



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FOTOLUMINISCENCIA DE LA ESMERALDA
CON ALTAS PRESIONES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

MARCO ANTONIO SÁNCHEZ ALEJO



TUTOR

DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCÍA

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Hoja de Datos del Jurado

Formato
1. Datos del alumno Sánchez Alejo Marco Antonio 36128086 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 094059333
2. Datos del tutor Dr. Enrique Camarillo García
3. Datos del sinodal 1 Dr. Manuel García Hipólito
4. Datos del sinodal 2 Dr. Ulises Sinhué Alejandro Caldiño García
5. Datos del sinodal 3 Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga
6. Datos del sinodal 4 Dra. Elsi Violeta Mejia Uriarte
7. Datos del trabajo escrito Fotoluminiscencia de la Esmeralda con altas presiones 57 p 2007

*Un hombre no está hecho para el fracaso,
puede ser destruido pero jamás derrotado.
Ernest Hemingway.*

Dedicatoria

A mi madre, todos mis logros son de ella.

A Yas, mi hermana.

Al Dr. Enrique Camarillo, por apoyarme en todo momento y no ser solo mi tutor, sino también un gran amigo, además de sus enseñanzas en todos los aspectos.

A todos mis amigos, sobre todo a Leo, Rafa, Pepe, ϵ , quienes en cada etapa de mi vida siempre me han apoyado para seguir adelante, sin olvidar las grandes discusiones en todos los ámbitos, desde científicas hasta políticas.

A esas musas que besan y luego se van.

Y a todos los de abajo y con el corazón a la izquierda.

Agradecimientos

A los Drs. José Manuel Hernández y Héctor Murrieta, por su disposición y aprecio y por hacerme sentir parte del equipo.

A mis sinodales los Drs. Manuel García, Ulises Caldiño, Elsi Mejía, Beatriz Fuentes, por su disposición para revisar esta tesis y sobre todo por sus comentarios y sugerencias.

A Laurita por su amabilidad, a Luis Mariscal, al Ing. H. del Castillo, a la M en C. Cristina Flores, al buen amigo el Dr. Francisco Ramos, al M. en C. Chavita por estar en contra de todo.

Índice general

1. Introducción	3
2. Fundamentos Teóricos	4
2.1. Estructura de la esmeralda	4
2.2. Centros ópticamente activos	6
2.3. Interacción estática	7
2.3.1. Campo cristalino	7
2.3.2. Campo cristalino sobre iones ópticos d^1	9
2.4. Interacción dinámica	12
2.4.1. Coordenadas configuracionales	12
2.4.2. La forma de las bandas	15
2.5. Diagramas de Tanabe-Sugano	17
3. Desarrollo Experimental	20
3.1. Absorción óptica	20
3.2. Fotoluminiscencia	21
3.3. Altas presiones	23
3.4. Celda de diamantes (DAC)	24
3.5. El rubí como manómetro	25
4. Resultados Experimentales	27
4.1. Introducción	27
4.2. Espectroscopía de absorción	28
4.3. Espectroscopía de emisión	32
4.4. Fotoluminiscencia a baja temperatura	37
4.5. Discusión general de los resultados	40
4.5.1. Absorción óptica	40
4.5.2. Espectroscopía de Emisión	41
5. Conclusiones	46
A. Campo cristalino	47

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
B. Operadores de campo cristalino	51
B.1. Rompimiento de los niveles de energía	53

Capítulo 1

Introducción

El estudio de la luminiscencia de los iones de Cr^{3+} data desde el siglo XIX. Estudios posteriores fueron muy útiles para lograr el primer láser, el láser de rubí. El rubí es una red de óxido de aluminio y tiene al Cr^{3+} como ión ópticamente activo. Ello ha servido para incrementar el estudio de estos iones en diferentes tipos de redes, una de ellas es el llamado berilo $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ que cuando contiene impurezas de cromo resulta en una gema interesante de la joyería, llamada esmeralda.

La esmeralda es un mineral conocido varios siglos atrás, desde el antiguo Egipto, así como en otras viejas culturas del Continente Americano. Apreciada por su tonalidad verde, y su brillo; fascina y es muy valorada en el mercado de la joyería.

La esmeralda tiene cualidades físicas para la realización de un láser en las cuales los iones de cromo tienen el papel ópticamente activo. Sin embargo, a la fecha no se han obtenido cristales adecuados en el laboratorio con el tamaño y calidad suficiente para ser usados como material láser en forma comercial.

Así, los iones de Cr^{3+} en redes cristalinas como en óxido de aluminio -rubí-, en berilato de aluminio -alejandrita- y niobato de litio, pueden alojarse en la red en forma que sustituye a los cationes, es decir: en rubí se sitúa en la posición del aluminio y en niobato de litio en la posición de litio o de niobio. En el caso de la esmeralda es un cristal muy complejo con tres iones: Si, Al, Be. Con la pregunta inicial de cual es el o son los sitios, que puede tomar los iones trivalentes de cromo.

Suele ser de mucha importancia en la comprensión de las propiedades luminiscentes, la posición en que se alojan las impurezas ópticamente activas. Las medidas de alta presión son de utilidad para observar el comportamiento de la red en torno a la luminiscencia y la posición de los iones.

En la presente tesis se estudian las propiedades de la esmeralda por medio de la espectroscopia de absorción y emisión a presión ambiente, temperatura ambiente y baja temperatura (18K). Se realiza la fotoluminiscencia de la esmeralda en función de la alta presión hidrostática -desde ambiente hasta 9.5 GPa-. Esto con la ayuda de la celda de diamantes (DAC). Con el propósito de conocer a través de los espectros, las posiciones o sitios que ocupan los iones de cromo en la esmeralda.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Estructura de la esmeralda

La esmeralda es una sustancia de una expresión química muy compleja. En realidad, proviene de una estructura llamada berilo el cual corresponde a la composición $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$. Es decir, en su composición revela un alto contenido de silicio, ó bien óxido de silicio. De esta forma se le da un carácter de silicato. Seis son las moléculas presentes en la expresión química y tienen entonces un papel importante en la forma cristalina.

Los silicatos forman un gran grupo de compuestos con estructuras de cierta complejidad. Particularmente, la corteza terrestre, contiene una gran cantidad de silicio y, está formada por dichos óxidos complejos de silicio. El silicio en si tiene una valencia 4+ y cristaliza en forma semejante a la estructura del diamante. Su óxido normal, la sílice (SiO_2) es polimórfico. Existen dos formas cristalinas de la sílice a presión atmosférica: *cuarzo* y *crystalita* [1].

Es conveniente analizar las estructuras de los silicatos en términos de la unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$. En esta unidad, el silicio se coordina en el centro de un tetraedro con los respectivos oxígenos en los vértices, figura 2.1. El enlace silicio-oxígeno es de un fuerte carácter covalente. Con estas unidades discretas de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, los tetraedros tienden a unirse a través de los oxígenos de los vértices, de manera que forman cadenas lineales, triángulos, hexágonos, ó anillos.

En los anillos, cada unidad de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ comparte dos vértices con sus respectivos tetraedros vecinos. La fórmula en este caso será $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. Los anillos pueden construirse a partir de cuatro tetraedros. El berilo, es un caso en el que el anillo se forma con seis tetraedros, $n = 6$, donde los anillos se conectan entre sí y se disponen paralelamente con iones metálicos entre ellos.

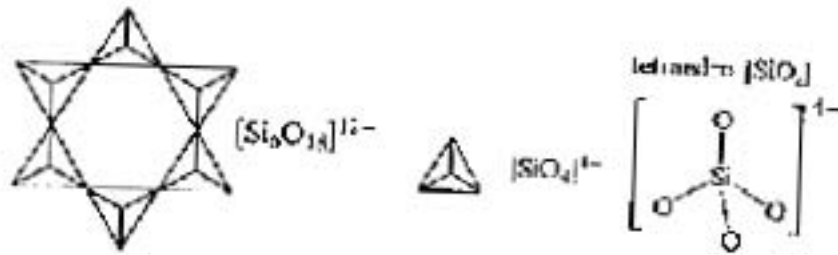


Figura 2.1: Los iones unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tienen forma de tetraedro, los cuales enlazados por los vértices conforman una estructura cerrada de manera que forman anillos. Los iones de silicio se alojan en el interior de cada tetraedro y las aristas son los iones de oxígeno. Dos tetraedros se enlazan a través de un oxígeno compartido. A la derecha se muestra el enlace de un silicio con su entorno tetraédrico de oxígenos y su representación.

En la figura 2.2 podemos ver la representación del *berilo* [2]:

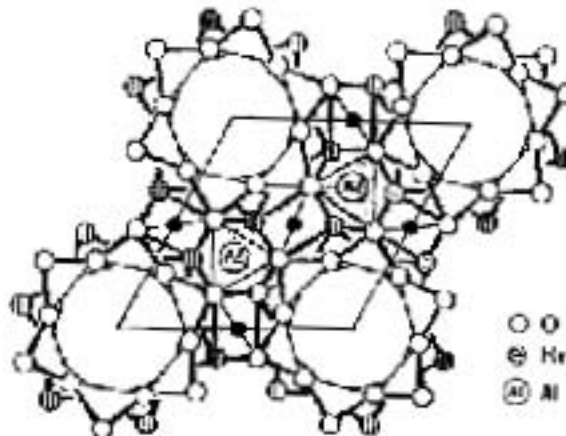


Figura 2.2: Una representación esquemática de la estructura del berilo vista perpendicular al llamado eje C . Los círculos blancos son átomos de oxígeno, los otros círculos son iones de berilio y los que están etiquetados son los iones de aluminio. Los átomos de silicio no son mostrados, pero se encuentran en el centro de los tetraedros formados por los átomos de oxígeno. Estos tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ son conectados compartiendo un oxígeno y así forman anillos.

En forma particular, los iones de aluminio se notan dentro de los determinados triángulos que en sus dos capas se conforman en un octaedro. El sitio de aluminio es el correspondiente al Al^{3+} que es adecuado para la ocupación sustitucional del cromo. Las caras triangulares de los octaedros se alinean en la dirección del eje c del hexágono de la estructura. Los iones de berilio ocupan lugar en el interior del tetraedro en forma de puntos.

Se localizan los iones de aluminio en sitios con seis oxígenos formando éstos un octaedro. Los iones de berilio se introducen también, como los iones de silicio en posiciones con cuatro vecinos de oxígeno formando un octaedro.

Los iones de silicio son 4+, los de berilio son divalentes y los iones de aluminio son trivalentes. Los iones de cromo son trivalentes. De manera que se favorece la sustitución de iones de Al^{3+} por iones de Cr^{3+} .

El radio iónico del Al^{3+} es 0.68 \AA y el correspondiente al Cr^{3+} es 0.76 \AA [1]. Existe una diferencia importante, pero esta diferencia es menor que con el Si^{4+} ó el Be^{2+} , cuyos radios ionicos son 0.54 \AA y 0.59 \AA respectivamente.

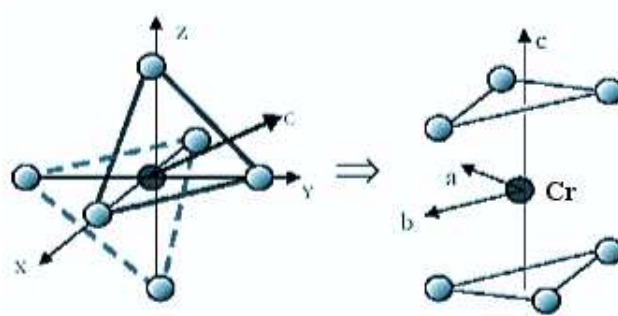


Figura 2.3: Se ilustra la posición del ion cromo en torno a sus vecinos los cuales forman un octaedro. Las bases triangulares son las que se observan en la figura anterior. El eje c es perpendicular a la figura anterior.

Entonces, se puede establecer que los iones de cromo están situados en coordinación seis y en simetría octaedral. En general, se admiten distorsiones a dicha simetría, y el comportamiento principal será octaedral. En la figura 2.3 el centro del octaedro está ocupado por el ion cromo, de manera semejante como en la esmeralda, está el ión Cr^{3+} .

2.2. Centros ópticamente activos

Los centros ópticamente activos consisten de iones impurificantes que están dentro de un cristal de forma natural o que son intencionalmente introducidos dentro del proceso de crecimiento de un cristal. Ambos casos de centros proveen niveles de energía dentro de la banda prohibida de energía del material, así que estas pueden dar lugar a la aparición de transiciones ópticas. Las características ópticas de los centros dependen del tipo de impurificante, así como de la red en que es incorporado. Por ejemplo el ion Cr^{3+} en el cristal Al_2O_3 (rubí) conduce a dos bandas de emisión estrechas a 694.2 nm y 692.8 nm respectivamente. ¹

¹Esta emisión es a temperatura ambiente.

Un arreglo como el que se muestra en la figura 2.4, en donde A es un ión impurificante (ión central) y B son los iones ligandos, es una forma común (centro) para iones ópticos en sólidos, llamado arreglo octaedral.

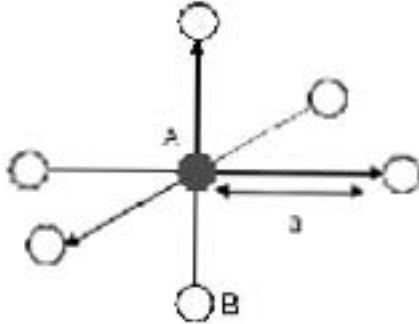


Figura 2.4: Representación de un arreglo octaedral, llamado centro AB_6 , con un ión A en el centro y 6 iones B, a es la entre A y B.

2.3. Interacción estática

2.3.1. Campo cristalino

Supongamos que tenemos una situación ideal de un enrejado rígido (sin vibración), de tal forma que la distancia a permanezca fija. Sabemos que los niveles de energía de A son modificados por la presencia de los iones ligandos B, debido al campo eléctrico que ellos producen en A. Este campo eléctrico estático es comúnmente llamado el *campo cristalino*. Para explicar las bandas de absorción y emisión óptica del centro AB_6 primero esbozaremos los niveles de energía E_i resolviendo la ecuación de Schorödinger:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.1)$$

donde H representa elhamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i son las funciones propias del centro. Dependiendo de cada tipo particular de centros, dos son los métodos más comúnmente usados para resolver la ecuación de Schrödinger: La teoría de *campo cristalino* y la teoría de *orbitales moleculares*[3].

En la teoría de *campo cristalino*, los electrones de valencia pertenece al ion A y el efecto del *enrejado* es considerado mediante el campo electrostático creado por el *cercado* de los iones de B a la posición A. Este campo electrostático es llamado el

campo cristalino. Entonces se asume que los electrones de valencia están localizados en el ion A y que la carga de los iones B no penetra dentro de la región ocupada por esos electrones de valencia de A. Así el Hamiltoniano puede escribirse como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (2.2)$$

donde H_{FI} es el Hamiltoniano relacionado al ion libre de A y H_{CF} es el Hamiltoniano de *campo cristalino*, que explica la interacción de los electrones de valencia de A con el campo cristalino electrostático creado por los iones B. El Hamiltoniano de campo cristalino puede escribirse como:

$$H_{CF} = \sum eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (2.3)$$

donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ del i -ésimo electrón de valencia del ion A. La suma se extiende sobre los electrones de valencia. Para aplicar la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, el término de ión libre es generalmente escrito como:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (2.4)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano de campo central; H_{ee} es un término que toma en cuenta una perturbación debido a las interacciones de Coulomb entre los electrones exteriores (de valencia), y H_{SO} representa la interacción espín-órbita sumada sobre estos electrones. Dependiendo del tamaño del término de campo cristalino H_{CF} en comparación con esos tres términos de ion libre, se pueden considerar diferentes vías para la solución de la ecuación (2.1) por métodos de perturbación.

1. Campo cristalino débil $H_{CF} \ll H_0, H_{ee}, H_{SO}$

En este caso los niveles de energía del ión libre A son escasamente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión libre son usadas como funciones básicas para aplicar la teoría de perturbaciones, H_{CF} es el Hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$ (donde S y L son los momentos de espín y angular orbital y $J = L + S$) [4]. Esta aproximación es generalmente aplicada para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras.

2. Campo cristalino intermedio $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$

En este caso el campo cristalino es fuerte en comparación a la interacción espín-órbita, pero ésta es menos fuerte que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí, el campo cristalino es considerado una perturbación sobre los términos ^{2S+1}L . Esta aproximación es considerada para una transición de los centros de iones de metal, como el Cr^{3+} en algunos cristales.

3. Campo cristalino fuerte $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$

En esta aproximación el término de campo cristalino domina sobre las otras dos interacciones. Ésta se aplica para la transición de los iones de metal en algunos medios cristalinos. como es el caso del Cr^{3+} en el medio cristalino de la esmeralda.

