

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

**“NANOESTRUCTURAS DE MANGANESO EN  
CRISTALES MIXTOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**FÍS. LUIS MARISCAL BECERRA**

**TUTOR: DR. HÉCTOR O. MURRIETA SÁNCHEZ**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Dedicatoria

A Celia

*Mi esposa y compañera*

*Tu presencia*

*tu imagen*

*tu esencia*

*tu aliento*

*toda tu, permitió que mi vida*

*se llenara*

*tu eres la fuerza que necesito*

*tu me das, tu paciencia*

*y tu, sólo tu eres la luz en mi vida*

*tu creencia me permite ser*

*tu estas ahí*

*y tu das el hábito a este paseo*

*tu (eres) y contigo estoy aquí*

*y gracias por ser tu mi compañera*

*tu estas, tu, gracias por ser tu*

*Para Luis Daniel y Tzinia Isaura, mis hijos compañeros  
de esta travesía que es la vida, su presencia, imagen,  
esencia y aliento me dan la fuerza necesaria  
y no desanimarme durante este viaje*

Gracias por su paciencia familia

## **Agradecimientos**

Al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez que me otorgo la oportunidad de alcanzar uno de los sueños de mi vida

A mi comité tutorial, Dr. José Manuel Hernández Alcántara, Dr. Guillermo Águilar Sahagún por su atención y consejos que permitieron la realización de este trabajo de tesis

A los integrantes del Jurado: Dr. Octavio Álvarez Fragoso, Dr. José Manuel Hernández Alcántara, Dr. Dwighth Roberto Acosta Najarro, Dr. Ciro Falcony Guajardo

Al grupo de investigadores que conforman el grupo de propiedades ópticas, quienes me apoyaron durante el trabajo experimental realizado: Dr. Héctor O. Murrieta S., Dr. José M. Hernández A., Dr. Enrique Camarillo G., M. en C. Cristina Flores J., Ing. Héctor del Castillo G., Ignacio Camarillo G., Dra. Elsi Mejía Uriarte, Laura Martínez M.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que me otorgó para poder realizar mis estudios de Maestría durante el periodo 2006-2--2008-1.

Al programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales formador y creador de investigadores que son parte importante del desarrollo de la UNAM y de México.

Al Instituto de Investigación en Materiales; Instituto de Física y la Fac. de Ciencias, que son la base de mi formación académica.

Al Ing. Luis Hernández H., Rosario García G., Ing. Juan Manuel Paz, por el apoyo que me otorgaron

A la Dra. Andrea Aburto Espina que estimulo mi ingreso al posgrado

A la Universidad Nacional Autónoma de México fuente de creación y generadora de la enseñanza e investigación que genera y crea en sus Institutos de Investigación a catedráticos e investigadores que son la vanguardia de nuestro país.

A mis amigos y compañeros que me acompañaron durante los cursos de la Maestría: M. en C. Erick López Sánchez , Fís. [Norma Yanet Sánchez Torres](#), M. en C. Salvador Márquez, M. en C. Zoilo Ramírez, M. en C. Jesús Ortega, M. en C. Alejandro Arellano, Fís. Adrián Rivera, M. en C. Andrés Díaz, Fís. José M. Guadarrama.

A mis padres, M. de Jesús, Carlos, y hermanos

## Contenido

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I</b>	
<b>I. 1.- El espectro electromagnético y la espectroscopia óptica</b>	<b>2</b>
<b>1.2.- Absorción óptica</b>	<b>5</b>
<b>1.3.- Luminiscencia</b>	<b>6</b>
<b>1.4.- Centros ópticamente activos</b>	<b>7</b>
<b>1.5.- Interacción estática</b>	<b>8</b>
<b>1.6.- Campo cristalino octaédrico en un ión <math>d^1</math></b>	<b>9</b>
<b>1.7.- Simetría y teoría de grupo</b>	<b>11</b>
<b>1.8.- Diagramas de Tanabe-Sugano para iones <math>3d^n</math></b>	<b>17</b>
<b>Capítulo II</b>	
<b>Desarrollo experimental</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo III</b>	
<b>Resultados</b>	<b>25</b>
<b>Capítulo IV</b>	
<b>Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>Apéndice 1A</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>50</b>

# Introducción

Investigaciones realizadas en compuestos que contienen manganeso, muestran que la fluorescencia de este elemento presenta dos bandas principales de emisión, en la zona del verde y la zona del rojo, cuando es excitado con luz ultravioleta cercano (200-380nm), las bandas de emisión que se observan están relacionadas con los agregados o precipitados que forma el manganeso en diferentes mezclas que se obtienen de halogenuros con metales alcalinos, o alcalino térreos, estos cristales son crecidos por el método Czochralski.

