato .

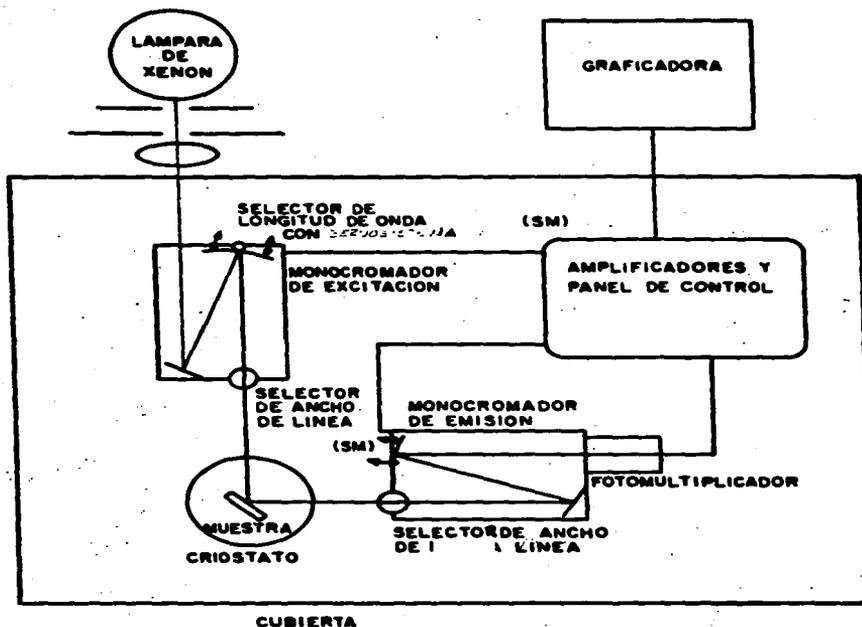


Figura 3.1 Configuración esquemática del fluorímetro usado para las medidas de los espectros de emisión y excitación.

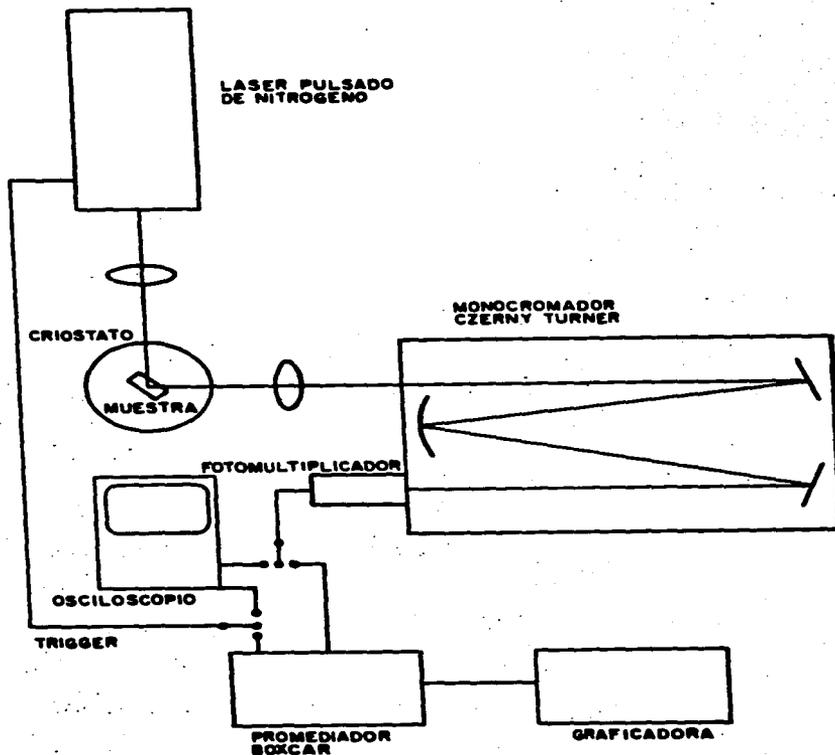


Figura 3.2 -Configuración del equipo usado para la medición de las constantes de decaimiento . En primer lugar, el laser pulsado de Nitrogeno manda el haz sobre la muestra . De la emisión del cristal ,situado en el criostato, es parcialmente tomada por el monocromador Czerny-Turner y el haz se dirige hacia un fotomultiplicador . Finalmente se despliega en un osciloscopio, o en una graficadora a través de un promediador .

En un segundo término está la unidad selectora de longitud de onda constituida por un monocromador del tipo Czerny-Turner de 0.45 m. de distancia rejilla a fotomultiplicador. Selecciona un ancho de banda de 1Å y un intervalo entre el visible y el ultravioleta de 220 a 300 nm. El tubo fotomultiplicador para estos experimentos fue un Hamamatsu R943-03, el cual tiene una respuesta uniforme en el intervalo de longitudes de onda mencionado, y requiere de enfriamiento para la estabilidad de la respuesta así como de una fuente de voltaje regulada .

Por último, la señal saliente del fotomultiplicador es desplegada en un osciloscopio Tektronix modelo 485. En particular, este osciloscopio permite la entrada de una señal de sincronización de disparo con el laser pulsado, y a partir de esta, fijado un retardo, desplegar la respuesta luminiscente del fotomultiplicador, la cual es fotografiada sobre el osciloscopio. El propósito de esta condición es evitar el traslape del pulso, por reflexiones indeseables, con la señal luminiscente de la muestra. También dispone el equipo de un promediador llamado Boxcar - PAR modelo 162 con un integrador modelo 165- con la salida a una graficadora. También en este caso el retardo de la señal respecto del pulso laser es fijado con el mismo propósito anterior. Sin embargo, tiene la característica de discriminar señales rápidas de otras de menor vida media: es una espectroscopia que se puede resolver en el tiempo.

Algunas veces es mejor desplegar la curva de decaimiento en el osciloscopio y tomar la fotografía sobre todo con el cambio de temperatura: la toma de una curva de decaimiento en el boxcar requiere de 15 minutos, en ese tiempo la temperatura del criostato puede cambiar. La señal desplegada en el osciloscopio es fotografiada: en ese caso, la temperatura instantánea es suficiente para correlacionarla con la vida media. La escala mínima del osciloscopio es de 50 ns. Las señales procesadas pueden ser resueltas hasta en 25 ns. Es decir, la razón de transferencia de energía puede ser determinada, como se vera después, hasta el orden de magnitud del tiempo mínimo como el mencionado con anterioridad.

La figura 3.2 ilustra en forma de bloques la configuración del equipo descrito en los párrafos anteriores .

EXPERIMENTOS

Los cristales usados fueron crecidos por el Sr. Ricardo Guerrero en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la UNAM por el método Czochralsky. Por este método pueden obtenerse monocristales muy adecuados para el estudio de las propiedades ópticas. Por las propiedades nigroscópicas del NaI las sales fueron tratadas térmicamente durante una hora a 200 °C. antes de la fusión previa al crecimiento para desprender el agua . La atmósfera interior del horno requiere de vacío durante el secado de las sales, y de Argón seco durante el crecimiento de los cristales para prevenir la presencia de iones OH^- como impurezas indeseables. El cloruro de Europio - $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - fue secado, y reducido en atmósfera de H_2 por técnicas bien conocidas (Cooley y Yost 1946). De manera análoga para el Cloruro de Manganeso el tratamiento de secado aplicado ha sido de uso en forma sistemática previo al crecimiento. Estas impurezas se incorporan en la mezcla para el crecimiento del cristal.

Las muestras tomadas para las medidas ópticas fueron cortadas en dos secciones, una de ellas para el propósito de medir las cantidades de interés en este trabajo y la otra para medir la concentración de las impurezas. Esto último fue realizado por la M. en C. Cristina Garza en el Instituto de Física. En fase acuosa y por espectroscopia de absorción atómica se determinó la cantidad de Europio y de Manganeso en cristales análogos a los usados en las diversas medidas ópticas.

Las medidas ópticas fueron tomadas en un criostato al vacío por la naturaleza higroscópica del NaI. Los criostatos usados han sido diseñados y construidos en el IFUNAM y la UAM-I. El enfriamiento, para temperatura menor a la ambiente, se lleva a cabo con nitrógeno líquido cuyo contacto con una barra de cobre enfría a

Tabla 3.1 - Concentraciones de las muestras de NaI: Eu; Mn usadas en el presente trabajo. Las medidas fueron determinadas por Espectrometría de Absorción Atómica.

Cristal	Contenido de Eu	Contenido de Mn
NaI: Eu	12 ppm.	-----
NaI:Eu;Mn	10 ppm.	50 ppm
NaI :Eu; Mn;	50 ppm.	350 ppm.

esta y a la muestra. La temperatura es medida con un termopar de cobre - constantan, instalado sobre la platina de la barra de cobre antes mencionada de manera que esta en buen contacto termico y cerca de la muestra. Con el termopar y un corrector de punta fria -de la casa Omega - y un milivoltmetro puede medirse adecuadamente la temperatura de la muestra. Las temperaturas en el trabajo varian entre temperatura de nitrogeno liquido y ambiente, es decir de 78°K a 300°K.

Los espectros de emision, de excitación y la determinación de las vidas medias de los estados excitados fueron obtenidas con ayuda del criostato antes mencionado. Para evitar la luminiscencia espúrea se tomaban orientaciones adecuadas y el interior del criostato se ennegrecio. Asimismo, la mejor posición y la orientación eran buscadas para lograr la mayor intensidad de la señal y el menor ruido. Tanto la lámpara de excitación, como el tubo multiplicador tienen una respuesta variable en el espectro luminiscente. Por esta razón, las medidas fueron corregidas para la intensidad espectral de la lámpara como para la sensibilidad del fotomultiplicador.

Particularmente, con el proposito de dispersar y uniformizar la distribución de las impurezas, hemos tomado medidas con los cristales templados. Los cristales fueron introducidos en una mufla durante una hora a una temperatura de 800°K y enfriados inmediatamente en acetona. Los cristales rápidamente se introducen en el criostato; se hace vacío en el interior para evitar que el cristal se humedezca así como las paredes y las ventanas del criostato. El vacío se mantiene durante las observaciones y medidas, y más aun cuando las medidas fueron llevadas a cabo a baja temperatura.

El espectro de absorción del ión Eu^{2+} en NaI, figura 3.3, consta de dos bandas en el UV, para cristales templados y de baja concentración (Lopez 1981). La banda de menor energía se extiende entre 320 y 430 nm. y tiene lugar debido a la transición desde el estado base, $4f^7$, a la configuración $4f^65d$ (t_{2g}). La banda de mayor energía se extiende desde 240 a 320 nm. y es debido a

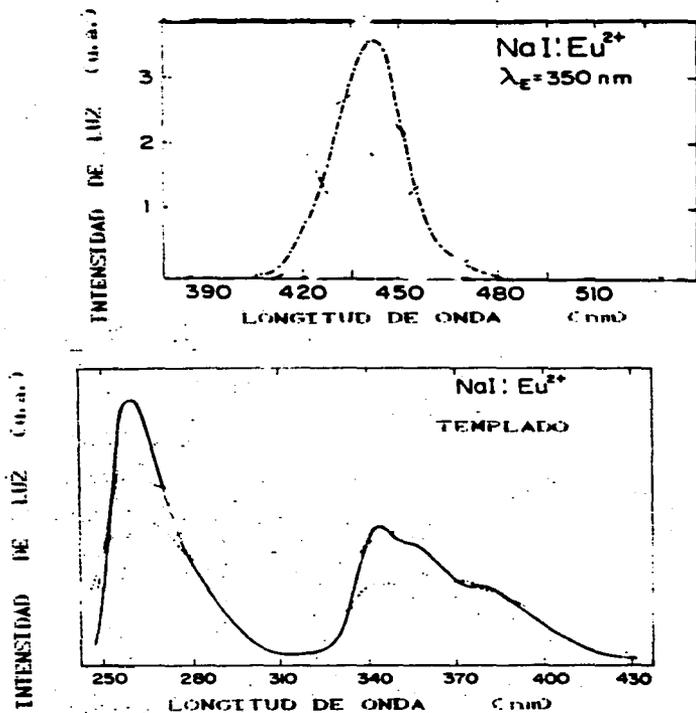


Figura 3.3 - Espectros de emisión y excitación de Yoduro de Sodio contaminado con Eu²⁺ templado, y a temperatura ambiente (Lopez y colaboradores 1981).

transición del estado base a la componente e_g de la configuración $4f^6 5d$. La separación de los centros de gravedad de estas dos bandas, conocido como $10Dq$, tiene una magnitud igual a 10631 cm^{-1} (Hernández y col. 1980).

La banda de menor energía muestra una mayor estructura debido a interacciones spin-orbita de esa configuración; otras contribuciones del mismo orden a esta textura se atribuyen a interacciones de Coulomb e intercambio (Lopez y col. 1981, Hernández y col. 1980).

En la figura 3.3 se muestra el espectro de emisión de Eu^{2+} en NaI para cristales templados (Lopez idem.). Esta consiste de una banda centrada en los 439 nm y de 0.16 ev de anchura, atribuida a dipolos aislados de Eu^{2+} -vacancia cation. El Europio es un buen absorbedor de luz en el ultravioleta y se encuentran dos bandas de absorción para las cuales tiene una emisión centrada en 439 nm . La vida media del Eu excitado en diferentes halogenuros alcalinos es típicamente de $1 \mu\text{s}$ a temperatura ambiente (Rubio y col. 1987, Muñoz y col 1988). En forma semejante al $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, el origen de la emisión de Eu^{2+} en NaI tiene lugar como resultado de la desexcitación del estado $4f^6 5d(t_{2g})$ al estado base $4f^7$ (Merkle y col. 1977, 1978). El estado $4f^6 5d(e_{2g})$, en cambio, es más energético que el anterior, pero tiene dos canales de desexcitación: por decaimiento no radiativo al anterior (t_{2g}), o por decaimiento a un estado excitado de la configuración $4f^7$ (${}^6P_{7/2}$) el cual decae no radiativamente al estado base.