2.3.2. Campo cristalino sobre iones ópticos d^1

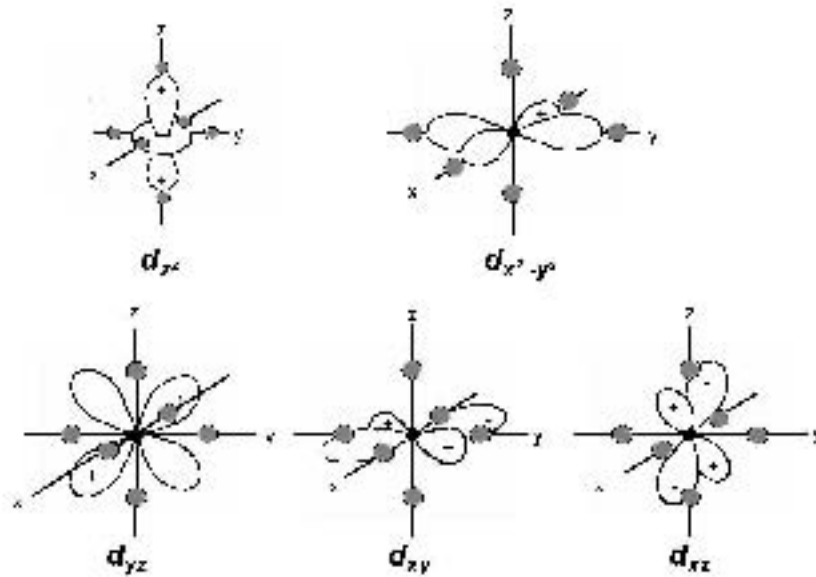
Una de la descripciones simples del campo cristalino ocurre para la configuración electrónica externa del d^1 (es decir, para un electrón de valencia único). Esto hace que $H_{ee}=0$ y consecuentemente, aquí no existe distinción entre los campos cristalinos intermedio y fuerte[5].

Asumamos esta configuración electrónica externa para el ión A con centro AB_6 ; esto es, un electrón en un campo cristalino octaedral. Esto puede corresponder, por ejemplo, al caso de los iones de Ti^{3+} (de configuración electrónica externa $3d^1$) en Al_2O_3 , un cristal llamado Ti-safiro, que es utilizado para un láser de estado sólido. En este cristal, el ión Ti^{3+} (ion A) es *cercado* por seis O^{2-} (iones B). Aunque la actual simetría es un poco distorsionada que la de la figura 2.4, podemos adoptar este cercado octaedral como una primera aproximación.

Para los iones libres Ti^{3+} -esto es, en ausencia de campo cristalino- el hamiltoniano tiene simetría esférica y las funciones propias angulares de los estados $3d^1$ son los armónicos esféricos $Y_l^{m_l}$, con $l = 2$ y $m_l = 2,1,0,-1,-2$; por lo tanto, el estado $3d^1$ es 5-veces degenerado.

Suele aplicarse el método de perturbaciones para poder encontrar los niveles de energía del ión d^1 en un medio octaedral, considerando los iones ligandos como cargas puntuales. Sin embargo, para entender el efecto de campo cristalino sobre los iones d^1 , es muy ilustrativo considerar otro conjunto de funciones bases, los orbitales d mostrados en la figura 2.5. Estos orbitales son funciones reales que son derivadas de las siguientes combinaciones lineales de los armónicos esféricos:

$$\begin{aligned} d_{z^2}\alpha Y_2^0, \quad d_{x^2-y^2}\alpha(Y_2^2 + Y_2^{-2}), \quad d_{xy}\alpha - i(Y_2^2 - Y_2^{-2}), \\ d_{xz}\alpha - (Y_2^1 - Y_2^{-1}), \quad d_{yz}\alpha i(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Figura 2.5: orbitales d

La figura 2.5 muestra que, debido a una simetría similar, 3 orbitales d^1 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) del ión central, son afectados de la misma forma por el medio octaedral de los iones ligandos; estos orbitales tienen la misma energía. Aunque esto no es intuitivo, puede también ser mostrado que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son afectados de forma similar por el medio octaedral de los iones ligandos, entonces tienen igual energía. Con esto pensamos que los 5 desdobles de estados de energía degenerados se parten en 2 niveles de energía en un medio octaedral, en uno triplemente degenerado, asociado con los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (llamados t_{2g}), y en otro doblemente degenerado, asociados a los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (llamados e_g). La nomenclatura utilizada para clasificar los niveles “partidos” de campo cristalino es basada en las consideraciones de teoría de grupos.

Se puede apreciar de la figura 2.5 que los lóbulos de los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} están acomodados entre iones de oxígeno. Esto produce una situación más estable (baja energía) que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, por lo que los lóbulos siempre se dirigen hacia los iones de oxígeno. Este aspecto sugiere que el nivel de energía t_{2g} debe hallarse abajo del nivel de energía e_g , como en la siguiente figura:

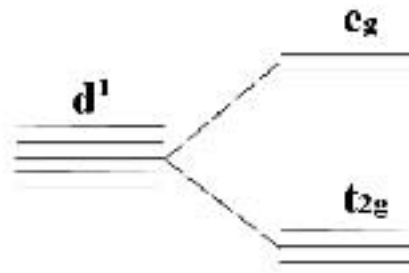


Figura 2.6: Rompimiento de un nivel de energía d^1 cuando se encuentra en un medio octaedral

El espectro de absorción de los iones de Ti^{3+} en Al_2O_3 , mostrado en la figura 2.7, [5] proporciona evidencia experimental de la discusión previa del rompimiento de energía de los niveles d . La banda de absorción alrededor de los 500 nm es debido a la transición $t_{2g} \rightarrow e_g$.

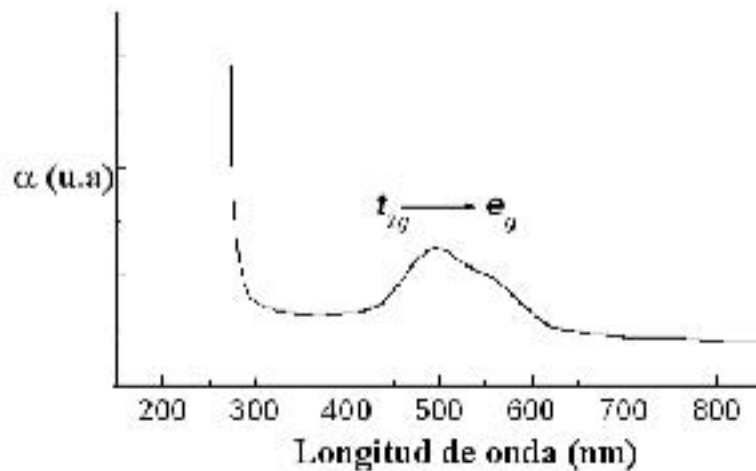


Figura 2.7: Espectro de absorción, se aprecia que la banda ancha es debido a la transición $t_{2g} \rightarrow e_g$.

Nuestra discusión ha girado entorno al caso del Ti^{3+} en Al_2O_3 la cual también es válida para cualesquiera iones ópticos A con una configuración electrónica exterior d^1 en un entorno octaedral. Un cálculo formal de los niveles de energía para un centro AB_6 es usando la teoría de perturbaciones y considerando que los iones circundantes

B son cargas puntuales, la separación de energía entre los niveles t_{2g} y e_g ($E_{e_g} - E_{t_{2g}}$) es igual a $10Dq$, donde $D = 35\frac{ze^2}{4a^5}$ es un factor que depende de los iones ligandos B (ze es la carga de cada ion ligando) y $q = (\frac{2}{105})r^4$ (r es la posición radial del electrón) refleja las propiedades del electrón de valencia d^1 . De esta forma podemos escribir (en CGS).

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6}Z\frac{e^2(r^4)}{a^5} \quad (2.6)$$

Hasta ahora, se ha discutido el campo cristalino actuando sobre el ion A debido a un entorno octaedral de seis iones ligandos B, pero puede existir una ligera distorsión de la simetría octaedral perfecta. Esta distorsión puede ser considerada como una perturbación del campo octaedral principal. En general, esta perturbación da lugar a estructura adicional en las bandas de absorción y emisión $t_{2g} \leftrightarrow e_g$.

Finalmente, debemos decir que el cálculo del “rompimiento” de los niveles de energía debido al campo cristalino para los estados multielectrónicos d^n es mucho más complicado que los estados d^1 . Para los estados d^n ($n > 1$), las interacciones electrostáticas entre los electrones deben ser tomadas en cuenta, junto con las interacciones de esos electrones de valencia con el campo cristalino. En el apéndice B, se explica una forma alternativa para encontrar el rompimiento de los niveles de energía utilizando los llamados *operadores de campo cristalino* ó *equivalentes* [6, 7], para esto debemos tomar en cuenta que en la aproximación de campo cristalino, el problema se reduce a encontrar la energía de una carga eléctrica en un campo eléctrico, ver apéndice A.

2.4. Interacción dinámica

2.4.1. Coordenadas configuracionales

El modelo de *campo cristalino*, el cual es un modelo estático, sirve principalmente para las propiedades llamadas estáticas. Sin embargo, este tipo de fenómenos, como lo es, la anchura de las bandas o la desexcitación no radiativa, no pueden entenderse dentro de este modelo. Estos fenómenos dependen de las vibraciones de los iones y son denominados dinámicos[9].

Hasta ahora hemos considerado el caso de una red estática, esto significa que los iones A y B están fijos en sus posiciones de equilibrio. Sin embargo, en un cristal real esto no es así, pues nuestro centro es parte de una red vibrante, de esta forma el entorno de A no es estático, sino dinámico. Con esto, nuestros espectros ópticos son modificados. Para entender los efectos dinámicos sobre el espectro óptico, es necesario considerar al ion A acoplado a una red vibrante, esto significa que los iones B pueden vibrar en torno a las mismas posiciones promedio de equilibrio, esto afecta los estados electrónicos del ion A. De igual forma, el entorno también puede ser

afectado por los cambios del estado electrónico del ión A. Entonces debemos tomar en cuenta el mencionado acoplamiento ión-red, así que el Hamiltoniano estático dado por la ecuación 2.2, debe ser reemplazado por:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_L \quad (2.7)$$

donde H_L es el Hamiltoniano que describe a la red (las energías cinética y potencial de la red) y $H_{CF} = H_{CF}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)$ es el Hamiltoniano de campo cristalino, el cual depende ahora tanto de las coordenadas de los electrones de valencia del ion A (\mathbf{r}_i) como de las coordenadas de los iones B (\mathbf{R}_i).

La solución de la ecuación de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, es ahora mucho más complicada y deben ser consideradas las distintas fuerzas de acoplamiento.

En el acoplamiento débil entre el ion A y la red, el campo cristalino es muy débil ($H_{CF} \approx 0$) y así los movimientos iónicos y electrónicos son prácticamente independientes entre sí.

En el caso del acoplamiento fuerte, la forma de la banda es fuertemente afectada, como ocurre para la banda de emisión de los iones de Cr^{3+} en cristales de $LiNbO_3$ o el de nuestro interés el berilo. Esta banda de emisión, la cual corresponde a una sola transición en la red estática, aparece fuertemente ensanchada como resultado del acoplamiento del fonón. Para explicar este tipo de acoplamiento, tenemos que involucrar el *modelo de coordenada configuracional*. Este modelo está basado en 2 aproximaciones principales.

1. La primera aproximación es llamada “aproximación adiabática” propuesta por Born Oppenheimer (1927). Ésta considera que los iones se mueven muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, de esta forma el movimiento electrónico da lugar a una coordenada nuclear. Esta aproximación es razonable, pues el núcleo es mucho más pesado que los electrones y por lo tanto se mueven a menor escala.

Con la aproximación adiabática, los movimientos electrónicos y nucleares pueden ser resueltos de manera independiente. Así las funciones propias pueden ser factorizadas de la forma:

$$\Psi = f(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)\chi(\mathbf{R}_i) \quad (2.8)$$

donde $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)$ son las funciones electrónicas para el caso estático y las funciones $\chi(\mathbf{R}_i)$ son las funciones de onda vibracionales con relación al movimiento de los iones.

2. La segunda aproximación es justo para limitar nuestra atención sólo a un modo representativo (ideal) de vibración. El ion central y sus vecinos pueden oscilar entorno a sus posiciones de equilibrio. Existen pues, los llamados modos normales, los cuales permiten expresar cualquier oscilación como una composición

de todos los modos normales. Uno de estos, es el modo simétrico, en el cual los iones ligandos B pulsán radialmente “dentro y fuera” alrededor del ion central A. A este modo se le llama *modo respiratorio*. De esta forma necesitamos una coordenada única (nuclear), llamada la *coordenada configuracional* Q , la cual corresponde a la distancia A-B. Hemos simplificado nuestro problema, pues sabemos que existe un gran número de modos vibracionales en el cristal.

Así, en general, la coordenada configuracional puede representar la amplitud promedio de uno de esos modos o quizá una combinación lineal de varios de ellos. En cualquier caso, bajo esta consideración, las funciones propias dadas por la ecuación 2.8 se modifican como:

$$\Psi = f(\mathbf{r}_i, Q)\chi(Q) \quad (2.9)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger de nuestro centro de una sola coordenada dinámica lleva a curvas de energía potencial para estados base i y excitado f , están representadas por los diagramas de la figura 2.8. Tal diagrama es llamado *diagrama de coordenada configuracional*.

Las curvas en el diagrama representan la energía potencial de interacción interiónica (el potencial de Morse)[3], mientras las líneas horizontales sobre cada curva representan al conjunto de energías discretas permitidas (estados de fonón). Hay que notar que las coordenadas de posición de equilibrio, Q_0 y Q'_0 , son diferentes para los estados base y excitado; y también que, a distancias cercanas a la coordenada de equilibrio, las curvas de potencial interiónica pueden ser aproximadas por parábolas acorde a la aproximación del oscilador armónico.

Los niveles de energía discretos bosquejados como líneas horizontales en cada curva de potencial de la figura 2.8, son consistentes con los niveles de energía cuantizada (niveles de fonón) de un oscilador armónico. Para cada oscilador armónico de frecuencia Ω , las energías de fonón permitidas están dadas por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega \quad (2.10)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$. Cada uno de estos estados es descrito por una función de oscilador armónico $\chi_n(Q)$, y la probabilidad de encontrar, en la posición Q , en el n -ésimo estado vibracional está dado por $|\chi_n(Q)|^2$.

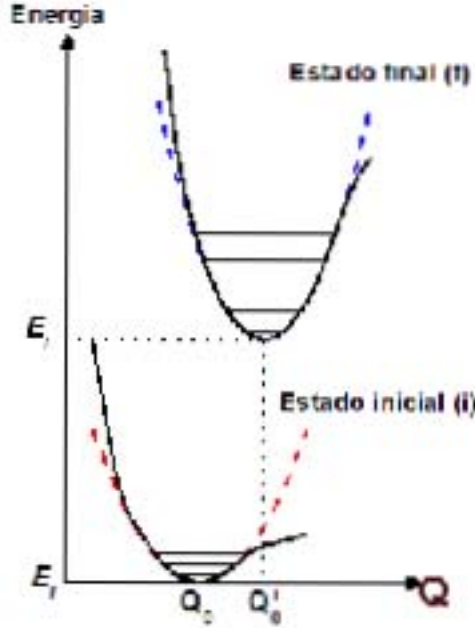


Figura 2.8: diagrama de coordenadas configuracionales

2.4.2. La forma de las bandas

En la aproximación adiabática, las transiciones entre dos estados vibracionales deben ocurrir tan rápido que no hay cambio en la coordenada configuracional Q ; esto se le conoce como el *principio de Franck - Condon* [9]. Ahora debemos suponer que nuestro sistema se encuentra a la temperatura del cero absoluto (0K), tal que, sólo el nivel de fonón $n = 0$ esté poblado y todas las transiciones de absorción parten desde el nivel base a diferentes de fonón $m = 0, 1, 2, \dots$ del estado excitado. Tomando en cuenta la ecuación 2.9, la probabilidad de absorción desde el estado $n = 0$ a el estado m varía como sigue:

$$P_{if}(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q) | H_{int} | i(Q) \rangle|^2 |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (2.11)$$

donde H_{int} es el Hamiltoniano de interacción entre la luz y los electrones de valencia del ión A, e $i(Q)$ y $f(Q)$ son las funciones electrónicas de los estados base y excitado respectivamente. Si asumimos que esas funciones electrónicas no varían significativamente comparadas a sus valores Q_0 , podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$P_{if}(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle|^2 |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (2.12)$$

donde el término $\langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle$ corresponde al elemento de matriz en el caso

estático (red rígida), y el término $|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2$ da la probabilidad de absorción relativa debido al traslape entre las funciones vibracionales $\chi_0(Q)$ y $\chi_m(Q)$ [5].