El trabajo experimental que se presenta, se basa en estudios anteriores sobre cristales de halogenuros alcalinos, dopados con manganeso; como el cloruro de sodio (NaCl) es bastante común, entonces se sugirió que se realizaran estudios de fluorescencia con cristales de NaCl:NaBr, la inclusión de otro halógeno en el cristal podría permitirnos tener una mejor eficiencia en la emisión en las bandas observadas en NaCl:Mn<sup>2+</sup>.

Durante el desarrollo experimental se analizaron muestras de NaCl:NaBr;Mn<sup>2+</sup>, crecidas con diferentes concentraciones de halógeno: NaCl(99%)NaBr(1%), NaCl(75%)NaBr(25%), NaCl(50%)NaBr(50%), NaCl(30%)NaBr(70%), y NaCl(5%)NaBr(95%), estas muestras se analizaron a temperatura ambiente y presión normal, los espectros que se obtuvieron nos muestran que la presencia de Bromo en los cristales modifican sensiblemente los espectros, y se encontró que dependiendo de la proporción en que se encuentre este halógeno se observa una mayor eficiencia en la emisión.

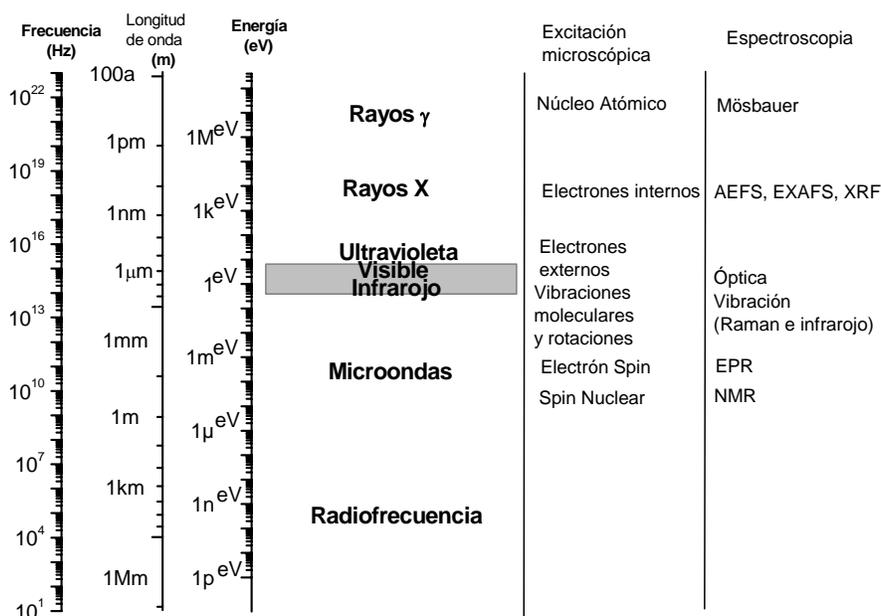
Las mezclas fueron tratadas térmicamente, los primeros espectros se hicieron "as grown", posteriormente fueron templados y finalmente se colocaron en un horno a 80°C, 100°C y 150°C, durante el tiempo que se hizo el estudio experimental de estos cristales.

Las bandas que se observaron se presentan en la zona del rojo, en la zona del amarillo y en la zona del verde; los picos que se observan se obtuvieron al ser excitados los cristales con luz ultravioleta de 230nm, y las eficiencias de emisión son diferentes para las distintas mezclas que se prepararon. Los espectros de excitación, con  $\lambda_{emi} = 580\text{nm}$ , que se hicieron en estos cristales muestran las transiciones que presenta el manganeso en estas mezclas; en estos espectros se observa que la inclusión de bromo en los cristales, influencia también la composición espectral de las bandas de emisión.

# Capítulo I

## I. 1.- El espectro electromagnético y la espectroscopia óptica

Todos los días diferentes tipos de radiación electromagnética están invadiéndonos, desde la radiación de baja frecuencia por un circuito AC ( $\approx 50$  Hz) a las frecuencias altas debidas a radiaciones de fotones de rayos gama (con frecuencias arriba de  $10^{22}$ Hz). Estos tipos de radiación están clasificados de acuerdo al espectro electromagnético en un intervalo de frecuencias, como se muestra en la siguiente figura.