Para una muestra de NaI doblemente contaminada con iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} y templada en las condiciones anteriormente especificadas se obtuvo un espectro de emisión como lo muestra la figura 3.4. La concentración de Eu es 10 ppm y la de Mn 50 ppm . La excitación de 3.67 ev corresponde a la transición del Eu^{2+} tal como sucede para el NaI contaminado solo con Eu^{2+} , en cantidades pequeñas, o sea $4f^7 \rightarrow 4f^6 5s(T_{2g})$. La emisión esta centrada en 440 nm y el ancho de la banda es 0.16 ev tal como se observó antes (Lopez y y col. 1981). El espectro de emisión de la misma muestra a temperatura de nitrógeno líquido es prácticamente igual excepto

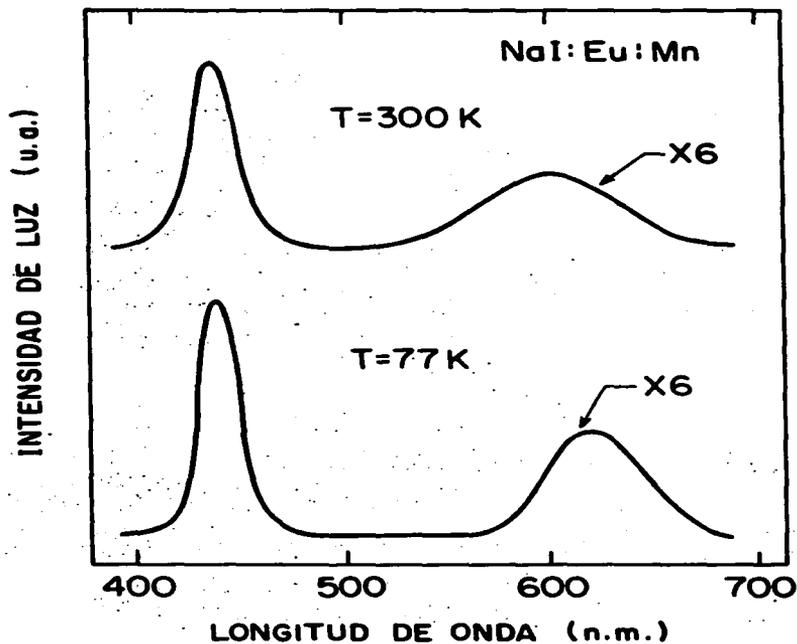


Figura 3.4- Espectros de emision de una muestra de Yoduro de Sodio contaminada con Eu^{2+} y Mn^{2+} . La muestra ha sido calentada a 800K° durante media hora y templada en acetona. La longitud de onda de la excitacion es de 370 nm.

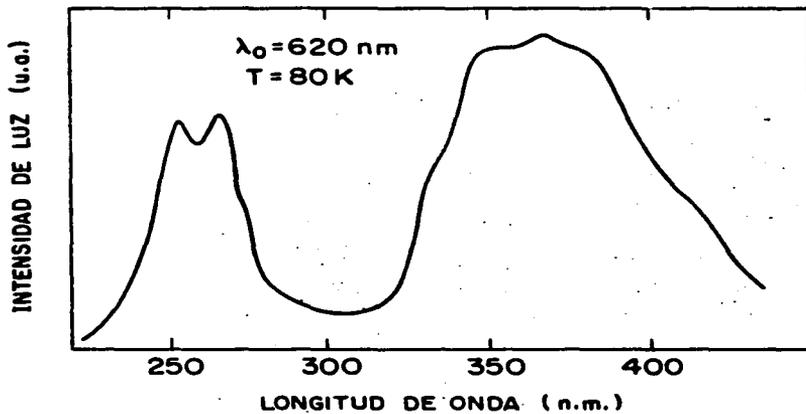


Figura 3.5- Espectro de excitacion de la longitud de onda de 610 nm. La muestra ha sido calentada y templada como la de la figura anterior.

porque las bandas son mas estrechas .

En cambio, la banda de baja energia, centrada en 610 nm., a temperatura ambiente, no habia aparecido en cristales contaminados exclusivamente con iones de Eu^{2+} . Solo aparece cuando la contaminación se lleva a cabo con los dos elementos indicados, Europio y Manganeso. Por lo tanto, esta emision esta relacionada con los iones de Manganeso y ha sido identificada con la desexcitacion de los iones de este. Esta emision tiene lugar entre el estado excitado ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ y el estado base ${}^6\text{A}_1$ (Rubio 1985). Es notable, en la figura referida, el cambio de posición de la emision roja con la temperatura. El centro de la emision se desplaza de 610 nm. a temperatura ambiente, hasta 630 nm. a 80°K . Asimismo, disminuye su anchura con la temperatura.

El espectro de excitación de la banda centrada en 610 nm. muestra dos bandas semejantes al espectro de excitación de NaF:Eu^{2+} (López y col. 1980). La energia de excitación es variable entre 220 y 440 nm. Se midió a temperatura de Nitrogeno liquido. Por lo tanto, un fotón excita un ión de Europio el cual transfiere al ión de Manganeso, y esto da como consecuencia el espectro de excitación de la figura 3.5.

Los espectros de emision fueron tomados en función de la temperatura, desde ambiente hasta temperatura de nitrogeno liquido. De las dos bandas que se aparecian se calculó el área de ellas, en escala de energia. El resultado aparece en la figura 3.6. Cada una de ellas muestra un comportamiento uniforme en el intervalo de temperaturas mencionado. El cociente de estas dos cantidades es tambien uniforme. Por lo tanto, la cantidad de energia transferida del conjunto de donores al conjunto de los aceptores no depende de la temperatura .

La tercera clase de experimentos que se realizaron fue la determinación de las vidas medias asociadas a cada una de las dos bandas, es decir, la emision azul y la roja. Para establecer el origen fisico de las bandas como resultado de un solo tipo de

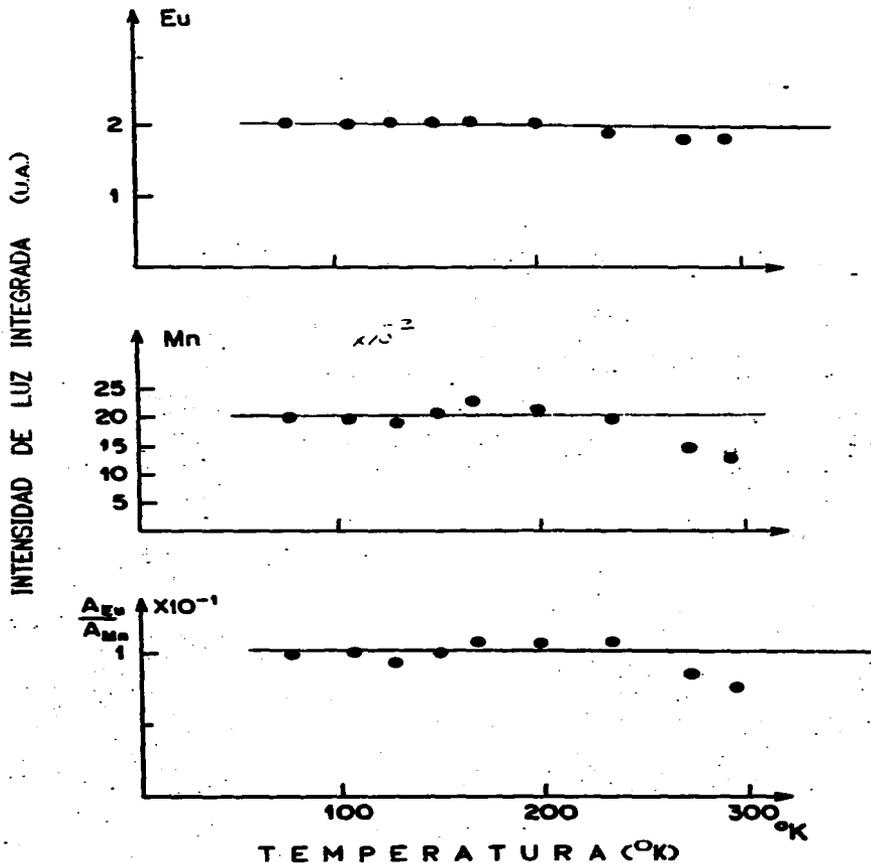


Figura 3.6-Area integrada de las emisiones de $\text{NaI:Eu}^{2+};\text{Mn}^{2+}$ en función de la temperatura. En la parte de arriba esta la intensidad integrada de la emisión del Eu^{2+} , de 439 nm. En medio esta la intensidad integrada de la emisión del manganeso. Abajo el cociente de las dos primeras.

transición es necesario determinar la vida media de la banda en algunas longitudes de onda, tanto en el máximo como en energías en torno a este. La vida media de la banda azul, en el centro. (440nm.) es de 0.95 μ s (+/- 0.05 μ s.) y en los lados de este es igual. De manera parecida, la banda roja, del Mn, tiene un vida media de 0.65 ms en tres puntos distintos dentro del ancho de banda, incluido el máximo. Por lo tanto, la banda luminiscente del Eu producida por la transición mencionada tiene un solo valor para la vida media en todo el ancho. De igual manera para la banda roja la vida media en todo su ancho no cambia y es igual a 0.65 ms.

El decaimiento de la banda atribuida al ión de Eu²⁺ con centro en 440nm. fue determinado con el equipo de vidas medias antes descrito. Las fotografías y el análisis de la luminiscencia tomada a temperatura ambiente con el promediador Boxcar, antes mencionado, muestran un decaimiento exponencial puro. Es decir, las gráficas del logaritmo de la intensidad en función del tiempo son líneas rectas bien definidas (figura 3.7). A temperatura ambiente para cristales recién templados, con niveles de 10 ppm de Eu y 50 de Mn, la vida media es de 0.95 μ s.

La constante de decaimiento para el ión de Eu²⁺ en el yoduro de sodio fue medida, sin manganeso, en función del tiempo. El resultado se muestra en la figura 3.8. Es un decaimiento exponencial simple con una constante de decaimiento igual a 0.99 μ s. Dentro del intervalo de incertidumbre es igual al decaimiento de los iones de Eu en el caso en que los cristales contienen Manganeso.

De manera análoga, el decaimiento de la banda roja atribuida a la emisión del manganeso, y centrada en 610 nm., resultó mostrar también una exponencial pura. Para un cristal templado la figura 3.9 muestra el decaimiento como función del tiempo, en escala semilogarítmica. La vida media, τ_0 , a temperatura ambiente es de 0.65 ms.

A otras temperaturas también se determinó la constante de decaimiento. Las dos bandas de emisión tienen un decaimiento

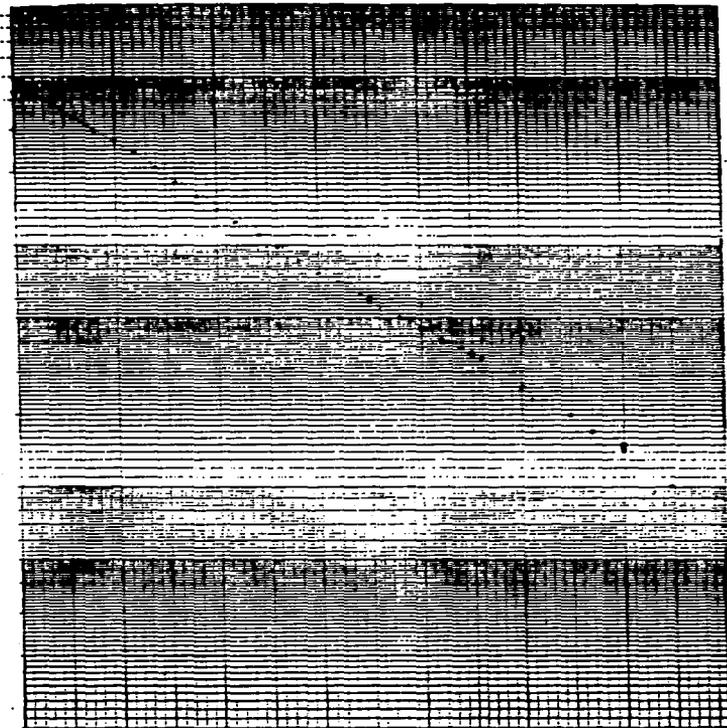


Figura 3.7 Decaimiento en el tiempo de la emisión de Eu^{2+} en NaI doblemente contaminado. El decaimiento muestra que la exponencial es pura, o simple. la vida media es $1\mu\text{s}$.