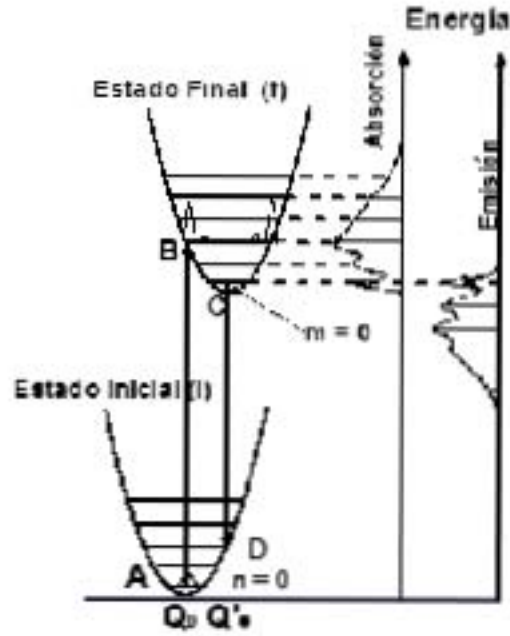


Figura 2.9: se muestra la forma de las bandas como resultado de la interacción ion-red, aquí se suponen dos estados, el inicial i y el final f , descritos por osciladores armónicos con una misma frecuencia Ω .

En la figura 2.9, se muestra la forma de las bandas de absorción (emisión) como una curva envolvente a través de las distintas 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 las líneas *cero fonón*; ellas ocurren sin la participación de fonones, esto cuando $Q_0 = Q_0^1$. Así, la línea de absorción *cero fonón* coincide con la línea de emisión *cero fonón*. El máximo en la banda de absorción ocurre a la energía particular para la cuál hay un máximo factor de traslape, indicado por AB en la figura 2.9. Ello corresponde a una transición desde A (la posición de equilibrio en el estado $n = 0$), donde la probabilidad de amplitud es máxima, a B (un punto de cruce en un nivel excitado del estado terminal, f), donde la amplitud de probabilidad es también máxima.

Existe una característica importante llamada *corrimiento Stokes* la cual es medido en términos del desplazamiento lateral de las parábolas de los estados base y excitado, $\Delta Q = Q_0' - Q_0$. Un gran corrimiento Stokes entre los estados base y excitado indican una fuerte diferencia de acoplamiento electrón-red, para esos dos estados electrónicos. La diferencia en el acoplamiento electrón-red, donde S es un

parametro adimensional, llamado el parámetro de *Huang-Rhys*, definido como:

$$\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 = S\hbar\Omega \quad (2.13)$$

Así el parámetro Huang-Rhys es una medida del corrimiento Stokes (ó el desplazamiento entre las parábolas base y excitado).

En el caso de los iones de transición, el valor de ΔQ puede estimarse a través de los diagramas de Tanabe-Sugano (sección 2.5).

La forma de la banda de absorción (emisión) a 0 K puede ser calculada desde la ecuación 2.12[9], si el cuadrado de la integral de traslape de las funciones armónicas, $|\langle\chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2$, es conocida para cada nivel excitado m. Usando las funciones de onda del oscilador armónico, éstas funciones de traslape pueden ser expresadas como una función de S[5]:

$$|\langle\chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2 = e^{-S}\frac{S^m}{m!} \quad (2.14)$$

De esta forma es posible predecir la intensidad relativa para cada línea de absorción $0\rightarrow m$; usando esta última expresión junto con la ecuación 2.12:

$$I_{0\rightarrow m} = e^{-S}\frac{S^m}{m!} \quad (2.15)$$

$I_{0\rightarrow 1} = e^{-S}S$ representa la intensidad fraccional relacionada a la transición $0\rightarrow 1$, $I_{0\rightarrow 2} = e^{-S}\frac{S^2}{2}$ la intensidad fraccional de la transición $0\rightarrow 2$, y así sucesivamente.

En este punto, somos ya capaces de explicar cualitativamente la forma de la banda óptica a baja-temperatura (absorción y emisión) para diferentes intensidades de acoplamiento (i.e diferentes parámetros Huang-Rhys).

En la mayoría de los casos, las bandas anchas indican un intenso acoplamiento ión-red, mientras que las bandas ópticas estrechas indican un acoplamiento débil.

2.5. Diagramas de Tanabe-Sugano

Tanabe y Sugano calcularon la energía de los estados derivados de los iones $3d^n$ ($n=2,3,\dots,8$) como función de la intensidad de campo cristalino octaedral. Estos cálculos están representados en los llamados *diagramas de Tanabe – Sugano* [8, 5], los cuales son muy útiles en la interpretación de los espectros de los iones de metales de transición en una variedad de cristales anfitriones.

Nuestro interés está centrado en el ión Cr^{3+} , el cual pertenece a los metales de transición de la tabla periódica de los elementos. Los estados de iones libres de los iones de metales transición son dominados por la interacción electrón-electrón y son etiquetados por los estados ^{2S+1}L donde S es el espín total y L es el momento angular total. La separación de energía entre los diversos estados ^{2S+1}L es usualmente dado

en términos de los llamados parámetros de *Racah* (A,B y C)[9]. Estos parámetros describen la energía de las interacciones electrostáticas entre los electrones.

Los diagramas de Tanabe-Sugano muestran como los niveles de ión libre se rompen como la razón entre la intensidad de campo cristalino y la interacción interelectrónica (razón medida en unidades de Dq/B). La figura 2.10 muestra un diagrama de Tanabe-Sugano para un ión de metal de transición $3d^3$, tal como el Cr^{3+} . Los niveles de energía de ion libre 4F , 4P , 2G y 2F , son mostrados en un eje, en unidades de energía E/B . Estos niveles se rompen al incrementarse la intensidad de campo cristalino octaedral. Por ejemplo, se puede observar que el estado base 4F se rompe en tres niveles de energía en un campo cristalino octaedral; en el estado base 4A_2 y en 2 estados excitados 4T_2 y 4T_1 . Los otros niveles de ión excitados también se rompen en diferentes niveles de A, T y E.

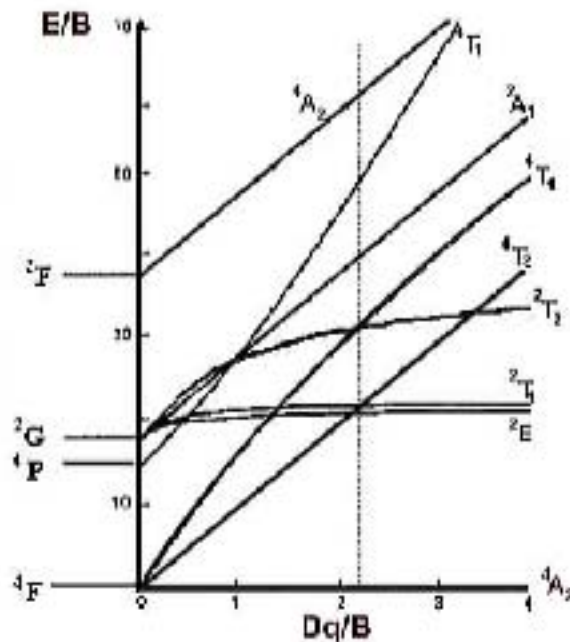


Figura 2.10: Diagrama de Tanabe-Sugano

Como puede apreciarse de la figura 2.10, los niveles 2E y 2T_1 (ambos muy cercanos) tienen energías que son prácticamente independientes del campo cristalino mientras que el resto de los niveles (excepto el 2T_2 para $Dq/B > 1$) varían sensiblemente con la aproximación o alejamiento de los iones ligantes (variación del campo cristalino). Esto, desde el punto de vista de las propiedades ópticas, da lugar a la división de las distintas matrices que contienen al ión, en “materiales de campo cristalino débil”, en los que $Dq/B < 2.2$ y el primer estado excitado es el 4T_2 , y “materiales de campo cristalino fuerte” en los que el primer nivel excitado es el 2E .

En el diagrama, ambos materiales están divididos por la línea de cruce, $Dq/B = 2.2$.

En general, el espectro de absorción de cualquier material con Cr^{3+} consta de dos bandas anchas que corresponden a las transiciones permitidas de 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 vibrónica); o bien, de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ que corresponde a las líneas R_1 y R_2 que son transiciones muy estrechas debido al débil acoplamiento con la red.

Más adelante, en el capítulo 4, retomaremos este mismo diagrama, para explicar los espectros encontrados en nuestros experimentos.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1. Absorción óptica

Cuando un haz de luz atraviesa un medio material, experimenta diversos procesos de interacción, los cuales son absorción, dispersión, emisión espontánea y emisión estimulada [3]. Los procesos de absorción y dispersión implican una reducción en la intensidad I del haz inicial.

Supongamos que un haz de radiación electromagnética atraviesa una muestra macroscópica de un compuesto en la dirección x , como se ve en la figura (3.1). Para fuentes de radiación poco intensas se observa experimentalmente que la intensidad de la radiación espectral $I(\nu)$ disminuye al cruzar la muestra de acuerdo a la relación:

$$\frac{dI(\nu)}{dx} = -\alpha I(\nu) \quad (3.1)$$

donde el factor de proporcionalidad $\alpha(\nu)$, característico de la muestra, es el “coeficiente de absorción”. Integrando esta ecuación obtenemos:

$$I(\nu) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.2)$$

donde I_0 es la intensidad espectral incidente y x es la longitud de la muestra que atraviesa la radiación. Como se puede apreciar, para una frecuencia dada ν , la intensidad espectral disminuye exponencialmente con la distancia y está controlada por el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$. A la ecuación 3.2 se le conoce como la “ley de Lambert-Beer” [10]. Para propósitos experimentales es conveniente expresarla en términos de logaritmos:

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu)x \quad (3.3)$$

y pasando a logaritmos en base 10 tenemos:

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)x}{2,303} = A(\nu) \quad (3.4)$$

donde $A(\nu)$ es la absorbancia¹ de la muestra.



Figura 3.1: Esquema de la absorción.

La absorbancia (OD) se mide directamente en los equipos de absorción de doble haz, el esquema de este equipo se muestra en la siguiente figura [11].

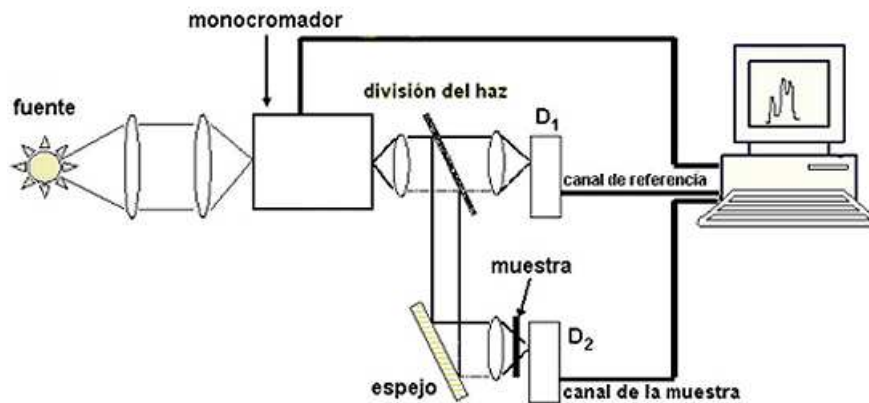


Figura 3.2: Esquema de un espectrofotómetro.

3.2. Fotoluminiscencia

La luminiscencia es en alguna forma, el proceso inverso de la absorción. En la absorción, tomando en cuenta un sistema simple de 2 niveles (ver figura 3.3), se va del estado base al estado excitado. Así este sistema atómico puede retornar al estado base por emisión espontánea de fotones. Este proceso de desexcitación es llamado “luminiscencia”. Sin embargo, la absorción de la luz es sólo un camino de

¹también conocida como densidad óptica (OD), por sus siglas en inglés.

los varios que existen por los cuales el sistema puede ser excitado. En sentido general, la luminiscencia es la emisión de luz desde un sistema que es excitado por alguna forma de energía. Una de estas formas es la llamada fotoluminiscencia², la cual ocurre después de excitar con luz (i.e con radiación electromagnética en el rango óptico).

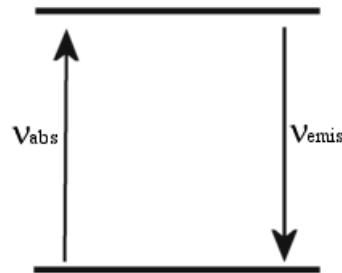


Figura 3.3: Representación de la emisión y absorción.

Arriba hemos considerado, que para nuestro sistema simple de 2 niveles, los picos de los espectros de energía tienen la misma energía, de acuerdo a los niveles de energía del diagrama de la figura anterior. En general, en un sólido más complejo, esto no es válido, pues nuestra red no es estática sino dinámica por lo que los 2 niveles se hacen parábolas -acorde a la energía potencial del oscilador armónico- así el espectro de emisión está desviado a una energía relativamente menor que el espectro de absorción. Este corrimiento es llamado el “corrimiento Stokes”, el cual fue abordado en el capítulo anterior.

El arreglo experimental que se utilizó, es el que se muestra en la figura 3.4. Este arreglo consiste de un láser (HeNe: 632.8nm, Argón: 488nm, 514.5nm, y otro de 532nm) como fuente de excitación de los iones de Cr, se usa un criostato capaz de alcanzar temperaturas cercanas a los 18K, un monocromador/espectrógrafo (AC-TON), a la salida de él se encuentra un fotomultiplicador para la detección de la luz, el cual está conectado a un Lock-in amplificador. Los datos son obtenidos y analizados a través de una computadora, la cual también controla por medio de un programa en *labview* al Lock-in amplificador y al monocromador.

²La fotoluminiscencia, incluye la fluorescencia y la fosforescencia. La fluorescencia se produce por transiciones de energía de electrones, que no provocan cambio de espín del electrón, mientras que la fosforescencia produce cambio de espín, por lo que es mucho más lenta.

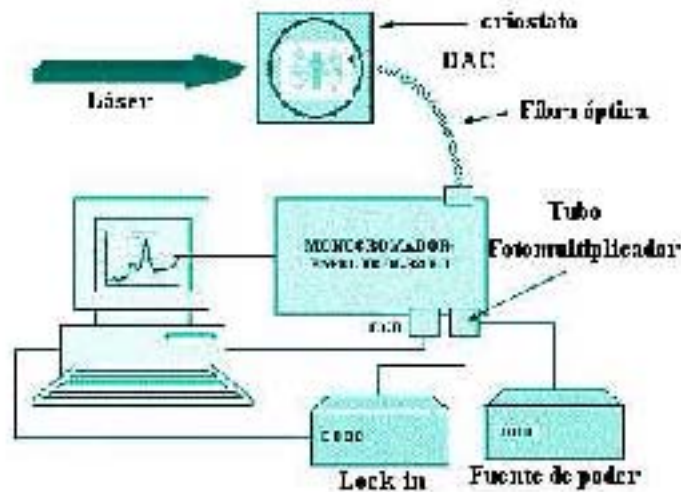


Figura 3.4: Arreglo experimental para la fotoluminiscencia.

3.3. Altas presiones

Se sabe que cierto tipo de minerales y compuestos se forman en el interior de nuestro planeta, debido a las altas presiones y temperaturas. Un ejemplo conocido es el carbono, que al estar en condiciones extremas llega a formar la preciosa estructura cristalina conocida como diamante.

En el campo de la física y la química, distintas técnicas se utilizan para provocar cambios importantes en las propiedades electrónicas de la materia. Las variables termodinámicas, presión y temperatura, desempeñan un papel fundamental y han mostrado que poseen gran eficacia en la modificación de los materiales. Materiales con características semiconductoras o aislantes pueden cambiar su comportamiento si se les aplica a altas presiones. Por citar un ejemplo de estos cambios en las propiedades electrónicas, podemos mencionar el caso del yodo [12], en la cual las bandas de energía del yodo se modifican conforme se comprime. A presión atmosférica, el yodo es un semiconductor. Al incrementar la presión alrededor de 20 GPa (200 000 atm), las moléculas asumen una configuración de mayor orden y la brecha energética prohibida desaparece; el cristal molecular se transforma en un metal y, con alrededor de 30 GPa (300 000 atm) los átomos conforman un arreglo altamente regular y la banda de valencia se torna parcialmente ocupada, dando lugar a características como las de un metal similar al cobre o a cualquier otro. De esta forma la experimentación con altas presiones nos permite comprender mejor a los materiales y crear nuevos [12].

En la actualidad existe una gran variedad de técnicas para generar altas presiones. Estas se clasifican en dos categorías, la estática y la dinámica. En la dinámica es posible generar presiones mucho mayores que las estáticas, solo que estas presiones

duran intervalos de tiempo muy breves, generalmente microsegundos, mientras que en la estática, la presión se mantiene constante en un determinado tiempo. En este trabajo utilizaremos el mecanismo estático, el cuál es el adecuado para nuestros propósitos.

