



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“LUMINISCENCIA A ALTAS PRESIONES
EN CRISTALES DE
Cr, Ge: LiNbO₃”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

FÍS. SALVADOR IVÁN MÁRQUEZ FLORES

Tutor: Dr. Enrique Camarillo García



México, D. F.

2006



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.

CONTENIDO.

Introducción.	1
Capítulo I. Niobato de Litio.	3
1.1. Obtención del Niobato de Litio.	3
1.2. Estructura del Niobato de Litio.	6
Capítulo II. Campo cristalino de simetría octaedral.	9
2.1. El campo cristalino. Interacción estática.	10
2.1.1. Campo cristalino octaédrico sobre un ion d^1 .	12
2.2. El diagrama de coordenadas configuracionales. Interacción dinámica.	17
2.2.1. Parámetro de acoplamiento de Huang-Rhys.	20
2.3. Estados multielectrónicos.	25
2.3.1. Diagramas de Tanabe-Sugano. Iones $3d^3$.	27
Capítulo III. Simetría del centro AB_6.	32
3.1. Operaciones de simetría.	32
3.2. Representaciones. La tabla de caracteres.	35
3.3. Reducción en simetría y desdoblamiento de los niveles de energía.	40
3.3.1. Efecto de la reducción de simetría en un cristal dopado con Cr^{3+} .	41

Capítulo IV. Métodos experimentales.	44
4.1. Cristales utilizados.	44
4.2. Espectroscopia óptica.	45
4.2.1. Absorción óptica.	46
4.2.2. Luminiscencia.	47
4.3. La celda de alta presión.	50
4.3.1. Medición de la presión.	52
4.3.2. Operación de la celda de alta presión.	54
Capítulo V. Resultados y discusión.	57
5.1. Absorción y luminiscencia del Niobato de Litio dopado con Cr^{3+} y Ge^{4+} a presión ambiente.	57
5.2. Dependencia con la presión del espectro de luminiscencia.	72
Conclusiones.	85
Apéndice 1. H_{CF} de un ion d en un campo cristalino de simetría octaédrica.	87
Apéndice 2. Efecto de un campo octaedral sobre un ion d^1 .	88
Referencias.	92

INTRODUCCIÓN

El niobato de litio, LiNbO_3 , es un cristal que se obtiene en el laboratorio y no se sabe que exista en la naturaleza, fue crecido por primera vez en 1965, y a partir de entonces ha sido uno de los materiales más extensamente estudiados; por ejemplo, más de 6500 artículos de investigación sobre el niobato de litio han sido publicados desde 1989 a la fecha. El avance en el crecimiento de cristales con alta calidad óptica, ha resultado en aplicaciones tecnológicas de este material en: chips para el procesamiento de señales, material láser, refractivo, guía de ondas, etc.

Es conocido que las propiedades físicas de los materiales puros pueden ser modificadas por medio de la introducción de impurezas y frecuentemente, con solo pequeñas cantidades, dar lugar a cambios sustanciales en las respuestas físicas del material. El LiNbO_3 impurificado es de gran interés ya que el fuerte efecto fotorefractivo o daño óptico que presentan estos cristales cuando es sometido a radiación se ve disminuido si es dopado con ciertas cantidades de óxidos de magnesio, zinc, escandio e indio. La naturaleza de las impurezas da lugar a efectos, tal como la inhibición del daño óptico, que todavía no se han comprendido. En la presente tesis se estudia el cambio en propiedades de tipo óptico en el niobato de litio debido a una doble impurificación con: iones de cromo Cr^{3+} y de germanio Ge^{4+} ; donde los iones de germanio actúan como modificadores de las propiedades físicas de la red y los iones de cromo, que son ópticamente activos (capítulo II), como medio para registrar los cambios ocurridos en las propiedades del cristal. El ion Cr^{3+} ha demostrado ser una útil sonda óptica para investigar la localización del cation dopante en cristales de niobato de litio.

Para tener el LiNbO_3 en forma de monocristal se requiere de una composición no estequiométrica llamada composición congruente: En ella se tienen defectos de litio en la razón de $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 0.930$, debido a que en la composición congruente, el paso de líquido-sólido en el diagrama de fases es directo (capítulo I). En cambio, en la composición estequiométrica tiene lugar una composición líquido y sólido antes de solidificar; esto causa

que el crecimiento del cristal sea difícil de controlar, más aun cuando se requiere impurificar el cristal. Para este trabajo se han crecido los cristales de la composición congruente desde temperatura de fusión por el método de Czochralski e impurificándolos con 0.05% de Cr^{3+} y con 0%, 1% y 2% de Ge^{4+} .

Los cristales primero se analizan bajo técnicas espectroscópicas de absorción óptica, emisión luminiscente y vidas medias, posteriormente fueron sometidos a altas presiones usando la técnica de celda de diamante (capítulo IV); esta es una poderosa herramienta para obtener información sobre la estructura electrónica de centros luminiscentes debido a que la aplicación de alta presión reduce la distancia entre el ion dopante y los ligandos, aumentando la intensidad del campo cristalino sobre el ion dopante (ya que la intensidad del campo cristalino es aproximadamente proporcional al inverso de la quinta potencia de la distancia ion dopante-ligando, tal como veremos en el capítulo II).

La importancia de la presión, como variable experimental, surge del hecho de que es el mejor modo de cambiar artificialmente la distancia entre los átomos o las moléculas de una sustancia lo cual provoca cambios significativos en las propiedades de la materia (capítulo III). El uso de altas presiones, junto con la espectroscopia óptica, tienen actualmente un papel importante dentro de la física y la investigación científica e industrial. El uso de estas técnicas experimentales en el estudio de los materiales ha permitido tener una mejor comprensión de las propiedades físicas de la materia, y de su posible aplicación.

CAPÍTULO I

NIOBATO DE LITIO

El Niobato de Litio (LiNbO_3) es uno de los materiales más extensamente estudiados en los últimos años. Aunque su estructura cristalina fue estudiada por primera vez por Mathias y Remeika en 1949 [1], no fue hasta después de crecerlo por el método de Czochralski, en 1965 por Ballman, que comenzó un trabajo intenso con este material.

1.1.- OBTENCIÓN DEL NIOBATO DE LITIO.

El LiNbO_3 es uno de los cuatro compuestos conocidos en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, el diagrama de fase de este sistema, en el régimen de existencia del LiNbO_3 , se muestra en la figura 1,1. Se observa claramente que la temperatura máxima de disolución no ocurre con la composición estequiométrica [2] sino entre 48% y 49% de Li_2O (composición congruente); por lo que para tener mayor control y facilidad en el crecimiento de cristales de LiNbO_3 se comienza con disoluciones congruentes.

El niobato de Litio no está completamente caracterizado por la formula LiNbO_3 , ya que hay una gran desviación de la composición estequiométrica, que puede ser descrita por la razón entre Li y Nb o, como algunos autores prefieren, la razón entre Li_2O y Nb_2O_5 [3].

Dos cálculos comúnmente usados para caracterizar la razón Li / Nb son: $y = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}$ y

$z = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}]+[\text{Nb}]}$. En estas relaciones los corchetes denotan que la cantidad del ion está dada en

moles. Las relaciones entre y y z son: $z = \frac{y}{1+y}$, $y = \frac{z}{1-z}$

Podemos expresar la composición congruente como: $y = 0.930, z = 0.482 \Rightarrow 48.2\% \text{Li}_2\text{O}$

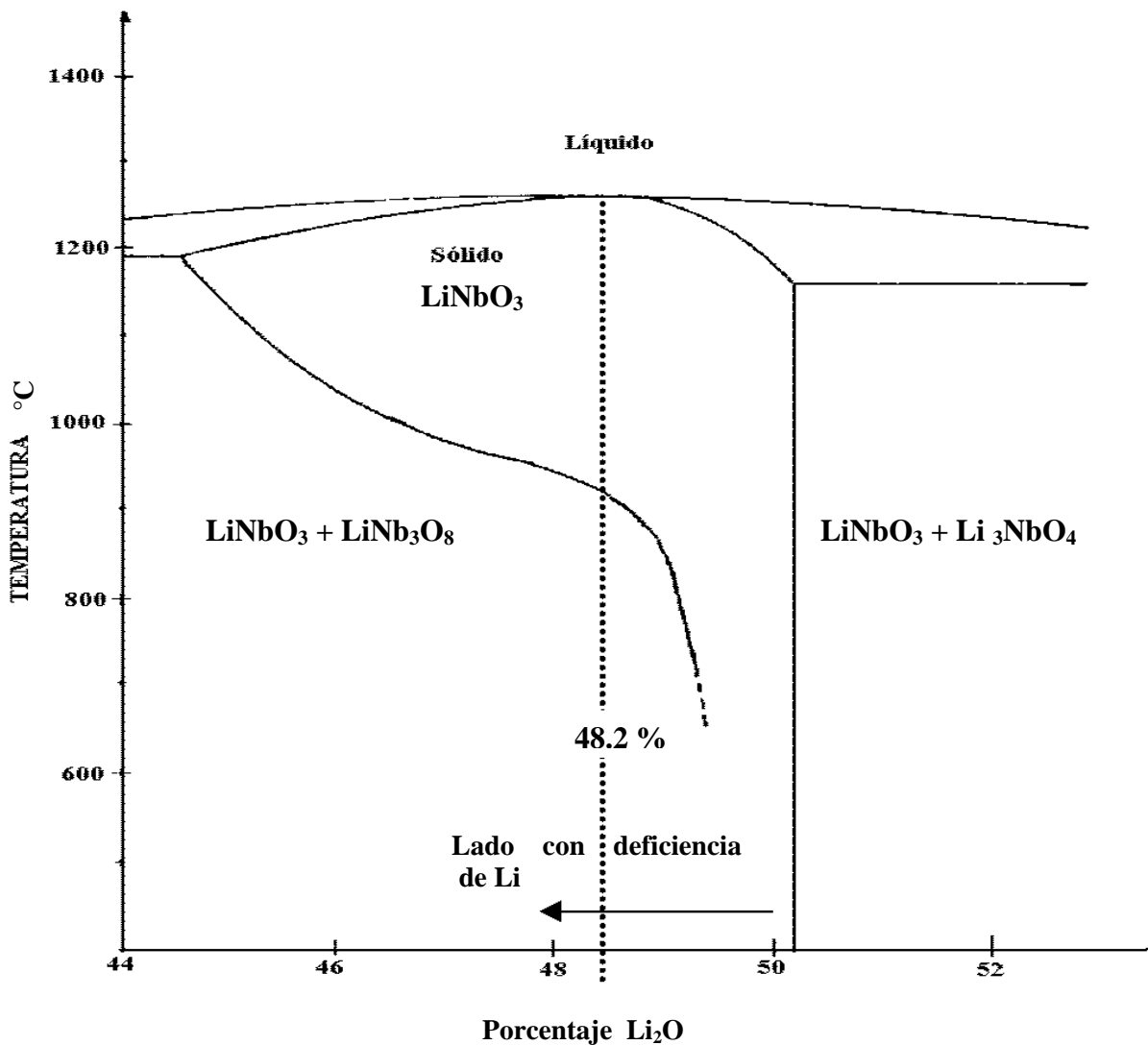


FIGURA 1,1. - Diagrama de fase en el régimen de existencia del LiNbO_3 .

Los defectos en la estructura del niobato de litio, que son responsables de la desviación en el valor estequiométrico, de la razón Li/Nb no son realmente conocidos; todos los modelos propuestos tienen en común los siguientes puntos:

- (1) Las desviaciones en la razón $\text{Li/Nb}=1$ son solamente del lado con deficiencia de litio.
- (2) Debe existir un mecanismo de compensación de carga debido a la deficiencia de litio.
- (3) Grandes desviaciones en la razón $\text{Li/Nb}=1$ ocurren y son energéticamente favorecidas.
- (4) A altas temperaturas se da, de manera natural, un intercambio de oxígeno con el ambiente.

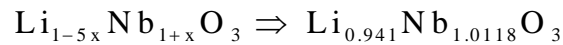
La deficiencia de Li^+ induce la ocupación de un porcentaje de sitios de Li^+ por iones Nb^{5+} (conocidos como antisitios Nb) [4]. La composición congruente es expresada por la fórmula química: $(\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x})(\text{Nb}_{1-4x})\text{O}_3$. Donde el primer paréntesis indica a los iones localizados en sitios de litio y el segundo a los iones localizados en los sitios de Nb, por lo que Nb_{5x} representa el porcentaje de iones Nb^{5+} que ocupan sitios de litio.

Como $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.93$, para niobato de litio en composición congruente, tenemos que:

$$\frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]} = 0.930 = \frac{(1-5x)}{(5x) + (1-4x)} = \frac{1-5x}{1+x} \Rightarrow x = 0.0118$$

Ahora como $5x = 5(0.0118) = 0.059 \Rightarrow 5.9\%$ hay aproximadamente un 5.9 % sitios de Li^+ ocupados por iones Nb^{5+} y que un apropiado número de sitios Nb^{5+} están vacantes para asegurar la neutralidad en la carga [5].

Usando la formula química $(\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x})(\text{Nb}_{1-4x})\text{O}_3$ como una formula total tenemos que:



Esto nos da la composición del cristal (composición congruente).

El método más utilizado para obtener Niobato de Litio cristalino es el método de Czochralski donde se funde el LiNbO_3 colocado en un crisol a la temperatura de fusión (aproximadamente $1265\text{ }^\circ\text{C}$), el crisol está hecho de platino ya que, es un material que es atacado escasamente por la disolución. En el material fundido se agrega una cierta cantidad de impurezas. Un cristal de alta calidad llamado semilla, por movimiento vertical se pone en contacto (figura 1,2a) con el baño del material fundido, posteriormente se aplica un movimiento de rotación. Una parte de la semilla se disuelve en el baño, de esta manera su superficie exterior, la cual puede tener defectos, se elimina y el contacto en la interface está "limpio". Se continúa con el movimiento de rotación de la semilla y muy lentamente se comienza a tirar hacia arriba dicha semilla (figura 1,2b). El cristal comienza a enfriarse y el material fundido se adhiere, así entonces se forma un cristal con la misma orientación cristalina de la semilla.

El control riguroso de la velocidad de tiramiento y del gradiente de temperatura en la interface superficie-baño, permite mantener constante el diámetro de la barra cristalina. Además para crecer niobato de litio, no se requiere de una atmósfera especial, el aire es casi ideal [6, 7].

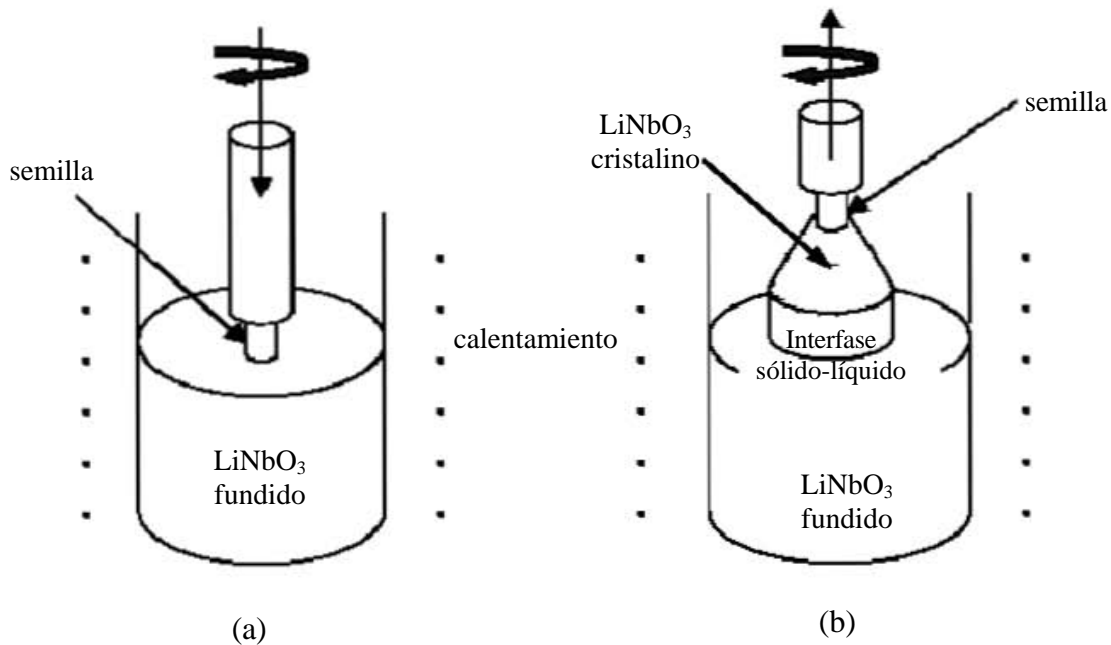


FIGURA 1,2. – Método de Czochralski. (a) Contacto de la semilla con el material fundido.
(b) Tiramiento

1.2.- ESTRUCTURA DEL NIOBATO DE LITIO.

La estructura del Niobato de Litio ha sido estudiada por Abrahams [3] [8]. En estos trabajos se han determinado las posiciones de los iones con gran precisión. En el LiNbO_3 los entornos del Li^+ y del Nb^{5+} son similares. Ambos iones están rodeados por octaedros distorsionados de 6 iones O^{2-} , como se muestra en la figura 1,3. Debido a esta similitud y a que el enlace $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$ es más fuerte que el enlace $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$, el Niobato de Litio presenta la tendencia a la no estequiometría comentada en la sección anterior, es decir a que se tenga $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$ en el cristal.

En la figura 1,4a, se representan los seis iones causantes de un campo cristalino octaedral, estos iones se muestran agrupados en dos triángulos cuyos planos son perpendiculares a un eje trigonal c [9]. En la figura 1,4b podemos ver el arreglo octaedral de iones, relativo a los ejes trigonales (a,b,c). Esto es importante para poder visualizar esquemáticamente la estructura del LiNbO_3 , tal y como se muestra en la figura 1,3.

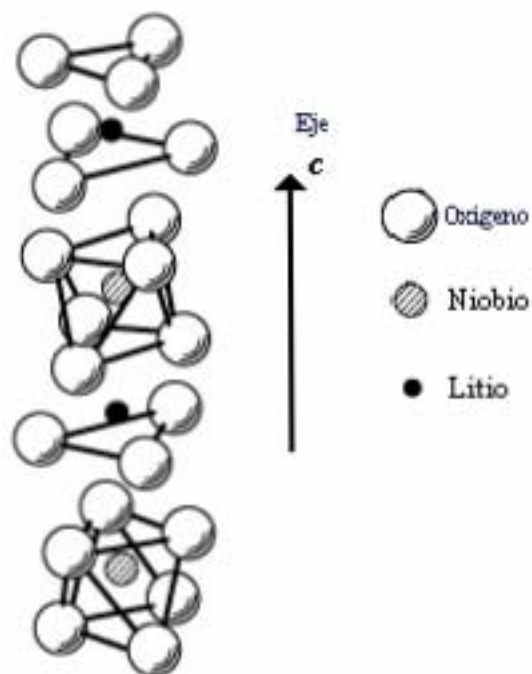


FIGURA 1,3. – Representación parcial de la estructura del LiNbO_3 .

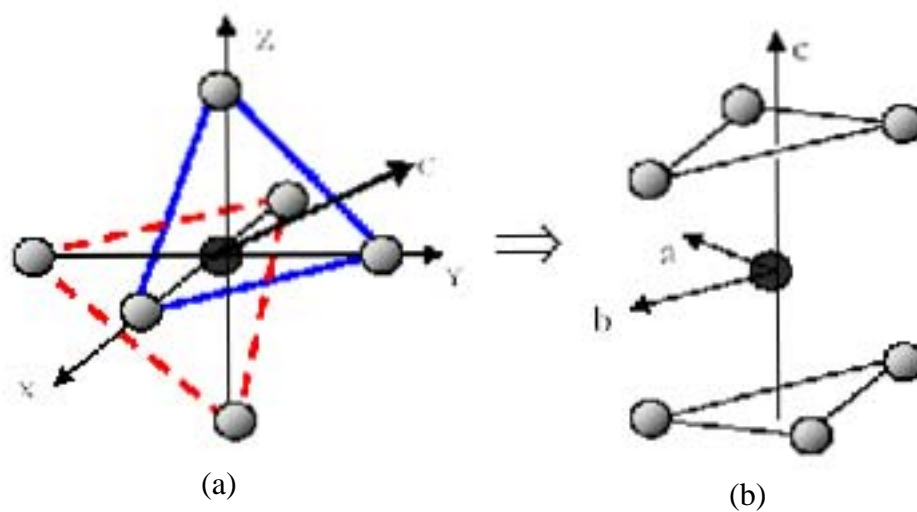


FIGURA 1,4. – (a) Iones causantes del campo cristalino octaedral agrupados en dos triángulos perpendiculares al eje c .
 (b) Una vista diferente de la figura (a), mostrando los ejes trigonales a , b , c .

La figura 1,3 muestra arreglos octaedrales entrelazados de iones oxígeno, mismos que se repiten a lo largo de la estructura del cristal. Cada uno de estos arreglos está definido por el ion (o vacante) que ocupa el centro del octaedro y que se encuentra a lo largo del eje c, en el siguiente orden: Litio, vacante (octaedro vacío), Niobio, Litio, vacante, Niobio, etc., cada uno separado por planos de iones oxígeno.

Numerosas aplicaciones del niobato de litio conllevan la incorporación, generalmente durante el crecimiento de iones ajenos a la matriz, en este trabajo los iones incorporados al LiNbO_3 son el Cr^{3+} y el Ge^{4+} . Los sitios Li^+ , Nb^{5+} y vacante son candidatos para ser ocupados por el ion Cr^{3+} , dada la preferencia que tiene el ion cromo por la coordinación octaédrica [10]; el Ge^{4+} que es tetravalente y tiene una valencia mas cercana a la del Nb^{5+} podría alojarse en los sitios correspondientes al Nb de la red. Ahora dado que el proceso de crecimiento de los cristales de LiNbO_3 se lleva a cabo con la composición congruente la cual es deficiente en litio, esto da lugar a una gran cantidad de defectos puntuales cristalinos. Como ya señalamos la deficiencia de Li^+ induce la ocupación de un porcentaje de sitios de Li^+ por iones Nb^{5+} ahora el Ge^{4+} podría asumir ese rol en la red aumentando la resistencia al daño óptico, compitiendo con el Cr^{3+} en la ocupación de sitios.

Muchas de las propiedades de una impureza en un material pueden comprenderse tan sólo basándose en un pequeño fragmento que la contiene. Este fragmento es lo que llamamos “complejo” y está formado por el ion y los n aniones de la red que son sus primeros vecinos. Por lo que en el caso del ion Cr^{3+} nos interesan sólo los complejos octaedrales que forma con sus primeros vecinos de O^{2-} , al ocupar alguno de los sitios centrales en la red de LiNbO_3 .

CAPÍTULO II

CAMPO CRISTALINO DE SIMETRÍA OCTAEDRAL

Una variedad de interesantes propiedades ópticas y aplicaciones de materiales inorgánicos depende de la presencia de centros ópticamente activos. Estos centros consisten en iones dopantes que se introducen intencionalmente en el cristal durante el proceso del crecimiento, o defectos en la red que son creados por diversos métodos. Ambos tipos de centros tienen niveles de energía dentro del gap de energía del material, de modo que puedan dar lugar a la aparición de transiciones ópticas. Las características ópticas de un centro dependen del tipo de dopante, así como de la red en la cual se incorpora.

En vez de considerar cómo la incorporación de un ion dopante perturba la estructura electrónica del cristal, haremos frente al problema de entender las características ópticas de un centro considerando los niveles de energía del ion libre dopante (es decir fuera del cristal) y de su ambiente local. En detalle, comenzaremos considerando los niveles de energía del ion libre del dopante y cómo estos niveles son afectados por la presencia de los vecinos cercanos siguientes en la red (el ambiente). De tal manera reducimos prácticamente nuestro sistema a un problema de un-cuerpo.

Consideremos un ion dopante A (ion central) colocado en un sitio de la red, rodeado por un arreglo regular de seis iones de la red B (ligandos) separados por una distancia “a” del ion A. Los iones ligandos B están situados en las esquinas de un octaedro, como se muestra en la figura 2,1. El sistema del ion A y los 6 iones B constituyen una pseudo-molécula, AB_6 , que llamamos *centro*. Esto es un arreglo común (centro) para los iones ópticos en sólidos, llamado arreglo octaédrico.

En este capítulo trataremos los centros que producen la aparición de bandas ópticas. Tal tipo de centros se llaman centros ópticamente activos. Intentaremos entender cómo estos centros dan lugar a la aparición de nuevas bandas ópticas (no presentes en el cristal sin dopar).

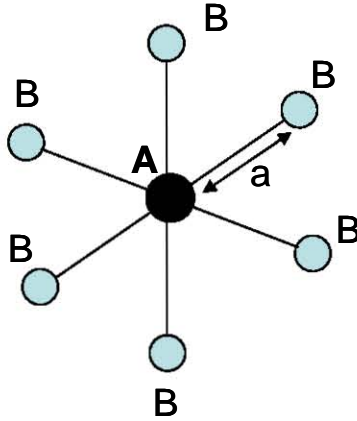


FIGURA 2,1.- Esquema de un centro óptico ilustrativo, AB_6 . Este centro particular consiste en un ion óptico dopante A en un ambiente octaédrico de iones B .

2.1. EL CAMPO CRISTALINO. INTERACCIÓN ESTÁTICA.

Ahora consideramos nuestro centro óptico AB_6 (Figura 2,1) para determinar sus niveles de energía. Asumamos la situación ideal de una red rígida (sin vibraciones), de modo que los arreglos A-B con distancia “a” permanecen fijos. Sabemos que los niveles de energía de A son modificados (movidos y desdoblados) por la influencia de los iones ligandos B a través del campo eléctrico que producen en el sitio de A . Este campo eléctrico estático comúnmente se llama campo cristalino.

Para explicar las bandas ópticas de absorción y de emisión del centro AB_6 , nosotros debemos determinar primero sus niveles de energía E_i resolviendo la ecuación de Schrödinger: $H\psi_i = E_i\psi_i \dots$ (2.1) donde H representa un hamiltoniano que incluye las diversas interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i son las funciones propias del centro. Usaremos la teoría de campo cristalino para resolver la ecuación de Schrödinger.

En la teoría del campo cristalino los electrones de valencia pertenecen al ion A y el efecto de la red se considera a través del campo electrostático creado por los iones circundantes B en la posición de A. Este campo electrostático se llama campo cristalino. Entonces se asume que los electrones de valencia están localizados en el ion A y la carga de los iones B no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. Así el hamiltoniano se puede escribir como [11]: $H = H_{FI} + H_{CF} \dots$ (2.2) donde H_{FI} es el hamiltoniano relacionado con el ion libre A (una situación ideal donde se aíslan los iones de A) y H_{CF} es el hamiltoniano de campo cristalino que considera la interacción de los electrones de valencia de A con el campo cristalino electrostático creado por los iones B. El hamiltoniano de campo cristalino se puede escribir como: $H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \dots$ (2.3) donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ (dada en coordenadas esféricas) del i -ésimo electrón de valencia del ion A. La suma se extiende sobre el número total de electrones de valencia (N).

Para aplicar la teoría cuántica de perturbaciones, el término de ion libre se escribe generalmente como: $H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \dots$ (2.4) donde H_0 es el hamiltoniano de campo central (un término que refleja el campo eléctrico que actúa sobre los electrones de valencia):

$$H_0 = \sum_{i=1} \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right),$$

aquí el término $p^2/2m_e$ es la energía cinética del electrón (p es el impulso lineal y m_e la masa electrónica), $-Ze^2/r$ es el potencial coulombiano que actúa sobre el electrón ($-e$ es la carga electrónica, Ze es la carga nuclear y r es la distancia del electrón respecto del núcleo). H_{ee} es un término que considera cualquier perturbación debida a la interacción coulombiana entre electrones externos (de valencia):

$$H_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} ; \text{ y } H_{SO}$$

representa la interacción espín-orbita sumada sobre los electrones.

Dependiendo del tamaño del término de campo cristalino H_{CF} en comparación a estos tres términos de ion libre, diversas aproximaciones se pueden considerar para solucionar la ecuación (2.1) por métodos perturbativos [12]:

- *campo cristalino débil:* $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$. En este caso los niveles de energía del ion libre A son solamente perturbados (cambios en posición y desdoblados) levemente por el campo cristalino. Las funciones de onda del ion libre son entonces utilizadas como funciones base para aplicar la teoría de perturbaciones, H_{CF} será el hamiltoniano de perturbación. Esta aproximación se aplica generalmente para describir los niveles de energía de iones trivalentes de tierra rara, puesto que para estos iones los electrones de valencia 4f están apantallados (ocultados) por electrones externos $5s^2 5p^6$. Estos electrones escudan (tapan) parcialmente el campo cristalino creado por los iones B.
- *campo cristalino intermedio:* $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$. En este caso el campo cristalino domina sobre la interacción de espín-orbita pero sigue siendo menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí el campo cristalino se considera una perturbación sobre los estados de espín-orbita (LS). Esta aproximación se aplica en centros de iones de metales de transición en algunos cristales.
- *campo cristalino fuerte:* $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$. En esta aproximación el término del campo domina sobre ambas interacciones, la de espín-orbita y la de electrón-electrón. Esto se aplica a iones de metales de transición en algunos ambientes cristalinos.

2.1.1. CAMPO CRISTALINO OCTAÉDRICO SOBRE UN ION d^1

Ahora describimos uno de los casos más simples, correspondiente a un campo cristalino octaédrico que actúa en un solo electrón de valencia d^1 . Esto significa que $H_{ee} = 0$ (entonces $H_{SO} \ll H_{CF}$). Asumamos esta configuración electrónica externa para el ion A de nuestro centro AB_6 (Figura 2,1), es decir un electrón d^1 en un campo cristalino octaédrico. Para el ion libre d^1 , el hamiltoniano tiene simetría esférica y los eigenfunciones angulares de los estados $3d^1$ son los armónicos esféricos, $Y_l^{m_l}$, con $l=2$ y $m_l = 2, 1, 0, -2, -1$. Por lo tanto el estado $3d^1$ esta cinco veces degenerado.

Ahora, en la aproximación de campo cristalino la carga del entorno no penetra en la región ocupada por el ion central, y por tanto, el potencial $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ debido al i -ésimo ligando satisface la ecuación de Laplace [13]. Considerando que los ligandos están sobre una esfera de

radio $a > r$ (siendo “a” la distancia del ion d a cada uno de los ligandos), podemos expresar $V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ como una expansión en armónicos esféricos [14]:

$$V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = 4\pi Z e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) Y_k^m(\theta, \varphi)$$

Usando el principio de superposición para los seis ligandos, el potencial total es:

$$V(r, \theta, \varphi) = 4\pi Z e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) Y_k^m(\theta, \varphi)$$

por lo tanto el hamiltoniano H_{CF} dado por la ecuación (2,3) será:

$$H_{CF} = 4\pi Z e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \left(\sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \right) Y_k^m(\theta, \varphi) \quad (2.5)$$

Esta última ecuación tiene una infinidad de términos, sin embargo para el arreglo octaédrico de ligandos que estamos considerando, se puede demostrar (ver el apéndice 1) que dicha ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$H_{CF} = \frac{24\pi Z e^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} D r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^{-4} + Y_4^4)] \quad (2.6)$$

donde $D = \frac{35Z e^2}{4a^5}$ es un factor dependiente de los iones ligandos B (Ze es la carga de cada ión ligando) además depende de la distancia interionica a . De aquí que el campo cristalino sea, proporcional al inverso de la quinta potencia de la distancia íter-iónica.