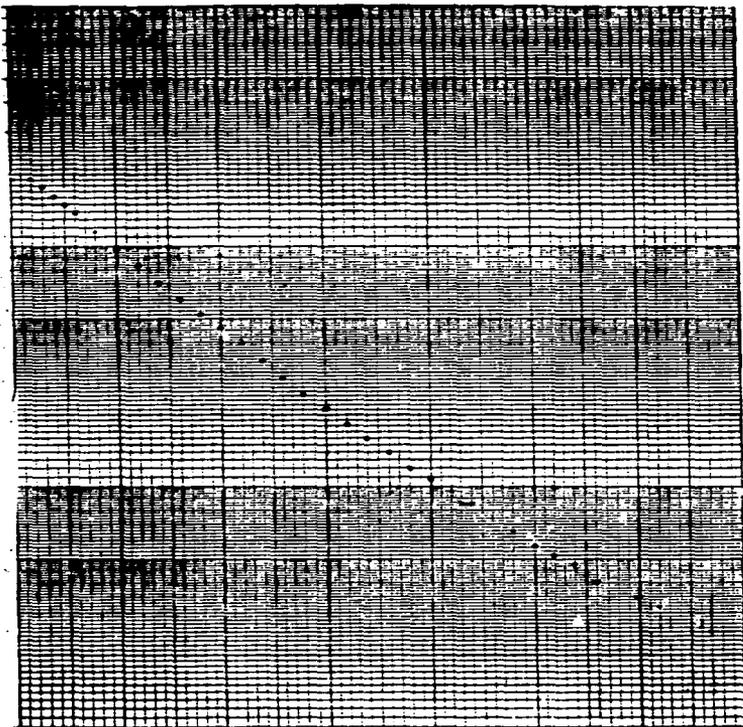


Figura 3.8 -Decaimiento en el tiempo de la emision de Eu^{2+} en NaI monocontaminado. De manera semejante a la anterior es una recta. el valor de la vida media es $0.96 \mu\text{s}$.

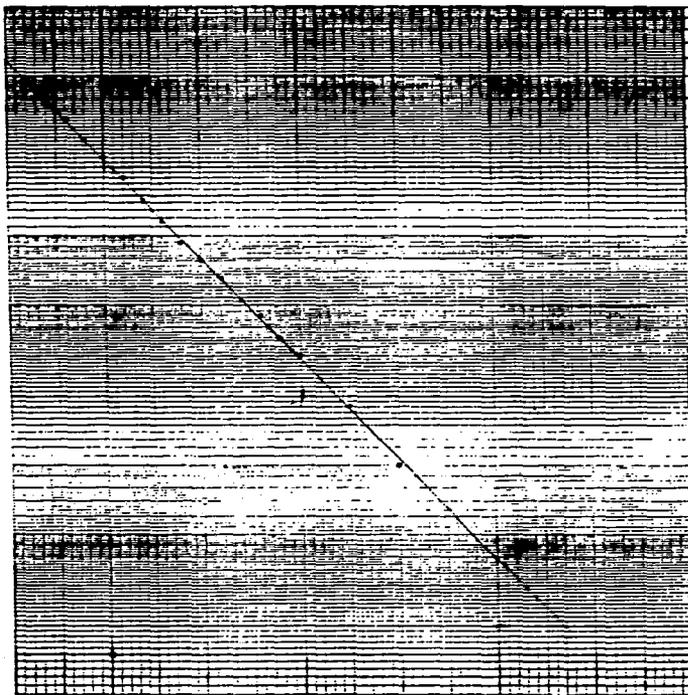


Figura 3.9.-Decaimiento en el tiempo de la emisión de Mn^{2+} en NaI doblemente contaminado.

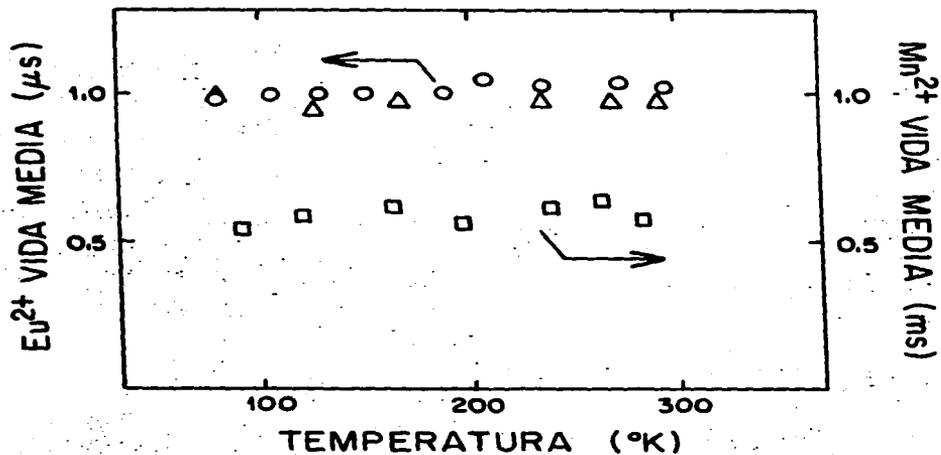


Figura 3.10- Las vidas medias de las emisiones de Europio y manganeso en función de la temperatura. La primera esta en μs . y la segunda en ms. Los círculos corresponden a muestras $\text{NaI}:\text{Eu}^{2+}$, y los cuadrados a $\text{NaI}:\text{Eu}^{2+};\text{Mn}^{2+}$.

exponencial simple en el intervalo de temperatura ambiente a temperatura de nitrógeno líquido. La vida media como función de la temperatura es uniforme dentro del intervalo de temperaturas mencionado (figura 3.10). La incertidumbre estimada en los puntos de esta figura es de 5%. Dentro de este margen de error se establece como constantes las vidas medias de las bandas. Lo anterior es válido para un cristal con una concentración relativamente baja, 10 ppm de Eu y 50 ppm de Mn; cuando la concentración es notoriamente mayor empiezan a observarse cambios en la vida media.

Se sabe que el cristal en condiciones de alta temperatura distribuye sus impurezas al azar. El templado retiene esta distribución y evita la formación de agregados (Taylor et. al. 1981). Para conocer la influencia del templado en la formación de las bandas se templó el cristal en diversas condiciones. Los cristales, calentados siempre a 800 °K por una hora, fueron templados en diferentes medio-ambientes: aire, sobre una placa de cobre, en aceite, en acetona y en Nitrógeno líquido. En la figura 3.11 se muestra la emisión del cristal, de alta concentración de impurezas como función de diferentes templados. Aparece una banda verde, centrada en 530 nm., debida a la formación de agregados durante el templado el cual no parece ser suficientemente rápido.

La relación de intensidades de las emisiones de las bandas de Europio y de Manganeso, para cristales mayormente contaminados, 50 ppm de Europio y 350 de Manganeso, es mayor cuando el cristal es templado en acetona que es un templado rápido. En tanto, el templado en aire ó sobre un bloque de Cobre es desfavorable para la formación banda roja. La vida media de la banda verde de 530nm es 0.17 ms. Es decir, decae mas rápidamente que la banda roja.

Para el mismo cristal mencionado se midió el espectro de emisión, sin ningún tratamiento térmico previo, es decir, tal y como salió del crecimiento. Este espectro muestra una banda verde muy prominente y una banda roja disminuida, figura 3.12. Esta banda verde tiene una constante de decaimiento de 0.17ms.

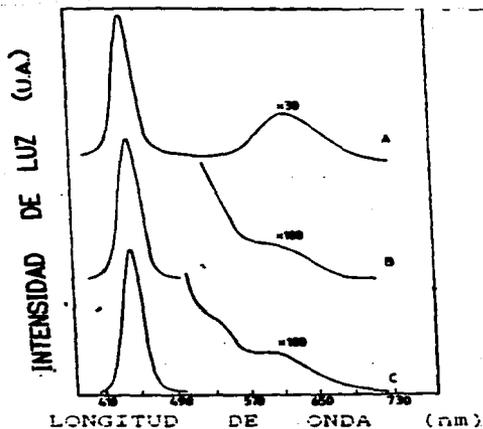


Figura 3.11-Espectros de emisión de una muestra de $\text{NaI:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. Cada una de las curvas corresponde a un templado distinto: el A) en acetona; el B sobre un bloque de Cobre; y el C en aire.

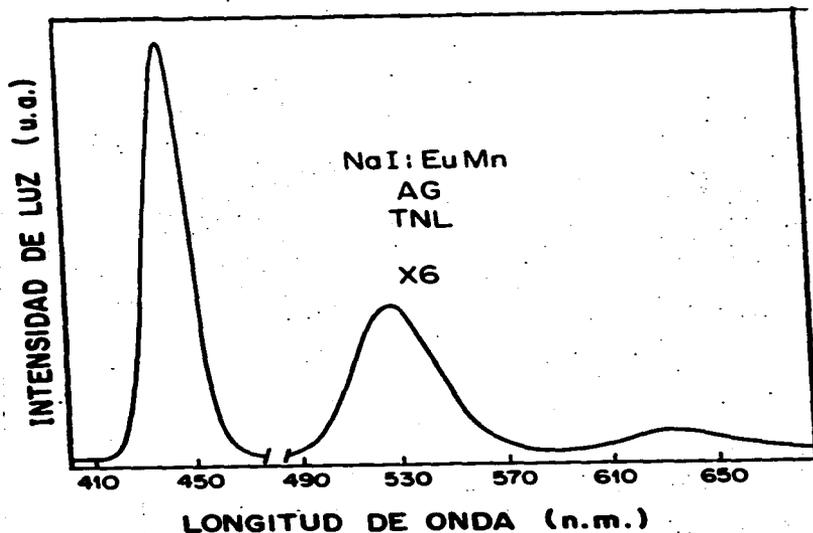


Figura 3.12- Espectro de emisión de un cristal sin tratamiento térmico, como salió del crecimiento. Aparece al centro una banda cuyo tamaño es mayor que la banda roja. Esta banda está en el verde del espectro visible y está centrada en 530 nm.

DISCUSION

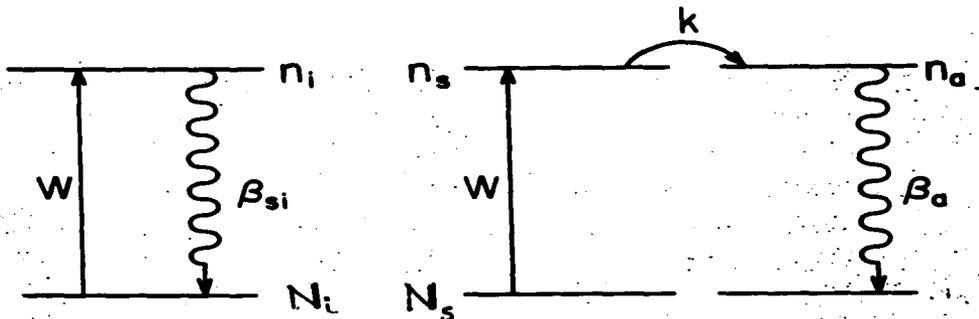
En la sección anterior se ha hecho notar que el decaimiento de la luminiscencia de los iones de Eu como función del tiempo en NaI:eu;Mn es una exponencial simple del tiempo, figura 3.7. Particularmente, la constante de decaimiento es igual, dentro de los límites experimentales, a aquella obtenida en cristales no contaminados con Manganeso. Esto se puede interpretar considerando que la luminiscencia del ión Eu^{2+} en el sistema debilmente contaminado se da como si estuviera totalmente aislado.

Por otro lado, un cálculo sencillo muestra que - con las concentraciones de 10 ppm de Eu y 50 ppm de Mn aquí usadas - existen 2.5×10^5 y 2×10^4 iones de Sodio por cada ión de Eu^{2+} y Mn^{2+} , respectivamente. En una esfera de un radio equivalente a seis parámetros de red, $\sim 32 \text{ \AA}$, se alojan 2000 cationes de Sodio; por lo tanto, la probabilidad de que en este volumen se alojen una impureza de cada una es $(2000)^2 / (2.5 \times 10^5)(2 \times 10^4)$, cuyo resultado es 8×10^{-4} . La distancia de interacción considerada es conservadora, por lo tanto, solo un pequeño número de impurezas participarían en el proceso de la transferencia de energía tomando en cuenta una distribución al azar.

Sin embargo, el monto de impurezas cercanas entre sí debe ser mayor para explicar el cociente de intensidades integradas de la figura 3.9. Por lo anterior se deduce que: la distancia de transferencia -o el radio crítico - es relativamente grande; ó el radio crítico es pequeño, pero existen muchas parejas donador-aceptor dentro de esta distancia de radio crítico.

Todo lo anterior ha llevado a proponer que dentro de la red existe una tendencia a formar parejas en las cuales se produce un proceso de transferencia de energía altamente eficiente; la formación de estas parejas ocurre aún cuando la concentración de impurezas es pequeña tal y como se han usado en este trabajo.

Para discutir los experimentos y sus resultados se requiere usar un modelo de cinética de población de los niveles con el doble



Eu^{2+} aislados

$\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ pares

Figura 3.13- Sistema de niveles de energía para describir la cinética de la transferencia de energía en NaI doblemente contaminado. El lado izquierdo representa la cinética de los iones de Europio aislados; tienen dos pasos, son excitados y emiten. En el lado derecho se representan los pares de Europio Manganeseo en los cuales todo Europio excitado transfiere la excitación siempre al Manganeseo.

propósito de poder estimar el número de parejas donador aceptor y estimar la rapidez de la transferencia de energía a partir de ciertas medidas experimentales. Para esto, es necesario en un primer caso tratar con una excitación continua y después con el pulso en forma de una función tipo delta.