3.4. Celda de diamantes (DAC)

Uno de los dispositivos que ha revolucionado el campo de la ciencia de altas presiones es, sin duda, la celda de diamantes DAC (Diamond Anvill Cell)[13, 14, 15]. La primera celda de diamantes fue diseñada y construida en la Agencia Nacional de Estándares (Van Valkenberg, 1963). La DAC, ver figura 3.5, posee la efectiva combinación de la dureza del diamante con su transparencia en una amplia región del espectro electromagnético; ultravioleta, visible, infrarrojo, y rayos-X. Además de tener un tamaño diminuto es posible acoplarla fácilmente a otros equipos de medición. La importancia de la celda radica en la capacidad para cambiar significativamente las distancias interatómicas o intermoleculares. Esto ha permitido que la celda de diamantes DAC sea un instrumento ideal, para que científicos de varias ramas puedan estudiar las propiedades físicas y químicas de una sustancia mientras está sometida a alta presión. Su componente principal, el diamante, es el único material que puede ser utilizado para alcanzar las mayores presiones estáticas, las cuales pueden llegar a ser del orden de los 364 GPa (la presión del centro de la tierra)[12].

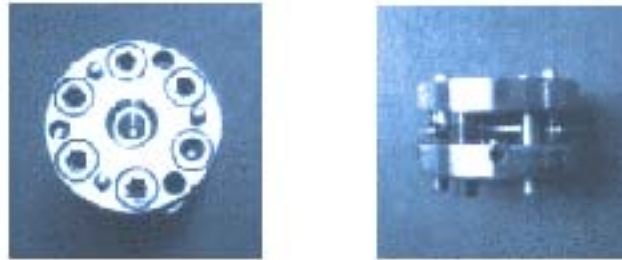


Figura 3.5: Celda de diamantes DAC, el tamaño real es similar al de la figura.

El principio básico del funcionamiento de la celda de diamantes DAC es muy simple. Un par de diamantes, como se observa en la figura 3.6, presionan una lámina metálica (gasket) muy delgada (se trabajó con una de $200\mu\text{m}$ y otra de $500\mu\text{m}$), la cual sirve para crear una cámara de alta presión, lugar donde se encuentra la muestra a estudiar. Al gasket se le realiza previamente un orificio de $200\mu\text{m}$ de diámetro, y se le añade un medio transmisor de presión, que puede ser un líquido o polvo de partículas muy pequeñas. En este trabajo se utilizó un medio transmisor de presión

hidrostático, es decir un líquido: aceite de silicio, con este se puede trabajar con gran eficiencia hasta presiones de 10 GPa. Los diamantes deben tener la propiedad de ser monocristales libres de inclusiones, con baja birrefringencia, puesto que inclusiones o defectos son más propensos a provocar rupturas a altas presiones. Para este fin, se utilizan diamantes con inclusiones de nitrógeno, lo cual les da un tinte ligeramente amarillento.

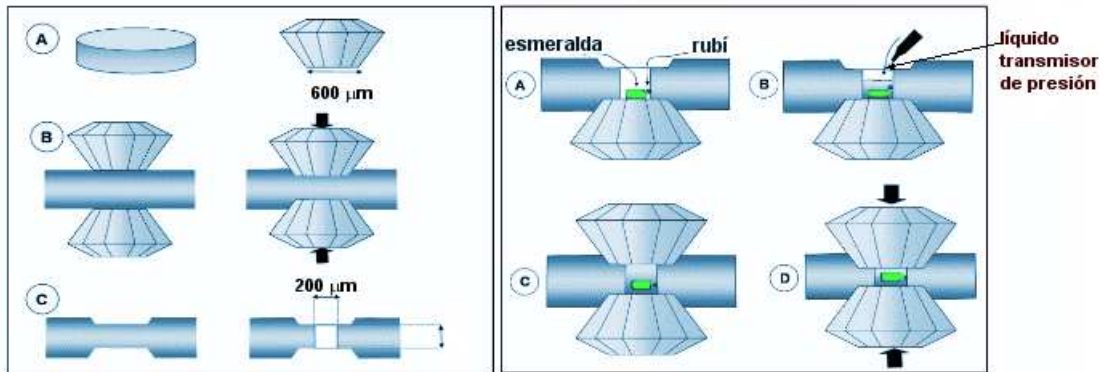


Figura 3.6: Funcionamiento de la celda de diamantes.

El diámetro de las caras de trabajo o culets de los diamantes es de $600 \mu\text{m}$. La máxima presión que se puede alcanzar con diamantes cuyo diámetro del culet es d en mm, está dada por la relación:

$$P_{max}(GPa) = \frac{12,5}{d^2} \quad (3.5)$$

La magnitud que puede generarse sin que los diamantes corran el riesgo de fractura es de $0.8P_{max}$ [12].

3.5. El rubí como manómetro

Como estamos trabajando con presiones, es necesario saber cuál es la presión en todo momento. Forman y su equipo, en 1972, dieron a conocer al rubí como manómetro efectivo para mediciones de altas presiones [12, 13]. El método consiste en observar el desplazamiento que presentan las líneas R del espectro de emisión del rubí en función de la presión aplicada. A presión ambiente la línea R_1 se encuentra localizada a una longitud de onda de 694.2 nm y la línea R_2 a 692.8 nm . Ellos encontraron que la línea R_1 se desplazaba de una forma casi lineal al aplicar presión, a razón de:

$$\frac{0,364 \text{ nm}}{GPa} \quad (3.6)$$

Otras de las características que favorecen al rubí como manómetro son, su alta intensidad de fluorescencia por unidad de volumen y un ancho de las líneas de fluorescencia aceptables (0.75nm). El comportamiento de los espectros de emisión del rubí bajo presión, han sido muy estudiados y también se han encontrado inconvenientes, uno de ellos es la disminución de la intensidad de luminiscencia y su desaparición a muy altas presiones (100 GPa). La precisión de la medición de la presión mediante este procedimiento es de 0.03 GPa.

En este trabajo se lograron presiones cercanas a los 9.5 GPa, por lo que este método fue muy bueno para nuestros propósitos. La dependencia de la posición de la línea R_1 en función de la presión está dada por la siguiente ecuación:

$$P(\text{GPa}) = 380,8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda(\text{nm})}{694,2} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (3.7)$$

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), ver figura 3.7.

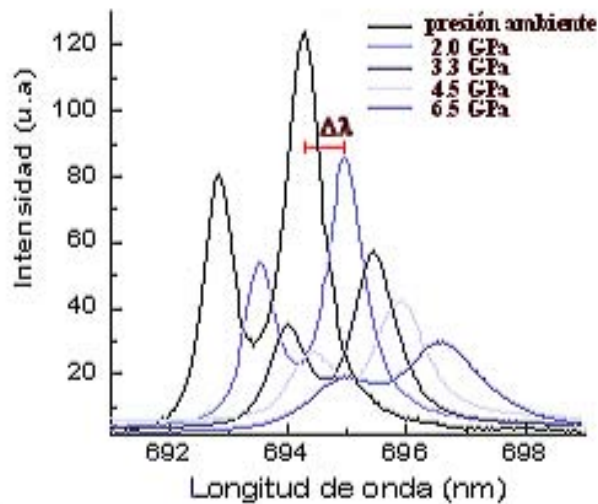


Figura 3.7: Desplazamiento del espectro del rubí en función de la presión hidrostática.

Capítulo 4

Resultados Experimentales

4.1. Introducción

La esmeralda es una sustancia de una expresión química muy compleja. Proviene de una sustancia llamada berilo la cual corresponde a la siguiente composición: $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, un conjunto de tres óxidos escrita también como $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ el cual es incoloro. Esta gema no tiene mucho aprecio o utilidad, aunque sirve para la obtención del *berilio* el cuarto elemento de la tabla periódica. Cuando el berilo es impurificado con ciertas cantidades de cromo, éste se incorpora en la red como un óxido trivalente. La composición de la esmeralda la escribiremos como $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6\cdot\text{Cr}^{3+}$. Con la adición de cromo adquiere un color verde, llamado “verde esmeralda”, cuyo brillo y tono dependen de la limpieza del cristal, y el valor comercial con el tamaño e intensidad del color adecuado.

La concentración apropiada de cromo y el tamaño del monocristal obtenido son condiciones necesarias para la mayor presencia de la gema y su aplicación en la joyería. Por otro lado, parte del interés es que la esmeralda puede ser un sistema láser, es decir, las propiedades de la red y del ion Cr^{3+} se han aplicado para la realización de un láser sintonizable bombeado por un láser de kriptón con un intervalo de emisión 720-842 nm [16], a temperatura ambiente. Sin embargo, la tecnología de crecimiento de cristales para la obtención de esmeraldas sintéticas con las características de tamaño, orientación, monocristal, homogeneidad es todavía un obstáculo para su realización en una línea comercial.

En el presente trabajo se usaron como muestras, algunas piezas de esmeralda compradas en joyerías. Se adquirieron cinco piezas, dos de ellas se utilizaron para realizar medidas de absorción óptica, debido a su tamaño; las cuales antes se pulieron con las caras paralelas. Los dos espectros de absorción obtenidos resultaron muy regulares, prácticamente indicaban cromo contenido en ellos, no se notaban en ellas, señales de absorción de otras impurezas, o defectos.

Además, a las cinco muestras se les realizó un espectro de emisión a temperatura

ambiente. Los espectros de todas ellas resultaron semejantes. También se realizaron los respectivos espectros de emisión a baja temperatura (18 K) y presión ambiente. Se seleccionaron dos muestras para obtener los espectros de emisión en función de la presión a temperatura ambiente y baja temperatura.

4.2. Espectroscopía de absorción

La figura 4.1a exhibe el espectro de absorción de una esmeralda a temperatura ambiente. La forma se asemeja a la absorción típica de cromo trivalente. Como comparación, se presentan ejemplos de espectros de absorción óptica de otros cristales con cromo, tales como: rubí, alejandrita y niobato de litio [17, 18], ver 4.1 b, c, y d. En todos los casos, los espectros se componen de dos bandas anchas y unas líneas estrechas en el lado del infrarrojo. Otras componentes se pueden apreciar pero son débiles y poco cambian la forma del espectro, ó de las bandas.

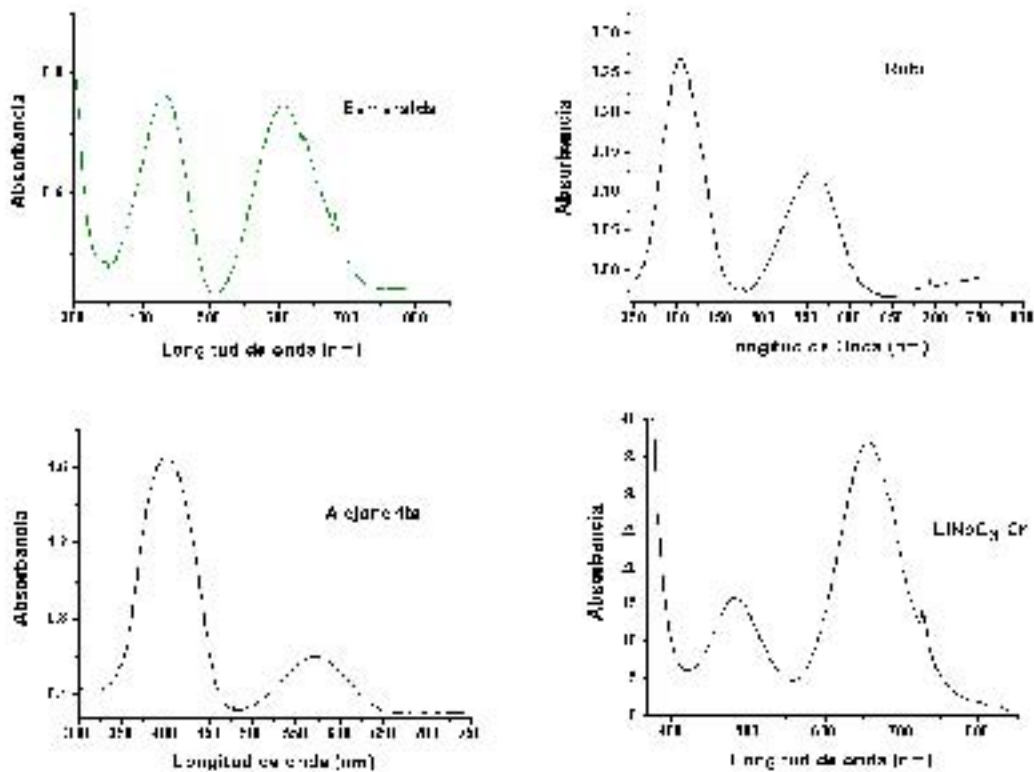


Figura 4.1: Espectros de absorción de varias redes que contienen cromo. a) Esmeralda, b) Rubí, c) Alejandrita y d) Niobato de litio. Se observa que es común la presencia de dos bandas anchas aun cuando la intensidad no es igual y una banda pequeña y estrecha hacia longitud de onda larga. Todas se realizaron a temperatura ambiente.

De esta manera, se da una prueba de que las muestras además de la coloración verde que se observa, debido al cromo, corresponden a esmeraldas. La observación de los espectros muestra que las bandas de absorción están situadas en torno a las regiones del azul y a las del rojo, del espectro visible respectivamente. La ventana de transmisión entre estas bandas corresponde a la región del verde del espectro visible.

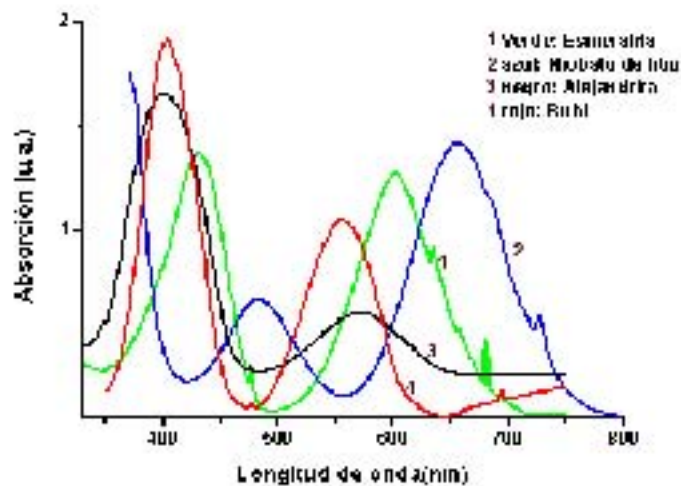


Figura 4.2: Comparación de los espectros de absorción a temperatura ambiente de varias redes que contienen cromo. Las unidades son arbitrarias para mejorar la comparación.

Los espectros de la figura 4.2 indican zonas de selección de luz por el cromo en cada red. La región transmitida da lugar al color, y así la región visible del verde es la que es transmitida en el niobato de litio y esmeralda. En dicha región el rubí y la alejandrita tienen absorción, cuando se miran tienen un color rojizo, región en la cual transmiten.

También se notan unos espectros con las bandas anchas hacia el ultravioleta, caso del rubí y la alejandrita. Este hecho, tiene relación con el campo cristalino de la red en la cual está situado el cromo. El valor del máximo de la banda ancha de menor energía corresponde a la intensidad de campo cristalino, llamado $10 Dq$.

Un espectro de absorción de esmeralda a baja temperatura -18K- es presentado en la figura 4.3. Lo que muestra es una semejanza al de temperatura ambiente excepto por unas líneas estrechas mas agudas en 679.5 y 682.5 nm., llamadas las líneas R. Las dos bandas anchas tienen sus máximos en 430.5 y 602 nm., respectivamente.

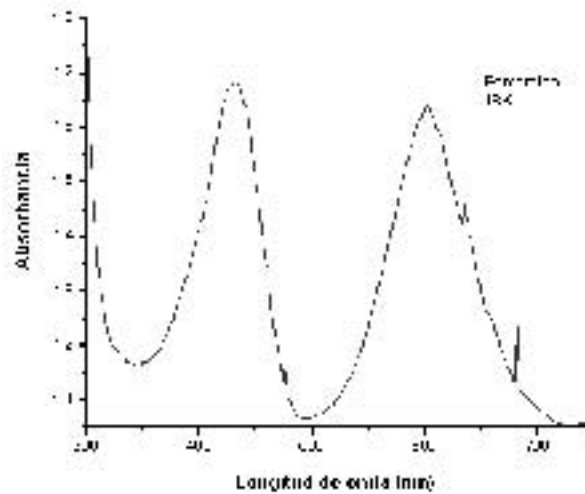


Figura 4.3: Espectro de absorción de una muestra de esmeralda a temperatura de 18K. En la zona del visible, se observa una zona de transparencia en la región del verde.

Para la identificación e interpretación de los espectros que contienen cromo es necesario establecer tanto el estado de oxidación del cromo como el sitio ó posición que llega a ocupar el ión Cr^{3+} . Un reconocimiento de lo anterior ha sido llevado a cabo en la sección 1.1. Es decir, el ión Cr^{3+} en esmeralda podría desplazar a los iones de aluminio Al^{3+} en sitio de coordinación seis de forma octaedral, como trataremos de mostrar.