Un cálculo formal de los niveles de energía para el centro AB_6 (apéndice 2), usando la teoría de perturbaciones y considerando que los iones circundantes B son cargas puntuales, demuestra que la degeneración quintuple del nivel d^1 del ion libre, queda dividida en dos niveles energéticos, uno de $+6Dq$ (doblemente degenerado) y el otro de $-4Dq$ (triplemente degenerado) siendo q un parámetro positivo: $q = \frac{2}{105} \langle n, 1 | r^4 | n, 1 \rangle = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$, donde r es

la posición radial del electrón. La cantidad Dq tiene unidades de energía y se acostumbra expresarla en cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1} \approx 10^7 \text{ nm}$). La separación energética entre dichos niveles es $10Dq$, está cantidad es un parámetro importante en el estudio de los iones de tipo d.

En la ecuación (2.6) el primer término, repulsivo, desplaza por igual todos los niveles d , mientras que el segundo produce un desdoblamiento entre los niveles e_g y t_{2g} como se muestra en la figura 2.2. En geometría octaédrica los niveles e_g se sitúan por encima de los t_{2g} , ya que las funciones de onda e_g apuntan más hacia los ligandos que las t_{2g} y los electrones correspondientes sufren, por ello, una mayor repulsión.

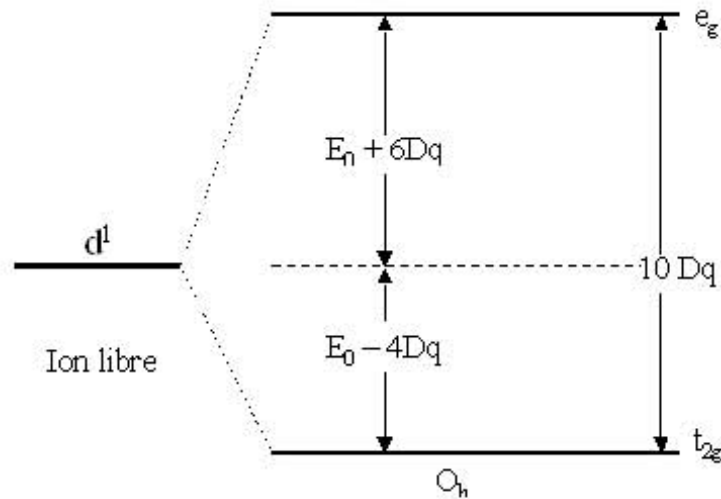


FIGURA 2,2 - División del nivel de energía 3d como resultado de un ambiente octaédrico.

Entonces la separación entre los niveles de energía t_{2g} y e_g ($E_{e_g} - E_{t_{2g}}$) esta dada por (unidades

$$\text{CGS): } E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} \dots \quad (2.7)$$

El valor de Dq se obtiene generalmente de medidas experimentales y este valor se considera un parámetro empírico.

Conviene estar familiarizado con los símbolos que se emplean generalmente en la aplicación de la teoría de grupos [15]. Las letras minúsculas a , b , e , y t , por ejemplo, se refieren generalmente a las descripciones de sistemas con un solo electrón (orbitales, funciones de onda, etc.), clasificados de acuerdo con las propiedades de simetría. (Las letras mayúsculas A , B , E , y T se refieren a estados multielectrónicos de la correspondiente simetría). Estos símbolos proporcionan información sobre el número de degeneración, es decir, el número de formas en que se puede producir la misma energía.

Un estado denotado por a o b no se encuentra degenerado y corresponde a una función de onda u orbital sencillo. Los estados e y t se encuentran doblemente y triplemente degenerados respectivamente. Por ejemplo, dos funciones de onda independientes que son idénticas respecto de la simetría de un campo determinado, se encuentran doblemente degeneradas y se pueden designar por e. La diferencia entre a y b consiste en que el primero indica que la función de onda no cambia de signo al girar un ángulo $2\pi/n$ alrededor de un eje n -nario de rotación (un eje n -nario es el que por giro produce n configuraciones indiscernibles). Sin embargo, con b se produce cambio de signo. Se pueden hacer más distinciones de simetría mediante uso de subíndices.

Una notación frecuentemente empleada es g (degrade) que indica que la función de onda no cambia de signo por inversión respecto del origen, es decir, por sustitución de las posiciones en las coordenadas positivas por las correspondientes negativas y u (de ungerade), que significa que hay cambio de signo. El carácter g se adscribe a todos los orbitales cuyo número cuántico l es par (s, d, g,...) y el carácter u a todos los orbitales para los que l resulta impar (p, f, h,...) Generalmente, los subíndices 1 y 2 representan diferencias con respecto a planos de reflexión.

En el apéndice 2 hemos aplicado formalmente el método de perturbaciones para encontrar los niveles de energía de un ion d^1 en un ambiente octaédrico, considerando los iones ligandos como cargas puntuales. Sin embargo, para entender el efecto del campo cristalino sobre los iones d^1 , es muy ilustrativo considerar otro conjunto de funciones base, los orbitales d exhibidos en la Figura 2,3. Estos orbitales son funciones reales que vienen de las siguientes combinaciones lineales de los armónicos esféricos:

$$d_{z^2} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0 \quad d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \quad (2.8)$$

$$d_{xy} = -i\sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \quad d_{xz} = -\sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^1 - Y_2^{-1}) \quad d_{yz} = i\sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^1 + Y_2^{-1})$$

La Figura 2,3 muestra que, debido a su simetría similar, tres orbitales $3d^1$ (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) del ion central son afectados de la misma manera por el ambiente octaédrico de los iones

ligandos; estos orbitales tendrán la misma energía. Aunque no es tan intuitivo, puede también ser demostrado que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son afectados de una manera similar por el ambiente octaédrico de los iones ligandos, entonces tienen igual energía. Esto significa que el estado 3d cinco veces degenerado se divide en dos niveles de energía en un ambiente octaédrico; uno tres veces degenerado, asociado a los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ (llamados t_{2g}), y otro doblemente degenerado, asociado a los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$ (llamados e_g).

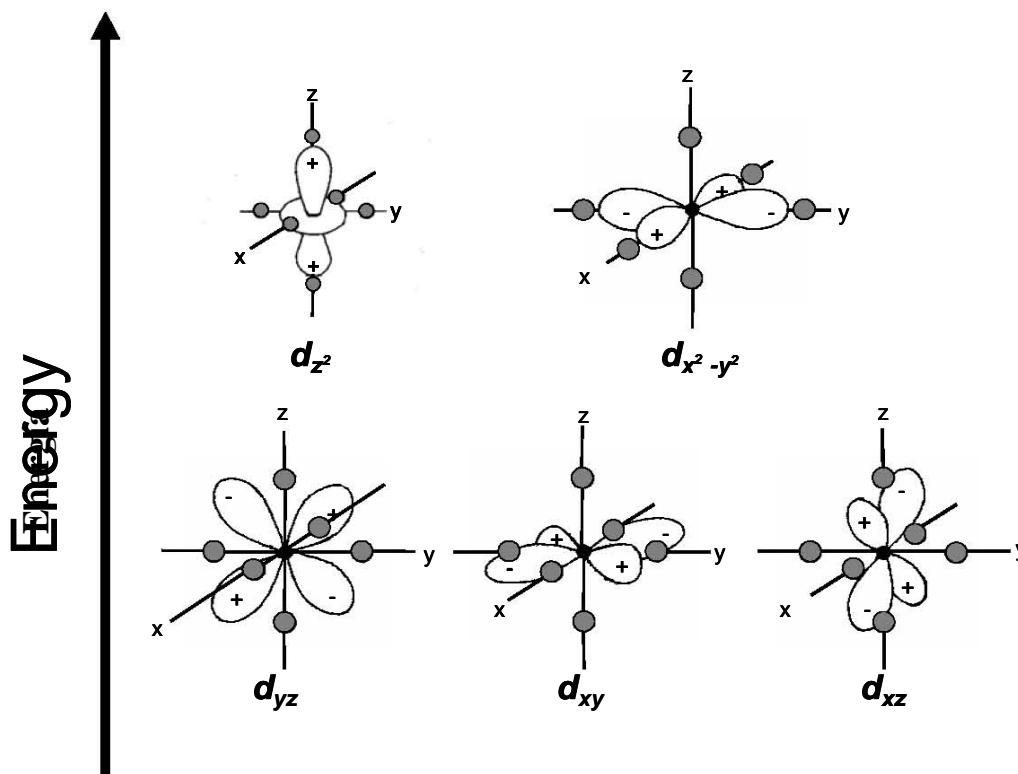


FIGURA 2,3 - Efecto de un arreglo octaédrico de iones ligandos en los orbitales 3d de un ion central. Los círculos sombreados representan los iones de los ligandos (iones B). El punto negro representa el ion central (ion A)

Por la inspección adicional de la figura 2,3 podemos apreciar que los lóbulos de los orbitales d_{xy} , del d_{xz} y del d_{yz} están acomodados entre los iones ligandos (por ejemplo oxígeno). Esto produce una situación más estable (una energía más baja) que para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$,

para los cuales los lóbulos señalan siempre hacia iones del oxígeno. Este aspecto sugiere que el nivel de energía t_{2g} debe estar debajo del nivel de energía e_g , según lo muestra la Figura 2,2. Lo que hemos discutido se aplica a cualquier ion óptico A con una configuración electrónica externa d^1 en un ambiente cristalino octaédrico de iones de B. Hemos discutido hasta ahora el campo cristalino que actúa sobre un ion A debido a un ambiente octaédrico de seis iones ligandos B. Muchos iones en cristales, la simetría local del ion activo A se desvía levemente de la simetría octaédrica perfecta (simetría O_h). Esta distorsión se puede considerar como una perturbación del campo octaédrico principal. En general, esta perturbación cambia la degeneración orbital de los niveles t_{2g} y e_g lo que después produce una estructura adicional en las bandas de absorción/emisión $t_{2g} \leftrightarrow e_g$.

2.2. EL DIAGRAMA DE COORDENADAS CONFIGURACIONALES. INTERACCIÓN DINÁMICA.

Hemos considerado que el centro óptico está acoplado en una red estática. En nuestro modelo de referencia del centro AB_6 (figura 2,1), esto significa que los iones A y B están fijos en las posiciones de equilibrio. Sin embargo, en un cristal verdadero, nuestro centro es parte de una red que vibra y el ambiente de A no es estático sino dinámico, por lo que el ion A puede participar en los posibles modos de vibración de la red. Esto significa que los iones vecinos B pueden vibrar sobre algunas posiciones medias y esto afecta los estados electrónicos del ion A.

Para considerar el acoplamiento de ion-red, el hamiltoniano estático dado por (2.2) se debe sustituir por:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_L \quad (2.9)$$

donde H_L es el hamiltoniano que describe la red (las energías cinética y potencial de la red) y $H_{CF} \equiv H_{CF}(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ es el hamiltoniano de campo cristalino, el cual ahora depende de \vec{r}_i (las coordenadas de los electrones de valencia del ion A) y \vec{R}_l (las coordenadas de los iones B). Por lo tanto, el término de campo cristalino acopla los movimientos electrónicos e iónicos. En efecto, las eigenfunciones son ahora funciones de las coordenadas electrónicas e iónicas, $\psi \equiv \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ ($l=1,2...6$ para el centro AB_6). La solución de la ecuación de

Schrödinger, $H\psi = E\psi$, es ahora más complicadas y se deben considerar algunas aproximaciones para las diversas intensidades del acoplamiento.

Para un acoplamiento débil entre el ion A y la red, los movimientos electrónicos e iónicos son prácticamente independientes uno del otro. En este caso se observan, a veces, bandas laterales débiles además de las que corresponden a transiciones electrónicas puras. Estas bandas adicionales son debidas a la participación del ion A en el movimiento vibratorio de la red [12].

Para el acoplamiento fuerte, la forma de la banda es afectada fuertemente. La banda de emisión, que puede corresponder a una sola transición en la red estática, aparece ensanchada fuertemente como resultado de un acoplamiento fonónico. Para explicar tal tipo de acoplamiento tenemos que invocar el *modelo de coordenadas configuracionales*. El modelo de coordenadas configuracionales se basa en dos aproximaciones principales [9, 12]:

(i) La primera aproximación, debida a Born y a Oppenheimer, se llama la *aproximación adiabática*. Considera que los iones se mueven muy lentamente en comparación a los electrones de valencia, de modo que el movimiento electrónico ocurre en una coordenada dada de los núcleos (movimiento de los electrones sin percibir cambios en las posiciones nucleares). Esta aproximación es razonable por que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, y por lo tanto se mueven en una escala de tiempo mucho más lenta. Dentro de la aproximación adiabática los movimientos nucleares y electrónicos se pueden resolver independientemente y así la energía electrónica se puede dibujar en función de las distancias A-B. Es decir significa que las eigenfunciones se pueden descomponer en factores como:

$$\psi = f(\vec{r}_i, \vec{R}_l) \cdot \chi(\vec{R}_l) \quad (2.10)$$

donde $f(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ son las funciones electrónicas para el caso estático (en las coordenadas \vec{R}_l) y $\chi(\vec{R}_l)$ son funciones de onda vibratoriales con respecto al movimiento de los iones.

(ii) La segunda aproximación es limitar nuestra atención a solamente un modo (ideal) representativo de la vibración en vez de los muchos modos posibles. Es usual elegir el modo conocido como *modo de respiración*, en el cual los iones ligandos B pulsan radialmente, "dentro y fuera de", sobre el ion central A. En este caso necesitamos solamente una

coordenada nuclear, llamada *coordenada configuracional* Q , que corresponde a la distancia A-B. Sin embargo, sabemos que hay una gran cantidad de modos vibratorios en un cristal. Así, en general, las coordenadas configuracionales pueden representar la amplitud media de uno de estos modos o quizás de una combinación lineal de varios de ellos.

En cualquier caso, bajo esta suposición, las eigenfunciones dadas por (2.10) se simplifican como sigue:

$$\psi = f(\vec{r}_i, Q) \cdot \chi(Q) \quad (2.11)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger de nuestro centro con una-coordenada dinámica conduce a curvas de energía potencial para el estado base i (inicial) y el estado excitado f (final) según se representa en la Figura 2,4. Tal diagrama se llama *diagrama de coordenadas configuracionales*.

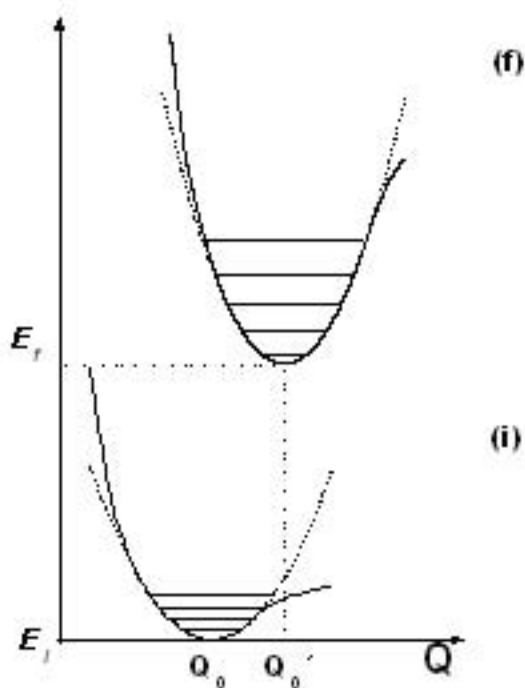


FIGURA 2,4. - *Diagrama de coordenadas configuracionales para el centro AB_6 que oscila en el modo de respiración. Las curvas quebradas son parábolas dentro de la aproximación del oscilador armónico. Las líneas completas horizontales son estados de fonon.*

Las curvas en el diagrama representan la energía potencial de interacción interiónica (potencial de Morse), mientras que las líneas horizontales sobre cada curva representan el

conjunto de las energías discretas permitidas (estados de fonon). Debe ser observado que las coordenadas de las posiciones de equilibrio, Q_0 y Q'_0 , son diferentes para los estados base y excitado, y también que a distancias cerca de la coordenada de equilibrio las curvas de potencial interionico se pueden aproximar por parábolas según la aproximación de oscilador armónico. En esta aproximación los iones B pulsan en oscilación armónica alrededor de las posiciones de equilibrio y por lo tanto las energías potenciales interionicas, $E_i(Q)$ y $E_f(Q)$, de los estados base y excitado están dados por:

$$E_i(Q) = E_{i-} + \frac{1}{2} M \Omega_i^2 (Q - Q_0)^2 \quad (2.12)$$

$$E_f(Q) = E_{f-} + \frac{1}{2} M \Omega_f^2 (Q - Q'_0)^2 \quad (2.13)$$

donde M es una masa eficaz de oscilación, Ω_i y Ω_f son frecuencias vibratorias características para los estados base y excitado respectivamente.

Los niveles de energía discretos bosquejados como líneas horizontales en cada curva potencial son consistentes con la cuantización de los niveles de energía (niveles de fonon) de un oscilador armónico. Para cada oscilador armónico con frecuencia Ω , las energías permitidas de fonon se dan por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \Omega \quad (2.14)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$ etcétera. Cada uno de estos estados es descrito por una función de oscilador armónico $\chi_n(Q)$ y la probabilidad de encontrar un electrón en Q en el enésimo estado vibratorio esta dado por $|\chi_n(Q)|^2$. Para el estado más bajo de energía la máxima amplitud de probabilidad ocurre en la posición de equilibrio Q_0 .

2.2.1. PARÁMETRO DE ACOPLAMIENTO DE HUANG-RHYS.

Ahora ocupémonos de la forma de las bandas ópticas (absorción y emisión) como resultado del acoplamiento fuerte ion-red previamente discutido. Para este propósito consideramos un centro con dos estados electrónicos, en el que los estados inicial i y final f son ambos descritos

por osciladores armónicos de la misma frecuencia Ω y cuyos mínimos están a Q_0 y Q'_0 respectivamente, según lo mostrado en la Figura 2,5.

En la aproximación adiabática, las transiciones entre dos estados vibratorios (pertenecientes a los estados electrónicos inicial y final) deben ocurrir rápidamente para que no haya ningún cambio en la coordenada configuracional Q . Esto es conocido como el *principio de Frank Condon* [9, 12] y ello implica que las transiciones entre los estados i y f se pueden representar por flechas verticales, según se muestra en la Figura 2,5. Ahora asumamos a nuestro sistema en la temperatura del cero absoluto (0 K), para solamente poblar el nivel de fonon $n=0$ y todas las transiciones de absorción salen de este nivel base de fonon a diversos niveles de fonon $m=0,1,2\dots$ del estado excitado.

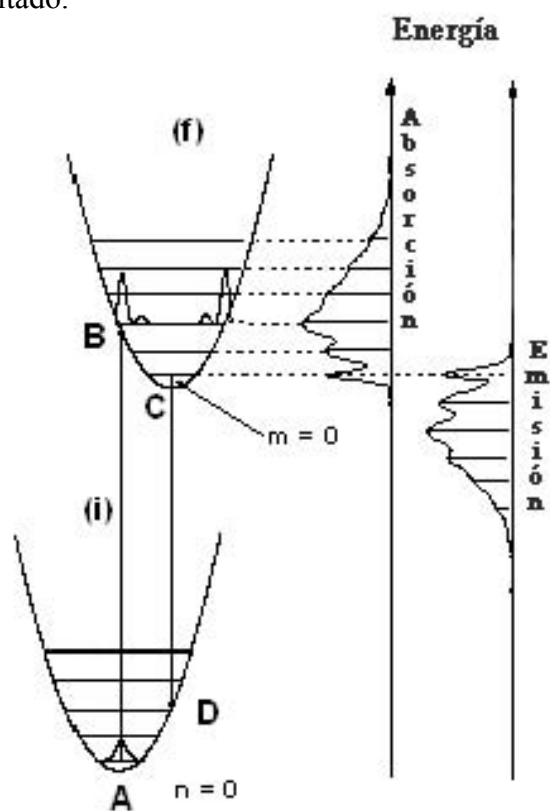


FIGURA 2,5. - Diagrama de coordenadas configuracionales para analizar transiciones entre dos estados electrónicos. Osciladores armónicos con la misma frecuencia Ω se asumen para ambos estados. Se bosquejan los perfiles de las bandas de absorción y de emisión basado en las probabilidades relativas de transición $0 \rightarrow m$ (absorción) y $n \leftarrow 0$ (emisión) (véase el texto). Los mínimos de estas parábolas, Q_0 y Q'_0 , no se representan por simplicidad.

Considerando (2.9), la probabilidad de absorción del estado $n=0$ a un estado m varía como:

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q) | H_{\text{int}} | i(Q) \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 \quad (2.15)$$

donde H_{int} es el hamiltoniano de interacción entre la luz y los electrones de valencia del ion A, y $i(Q)$ y $f(Q)$ son las funciones electrónicas de los estados base y excitado respectivamente. Si asumimos que estas funciones electrónicas no varían perceptiblemente sobre su valor en Q_0 , podemos escribir la expresión anterior como:

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q_0) | H_{\text{int}} | i(Q_0) \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 \quad (2.16)$$

donde el término $\langle f(Q_0) | H_{\text{int}} | i(Q_0) \rangle$ correspondería al elemento de matriz en el caso estático (red rígida) y el término $\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$ da la probabilidad relativa de la absorción debida al traslape entre las funciones vibracionales $\chi_0(Q)$ y $\chi_m(Q)$.

La probabilidad total de absorción P_{if} a 0K implica una adición de las probabilidades desde el estado vibratorio base $n=0$ hasta todos los estados excitados m ($m=0, 1, 2, \dots$), y podemos escribir que:

$$P_{if} \propto \sum_m \left| \langle f(Q_0) | H_{\text{int}} | i(Q_0) \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = \left| \langle f(Q_0) | H_{\text{int}} | i(Q_0) \rangle \right|^2 \quad (2.17)$$

como las funciones $\chi_m(Q)$ forman un sistema ortonormal se verifican que

$$\sum_m \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = 1. \text{ Por lo tanto, de acuerdo con este modelo simple, la probabilidad de}$$

absorción entre los estados electrónicos i y f es igual a la expresión dada para el caso de una red estática. El efecto de la red dinámica es cambiar la forma de la banda pero no la probabilidad completa de absorción. La forma de la banda inducida dinámicamente, es debida a diversos factores de traslape entre los estados vibratorios m y el estado vibratorio $n=0$,

$$\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2. \text{ En la Figura 2,5 hemos exhibido la forma de la banda de absorción (y}$$

emisión) como una curva envolvente sobre las diferentes transiciones $n=0 \rightarrow m=0, 1, 2, \dots$ ($m=0 \rightarrow n=0, 1, 2, \dots$). Las transiciones $n=0 \leftrightarrow m=0$ son llamadas *líneas cero-fonon*, pues ocurren sin la participación de fonones. Así, la línea de absorción de cero-fonon es coincidente con la línea de emisión de cero-fonon. El máximo en la banda de absorción ocurre

en la energía particular para la cual hay factor máximo de traslape, y ha sido indicado por la flecha AB en la Figura 2,5. Corresponde a una transición de A (la posición de equilibrio en el estado base $n = 0$), donde está la máxima probabilidad de amplitud, a B (un punto de cruce en un nivel excitado del estado terminal, f), donde también hay máxima probabilidad de amplitud. Por la misma razón la máxima intensidad de emisión ocurre en la energía que corresponde a la flecha CD en la Figura 2,5. Según lo mostrado en esta figura, el máximo pico de la emisión ocurre en energía más baja que el máximo en absorción (*corrimiento de Stokes*). El corrimiento de Stokes es una característica importante que evita un traslape fuerte entre las bandas de absorción y de emisión. Si no la luz emitida sería reabsorbida por el centro que emite.

El corrimiento de Stokes se mide generalmente en términos del desplazamiento lateral de las parábolas de los estados base y excitado $\Delta Q = Q_0' - Q_0$ (véase la Figura 2,4); un gran corrimiento de Stokes entre los estados base y excitado indica una fuerte diferencia en el acoplamiento electrón-red para estos dos estados electrónicos. Para cuantificar de alguna manera la diferencia en el acoplamiento electrón-red se define un parámetro adimensional, S , llamado *parámetro de Huang-Rhys*, como sigue:

$$\frac{1}{2} M \Omega^2 (\Delta Q)^2 = S \hbar \Omega \quad (2.18)$$

El parámetro de Huang-Rhys es una medida del corrimiento Stokes (o el desplazamiento entre las parábolas base y excitada). De la Figura 2,5 se puede demostrar que:

$$E_a - E_e = 2 \frac{1}{2} M \Omega^2 (\Delta Q)^2 - 2 \frac{1}{2} \hbar \Omega = (2S - 1) \hbar \Omega \quad (2.19)$$

donde $E_a - E_e$ es la energía del corrimiento Stokes, siendo E_a la energía en el máximo de absorción (que corresponde a AB en la Figura 2,5) y E_e la energía en el máximo de emisión (que corresponde CD en la Figura 2,5)¹.

¹ La expresión (2,19) no es correcta para un acoplamiento débil. Para este caso $S \approx 0$ y $E_a = E_e$, lo cual es una variante de esta expresión. La expresión (2,21) se puede considerar válida solamente para $(2S - 1) \geq 0$, i.e.

$E_a - E_e > 0$

La forma de la banda de absorción (emisión) en 0 K puede ser estimada de (2.16) si el cuadrado de la integral de traslape de funciones armónicas, $\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$ se conoce para cada nivel excitado (final) m . Usando las funciones de onda del oscilador armónico, estas funciones de traslape se pueden expresar en función de S :

$$\left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = e^{-S} \cdot \frac{S^m}{m!} \quad (2.20)$$

así, podemos predecir la intensidad relativa de cada línea de absorción $0 \rightarrow m$ usando esta expresión junto con (2.16):

$$I_{0 \rightarrow m} = e^{-S} \cdot \frac{S^m}{m!} \quad (2.21)$$

Debemos recordar que según (2.17), la intensidad completa de absorción (área debajo de la banda de absorción) es independiente de S . Así, el factor e^{-S} (el cual corresponde a $I_{0 \rightarrow 0}$) representa la fracción de la intensidad de absorción tomada por la línea cero-fonon, mientras que la intensidad $I_{0 \rightarrow 1} = e^{-S} \cdot S$ representa la intensidad fraccionaria relacionada con la transición $0 \rightarrow 1$, $I_{0 \rightarrow 2} = e^{-S} \cdot \frac{S^2}{2}$ la intensidad fraccionaria de la transición $0 \rightarrow 2$, etcétera.

Dentro de este modelo (una frecuencia en el modo de respiración), el caso $S = 0$ consiste solamente de una línea cero-fonon. Cuando S aumenta, la intensidad en la línea cero-fonon disminuye y esto es acompañado por la aparición de bandas vibracionales laterales, que se observan a energías $m\hbar\omega$ mayores a la línea cero-fonon. Para valores altos de S la banda llega a ser amplia y sin estructura.

En la mayoría de casos las bandas ópticas anchas son indicativas de un acoplamiento fuerte ion-red, mientras que las bandas ópticas agudas (estrechas) son indicativas de un acoplamiento débil ion-red. Sin embargo, es importante decir que para un centro dado con un acoplamiento fuerte de electrón-red pueden haber bandas con $S \gg 0$ y bandas con $S \approx 0$. Éste es por ejemplo el caso de iones Cr^{3+} en cristales, donde el ion interactúa fuertemente con el cristal anfitrión en el estado base, 4A_2 , y en los estados excitados. Sin embargo, la interacción ion-red del ion Cr^{3+} en el estado excitado 2E es casi idéntica a la del estado base, de modo que la banda de absorción ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ es muy estrecha debido a una débil *diferencia en el*

acoplamiento ion-red entre el estado base y el estado excitado ($S \approx 0$). Por otro lado en otros estados excitados, tales como el 4T_2 , el ion Cr^{3+} muestra una gran diferencia en el acoplamiento ion-red en comparación al estado base 4A_2 , de modo que las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ son anchas (parámetro S grande).

2.3. ESTADOS MULTIELECTRÓNICOS.

El cálculo de la división por campo cristalino para los estados multielectrónicos d^n es mucho más complicado que para los estados d^1 . Para estados d^n ($n > 1$) la interacción electrostática entre electrones d se debe considerar junto con la interacción de estos electrones de valencia con el campo cristalino.

Así, los iones de Metales de Transición, MT, tienen una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$, donde n ($1 < n < 10$) denota el número de electrones $3d$. Estos electrones son responsables de las transiciones ópticas (es decir son electrones de la valencia). El número correspondiente de electrones $3d$ para el Cr^{3+} es $n=3$

Los orbitales $3d$ en iones de MT poseen un radio relativamente grande y tienen un acoplamiento fuerte del ion-red. Consecuentemente, los espectros de los iones de MT presentan tanto bandas anchas ($S > 0$) como agudas (estrechas) ($S \approx 0$).

Para átomos multielectrónicos, la espectroscopia define una nomenclatura de acuerdo al número cuántico orbital total L , que se denotan con letras mayúsculas como se indica a continuación:

L: 0 1 2 3 4 5 6...

Denominación del estado: S P D F G H I

Los casos de iones con más de un electrón $3d$ son más complicados, pues la interacción entre los electrones de valencia, H_{ee} en el fórmula (2.4), debe ser tomada en cuenta. En general el problema es resuelto por métodos perturbativos, considerando que H_{ee} y el hamiltoniano de campo cristalino, H_{CF} , son dominantes sobre la interacción espín-orbita, H_{SO} . Esta

aproximación de perturbación es una consecuencia de la dependencia Z^4 (Z es el número atómico) de la interacción espín-orbita y de los valores no muy grandes de Z de los iones de MT (desde 21 hasta 30). Los estados de ion libre de iones de metales de transición se distribuyen con la interacción electrón-electrón y por eso son etiquetados por estados ^{2S+1}L (generalmente llamados términos L-S), donde S es el espín total y L es el momento angular total. La energía de separación entre los varios estados ^{2S+1}L se da generalmente en términos de los *parámetros de Racah* (A , B y C). Estos parámetros describen la intensidad de la interacción electrostática entre los electrones[16].

La siguiente tabla muestra la escisión de varios términos en un campo octaedral [9]:

Términos de ion libre (configuraciones d^n)	Estados en O_h
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

Hay que notar que todos los estados son de simetría g , debido a que los orbitales d son de simetría g en O_h . Considerando el caso de d^3 , nosotros sabemos que el estado base del ion libre es 4F . La presencia del campo cristalino provoca escisión en el estado y por lo tanto, de acuerdo con la tabla, debemos de tener los términos $^4A_{2g}$, $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$. El término del estado base para un ion d^3 en un campo cristalino octaedral débil será $^4A_{2g}$.

d^n	Configuración	Estado base
3	t_{2g}	$^4A_{2g}$

Para poder interpretar o predecir un espectro, nosotros necesitamos conocer las energías de varios estados excitados en relación con el estado base; para eso se usan los siguientes principios:

- En el ion libre, los multipletes que emergen de una configuración d^n se pueden describir en función de los parámetros de Slater F_2 y F_4 , o de los llamados parámetros de Racah $B = F_2 - 5F_4$ y $C = 35F_4$. Estos parámetros son integrales de repulsión electrónica y sus valores pueden ser obtenidos usando espectroscopia atómica.
- Términos con igual multiplicidad de espín que el estado base del ion libre, no contribuyen al valor de C .
- El cociente C/B permanece casi constante.
- Los términos energéticos en un campo cristalino están incluidos en B , C y Dq . Pero como C/B se supone constante, entonces sólo B y Dq involucran términos energéticos.