Se propone al conjunto de donadores en dos formas: aislados en el cristal de manera que no existe un aceptor suficientemente cercano para transferir su energía, y si está excitado únicamente emite dicha energía; o apareados con un aceptor y a la distancia adecuada de manera que si esta excitado siempre transfiere toda su energía al aceptor. En la figura 3-10 se ilustra de manera esquemática el modelo propuesto.

Supóngase que los iones donadores tienen la probabilidad de absorción siempre igual a W ; es decir que los iones donadores tienen la misma probabilidad de transición cuando están aislados o apareados. En los iones apareados, tiene lugar un proceso de transferencia de energía donador aceptor con una rapidez igual a k , y los no apareados tienen una rapidez de desexcitación igual a β_1 , o sea el recíproco de la vida media. Las ecuaciones cinéticas de las poblaciones están dadas por:

$$\frac{d}{dt} n_1 = N_1 W - \beta_1 n_1$$

$$\frac{d}{dt} n_2 = N_2 W - k n_2 \quad 3.1$$

$$\frac{d}{dt} n_a = -\beta_a n_a + k n_2$$

donde N_1 es el número de iones donadores aislados; N_2 el número de iones donadores apareados; n_1 es el número de donores aislados excitados; n_2 es el número de iones excitados apareados; n_a es el número de aceptores apareados con un donador y por tanto susceptibles de ser excitados; β_a es la rapidez de decaimiento del aceptor.

En condiciones de excitación continua, o de estado estacionario, las derivadas son cero. Las soluciones para estas ecuaciones están dadas por:

$$W N_i = \beta_i n_i$$

$$W N_s = k n_s \quad 3.2$$

$$\beta_a n_a = k n_s$$

de donde

$$n_i = W N_i / \beta_i \quad 3.3$$

$$n_a = W N_s / \beta_a$$

El número de iones donadores aislados es N_i y el número de iones donadores apareados es N_s de tal forma que $N_i + N_s = N_t$ donde N_t es el número total de los iones donadores en el cristal.

La intensidad de la emisión de los iones donadores no apareados y la intensidad de emisión de los iones aceptores cuyos donadores son excitados está dado respectivamente por:

$$I_i = \beta_i^r n_i = \beta_i^r \frac{W N_i}{\beta_i} \quad 3.4$$

$$I_a = \beta_a^r n_a = \beta_a^r \frac{W N_s}{\beta_a}$$

El cociente de intensidades está dado por:

$$\frac{I_a}{I_i} = \frac{N_s (\beta_a^r / \beta_a)}{N_i (\beta_i^r / \beta_i)} \quad 3.5$$

de donde el cociente de iones donadores apareados a no apareados es:

$$\frac{N_s}{N_i} = \frac{I_a}{I_i} \frac{\beta_i^r / \beta_i}{\beta_a^r / \beta_a} \quad 3.6$$

Esta es una expresión que con datos resultantes de las determinaciones experimentales permite calcular la fracción relativa de pares de iones que realizan la transferencia de energía. Las intensidades de luminiscencia de las dos bandas, en cristales de baja concentración, son, entre sí, una medida de la eficiencia de la transferencia de energía.

Una forma semejante esta dada por la razón del número de iones donadores apareados al número total de donadores total. Ya que, el número total de iones donadores, N_t , es igual a la suma de los iones apareados, N_s , más los iones no apareados, N_i , o sea, $N_t = N_i + N_s$; por lo tanto, el cociente de iones apareados al de no-apareados se puede escribir con las intensidades y probabilidades de la ecuación anterior así:

$$\frac{N_s}{N_t - N_s} = \frac{I_a \beta_i^r / \beta_i}{I_i \beta_a^r / \beta_a} \quad 3.7$$

después del álgebra respectiva el resultado es

$$\frac{N_s}{N_t} = \frac{I_a}{I_i} (\beta_i^r / \beta_i) \left[(\beta_a^r / \beta_a) + (I_a / I_i) (\beta_i^r / \beta_i) \right]^{-1} \quad 3.8$$

Otra forma de calcular el cociente de los iones N_i / N_s es a través de las expresiones de la intensidad luminiscente en función del número de emisores (Condon y Shortley 1934):

$$I_i = n_i \beta_i^r (h \nu)_i \quad 3.9$$

$$I_s = n_s \beta_s^r (h \nu)_s$$

donde I_i es la intensidad luminiscente de la banda de donadores, I_s es la intensidad luminiscente de la banda de aceptores. n_i , n_s tienen el mismo significado de antes, asimismo las cantidades β_i y β_s . Por otro lado, ν_i y ν_s son las frecuencias respectivas de la emisión de cada una de las bandas en el máximo. El cociente de iones formando pares donador-aceptor con respecto a los iones aislados es (Shinn y Sibley 1984):

$$\frac{n_s}{n_i} = \frac{I_s}{I_i} \frac{\beta_i^r (h\nu)_i}{\beta_s^r (h\nu)_s} \quad 3.10$$

Con estas expresiones es posible calcular la fracción de iones donadores cuya vecindad con aceptores hacen posible la transferencia de energía y si no podemos determinar la distancia entre ellos, es razonable la hipótesis que muchos de ellos lo están en forma de pares que transfieren.

LA RAPIDEZ DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA: ESTIMACION EXPERIMENTAL

Otro aspecto necesario para analizar los datos es el cálculo de la rapidez de la transferencia de energía que puede ser estimada de mediciones en el laboratorio para después compararla con cada una de las expresiones teóricas del capítulo anterior e interpretar.

Considerados los iones apareados y el sistema de dos niveles para cada uno de los iones donador y aceptor, la cinética de la población está dada por las ecuaciones 3.1. Si la excitación es un pulso la cual podemos suponer como una función delta, en lugar de ser continua como antes fue necesario suponer, la solución del sistema de ecuaciones es la siguiente (Powell y Blasse 1980):

$$n_i(t) = n_i(0) \exp(-t/\tau) \quad 3.11$$

$$n_a(t) = \frac{k n_i(0)}{(\beta_a - k)} \left[\exp(-k t) - \exp(-\beta_a t) \right]$$

De acuerdo a estas expresiones la población excitada de donores es una exponencial decreciente pura. En cambio la población de los aceptores resulta de la competencia de dos exponenciales decrecientes una de las cuales depende de la rapidez de transferencia de energía k y la otra de la rapidez radiativa del aceptor. La población alcanza un máximo cuando la derivada respecto del tiempo es cero. El tiempo del máximo se alcanza entonces en (Powell y Sibley 1980):

$$t_{\max} = -\frac{1}{k - \frac{1}{\beta_a}} \ln(k / \beta_a)$$

3-12

con los datos que podemos obtener experimentalmente y con la observación del t_{\max} en el osciloscopio es posible estimar la rapidez de transferencia, k , experimentalmente.

Tomando en cuenta que la probabilidad radiativa intrínseca se determina a 0°K . de la figura 3.9, que muestra la dependencia de vida media con la temperatura, se puede considerar que:

$$\beta_a^r \approx \beta_a = (0.65 \text{ ms})^{-1} = 1.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\beta_s^r \approx \beta_r = (0.95 \text{ } \mu\text{s})^{-1} = 1.05 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

de la figura 3.6:

$$I_a / I_i = 0.1$$

La razón de iones de Eu^{2+} apareados, N_s , al número de iones aislados, N_i , está dada por la ecuación 3.6:

$$\frac{N_s}{N_i} = \frac{I_a}{I_i} \frac{\beta_i^r / \beta_i}{\beta_a^r / \beta_a} \quad 3.6$$

$$\frac{N_s}{N_i} = 0.1$$

O bien, de la ecuación 3.8, la razón del número de iones donores apareados al número total de iones donores es:

$$\frac{N_s}{N_t} = 0.09$$

Con el modelo presente y los datos medidos se obtiene que un 9% de los iones de Eu^{2+} están apareados y participan activamente en el proceso de transferencia de energía.

La otra estimación a partir de la ecuación 3.10 nos da:

$$\frac{N_s}{N_i} = 10^2$$

Con la cual se considera que un 99% de los iones de Europio presentes en la red forman parejas. Aunque sobreestima el valor de parejas fue el primer calculo de apareamiento establecido por Shinn y Sibley (1985) para explicar la eficiencia en la excitacion del Manganeso. Esta estimacion, sin embargo, es err6nea pues supone a los iones de Eu y Mn entre los cuales se produce la transferencia de energia como no interactuantes entre si.

Para determinar la rapidez de transferencia de energia, k, experimentalmente es necesario resolver la ecuacion 3-12 la cual no se puede resolver en forma exacta: esto puede hacerse, sin embargo, siguiendo un proceso de iteracion sin ningun problema. Por otro lado, para determinar la magnitud de k es necesario usar los datos de las constantes de decaimiento antes citadas, pero el t_{max} se determino con el osciloscopio del equipo cuya minima escala de tiempo es 50 ns.: sin embargo, con esta escala se establece una cota de tiempo para la transferencia. El tiempo t_{max} es menor a 10 ns. La soluci6n de la ecuaci6n para k por un m6todo iterativo arroja una rapidez de transferencia, $k > 5 \cdot 10^{-8}$ s. Este resultado y la vida media de las bandas azul, del Eu^{2+} , y naranja, del Mn^{2+} , es compatible con otras medidas de estas vidas medias - en otros sistemas como NaCl:Eu,Mn, NaBr:Eu,Mn (Muñoz y col.1988)- y correspondientemente con la rapidez de transferencia que resulta ser del mismo orden de magnitud.

EL MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$

La ecuaci6n 2-17 del capitulo anterior :

$$P_{ea} = -\frac{3}{4\pi} \frac{\hbar^4 c^3 Q_a}{R^3 n^2 \tau_a} \left[\frac{3}{4\pi \epsilon_0^2} \right]^2 \int \frac{f_a(E) F_a(E)}{E^4} dE$$

establece para el caso de una interacci6n el6ctrica dipolo-dipolo entre los 6tomos una rapidez te6rica de transferencia la cual debe compararse con la k resultante del calculo anterior. Las constantes num6ricas son inmediatas; la integral involucrada requiere de conocer el espectro de absorci6n del aceptor; asimismo la cantidad Q_a requiere de ser conocida. En el primer caso para calcular la integral de traslape es necesario obtener el espectro

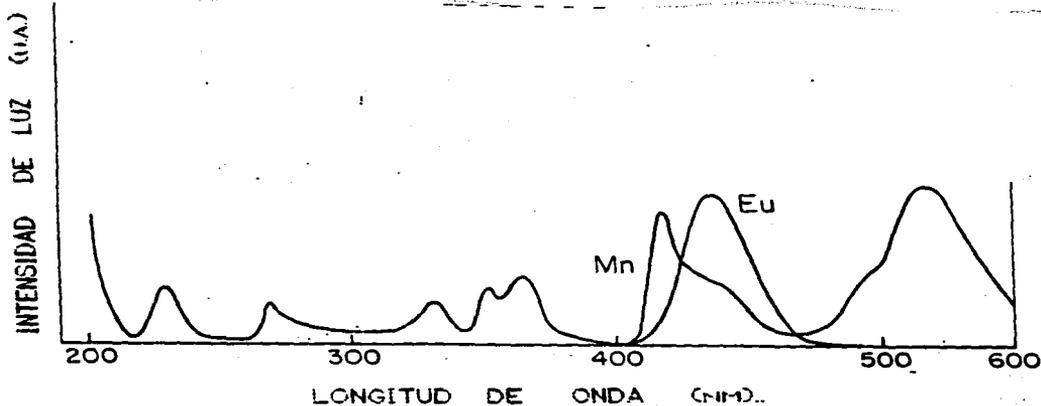


Figura 3.14. Espectro de absorción de Mn^{2+} en NaCl (Rodríguez *et al.*, 1983). Se presenta la superposición con el espectro de emisión de Eu^{2+} en NaI.

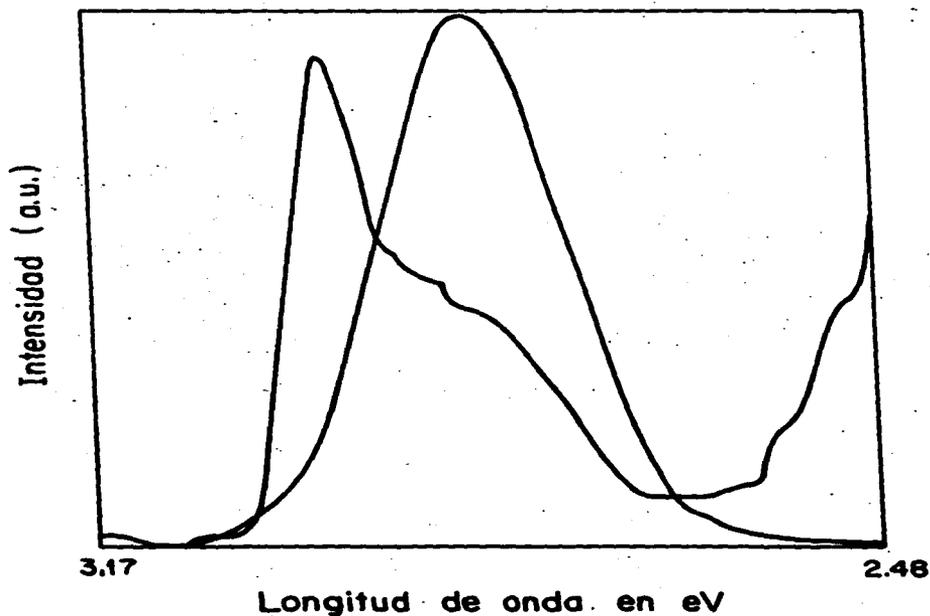


Figura 3.15 -Espectro de Mn^{2+} de la figura anterior superpuesto con el de Eu^{2+} en NaI. Ambos espectros están normalizados en la zona de traslape para llevar a cabo la integral de traslape.

de absorción de los iones de Mn^{2+} . Este ion tiene transiciones fuertemente prohibidas: sin embargo, un estudio del espectro referido fue obtenido por Rodriguez et al. (1983) para un cristal de $NaCl:Mn^{2+}$ con un alto contenido de Mn. Después de un tratamiento térmico de 30 minutos a $600^{\circ}C$ y templado en aire midieron el espectro de absorción a temperatura ambiente. El resultado obtenido se encuentra en la figura 3.15. La banda de interés está situada entre 400 y 480 nm, justamente la que se traslapa con la banda de emisión de los iones de Eu^{2+} . La red de NaCl es del mismo tipo que la de NaI. Por lo tanto, es de esperar un despliegue parecido de bandas entre ambas redes. La absorción del ion Mn^{2+} en NaI es un experimento en sí difícil, pero la similitud de las redes referidas permite como hipótesis razonable aceptar el espectro obtenido por Rodriguez y col. (1983) como una buena aproximación al espectro de absorción del $NaI:Mn^{2+}$.