Para establecer la estructura del espectro de absorción de la esmeralda, i.e., cromo trivalente en sitio octaedral se ha de reconocer el origen de cuatro bandas principalmente, dos anchas e intensas y dos estrechas, todas localizadas en el visible, de manera adicional el de establecer el color verde que tiene dicha gema al observarla a la luz visible.

De esta forma, la zona de transparencia se puede relacionar con la transmisión o ventana de no absorción. El verde del espectro visible se localiza en el intervalo de 490-560 nm.; en el espectro de absorción de la figura 4.3, se tiene un mínimo en 500 nm., i.e., de menor absorción, extendiéndose, en ambas direcciones la ventana de transmisión. Con esta asignación, se tiene que las dos bandas anchas, que están flanqueando a la banda verde de transmisión mencionada, semejantes en intensidad y relativamente en anchura que sugiere una correspondencia a transiciones de naturaleza con determinada analogía.

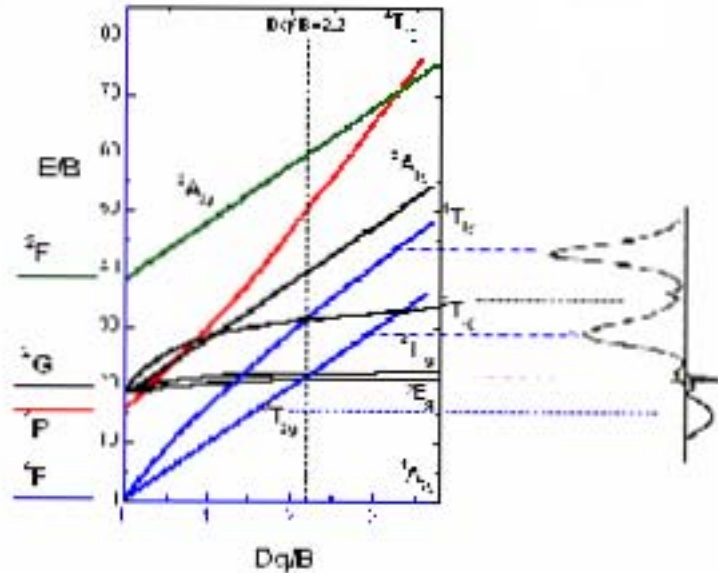


Figura 4.4: Diagrama de Tanabe Sugano. En el se representa la evolución de los términos de un ión libre de cromo en un campo octaedral. Dependiendo del valor Dq/B , el espectro se modifica en la posición de los niveles de energía. Se representa un espectro de absorción posible para un $Dq/B = 2,2$ como el rubí.

El llamado diagrama de Tanabe-Sugano, es la guía fundamental para reconocer las características generales del espectro de absorción del ión Cr^{3+} en sitio octaedral.

En el diagrama de Tanabe-Sugano el nivel mínimo de energía es el 4A_2 y dos de los primeros niveles excitados son 4T_2 y 4T_1 respectivamente, el otro es el nivel 2E . Por lo tanto, las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ tienen una analogía entre sí, sugiriendo una estructura, intensidad y forma comparables. Esta analogía no se denota con la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$.

En particular, el sobre índice de los diferentes niveles de energía son 4 y 2, indicando la multiplicidad de espín. Transiciones que no tengan la misma multiplicidad, son prohibidas de espín.

De lo anterior, se permite establecer que las bandas anchas corresponden a las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. La primera de baja energía y la segunda de alta energía, de acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano. En el caso del espectro de la esmeralda, los máximos de las bandas anchas se encuentran a longitudes de onda de 602 y 430.5nm, respectivamente. Es decir, en éstas bandas, se asigna el máximo a la posición del nivel de energía, en relación al nivel base. El ancho corresponde a la interacción de la red con el electrón de la transición. Estas bandas se dicen ser vibrónicas lo que corresponde a la influencia de la red y su acoplamiento con el ión

ópticamente activo.

Por otro lado, las líneas estrechas situadas en torno a los 679 y 682.5 nm corresponden a la transición no permitida de spin $^4A_2 \rightarrow ^2E$, gracias a lo cual su intensidad es mucho menor que la intensidad de las bandas anchas, pero son estrechas y además no tienen acoplamiento importante con la red. Finalmente, otras transiciones son posibles, pero débiles y poca es su aportación a la estructura del espectro de absorción óptica del ión Cr^{3+} en la red de esmeralda.

4.3. Espectroscopía de emisión

Ahora, lo que se presenta es la espectroscopía de emisión ó fotoluminiscencia. Se han realizado un conjunto de espectros con diversas condiciones físicas: a temperatura ambiente y baja temperatura, con diversas muestras a presión ambiente, y finalmente las de mayor interés para este trabajo, las que están en función de la presión a temperatura ambiente y baja temperatura. Esto último con diferentes longitudes de onda de excitación.

En primer lugar, vemos la emisión a temperatura ambiente de una de las muestras de esmeralda. La figura 4.5 exhibe un espectro de emisión a presión y temperatura ambiente. En donde el láser de excitación fue el de He-Ne 632.8nm. Los espectros de los otros lasers eran semejantes.

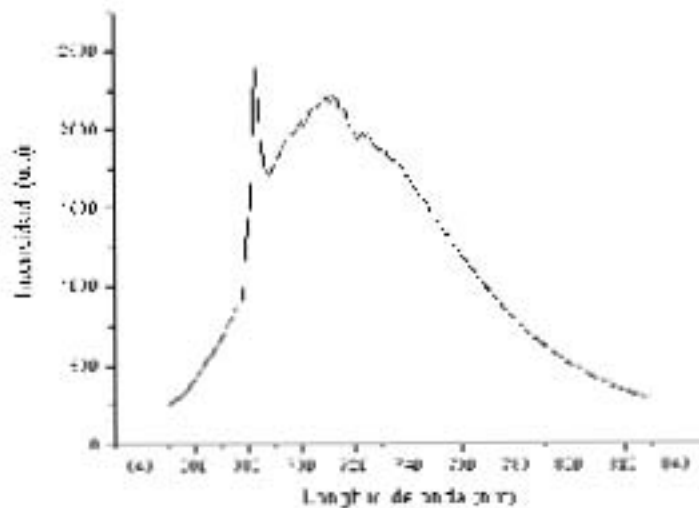


Figura 4.5: Espectro de emisión a presión y temperatura ambiente de la esmeralda. La longitud de onda de excitación es la del láser de helio-neón, 632.8nm.

En general, las muestras de esmeralda muestran una banda ancha y convenientemente excitadas una banda estrecha en 685 nm, mas ó menos notables. De hecho,

esta banda ancha es la que es de interés para su aplicación en producción de radiación láser sintonizable en el intervalo continuo 680-780 nm[16]. El espectro visto, es solo uno de las varias muestras y todos son semejantes en lo relativo a la banda ancha y otra mucho menos ancha pero intensa. Además, cuando es excitada con otras líneas láser, los espectros resultan ser muy semejantes entre sí. Estos espectros también sirvieron como base para identificar los cristales adquiridos, y poder estar seguros que eran auténticas esmeraldas, es decir, se compararon con los espectros publicados de esmeraldas[5, 19]. Algo más particular, tiene lugar cuando se realizaron espectros de emisión a presión ambiente y baja temperatura, 18K. Mostrado ahora en la figura 4.6. En ésta se muestra un conjunto de espectros, de una de las muestras cortadas y pulidas en forma de placas paralelas, realizados con excitación láser de tres longitudes de onda diferentes. La forma es muy distinta a la obtenida a temperatura ambiente. En realidad, se trata de espectros de una mayor complejidad, en ellos, destacan claramente un par de señales estrechas en torno a los 680 nm. de los cuales una es muy intensa, en todos los espectros. Después, una serie de líneas, más ó menos estrechas, que tienen lugar con las diferentes excitaciones pero con algunas variaciones entre sí, estas últimas sobre una banda ancha, reminiscencia de la banda de temperatura ambiente, cuya extensión llega hasta los 800 nm.

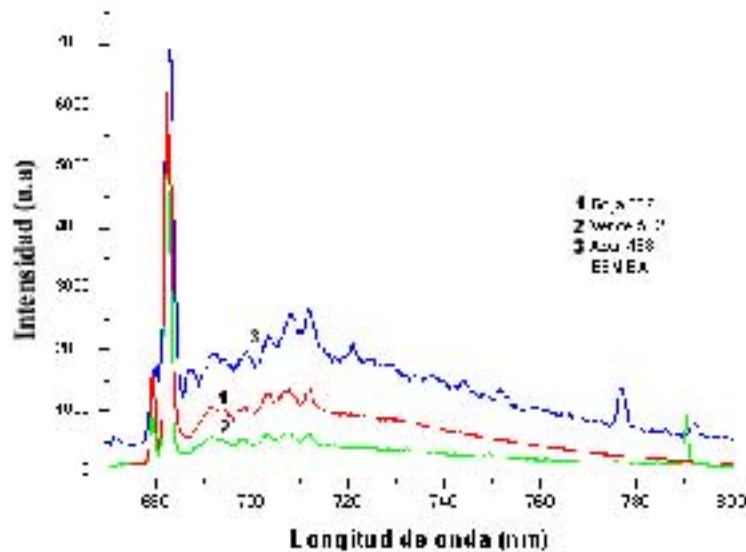


Figura 4.6: Espectros de emisión de la muestra A de esmeralda. La longitud de onda de excitación corresponde a tres líneas láser: 632.8, 532 y 488 nm. La temperatura fue de 18K y a presión ambiente.

La figura 4.7, muestra 4 espectros realizados con otra muestra en condiciones semejantes y hasta con cuatro líneas láser de excitación. Observando, esta tiene las mismas características de la figura 4.6, lo que refuerza lo anterior, a saber: la textura del conjunto de espectros se parecen entre sí. Sólo algunos picos a longitud de onda mayor a 720nm. que no tienen regularidad en forma y presencia, y pueden ser reflejos

procedentes del láser.

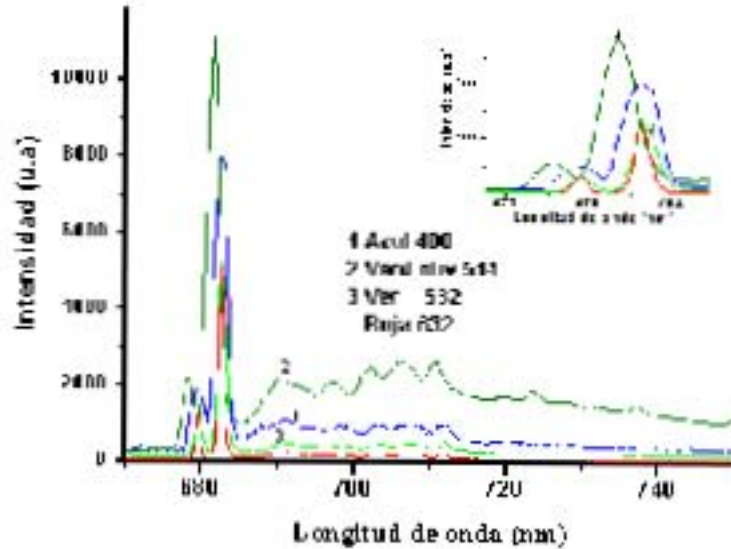


Figura 4.7: Espectros de emisión de la muestra B de esmeralda. La longitud de onda de excitación corresponde a cuatro líneas láser : 632.8, 532, 514.5 y 488 nm. La temperatura fue de 18 K y a presión ambiente. En el recuadro se ve un acercamiento del espectro de las líneas más intensas.

De las dos figuras anteriores, se observa que las dos líneas estrechas no están centradas en la misma longitud de onda, es decir, su máximo se modifica con la longitud de onda de excitación. Para la banda de mayor intensidad, la que está a menor energía, corresponde a la excitación de 514.5 nm y la que se presenta a mayor longitud de onda, menor energía, corresponde a la excitación de 488 nm. También la serie de bandas pequeñas tienen una dependencia de la longitud de onda de excitación. Además, la intensidad de las bandas entre sí no es igual. Las bandas se sugiere se pueden excitar en una forma más selectiva dependiendo de la longitud de onda.

Ahora observemos la fotoluminiscencia en función de la presión. La figura 4.8 corresponde a un conjunto de espectros de emisión a temperatura ambiente, excitados con una longitud de onda láser de 488 nm. Cada uno de los seis espectros corresponde a una presión hidrostática que va desde 0.76 hasta 4.24 GPa. El intervalo de longitudes de onda es más restringido, de 698 a 730 nm. debido a que cuando se realizan medidas con presión, en la celda se aloja un pequeño trozo de rubí y su señal es muy intensa entre 692 y 696 nm. En el presente caso no se incluyó esta región en los espectros.

Los espectros se enfocan sobre la zona de alta complejidad presentados a temperatura ambiente. La forma de dichos espectros no se modifica con la presión de

manera sustancial. En realidad, contienen una serie de máximos bien definidos. Con el incremento de la presión la forma se modifica poco a poco y lo que se analiza es el seguimiento o determinación de los máximos de la longitud de onda. En particular, se desplazan hacia mayores longitudes de onda aunque dicho desplazamiento es pequeño en función de la presión.

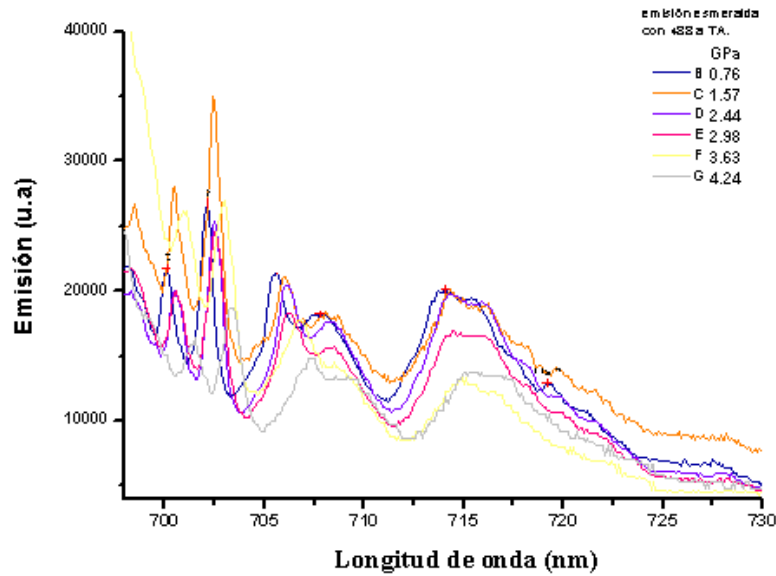


Figura 4.8: Emisión de la esmeralda a temperatura ambiente, excitada con una línea láser de 488nm. Se alcanzaron un conjunto de seis presiones diferentes, tal como se indica.

A continuación se obtienen los máximos de los espectros, los cuales se encuentran a una cierta longitud de onda.¹

Presión (GPa)	Longitud de onda (nm)±0.2	Longitud de onda (nm)±0.2	Longitud de onda (nm)±0.2	Longitud de onda(nm)±0.2	Longitud de onda (nm)±0.2
0.76 ± 0.04	700.1	702.1	705.6	707.6	714.1
1.57 ± 0.07	700.5	702.4	706.0	708.1	714.3
2.44 ± 0.09	700.5	702.5	706.1	708.4	714.4
2.98 ± 0.1	700.6	702.5	706.2	708.5	714.4
3.63 ± 0.1	701.1	703.0	706.8	708.5	714.8
4.27 ± 0.2	701.5	703.3	707.2	708.6	715.4

Cuadro 4.1: Posiciones de los máximos de los espectros en función de la presión

¹Las incertidumbres reportadas son las indicadas por los equipos, otras como la presión fueron calculadas. En las siguientes gráficas, las incertidumbres de las ordenadas al origen y las pendientes se calcularon utilizando el programa *Originpro* 7.0.

Lo conveniente es transformar a sus correspondientes valores en unidades de energía², en cm^{-1} . Los valores son los siguientes:

Presión (GPa)	Energía $\pm 5.0(\text{cm}^{-1})$	Energía $\pm 5.0(\text{cm}^{-1})$	Energía $\pm 5.0(\text{cm}^{-1})$	Energía $\pm 5.0(\text{cm}^{-1})$	Energía $\pm 5.0(\text{cm}^{-1})$
0.76 ± 0.04	14276	14235	14164	14124	13996
1.57 ± 0.07	14267	14229	14156	14114	13992
2.44 ± 0.09	14267	14227	14154	14108	13990
2.98 ± 0.11	14265	14227	14152	14106	13990
3.63 ± 0.15	14255	14217	14140	14106	13982
4.27 ± 0.20	14247	14211	14132	14104	13970

Cuadro 4.2: Posiciones en unidades de energía en cm^{-1} de los máximos

La figura 4.9 toma en cuenta el desplazamiento de la posición en cm^{-1} en función de la presión.