Por ejemplo, las energías de algunos de los términos originados de una configuración d^3 en un campo cristalino octaedral son [11]:

$$\left. \begin{aligned}
 {}^4A_{2g} &= -12Dq \\
 {}^2E_g(G) &= -12Dq + 9B + 3C \\
 {}^2T_{2g}(G) &= -12Dq + 15B + 3.4C \\
 {}^4T_{2g} &= -2Dq \\
 {}^4T_{1g}({}^4F) &= -2Dq + 12B \\
 {}^4T_{1g}({}^4P) &= 5Dq + 63B
 \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Ambos juegos de parámetros (parámetros de Slater o de Racah) caracterizan la repulsión entre dos electrones $3d$. De esa manera, los estados electrónicos dentro del modelo de campo cristalino vienen caracterizados por estos parámetros y por Dq . La posición de los estados de energía electrónicos en función de estos parámetros da origen a los diagramas de Tanabe-Sugano [17].

2.3.1. DIAGRAMAS DE TANABE-SUGANO. IONES $3d^3$.

Sugano y Tanabe han calculado la energía de los estados provenientes de iones $3d^n$ (de $n=2$ a $n=8$) en función de la intensidad de campo cristalino octaédrico. Estos cálculos se representan en los llamados diagramas de Tanabe-Sugano, que son extremadamente útiles para interpretar los espectros de iones de MT en una variedad de cristales anfitriones. Los diagramas de

Tanabe-Sugano muestran cómo los ^{2S+1}L niveles de ion libre se dividen al aumentar el cociente entre la intensidad del campo cristalino y la interacción inter-electrónica (un cociente medido en unidades Dq/B).

Un diagrama de Tanabe-Sugano es construido como sigue [18]:

- La energía del estado base es colocada como igual a cero; esto se hace sumando $12Dq$ a todos los términos energéticos.
- Los valores de los términos energéticos son divididos por B , y graficados contra Dq/B .

La Figura 2,6 muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para un ion de metal de transición $3d^3$ (tal como Cr^{3+}). Los niveles de energía de ion libre, 4F , 4P , 2G y 2F , se muestran en el lado izquierdo, medidos en E/B . La división de los componentes de cada nivel energético de ion libre (identificados por etiquetas de la teoría de grupos) cuando aumenta el campo cristalino octaédrico se muestra en el lado derecho. Por ejemplo, puede ser visto cómo el estado base 4F se divide en tres niveles de energía en un campo cristalino octaédrico: el nivel base $^4A_{2g}$ y dos niveles excitados $^4T_{2g}$ y $^4T_{1g}$. Los otros niveles de ion libre excitados se dividen a su vez en diversos niveles A y T . Es también importante mencionar que un diagrama de Tanabe-Sugano está dado para un valor particular C/B , que depende del ion específico y levemente de la matriz anfitriona. A lo largo de los iones libres de MT el valor de C/B varía desde 4,19 para Ti^{2+} hasta 4,88 para Ni^{2+} .

Los diagramas de Tanabe-Sugano, como el que esta en la Figura 2,6, permiten deducir cierta información útil sobre la naturaleza de las bandas ópticas de los iones de MT. Como puede ser visto en esta figura, hay dos niveles, 2E_g y $^2T_{1g}$, con energías casi independientes del campo cristalino (con una pendiente cercana a cero en el diagrama). Además, la energía del estado $^2T_{2g}$ es también casi constante para $Dq/B > 1$. Así, las posiciones espectrales de las transiciones entre el nivel base $^4A_{2g}$ y los niveles 2E_g , $^2T_{1g}$ y $^2T_{2g}$ son también casi independientes de la intensidad de campo cristalino. Desde el punto de vista dinámico significa que la energía de transición es prácticamente constante en la coordenada configuracional Q . Por lo tanto, estos niveles de energía con pendiente cercana a cero dan

lugar a las bandas ópticas estrechas, con $S \approx 0$, pues tienen casi el mismo comportamiento de acoplamiento electrón-red como el nivel base (${}^4A_{2g}$).

Por otra parte, otros niveles, tales como el ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^2A_{1g}$ y ${}^4A_{2g}({}^2F)$, tienen una gran pendiente en el diagrama, que significa que la energía de separación de estos niveles y el nivel base, ${}^4A_{2g}({}^4F)$, es fuertemente dependiente de la intensidad del campo cristalino², $10 Dq$. Por lo tanto, las transiciones desde nivel base ${}^4A_{2g}({}^4F)$ hasta éstos niveles de energía de gran pendiente son fuertemente dependientes del campo cristalino y sus correspondientes bandas ópticas aparecen en posiciones totalmente diferentes en diversos ambientes octaédricos. En otras palabras, significa que, para un ion dado $3d^3$, estas bandas ópticas cambian fuertemente a partir de un cristal a otro. Desde el punto de vista dinámico, la alta sensibilidad de estas transiciones energéticas para pequeños desplazamientos del ambiente local (cambios pequeños en $10Dq$) indica que la energía de transición es fuertemente dependiente en la coordenada configuracional Q , y así las bandas anchas de absorción y las bandas de emisión se asocian a estas transiciones (valores grandes de S). Una forma práctica para estimar valores relativos de S es que cuanto más grande es la magnitud de la pendiente en el diagrama de Tanabe-Sugano, más grande es el valor de S .

Otro detalle importante en el diagrama de Tanabe-Sugano mostrado en la Figura 2,6 es la línea vertical en el valor $Dq/B=2.2$, en el cual los estados ${}^4T_{2g}$ y 2E son iguales en energía. Este valor de Dq/B se refiere generalmente como el *valor de cruce*. Los materiales (cristal + ión) para el cual Dq/B es menor que el valor de cruce generalmente se conocen como *materiales de campo cristalino débil*. Para estos materiales el nivel de energía más bajo es el ${}^4T_{2g}$ y presentan una banda característica de emisión ancha e intensa asociada a la transición permitida de espín ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (que es generalmente una transición vibronica). Por otra parte, los materiales del lado derecho de la línea de cruce se conocen como *materiales de campo cristalino alto*. Estos materiales (como el cristal de rubí) presentan una línea de emisión

² El origen de diferentes pendientes para dos estados yace en la distinta participación de los orbitales e_g y t_{2g} en estos dos estados. Por ejemplo los estados 2E_g y ${}^4A_{2g}$ (estado base) derivan de orbitales t_{2g}^3 , así que tienen un acoplamiento de fonon similar (o $S \approx 0$) y por lo tanto el estado 2E_g tiene una pendiente cercana a cero en el diagrama de Tanabe-Sugano. En cambio el estado ${}^4T_{2g}$ proviene de orbitales $t_{2g}^2 e_g$ y tiene un acoplamiento de fonon diferente respecto al estado base ${}^4A_{2g}$.

estrecha relacionada con la transición prohibida de espín ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$, generalmente llamada *línea R* de emisión.

Para cada cristal la energía de separación, ΔE , entre los estados excitados 2E_g y ${}^4T_{2g}$, es una medida cuantitativa de la intensidad del campo cristalino; los cristales con $\Delta E > 0$ son materiales de alto campo cristalino, mientras que para los cuales $\Delta E < 0$ son materiales de campo cristalino bajo.

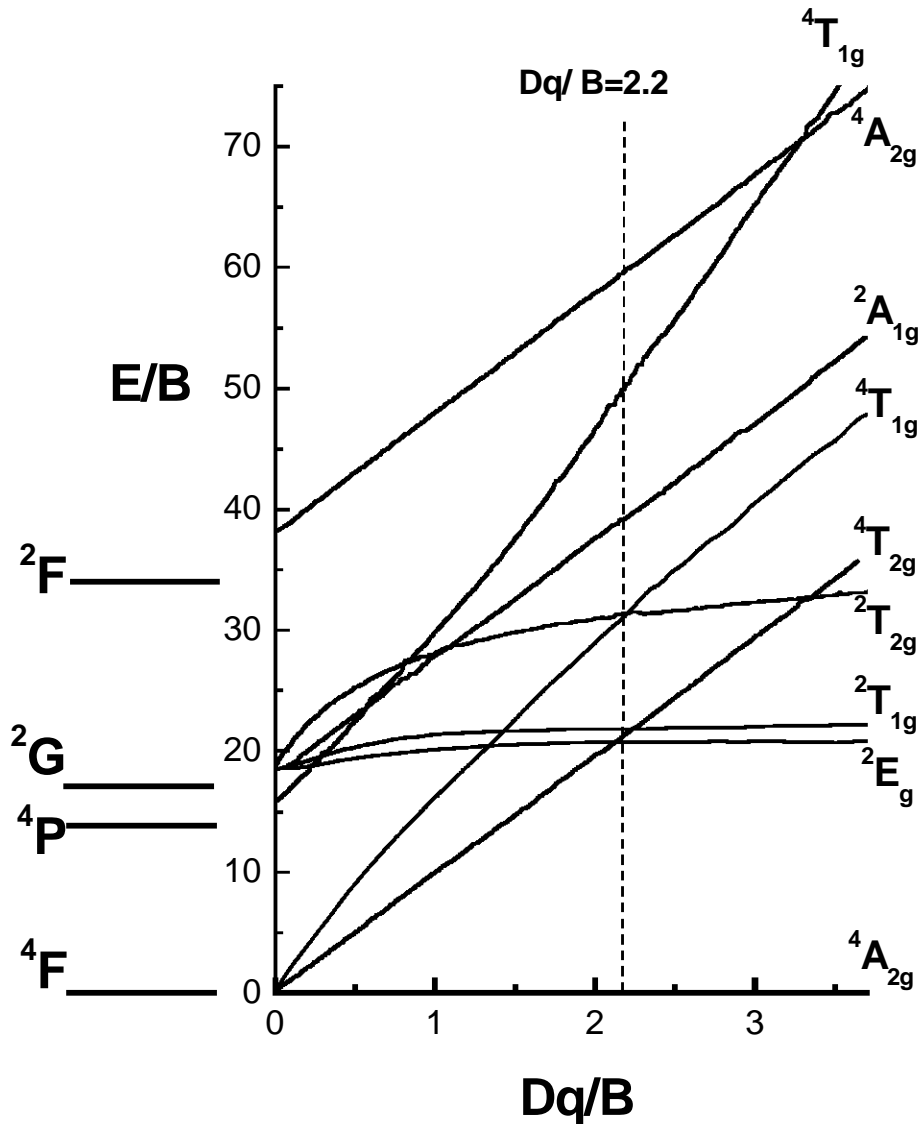


FIGURA 2.6. – Diagrama de Tanabe-Sugano para un ión $3d^3$ en simetría octaédrica O_h

Los diagramas de Tanabe-Sugano son de gran ayuda para interpretar los espectros de sistemas d^3 y comúnmente se emplean en el análisis de las posiciones de los máximos. Ajustando dichos diagramas a la posición de los máximos hallados experimentalmente se obtienen los valores de B, C y $10Dq$.

En general, el espectro de absorción de cualquier material con Cr^{3+} consta de 2 bandas anchas que corresponden a las transiciones permitidas por espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. Sin embargo, el espectro de emisión depende mucho del tipo de material pudiendo provenir de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, que corresponden a bandas anchas debido al fuerte acoplamiento en la red (transición vibronica); o bien, de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ que corresponde a las líneas R que son transiciones muy estrechas debido al débil acoplamiento con la red, y cuya posición varía muy poco de material a material [17]. En los complejos de Cr^{3+} con simetría octaédrica, la energía del triplete orbital 4T_2 depende directamente de $10 Dq$ siendo por tanto, muy sensible a cambios en la distancia interionica. Lo contrario sucede con el estado 2E , que proviene de la misma configuración que el estado fundamental 4A_2 . Por tal motivo, si el primer estado excitado es el 4T_2 y se origina desde él la emisión luminosa, la banda correspondiente es mucho más ancha que en el caso de que tal papel lo juegue el estado 2E (ver el diagrama de Tanabe-Sugano, figura 2,6). Lógicamente esperamos que un aumento de la presión externa sobre un cristal con Cr^{3+} que emite en banda ancha provoque una transición al otro tipo de emisión en banda mucho más estrecha. Es decir, al aumentar la presión en un cristal dopado con Cr^{3+} que ocupa un campo octaedral bajo pasará, bajo la influencia de la presión, a un campo octaedral alto en donde el primer estado excitado de este ion es el 2E , por lo que la emisión será en banda estrecha.

Cuantitativamente el modelo de campo cristalino es solo una aproximación. Sin embargo, refleja adecuadamente aspectos cualitativos que sólo dependen de la simetría del problema.

CAPÍTULO III

SIMETRÍA DEL CENTRO AB_6

El análisis de las propiedades de simetría para el centro activo (es decir el ion y su ambiente local) es extremadamente útil para interpretar espectros ópticos. De hecho, las propiedades de simetría del centro activo son también propiedades de simetría de su correspondiente hamiltoniano.

Así, entre otros usos, las consideraciones de simetría son útiles para solucionar algunos problemas espectroscópicos [19], por ejemplo:

- Determinar el número de los niveles de energía de un centro activo particular.
- Etiquetar de una manera apropiada (representaciones irreducibles) los niveles de energía electrónicos y conocer su degeneración.
- Predecir el desdoblamiento de los niveles de energía producido por una reducción en la simetría (debido, por ejemplo, a efectos producidos por la presión).

3.1.- OPERACIONES DE SIMETRÍA.

Consideremos el centro AB_6 de la figura 3,1, donde los ligandos B se numeran del 1 al 6. Si hacemos, una rotación de 90° alrededor del eje z, el sistema sigue siendo igual desde el punto de vista físico, ya que los ligandos B: 1, 2... 6, son indistinguibles y el hamiltoniano queda sin cambios. Esta rotación se llama: *operación de simetría* $C_4(0 \ 0 \ 1)$ (donde $(0 \ 0 \ 1)$ denota el eje de rotación y 4 refiere al ángulo rotado $2\pi/4$). Ésta es una de las 48 operaciones de simetría posibles que pertenecen al *grupo de simetría puntual* O_h para el centro AB_6 . Así, este *grupo de simetría* tiene un *orden* de 48 y sus elementos (operaciones de simetría) siguen las propiedades de un grupo matemático¹.

¹ Un conjunto de elementos $G = \{a, b, c, \dots\}$ constituyen un grupo si cumplen con las siguientes cuatro propiedades: (i) cerradura de la multiplicación: $a \times b \in G$ para cualquier par de elementos, a y b . (ii) Ley asociativa: $a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$. (iii) Existencia de un elemento unidad e , tal que $e \times r = r \times e = r$, para cualquier elemento r . (iv) Para cualquier elemento r existe su inverso r^{-1} , tal que $r \times r^{-1} = e$.

Según la Figura 3,2(a), una rotación a la derecha alrededor del eje trigonal C_3 de $120^\circ = 2\pi/3$, modifica las posiciones de los ligandos como sigue: $1 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 5$ y $5 \rightarrow 4$ pero en una rotación contraria a las manecillas del reloj cambia las posiciones de los ligandos como: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$ y $6 \rightarrow 4$. Estas dos operaciones de simetrías son diferentes, pero ambas pertenecen a la misma clase. Hay cuatro ejes trigonales C_3 similares (aquellos que pasan a través de las caras 123, 135, 354 y 234), entonces 8 operaciones pertenecen a esta clase, que se designa como $8C_3$.

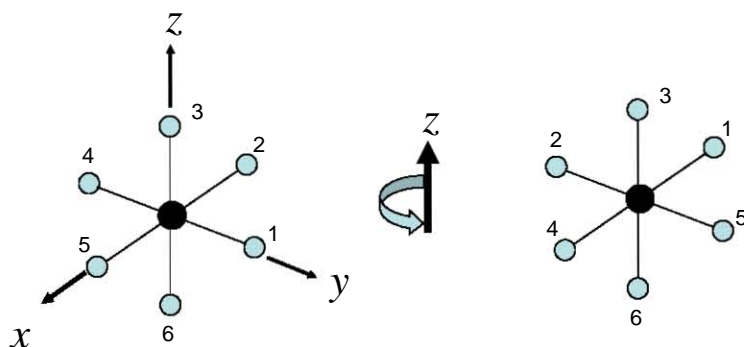


FIGURA 3,1. - Efecto de una rotación de 90° alrededor de un eje del centro AB_6 .

Ahora consideremos rotaciones alrededor del eje binario C_2 de la Figura 3,2(b). Las operaciones de simetría relacionadas con este eje son rotaciones de $2\pi/2 = 180^\circ$. Una rotación a la derecha de 180° produce los siguientes cambios en las posiciones de los ligandos: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 4$, $6 \rightarrow 3$ y $3 \rightarrow 6$; pero una rotación a la izquierda, causa los mismos cambios, de modo que escribimos: $1 \leftrightarrow 2$, $4 \leftrightarrow 5$, $6 \leftrightarrow 3$, donde el símbolo \leftrightarrow denota la independencia en el sentido de la rotación para las posiciones de los ligandos. En realidad, ambas rotaciones pertenecen a la misma operación de simetría. Hay seis ejes binarios C_2 de este tipo, esta clase además contiene seis operaciones, y es denotada por $6C_2$.

Inspeccionando la Figura 3,2(c), 6 operaciones de la clase C_4 son posibles lo que conduce a la clase $6C_4$. Usando otra vez la Figura 3,2(c) tenemos 3 operaciones de la clase C_2' , pues las rotaciones a la derecha y al revés son equivalentes (clase $3C_2'$). Observe que los ejes C_2' (donde el índice prima es para distinguirlos de los ejes C_2) y los ejes C_4 son coincidentes.

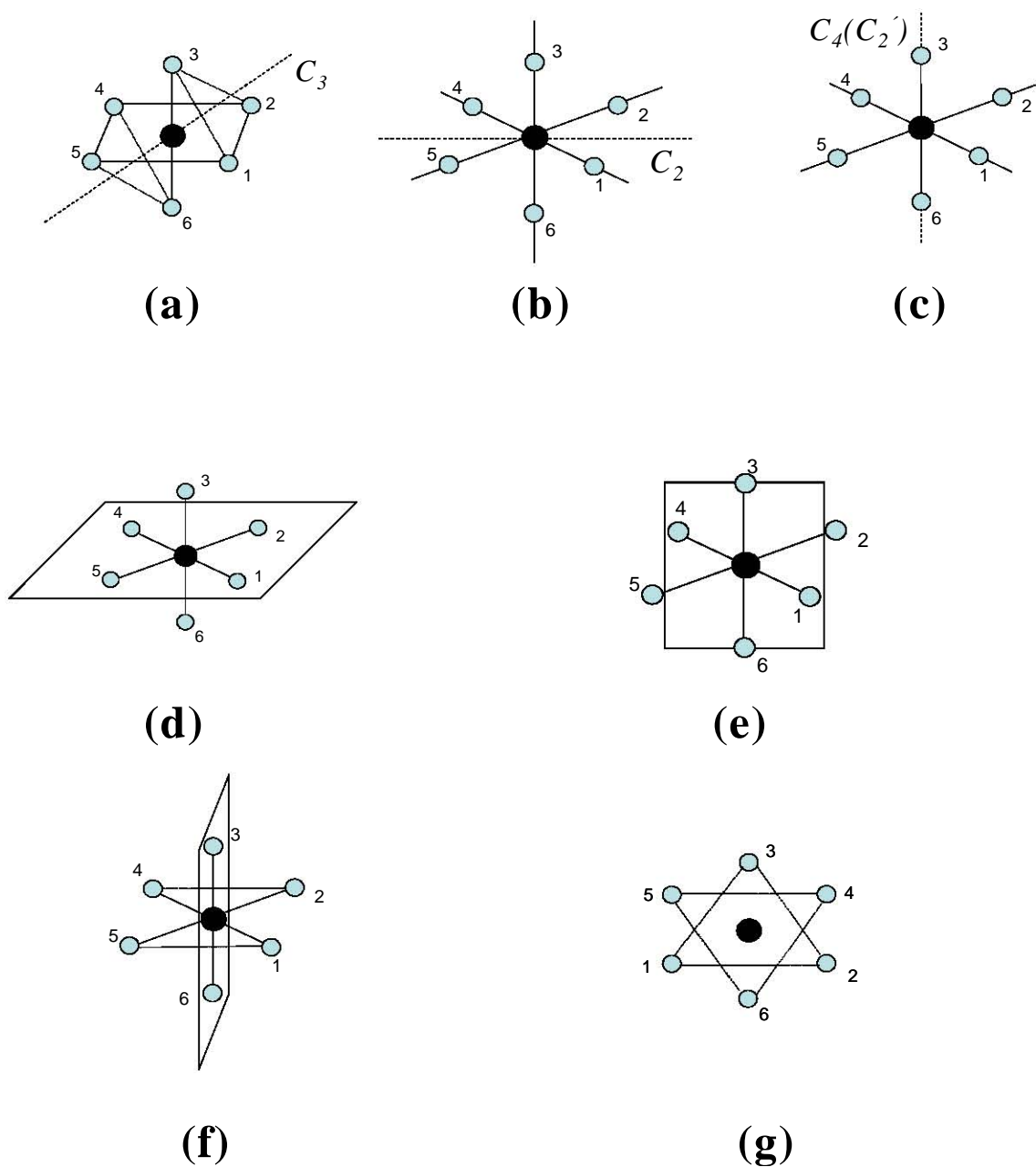


FIGURA 3,2 - *Diferentes elementos de simetría del centro AB_6 . (a) Un eje trigonal C_3 ; (b) Un eje binario C_2 . (c) Un eje de simetría correspondiente a las clases $6C_4$ y a $3 C_2'$. (d) Un plano de simetría σ_h . (e) y (f) Dos de los seis planos de reflexión σ_h . (g) Una vista desde abajo del eje C_3 en (a) para mostrar una operación de roto-reflexión S_6 .*

La operación de simetría de reflexión con respecto al plano que se muestra en la Figura 3,2(d) deja sin cambiar a los ligandos 1, 2, 4 y 5 mientras que intercambia los ligandos 3 y 6

(3 ↔ 6). Hay 3 de estos planos de simetría (denotados por σ_h), estas reflexiones dan lugar a la clase $3\sigma_h$. Las Figuras 3,2(e) y 3,2(f) muestran dos de los seis planos de reflexión de otra clase ($6\sigma_d$) de este tipo.

Finalmente, la combinación de rotaciones y de reflexiones conduce a un tercer tipo de operaciones de simetría llamadas las roto-reflexiones, denotadas generalmente por el símbolo S . Un ejemplo se muestra en la Figura 3.2(g); que es una vista por abajo del eje C_3 de la Figura 3,2(a). Por esta vista, podemos ver que una rotación de $2\pi/6=60^\circ$ alrededor de este eje trigonal coloca el ligando 1 en la posición del ligando 5, el ligando 2 sobre la posición 6 y el ligando 3 sobre la posición 4. Si esta rotación es seguida por una reflexión a través de un plano de simetría que contiene el ión central A y perpendicular al plano de la página, entonces los siguientes cambios en las posiciones de los ligandos ocurren: $1 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 6$, $3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 3$ y $6 \rightarrow 1$, hay otras 7 operaciones de simetría (roto-reflexiones) de esta clase, que son denotadas por $8S_6$ el 6 indican una rotación de $2\pi/6$. De manera similar existen operaciones de simetría de las clases $6S_4$, IS_2 (comúnmente llamada operación de simetría de inversión y denotada como i) y IE (la operación de identidad que deja el octaedro sin cambios).

En resumen, el grupo O_h contiene 48 elementos de operación de simetría que pertenecen a las 10 diferentes clases de simetría siguientes [20]:

$$E \quad 8C_3 \quad 6C_2 \quad 6C_4 \quad 3C_2' \quad i \quad 6S_4 \quad 8S_6 \quad 3\sigma_h \quad 6\sigma_d$$

3.2.- REPRESENTACIONES. LA TABLA DE CARACTERES

La operación de simetría (rotación) de la Figura 3,1 transforma las coordenadas (x, y, z) en (y, -x, z). Esta transformación se puede escribir en forma matricial como:

$$(y \quad -x \quad z) = (x \quad y \quad z) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

es entonces posible representar la operación de simetría antedicha por la matriz 3 x 3 de la ecuación (3.1). De manera general, podemos asociar una matriz a cada operación de simetría específica R [21]. Así, podemos representar el efecto de las 48 operaciones de simetría del

grupo O_h sobre las funciones (x, y, z) por 48 matrices. Este sistema de 48 matrices constituye una *representación* y las funciones básicas x, y y z se llaman *funciones base*.

Podemos examinar el efecto de las operaciones de simetría de O_h sobre diversos sistemas de funciones base ortonormales, para poder construir otro sistema de 48 matrices (otra representación). Está entonces claro que *cada sistema de funciones base ortonormales ϕ_i genera una representación Γ_i* de modo que, como en (3.1), podemos escribir una ecuación de transformación: $R\phi_i = \sum_j \phi_j \Gamma^{ji}(R) \dots$ (3.2), donde R es una operación de simetría y $\Gamma^{ji}(R)$ son los componentes de la matriz.

Si un *espacio de funciones base* conveniente se utiliza, nosotros podemos construir un *sistema de representaciones* para este espacio. Las matrices de cada una de estas representaciones se pueden reducir a un sistema de matrices equivalentes de dimensión más bajas. Las representaciones que tienen matrices de más baja dimensión se llaman *representaciones irreducibles*. Entonces, cualquier representación Γ se puede expresar en función de sus representaciones irreducibles Γ_i ($\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$, donde a_i indica el número de veces que Γ_i aparece en la reducción).

Para realizar una reducción necesitamos las llamadas *tablas de caracteres*. Construiremos la tabla de caracteres para el grupo O_h aplicando las operaciones de simetría del centro AB_6 sobre un sistema particularmente conveniente de funciones base: las funciones de onda de los orbitales $s, p, d\dots$ del ión A. Estos orbitales son funciones reales (combinaciones lineales de funciones atómicas imaginarias) y la probabilidad de la densidad electrónica puede ser espacialmente representada. La Figura 3,3 muestra el efecto de la operación de simetría $C_4(001)$ sobre los orbitales p_x, p_y y p_z . Esta operación convierte el orbital p_x en el orbital p_y y el orbital p_y en $-p_x$, mientras que el orbital p_z no es afectado. Podemos poner en ecuación

$$\text{estas transformaciones como: } \begin{pmatrix} p_y & -p_x & p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_x & p_y & p_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

donde la operación $C_4(001)$ es representada por la matriz cuadrada de esta ecuación.

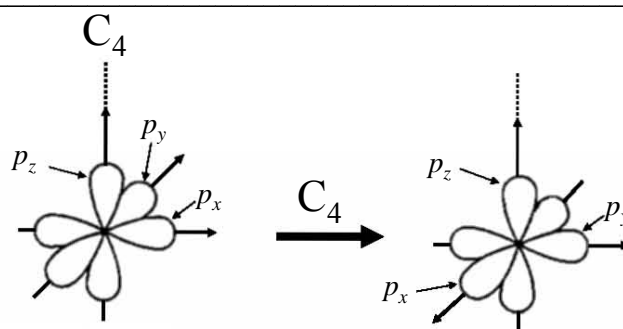


FIGURA 3,3 - Efecto sobre los orbitales p de una operación $C_4(001)$.

Las operaciones de simetría del grupo O_h actuando sobre los orbitales p , nos dan un sistema de 48 matrices cuadradas; es decir una representación del grupo O_h asociada a estos orbitales. En vez de escribir estas matrices, veamos el significado físico de sus trazas (suma de elementos diagonales), a estas trazas se les conoce como *caracteres*. Por ejemplo, el *caracter* de la matriz 3×3 en (3.3) es igual a $+1$. Si los elementos ± 1 denotan las posiciones inicial (P.I) y final (P.F) de los orbitales, el esquema siguiente puede representar la transformación de la simetría dada por la ecuación (3.3):

P.I \ P.F	p_x	p_y	p_z
p_x		-1	
p_y	$+1$		
p_z			$+1$

Una inspección de este esquema muestra que el *caracter* ($+1$) de la matriz de transformación (3.3) tiene cierto sentido físico: En este caso, indica que solamente un orbital, el p_z , permanece sin cambios por la operación de la simetría $C_4(001)$.

En un sentido más amplio el *caracter* de cualquier transformación de simetría da una indicación del número de orbitales que permanecen "sin cambios". Sin embargo, *el caracter puede también ser negativo*, casualmente con la operación i de inversión de la simetría. Esta operación deja cada uno de los orbitales en su posición original, pero con el signo de las funciones de onda invertido, como lo muestran las Figuras 3,4(a) y 3,4(b). Para este caso el *caracter* es $\chi = -3$, pues los 3 orbitales (p_x , p_y y p_z) permanecen sobre el mismo eje (sin cambios) pero el signo de sus funciones de onda se invierte. La Figura 3,4(c) muestra los orbitales después de una operación de reflexión σ_h a través del plano xy . Los tres orbitales no tienen cambios (ellos permanecen sobre los mismos ejes) pero para p_z el signo se invierte,

dando un *caracter* $\chi = 1+1-1=1$. El efecto de una rotación C_2' sobre el eje z (con un *caracter* $\chi = -1-1+1 = -1$) se muestra en la Figura 3,4(d).

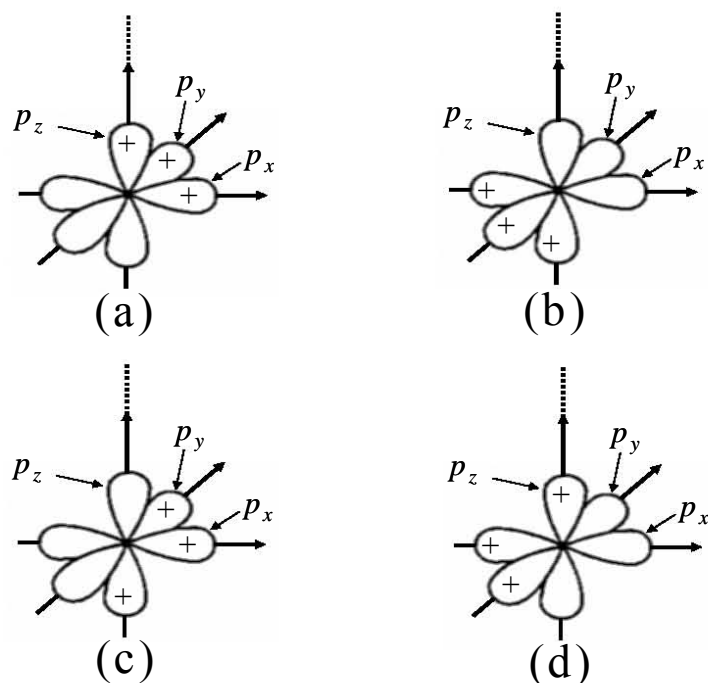


FIGURA 3,4 - Efecto de diversas operaciones de simetría sobre los tres orbitales p . (a) Posiciones iniciales; (b) después de una operación de simetría de inversión; (c) después de una operación de reflexión a través del plano xy ; (d) después de una rotación C_2' sobre el eje z .

Una importante conclusión es que: “No necesitamos escribir la matriz asociada a cualquier transformación, es suficiente con su *caracter*”. De esta manera, los efectos de las operaciones de simetría del grupo O_h sobre los orbitales (p_x, p_y, p_z) están dados por sus *caracteres* asociados como sigue:

$$\begin{array}{cccccccccccc} E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_2' & i & 6S_4 & 8S_6 & 3\sigma_h & 6\sigma_d & & \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & -3 & -1 & 0 & 1 & 1 & (p_x, p_y, p_z) \end{array}$$

Estos son los *caracteres* de la representación del grupo O_h denominada T_{1u} . Se debe observar que las operaciones de simetría que pertenecen a la misma clase tienen el mismo *caracter*, para funciones base dadas. Obtenemos aquí otra simplificación importante: “Es solamente necesario trabajar con las clases en vez de invocar todas las operaciones de simetría”.