El traslape de la banda de emisión de Eu^{2+} , y de la banda de absorción de Mn^{2+} se encuentra detallado en la figura 3.15. Las bandas fueron previamente normalizadas, numéricamente, y el valor calculado de la integral de traslape fue $3.39 \times 10^{-2} eV^3$.

Por otro lado, para el valor de la constante Q_a fue necesaria una estimación teórica, ya que involucra nuevamente la absorción. Blasse (1969) determina el valor de esta cantidad como $Q_a = 4.8 \times 10^{-23}$. Con todos los valores numéricos necesarios, la rapidez de transferencia para el caso de una interacción dipolo-dipolo - con la ecuación anterior resulta ser:

$$P_{sa} = \frac{1}{\tau} \left[-\frac{4.26}{R} \right]^6$$

Consideremos ahora el radio crítico para el cual la rapidez de transferencia de energía es igual a la rapidez de emisión directa. En otras palabras, el producto de ellas es igual a uno (ec. 2.23). El valor del radio crítico para el caso de una interacción eléctrica del tipo dipolo-dipolo es de 4.26 Å.

La cristal de NaI tiene un parámetro de red igual a 6.462 Å. Los iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} son impurezas de la red que entran en forma

sustitucional en las posiciones de los iones de Na^+ , y por lo tanto, en una configuración tal que la distancia entre ambos no puede ser menor a 4.26 Å, aun para el caso de primeros vecinos.

El resultado anterior es compatible con el conocimiento previo de que las transiciones dipolares en el Mn son prohibidas (Inbush 1978). El calculo anterior confirma la inviabilidad de dichas transiciones y de que el proceso de transferencia de energia no puede llevarse a cabo a través de un mecanismo de interaccion del tipo dipolo-dipolo.

Consideremos ahora un mecanismo para la transferencia de energia de tipo dipolo-cuadrupolo. La ecuación adecuada para calcular la rapidez es la que relaciona la rapidez dipolo-dipolo, ya calculada, con la de dipolo-cuadrupolo: esta es la ecuación 48 del capitulo anterior

$$\frac{P_{sa}(dQ)}{P_{sa}(dd)} = \left[\frac{\lambda}{R_{sa}} \right]^2 \frac{f_d}{f_q} \quad \text{ec 2-48}$$

La longitud de onda, λ , es la correspondiente a la emisión del Eu^{2+} , 4400 Å; la intensidad de oscilador dipolar, f_d , es igual a 10^{-7} ; y la intensidad de oscilador cuadrupolar, f_q , es 10^{-10} (Lawson y col.1982). Entonces el cociente para las razones de transferencias de energia para las interacciones dipolo-cuadrupolo a dipolo-dipolo es:

$$\frac{P_{sa}(dQ)}{P_{sa}(dd)} = \frac{1.94 \cdot 10^3}{R_{sa}^2}$$

Para una distancia, R_{sa} , igual al parámetro de red, 6.462 Å, el cociente es igual a 46. Esto indica una mayor actividad del mecanismo dipolo cuadrupolo que el mecanismo dipolo-dipolo.

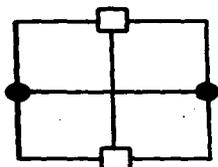
En general, las impurezas aliovalentes entran en forma sustitucional en lugar del catión. En casos de bajas concentraciones es despreciable la interacción entre ellas. Pero dos impurezas a corta distancia dan lugar a una interacción entre ellas, además de la distorsión causada en la red. Bannon y col. (1985) ha estudiado las configuraciones estables de un complejo

formado por dos impurezas aliovalentes y dos vacancias en los halogenuros alcalinos. Dos impurezas se asocian en un complejo con algunas configuraciones mas favorables: la figura 3.16 muestra estas configuraciones para el cristal de NaI. De la misma figura se desprende la distancia entre las impurezas, dado el parametro de red. Se han denominado D_1 , D_2 , D_3 , y D_4 a las diferentes configuraciones: con estas posiciones se calcula la rapidez de transferencia entre los dos iones y los resultados se muestran en la tabla 3.2: siempre son menores que la estimación experimental.

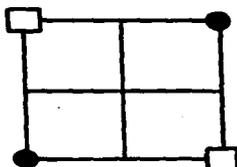
De igual manera al caso de una interaccion del tipo dipolo-dipolo la interaccion tiene lugar cuando los iones deben estar situados en posiciones de los sodios en la red. Las posiciones compatibles son señaladas en la figura 3.13 para iones con posiciones de primeros vecinos y siguientes vecinos. Es claro que los valores del radio critico y rapidez de transferencia de la ecuación 2.48 se ajustan en forma mas adecuada, aunque menores, con los estimados experimentalmente. Además, la naturaleza de las transiciones del Mn hace factible aceptar la interaccion dipolo cuadrupolo como mas aceptable. La tabla 3.2 ilustra, solo para efectos de comparación, las razones de transferencia de energia calculadas con los dos mecanismos de interacciones eléctricas y las diferentes configuraciones de complejos mas estables establecidos por Bannon y col. (1985).

Evidentemente la rapidez de transferencia calculada y la estimada experimentalmente tienen entre si una diferencia apreciable, fuera de las incertidumbres experimentales, de un orden de magnitud. Esto hace buscar un mecanismo de interacción que produzca una rapidez de transferencia de energia mayor que la producida a través de una interacción eléctrica dipolo-cuadrupolo. En este caso, puede pensarse en el mecanismo de intercambio de energia como el físicamente mas aceptable.

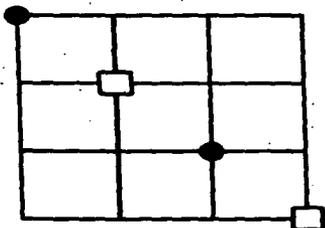
En efecto, el mecanismo de interacción por intercambio o superintercambio es capaz de inducir una rapidez de transferencia de energia mucho mayor que la de los dos mecanismos anteriores



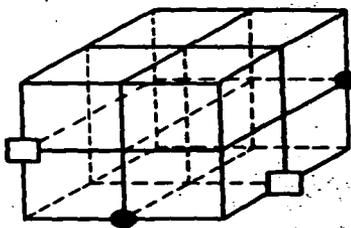
D₁



D₂



D₃



D₄

- Ion divalente
- Vacancia

Figura 3.16.- Configuraciones mas estables del par $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ en la red tomando el cálculo efectuado por Bannon (1985) para un dímero.

(Treadaway y Powell 1975). Algunos estudios muestran que la interacción entre dos cationes puede ser suficientemente intensa cuando estos se encuentran en orientaciones de 180° con un orbital p de un anión intermediario (Anderson 1963), tal como es el caso de la configuración denominada como D_1 en la figura 3.13.

A diferencia de las interacciones eléctricas anteriores, no es posible para una interacción de este tipo dar una expresión en condiciones relativamente generales que pueda predecir una rapidez de transferencia de energía esperada: solo una estimación con restricciones fuertes ha sido posible hasta el momento presente. La razón reside en el conocimiento preciso de las funciones de onda de los electrones involucrados en la interacción: por tanto, la integral de traslape de los electrones involucrados del donador y aceptor no puede ser calculada.

Una estimación de la rapidez de transferencia de energía debida a Dornauf y Heber (1980) para el caso de una interacción de superintercambio está dada por:

$$P_{sa}(\text{super}) = \frac{1}{\tau} \exp(-\gamma(R_0 - R_{sa})) \quad \text{ec. 2.61}$$

donde τ y R_{sa} tienen el mismo significado que antes y R_0 es el radio crítico de interacción. γ es la llamada constante de intercambio, definida (Dexter 1953) como $2/L$, en términos de un radio efectivo de Bohr, L , para los estados excitados y no excitados del par donador-aceptor. El radio efectivo de Bohr, en este caso, puede considerarse como la distancia entre un ión de Europio y un ión halógeno, $\sim 1.5 \text{ \AA}$ (Treadway y Powell 1975).

Con la ecuación 2.61 y con un radio crítico de 10 \AA - estimado de la interacción dipolo-cuadrupolo - se ha hecho un cálculo de la rapidez de transferencia de energía para la distancia dada por la configuración D_1 ; el resultado es $1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Este es del orden de magnitud del valor experimental estimado, $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Se desprende de lo anterior que un mecanismo de superintercambio es más favorable como mecanismo de interacción entre los iones de Europio y de Manganeso en relación a la interacción multipolar.

Tabla 3.2. Valores teóricos calculados para la rapidez de transferencia de energía de iones de Eu a iones Mn en NaI a temperatura ambiente. Las configuraciones del dímero se muestran en la figura 3.13. La rapidez de transferencia de energía experimental es $9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

CONFIGURACION DEL DIMERO	DISTANCIA DONOR-ACEPTOR (Å)	RAPIDEZ DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA		
		$P_{22}(id)$ (s^{-1})	$P_{22}(dO)$ (s^{-1})	$P_{22}(sup)$ (s^{-1})
D ₁	8.46	8.6×10^4	4.0×10^7	1.5×10^8
D ₂ , D ₃	9.14	1.1×10^4	2.3×10^7	
D ₄	7.92	2.6×10^4	7.9×10^7	

propuesta. En la tabla 3.2 se comparan los valores de rapidez de transferencia de energía con los mecanismos considerados y las configuraciones de Bannion y col. antes citadas.

A pesar de las limitaciones mencionadas, el mecanismo de superintercambio parece ser el más favorable para explicar el proceso de la transferencia de energía en la pareja $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ en el cristal de NaI.

Aunque lo anterior tiene un carácter fenomenológico, sustenta en alguna forma la necesidad física de una interacción de corto alcance tal como la de intercambio o la de dipolo-cuadrupolo con los iones impureza en forma de pares o digamos complejos en ciertos arreglos privilegiados; además de la sola vecindad prevista en el caso multipolar, o la dependencia de los orbitales y orientación de ellos con el ión intermediario en el caso considerado de superintercambio. Es también importante que el mecanismo de interacción permita una rapidez de transferencia de energía suficientemente rápida, y ambas interacciones son compatibles con las medidas experimentales de dicha rapidez.

A través de los estudios de la luminiscencia como función del tiempo es posible complementar la discusión anterior tendiente a determinar el mecanismo de la transferencia de energía con la observación de las curvas de decaimiento.

Es previsible esperar un decaimiento no exponencial puro cuando la interacción es del tipo dipolo-cuadrupolo. En el capítulo anterior hemos establecido que la intensidad de luminiscencia, del donador, está dada por la siguiente ecuación:

$$n(t) = n(0) \exp \left(-t/\tau - \Gamma(5/8) - \frac{C}{C_0} (t/\tau)^{5/2} \right) \quad \text{ec 2.53}$$

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran un decaimiento de la banda azul ($\lambda = 339 \text{ nm.}$) y otro para la banda roja ($\lambda = 610 \text{ nm.}$). La escala es semilogarítmica, y en ambos casos acusa un comportamiento de una función exponencial pura. Particularmente importante es notar que el tiempo de vida media en esta exponencial para el cristal

doblemente contaminado , de la línea azul , es igual a $0.95\mu s.$; por otro lado, en un cristal contaminado solo con Eu^{2+} , dicha línea azul, tiene una vida media de $0.99 \mu s.$; es decir, la vida media del Europio excitado no es afectada por la presencia, en el cristal, del manganeso aceptor. Asimismo, tanto en el cristal doblemente contaminado como monocontaminado, las graficas de intensidad contra tiempo resultaron ser exponenciales puras, para cristales de baja concentración .

Era natural esperar un cambio tanto en la naturaleza de la intensidad como en el valor de vida media, para los cristales mencionados. Sin embargo, la emisión espontánea, o su recíproco la vida media , que es afectada por la presencia de determinados defectos de la red, como son la presencia de impurezas, no ha sufrido modificación alguna.

Este hecho, se contradice con la citada expresión mencionada arriba, la cual fue obtenida en el supuesto explícito de tener a las impurezas distribuidas en la red en la condición denominada al azar; o sea, de manera tal que existe una probabilidad de encontrar un donador con un aceptor a una distancia R cualquiera. En tal caso la intensidad esperada es la de la ecuación arriba citada para el caso de una interacción tipo dipolo-cuadrupolo .