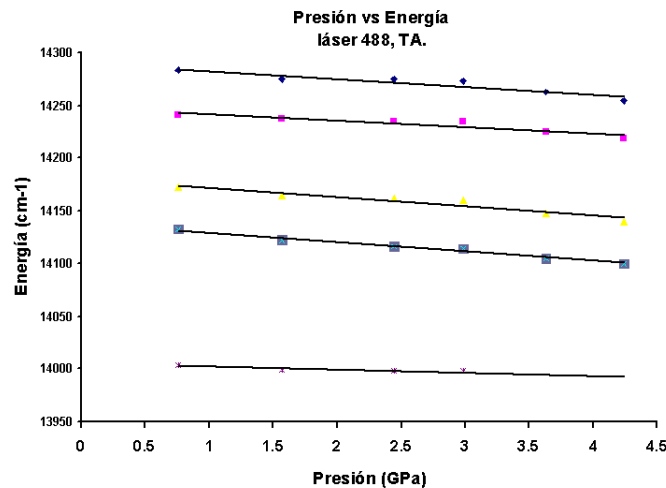


Figura 4.9: Posición de los máximos en energía en cm^{-1} en función de la presión hidrostática a temperatura ambiente, la longitud de onda de excitación fue 488 nm.

En la figura 4.10 se observa la evolución de cada máximo de la figura anterior, en función de la presión y se señala el mejor ajuste lineal.

$${}^2E(\text{cm}^{-1}) = 8060 \cdot (\text{eV}) = 8060 \left[\frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \right] \approx \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})}$$

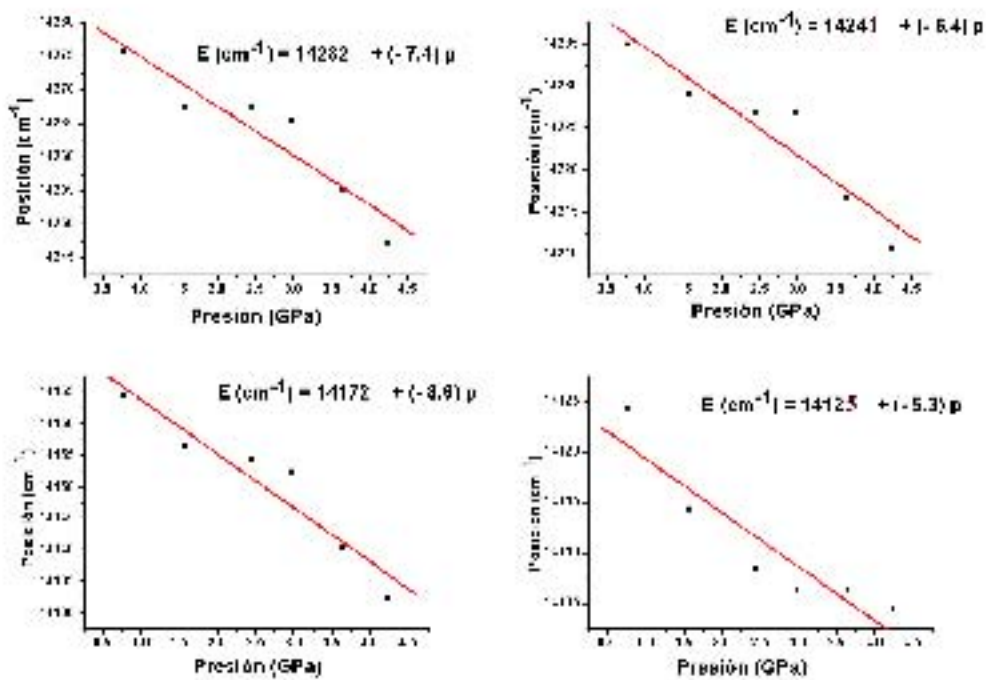


Figura 4.10: Aquí se observa el seguimiento particular de cada máximo en función de la presión.

Siguiendo cinco de los máximos de energía vemos que decrece lentamente con la presión de manera lineal. Las pendientes tienen valores del mismo orden de magnitud y es de interés obtener la ordenada al origen ó posición a cero presión.

4.4. Fotoluminiscencia a baja temperatura

A continuación se muestran los resultados de la fotoluminiscencia a bajas temperaturas y altas presiones. La figura 4.11, fue realizada a 18 K, con una excitación láser de 632.8 nm. En ella tiene lugar una sola recta es decir un solo máximo. Ello es lo que se observa cuando la esmeralda es excitada a baja temperatura con dicho láser. Es notable, que con este láser solo una línea está presente, en tanto que son varios los máximos cuando se excita con otras líneas láser. La ordenada al origen de $14644 \pm 6.74\text{cm}^{-1}$ corresponde a que el máximo se encuentra a 682.5 nm. La pendiente es negativa y ligeramente mayor que las pendientes de la figura 4.10 a temperatura ambiente. Para esta parte se alcanzaron presiones cercanas a 9.5 GPa.

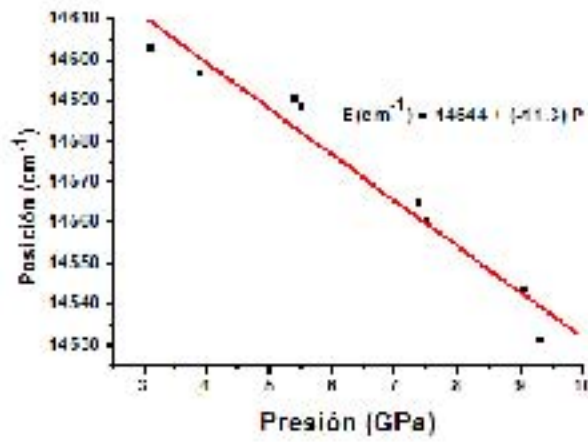


Figura 4.11: Posición en energía en función de la presión del máximo de emisión de la esmeralda cuando es excitada con el láser de 632.8 nm. Solamente una línea intensa está presente a diferencia de cuando se excita con otras longitudes de onda.

Las siguientes figuras se refieren a los máximos en energía en función de la presión. Para los distintos láseres de excitación que se utilizaron; 488, 514.5 y 532 nm.

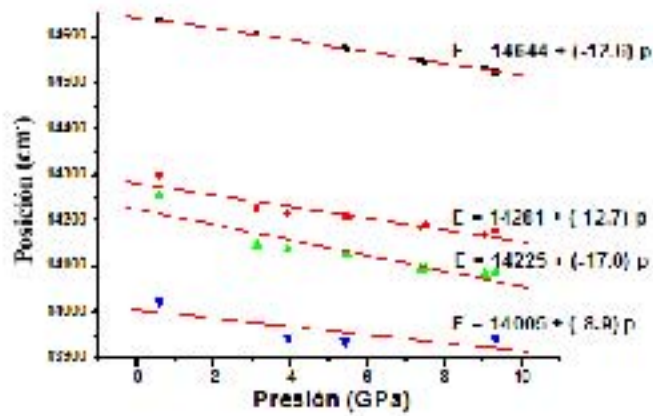


Figura 4.12: Posición en energía en función de la presión de los máximos de emisión de la esmeralda, el láser de emisión es de 488 nm. Las cuatro líneas indican el seguimiento de 4 máximos.

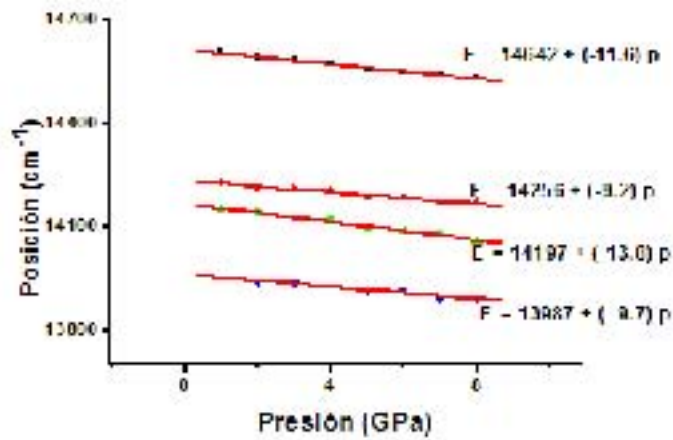


Figura 4.13: Posición en energía en función de la presión de los máximos de la esmeralda, el láser de emisión es de 514.5 nm.

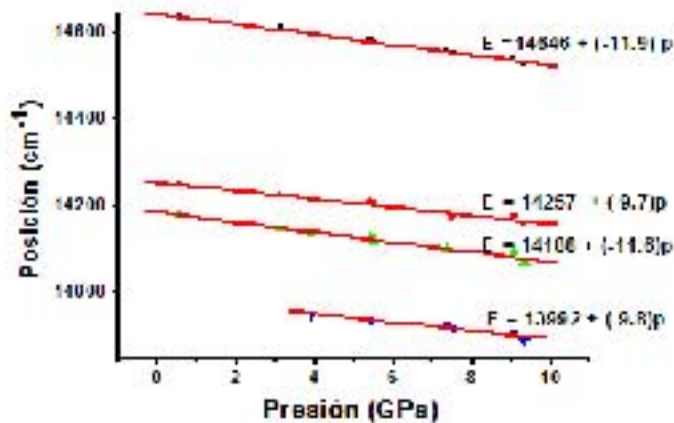


Figura 4.14: Posición en energía en función de la presión de los máximos de la esmeralda, el láser de emisión es de 532 nm.

Tanto en estas tres últimas gráficas como la de la figura 4.11 corresponden a las mismas presiones aplicadas (0.56, 3.11, 3.91, 5.4, 5.51, 7.36, 7.51, 9.04, 9.31) en GPa y temperaturas 18 K. La figura 4.11 contiene una sola línea recta correspondiente a una sola señal de máximo. En cambio, las tres siguientes, correspondientes a otras longitudes de excitación láser, contienen varias rectas en particular cuatro (cuatro máximos).

4.5. Discusión general de los resultados

4.5.1. Absorción óptica

Los espectros de absorción así como los datos estructurales de la esmeralda muestran que el cromo es responsable de la absorción óptica. Se quiere mostrar, en la presente sección, como los iones de Cr^{3+} se alojan en la red cristalina y la importancia de esto para la interpretación de este trabajo.

El cromo, en sus enlaces químicos, suele perder tres electrones, y actuar con valencia 3+. En cristales como el óxido de aluminio -rubí- se inserta en posición de aluminio con una coordinación seis en un medio octaedral, aunque, en general con una ligera distorsión.

La red de alejandrita, BeAlO_3 , contiene dos cationes Be^{2+} y Al^{3+} . El ión Cr^{3+} tiene estas dos posibles opciones para alojarse, es decir, los sitios ocupados por iones de berilio o los de aluminio. A partir del balance eléctrico resulta claro que toma posición de aluminio. Además, en esta posición el entorno es de unos oxígenos en arreglo octaedral y los espectros de absorción muestran semejanza con el rubí y la alejandrita.

De manera similar, en niobato de litio, LiNbO_3 , el cromo puede alojarse en posición de sitio de Li^+ ó de Nb^{5+} . En cada caso, la diferencia de valencia es -2 y +2, respectivamente. En algunas condiciones, el ión cromo se aloja en sitio de litio y en otros en sitio de niobio. Ambos sitios tienen una simetría octaedral y ello se refleja en el espectro de absorción.

El cristal de *berilo* está constituido de una molécula de varios cationes y oxígenos, $\text{Be}_3\cdot\text{Al}_2\cdot\text{Si}_6\text{O}_{18}$. De acuerdo a la sección 2.1 dedicada a la estructura de la esmeralda, los cationes son: silicio, aluminio y berilio, los cuales contienen valencias diferentes entre sí: 4+, 3+ y 2+, respectivamente. El aluminio suele actuar con una valencia de 3+, este es el único catión con una valencia coincidente con el ión Cr^{3+} , el cual también se aloja en un sitio de coordinación seis, formada del mismo número de oxígenos, en simetría octaedral. El ión cromo Cr^{3+} se puede alojar en forma que substituye a un ión de aluminio de la red. Además, los radios iónicos de los iones Cr^{3+} y Al^{3+} son 0.76 Å y 0.68 Å, respectivamente, mientras que los del Be^{2+} y Si^{4+} son: 0.59 Å y 0.54 Å y son sitios tetraedricos; se nota un mejor ajuste entre iones de cromo y aluminio que con relación a los otros dos iones. Entonces, por un lado se tiene una posible ocupación estructural de cromo en los sitios octaedrales que ocupa el aluminio en la esmeralda, pero, también, los espectros de absorción de la esmeralda de varias muestras tienen las características de estar en sitio octaedral, como rubí ó alejandrita ó niobato de litio. De esta manera, establecemos que en la esmeralda los sitios de cromo son de simetría octaedral y se analizarán tanto los espectros de absorción como los de emisión con el diagrama de Tanabe Sugano, para iones d^3 .

Los espectros de absorción indican, por comparación, un campo cristalino de la

esmeralda menor que el del rubí y la alejandrita pero mayor que el del niobato de litio. Ello se deriva de la posición de las bandas anchas de las que se nota una posición hacia altas energías, menor longitud de onda, figura 4.2. En particular, el máximo de la banda de menor energía, mayor longitud de onda, llamada 4T_2 , representa la intensidad de campo cristalino, es decir el valor $10Dq$, por ser el primer estado excitado, tal como se expuso en el capítulo 2. De la figura 4.3, el máximo en longitud de onda de esta banda es 602 nm. Que expresado en energía resulta $10Dq = 16611 \text{ cm}^{-1}$, un campo relativamente alto. Una buen cálculo del parámetro B es posible de acuerdo a la siguiente expresión:[9]

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)} \quad (4.1)$$

donde $\Delta E = E({}^4T_2) - E({}^4T_1)$. Así, con $E(430.5\text{nm}) - E(602\text{nm.}) = (23228 - 16611) \text{ cm}^{-1} = 6618 \text{ cm}^{-1}$. Resulta un valor de $Dq/B = \mathbf{2,51}$, para las esmeralda, es decir, este es el valor en el eje de las abcisas en el diagrama de Tanabe-Sugano. Este valor indica estar a la derecha del punto de cruce de los niveles de energía 2E y 4T_2 . Se establece este cristal como de campo cristalino alto lo cual determina que el primer estado excitado es 2E y el segundo es 4T_2 , aunque ambos niveles de energía están relativamente cerca. En los cristales de alto campo cristalino las bandas anchas están, en posición, hacia longitudes de onda menores. Separándose más del nivel 2E el cual, en el diagrama de Tanabe-Sugano, no depende mucho de la abcisa Dq/B , se mantiene como independiente del campo cristalino. Esto tiene una importancia porque en los iones de metales de transición, el nivel de energía emisor, es el primer estado excitado. Además la forma del espectro de emisión dependerá de los estados involucrados en el proceso de la transición. Ahora, la forma de los espectros de absorción es útil para excitar con la longitud de onda adecuada, por que a mayor absorción implica una mayor emisión de fotones, así mismo un mejor espectro de emisión con menor ruido, particularmente cuando las condiciones de observación son desfavorables, como es el caso presente, con cristales muy pequeños.

4.5.2. Espectroscopía de Emisión

En este trabajo de tesis, para la esmeralda, los espectros de emisión tienen un complejidad muy grande porque se ha mostrado que su forma a temperatura ambiente es más ancha, suave y sencilla. Cuando la temperatura es 18K, la forma ha cambiado de manera sorprendente, muestra muchas texturas y es sinuoso y complicado. Aún cuando se aplican diferentes longitudes de onda láser, como excitación, cambia la forma. No es así para el rubí, el cual tiene dos emisiones muy estrechas y no dependen de la longitud de onda de excitación. En la alejandrita, solo cambia la forma del espectro cuando se realiza a temperatura ambiente o baja temperatura.

En el caso de iones con subcapa $3d^3$, como el Cr^{3+} , el instrumento de interpretación y comprensión de los espectros de emisión vuelve a ser el diagrama de Tanabe-Sugano, en el cual se representa, para un material ó cristal con una abcisa Dq/B , la estratificación adecuada de los niveles de energía, lo cual se determina por los espectros de absorción como se indicó en la sección anterior.

En general, las bandas anchas corresponden a transiciones entre niveles con diferente acoplamiento electrón-red y la gráfica de la figura 4.5 muestra una gran anchura. Por la forma asimétrica indica que no se trata de una sola banda. Una forma estrecha suele estar en el lado de alta energía en forma de un pico. Para temperatura ambiente, la estructura de un espectro de emisión puede indicar que tres emisiones pueden tener lugar: dos de forma de banda ancha y una estrecha. En el diagrama de Tanabe-Sugano, el espectro de emisión tiene lugar desde el estado excitado más bajo. Una banda ancha, en emisión proviene de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ y como se sugiere que dos bandas anchas están presentes en el espectro, posiblemente provienen de dos posiciones en el diagrama Tanabe-Sugano y una estrecha que proviene de campo alto dada por la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ en sitio de campo alto.