La información completa de un grupo esta dada por su tabla de *caracteres*. Esta tabla contiene el registro de los *caracteres* de un sistema particular de representaciones: *las representaciones irreducibles*. La tabla 3.1 muestra la *tabla de caracteres del grupo puntual O_h* .

De la inspección de esta tabla se puede deducir algunas características de la teoría de grupos que pueden ser demostradas formalmente:

- (i) El número de *clases es igual* al número de *representaciones irreducibles*.
- (ii) El sistema de caracteres (también llamados *caracter*) de una representación es *único*.
- (iii) La *dimensión* de cada representación irreducible *esta dada por el caracter correspondiente a la clase E*.

O_h	E	$8 C_3$	$6 C_2$	$6 C_4$	$3 C_2'$	I	$6 S_4$	$8 S_6$	$3 \sigma_h$	$6 \sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	f_{xyz}
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(p_x, p_y, p_z) (f_{x^3}, f_{y^3}, f_{z^3})$
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	$(f_{x(y^2-z^2)}, f_{y(z^2-x^2)}, f_{z(x^2-y^2)})$

TABLA 3.1 Tabla de caracteres para el grupo puntual O_h .

Las representaciones A y B (que no aparecen en la tabla 3.1) son unidimensionales, las representaciones E son bidimensionales y las representaciones T son tridimensionales. La dimensión de una representación da la degeneración de su nivel de energía asociado. Los subíndices u (ungerade=impar) y g (gerade = par) indican si una representación irreducible es (g) simétrica o (u) antisimétrica, con respecto a la operación de inversión (i).

3.3.- REDUCCIÓN EN SIMETRÍA Y DESDOBLAMIENTO DE LOS NIVELES DE ENERGÍA.

Supongamos que el centro óptico AB_6 de simetría O_h sufre una reducción en su simetría, se puede demostrar que esta reducción de simetría es acompañada, en general, por un desdoblamiento de los niveles de energía.

Una representación dada Γ se reduce en sus representaciones irreducibles Γ_i , es decir $\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$. Puede ser deducido que el número de veces a_i que la representación irreducible Γ_i

$$a_i \text{ aparece en } \Gamma \text{ está dado por: } a_i = \frac{1}{g} \sum n_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) \quad (3.4)$$

donde la suma se extiende sobre todas las clases, g es el orden del grupo, $\chi(R)$ y $\chi_{\Gamma_i}(R)$ son respectivamente los caracteres de Γ y de Γ_i para la operación R , y n_R es el número de operaciones en la clase a la cual R pertenece [22].

Consideremos un nivel de energía de un centro activo con energía E_n y degeneración d_n . Este nivel se asocia a un sistema de funciones propias $\{\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_{d_n}\}$ que pertenecen a un espacio de funciones propias del centro. Si R es una operación de simetría, entonces $R\phi_i$ es una nueva función, que representa el efecto de R sobre ϕ_i que conduce a un sistema equivalente. Por lo tanto, la función $R\phi_i$ debe ser una de las funciones propias asociadas con el mismo nivel de energía E_n , y debe pertenecer al sistema de funciones $\{\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_{d_n}\}$. Esto significa que *este sistema de funciones genera una representación Γ_n* (es decir un sistema de matrices, cada una relacionada con una operación de simetría R) del grupo de simetría G del centro activo. Esta representación debe ser irreducible, establecemos que: *“las funciones propias del*

hamiltoniano H relacionado con un nivel de energía E_n pertenecen a una de las representaciones irreducibles Γ_n del grupo de simetría G y las funciones propias pertenecientes a otras representaciones irreducibles Γ_m de G están relacionadas a otro nivel de energía E_m ". Este importante postulado indica que podemos etiquetar los niveles de energía de un centro activo por las representaciones irreducibles de sus grupos de simetría G . El grupo G utilizado es llamado Hamiltoniano del grupo de simetría.

Podemos comprobar la validez del enunciado anterior considerando el desdoblamiento del orbital de un electrón d^l en un grupo de simetría puntual O_h . En la sección 2.1.1 demostramos que la configuración electrónica externa d^l de un centro activo se divide en dos niveles de energía, separados por una cantidad de energía conocida como $10 Dq$. Estos niveles de energía se asocian con las representaciones irreducibles E_g y T_{2g} del grupo O_h . El desdoblamiento en estas dos componentes se puede deducir fácilmente de la tabla de caracteres del grupo O_h [23], dada en la tabla 3.1. De esta tabla podemos observar que los orbitales (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) se transforman como la representación T_{2g} mientras que los orbitales (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) se transforman como otra representación irreducible, la representación E_g .

Etiquetar los niveles de energía de un centro activo en un cristal es un problema de reducción de la simetría, pues implica pasar de la simetría completa (ión libre) a una simetría local específica (ión en cristal).

3.3.1. EFECTO DE LA REDUCCIÓN DE SIMETRÍA EN UN CRISTAL DOPADO CON Cr^{3+} .

El ion Cr^{3+} tiene una configuración electrónica externa d^3 . En el cristal de $LiNbO_3$ cada ion de Cr^{3+} es rodeado por seis iones ligandos de O^{2-} en una simetría octaédrica, según lo representado en la Figura 3,5(a). La simetría real de este centro corresponde al grupo hamiltoniano de simetría O (un subgrupo de O_h)². De la tabla de caracteres del grupo O (tabla

² Esto es debido a que los iones Cr^{3+} no se encuentran exactamente en el centro de los octaedros, así que no están sujetos a la simetría local de inversión.

3.2) nos damos cuenta que los niveles de energía del Cr^{3+} en LiNbO_3 se pueden etiquetar con las representaciones A_1 , A_2 , E , T_1 o T_2 (las representaciones irreducibles del grupo O).

Si la simetría local alrededor de iones de Cr^{3+} se reduce ocurrirá un desdoblamiento de los niveles de energía. Un ambiente distorsionado, inducido por el desplazamiento de dos iones O^{2-} hacia el ión de Cr^{3+} (véase la Figura 3,5 (b)) corresponde a una simetría D_4 (subgrupo del grupo O). Podemos utilizar la teoría de grupos para predecir el número de los componentes desdoblados debido a esta reducción de la simetría, y los etiquetamos por las representaciones irreducibles del grupo D_4 . Las representaciones irreducibles de Cr^{3+} en LiNbO_3 (grupo O) son ahora reducibles en la simetría más baja D_4 . Así, el primer paso es reescribir las representaciones A_1 , A_2 , E , T_1 y T_2 (representaciones irreducibles en O) en la tabla de caracteres del grupo D_4 . Estas representaciones llegarán a ser reducibles ahora en D_4 . El segundo paso es solucionar el problema de la reducción.

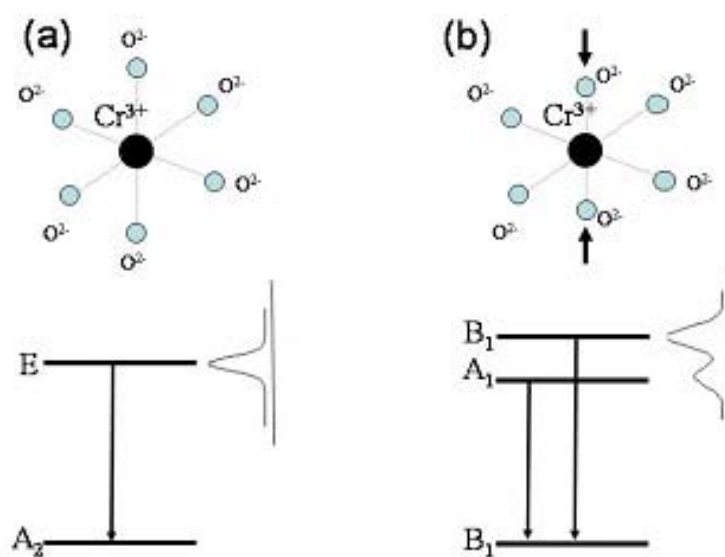


FIGURA 3,5. - Reducción de la simetría sobre un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ y su efecto en la emisión y niveles de energía del Cr^{3+} (a) Centro no deformado (simetría O). (b) Centro distorsionado (simetría D_4).

La representación T_1 del grupo O se ha reescrito debajo de la tabla de caracteres del grupo D_4 (véase la tabla 3.2). Se ha hecho esto tomando los valores de caracteres de T_1 en el grupo O que correspondía a esas clases relacionadas con el subgrupo D_4 , es decir, clases con elementos

de simetría que coincidían en ambos grupos. Puede ser visto cómo esta representación $\Gamma=T_1$ es ahora reducible en el grupo D_4 . Una inspección directa de la tabla de caracteres D_4 (tabla 3.2) muestra que $T_1=A_2+E$, aunque este resultado se puede obtener formalmente. De una manera similar podemos escribir las otras representaciones irreducibles de O como representaciones de D_4 y después descomponer en representaciones irreducibles de este grupo.

Obtenemos: $T_2=B_2+E$, $E=B_1+A_1$, $A_2=B_1$ y $A_1=A_1$

La Figura 3.5(b) muestra la división del nivel E , la emisión del Cr^{3+} relacionada con la transición $E \rightarrow A_2$, se divide en dos emisiones como resultado de la reducción de la simetría. La presencia de esta emisión doble es predicha por la teoría de grupos como el nivel excitado E (representación irreducible en el grupo O) se divide en los niveles B_1 y A_1 (representaciones irreducibles en el grupo D_4).

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	xyz
E	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)$
T_2	3	0	-1	1	-1	(yz, zx, xy)
D_4	E	C_2^Z	$2C_2^{x,y}$	$2C_2'$	$2C_4$	
A_1	1	1	1	1	1	$(x^2 + y^2) : z^2$
A_2	1	1	-1	-1	1	$z : R_z$
B_1	1	1	1	-1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	1	-1	1	-1	xy
E	2	-2	0	0	0	$(x, y) (xz, yz)$ (R_x, R_y)

T_1	3	-1	-1	-1	1
-------------------------	---	----	----	----	---

TABLA 3.2 Tablas de caracteres del grupo O y su subgrupo D_4 . La representación irreducible T_1 del grupo O aparece escrita abajo como una representación reducible en D_4 .

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las distintas técnicas experimentales usadas. En particular, se dedica especial atención al uso de la celda de diamantes para alta presión. Primero mencionaremos brevemente los cristales empleados.

4.1.- CRISTALES UTILIZADOS.

Los cristales que se usan en este trabajo son monocristales de niobato de litio codopados con cromo y germanio “Cr, Ge: LiNbO₃” (figura 4,1), crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física, UNAM. Se partió con LiNbO₃ de composición congruente ([Li]/[Nb]≈ 0.930) en el fundido y dopado con 0.05% de cromo trivalente Cr³⁺ y 0%, 1% y 2% de germanio Ge⁴⁺. Todos los cristales fueron crecidos por el método de Czochralski (ver el capítulo I), con una temperatura promedio del horno de 1300 °C y enfriados lentamente dentro del horno.



FIGURA 4,1. – *Cristal de Cr,Ge: LiNbO₃.*

4.2.- ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.

La espectroscopia es una técnica óptica que utiliza luz monocromática para darnos información sobre las diversas interacciones en un sólido con impurezas (sistema), esta información la obtenemos al comparar la “respuesta del sistema” (**R**) con la “solicitud de información” (**S**) que se efectúa al excitar la muestra con la luz monocromática (ver figura 4,2). Si la respuesta del sistema se gráfica en función de la longitud de onda de la luz, llamamos a este diagrama un *espectro*.

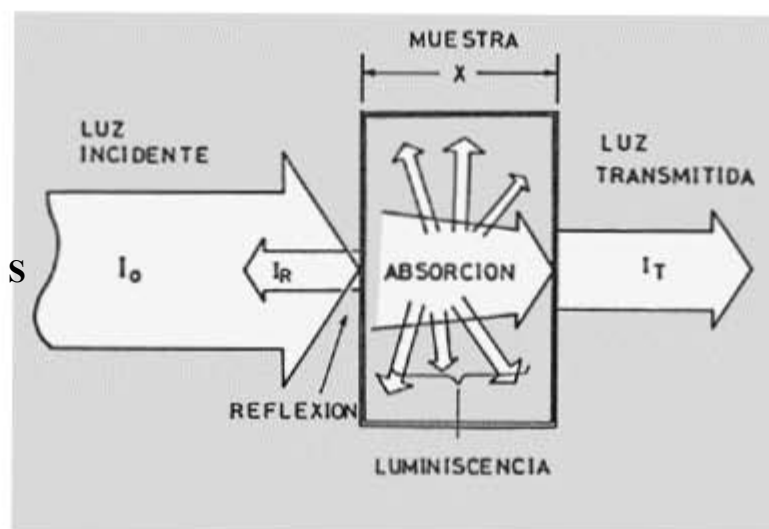


FIGURA 4,2. – *Diferentes respuestas **R** del sólido al excitar con luz **S**, la respuesta puede ser Absorción, Transmisión, Luminiscencia*

Los tipos de experimentos ha realizar son [25]:

- (a) Si **R** es comparada con **S** para la misma longitud de onda y al mismo tiempo en una geometría tal que el sistema es atravesado, tendremos espectros de absorción o transmitancia.
- (b) Cuando **S** se fija en cierta longitud de onda, en la que el sistema absorbe, podemos “barrer” **R** a energías menores es decir a longitudes de onda mayores. En este caso decimos que el barrido es continuo pues promediamos temporalmente **R**, el espectro es llamado de emisión o luminiscencia.

(c) Si fijamos la longitud de onda en la emisión (una transición en estudio) y al tiempo t_1 se aplica S , es decir excitamos con pulsos de duración fija. Luego observamos R a tiempos t_2 que se “barren” en el tiempo, es decir la emisión es “barrida” temporalmente inmediatamente después del pulso de excitación; entonces tenemos un experimento de medición de vidas medias de los estados excitados o decaimiento radiativo de la emisión.

4.2.1.- ABSORCIÓN ÓPTICA.

Sea I_0 la intensidad de la luz que incide sobre una muestra de espesor x parcialmente transparente (figura 4,2). La razón de decaimiento de la intensidad de la luz por cada segmento dx que recorre la luz al ser absorbida a razón de α por unidad de longitud es [17]:

$$\frac{dI(\lambda)}{dx} = -\alpha I(\lambda) \quad (4.1)$$

siendo α el coeficiente de absorción óptica, una característica del material. Integrando la ecuación (4.1) obtenemos que la intensidad de la luz transmitida I_T como función del espesor x

viene dada por
$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha x) \quad (4.2)$$

En estos términos, la transmitancia se define como:

$$T(\lambda) = I_T(\lambda) / I_0(\lambda) \quad (4.3)$$

esto implica que:
$$T(\lambda) = \exp(-\alpha x) \quad (4.4)$$

El espectro de absorción esta dado por el inverso de la ecuación (4.4), es decir,

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{x} \ln(T^{-1}) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (4.5)$$

La Absorbancia o Densidad óptica (DO) que se define como: $DO = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$, se mide

directamente en los equipos de absorción de doble haz, figura 4,3. por lo que conociendo el espesor de la muestra, podemos determinar el valor numérico del coeficiente de absorción α ,

mediante la expresión:
$$\alpha = 2.303 \frac{DO}{x} \quad (4.6)$$

En particular, en los experimentos de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer, con el cual medimos directamente la DO del material. Un espectro de absorción óptico es debido a diversas transiciones entre el nivel de energía base y los diversos niveles de energía excitados. El coeficiente de absorción en cada longitud de onda es proporcional a la probabilidad de transición de la transición correspondiente.

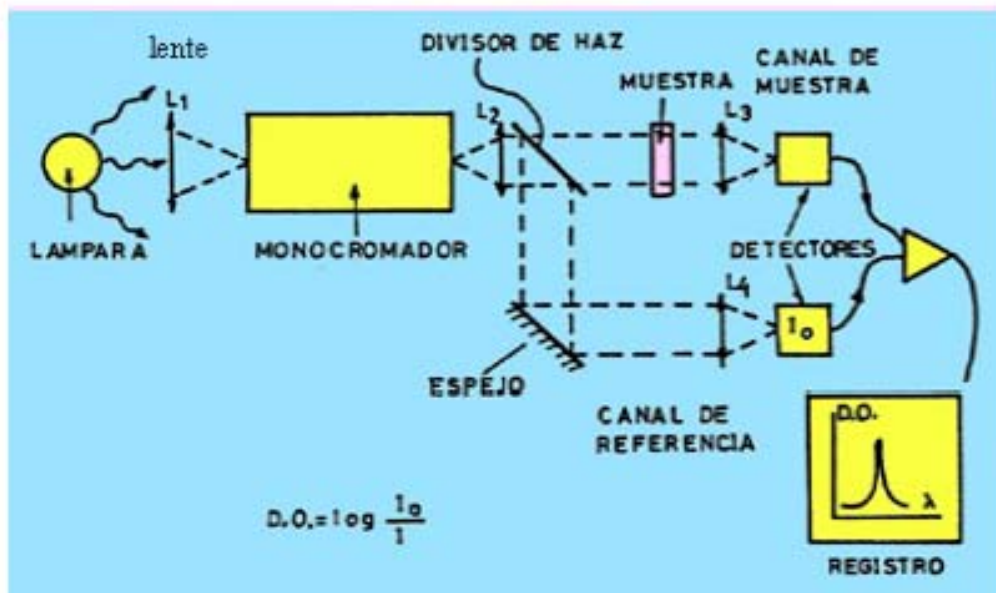


FIGURA 4.3. – Esquema del espectrofotómetro de doble haz.

4.2.2.-LUMINISCENCIA.

La luminiscencia es el término genérico empleado para describir la emisión de la radiación electromagnética después de la absorción de energía. La dependencia de la intensidad de la luz emitida con la longitud de onda es la emisión o espectro de fotoluminiscencia. Así, la fotoluminiscencia, que incluye fluorescencia y fosforescencia, es la emisión de luz después de que se han absorbido los fotones. La fluorescencia se produce por transiciones de energía de los electrones, que no provocan cambio en el espín del electrón, mientras que la fosforescencia produce cambio del espín, por lo que es mucho más lenta que la fluorescencia[6]. En general, la fluorescencia termina de 10^{-5} a 10^{-6} segundos después del proceso de absorción. La fosforescencia decae más lentamente en lapsos de 10^{-4} a 10 segundos. En ambos casos la vida

media se define como el tiempo necesario para que la población de estados excitados decaiga hasta $1/e$ de su valor original tras apagar la fuente de excitación.

Consideremos un sistema de dos niveles: el estado base (1) y el estado excitado (2). En el momento de excitar la muestra con luz proveniente de una fuente de energía, una fracción f del total de centros que hay en la muestra será llevado de (1) a (2) y, después ocurrirá una emisión de (2) a (1). La brecha energética entre los niveles (1) y (2), es la energía de emisión,

E_{foton} que viene dada por la ecuación: $E_{\text{foton}} = \frac{hc}{\lambda}$ siendo λ la longitud de onda de la luz

emitida y hc es una constante según el sistema de unidades utilizado (si E_{foton} se mide en cm^{-1} y λ en nm entonces $hc \approx 10^7$). El espectro luminiscente siempre tiene longitud de onda más larga (energía inferior) que la radiación excitante.

El arreglo experimental que utilizamos se muestra en la figura 4,4. El montaje experimental consiste de un láser de Helio-Neón como fuente de excitación de los iones de Cr, de un criostato capaz de alcanzar temperaturas de 14K; una fibra óptica para colectar la luz de emisión y dirigirla hacia la entrada de un Monocromador/espectrógrafo, a la salida del cual hay un tubo fotomultiplicador para la detección óptica conectado a un amplificador lock-in o un CCD. Los datos son obtenidos y analizados a través de una computadora. La Diamond Anvil Cell (DAC) o celda de diamantes se utiliza para aplicar alta presión a los cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ que nos interesa analizar. Estos cristales van dentro de la celda, su uso se explicará en las siguientes secciones. En el caso de las medidas de luminiscencia a presión ambiente, el montaje es idéntico al de la figura 4,4 pero sin la DAC.

En ocasiones también se aplican técnicas de medida de vidas medias en el estudio concreto de la luminiscencia en sólidos. Un esquema típico de esta técnica tiene las siguientes partes fundamentales: fuente de luz pulsada, detección óptica y registro. El arreglo experimental es similar al de la figura 4,4 y se muestra en la figura 4,5. La detección óptica es con un fotomultiplicador, pero ahora la excitación es con un láser YAG y el registro es con un osciloscopio digital, llegando a detectar señales inferiores a 10^{-11} s.

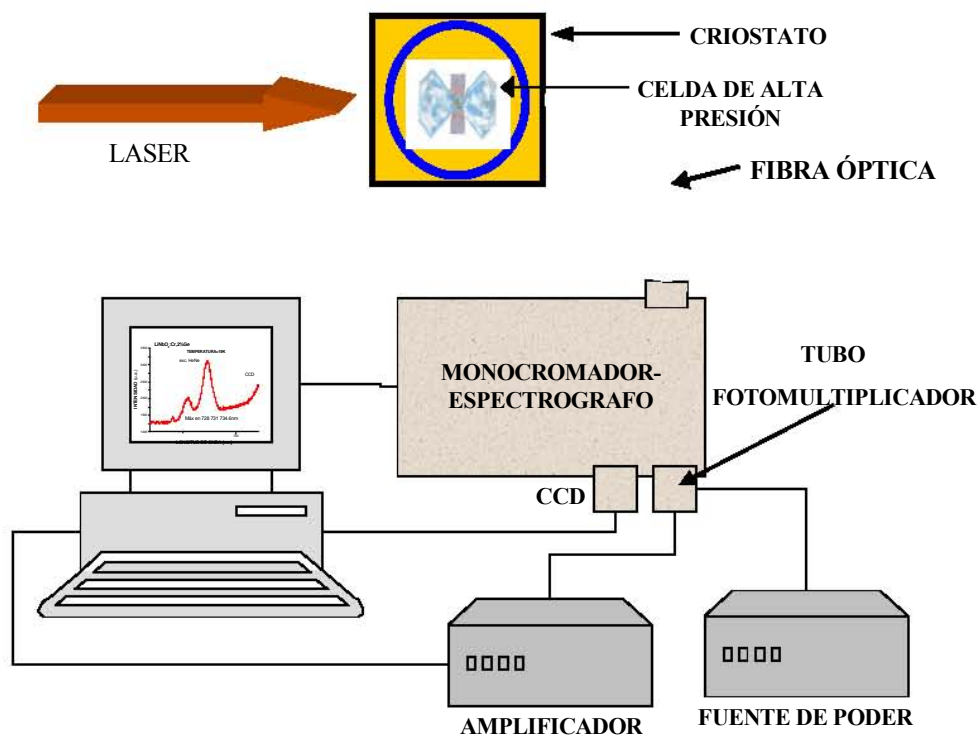


FIGURA 4.4. – Arreglo experimental para las medidas de luminiscencia.

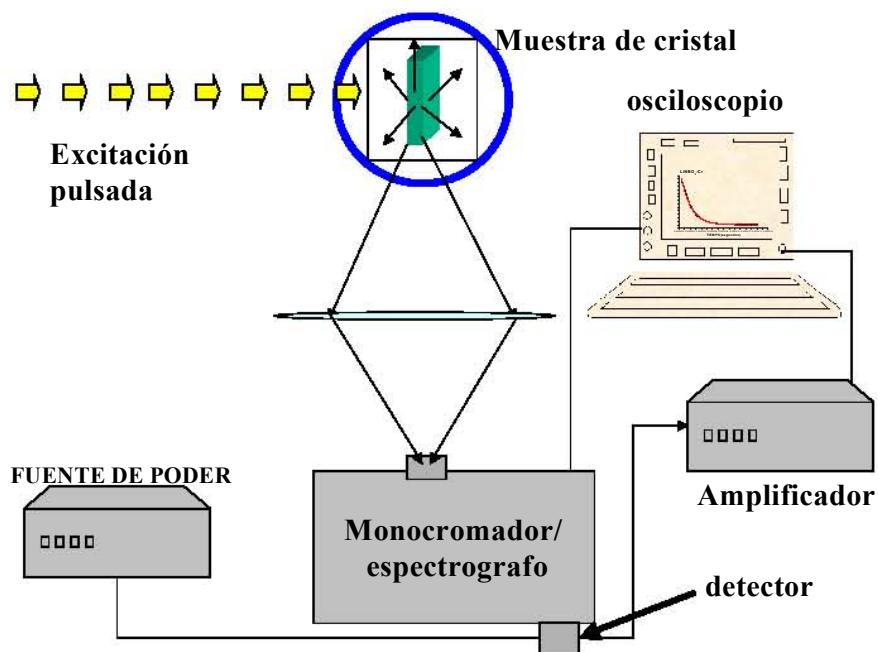


FIGURA 4.5. – Arreglo experimental para la medición de vidas medias.

4.3.- LA CELDA DE ALTA PRESIÓN.

La generación de presión en un medio puede ser clasificados en dos tipos: estática y dinámica. En la primera (usada en ésta tesis), la presión aplicada al sistema se mantiene constante en determinado tiempo y en la presión dinámica, se presenta en periodos muy cortos de tiempo y es mucho mayor que las presión estática. En la presente Tesis se aplica la presión cuasihidrostática, que se genera mediante la aplicación simultánea de presión hidrostática y axial.

A través de los años se desarrollaron diversos equipos y métodos para el estudio de la alta presión controlada, pero lo que hizo que la física de las altas presiones avanzara fue sin duda la invención de la celda de diamantes, más conocida como DAC, por sus siglas del ingles: *Diamond Anvil Cell*. La primera celda de diamante fue diseñada y construida en la Agencia Nacional de Estándares (Van Valkenberg, 1963), y desde entonces ha permitido que científicos de varias ramas puedan estudiar las propiedades físicas y químicas de una sustancia mientras está sometida a alta compresión [26].

Una de las ventajas de la DAC es su diminuto tamaño, ya que por sus dimensiones puede ser acoplada fácilmente a otros equipos de medición. Además, la DAC posee la efectiva combinación de la dureza del diamante con su transparencia a una amplia porción del espectro electromagnético: ultravioleta, visible, infrarrojo, y rayos X. La importancia de la celda de diamantes radica en la capacidad para cambiar significativamente las distancias interatómicas o intermoleculares. Su principal componente, el diamante, es el único material que puede ser usado para alcanzar las mayores presiones estáticas, las cuales pueden elevarse más allá de los 364 Gpa¹ (la presión en el centro de la tierra).

El principio de operación de la celda es realmente simple: Un par de diamantes presionan (mediante un sistema de prensa) una lámina metálica o gasket, que sirve para empaquetar y crear la cámara de alta presión donde se coloca la muestra bajo estudio (ver la figura 4,6). Para formar la cámara, al gasket se le realiza un pequeño agujero, el cual es llenado con un medio transmisor de presión, siendo éste gas, líquido o polvo de partículas muy pequeñas. Los

¹ 1 GPa = 1x10⁴ Atm

diamantes deben ser monocristales libres de inclusiones, con baja birrefringencia y notablemente más duros que los utilizados en joyería, puesto que inclusiones o defectos son núcleos potenciales para la formación de grietas bajo altas presiones, que eventualmente pueden provocar su ruptura. Para este fin, se utilizan diamantes con inclusiones de nitrógeno, lo cual les da una coloración ligeramente amarillenta.

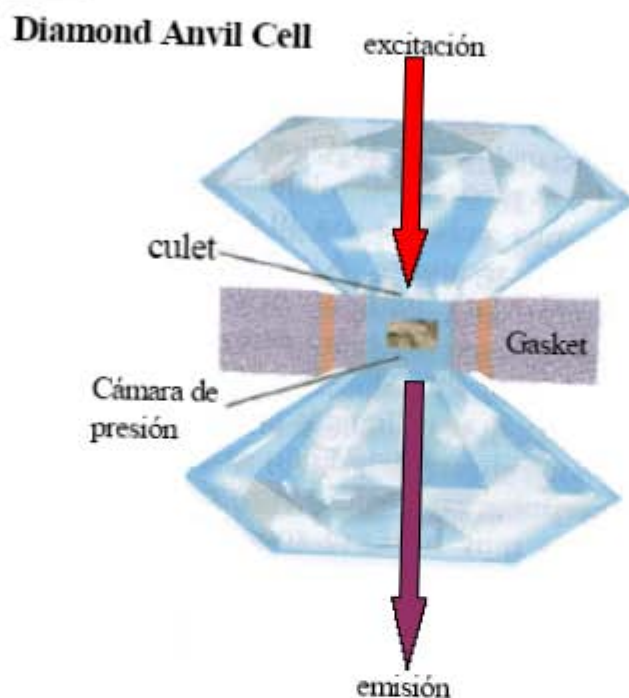


FIGURA 4.6. – Celda de diamante DAC (*Diamond Anvil Cell*).

La máxima presión que se puede alcanzar con los diamantes depende del diámetro del culet (caras de trabajo) y está dada por la relación [27]: $P_{\text{máx}} = 12.5/d^2$, donde d es el diámetro del culet en mm. Pero la magnitud que se puede alcanzar sin que los diamantes corran el riesgo de fractura es de $0.8 P_{\text{máx}}$.

El gasket, es una empaquetadura de metal de inonel o acero inoxidable con tratamiento térmico, el acero inoxidable más usado para esto es el 301, por sus características, para trabajar a presiones muy altas, es necesario hacerle el tratamiento térmico. El espesor del gasket debe ser del orden de $\sim 500 \mu\text{m}$ o menos. La preparación de la cámara de presión consistió en hacer un agujero en el gasket, el cual debe de ser menor que el diámetro de los

culets. Esta cámara servirá para colocar la muestra a analizar, polvo de rubí y el líquido transmisor de presión; en los experimentos realizados, el diámetro de la cámara de alta presión fue de aproximadamente 250 μm .

Para trabajar a presiones del orden de 10 GPa, el líquido transmisor de presión que mejor respuesta tiene es una mezcla de metanol-etanol en una proporción de 4:1, y metanol-etanol-agua en proporción 16:3:1, otro de los líquidos más usados es el aceite de silicio, útil cuando las muestras son higroscópicas pero su rango de hidrostática es menor hasta ~ 4 GPa, donde empieza a perder hidrostática.

La resistividad del metanol-etanol a la presión ha sido estudiada y es el líquido que más se utiliza como medio transmisor de presión, pero después de los 10 GPa a temperatura ambiente las mezclas de metanol, etanol y agua se solidifican, por lo tanto pierden su hidrostática, pueden seguir trabajando hasta 20 GPa, pero su eficiencia hidrostática es menor. La mezcla de metanol etanol en proporción de 4:1 ha sido la que se usó como medio transmisor de presión.

4.3.1.- MEDICIÓN DE LA PRESIÓN.

Forman (1972) y Barnett (1973) [28] introdujeron al rubí como medidor de presión. Este método consiste en utilizar el desplazamiento que presentan las líneas R del espectro de fluorescencia del rubí en función de la presión aplicada. A presión ambiente la línea R_1 se encuentra a una longitud de onda de 6942 Å y la línea R_2 a 6928 Å. Ellos encontraron que la línea R_1 se desplazaba casi linealmente con la presión con un coeficiente de $d\lambda/dP = 3.64$ Å/GPa (ver la figura 4.7). Las ventajas del uso del rubí como manómetro son: alta intensidad de fluorescencia por unidad de volumen, gran sensibilidad a las presiones aplicadas y un ancho de las líneas de fluorescencia aceptable (7.5Å).

La pérdida de la intensidad en el espectro de fluorescencia del rubí a muy altas presiones (100 GPa) es uno de los problemas que presenta este método. La precisión con la que se puede medir la presión usando este método es de 0.03 GPa.