Para conciliar los datos experimentales con lo esperado, desde el punto de vista de la teoría, hemos de recordar que el radio crítico es apenas cercano al parámetro de la red, del NaI, y, por fuera de este radio crítico, es mucho más probable la emisión espontánea que la transferencia de energía. Adicionalmente , la probabilidad de esta decrece fuertemente con la distancia entre los iones. Es directamente proporcional a $1/R^3$ -en el caso en el caso de una interacción dipolo-cuadrupolo, y los sitios probables son los lugares sustitucionales de Na^+ . En estas condiciones, es adecuado proponer dos estados posibles para los iones de Eu^{2+} : los iones de Eu^{2+} están aislados entre si y de los iones Mn^{2+} , o cuando menos a una cierta distancia tal, que cuando son excitados, emiten en forma espontánea o con la vida media correspondiente . En segundo lugar, están tan cerca de un ión Mn^{2+} que les

transfieren toda su energía a estos, siempre que sea excitado. Forman, en este último caso, un par y la transferencia es más eficiente cuanto mayor número de pares existan, como ha sido propuesto anteriormente. Es por tanto posible que la vida media de los donores sea igual en cristales monocontaminados que en aquellos doblemente contaminados en tanto sea válida la hipótesis de pares de iones y de iones aislados.

Por otra parte, en el caso de la interacción de intercambio la población excitada, después de un pulso de excitación, tiene una ley de decrecimiento dada por :

$$n(t) = n(0) \exp(-t/\tau - \gamma - \frac{C}{C_0} \exp(-t/\tau))$$

Esta expresión es tan fuertemente dependiente de la distancia entre el par de iones que solo a concentraciones altas, como la concentración crítica modifican ligeramente el decaimiento sin activadores (Inokuti y col) La hipótesis de la formación de pares interactuantes, en el presente caso es tan fuertemente plausible como en el caso multipolar, exactamente por el mismo tipo de razones. La intensidad, ó población, observada tiene forma exponencial simple y la pendiente es semejante con o sin Manganeso. La formación de pares es la única explicación aceptable cuando la distancia crítica de interacción es comparable con el parámetro de la red. Para distancias mayores al radio crítico, pueden existir pares de impurezas, pero la probabilidad de transferencia disminuye con la distancia.

En relación a la banda verde observada en los cristales de NaI:Eu Mn, y que aparece en las figuras 3.11 y 3.12, cabe señalar que ésta se obtiene por excitación del ión Eu^{2+} en forma semejante a la banda roja antes discutida. La vida media de esta banda fue determinada igual a 0.15 ms. Dicha vida media es relativamente larga y sugiere que es debida a la desexcitación de los iones de Manganeso. De otra manera, la vida media del Europio es bastante más corta. Una banda similar en la región del verde del espectro electromagnético se ha observado también en sistemas tales como

NaCl: Eu:Mn y NaBr:Eu:Mn (Rubio y col 1987y 1988)

Es un hecho bien conocido que en ciertas condiciones, los iones de Manganeso se precipitan en forma de agregados de diferente complejidad, como dimeros, trimeros, etc. (Rubio y col. 1986). Particularmente, esto sucede cuando la concentración es mayor a aquella que caracteriza al límite de solubilidad, o cuando el tratamiento termico es de tal forma que no dispersa los agregados presentes en el cristal. Por lo tanto, en nuestros cristales es posible pensar que además de las parejas Eu-Mn se dan otro tipo de agregados en los cuales se encuentran tanto los iones de Europio como de iones de Manganeso. Desgraciadamente, la estructura de estos agregados no puede determinarse a partir de nuestras medidas ópticas

Sin embargo, se sabe que el espectro de emisión del ión Mn^{2+} es fuertemente sensible a la red, en particular a la simetría que caracteriza el sitio de la red en el cual se encuentra. El campo eléctrico cristalino depende de los ligandos vecinos. Así, emisiones en la región roja del espectro electromagnético suelen darse en sitios con un número de coordinación seis, y emisiones verde en sitios con número de coordinación cuatro u ocho (Lanver y Lehmann 1978). Cabe una conjetura según la cual los iones de Manganeso están en una simetría plana con iones de manganeso en un cuadrado en torno a un ión de Yodo, o bien en alguna estructura donde los iones de Manganeso se encuentran formando una estructura de tipo fluorita. En ambos tipos de estructuras los iones de Europio (minoritarios de acuerdo con las concentraciones empleadas) estarían incorporados como "impurezas", o bien podrían estar formando agregados mixtos. Dado que esto es simplemente una especulación, sería importante correlacionar las medidas ópticas con otras técnicas de análisis con el fin de precisar la estructura formada por las impurezas y responsable de las emisiones verde en los halogenuros alcalinos.

DIFUSION DE ENERGIA

La figura 3.17 muestra el decaimiento de la luminiscencia en el tiempo despues del destello para varias concentraciones de las impurezas. La muestra que contiene una mayor concentracion de Eu y Mn esta abajo, 50 y 350 ppm. respectivamente. No es significativamente mayor que las antes usadas, pero el efecto es notable. La rapidez de decaimiento disminuye de 0.95 μ s a 0.75 μ s.

Cuando la concentracion de Eu es suficientemente alta, como en el presente caso, la pendiente dista mucho de ser aquella observada para las primeras muestras con pequeños niveles de Europio. A determinadas concentraciones, estos iones estan separados por una distancia tal que puede propiciarse la excitacion resonante a través de diferentes iones de Europio. Al final, un ion en la vecindad de alguna vacancia u otra impureza es perturbado en su estado excitado de tal manera que la energia de este nivel es menor en relacion a de los iones vecinos a través de los cuales la energia ha migrado, figura 3.18; la emision es entonces el camino de relajamiento de este ultimo ion excitado. Si la impureza es un aceptor A la energia es transferida, y asi tambien termina el transporte de la energia.

La energia ha migrado entre varios donores en un proceso parecido a la difusion y por esta analogia se puede formular como un proceso de difusion de energia. La ecuacion diferencial que toma en cuenta dicho proceso, la transferencia de energia y la emision esta dada por (Yokota y Tanimoto 1967):

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi - \Sigma W(\bar{R}, \bar{R}_i) \phi - \phi / \tau \quad 3.13$$

donde ϕ es la funcion de densidad que depende de la posicion y del tiempo, $\phi(\bar{R}, t)$. El primer termino es responsable de la difusion, el segundo de la transferencia de energia entre el donador situado en \bar{R} y el aceptor situado en \bar{R}_i , la funcion W depende del mecanismo de interaccion entre los iones y el ultimo termino representa la emision intrinseca.

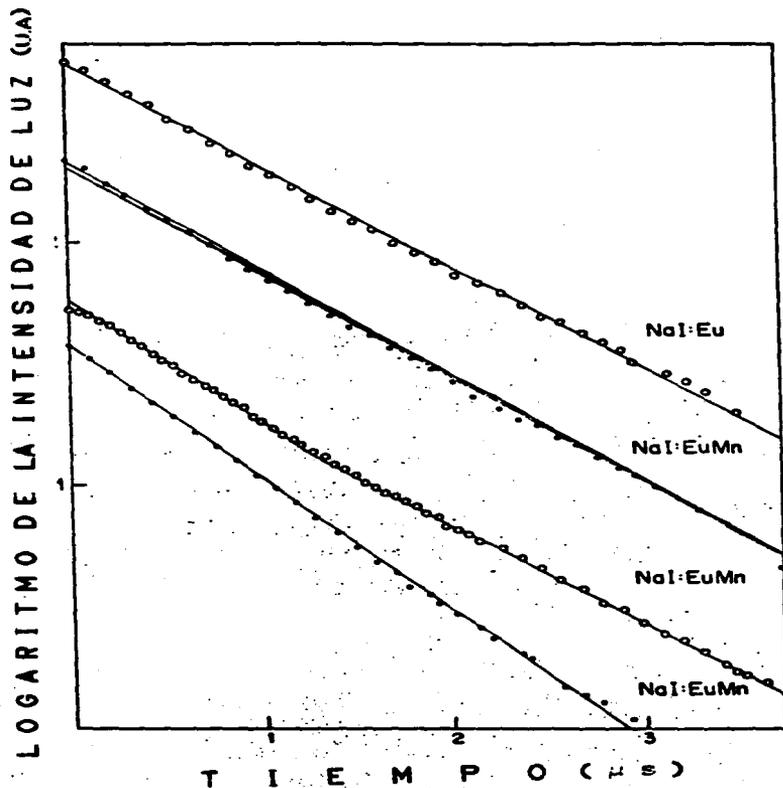


Figura 3.17-Decaimiento en función del tiempo para diferentes cristales. Se advierte el cambio de pendiente y el efecto de la difusión de energía en la constante de decaimiento.

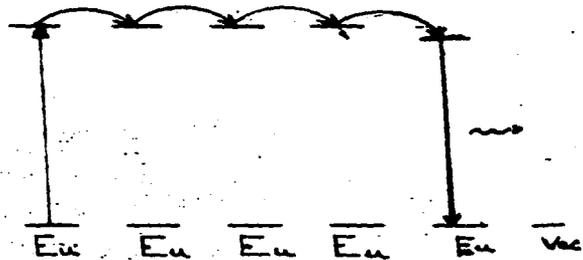
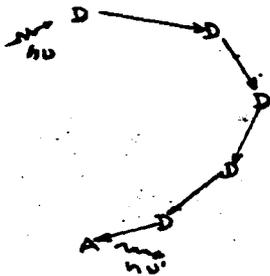


Figura 3.18 a) La difusión de energía se da por la propagación de la excitación a través de varios donores hasta alcanzar un aceptor, A el cual emite. b) De otra manera, la excitación se propaga a través de varios donores hasta alcanzar alguno cuyos niveles de energía están afectados por la vecindad con un defecto, como una impureza o una vacancia.

Si la concentración de aceptores es baja solo algunos de los donadores tienen un aceptor a la distancia adecuada para transferir. Así la migración se da un cierto número de veces, hasta encontrar un aceptor, o emitir. A este proceso se le conoce como difusión limitada.

No se tiene una solución general de la ecuación 3.13, y esta depende de la interacción existente entre los donadores. Si entre los donadores existe una interacción del tipo dipolo-dipolo existe una solución aproximada (Yokota y Tanimoto 1967) en donde la población excitada como función del tiempo está dada por:

$$n(t) = \int_V \phi(\bar{R}, t) d^3R \quad 3.14$$

$$n(t) = \exp \left[-t/\tau - \pi^{1/2} (C_A/C) (t/\tau)^{1/2} \left(\frac{1+10.87x}{1+8.734x} \right)^{3/2} \right]$$

3.15

donde $x = D C_A^{-1/3} t^{2/3}$;

C_A es la concentración de aceptores.; y C es la concentración crítica -tal y como se define en la ecuación 2.23.

Si el tiempo es suficientemente grande, x aumenta. El cociente de polinomios de la exponencial dominan las potencias más grandes, de tal forma que:

$$n(t) = \exp \left[-t/\tau - \pi^{1/2} (C_A/C_0) (t/\tau)^{1/2} (1.733 x^2)^{3/4} \right] \quad 3.16$$

Esta expresión predice una exponencial simple porque x contiene al tiempo a la potencia de un medio. Se define el radio efectivo de atrapamiento como:

$$R_D = 0.91 (C_A / D)^{1/4}$$

entonces (Yokota y col. 1967, Weber 1971):

$$n(t) = \exp [-t/\tau - 4\pi C_A R_D t] = \exp (-t/\tau_{\text{eff}})$$

3.17

La pendiente tiene una constante de decaimiento efectiva dada por:

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = \tau^{-1} + \tau_D^{-1}$$
$$\tau_D^{-1} = (4\pi C_A R_D) \quad 3.18$$

Después de un tiempo suficientemente grande la pendiente es de una constante de decaimiento dado por la ecuación 3.18 pero también si R_D es pequeño no es necesario un tiempo grande. Cuando la difusión termina se observará un proceso de transferencia como antes. Es decir la energía se ha redistribuido después de un cierto número de pasos y ahora domina la transferencia común antes estudiada. En el caso presente se hace una pendiente de 0.95-1. μs . Esto se ve en el cambio de pendiente al final con el decaimiento en la figura 3.17.

La pendiente cambia con la concentración, según las últimas ecuaciones. La constante de decaimiento dominada por un mecanismo de difusión, τ_D , depende de la concentración. Para una concentración de 50 ppm de Eu^{2+} la pendiente efectiva es de 0.65 μs . conocida la constante de decaimiento sin difusión, τ , el valor de τ_D es 0.4 μs . El radio efectivo de atrapamiento depende de la concentración C_A y la constante D. por tanto, se requiere de un estudio sistemático de la dependencia de la concentración para determinar estas constantes. Sin embargo algunos estudios muestran aumento de rapidez de decaimiento con la concentración (Weber 1971).

Por otro lado, la propagación de la energía depende de la distancia entre los iones de Eu^{2+} . La transferencia de energía dominada por una interacción dipolo-dipolo tiene un radio crítico más amplio, porque son transiciones ópticas permitidas. Sin embargo, la formación de ciertos complejos disminuye la distancia entre ellos. La dependencia con la concentración no es suficiente para determinar τ_D ; el envejecimiento del cristal cambia la distribución de impurezas y por lo tanto el tiempo de difusión cambia. Más aún, se observó que si el templado no es suficientemente bueno la vida media del ión excitado Eu^{2+} cambia y es menor a 1 μs .