Cuando se aplica baja temperatura a una muestra, como en las figuras 4.6 y 4.7, se encuentra una banda ancha sobre la cual se tiene una serie de picos relativamente pequeños y una línea intensa en menor longitud de onda. También, se notan algunas diferencias con la longitud de onda de excitación. Son varias las líneas estrechas que aparecen y su identificación no es algo simple y directo con estos espectros. Aunque la banda ancha disminuye en intensidad, no se puede ahora definir que pueda ser de dos componentes de bandas anchas en ella. Los picos estrechos se pueden asignar a transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ cuyo valor Dq/B en el eje de las abcisas no es el mismo, dado que son de diferente energía. Pero aún no se puede definir como asignar, tantas emisiones a la transición mencionada.

Ahora, con la toma de espectros de emisión con una longitud de onda adecuada de excitación a temperatura ambiente, figura 4.8, se muestran un conjunto de espectros que eluden la emisión del rubí colocado en la celda de alta presión DAC -Diamond Anvil Cell- para medir la presión hidrostática. Aún cuando a presión ambiente las emisiones en esta zona no se definen con claridad, es notoria la mejora en definición, en forma e intensidad cuando se aplica presión. Con un seguimiento sistemático de la longitud de onda de los máximos, en cada uno de los espectros de diferentes presiones, se logra encontrar un ajuste que permite sugerir que no son señales casuales o indeseables sino que corresponden a aspectos regulares del espectro de emisión. Esto es lo que representa la figura 4.9. Un conjunto de rectas que ajustan a las energías respectivas en los máximos. Algunas de las señales son todavía difusas y aún con las mayores presiones.

Los datos de estas rectas pueden ser reveladores para dar una posible interpretación. Pero cuando se realizan los espectros a menor temperatura -18k- se revelan los detalles con una mejor definición. También se nota que las líneas de emisión

tienen una mejor definición, lo que permite un seguimiento en cada caso con cuatro longitudes de onda: 632.8, 532, 514.5 y 488 nm.

La figura 4.11 representa la posición en energía de un máximo con una excitación láser 632.8 nm, cuando se incrementa la presión hasta 9.4 GPa. Aquí se puede observar una ligera variación con la presión. Esto se explica a través del diagrama Tanabe-Sugano, ya que al aplicar presión sobre el cristal se reducen las distancias entre iones, incrementándose el campo electrostático sobre el ión cromo. Se avanza en el diagrama de Tanabe-Sugano a mayores valores sobre la abscisa (Dq/B). La diferencia de energías entre los niveles respectivos de la emisión, esto es, 2E y 4A_2 , no se modifica debido que tienen una pequeña pendiente con la intensidad de campo Dq . La pendiente de la ecuación, indica que la diferencia de energía se modifica sólo $11.3 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$, cuando el cambio de presión es de un GPa.

En cambio, en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 que ilustran la variación de las líneas de emisión con la presión con excitaciones de 488, 514.5 y 532 nm, respectivamente, muestran cuatro rectas con sus respectivas pendientes y ordenadas al origen. Las pendientes en todos los casos indican una leve variación de la energía de la transición con la presión aplicada. La observación de la estrechez de cada banda de emisión así como la mencionada leve variación con la presión indica que cada recta podría estar relacionada con una transición del tipo ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. En algunas redes, como el rubí, esta transición consiste de un par de líneas debido a que el nivel 2E , el cual es doblemente degenerado, se rompe en dos debido a distorsiones que afectan el sitio en el cual se localiza el centro óptico de cromo.

En cada línea recta de las bandas, seguidas con la influencia de la presión se tiene su pendiente y ordenada al origen. Entonces, en el cuadro 4.3, se separan por longitudes de onda de excitación, las ordenadas al origen de las rectas obtenidas presentes en cada caso.

Excitación (nm) $\pm 0.05\text{nm}$	ordenada al origen (cm^{-1})	ordenada al origen (cm^{-1})	ordenada al origen (cm^{-1})	ordenada al origen (cm^{-1})
632.8	14644 ± 6.7			
532	14646 ± 2.4	14257 ± 4.4	14188 ± 5.0	13992 ± 13.1
514.5	14642 ± 4.9	14256 ± 3.2	14197 ± 6.6	13987 ± 9.3
488	14644 ± 3.1	14281 ± 10.4	14225 ± 16.8	14005 ± 22.2

Cuadro 4.3: Posición de la ordenada al origen -presión cero- de cada una de las rectas de las figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14. Todas son de baja temperatura, 18 K.

En la primera columna, la ordenada al origen de las cuatro rectas correspondientes a la banda de mayor energía, tienen un valor muy parecido. La variación entre sí es pequeña, por lo cual se asigna a una misma transición; y corresponde a una misma recta con valor $14644 \pm 6.7 \text{ cm}^{-1}$. Por lo demás, es una línea muy intensa y definida cuando se excita con un láser He-Ne de 632.8nm (la separación con la siguiente columna es del orden de 400 cm^{-1}). Los dobletes 2E se rompen en

condiciones de distorsión del sitio octaedral, en cantidades cercanas a 70 cm^{-1} en niobato de litio[17], y de 37 cm^{-1} en rubí . Por lo tanto esta recta es una transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

Ahora, el conjunto de ordenadas de la última columna tienen un valor promedio de $13995 \pm 22.2 \text{ cm}^{-1}$ que se puede considerar como un punto en el cual convergen las rectas correspondientes. Realmente, se encuentra separada de la recta más próxima en aproximadamente 190 cm^{-1} por lo que se puede considerar como una transición ajena a las demás.

En cambio, los valores convenientes a las columnas de en medio, correspondientes a 532 y 514.5, no coinciden al compararlas con los valores de 488nm. Sin embargo, los valores son próximos entre sí. Además por las diferencias entre esas columnas, que rondan los 70 y 60 cm^{-1} , podrían asociarse como pertenecientes a la transición de un doblete 2E hacia el estado base 4A_2 .

De manera análoga, para la segunda y tercera columna con la excitación de 488 nm. Se asocian como un par semejante al párrafo anterior. Es decir como una transición de un doblete 2E hacia el estado base 4A_2 , excitada sólo por la longitud de onda 488 nm.

Lo que se interpreta de la discusión del cuadro 4.3 es que se tienen varias transiciones estrechas diferentes. Como el ión cromo en cuatro entornos con diferente intensidad, que generan la correspondiente separación en energía. Esto sin contar la presencia de la banda ancha que es de iones de cromo en campo cristalino débil. La banda referida es muy ancha y anteriormente se ha comentado la posibilidad de que esté formada por dos bandas anchas.

Por otro lado, se tiene en el ajuste de las rectas, la pendiente correspondiente a cada una de ellas que indica una diferente respuesta a la intensidad de campo cristalino, aún cuando se trata de cromo trivalente en simetría octaedral en todos los casos. Para continuar, se forma el cuadro 4.4, con las pendientes de las rectas dadas para cada excitación.

En la primera columna, las pendientes parecen ser comunes, excepto para la excitada con 488 nm. La cual tiene una pendiente un poco más intensa, afectada más, por la intensidad de campo cristalino, indicando que del centro óptico cuya ordenada al origen es $14644 \pm 17.1 \text{ cm}^{-1}$ parten dos rectas ó niveles de energía, uno de los cuales es excitado con el láser de mayor energía, de 488nm. Las otras tres pendientes se pueden representar como una única, cuyo valor es: $-11.6 \pm 1.2 \text{ cm}^{-1}$.

Observando la última columna, el segundo y el tercer renglón corresponden a una pendiente de una recta común, como en el caso de la ordenada al origen de la tabla anterior, pero difiere para el caso de la obtenida con la excitación de 488nm. Por lo que se concluye que, apartir del punto $13995 \pm 35.5 \text{ cm}^{-1}$, se “abre” en dos niveles de energía, cuando la presión se incrementa.

El renglón de 488nm. indica que esta longitud de onda excita un conjunto de iones de cromo que son afectados por la presión, en el caso de la primera y última

columna. Aunque los valores de en medio de este renglón se habían asignado a un centro diferente desde la discusión de la tabla anterior.

Excitación (nm)	pendiente (cm^{-1}) \pm	pendiente (cm^{-1})	pendiente (cm^{-1})	pendiente (cm^{-1})
632.8	-11.3 ± 0.5			
532	-11.9 ± 0.3	-9.7 ± 0.7	-11.6 ± 0.8	-9.8 ± 0.9
514.5	-11.6 ± 0.4	-9.2 ± 0.5	-13.8 ± 0.9	-9.7 ± 0.9
488	-12.6 ± 0.5	-12.7 ± 1.6	-17.0 ± 2.1	-8.9 ± 0.9

Cuadro 4.4: Pendiente de cada una de las rectas ajustadas a la energía en los máximos de las figuras 10, 11, 12, y 13. Las columnas separan la longitud de onda de la excitación. Todas son de baja temperatura -18 K-

El hecho de que la de esmeralda tenga una simetría hexagonal puede ser el punto para que se diversifique tanto la emisión en un conjunto de líneas cuya detección y separación, logra la aplicación de altas presiones y la espectroscopia de emisión.

Por otro lado en la figura 4.7 se ilustra en detalle el conjunto de bandas estrechas e intensas. Como puede advertirse diferentes medios de respuesta ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Cuando se varía la longitud de excitación 488, 514.5, 532 y 632.8, excitan de diferente forma al cristal. Se tienen varias transiciones ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, lo que parece que indica semejanza entre la respuesta de diferentes cromos; en realidad de sitios muy parecidos en los que se alojan los iones de Cr^{3+} . Además, la relación de la altura (intensidad) luminiscente entre la transición ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ y la banda ancha, tiene variaciones que denotan el hecho de que depende de la excitación que varia la respuesta o como lo que suele conocerse como sitio de Cr.

Cuando el número de *Huang Rhys* S no es grande, tiene lugar una banda ancha con textura, tal como se bosqueja en la figura 2.6. Sobre la banda ancha se superpone una estructura, de manera que surgen los modos fononicos. En este sentido sugiere que las diferentes rectas de las columnas 2,3 y 4 se relacionan con excitaciones del nivel vibracional, una evolución semejante a las transiciones ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$.

En resumen, la complejidad observada en los espectros de emisión, apuntan a la existencia de sitios de cromo en la red de berilo, que da lugar a diferencias en los espectros de emisión en su conjunto cuando se aplica presión al cristal de esmeralda.

Capítulo 5

Conclusiones

Con la espectroscopia de emisión y además con la ayuda de la espectroscopia de absorción se logra un mayor detalle de los sitios de cromo presentes en la esmeralda. Las emisiones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ son bandas poco sensibles al campo cristalino pero permiten la detección de los sitios. También se ha logrado una espectroscopia de sitios en la esmeralda por medio del uso de diferentes líneas láser de excitación.

Cuatro son los sitios de cromo posibles en nuestro cristal de esmeralda. Por tanto, la presión es un medio que permite seguir y determinar los posibles sitios de cromo en la esmeralda.

Con la ayuda de resonancia paramagnética electrónica sería posible estudiar estos centros aquí puestos al descubierto.

Es recomendable realizar medidas a mayores presiones que las alcanzadas en el presente estudio, para la mejor definición de los sitios.

Un estudio sistemático con esmeraldas sintéticas es una buena opción, particularmente de con un mayor tamaño.

También sería deseable obtener las vidas medias, para poder elucidar los aspectos de la textura de las bandas.

Apéndice A

Campo cristalino

La aproximación de campo cristalino se reduce al cálculo de la energía de una carga eléctrica en un campo eléctrico. El problema de la teoría de campo cristalino es el de calcular la energía asociada con cada uno de los estados orbitales posibles en un campo cristalino específico.

Como necesitamos calcular la energía de un electrón, el camino obvio es definir el campo cristalino en términos del potencial $V(x, y, z)$ el cual está en función de las coordenadas espaciales. Si el electrón tiene coordenadas (x_1, y_1, z_1) en un instante, su energía es simplemente $eV(x, y, z)$. Sin embargo, experimentalmente no es posible obtenerla tan fácilmente; en vez de esto necesitamos calcular el valor promedio de la energía $eV(x, y, z)$, donde el intervalo de valores (x, y, z) es determinado por la función de onda en cuestión.

Supongamos que tenemos un sistema coordinado y las cargas e en los puntos siguientes $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$, $(0, 0, \pm b)$. Se trata de un sistema con simetría tetragonal, en el cual cuando a tiende a b se convierte en un sistema con simetría octaedral. Ahora, las cargas en $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$ dan lugar a un potencial eléctrico en el punto (x, y, z) , cada una, dado por:

$$V_1(x, y, z) = \frac{e}{R} = \frac{e}{((a-x)^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = \frac{e}{(a^2 + r^2 - 2ax)^{1/2}} \quad (\text{A.1})$$

$$V_2(x, y, z) = \frac{e}{R} = \frac{e}{((-a-x)^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = \frac{e}{(a^2 + r^2 + 2ax)^{1/2}}$$

$$V_3(x, y, z) = \frac{e}{R} = \frac{e}{((x^2 + (a-y)^2 + z^2)^{1/2}} = \frac{e}{(a^2 + r^2 - 2ay)^{1/2}}$$

$$V_4(x, y, z) = \frac{e}{R} = \frac{e}{(x^2 + (-a-y)^2 + z^2)^{1/2}} = \frac{e}{(a^2 + r^2 + 2ay)^{1/2}}$$

donde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Otros potenciales eléctricos semejantes tienen lugar por las cargas en $(0, 0, \pm b)$ los cuales están dado respectivamente por:

$$V_5(x, y, z) = \frac{e}{R} = \frac{e}{(x^2 + y^2 + (b - z)^2)^{1/2}} = \frac{e}{(b^2 + r^2 - 2bz)^{1/2}}$$

$$V_6(x, y, z) = \frac{e}{R} = \frac{e}{(x^2 + y^2 + (-b - z)^2)^{1/2}} = \frac{e}{(b^2 + r^2 + 2bz)^{1/2}}$$

El desarrollo en serie en términos de r/a , x/a y -otros como y/a y z/b - hacen que las potencias impares sean anuladas entre sí y términos al orden mayor al cuarto orden se puedan despreciar. Resulta por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e}V(x, y, z) = & \left(\frac{4}{a} + \frac{2}{b}\right) - \left(\frac{2r^2}{a^3} + \frac{r^2}{b^3}\right) + 3\left(\frac{x^2 + y^2}{a^3} + \frac{z^2}{b^3}\right) + \frac{3}{4}\left(\frac{2r^4}{a^5} + \frac{r^4}{b^5}\right) \\ & - \frac{15}{2}\left(\frac{r^2(x^2 + y^2)}{a^5} + \frac{r^2z^2}{b^5}\right) + \frac{35}{4}\left(\frac{x^4 + y^4}{a^5} + \frac{z^4}{b^5}\right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Si $a = b$ y utilizando que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ el campo es cúbico, con lo cual se tiene una simetría cúbica y el potencial eléctrico es:

$$V_{cub} = \frac{35}{4} \frac{e}{a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \quad (\text{A.3})$$

Sí $b = a + \delta$; con $\delta \ll a$ (es decir, una pequeña distorsión del octaedro) tenemos:

$$V = \frac{35}{4} \frac{e}{a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) - 3 \frac{e}{a^3} (3z^2 - r^2) \frac{\delta}{a} - \frac{e}{a^5} (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) \frac{\delta}{a} \quad (\text{A.4})$$

$$V = V_{cub} + V_{tetragonal}$$

Lo anterior expresa el campo electrostático en torno al origen en coordenadas cartesianas y es útil para mostrarnos una expresión sorprendentemente simple. Sin embargo, las funciones de onda, del hidrógeno al menos, se expresan de manera natural en coordenadas esféricas, es decir, se utilizan los armónicos esféricos. Por ello es conveniente escribir lo anterior en coordenadas esféricas. Más aún la expresión del campo cúbico es[7]:

$$V_{cub} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{e}{a^5} r^4 \{Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}[Y_4^4 + Y_4^{-4}]\} \quad (\text{A.5})$$

En realidad se han retenido los términos necesarios para tratar con iones cuyos electrones sean d , como el Ti^{3+} , V^{3+} y particularmente de Cr^{3+} , porque para iones de tierras raras se requiere retener términos hasta orden seis.

Dichos iones tienen una capa cerrada de tipo argón y los electrones externos son una capa $3d^n$ (n el numero de electrones, d^1 para Ti^{3+} , d^2 para V^{3+} , d^3 para Cr^{3+} , y así hasta el d^9 para el Cu^{2+}). No es fácil tratar con un ión que tiene muchos

electrones, pero la aproximación que se lleva a cabo consiste en considerar la carga de capa cerrada -tipo argón- y los electrones de la capa d interactuando con el exterior. La carga de tipo argón está distribuida con simetría esférica de manera que no tiene una interacción sino como carga puntual, en tanto los electrones d tienen una distribución angular la cual tiene consecuencias en la espectroscopia de los mencionados iones en sólidos.