Para el rango de presiones utilizadas en esta tesis (hasta 3.5 GPa) no hay grandes dificultades, ya que la dependencia de la posición de la línea R_1 con la presión, es lineal a primera aproximación, y está dada por la siguiente ecuación [28]:

$$P(\text{GPa}) = 380.8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda(\text{nm})}{694.2} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (4.7)$$

donde $\Delta\lambda$ es el desplazamiento de la línea R_1 del rubí (en nm) respecto de su posición a presión ambiente (694.2 nm), como lo muestra la figura 4,7.

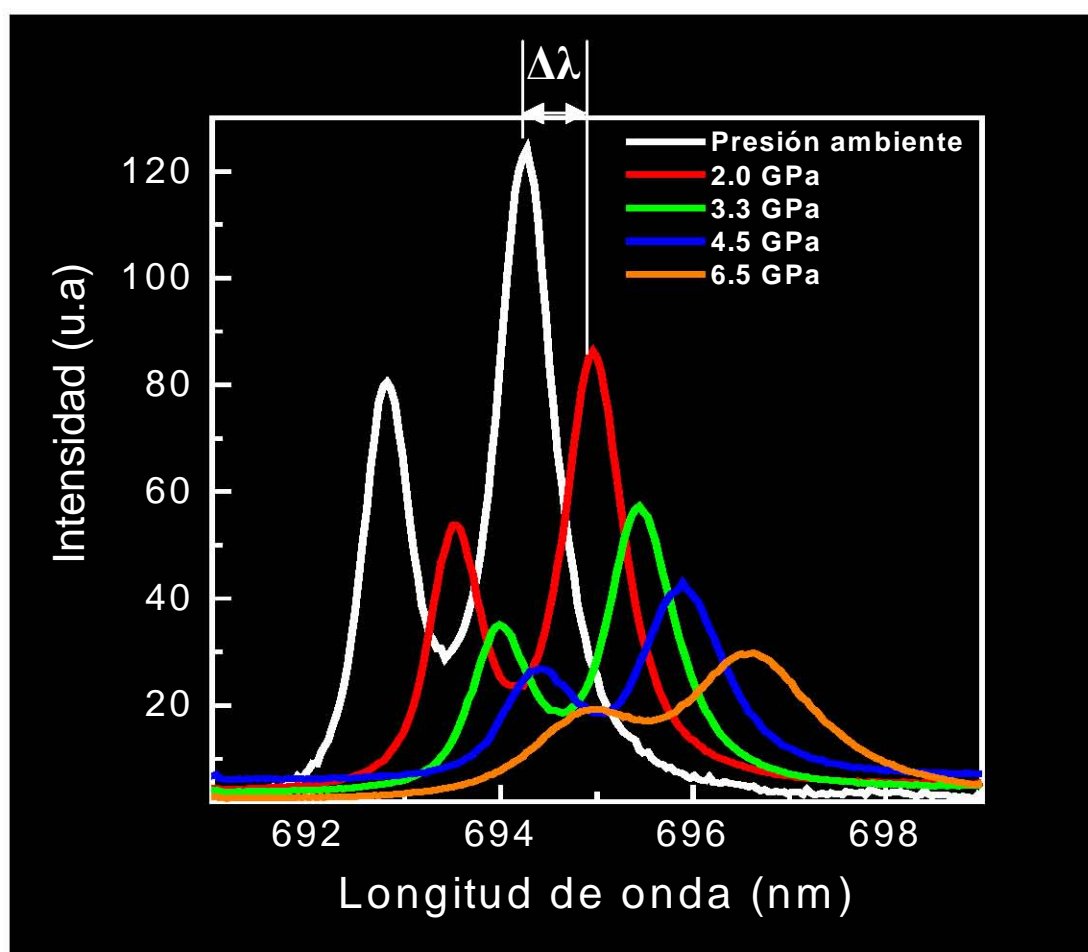


FIGURA 4,7. – *Espectro de fluorescencia del rubí en función de la presión.*

4.3.2.- OPERACIÓN DE LA CELDA DE ALTA PRESIÓN.

La maniobrabilidad de la celda de alta presión si bien es sencilla, necesita de gran precisión al momento de colocar el *gasket* y la muestra, por su pequeño tamaño hace necesario trabajar con un microscopio de transmisión (Inoscope) de 25 ampliaciones.

El primer paso a realizar es colocar las caras de diamantes (*culets*) totalmente paralelos, eso se puede comprobar con la desaparición de los anillos de Newton (ver Figura 4,8) al observar los diamantes a través del microscopio, se mide esa altura, la cual será la referencia.

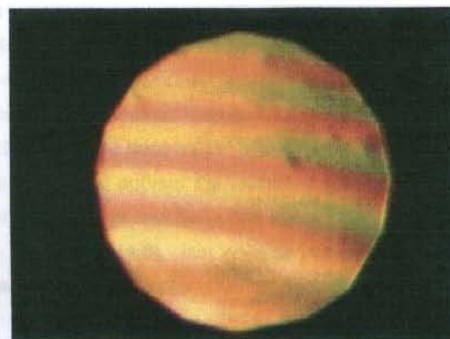


FIGURA 4,8. – Anillos de Newton que forman los *culets*, cuando no están paralelos.

Antes de utilizar la DAC, es indispensable esta alineación de las caras de trabajo de ambos diamantes. Si la compresión se lleva a cabo sin esta alineación, la consecuencia sería un funcionamiento deficiente y muy probablemente el rompimiento de uno o ambos diamantes.

Ahora para preparar la cámara de presión hacemos un agujero en el *gasket*, el cual debe de ser menor que el diámetro de los *culets* (figura 4,9 A). Para esto primero indentamos el *gasket* (figura 4,9 B), la indentación nos sirve como guía para perforar con taladro y broca un agujero de $\sim 250 \mu\text{m}$ (figura 4,9 C). Posteriormente se coloca el *gasket* perforado lo más limpio posible, para evitar que las partículas de polvo o del mismo metal interfieran en las medidas a realizar. Se indenta el *gasket* entre ~ 100 a $150 \mu\text{m}$, luego se retira la tapa superior de la celda sin mover el *gasket* y en ese agujero de $\sim 350 \mu\text{m}$ de altura, se coloca el polvo de rubí $\sim 10 \mu\text{m}$, la muestra $\sim 50 \mu\text{m}$ (figura 4,10 A) y el líquido transmisor de presión (figura 4,10 B). Enseguida se coloca la tapa superior nuevamente (figura 4,10 C) y se atornilla, esta debe de ser colocada muy rápidamente para evitar la evaporación de la mezcla metanol-etanol. Una

vez ensamblada la celda, hay que medir su altura, restarle la referencia para saber que estamos por debajo de la medida de indentación ($\sim 300 \mu\text{m}$), esto asegura que el líquido no se evaporará, porque está encerrado en la cámara de alta presión. Entonces ya podemos someter a altas presiones a la muestra (figura 4,10 D)

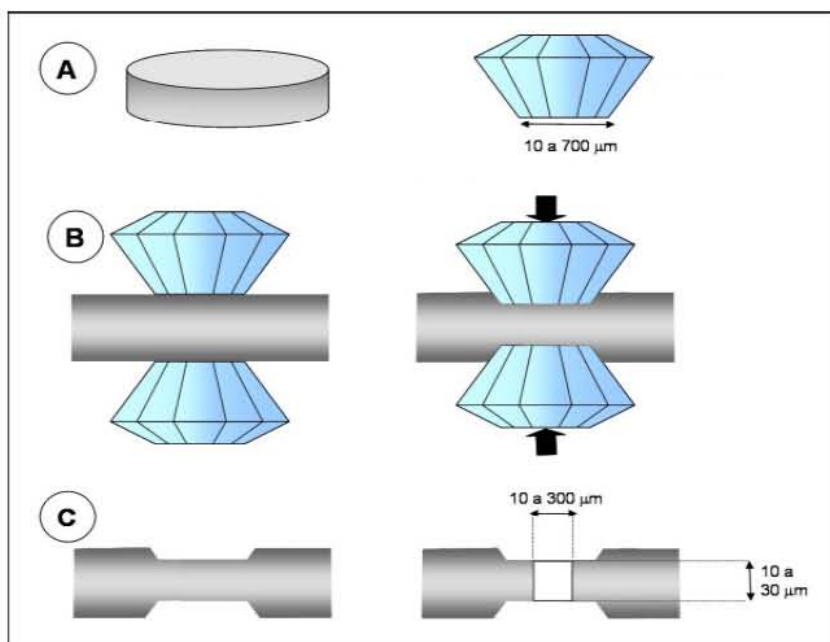


FIGURA 4,9. – Preparación del gasket.

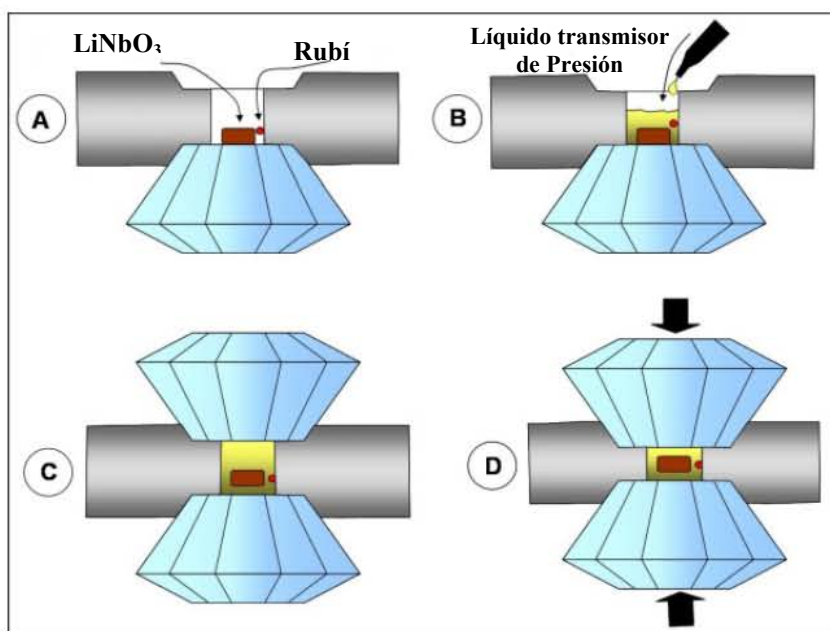


FIGURA 4,10. – Preparación de la cámara de presión.

Una vez lista la celda de alta presión, se saca un espectro de fluorescencia para conocer la presión en el interior de la celda, para eso se aplica la Ec. (4.7). En la figura 4,11, se muestra la celda de alta presión usada en los experimentos tipo *Opposing-plates* de D'anvils – Ramot, hecha de inconel 718.

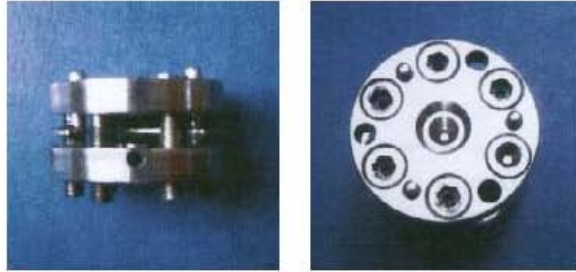


FIGURA 4,11. – *Vistas lateral y frontal de la celda de diamante.*

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- ABSORCIÓN Y LUMINISCENCIA DEL NIOBATO DE LITIO DOPADO CON Cr^{3+} y Ge^{4+} A PRESIÓN AMBIENTE .

Como ejemplo de cómo el diagrama de Tanabe-Sugano se utiliza para interpretar espectros, la Figura 5,1 muestra los espectros característicos de absorción y emisión del Cr^{3+} en bajo campo cristalino octaedral , tal como el Cr^{3+} en LiNbO_3 , junto con los niveles de energía relacionados con estos espectros.

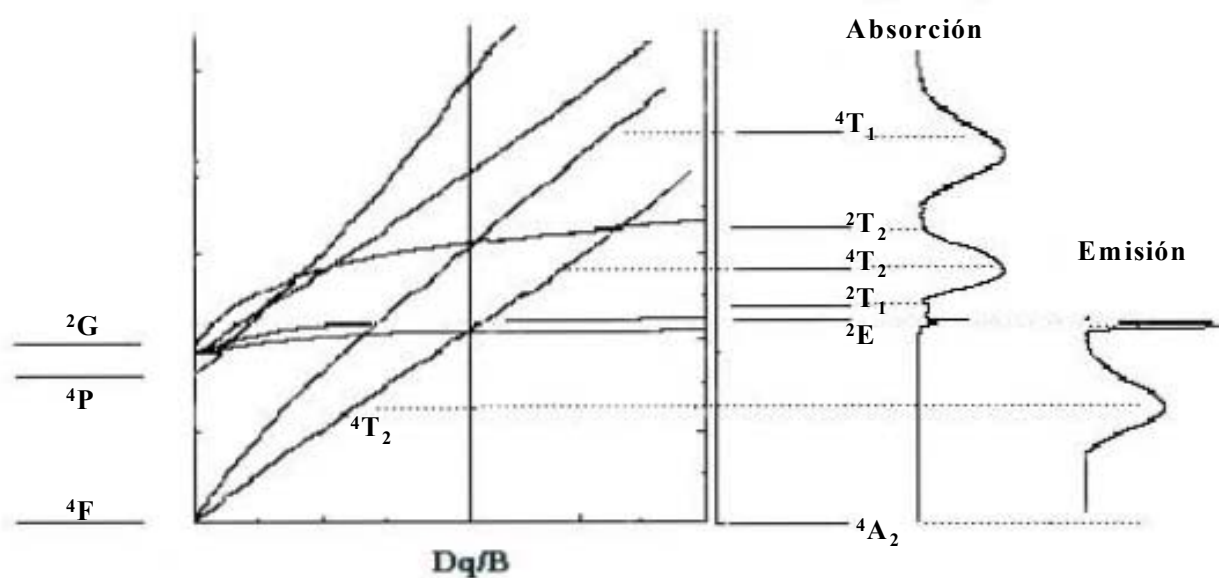


FIGURA 5,1. – Identificación de las transiciones energéticas para iones Cr^{3+} en un campo cristalino octaedral.

Los espectros ópticos resultan de transiciones entre estos niveles de energía. Por ejemplo, un espectro de absorción óptico es debido a diversas transiciones entre el nivel de energía base y los diversos niveles de energía excitados.

El $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$ presenta el siguiente espectro de absorción (figura 5,2), donde observamos una línea estrecha R, debida a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$, observamos también las bandas anchas de absorción ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, que aparecen en la región del visible. Superpuestas en las bandas anchas de absorción, se encuentran las líneas estrechas asociadas con las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ [29, 30].

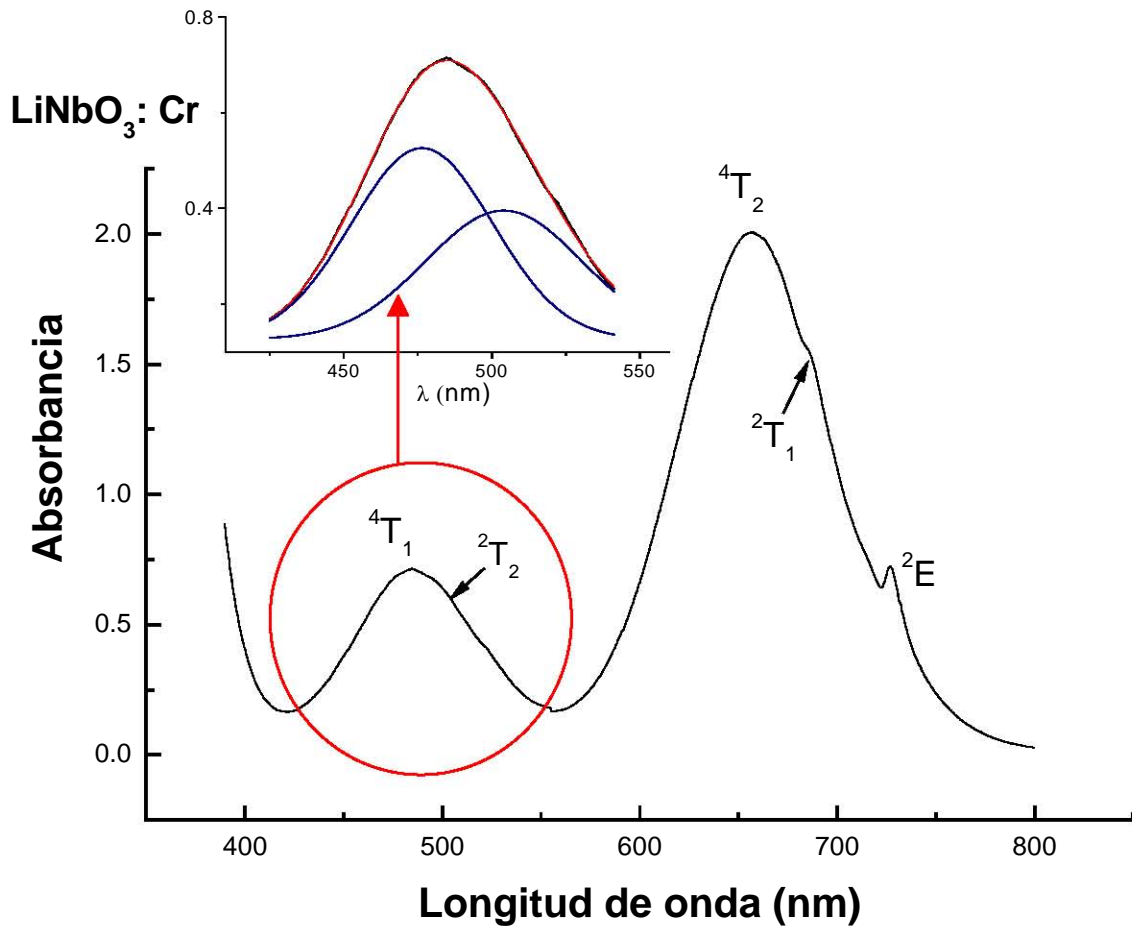


FIGURA 5,2. – Espectro de absorción óptica del $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción de $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$, Ge^{4+} 1% y 2%, figura 5,3, muestran una estructura similar al espectro de $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$.

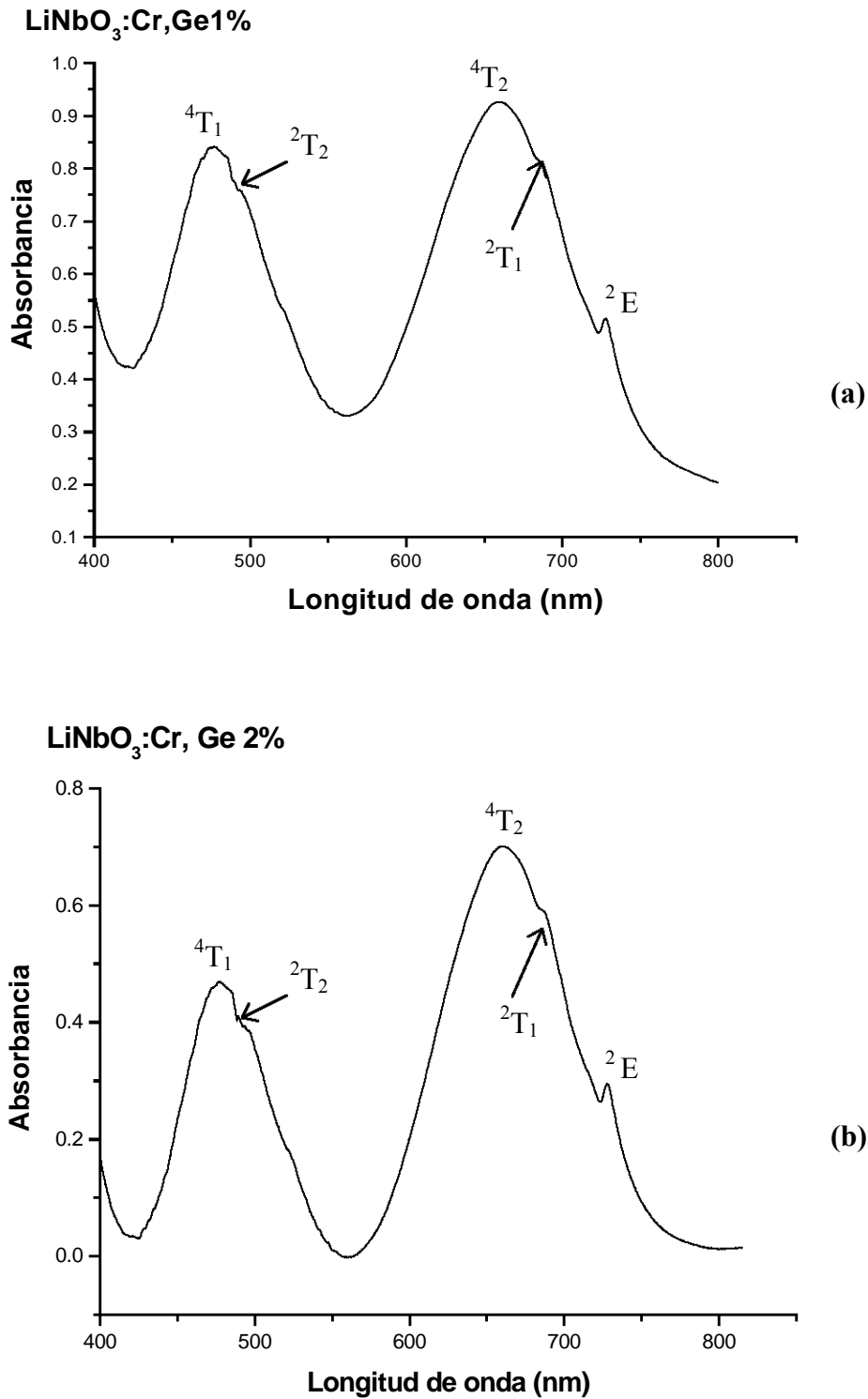


FIGURA 5.3.– Espectros de absorción óptica a temperatura ambiente de: (a) LiNbO₃: Cr, Ge 1%, (b) LiNbO₃: Cr, Ge 2%.

Las transiciones energéticas más bajas son las transiciones prohibidas de espín ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$. Como los niveles excitados ${}^2E_g, {}^2T_{1g}$ tienen pendientes casi cero en el diagrama de Tanabe-Sugano, las transiciones anteriores dan lugar a dos bandas de absorción agudas (notar que la absorción de ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ es muy débil). Por otra parte, las transiciones permitidas de espín ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}$ producen bandas de absorción intensas y anchas, esta última característica es debida a la gran pendiente de estos niveles en el diagrama de Tanabe-Sugano.

	LiNbO ₃ : Cr, Ge 0%		LiNbO ₃ : Cr, Ge 1%		LiNbO ₃ : Cr, Ge 2%	
nivel	Posición (nm) ± 0.3	Energía (cm ⁻¹)**	Posición (nm) ± 0.3	Energía (cm ⁻¹)**	Posición (nm) ± 0.3	Energía (cm ⁻¹)**
² E	727.0	13748 ± 6	727.5	13738 ± 6	727.8	13732 ± 6
² T ₁	685.9	14571 ± 6	686.0	14569 ± 6	686.3	14563 ± 6
⁴ T ₂	656.3	15228 ± 7	659.6	15152 ± 7	660.3	15136 ± 7
² T ₂	503.8	19838 ± 12	508.0	19674 ± 12	513.5	19463 ± 11
⁴ T ₁	476.3	20986 ± 13	474.1	21081 ± 13	475.0	21041 ± 13

$$** E(\text{cm}^{-1}) = 8060 \cdot E(\text{eV}) = 8060 \left(\frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \right)$$

En la tabla de arriba, se nota que la longitud de onda de los diferentes niveles aumenta (disminuye la energía) conforme crece la cantidad de germanio, en particular el valor energético del nivel 4T_2 , esto implica que Dq disminuye al aumentar la concentración de Ge, ya que el valor energético del pico de la banda asignada a ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ es $10Dq$.

Las energías de los diferentes niveles de campo cristalino dependen de los parámetros Dq , C y B . Estos parámetros son obtenidos comparando los niveles de energía experimentales con las energías calculadas. Utilizando las ecuaciones (2.22) tenemos que:

$$\Delta E ({}^4T_2 - {}^4A_2) = -2Dq + 12Dq = 10Dq$$

$$\Delta E ({}^4T_1 - {}^4A_2) = (-2Dq + 12B) + 12Dq = 10Dq + 12B$$

$$\Delta E ({}^2E - {}^4A_2) = -12Dq + 9B + 3C + 12Dq = 9B + 3C$$

Por lo tanto, como ya lo indicamos, el valor energético del pico de la banda asignada a ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ es $10Dq$. El parámetro B lo podemos determinar de la energía del pico asignado a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y el parámetro C lo obtenemos de la energía del nivel 2E .

$$\text{Entonces } 10Dq = \Delta E ({}^4T_2 - {}^4A_2) \Rightarrow Dq = \Delta E ({}^4T_2 - {}^4A_2)/10$$

$$\Delta E ({}^4T_1 - {}^4A_2) = 10Dq + 12B \Rightarrow B = [\Delta E ({}^4T_1 - {}^4A_2) - 10Dq]/12$$

$$\Delta E ({}^2E - {}^4A_2) = 9B + 3C \Rightarrow C = [\Delta E ({}^2E - {}^4A_2) - 9B]/3$$

	$Dq = \Delta E ({}^4T_2 - {}^4A_2) / 10$	$B = [\Delta E ({}^4T_1 - {}^4A_2) - 10Dq] / 12$	$C = [\Delta E ({}^2E - {}^4A_2) - 9B] / 3$
LiNbO ₃ : Cr, Ge 0%	$1522.8 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$	$480 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	$3143 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$
LiNbO ₃ : Cr, Ge 1%	$1515.2 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$	$494 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	$3097 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$
LiNbO ₃ : Cr, Ge 2%	$1513.6 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$	$492 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$	$3101 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$

La energía de los otros niveles la calculamos sustituyendo los valores de los parámetros Dq, B y C en las ecuaciones 2.22 y definiendo la energía del estado base 4A_2 como cero [31] y considerando $E({}^2T_1) - E({}^2E) \approx 456 \text{ cm}^{-1}$ [10]. La siguiente tabla muestra los resultados de estos valores de las energías calculadas de los multipletes del Cr³⁺ en cristales de LiNbO₃: Cr, Ge usando la aproximación octaedral.

Nivel	LiNbO ₃ : Cr, Ge 0%		LiNbO ₃ : Cr, Ge 1%		LiNbO ₃ : Cr, Ge 2%	
	<i>Energía calculada (cm⁻¹)</i>	<i>Energía observada (cm⁻¹)</i>	<i>Energía calculada (cm⁻¹)</i>	<i>Energía observada (cm⁻¹)</i>	<i>Energía calculada (cm⁻¹)</i>	<i>Energía observada (cm⁻¹)</i>
2E	13748 ± 6	13748 ± 6	13737 ± 6	13738 ± 6	13731 ± 6	13732 ± 6
2T_1	14204 ± 6	14571 ± 6	14193 ± 6	14569 ± 6	14187 ± 6	14563 ± 6
4T_2	15228 ± 7	15228 ± 7	15152 ± 7	15152 ± 7	15136 ± 7	15136 ± 7
2T_2	17886 ± 57	19838 ± 12	17940 ± 57	19674 ± 12	17923 ± 57	19463 ± 11
4T_1	20988 ± 31	20986 ± 13	21080 ± 31	21081 ± 13	21040 ± 31	21041 ± 13

Aunque los espectros de absorción muestran varias bandas anchas y otras agudas, el espectro de luminiscencia es mucho más simple (figuras 5,4 y 5,5), independientemente de la longitud

de onda de excitación, consiste solamente de una emisión aguda relacionada con la transición¹ de más baja energía ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ y de una banda ancha que se identifica con la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (ver figura 5,1). La generación de emisión radiativa desde el primer estado excitado es una característica común de los iones de metales de transición. Observamos dos líneas agudas que están cerca de los 730 nm, la intensidad integrada de estas líneas es del orden de una milésima parte de la banda ancha; estas líneas identificadas con transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ se les conoce como líneas R [32].

Los iones de Cr^{3+} en cristales de niobato de litio ocupan diferentes sitios en el cristal y produce varios centros luminiscentes. La identificación de los diferentes centros del cromo esta frecuentemente basado en el análisis de las líneas R, aunque algunos centros exhiben banda ancha de luminiscencia.

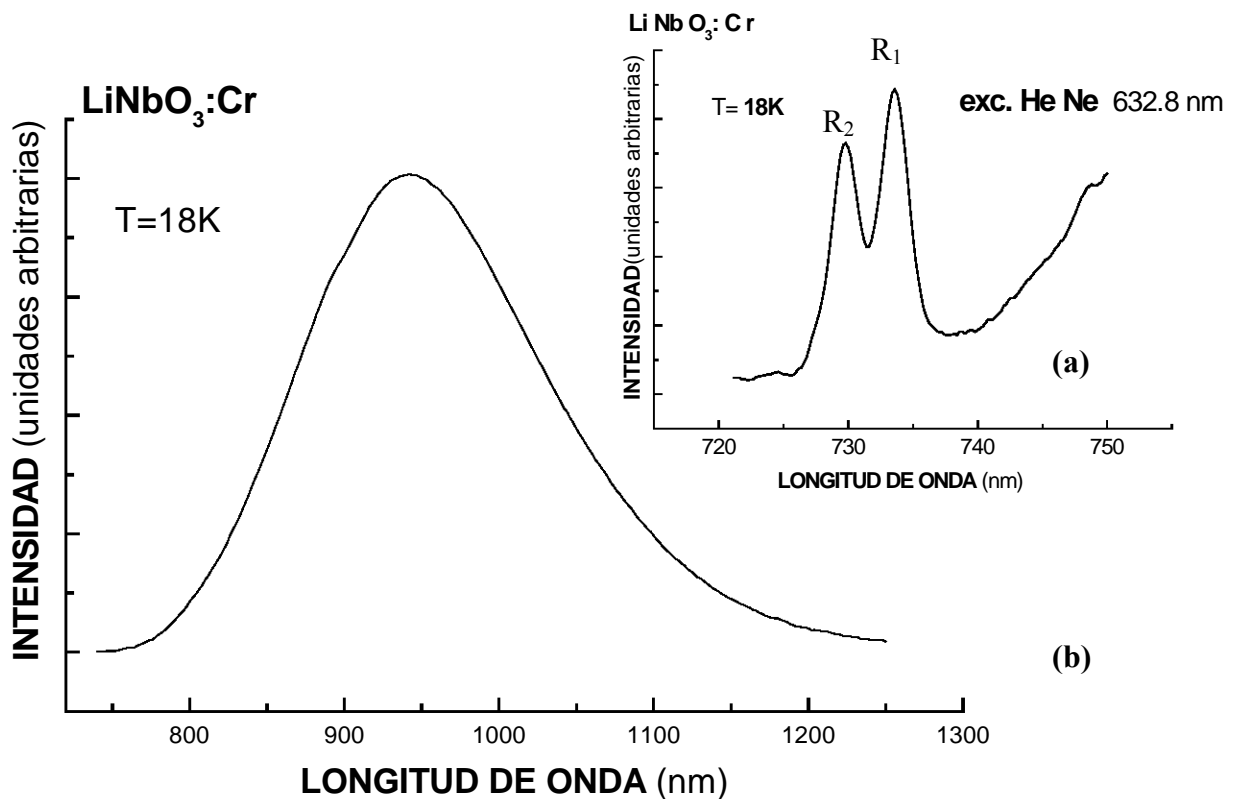


FIGURA 5,4.– *Espectro de luminiscencia del $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ a temperatura $T=18\text{ K}$;*
(a) líneas R y (b) banda ancha.