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han estudiado algunas de las propiedades espectroscópicas más importantes del sistema NaI : Eu^{2+} ; Mn^{2+} . Principalmente desde el punto de vista de la transferencia de energía entre impurezas.

Se ha demostrado la existencia de un proceso de transferencia de energía entre los iones de Europio a los iones de Manganeso; a través de la emisión como de la excitación del sistema doblemente contaminado. Además dicha transferencia se da con una razón relativamente alta. eficiencia alta. Particularmente en el intervalo de baja concentración de impurezas.

La hipótesis usual de una distribución de impurezas al azar muestra no ser adecuada para el tratamiento de los resultados obtenidos - al menos para muestras templadas y con bajo nivel de concentración de impurezas, puesto que con esa distribución la intensidad de la transferencia debía ser del orden de 100 veces menor a la observada. Las impurezas tienden por lo tanto a una distribución por pares.

Uno de los resultados más importantes del presente trabajo es el descubrimiento de que los iones de Europio y Manganeso tienden a formar parejas en la red de NaI aun a bajas concentraciones y a pesar de que los cristales sean templados de manera diferente. Este descubrimiento es altamente relevante ya que puede dar lugar a la fabricación de dispositivos ópticos para la conversión de frecuencias electromagnéticas así como la de medios activos eficientes de radiación laser.

La distancia de interacción dada por el radio crítico es del orden de la celda de la red - $\sim 10 \text{ \AA}$ para una interacción del tipo dipolo-cuadrupolo. Por el conjunto de aproximaciones no es posible calcular determinar en forma exacta la rapidez de transferencia de energía. Pero el radio crítico no sería afectado significativamente - un cambio de un orden de magnitud en el radio

critico significa un cambio de ocho ordenes de magnitud en dicha rapidez. Por tanto se refuerza la proposición de formación de parejas mixtas de impurezas en el cristal.

En el mecanismo de superintercambio que se propone las impurezas están situadas en la dirección [100] y a una distancia igual al parámetro de red a fin de ser suficientemente rapida. Desafortunadamente no se tiene una teoria del superintercambio satisfactoria, pero es alentador que la expresión teórica obtenida por Dornauf y Heber, y aplicada aquí sea el mas cercano con el valor estimado experimentalmente. Esta interacción es de corto alcance por lo que requiere de parejas a la distancia del parámetro de red para dar lugar al proceso de la la transferencia de energía con una rapidez semejante a la estimada experimentalmente.

El decaimiento de la luminiscencia ha sido medido en forma sistemática. Se ha mostrado que la vida media del Europio no cambia con la contaminación de Manganeso porque el radio critico tan corto, fuera de el se comportan como aisladas; la vida media es la de complejos Europio-vacancia aislados. Si la interacción es de corto alcance más se favorece la proposición de impurezas aisladas no asociadas en parejas Eu^{2+} - Mn^{2+} .

Con el modelo de parejas se muestra que el 9% de las impurezas de Europio están formando parejas con las impurezas de Manganeso. Este es un número relativamente alto. Lo que explica la intensidad de la transferencia y cuestiona la distribución al azar.

Todo lo anterior refuerza el Criterio del Radio Iónico propuesto por Rubio y col. (1985), para explicar la alta eficiencia de transferencia de energía entre ciertas impurezas en sólidos y la correlación en la distribución de impurezas en un cristal de un halógeno-alcalino. Los espacios dejados por los cationes tienden a ser mejor ocupados si el promedio del radio iónico de las impurezas es igual al radio iónico del catión sustituido.

En muestras con mayor concentración el problema puede ser mas

complejo, un templado moderadamente rápido da los resultados anteriores. Se forman otras fases con una emisión adicional en el verde. De igual manera que cuando la muestra se envejece.

Con el aumento de la concentración se da una forma de transferencia de energía por migración entre impurezas de la misma especie. La constante de decaimiento es afectada cuando mayor es la concentración de donores. Esta situación está descrita como un proceso de difusión.

De acuerdo con los resultados de este trabajo es interesante continuar con esta línea de investigación para establecer si en otro tipo de redes cristalinas se produce el apareamiento preferencial entre impurezas siempre y cuando satisfagan las condiciones del radio iónico. De ser el caso, este descubrimiento abriría un campo altamente prometedor para el desarrollo de eficientes convertidores ópticos de radiación no visible en visible así como de medios activos de radiación laser.

APENDICE A

INTERACCIONES ENTRE IONES EN UN SOLIDO

En el presente apéndice tratará de las interacciones entre los iones inmersos en un sólido y que son aplicadas en la transferencia de energía.

Considérese una distribución de carga localizada en una región acotada del espacio, y un sistema de unidades tal que la permeabilidad eléctrica del espacio es 1. La carga en el punto \vec{r}' es $\rho(\vec{r}')d^3\vec{r}'$, el potencial electrostático en el punto r debido a la distribución de carga es:

$$V(r) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{A-1}$$

El potencial se puede desarrollar en potencias decrecientes de r , magnitud de \vec{r} , en la siguiente forma (Condon 1958, Jackson)

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{r} - \frac{\vec{p} \cdot \hat{r}}{r^2} - \frac{\hat{r} \cdot \hat{Q} \cdot \hat{r}}{2r^3} - \dots \quad \text{A-2}$$

q es la carga neta de la distribución o momento monopolar, el primer término es el potencial de monopolo; el segundo es el potencial de dipolo, y \vec{p} es el momento dipolar definido como $\vec{p} = \int \rho(\vec{r}')\vec{r}'d^3\vec{r}'$; el tercero es el llamado potencial de cuadrupolo y \hat{Q} es el momento cuadrupolar definido por las componentes $Q_{ij} = 1/6 \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d^3\vec{r}'$, $i, j = 1, 2, 3$; \hat{r} es un vector unitario en la dirección de \vec{r} .

Sean $\rho_1(\vec{r})$ y $\rho_2(\vec{r})$ dos distribuciones de carga acotadas a una región del espacio cada una y alejadas entre sí. El potencial eléctrico de las dos distribuciones se pueden desarrollar en potencias de r en la misma forma que la ecuación A-2. La energía de interacción entre las dos distribuciones es:

$$U = \int_{V'} \int_{V''} \frac{\rho_1(\vec{r}') \rho_2(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r}'' \quad \text{A-3}$$

Las regiones de interacción V' y V'' se refieren a la región acotada que ocupan cada una de las densidades de carga.

La ecuación A-3 se puede expresar con ayuda de A-1 como:

$$U = \int_{V''} \rho_2(\vec{r}'') V(\vec{r}'') d^3\vec{r}'' \quad \text{A-4}$$

Si el potencial $V(\vec{r}'')$ de la distribución de carga $\rho_1(\vec{r}')$ varía poco en el volumen ocupado por la densidad de carga $\rho_2(\vec{r}'')$, V'' . Se puede aplicar A-2 para el potencial en A-4 y desarrollar alrededor de un punto dentro de V'' :

$$U = Q_2 V_1^{(0)}(\vec{r}) - \vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(\vec{r}) - 1/6 \sum_{ij} Q_{ij} \left[\frac{\partial E_{ij}}{\partial x_l} \right]_{\vec{r}} \quad \text{A-5}$$

Se indica el índice 2 : la carga de la distribución 2, el momento dipolar y cuadrupolar de esta. El índice 1 se refiere a la distribución 1 y evaluada en un punto \vec{r} de la distribución 2. En el primer término se representa el potencial de monopolo de la distribución 1, $V_1^{(0)}(\vec{r})$, sobre el monopolo de la distribución 2, Q_2 . El segundo es el el momento dipolar de la segunda distribución, \vec{p}_2 , en interacción con el campo eléctrico producido por la primera distribución. El tercero es el producto de las componentes del cuadrupolares de la segunda distribución por las derivadas del campo eléctrico de la primera distribución.

Si la distribución 1 esta en el origen y la 2 lejos de el, las evaluaciones respectivas se pueden hacer en el origen.

Los momentos monopulares no son de interés, en cambio las contribuciones del momento dipolar y cuadrupolar si lo son. Supóngase que el dipolo \vec{p}_2 está en el origen y E es el campo de un dipolo de distribución 1. La energía de distribución es el término:

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(0) \quad \text{A-6}$$

El campo eléctrico del dipolo en el origen es:

$$\vec{E}_1 = \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{p}_1}{r^3} \quad \text{A-9}$$

La energía de interacción entre los dos dipolos es:

$$U = \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{p}_1 - 3(\vec{p}_1 \cdot \hat{r})(\vec{p}_2 \cdot \hat{r})}{r^3} \quad \text{A-10}$$

La energía de interacción de dipolo-cuadrupolo se obtiene con el dipolo \vec{p}_2 en el origen y el campo \vec{E} de cuadrupolo debido a la distribución que está fuera del origen. El campo eléctrico es menos el gradiente del potencial, entonces:

$$U(dQ) = \vec{p}_2 \cdot \nabla \left[\frac{1}{r} \left(\frac{Q_{11}}{r^2} - \frac{Q_{22}}{r^2} \right) \right] \quad \text{A-11}$$

Por lo tanto

$$U(dQ) = \frac{5/2 (\hat{r} \cdot \vec{Q}_1 \cdot \hat{r})(\vec{p}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{p}_2 \cdot \vec{Q}_1 \cdot \hat{r}}{r^4} \quad \text{A-12}$$

Una expresión similar se obtiene si el tercer término de A-7 se usa con el cuadrupolo en el origen Q_{ij} , y las derivadas del campo eléctrico son las de un dipolo como A-9, fuera del origen.

$$U(Qd) = \frac{5/2 (\hat{r} \cdot \vec{Q}_2 \cdot \hat{r})(\vec{p}_1 \cdot \hat{r}) - \vec{p}_1 \cdot \vec{Q}_2 \cdot \hat{r}}{r^4}$$

Que es similar a la anterior porque es la energía de interacción entre las distribuciones.

Se tratará ahora la interacción de intercambio en la cual se usan algunos de los resultados de esta sección.

INTERCAMBIO

Dados dos átomos, A y B a una distancia R , se establece una interacción entre ellos. El Hamiltoniano de interacción, de acuerdo a la figura A-1, es

$$H_{AB} = \frac{Z_A Z_B e^2}{R} - \frac{Z_A e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_{B2}|} - \frac{Z_B e^2}{|-\vec{R} + \vec{r}_{A1}|} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad \text{A-14}$$

cada uno de los sumandos se llamaran H_1 , H_2 , H_3 y H_4 respectivamente

En aproximación de dos electrones y solo dos estados, uno base y uno excitado; las funciones de onda se representan como $|\alpha\rangle$ y $|\alpha'\rangle$, en el átomo A, y en forma semejante para el átomo B, $|\beta\rangle$ y $|\beta'\rangle$. Si el estado inicial es $|\alpha'\beta\rangle$, y el estado final es $|\alpha\beta\rangle$ combinados con el hamiltoniano H_{AB} :

$$\begin{aligned} \langle \alpha'\beta | H_{AB} | \alpha\beta \rangle &= \langle \alpha' | \alpha \rangle \langle \beta | \beta' \rangle H_1 - \langle \alpha' | \alpha \rangle \langle \beta | H_2 | \beta \rangle \\ &\quad - \langle \alpha' | H_3 | \alpha \rangle \langle \beta' | \beta \rangle - \langle \alpha'\beta | H_4 | \alpha\beta \rangle \end{aligned} \quad \text{A-15}$$

Los tres primeros son cero, por la ortogonalidad de los dos estados, y solamente el último es necesario para la interacción, es decir:

$$\langle \alpha'\beta | H_{AB} | \alpha\beta \rangle = \langle \alpha'\beta | -\frac{e^2}{r_{12}} | \alpha\beta \rangle \quad \text{A-16}$$

Con traslape de la funciones de onda de los estados inicial y final, antes definidos; se redefinen, denotándolos como $|U\rangle$ y $|F\rangle$ respectivamente, así:

$$|U\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha'(1) & \beta(1) \\ \alpha'(2) & \beta(2) \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad |F\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha(1) & \beta'(1) \\ \alpha(2) & \beta'(2) \end{pmatrix} \quad \text{A-17}$$

A pesar de la complejidad debida a un mayor número de términos los resultados se simplifican. Existe semejanza, no formal sino física, entre los términos siguientes

$$\langle \alpha'(1)\beta(2) | H_{AB} | \alpha(1)\beta'(2) \rangle \quad \text{con} \quad \langle \alpha'(2)\beta(1) | H_{AB} | \alpha(2)\beta'(1) \rangle$$

$$\langle \alpha'(1)\beta(2) | H_{AB} | \alpha(2)\beta'(1) \rangle \quad \text{con} \quad \langle \alpha'(2)\beta(1) | H_{AB} | \alpha(1)\beta'(2) \rangle$$

Con estas consideraciones solo dos términos son importantes. Con el hamiltoniano de interacción A-13

$$\langle 0 | H_{AB} | 0 \rangle = \langle \alpha'(1)\beta(2) | H_{AB} | \alpha(1)\beta'(2) \rangle + \langle \alpha'(1)\beta(2) | H_{AB} | \alpha(2)\beta'(1) \rangle \quad A-18$$

El primer término de es equivalente a la ecuación A-16. Solo es necesario tomar en cuenta la interacción coulombiana entre los electrones respectivos de los átomos A y B. A su vez para esta interacción se aplica la aproximación dipolo-dipolo, o dipolo-cuadrupolo, de las ecuaciones A-10 y A-12. En cambio, la segunda es nueva y se le llama de intercambio. También por las mismas razones que la ecuación A-9 y A10, solo es necesario tomar en cuenta la parte H_4 del Hamiltoniano de interacción H_{AB} , o sea

$$\langle \alpha'(1)\beta(2) | H_{AB} | \alpha(2)\beta'(1) \rangle = \langle \alpha'(1)\beta(2) | -\frac{e^2}{r_{12}} | \alpha(2)\beta'(1) \rangle$$

ec A-19

Hasta el momento no ha sido necesario poner en forma explícita la función de onda de spin de los electrones; sin embargo, eso no altera los resultados mencionados.