Se ha logrado una expresión para el campo cristalino en una simetría octaedral y para encontrar el efecto que pueden tener sobre los iones, debemos tener las funciones de onda sobre las cuales debe operar dicho campo cristalino. Las funciones de onda pueden ser las del átomo de hidrógeno, de las cuales las de interés serán las funciones $3d$. Con $n = 3$, $l = 2$, $m = 2$ y $n = 3$, $l = 2$, $m = -1$.

$$R_{31} = \left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} 4\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{3a} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{3a}\right) e^{-\frac{Z}{3a}r} \quad (\text{A.6})$$

$$R_{32} = \left(\frac{Z}{3a}\right)^{3/2} 2\frac{\sqrt{2}}{3}\sqrt{5}\left(\frac{Zr}{3a}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Zr}{3a}\right) e^{-\frac{Z}{3a}r}$$

con

$$\psi_{32-1} = \frac{\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-\frac{Z}{3a}r} \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\varphi}$$

y

$$\psi_{322} = \frac{\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}}{162\pi^{1/2}} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-\frac{Z}{3a}r} \text{sen}^2\theta e^{+2i\varphi}$$

$$\langle 322|H_{cub}|32-1\rangle = \frac{\left(\frac{Z}{a}\right)}{162 * 81\pi} \int \left(\frac{Zr}{a}\right)^4 e^{-\frac{2Z}{3a}r} r^2 dr \int H_{cub} \text{sen}^4\theta \cos\theta d\theta \int e^{-3i\phi} d\phi$$

En general, se puede hacer que el subintegrando angular sea tal que:

$$\langle 322|H_{cub}|32-1\rangle \sim \int H_{cub} Y_4^3 \text{sen}\theta d\theta d\phi$$

En general, cualquier producto de armónicos de segundo orden puede ser expresado como el producto de armónicos de cuarto orden. De manera análoga para electrones f , la expansión contiene términos hasta de sexto orden. Así si V_n^m es un armónico esférico, la integral $\int \psi_M V_n^m \psi_{M'} dV = 0$ a menos que $n \leq 4$ (para electrones d) y $n \leq 6$ (para electrones f) lo cuál se debe a la ortogonalidad de los armónicos esféricos.

Es conocido que el potencial se puede desarrollar como suma de armónicos esféricos, se pueden despreciar los términos mayores de sexto orden, cuando se calculan las energías de electrones d (8 para el caso de electrones f). En general, siempre es posible desarrollar V en esta forma estableciendo que V satisface la ecuación de Laplace y, además, de que no se da ningún traslape entre electrón del ion central y la carga de sus vecinos. Esto es fundamental en la aproximación de campo cristalino.

En desarrollo de campo se observa que sólo existen armónicos esféricos pares. Esto tiene su razón de ser en que el arreglo de iones vecinos contiene un centro de simetría, pero si ésta no existe, la presencia de armónicos esféricos no pares pueden ocurrir en V (o H cristal) . Sin embargo, puede demostrarse que esos términos tienen elementos de matriz cero entre funciones de onda d (ó f) . El principal principio de conservación de paridad requiere que la integral sea invariante bajo un cambio en el signo de las tres coordenadas (x, y, z) . Ya que el producto permanece invariante ante dicha inversión (como par) es necesario que las componentes V_n^m debieran tener paridad para que los elementos de matriz no sean cero.

Apéndice B

Operadores de campo cristalino

Existe una forma alternativa para poder ver el desdoblamiento de los niveles de energía de los estados d^n . Esta forma es mediante los llamados *operadores de campo cristalino*[6].

En la sección anterior se ha bosquejado el esquema del cálculo de los elementos de matriz de las funciones de onda, con el correspondiente potencial cristalino. Sin embargo, una parte del cálculo citado contiene las partes radiales, de las funciones de onda. En parte, son las deformaciones que sufren cuando se exponen al campo de los vecinos y, entonces, no se pueden calcular, por ello, se separan en una forma simbólica. Por ejemplo:

$$\langle r^n \rangle = \int_0^\infty [R(r)]^2 r^n r^2 dr \quad (\text{B.1})$$

Se puede encontrar una alternativa para determinar la ruptura de la degeneración por la intervención del campo cristalino. También en este método se dejan ciertos parámetros relacionados con la variable radial. Las separaciones y determinación de los parámetros se dejan en forma que se puedan obtener a partir de los experimentos.

En particular, cuando interviene más de un electrón el cálculo de elementos de matriz y el construir una función determinante con las funciones de onda de un electrón se hace una tarea complicada y de una álgebra intensa.

En este método los electrones individuales externos de un átomo se consideran acoplados todos ellos para dar un momento angular orbital total representado por un número cuántico L [20]. Ahora, se hace interaccionar este sistema acoplado con el campo cristalino, lo que da lugar a modificaciones y a romper - parcialmente- la degeneración presente en las funciones de átomo de hidrógeno. Se le llama el “método de operadores” y da una forma sistemática para calcular los elementos de matriz para los estados $|M\rangle$, donde M es el número magnético orbital y $M = L, L - 1, \dots, -L$.

A su vez, los operadores son formados con cada uno de los términos de la expresión del campo cristalino $H = \Sigma A_n^m V_n^m$, expresado primero en coordenadas cartesianas (x,y,z) y después reemplazando dichas coordenadas por los operadores L_x ,

L_y, L_z y r^2 por $L(L+1)$ y teniendo en cuenta que términos mixtos como xy no conmutarían con L , entonces deberán ser reenlazados por $\frac{1}{2}(L_x L_y + L_y L_x)$ y así de manera sistemática.

Stevens [6] demostró que los operadores de campo cristalino así formados, aportan elementos de matriz proporcionales a aquellos de la función potencial original y que solamente dos constantes de proporcionalidad son requeridas de tal manera que una se asigna a los términos de segundo orden y otro para los de cuarto orden. También para cada configuración electrónica.

Supóngase que se han de calcular los elementos de matriz del potencial correspondiente $\Sigma(3z^2 - r^2) = \alpha\langle r \rangle[3L_z^2 - L(L+1)]$. Para este operador, su equivalente de Stevens es: $K(3L_z^2 - L(L+1))$, con las siguientes reglas de momento angular.

$$L_z|M\rangle = M|M\rangle \quad (\text{B.2})$$

y,

$$L_{\pm} = \{L(L+1) - M(M \pm 1)\}^{1/2}|M \pm 1\rangle$$

Con estas reglas de operación se calcula

$$K\langle 2|L_z^2 - L(L+1)|2\rangle = 6K$$

Reconociendo de un cálculo anterior que:

$$\langle 2|2L_z^2 - L(L+1)|2\rangle = -\frac{4\langle r^2 \rangle}{7}$$

$$K = -\frac{2\langle r^2 \rangle}{21} \quad (\text{B.3})$$

Generalmente $\langle r^n \rangle$ es escrito en el operador como:

$$(3z^2 - r^2) \rightarrow \alpha\langle r^2 \rangle(3L_z^2 - L(L+1))$$

en el cual α es un número como $-\frac{2}{21}$ en el caso anterior. De manera semejante una función potencial como:

$$\Sigma_{\text{electrones}}(32z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$$

tiene en operadores equivalentes la forma:

$$\beta\langle r^4 \rangle(35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2)$$

El factor β se usa para términos de orden cuatro y α para orden 2.

Los factores de estas dos se pueden ver en el cuadro B.1. Resumiremos los resultados dados hasta ahora en torno este método. El potencial de campo cristalino se desarrolla como una suma de armónicos esféricos:

$$V = \Sigma V_n^m = \Sigma A_n^m \langle r^n \rangle Y_n^m \quad (\text{B.4})$$

Cada uno de esos términos es usado para derivar un operador equivalente cuyos elementos de matriz dentro de un multiplete de estados dados por $|M\rangle$ se pueden calcular. En particular cuando los términos de los armónicos esféricos se escriben en forma de coordenadas cartesianas, se pueden observar en el cuadro B.1, algunos operadores correspondientes para expresiones cartesianas comunes:

$$\begin{aligned}
 \sum (3z^2 - r^2) &= \alpha \langle r^2 \rangle [3L_z^2 - L(L+1)] \\
 \sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) &= \beta \langle r^4 \rangle (35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2) \\
 \sum (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) &= \frac{1}{2} \beta \langle r^4 \rangle (L_+^4 + L_-^4) \\
 \sum (x^3y - xy^3) &= -\frac{i}{8} \beta \langle r^4 \rangle (L_+^4 - L_-^4) \\
 \sum z(x^3 - 3xy^2) &= \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle (L_z(L_+^3 + L_-^3) + (L_+^3 + L_-^3)L_z) \\
 \sum z(y^3 - 3x^2y) &= \frac{i}{4} \beta \langle r^4 \rangle (L_z(L_+^3 - L_-^3) + (L_+^3 - L_-^3)L_z) \\
 \sum (y^4 - x^4 + 6z^2x^2 - 6z^2y^2) &= \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle ((7L_z^2 - L(L+1) - 5)(L_+^2 + L_-^2) + (L_+^2 + L_-^2)(7L_z^2 - L(L+1) - 5))
 \end{aligned}$$

Cuadro B.1: Observamos algunos operadores equivalentes

donde los valores de α y β para $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$ son:

	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$
α	$-\frac{2}{21}$	$-\frac{2}{105}$	$\frac{2}{105}$
β	$\frac{2}{63}$	$-\frac{2}{315}$	$\frac{2}{315}$

Los elementos de matriz son proporcionales o contienen factores indeterminados $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^4 \rangle$. Así se convierte una práctica escribir en forma compacta $\langle r^n \rangle A_n^m = B_n^m$, tal que los parámetros B_n^m son determinados por los experimentos. Los parámetros A_n^m se pueden estimar del modelo de cargas puntuales del campo cristalino tal como:

$$\langle 2|3z^2 - r^2|2 \rangle = -\frac{4\langle r^2 \rangle}{7}$$

que se realiza de las funciones de onda del electrón $3d$ y de los armónicos esféricos. Aunque un cálculo debiera realizarse sobre un número mayor de vecinos, es decir no solo a primeros vecinos, aún así, el cálculo no corresponde netamente a la realidad.

B.1. Rompimiento de los niveles de energía

Para ilustrar el uso de los operadores de campo cristalino calcularemos el rompimiento de niveles de energía por un campo cúbico de simetría octaedral, donde $L = 2$ [7].

(esto sólo ocurre para iones de metales de transición)

Escribimos el potencial apropiado como:

$$V_{cub}(x, y, z) = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)$$

;

Se pueden expresar en forma más adecuada de la siguiente forma:

$$x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 = \frac{1}{4}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) + \frac{1}{20}(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$$

Esta expresión se pone en términos de los operadores equivalentes de campo cristalino como:

$$H_{cub} = eD\beta\langle r^4 \rangle \left[\frac{1}{20}[35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2] + \frac{1}{8}(L_+^4 - L_-^4) \right] \quad (\text{B.5})$$

Para $L = 2$ se tiene $|M\rangle = |-2\rangle, |-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$, Así operadores de ascenso, ó descenso como L_+^4 da lugar a que se pueda acoplar $|-2\rangle$ con, el ascenso de éste al aplicar cuatro veces L_+ , $|2\rangle$. De manera semejante L_- acopla $|2\rangle$ con, $|-2\rangle$. Los otros elementos son diagonales. Así, la matriz formada será:

	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	$ -2\rangle$
$ 2\rangle$	$\frac{3}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$	0	0	0	$3eD\beta\langle r^4 \rangle$
$ 1\rangle$	0	$-\frac{12}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$	0	0	0
$ 0\rangle$	0	0	$\frac{18}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$	0	0
$ -1\rangle$	0	0	0	$-\frac{12}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$	0
$ -2\rangle$	$3eD\beta\langle r^4 \rangle$	0	0	0	$\frac{3}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$

Cuadro B.2: Observamos los elementos de la matriz

Es claro que las soluciones parciales de los elementos diagonales son:

$$\lambda_2 = -\frac{12}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle \quad (\text{B.6})$$

$$\lambda_3 = \frac{18}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$$

$$\lambda_4 = -\frac{12}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$$

y de los elementos restantes deberán tener dos soluciones más correspondientes a los dos con elementos no diagonales. Consiste en una ecuación cuadrática resultante de:

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle - \lambda & 3eD\beta\langle r^4 \rangle \\ 3eD\beta\langle r^4 \rangle & \frac{3}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle - \lambda \end{vmatrix}$$

la cual resulta en:

$$\lambda_1 = \frac{18}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$$

$$\lambda_5 = -\frac{12}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$$

Todo esto indica, que uno de ellos tiene una degeneración tres, con valor de energía $-\frac{12}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$ y otro tiene una degeneración con valor de $\frac{18}{5}eD\beta\langle r^4 \rangle$.

Se establece del modelo de carga puntual que $\beta = \frac{2}{63}$, si escribimos una cantidad $q = \frac{2e\langle r^4 \rangle}{105}$, se establece el valor $10Dq$ como la cantidad que representa la diferencia de energía entre ambos niveles degenerados dados por:

$$\lambda_{1,3} = 6Dq$$

$$\lambda_{2,4,5} = 10Dq$$

Se establece para D como una cantidad que depende de los vecinos dada por $D = \frac{35Ze}{4a^5}$. en la cual Z es la carga de los vecinos, e la carga del ion y finalmente, a es la distancia de los vecinos al ion.

Para los estados F los kets fundamentales son $|\pm 3\rangle$, $|\pm 2\rangle$, $|\pm 1\rangle$ y $|\pm 0\rangle$ donde, en suma a la mezcla de $|2\rangle$ y $|\pm 2\rangle$ el operador L_{\pm}^4 también acopla a $|\pm 3\rangle$ con $|\pm 1\rangle$. De esta forma realizando los cálculos correspondientes se puede observar que el estado F se rompe en un singulete (A_2) y dos tripletes (T_1 y T_2), donde el singulete es el más bajo para el $3d^3$.

Bibliografía

- [1] L. Smart, E. Moore; Química del estado sólido, una introducción; Addison-Wesley Iberoamericana 1995.
- [2] B. Morosin; Structure and Thermal Expansión of Beryl; Acta Cryst. (1972). B28, 1899-1903.
- [3] M. Fox; Optical Properties of Solids; Oxford University Press, 2001.
- [4] L. L. Goldin, G. I. Nóvikova; Introducción a la Física Cuántica; Moscú 1994.
- [5] J. García Solé, L. Bausá, D. Jaque; An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; John Wiley and Sons, Ltd; 2005.
- [6] K. W. H. Stevens; Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions; Proc. Phys. Soc. LXV, 3-A.
- [7] J. W. Orton; Electron Paramagnetic Resonance, An Introduction to Transition Groups Ions In Crystals; London Iliffe Books Ltd 1968.
- [8] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura; Multipletes of Transition-Metal Ions in Crystals; Ed. Academic Press.
- [9] B. Henderson, G. F. Imbush; Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Clarendon Press Oxford 1989.
- [10] A. Requena, J. Zuñiga; Espectroscopía; Pearson 2006.
- [11] J. M. Hollas; Modern Spectroscopy; John Wiley and Sons 1996.
- [12] R. Falconi y R. Escudero; Altas presiones en el estudio de materiales; Materiales Avanzados, 2003, Núm. 1, 31-40.
- [13] A. Jayaraman; Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations; Reviews of Modern Physics, Vol. 55, No. 1, January 1983.

- [14] G. Yu. Machavariani, M.P. Pasternak, G. R. Hearne, and G. Kh. Rozenberg; A multipurpose miniature piston-cylinder diamond-anvil cell for pressures beyond 100 GPa; *Review of Scientific Instruments*, Volume 69, Number 3.
- [15] E. Soignard, P.F. McMillan; *An Introduction to Diamond Anvil Cells and Loading Techniques*; High-pressure Crystallography; 81-100, 2004.
- [16] J. Fernández, F. Cussó, R. González y J. García Solé.; *Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones*; Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid 1989.
- [17] S. A. Basun, A. A. Kaplyanskii, A . B. Kutsenko, V. Dierolf, T. Troester, S. E. Kapphan, K. Polgar; *Optical Characterization of Cr³⁺ centers in LiNbO₃*; *Applied Physics B* 73, 453-461 (2001).
- [18] S. I. Márquez; *Tesis de licenciatura, Espectroscopía y altas presiones en LiNbO₃:Cr*; Facultad de Ciencias, UNAM; 2004.
- [19] B. Canny, J.C Chervin, d. Curie, and J. Gonzalez; *High Pressure Properties of Some Laser Materials*; *Long Seminars* 431-449.
- [20] I. Levine; *Química Cuántica*; Pearson 2005.