¹ En realidad esta emisión es dividida en dos o más líneas agudas, debido a la menor simetría que la simetría octaédrica.

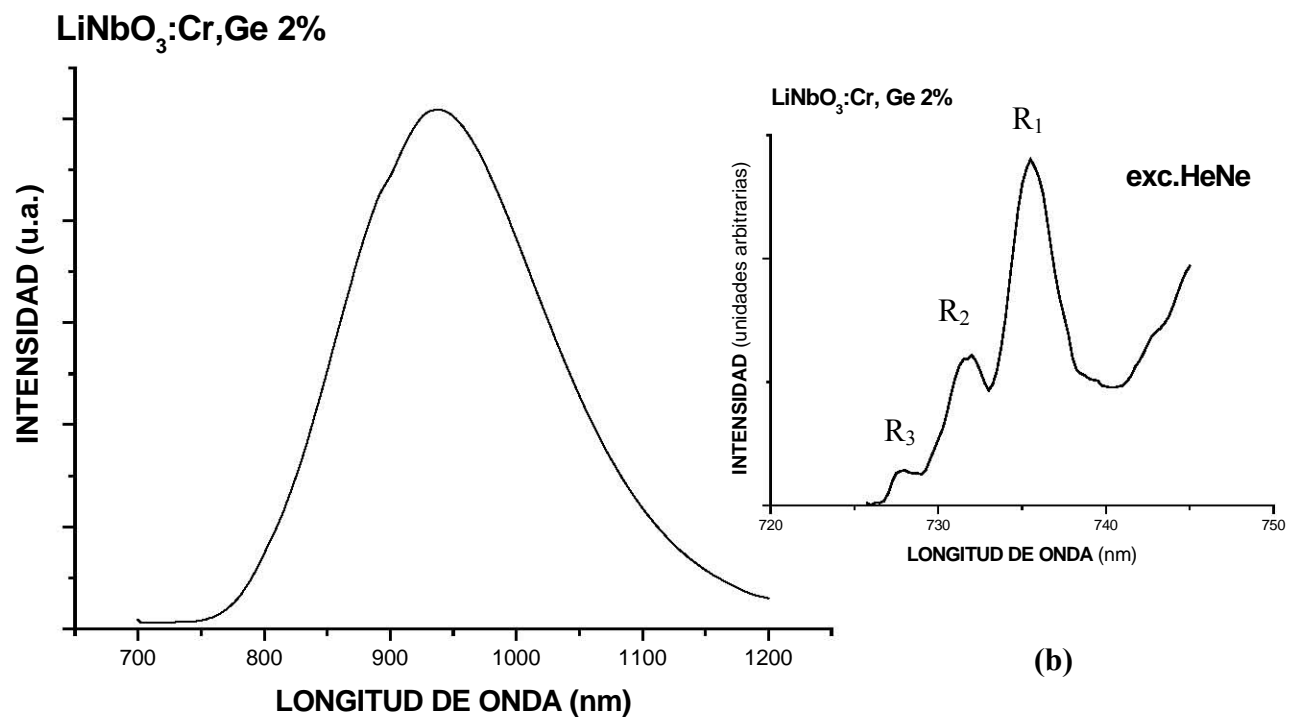
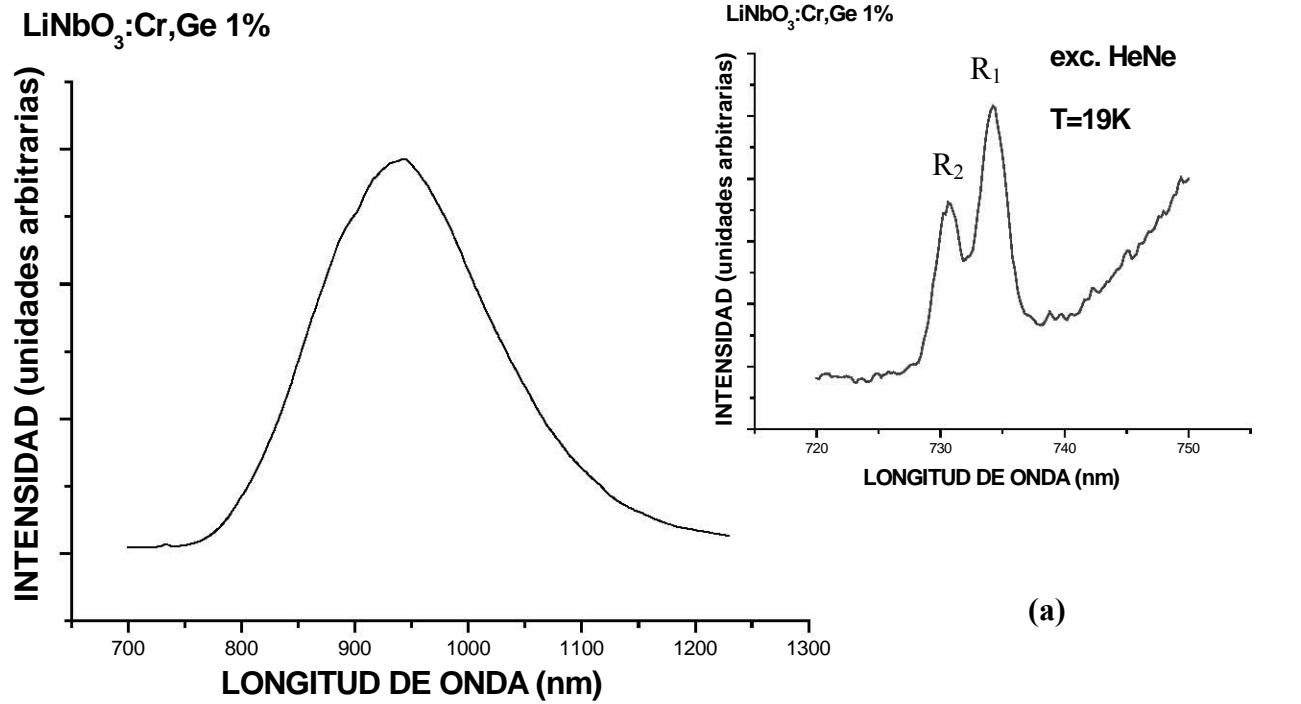


FIGURA 5.5.– Espectros de luminiscencia a temperatura $T = 19\text{ K}$; del $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}, \text{Ge}$; (a) con 1% de Ge, (b) con 2% de Ge (del lado izquierdo se muestra la banda ancha y del lado derecho las líneas R).

La siguiente tabla muestra las posiciones de las líneas R de los espectros de luminiscencia.

	R₁ (nm)	R₂ (nm)	R₃ (nm)
LiNbO₃: Cr, Ge 0%	733.6 ± 0.1	729.8 ± 0.1	-----
LiNbO₃: Cr, Ge 1%	734.2 ± 0.2	730.6 ± 0.2	-----
LiNbO₃: Cr, Ge 2%	735.5 ± 0.2	732.0 ± 0.2	728.0 ± 0.2

Las longitudes de onda de estas líneas R₁ y R₂ son totalmente diferentes de aquella medida en absorción (transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$) pero coincide con la línea R₃ para el caso con 2% de Germanio. Estos resultados inducen a la conclusión de que en el LiNbO₃, existen por lo menos tres distintos ambientes para el ion Cr³⁺, que producen tres sistemas distintos de líneas R [33]. Para propósitos de identificación, la línea R₁ es designada como R (α), la línea R₂ como R (β) y la línea R₃, junto con las líneas R observadas en absorción alrededor de 727 nm, son llamadas R(γ). Los correspondientes centros son referidos como α, β y γ respectivamente. Las líneas R de los centros α y β no se detectan en absorción y se ven empujadas por la banda ancha en luminiscencia, en consecuencia los picos en el espectro de absorción de las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, 4T_1 también se originan predominantemente del centro γ.

La transición ${}^2E \leftrightarrow {}^4A_2$ es prohibida de espín y llega a ser permitida a través de su acoplamiento con los estados de espín [10], principalmente el estado 4T_2 que es energéticamente cercano; por lo que la intensidad de la línea R está directamente relacionada con la intensidad de la transición ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$. Que en absorción la línea R relacionada con el centro γ sea muy visible, y caso contrario para los centros α y β, confirma que las bandas de absorción ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, 4T_1 son dominadas por iones en el centro γ.

El centro γ emite desde el nivel 2E a través de la despoblación térmica del nivel 4T_2 ; la línea de absorción R(γ) y la banda ancha de luminiscencia se originan del mismo sitio de campo débil del ion Cr³⁺. El decaimiento de las bandas anchas de emisión detectada cerca del pico se muestra en la figura 5,6, las bandas tienen un tiempo de decaimiento aproximadamente 10 μs, que es precisamente el tiempo de decaimiento asociado al centro γ [10, 34].

Los resultados experimentales muestran que son tres los principales centros que contribuyen al espectro óptico del LiNbO₃: Cr³⁺, Ge a presión ambiente, pero es el centro de campo débil γ el

que domina. Es notable que para 2% de concentración de Ge ,aparecen definidas las líneas R de los tres centros importantes α , β y γ . Como el centro γ domina el espectro óptico, es razonable asumir que los centros α y β son centros γ perturbados.

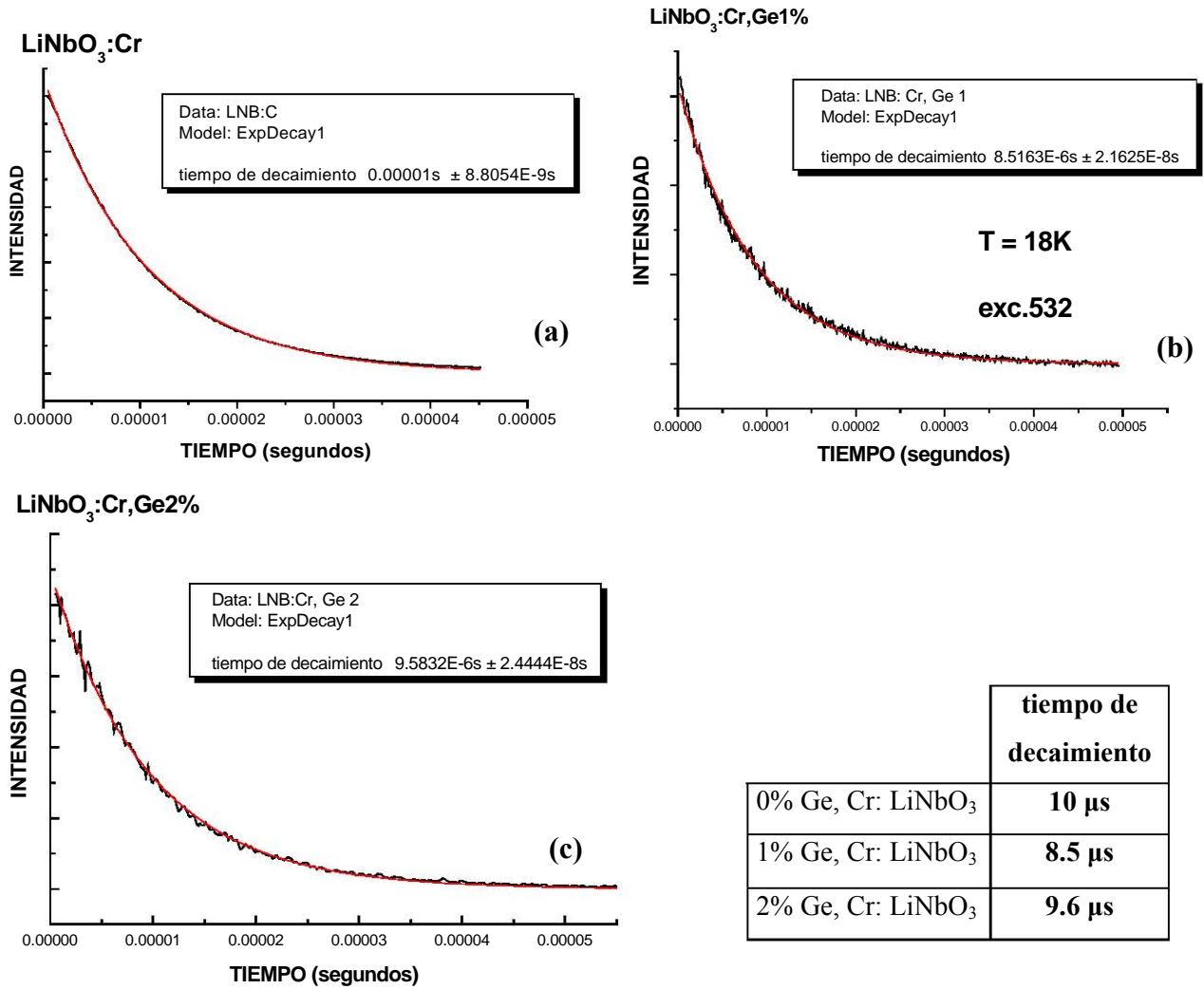


FIGURA 5.6.– Decaimiento de la banda ancha de emisión del LiNbO₃: Cr, Ge; (a) 0% Ge, (b) 1% Ge, (c) 2% Ge.

Aproximaciones teóricas que dependen de varios parámetros libres que se ajustan experimentalmente han fallado al momento de tratar de determinar el sitio ocupado por el Cr³⁺ en el cristal de LiNbO₃ [10]. Esto no es de sorprender ya que las líneas R son poco sensibles a los cambios en el campo cristalino (figura 5,1), los iones Nb⁵⁺ y Li⁺ tienen similares radios

ionicos, además el Cr^{3+} podría ocupar cualquiera de los dos sitios (sitio de Nb^{5+} o Li^+), ya que el número de estos sitios octaedrales es similar.

Pero generalmente los centros α , β , y γ son asociados con el Cr^{3+} ocupando sitios de Li^+ , esto debido a defectos en la composición del LiNbO_3 principalmente cuando es crecido en forma no estequiométrica; los iones de Nb^{5+} ocupan 5.9 % de sitios de Li^+ (antisitio de Nb) y la compensación de carga se lleva a cabo con un 4.7% de vacantes de Nb^{5+} . Cambios en la distribución de carga causados por los defectos influyen en los niveles de energía del ion Cr^{3+} . El sitio de Li^+ , mostrado en la figura 5,7, está rodeado por un octaedro de sitios de Nb^{5+} (primeros vecinos) y un octaedro extendido de sitios de Li^+ . Si contamos el sitio de Nb^{5+} del eje c, tenemos siete vecinos de iones Nb^{5+} y seis iones Li^+ , esta secuencia se repite a lo largo del eje c. En consecuencia, es de esperarse que algunos iones Cr^{3+} estén en vecindad con alguna vacancia de Nb^{5+} o un antisitio de Nb^{5+} . Suponiendo una distribución de Poisson para los defectos, 49% de los iones de Cr^{3+} en sitios de litio ocuparían sitios que no tendrían defectos como vecinos, 17% tendrían una vacancia de Nb y 18% un antisitio de Nb [10, 35].

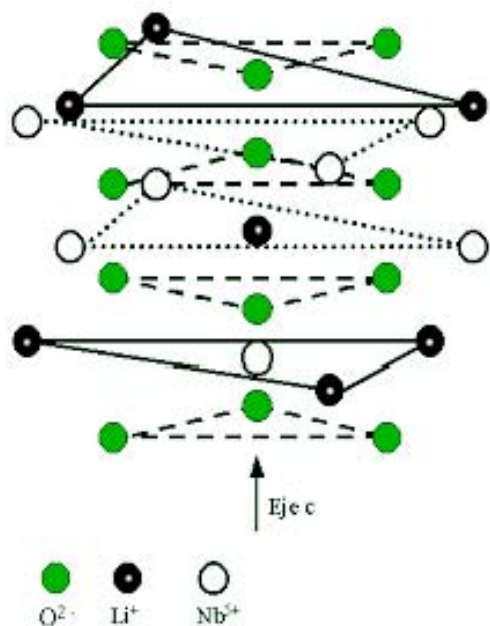


FIGURA 5,7.— Representación esquemática de la estructura del LiNbO_3 .

Este simple modelo sugiere tres centros, uno de los cuales (Cr^{3+} en sitio de Li) es mucho más común que los otros dos (vacancia y antisitio de Nb, conocidos también como sitios de Li

distorsionados) que muestran un porcentaje casi igual de sitios perturbados. Las intensidades casi iguales de $R(\alpha)$ y $R(\beta)$ en el espectro de luminiscencia, hacen pensar que el número de iones Cr^{3+} en los centros α y β son aproximadamente iguales y se les asocia con sitios de litio distorsionados. Todo lo anterior lleva a la conclusión de que el centro γ es un sitio no distorsionado de Li^+ y que los centros α y β son centros γ distorsionados, probablemente, por la presencia de una vacancia o un antisitio Nb.

Hay que hacer notar que lo anterior es sólo una hipótesis para tratar de explicar los centros observados en el espectro óptico del LiNbO_3 . Por lo que, en el Niobato de Litio dopado con Cromo, tenemos un centro dominante de campo bajo $\text{Cr}_{\text{Li}}(\gamma)$, junto con centros menores perturbados $\text{Cr}_{\text{Li}}(\alpha$ y $\beta)$ detectados, estos dos últimos, en luminiscencia como líneas R que corresponden a transiciones desde subniveles del estado 2E al estado base 4A_2 del Cr^{3+} .

Por otro lado, el ión Germanio debe ocupar sitios en cierta competencia con el ión Cromo al variar la concentración de Ge en los cristales. Se hace notar que una banda adicional parece esbozar su presencia en la emisión en banda ancha en concentraciones de 2% de Ge, ya que la forma asimétrica de esta banda (figura 5,8) sugiere la presencia de más de una banda de emisión [36]; es decir probablemente hay más emisiones cuya superposición da lugar a la banda ancha, una buena aproximación se puede dar mediante el ajuste de bandas gaussianas, la figura 5,9(a) muestra que dos bandas son posibles cuando la concentración es de 2%, esto indica la posibilidad de dos sitios en banda ancha, que corresponden a campo cristalino débil en el diagrama de Tanabe-Sugano. Una de las gaussianas es muy intensa en comparación con la otra, esta banda intensa corresponde al centro “ γ ” ya discutido antes, mientras que la otra banda, que no se presenta en los espectros con 0% y 1% de Ge, se debe relacionar con un nuevo centro.

Por comparación se incluye en la figura 5,9(b) el espectro de emisión del $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}, \text{Mg}$ que contiene una concentración de 4.5% de MgO y cuya banda ancha también requiere de dos gaussianas para su ajuste. Ambos espectros, $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}, \text{Mg}$ y $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}, \text{Ge} 2\%$ son muy similares, ambos presentan un nuevo centro superpuesto en la banda ancha.

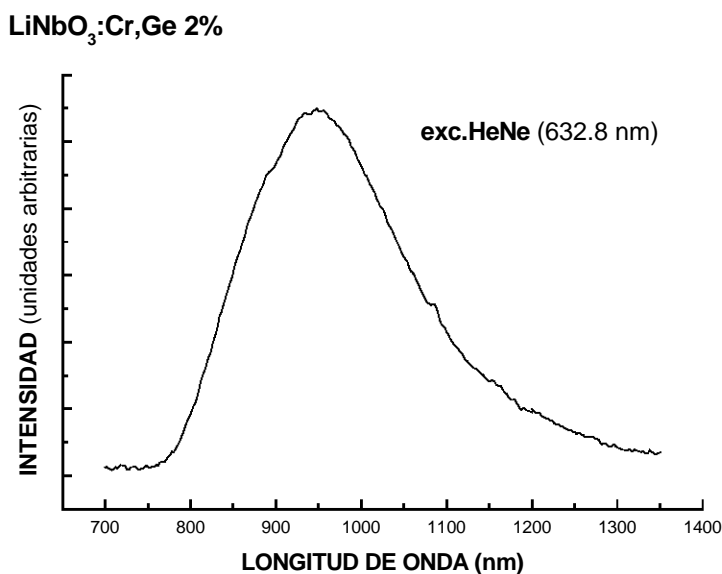


FIGURA 5,8.– *Banda ancha de luminiscencia del LiNbO₃: Cr, Ge 2% a temperatura ambiente*

Este centro presente alrededor de 1036 nm (9650 cm^{-1}) en LiNbO₃: Cr, Ge 2% se ha observado alrededor de 1000 nm ($\approx 10\,000\text{ cm}^{-1}$) en LiNbO₃: Cr, codopados con MgO (ver figura 5,9(b)), ZnO y Sc₂O₃, y en todos los casos se ha interpretado como iones de Cr³⁺ en sitios de Nb⁵⁺ conocido como centro δ [37, 38].

Los datos de vida media en 11621 cm^{-1} (860 nm), ajustados con dos exponenciales se muestran en la figura 5,10 y dan dos tiempos de decaimiento: 6 y 11 μs , esto indica dos emisiones cuya superposición da lugar a la banda de emisión ancha. El tiempo de 11 μs pertenece a la vida media del centro “ γ ” que domina a esta longitud de onda.

Entonces podemos suponer que con el aumento de la concentración del Ge este ocupa sitios de Li⁺ en competencia con el ion Cr³⁺, lo que provoca que a una concentración de 2% haya una redistribución de los iones cromo y esto causa la aparición de un nuevo centro que designaremos δ .

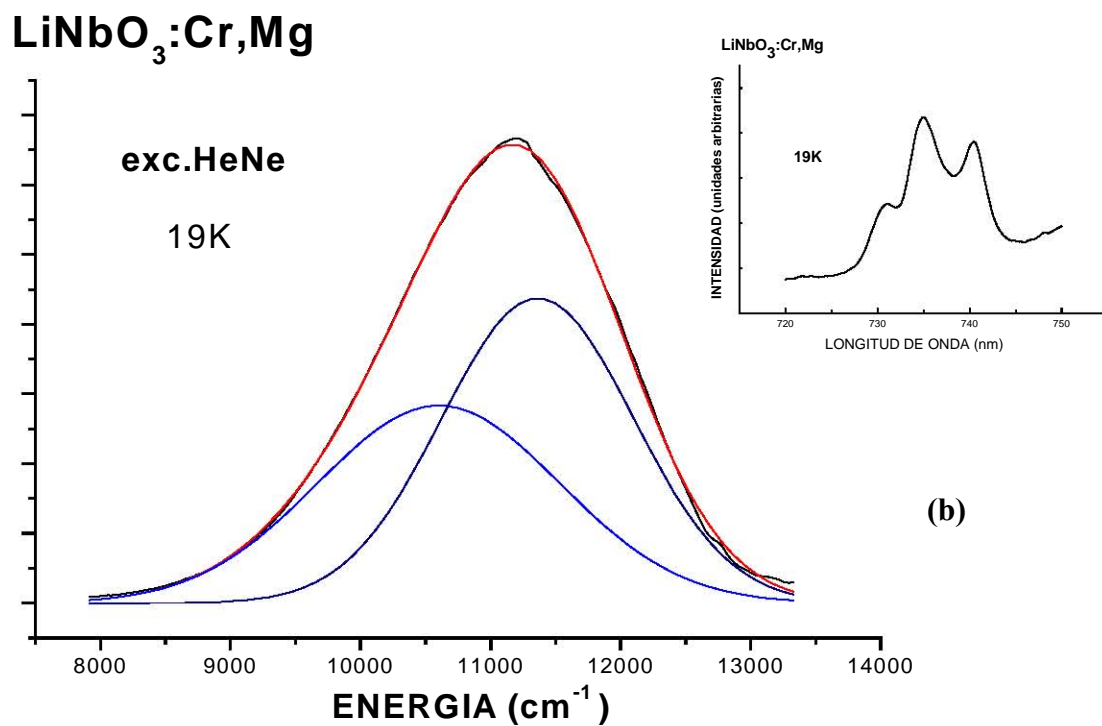
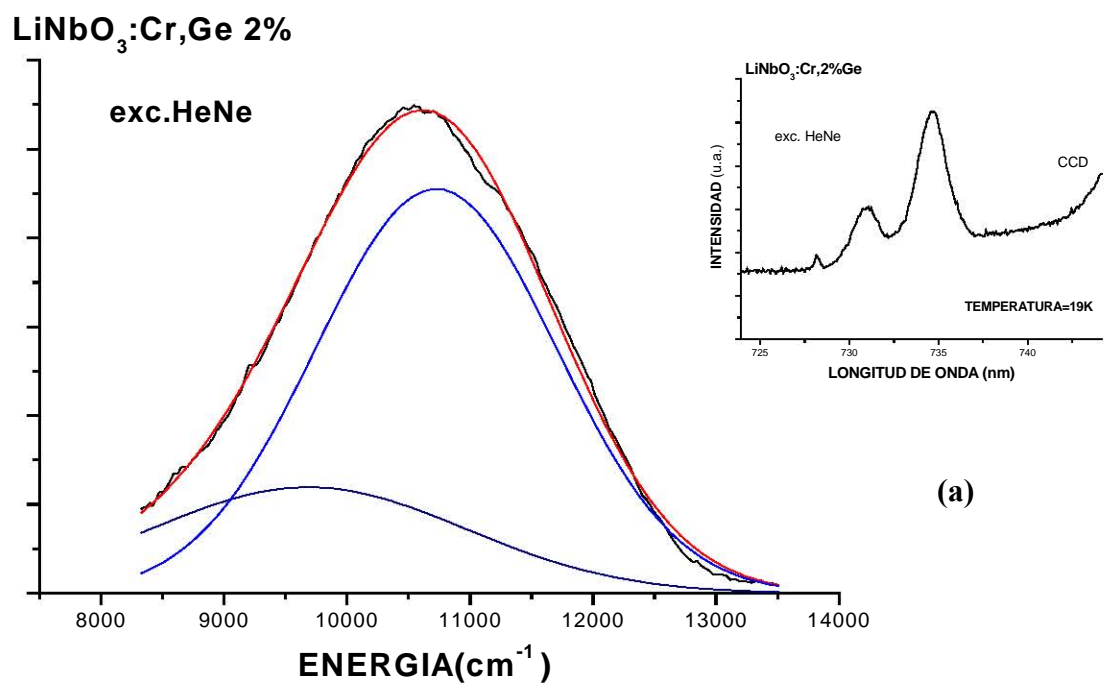


FIGURA 5,9.— Espectros de luminiscencia que muestran la banda ancha ajustada con dos gaussianas para: (a) LiNbO₃: Cr, Ge 2%, (b) LiNbO₃: Cr, Mg.

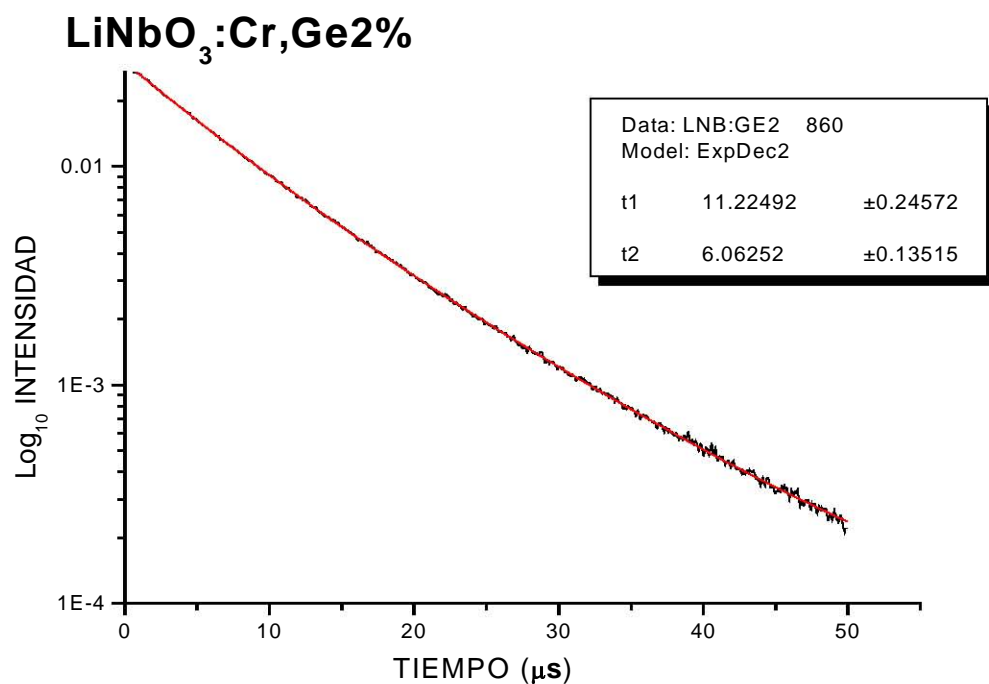


FIGURA 5,10.– Decaimiento de la banda ancha de emisión en 860 nm del LiNbO₃: Cr, Ge 2%, ajustada con dos exponenciales

Los cristales de niobato de litio son de cierta complejidad. Los espectros sugieren un cierto número de centros no idénticos de emisión de los iones de cromo. Los espectros denotan cuatro centros para 2 % de Ge. De la banda ancha cuya transición es ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, es difícil reconocer más de dos centros. La siguiente tabla muestra un resumen de los sitios ocupados por los centros del Cr³⁺ en el cristal LiNbO₃: Cr³⁺, Ge⁴⁺.

centro	0% Ge, Cr: LiNbO ₃		1% Ge, Cr: LiNbO ₃		2% Ge, Cr: LiNbO ₃		Sitio ocupado
	Energía línea R (cm ⁻¹)	Pico en la banda ancha luminiscencia (cm ⁻¹)	Energía línea R (cm ⁻¹)	Pico de la banda ancha luminiscencia (cm ⁻¹)	Energía línea R (cm ⁻¹)	Pico de la banda ancha luminiscencia (cm ⁻¹)	
α	13624 ± 2	-----	13613 ± 4	-----	13588 ± 4	-----	Li (distorsionado)
β	13695 ± 2	-----	13680 ± 4	-----	13654 ± 4	-----	Li (distorsionado)
γ	13748 ± 6	10610 ± 2	13738 ± 6	10610 ± 2	13732 ± 6	10698 ± 2	Li
δ	-----	-----	-----	-----	-----	9645 ± 2	

El desplazamiento de Stokes $E_a - E_e$ es la diferencia en energía entre los picos de las bandas de absorción y emisión correspondientes a las transiciones ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$ y se relaciona con el parámetro de *Huang-Rhys*, S , a través de la ecuación: $E_a - E_e = (2S - 1)\hbar\Omega$ (2.19)

(ver la sección 2.2.1). Por otro lado, el ancho de la banda a temperatura ambiente esta dado por la siguiente ecuación [39] [40]: $\Gamma(T) = 2.35\hbar\Omega(S \coth(\hbar\Omega/kT))^{1/2}$ (5.1)

donde $\Gamma(T)$ representa el ancho medio FWHM de la banda de emisión, $k = 0.695\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (constante de Boltzmann), y $T = 295\text{ K}$.

Usando las ecuaciones (2.19) y (5.1), y los valores experimentales para el LiNbO_3 : Cr, Ge 2% ($E_a - E_e = 4594\text{ cm}^{-1}$, $\Gamma(T) = 2210\text{ cm}^{-1}$) llegamos a:

(2.19) $\Rightarrow \hbar\Omega = \frac{4594}{2S-1}$, (5.1) $\Rightarrow 940.4 = \hbar\Omega(S \coth(\hbar\Omega/205))^{1/2}$, sustituyendo la primera en la

segunda ecuación llegamos a: $0.042(2S-1)^2 = S \left[\coth\left(\frac{22.4}{2S-1}\right) \right]$ esta ultima expresión la

evaluamos utilizando el programa Mathematica 5:

```
In[1]:= FindRoot[0.042(2S-1)^2==S  $\left( \frac{1}{\text{Tanh}\left[\frac{22.4}{2S-1}\right]} \right)$ , {S,4}]
```

```
Out[1]= {S -> 7.40083}
```

Encontramos que $S = 7.4$ entonces $\hbar\Omega = 333\text{ cm}^{-1}$, esto indica un acoplamiento fuerte del ion con la red, lo que causa la presencia de bandas anchas en los espectros. Por lo tanto las características de la absorción y emisión del Cr^{3+} en estos cristales se puede explicar mejor en términos de un diagrama de coordenadas configuracionales con una aproximación armónica (figura 5,11), este diagrama muestra que el acoplamiento ion- red es suficientemente grande para explicar que el mínimo de energía del estado electrónico 4T_2 esta por debajo de la energía del estado 2E .