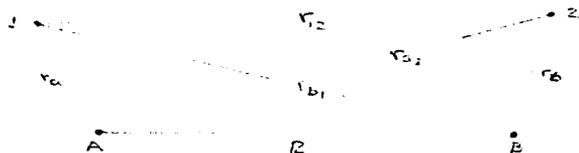


Figura A-1 El sistema de átomos A y B están constituido por dos átomos a la distancia R. Los electrones están en \vec{r}_a y $\vec{R} + \vec{r}_b$. Las distancias necesarias para la ecuación A-13 están marcadas.

APENDICE B
INTERACCION RADIACION -MATERIA.

El formalismo adecuado para abordar las propiedades ópticas de un sistema atómico es la llamada aproximación semiclásica . En ella el campo de radiación es introducido en la forma clásica , y el sistema atómico en la forma cuántica (Dexter 1956). La ecuación fundamental que expresa la interacción entre una partícula cargada y un campo electromagnético es:

$$H' = -e/mc \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e^2/2 mc^2 A^2 \quad \text{B-1}$$

potencial vectorial que describe al campo electromagnético , e y m representan la carga y masa del electrón respectivamente, \mathbf{p} es el momento lineal del electrón , y \mathbf{A} representa el potencial vectorial del campo del radiación en la posición ocupada por el electrón . Para el cálculo de las propiedades ópticas en términos de la mecánica cuántica es necesario sustituir \mathbf{p} , y en su lugar la poner expresión -1 grad . El resultado es :

$$H' = ieh/mc \mathbf{A} \cdot \text{grad} + e^2/2mc^2 A^2 \quad \text{B-2}$$

Se puede simplificar el hamiltoniano anterior si se toma en cuenta que generalmente el segundo término es mucho menor que el primero, y lo podemos ignorar. El hamiltoniano H' es también mucho menor que el hamiltoniano sin campo - llamado H_0 , y, por lo tanto, H' puede ser tratado por medio de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Esta es la base de la teoría cuántica del espectro atómico.

La ecuación de Shödinger del sistema atómico en ausencia de campo de radiación es :

$$H U_n = E_n U_n \quad \text{B-3}$$

Las U_n es la función de onda del estado n , y E_n es la energía correspondiente para dicho estados n . Con estas funciones de onda como un conjunto completo podemos desarrollar la función de onda $\psi(t)$ en términos de U_n .

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) U_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad \text{B-4}$$

La ecuación de Shödinger dependiente del tiempo con el hamiltoniano completo es:

$$i\hbar \partial\psi/\partial t = (H + H') \psi \quad \text{B-5}$$

sustituyendo de la ecuación 3 y se resuelve para las amplitudes $a_k(t)$, y resulta:

$$a_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_n e^{i\omega_{kn}\tau} \int U_k^* H' U_m d\tau$$

donde $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$ 7

supóngase que al tiempo $t=0$ el sistema está en U_m -sin campo de radiación-, y el campo de radiación es instalado. Podemos integrar la ecuación

$$a_k(t) = -\frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt e^{i\omega_{kn}t} \int U_k^* H' U_n d\tau \quad \text{B-6}$$

Supóngase al potencial vectorial que representa al campo electromagnético como:

$$A = A_0 \mathbf{i} [e^{i(\mathbf{n}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{n}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}] \quad \text{B-7}$$

donde \mathbf{n} es el vector de propagación, \mathbf{i} es el vector unitario de polarización, ω es la frecuencia angular de la radiación. Por lo tanto, con este potencial vectorial y la ecuación B-2 y B-7, el resultado es:

$$a(t) = \frac{A_0 e}{i\hbar c} \left[C_{km}^+ \frac{e^{i(\omega_{kn} - \omega)t}}{\omega_{kn} - \omega} + C_{kn}^- \frac{e^{i(\omega_{kn} - \omega)t}}{\omega_{kn} - \omega} \right] \quad \text{B-8}$$

Los coeficientes C representan

$$C_{km}^+ = \int U_k \sum_n e^{i\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{i} \cdot \text{grad} U_m d\tau \quad \text{B-9}$$

de forma análoga para C_{km}^- con signo menos para \mathbf{n} . La probabilidad de que al tiempo t el sistema transite desde el estado m al estado k está dada por el cuadrado de $a(t)$.

Dados un par de estados k y m , solamente uno de los dos sumandos de la ecuación es importante. Cuando tiene lugar la absorción de energía electromagnética por el sistema atómico E_m es mayor que E_k .

y $E_k = E_m + \omega$, o sea $\omega_{km} - \omega = 0$. Si E_k es menor que E_m tiene lugar la emisión, y $E_k = E_m - \omega$, o sea $\omega_{km} + \omega = 0$. Entonces, cuando un término es grande, el otro es despreciablemente pequeño, y son independientes entre sí.

Una simplificación importante ocurre cuando se trata con centros ópticos localizados en interacción con radiación ultravioleta - o de mayor longitud de onda. El cálculo de las C de la ecuación B-10 es simplificado por esa consideración, la expresión exponencial de esta ecuación tiene su mayor peso en una región de solo algunos cuantos Å en dimensiones lineales, y la exponencial, $\exp(in \cdot r)$, varía solo de 10^{-2} a 10^{-3} . Por lo tanto del desarrollo de esta exponencial, como $1 + i n \cdot r + \dots$, si solo se incluye la contribución más importante, que en transiciones dipolares permitidas es la unidad. El resultado es:

$$C_{km}^- = \int U_k^* \sum_{m'} 1 \cdot \nabla U_m dt \quad \text{B.11}$$

Si el resultado es cero se aplica corrección a segundo orden. Tomando en cuenta la igualdad:

$$[H, r] = i\hbar p \quad \text{B.12}$$

Los coeficientes se reducen a:

$$C_{km}^+ = C_{km}^- = -\frac{1}{\hbar} \omega_{km} \langle r_{km} \rangle \quad \text{B.13}$$

$$\text{con } \langle r_{km} \rangle = \int U_k^* r U_m dt.$$

En general el factor $\langle r_{km} \rangle$ es muy frecuente en las expresiones de las cantidades ópticas. En primer lugar, una cantidad muy importante en propiedades ópticas es, la probabilidad de transición inducida

$$B(k \rightarrow m) = \frac{4\pi^2 \omega^2}{\hbar^2} |\langle 1 \cdot r_{km} \rangle|^2$$

con el factor (Dexter 1956) $|\langle 1 \cdot r_{km} \rangle|^2 = 1/3 |\langle r_{km} \rangle|^2$.

$$B(k_{\rightarrow m}) = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 e^2}{h^2} |\langle r_{km} \rangle|^2$$

B-15

Esta cantidad dividida por la densidad de energía I/c , es el coeficiente de absorción inducida de Einstein, o coeficiente B. Dada la relación entre el coeficiente B y el coeficiente de emisión espontánea (Condon y Shortley 1934), éste es:

$$A(k \leftarrow m) = \frac{4}{3} \frac{e^2}{h c} \frac{\omega_{km}^3}{\hbar} |r_{km}|^2 = 1/\tau$$

B-16

donde τ es la vida media.

La sección transversal de absorción es la probabilidad de transición multiplicada por la energía absorbida en la transición, y dividida por el flujo de energía para un fotón por unidad de volumen:

$$\sigma(m \leftarrow k) = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 e^2}{c \hbar} \omega_{km} |r_{km}|^2$$

B-17

Esta expresión es adecuada para el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Agramovich V.M. Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Materials , Ed. North Holland Co.(1985).
- Anderson P. W. ,en Magnetism. Editado por G.T. Rado y H. Suhl.(Ac. Press, New York) 1963)Vol 1.
- Bannon N.M.,Corish J., P.W.M. Jacobs ,Phyl Mag. A 6.797 (1985).
- Bennett R.G. J. Chem. Phys., 41, 10, 1964).
- Blasse G. ,Philips Res. Rep., 24, 131 (1969).
- Blokhintsev D.I. Quantum Mechanics. ,D.R> Reidel Pub. Co. , 1964. Cap XV.
- Condon U.S. ,Shortley G. H. The Theory of Atomic Spectra, Ed. Cambridge Press(1935) Cap. IV.
- Condon U. S., en Handbook of Physics, editado por Condon U. S. y Odishaw H. , Ed.McGraw-Hill, 4.17 (1958).
- Camarillo G. E. y Rubio O. J., J. Phys. Cond Mat. (Por publicar)(1989)
- De la Peña A. L. Introducción a la Mecánica Cuántica , Ed.CECSA (1979).
- Di Bartolo Baldassare Optical Interactions in Solids. Ed J. Wiley ,1968.
- Di Bartolo B. Editor , Luminiscence of Inorganic Solids.,(Plenum Press, New York and London ,1975).
- Di Bartolo B. , en Energy Transfer Process in Condensed Matter. Plenum Press, New York and London ,(1983).
- Dexter D.L., J. Chem. Phys.,21,836,(1953).
- Dexter D.L., Theory of Optical Properties of Imperfections in Solids.Solid State Physics ,No 36, Ed Ac. Press, (1956).
- Dornauf H. y Heber J., J. Lumin. 22,1,1980.
- Eisenthal K.B. y Siegel S. ,J. Chem. Phys. , 41,3,(1964).
- Fowler B. L. , Dexter D. L.
- Förster T. , Ann d. Physik, 2 , 55, (1948).
- Cario G. y Franck J. Zeits.f.Physik ,17 202,(1923).
- Frank J., Livingston R. , Rev.of Modern Phys.,21,3,(1949)p 652.
- Galanin M. D., Soviet Physics,JEPT. 1, 2 (1950).
- Hernández A. J. López F. J., Murrieta S. H., y Rubio O.J. J. of Phys. Soc. Jap. , 50, 1,(1981).
- Inbush M. D. en luminescence , editado, por Lumb.M.D., Academic

- Press ,(1978).
- Inokuti M., Hirayama F., J. Chem. Phys. , 43, 6. (1965).
- Klick c. c. y Shulman, en Solid State Physics , editado por Seitz F. y Turnbull D. (Ac. Press. Inc., New York,1957),vol 5.
- Lanver U. y Lehmann G. , J. of Lum. 17 (1978).
- Lawson C. M. Fred. E. E. y Powell R. C. ,J Chem. Phys. , 76, 4171 (1982).
- López F.J.,Murrieta S.H.,Rubio O.J. ,J. of Lum. 26, no 1-2 (1981).
- Lumb M.D. en Luminescence , editado por Lumb M.D. ,Ed Academic Press, (1978)
- Merkle L. D., Powell R. C.,Wilson T. ,Chem Phys Lett. 46,2, (1977)
- Merkle L. D.1, Powell R. C., Wilson T. , J Phys C : Solid State Phys. 11 (1978).
- Muñoz F.A. ,Galo A., Patrón M.A. y Rubio O.J., Phys. Rev. (1986)
- Muñoz F. A. ,Tesis Doc.,UAM-I (1988).
- Muñoz F. A. y Rubio O.J. , Phys Rev. B 38, 14.(1988).
- Powell R.C. ,y Blasse G. , en Structure and Bonding , editado por J. D. Dunitz, J. B. Goodenough, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, J. B. Neillands, D. Reinen, y R. J. P. Williams,(Springer ,Berlin) 1980).
- Rodríguez F., Moreno M. ,Jaque F., López F. J. ,J. Chem. Phys., 73 (1983).
- Rubio O.J., Murrieta S. H.,Powell R. C. y Sibley W. A., Phys. Rev. B, 31, 1. (1985).
- Rubio J. O. ,Marín C. Hernandez J. M. , García M. J. ,Murrieta S. H., J. Phys C ,20,p 1173 ,1987.
- Rubio O. J., Muñoz F. A., García M. J., Phys. Rev. B, 36, 15, (1987).
- Rubio O. J. ,Muñoz F. A. ,Muñoz H. G. , Lopez-Morales M. E. . J. of Phys. C 1987.
- Rubio O. J., Muñoz F. A.,Zaldo C.,y Murrieta S. H., Sol St. Comm., 65, 4, (1988).
- Rubio O.J. Phys Rev. (1989) por publicar.
- Shinn M. D. , Sybley W.A. ,Phys Rev.B,20, 3834(1984).
- Sors A.I. Lilley E. Phys Stat. Sol. (a) 32 (1975).
- Taylor G.C>, Strutt.J.E., y Lilley E. ,Phys .Stat. Sol., 63,263,(1981)..

Treadaway M. J., Powell R.C., Phys. Rev. B11,862(1975).
Van Vleck J.H., Electric and Magnetic Suceptibilities , Cambridge
Press University (1944).
Weber M. J., Phys. Rev.B, 4. 6.(1971).
Yokota M., Tanimoto O., J. Phys .Soc. Jap., 22,3, (1967).