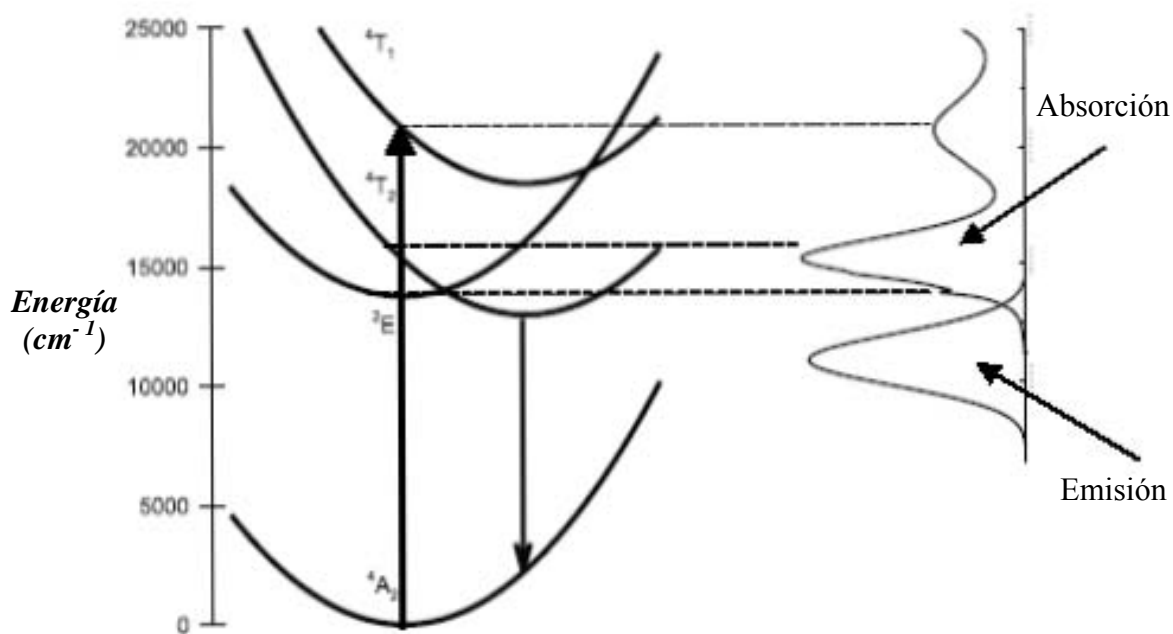


FIGURA 5,11.– *Diagrama de coordenadas configuracionales para Cr^{3+} en cristales de 2%Ge: LiNbO₃.*

El ion Cr^{3+} experimenta claramente un campo cristalino cercano a la simetría octaedral debido a dos planos de ligandos O^{2-} y la influencia de este campo sobre la banda ancha de luminiscencia es muy fuerte, tal como muestra el diagrama de Tanabe-Sugano, por lo que un incremento en la intensidad del campo cristalino afectara visiblemente el espectro de luminiscencia, este incremento se puede dar sometiendo a altas presiones nuestros cristales, esto puede dar más información acerca de los sitios del cromo.

5.2.- DEPENDENCIA CON LA PRESIÓN DEL ESPECTRO DE LUMINISCENCIA

Los iones de cromo en la red anfitriona de $LiNbO_3$ dan origen a una banda ancha en el espectro de luminiscencia. Esta banda ancha está relacionada con la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ debido a que en campo cristalino bajo el estado 4T_2 es el primer estado excitado. La aplicación de altas presiones reduce las distancias entre el ion dopante y los ligandos, esto incrementa la intensidad del campo cristalino experimentado por los centros ocupados por el cromo; por lo

que el campo cristalino bajo que sienten los iones Cr^{3+} es transformado, bajo la influencia de la presión, en campo cristalino alto en donde el primer estado excitado es el 2E . Entonces, incrementando la presión, en vez de la banda ancha de luminiscencia asociada con la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, las líneas estrechas R asignadas a las transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ son observadas (figura 5,12). Entonces la identificación de los diferentes centros del cromo estará basada exclusivamente en el análisis de las líneas R

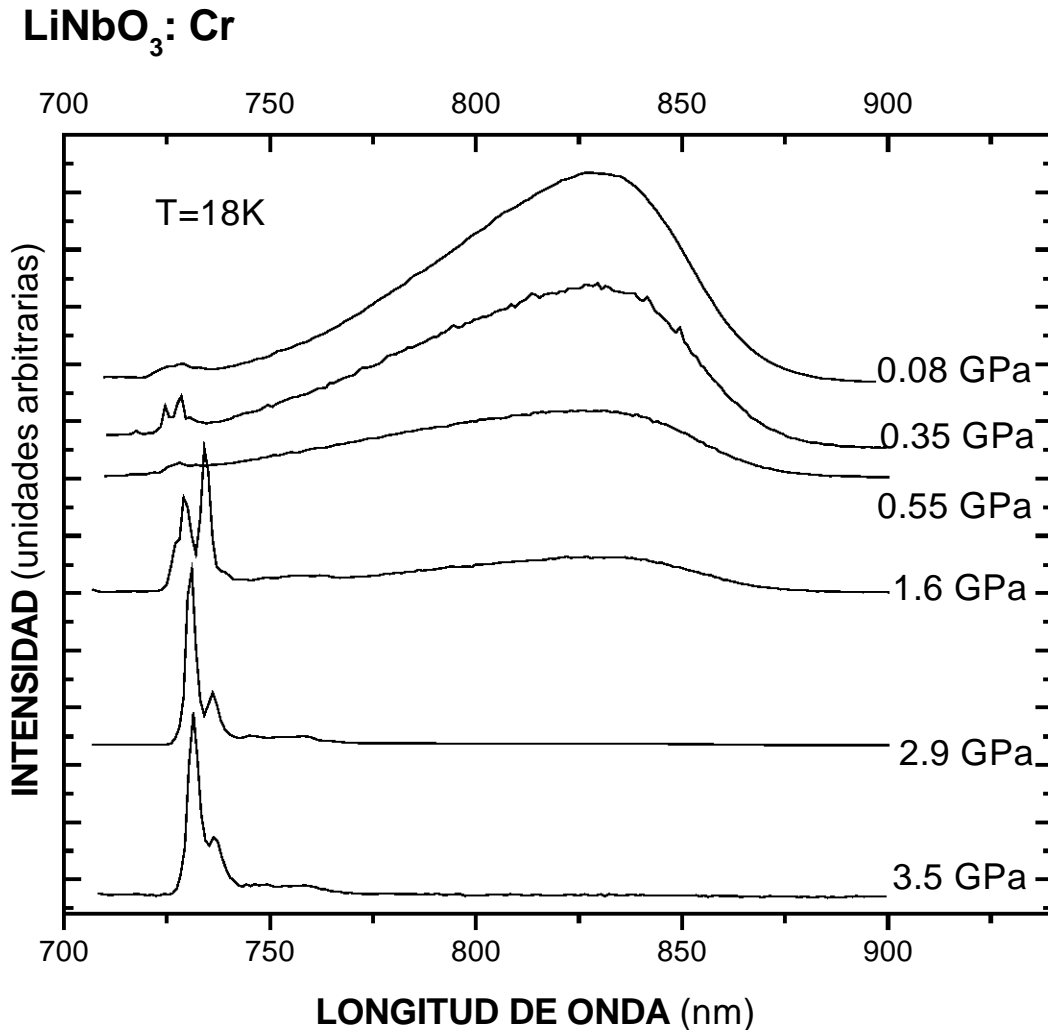


FIGURA 5,12.– Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr^{3+} en cristales de LiNbO_3 : Cr a temperatura $T= 18 \text{ K}$.

La aplicación de presiones cambia profundamente el espectro de luminiscencia del LiNbO_3 . Esto se muestra en los espectros de las figuras 5,12 y 5,13 (espectros de luminiscencia a temperatura de 18K y altas presiones). La figura 5,13 muestra la región de longitud de onda de las transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. A una presión de 1.6 GPa tres líneas R son claramente visibles en esta región espectral (las líneas fueron marcadas, en la gráfica, como R_I , R_{II} y R^*). A 1.6 GPa la intensidad de la línea R^* excede a la de R_I , pero después la línea R_I llega a ser dominante en el espectro a mayores presiones (figura 5,12).

LiNbO_3 : Cr

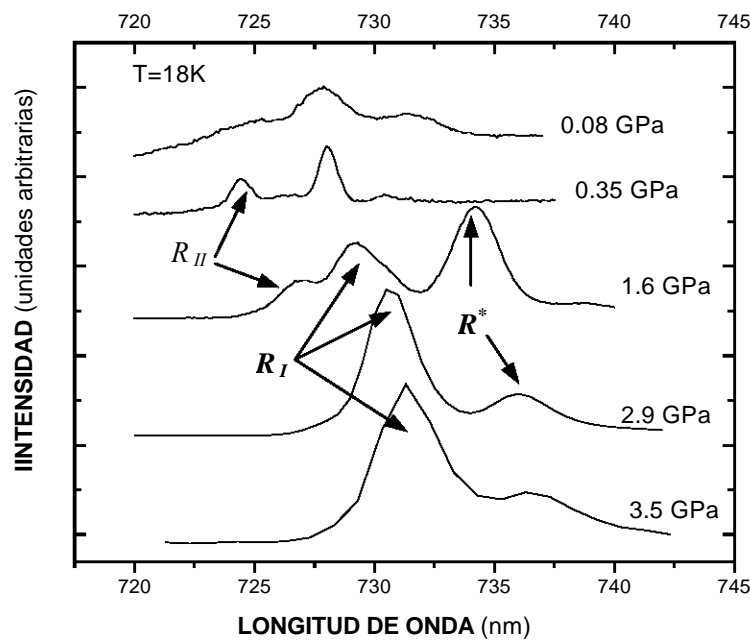


FIGURA 5,13.– Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr^{3+} en cristales de LiNbO_3 : Cr a temperatura $T= 18\text{ K}$, en la región de las líneas R .

La siguiente tabla presenta las longitudes de onda y su correspondiente energía de las líneas de luminiscencia detectadas a diferentes presiones; estos valores se muestran graficados en la figura 5,14. Con el incremento en la presión, todas las líneas R exhiben un corrimiento hacia el rojo.

Cr: LiNbO ₃	R_I		R^*		R_{II}	
	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4
0.08 \pm 0.005	727.9	13731	730.6	13680	724.4	13797
0.35 \pm 0.02	728.0	13729	731.6	13661	724.5	13795
0.55 \pm 0.02	728.0	13729	732.0	13654	725.0	13785
1.60 \pm 0.07	729.3	13704	734.2	13613	726.8	13751
2.90 \pm 0.10	730.8	13676	736.0	13579	-----	-----
3.50 \pm 0.10	731.3	13667	736.5	13570	-----	-----

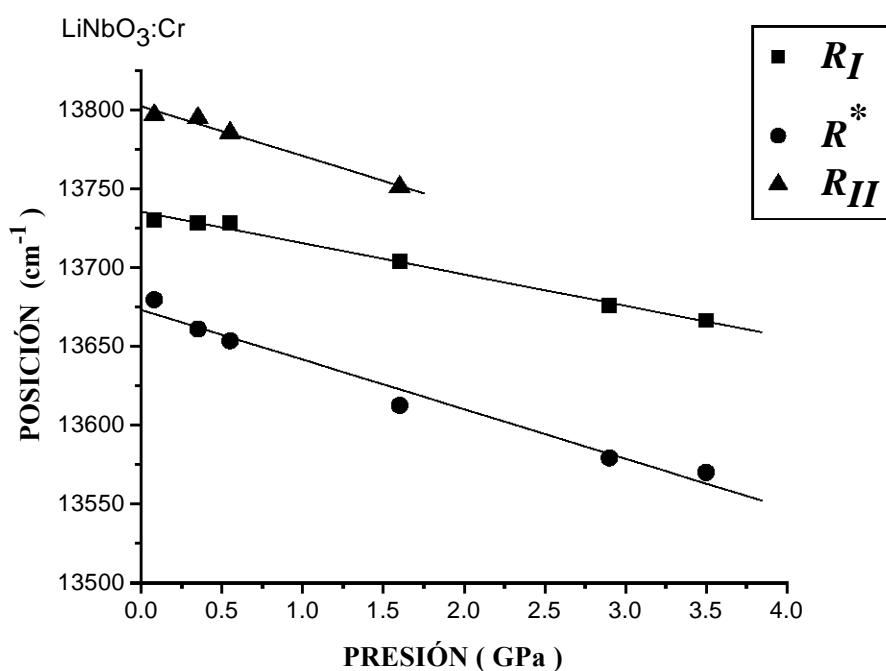


FIGURA 5,14.– Posiciones espectrales de las líneas R del LiNbO₃: Cr, a temperatura de 18 K, como función de la presión

Cr: LiNbO ₃	dE / dP (cm ⁻¹ / GPa)	Extrapolación a P=0	
		(cm ⁻¹)	(nm)
R^*	-31.5 \pm 2.5	13673.1 \pm 4.9	731.0 \pm 0.3
R_I	-19.9 \pm 0.9	13735.5 \pm 1.8	727.6 \pm 0.1
R_{II}	-31.5 \pm 2.9	13802.4 \pm 2.5	724.1 \pm 0.1

La extrapolación lineal a presión cero nos da la posición de estas líneas a presión ambiente, los valores obtenidos para R_I y R_{II} (727.6 nm y 724.1 nm, respectivamente) coinciden con el valor de la línea $R(\gamma)$ que se manifiesta claramente en el espectro de absorción y que son interpretadas como líneas del Cr^{3+} en sitio de Litio [41]. La extrapolación de la línea R^* a presión cero es igual a 731 nm que coincide con el valor de $R(\beta)$ del centro minoritario β que es asignada a Cr^{3+} en sitio de Li distorsionado.

Las líneas R en luminiscencia no se observan en el espectro de las muestras usadas en la celda de diamantes a presión ambiente, por eso sus posiciones han sido extrapoladas; esto es debido al diminuto tamaño de las muestras $\sim 50 \mu\text{m}$ y a la relativamente baja concentración de los centros α y β , por lo que sólo la banda ancha ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, que corresponde principalmente al centro dominante γ , es la que se observa. Pero como ya vimos, a presión de 0.08 GPa las líneas R son ya visibles; incrementando la presión, la línea R_I del centro γ incrementa su intensidad hasta llegar a dominar el espectro de luminiscencia, este incremento es a expensas de la banda ancha (figura 5,12). La presión provoca un desplazamiento hacia el rojo de las líneas R e induce también un desplazamiento hacia el azul de las transiciones ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

El hecho de que al aumentar la presión se manifiesten claramente las líneas R de los centros γ y β , ocasionando una disminución en la banda ancha hasta que ésta llega a desaparecer (2.9 GPa), es indicativo de que la banda ancha del Cr^{3+} : LiNbO_3 consiste del traslape y contribución de ambos sitios: β y γ , siendo este último el dominante. El sitio α , que se observa en el espectro de luminiscencia presión ambiente, no se observa en los espectros a altas presiones debido a su baja concentración y a que no contribuye a la banda ancha [42, 43].

Como se señaló en el capítulo II, la energía del intervalo ${}^2E - {}^4A_2$ en iones Cr^{3+} ($3d^3$) está determinada principalmente por los parámetros de Racah B y C, que describen la interacción Coulombiana electrón-electrón, y por la intensidad del campo cristalino $10 Dq$. El hecho de que la presión provoque un desplazamiento hacia el rojo de las líneas R de los centros del Cr^{3+} en LiNbO_3 puede ser debido a la disminución de la distancia Cr-O y a un incremento en el traslape entre los iones 3d y los ligandos. Esto resulta en la reducción del parámetro de Racah B y, en consecuencia, en la disminución de la energía de excitación ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ [41, 44].

Los espectros mostrados en las figuras 5,15 y 5,16 presentan los resultados obtenidos para LiNbO_3 : Cr codopado con Ge 1%, de nuevo se observa que las líneas R se vuelven más intensas al aumentar la presión, mientras que la banda ancha va disminuyendo en intensidad.

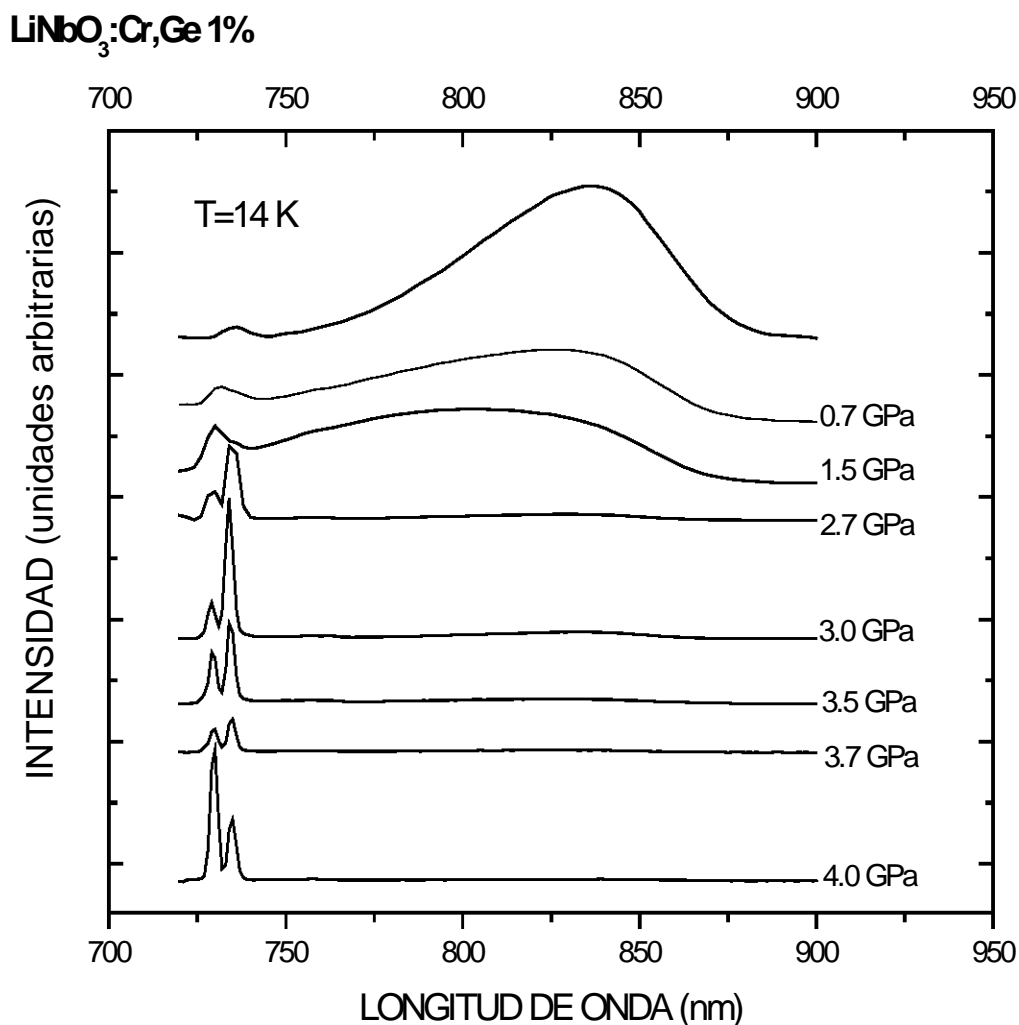


FIGURA 5,15.– Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr^{3+} en cristales de LiNbO_3 : Cr, Ge 1% a temperatura $T=14$ K.

En el caso de una concentración de 1% de Ge se percibe que al aumentar la presión aparecen 3 líneas R (a presión ambiente solo habíamos observado 2) y a partir de 1.5 GPa se observa ya una cuarta línea (ver las figuras 5,16 y 5,17).

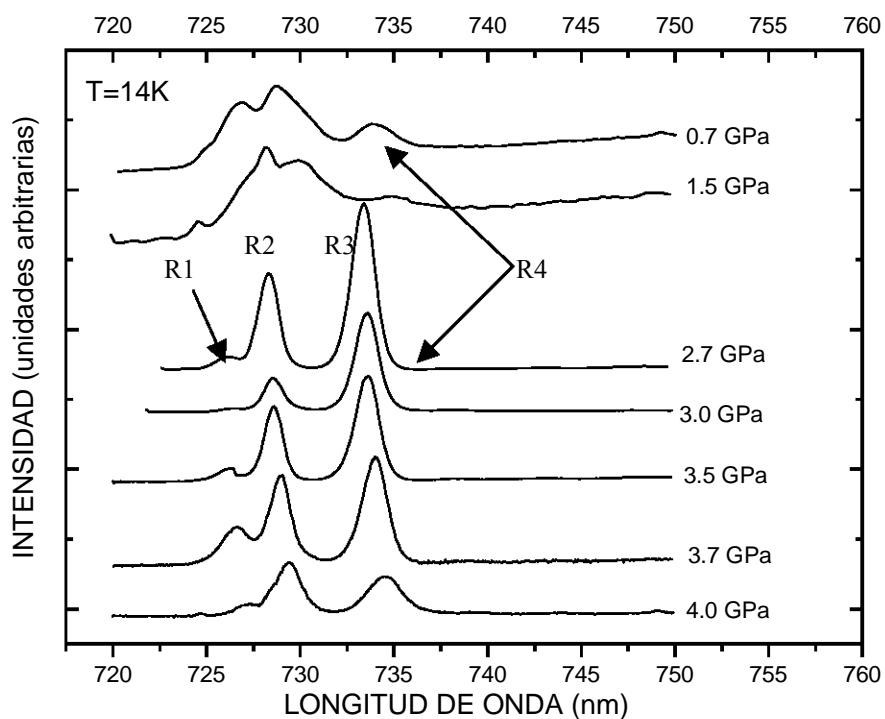
LiNbO₃:Cr,Ge 1%

FIGURA 5,16.— Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr³⁺ en cristales de LiNbO₃: Cr, Ge 1% , en la región de las líneas R, a temperatura T= 14 K.

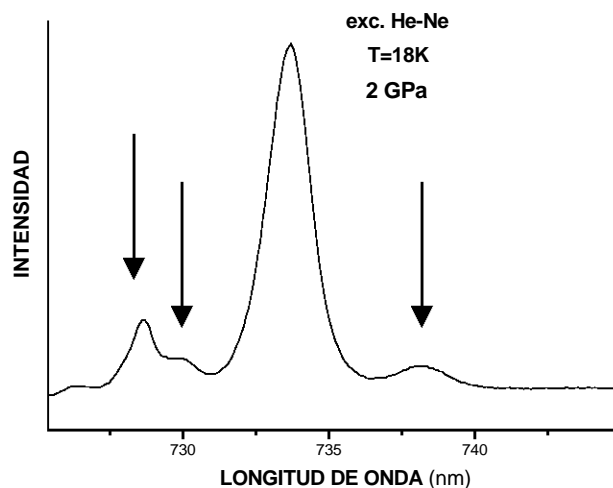
LiNbO₃:Cr, Ge 1%

FIGURA 5,17.— Líneas R de luminiscencia a 2 GPa para LiNbO₃: Cr, Ge 1% a 18 K

La siguiente tabla presenta las longitudes de onda y su correspondiente energía de las líneas de luminiscencia detectadas a diferentes presiones para 1% de Ge; estos valores se muestran graficados en la figura 5,18. De nuevo con el incremento en la presión, todas las líneas R exhiben un corrimiento hacia el rojo.

		1 % Ge, Cr: LiNbO ₃							
		R1		R2		R3		R4	
PRESIÓN (GPa)	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	
0.7 ± 0.005	-----	-----	726.9	13749	728.8	13713	734.0	13616	
1.5 ± 0.07	724.5	13795	728.0	13729	730.0	13689	735.0	13598	
2.4 ± 0.02	-----	-----	728.5	13719	732.5	13644	737.0	13561	
2.7 ± 0.02	726.1	13764	728.4	13721	733.4	13628	738.0	13542	
3.0 ± 0.10	726.3	13761	728.5	13718	733.6	13624	738.3	13537	
3.5 ± 0.10	726.5	13757	728.6	13717	733.65	13623	-----	-----	
3.7 ± 0.10	726.64	13754	728.99	13710	734.04	13616	-----	-----	
4.0 ± 0.10	727.3	13742	729.4	13702	734.45	13608	739.45	13516	

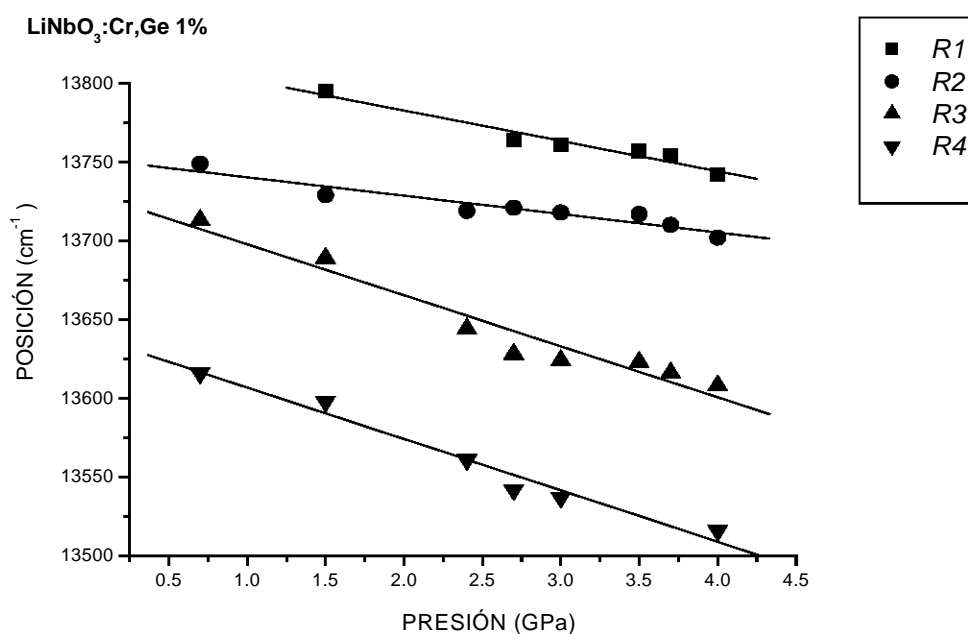


FIGURA 5,18.— Posiciones espectrales de las líneas R del LiNbO₃: Cr, Ge 1% a temperatura de 14 K, como función de la presión

La extrapolación lineal a presión cero nos da la posición de estas líneas a presión ambiente, los valores obtenidos para $R1$ y $R3$ (723.1 nm y 727.9 nm, respectivamente) coinciden con el valor de la línea $R(\gamma)$ y que son interpretadas como líneas del Cr^{3+} en sitio de Litio [41]. La extrapolación de la línea $R4$ a presión cero es igual a 733 nm que corresponde con el valor de $R(\beta)$ del centro minoritario β que es asignada a Cr^{3+} en sitio de Li distorsionado. El sitio α , que se observa en el espectro de luminiscencia presión ambiente, no se observa en los espectros a altas presiones debido a su baja concentración y a que no contribuye a la banda ancha [42, 43]. La línea $R2$ corresponde al nuevo centro δ y que a 4 GPa llega a dominar el espectro de luminiscencia.

1 % Ge, Cr: LiNbO ₃	dE / dP	Extrapolación a P=0	
Centro	(cm ⁻¹ / GPa)	(cm ⁻¹)	(nm)
$R1$	-19.3 ± 2.1	13821.4 ± 6.7	723.1 ± 0.4
$R2$	-11.7 ± 1.5	13752.1 ± 4.5	726.8 ± 0.2
$R3$	-32.4 ± 3.3	13730.1 ± 9.5	727.9 ± 0.5
$R4$	-32.6 ± 2.8	13639.4 ± 7.4	732.8 ± 0.4

Los espectros mostrados en las figuras 5,19 y 5,20 exhiben los resultados obtenidos para LiNbO₃: Cr codopado con Ge 2%. Se ve claramente, al ir aumentando la presión, una cuarta línea R que ya es notoria a 2.7 GPa (figura 5,20).

La aparición de una cuarta línea R al ir aumentando la presión explica nuestra conclusión de que hay 4 sitios ocupados por los centros de Cr^{3+} en el cristal LiNbO₃: Cr^{3+} , Ge^{4+} esto prueba la existencia de un nuevo centro δ . El hecho de que la banda ancha requiera de mayores presiones para desaparecer en el caso de los cristales codopados con germanio a diferencia del cristal dopado solamente con cromo, pone de manifiesto que el centro δ es un centro de muy bajo campo cristalino ya que se requiere de un mayor aumento en la intensidad del campo para lograr el cruce entre los estados 4T_2 y 2E .

En la figura 5,21 se muestran espectros con mayor detalle, donde se observa claramente la forma asimétrica de la banda ancha y las cuatro líneas R.

Otras líneas estrechas de pequeña intensidad se perciben en los espectros de luminiscencia y están probablemente relacionados a centros de cromo distintos a los ya señalados (α , β , γ , δ) no los discutiremos debido a que su concentración es muy baja y contribuyen muy poco a la intensidad total de la luminiscencia, además no se observan a presión ambiente.

$\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Ge 2\%}$

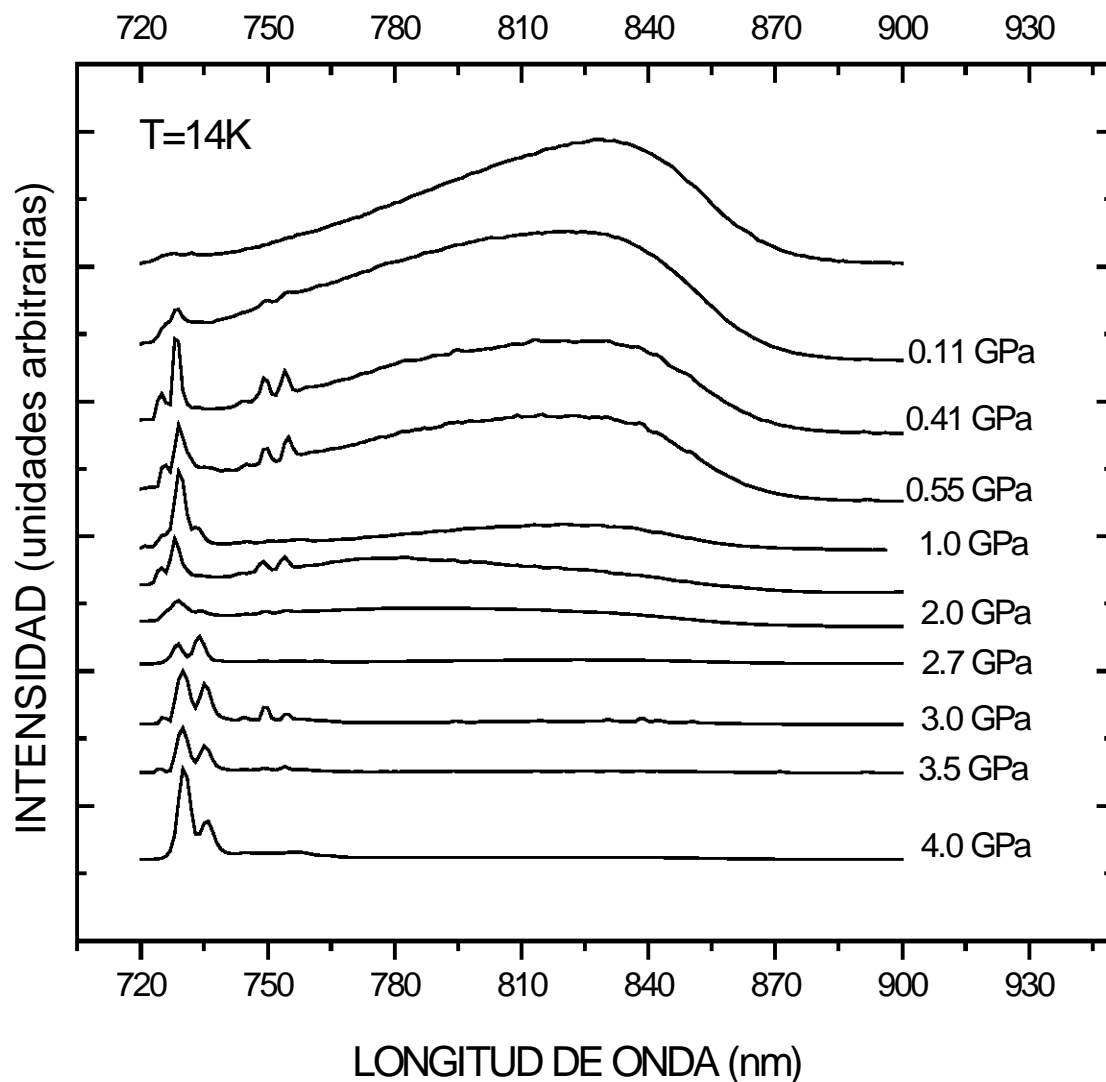


FIGURA 5,19.– Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr^{3+} en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr, Ge 2\%}$ a temperatura $T= 14\text{ K}$.

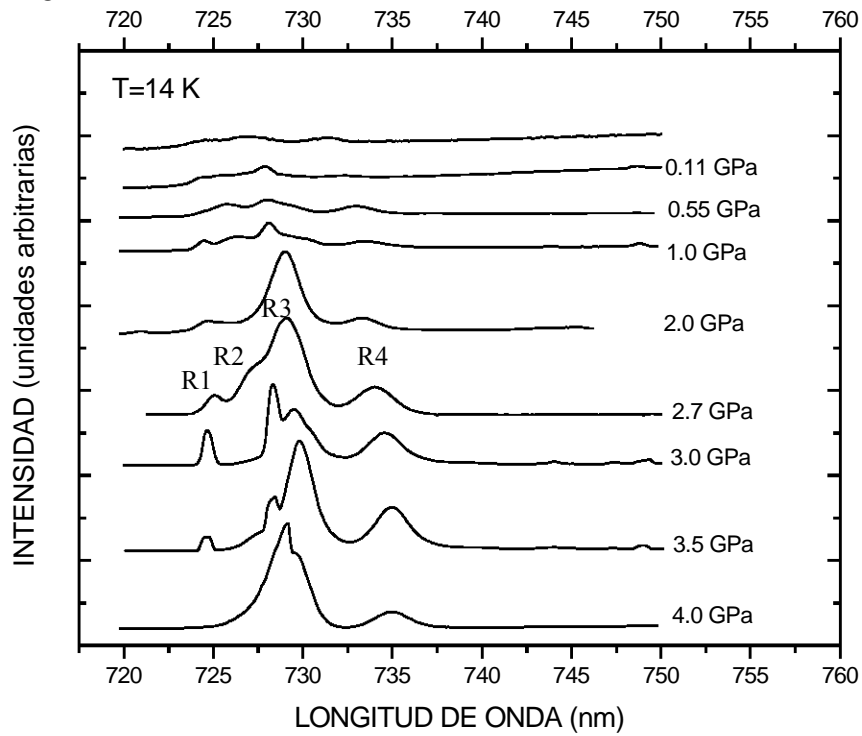
LiNbO₃: Cr, Ge 2%

FIGURA 5,20.— Dependencia con la presión, de la luminiscencia del Cr³⁺ en cristales de LiNbO₃: Cr, Ge 2% , en la región de las líneas R.

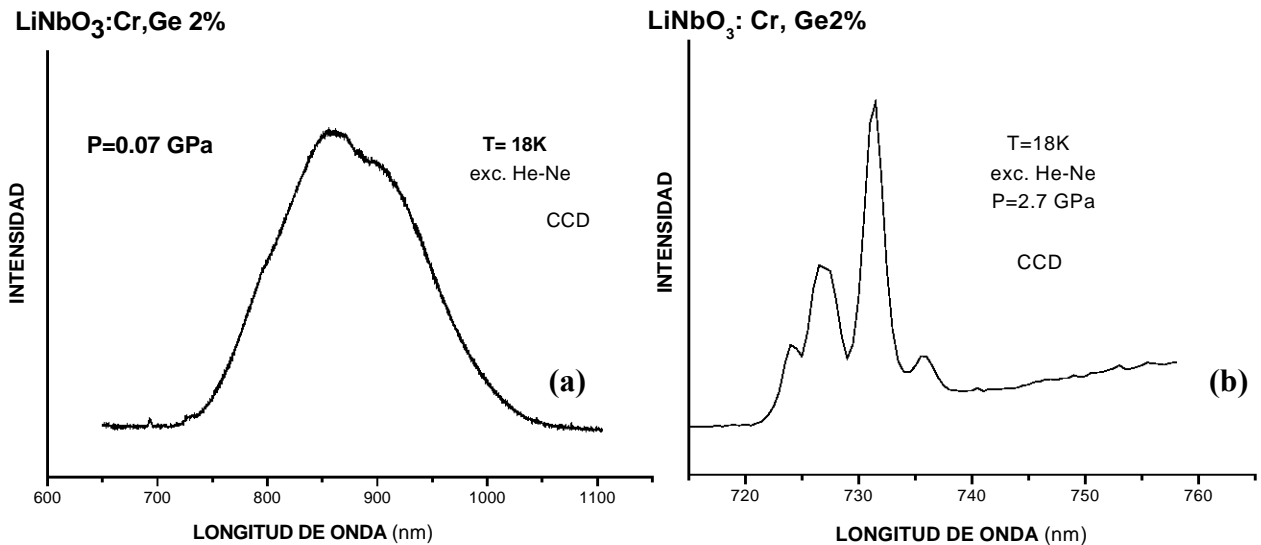


FIGURA 5,21.— Espectros de luminiscencia a altas presiones del LiNbO₃: Cr, Ge 2%. (a) banda ancha a (0.07 GPa); (b) líneas R (2.7 GPa)

La siguiente tabla presenta las longitudes de onda y su correspondiente energía de las líneas de luminiscencia detectadas a diferentes presiones para 2% de Ge; estos valores se muestran graficados en la figura 5,22.

2 % Ge, Cr: LiNbO ₃								
PRESIÓN (GPa)	R1		R2		R3		R4	
	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4	LONGITUD DE ONDA (nm) ± 0.2	ENERGÍA (cm ⁻¹) ± 4
0.11 ± 0.005	-----	-----	-----	-----	728.0	13729	732.3	13648
0.55 ± 0.005	-----	-----	725.8	13770	728.0	13729	733.0	13635
1.0 ± 0.02	724.5	13795	726.3	13761	728.1	13727	733.3	13629
2.0 ± 0.02	724.8	13789	-----	-----	729.0	13710	733.5	13626
2.7 ± 0.02	724.8	13789	727.6	13736	729.2	13706	734.0	13616
3.0 ± 0.10	724.7	13791	728.0	13729	729.5	13700	734.6	13605
3.5 ± 0.10	724.7	13791	728.3	13723	729.8	13695	735.0	13598
4.0 ± 0.10	-----	-----	729.2	13706	729.9	13693	735.1	13596

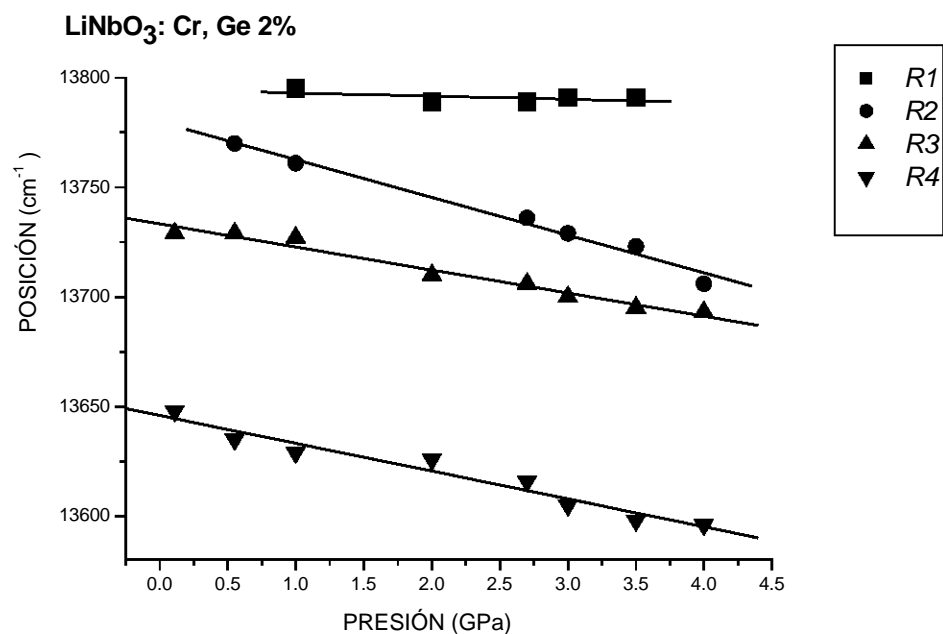


FIGURA 5,22.– Posiciones espectrales de las líneas R del LiNbO₃: Cr, Ge 2% a temperatura de 14 K, como función de la presión

2 % Ge, Cr: LiNbO ₃	dE / dP (cm ⁻¹ / GPa)	Extrapolación a P=0	
Centro		(cm ⁻¹)	(nm)
<i>R1</i>	-1.4 ± 1.2	13794.5 ± 3.1	724.5 ± 0.2
<i>R2</i>	-17.2 ± 1.1	13779.8 ± 3.0	725.3 ± 0.2
<i>R3</i>	-10.5 ± 0.7	13733.3 ± 1.8	727.8 ± 0.1
<i>R4</i>	-12.7 ± 1.1	13645.9 ± 2.9	732.4 ± 0.2

La extrapolación lineal a presión cero, nos da para *R1* y *R3*: 724.5 nm y 727.8 nm, respectivamente, que corresponden al valor de la línea R(γ) interpretada como líneas del Cr³⁺ en sitio de Litio [41]. La extrapolación de la línea *R4* a presión cero es igual a 732.4 nm que corresponde con el valor de R(β) del centro minoritario β que es asignada a Cr³⁺ en sitio de Li distorsionado. La línea *R2* se asigna al nuevo centro δ y que a 4 GPa sobresale en el espectro de luminiscencia.

Los resultados de la luminiscencia a altas presiones en cristales de Cr, Ge: LiNbO₃ revelan información acerca de la intensidad del campo cristalino que afecta a los iones de cromo en los varios centros formados en el niobato de litio. La dependencia con la presión de la luminiscencia de los iones Cr³⁺_{Li} en los centros β y γ muestran que ambos son centros de campo cristalino intermedio. El centro Cr³⁺_{Li} α es un centro de alto campo cristalino, la concentración de este centro α es muy baja en comparación con las concentraciones de los centros γ y β . Los resultados experimentales muestran un centro adicional para el Cr³⁺ en cristales de niobato de litio codopado con germanio, al que denominamos centro δ y que corresponde a un centro de muy bajo campo cristalino, estudios adicionales son necesarios para revelar la estructura electrónica de este centro.

CONCLUSIONES

Existen básicamente cuatro centros en el Cr, Ge: LiNbO₃ que son el resultado de Cr³⁺ sustituyendo principalmente a sitios de Li⁺, estos sitios se denominan α , β , γ , δ siendo el centro γ (sitio no distorsionado de Li⁺) el de mayor concentración y el dominante en todos los espectros ópticos. Además existe un nuevo centro δ que solo se observa en los cristales que contienen Ge, este centro contribuye a la banda ancha de luminiscencia de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ y se trata de un centro de muy bajo campo cristalino. En los cristales de baja concentración de Ge hay una pequeña división en dos subniveles del estado 2E , el valor de la división es de ~ 3.8 nm, que está en acuerdo con una aproximación de simetría octaedral. Por otro lado, las posiciones de las dos bandas anchas de absorción, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ determinan el color verde de los cristales de niobato de litio codopado con Cr, Ge.

A presión ambiente la mayor parte de los iones Cr³⁺ en LiNbO₃ experimentan un relativamente bajo campo cristalino donde el primer estado excitado es el 4T_2 , lo que resulta en una gran contribución de emisión de banda ancha en el espectro de luminiscencia. A altas presiones, en vez de banda ancha se observan líneas R debidas a la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$; esto reduce las dificultades de interpretar el espectro mostrando claramente cuatro centros del ion Cr³⁺ en los cristales de Cr, Ge: LiNbO₃. Lo que concuerda con la teoría de campo cristalino para iones Cr³⁺ en un campo de simetría octaedral; el incremento de Dq cambia las energías de los estados 4T_2 y 4T_1 aumentándolas. Mientras que la energía del estado 2E depende mucho menos de la distancia de los ligandos “a”, por lo que aumentando la presión (disminuir “a”) se cambia drásticamente la distancia entre 4T_2 y 2E , ya que se incrementa la intensidad del campo cristalino Dq ($\sim 1/a^5$) pasando de bajo a alto campo en donde el primer estado excitado es el 2E , tal como se deduce de los espectros obtenidos.

Las conclusiones más importantes se pueden resumir en los siguientes puntos:

- El estado 4T_2 (banda ancha de emisión que corresponde principalmente al centro γ y δ) es muy sensible a la presión hidrostática. Se encuentra que la banda ancha se reduce dando lugar a líneas R.
- El estado 2E (líneas estrechas R) tiene un pequeño desplazamiento hacia el rojo y es menos sensible a la presión hidrostática que el estado 4T_2 .
- Las altas presiones junto con la espectroscopia son una buena combinación para el estudio de los materiales, debido a la sensibilidad que los niveles de energía tienen respecto al incremento de la presión hidrostática.
- El Cr^{3+} ocupa cuatro centros en el LiNbO_3 codopado con Ge. El Germanio ocupa sitios en cierta competencia con el ión Cromo al variar la concentración de Ge en los cristales.
- Se requiere de estudios adicionales con concentraciones mayores de Ge y mayores presiones.
- Una técnica, como EPR podría ayudar a la elucidación de los sitios en $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}; \text{Ge}^{4+}$
- Los iones tetravalentes pueden dar lugar a un sitio predominante de Cr^{3+} en esta red. La contaminación con otro tetravalente, como Si^{4+} nos ayudará a determinar la influencia de este tipo de iones en la competencia de ocupación de sitios de la red.

APÉNDICE 1

H_{CF} DE UN ION d EN UN CAMPO CRISTALINO DE SIMETRÍA OCTAÉDRICA.

Aplicando la condición triangular $l_1 + l_2 \geq 4$ y $k \leq 4$ la ecuación 2,5 (sección 2.1.1) queda como [45]:

$$H_{CF} = 4\pi Z e^2 \sum_{k=0}^4 \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \left(\sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \right) Y_k^m(\theta, \varphi) \quad (A1-1)$$

Es un hecho que cualquier elemento de matriz $\langle n_1, l_1, m_1 | H_{CF} | n_2, l_2, m_2 \rangle$ (donde los subíndices 1 y 2 se utilizan para distinguir dos eigenestados cualesquiera de H_0), debe ser real por lo que los términos con $k = 1, 3$ deben también omitirse.

Ahora, al desarrollar el término $\sum Y_k^m(\theta, \varphi)$ para cada uno de los valores de k permitidos resulta lo siguiente. Con $k = 0$, la suma es diferente de cero, con $k = 2$ la suma vale cero, y con $k = 4$ es igual a cero cuando $m = 1, 2, 3, -3, -2, -1$ y es diferente de cero si $m = 4, 0, -4$. Tomando en cuenta todas estas condiciones la ecuación (A1-1) tendrá la siguiente forma cerrada:

$$H_{CF} = \frac{24\pi Z e^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} D r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4)] \quad (A1-2)$$

donde $D = \frac{35Ze^2}{4a^5}$

APÉNDICE 2

EFFECTO DE UN CAMPO OCTAEDRAL SOBRE UN ION d^1

Para un electrón d^1 $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$ y las eigenfunciones $\psi_{n,2,m_l}$ se representan en una notación simplificada como funciones (m_l) . El problema es calcular los elementos de matriz

$H_{m_l, m'_l} = \langle m_l | H_{CF} | m'_l \rangle$ y resolver la ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} H_{2,2} - E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} \\ H_{1,2} & H_{1,1} - E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} \\ H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0} - E & H_{0,-1} & H_{0,-2} \\ H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1} - E & H_{-1,-2} \\ H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{-2,0} & H_{-2,-1} & H_{-2,-2} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A2.1})$$

donde $H_{CF} = e \cdot V(r, \theta, \phi)$ es el Hamiltoniano de campo cristalino, (r, θ, ϕ) son las coordenadas esféricas del electrón d^1 .

Para un ambiente octaedral sabemos que (apéndice 1):

$$H_{CF} = \frac{24\pi Ze^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} Dr^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^{-4} + Y_4^4)] \quad (\text{A1-2})$$

En tal caso el potencial eléctrico creado por los iones ligados B en el electrón d^1 , se puede escribir como:

$$V(r, \theta, \phi) = 6 \frac{Ze}{a} + \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \left(Ze \frac{r^4}{a^5} \right) \left(Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right) \quad (\text{A2.2})$$

donde Ze es la carga de los iones ligados. Ahora nosotros podemos expresar $V(r, \theta, \phi)$ en términos de dos funciones, V_1 y V_2 como: $V = V_1 + V_2$ (A2.3)

donde V_1 y V_2 son el primero y segundo terminos del lado derecho de la ecuación (A2.2).

Entonces los elementos de matriz relacionados con V_1 y V_2 se pueden obtener por separado.

Primero calcularemos los elementos de matriz relacionados con V_1 :

$$\int_{vol} (m_l)^* \left(\frac{6Ze}{a} \right) (m_l') d\tau = \frac{6Za}{a} \int (m_l)^* (m_l') d\tau = \begin{cases} 0 & \text{si } m_l \neq m_l' \\ \frac{6Ze}{a} & \text{si } m_l = m_l' \end{cases} \quad (\text{A2.4})$$

donde la integral se extiende sobre un volumen infinito τ y el símbolo (*) se refiere a la función compleja conjugada.

Por lo tanto, la contribución de V_1 a los elementos de matriz $H_{m_l, m_l'}$ es igual a $\frac{6Ze^2}{a}$, y su efecto es mover el nivel de energía de los estados d^l subiéndolo, pero no divide este nivel.

Ahora consideremos el efecto de V_2 , el cual será el termino responsable de la división del nivel de energía de d^l . Haremos uso de la siguiente propiedad general de las funciones radiales $R_{n,l}$:

$$\int_0^\infty (R_{n,l})^* r^s (R_{n,l}) r^2 dr = \langle r_{n,l}^s \rangle \quad (\text{A2.5})$$

donde $\langle r_{n,l}^s \rangle$ es el valor medio de $r_{n,l}^s$.

Para funciones d , $(m_l) = R_{n,2} \cdot Y_2^{m_l}$, por lo que podemos escribir:

$$\begin{aligned} \int_{vol} (m_l)^* V_2 (m_l') d\tau &= \left(\frac{49}{18} \right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \langle r_{n,2}^4 \rangle \left(\frac{Ze}{a^5} \right) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (Y_2^{m_l})^* Y_4^0 Y_2^{m_l'} \sin\theta d\theta d\phi + \\ &+ \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} \left(Y_2^{m_l} Y_4^4 Y_2^{m_l'} \sin\theta d\theta d\phi + Y_2^{m_l} Y_4^{-4} Y_2^{m_l'} \sin\theta d\theta d\phi \right) \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

Ahora teniendo en cuenta la siguiente propiedad para los armónicos esféricos $Y_l^{m_l}$ [46]:

$$\int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_{l_1}} \cdot Y_{l_2}^{m_{l_2}} \cdot Y_{l_3}^{m_{l_3}} d\phi \neq 0 \quad \text{solamente para } m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0 \quad (\text{A2.7})$$

y empleando la definición de los armónicos esféricos $Y_l^{m_l} = \Theta_l^{m_l}(\theta) \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{im_l\phi}$ donde $\Theta_l^{m_l}(\theta)$ son funciones de $\sin\theta$ and $\cos\theta$ asociadas con los polinomios normalizados de Legendre, θ y ϕ son las coordenadas polar y azimutal respectivamente.

obtenemos que:

$$\int (m_l)^* V_2(m_l) d\tau = \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} \cdot \left(Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \int_0^\pi (\Theta_2^{m_l})^* \cdot \Theta_4^0 \cdot \Theta_2^{m_l} \sin\theta d\theta \quad (\text{A2.8})$$

donde $\langle r_2^4 \rangle$ es el valor medio de la cuarta potencia de la coordenada radial del electrón d^l del ion central. Las integrales $\int_0^\pi (\Theta_2^{m_l})^* \cdot \Theta_4^0 \cdot \Theta_2^{m_l} \sin\theta d\theta$ están tabuladas, de tal manera que los

elementos de matriz $\langle m_l | eV_2 | m_l' \rangle$ son:

$$\begin{aligned} e \int (0)^* V_2(0) d\tau &= e \left(Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \\ e \int (\pm 1)^* V_2(\pm 1) d\tau &= -e \frac{2}{3} \left(Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \\ e \int (\pm 2)^* V_2(\pm 2) d\tau &= e \frac{1}{6} \left(Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \\ e \int (\pm 2)^* V_2(\mp 2) d\tau &= e \frac{5}{6} \left(Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \end{aligned} \quad (\text{A2.9})$$

Por simplicidad definimos el parámetro Dq en unidades CGS, como:

$$Dq = \left(\frac{1}{6} \right) \left(Z \frac{e^2 \langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \quad (\text{A2.10})$$

donde el factor $D = 35Ze^2/4a^5$ y el factor $q = (2/105) \langle r_2^4 \rangle$.

Ya podemos construir la ecuación secular como:

$$\begin{array}{ccccc} (2) & (1) & (0) & (-1) & (-2) \\ \left| \begin{array}{ccccc} Dq - E & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -6Dq - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq - E & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq - E \end{array} \right| = 0 & (\text{A2.11}) \end{array}$$

Este determinante claramente se reduce dando:

$$E = -4Dq \text{ para los estados } (1) \text{ y } (-1),$$

$$E = 6Dq \text{ para los estados } (0),$$

$$\text{y } \begin{vmatrix} Dq - E & 5Dq \\ 5Dq & Dq - E \end{vmatrix} \text{ para los estados } (+2) \text{ y } (-2), \text{ cuyas soluciones son: } E = -4Dq \text{ y}$$

$$E = 6Dq \tag{A2.12}$$

Esto implica que el nivel de energía cinco veces degenerado de d^1 se divide en dos niveles en un campo cristalino octaedral: uno triplemente degenerado y el otro doblemente degenerado. Estos estados son respectivamente expresados como t_{2g} y e_g .

La figura A2.1 muestra el efecto que produce un campo cristalino octaedral sobre el nivel electrónico cinco veces degenerado d^1 . Debido al termino V_1 el nivel es trasladado a mayor energía una cantidad $\frac{6Ze^2}{a}$. Además este nivel se divide en dos niveles: el nivel t_{2g} (triplamente degenerado) a una energía $E = -4Dq$ y el nivel e_g (doblemente degenerado) a una energía $E = 6Dq$, ambas energías medidas desde el nivel trasladado. Por lo que la energía de separación entre estos dos estados es $10Dq$. Esta división se manifiesta por la aparición de una banda de absorción relacionada con la transición $t_{2g} \rightarrow e_g$

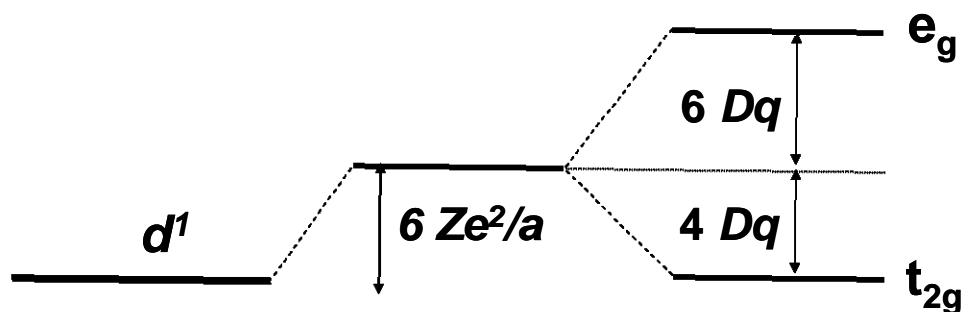


FIGURA A2.1.- Efecto de un campo cristalino octaedral sobre el nivel de energía d^1 .

REFERENCIAS

- [1] **Mathias B.T. and Remeika J.P.** (1949): Phys. Rev. **76**, 1886.
- [2] **Svaasand L.O., Eriksrud M., Nakken G., and Grande A.P.** (1974): J. Crystal Growth **22**, 230.
- [3] **Abrahams S.C., and Marsh P.** (1986): Acta Cryst. B **42**, 61.
- [4] **Díaz-Caro J., García-Solé J., Bravo D., Sanz-García J.A., López F.J., and Jaque F.** (1996): Phys. Rev. B **54**, 13042.
- [5] **Lomme F., Bourson P., Fontana M., Malovichko G., Aillerie M., and Kokanyan E.** (1998): J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1137.
- [6] **Anderson J. C., Leaver K., Rawlings R., Alexander J.** (1998): Ciencia de los materiales; Ed. Limusa.
- [7] **Gamboa M., Reynel H., Salazar M., García M.** (1995): Introducción a la Física Electrónica; Instituto Politécnico Nacional, México.
- [8] **Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L.** (1966): J. Phys. Chem. Solids **27**, 977.
- [9] **Henderson B. and Imbusch G.** (1989): Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Ed. Clarendon Press.
- [10] **Macfarlane P., Holliday K., Nicholls J. F., and Henderson B.** (1995): J. Phys.: Condens. Matter **7**, 9643.
- [11] **Ballhausen Carl** (1962): Introduction to Ligand field theory; Ed. Mc Graw-Hill.

- [12] **García-Solé J., Bausá L., and Jaque D.** (2005): An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Ed. John Wiley & Sons.
- [13] **Di Bartolo B.** (1968): Optical Interactions in Solids; Ed. John Wiley.
- [14] **Jackson J. D.** (1975): Classical Electrodynamics; Ed. John Wiley & Sons.
- [15] **Sienko M. y Plane R.** (1970): Química física inorgánica; Ed. Reverté.
- [16] **Condon E., and Shortley G.** (1967): The theory of atomic spectra; Cambridge at the University Press.
- [17] **Fernández J., Cussó F., González R., y García Solé J.** (1989): Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones; Ed. Universidad Autónoma de Madrid.
- [18] **Sugano S., Tanabe Y., and Kamimura H.** (1970): Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals; Ed. Academic Press.
- [19] **Tinkham M.** (1964): Group Theory and Quantum Mechanics; Ed. McGraw-Hill Book Company.
- [20] **Levine Ira** (2001): Química Cuántica; Ed. Prentice Hall
- [21] **Knox R., and Gold A.** (1964): Symmetry in the Solid State; Ed. W. A. Benjamin, Inc.
- [22] **Lemus R.** (1996): Introducción a la Teoría de Grupos y sus aplicaciones a sistemas cristalinos; Universidad Nacional Autónoma de México.
- [23] **Cotton F.** (1991): La teoría de grupos aplicada a la Química; Ed. Limusa.
- [24] **Dolan J. F., Kappers L., and Bartram R.** (1986): Phys. Rev. B **33**, 7339.

- [25] **Hernández J.M.** (2002): Espectroscopia de Iones en Sólidos; Memorias de la X Escuela de Verano en Física, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [26] **Sterer E., Pasternak M. P., and Taylor R. D.** (1990): Rev. Sci. Instrum. **61**, 1117.
- [27] **Falconi R., y Escudero R.** (marzo 2003): Materiales Avanzados **1**, 31.
- [28] **Jayaraman A.** (1983): Rev. Modern Physics **55**, 65.
- [29] **Kuck S., Fornasiero L., Mix M., and Huber G.** (2000): Journal of Luminescence **87-89**, 1122.
- [30] **Torchia G. A., Sanz-García J., López F. J., Bravo D., García-Solé J., Jaque F., Gallagher H. G., and Han T. P. J.** (1998): J. Phys.: Condens. Matter **10**, L341.
- [31] **Macfarlane P. I., Han T. P. J., Henderson B., and Kaminskii A.** (1994): Optical Materials **3**, 15.
- [32] **Camarillo E., García-Solé J., Cusso F., Aguillo-Lopez F., Sanz-García J.** (1991): Chem. Phys. Lett. **185**, 505.
- [33] **Lomme F., Bourson P., Boulon G., Guyot Y., Burlot-Loison R., Fontana M., Aillerie M., and Malovichko G.** (1999): Journal of Luminescence **83-84**, 441.
- [34] **Camarillo E., Tocho J., Vergara I., Díeguez E., García-Solé J., Jaque F.** (1992): Phys. Rev. B **45**, 4600.
- [35] **Jaque F., Han T. P. J., Bermúdez V., and Díeguez E.** (2003): Journal of Luminescence **102-103**, 253.
- [36] **Díaz-Caro J., García-Solé J., Martínez J., Henderson B., Jaque F., Han T.P.** (1998): Optical Materials **10**, 69.

- [37] **Jaque D., Romero J., Sanz-García J., Aguirre de Cárcer I., Camarillo E., Jaque F.** (2001): *Radiation Effects & Defects in Solids* **155**, 235.
- [38] **Nevado R., Camarillo E., Bravo D., Aguirre de Cárcer I., Lifante G., Jaque F.** (2002): *Materials Letters* **52**, 1.
- [39] **Torchia G.A., Martínez Matos O., Vaveliuk P. and Tocho J.** (2001): *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 6577.
- [40] **Torchia G.A., Martínez Matos O., Vaveliuk P. and Tocho J.** (2003): *Solid State Communications* **127**, 535.
- [41] **Basun S. A., Kaplyanskii A. A., Kutsenko A. B., Dierolf V., Troester T., Kapphan S. E., and Polgar K.** (2001): *Appl. Phys. B* **73**, 453.
- [42] **Kaminska A., Dmochowski J. E., Suchocki A., García-Solé J., Jaque F., and Arizmendi L.** (1999): *Physical Review B* **60**, 7707.
- [43] **Kaminska A., Suchocki A., Arizmendi L., Callejo D., Jaque F., and Griberg M.** (2000): *Physical Review B* **62**, 10802.
- [44] **Grinberg M., Barzowska J., Shen Y., and Bray K.** (2001): *Radiation Effects & Defects in Solids* **155**, 247.
- [45] **Hufner S.** (1978): *Optical spectra of transparent rare earth compounds*; Ed. Academic Press.
- [46] **Cohen C.- Tannoudji.** (1977): *Quantum Mechanics Vol. 2*; Ed. John Wiley & Sons.