Espectro electromagnético nos muestra las diferentes fuentes de excitación microscópica y sus espectroscopias relacionadas con las diferentes regiones espectrales, y en la región sombreada se indica el rango óptico

El espectro electromagnético está dividido tradicionalmente en siete regiones espectrales: ondas de radio, microondas, infrarrojo, luz visible, luz ultravioleta, rayos X (rayos Röntgen) y rayos gama  $\gamma$ .

Todas estas radiaciones tienen en común el hecho de que ellas se propagan a través del espacio como ondas transversales electromagnéticas y a la misma velocidad  $c \cong 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$  en el vacío. Las diferentes regiones del espectro electromagnético difieren en la longitud de onda y su frecuencia, que conduce a diferencias sustanciales en su generación, detección e interacción con la materia.

Los límites entre las diferentes regiones son fijados por convención mejor que por rígidas discontinuidades del fenómeno físico involucrado. Cada tipo de radiación electromagnética monocromática es usualmente etiquetada por su frecuencia  $\nu$ , longitud de onda  $\lambda$ , energía

del fotón  $E$  o número de onda  $\bar{\nu}$ . Estas magnitudes están interrelacionadas por la ecuación siguiente:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1)$$

donde  $h = 6.62 \times 10^{-34}$  J es la constante de Planck.

Las diferentes técnicas espectroscópicas operan sobre limitados rangos de frecuencia dentro del espectro electromagnético, dependiendo del proceso en que están involucrados y en las magnitudes de los cambios de energía asociados con esos procesos.

Los átomos en los sólidos vibran en frecuencias de aproximadamente  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz. Así los modos vibracionales pueden excitarse a estados de alta energía por medio de radiación en los intervalos de frecuencia correspondiente a la de radiación infrarroja. La absorción infrarroja y la dispersión Raman son las técnicas espectroscópicas vibracionales principales y más relevantes. Estas técnicas se usan para caracterizar los modos vibracionales de moléculas y sólidos. Por ello, son muy útiles para identificar vibraciones complejas en distintos materiales y para caracterizar los cambios estructurales en los sólidos.

Los niveles de energía electrónicos están separados por un amplio intervalo de valores de energía. Los electrones localizados en la parte exterior de los niveles de energía donde se observan las transiciones se encuentran en el intervalo de 1eV a 6eV. Estos electrones de valencia se pueden excitar con luz ultravioleta, luz visible, o radiación en el cercano infrarrojo con longitudes de onda entre 200nm a 800nm. Este intervalo de longitud de onda es el *intervalo óptico* y nos da la *espectroscopia óptica*. Su estudio se da en la excitación de los electrones de valencia, que son los responsables de un gran número de propiedades físicas y químicas, tales como en la formación de moléculas y sólidos.

Si una muestra de un sólido se ilumina con un rayo de luz que tiene una intensidad  $I_0$ , se percibe que la intensidad de este rayo se atenúa después de cruzar la muestra y la intensidad transmitida  $I_T$  es menor que  $I_0$ . En general se presentan procesos que contribuyen a la atenuación como son los siguientes:

- Absorción.- Un haz de luz incide sobre una muestra con una frecuencia que excita a los electrones que se encuentran en su estado base permitiendo una transición a un estado excitado, una fracción de ella y con menor frecuencia será la intensidad de emisión  $I_E$ , otra fracción se pierde en procesos no radiativos, como el calor.
- Reflexión.- Con una intensidad  $I_R$  desde las superficies externas e internas.
- Dispersión.- Con una intensidad de luz  $I_S$ , que sale en varias direcciones, a causa de los procesos de elasticidad (con la misma frecuencia del rayo incidente) o la inelasticidad (en bajas y altas frecuencias del rayo incidente o por dispersión Raman).

La figura 1 muestra los posibles rayos que emergen después de que un rayo de intensidad  $I_0$ , choca con una muestra. Estos rayos que emergen son el resultado de la interacción de la

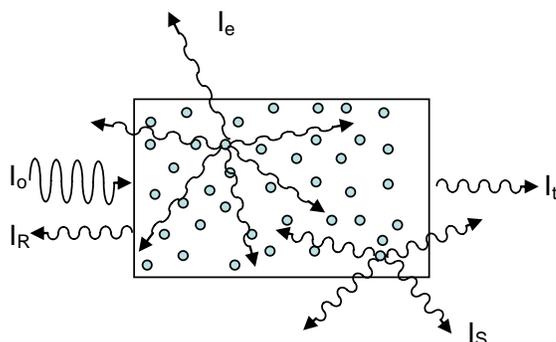


Fig. 1 Un rayo incidente de intensidad  $I_0$  al penetrar en una muestra se observan los distintos rayos que emergen, como el rayo reflejado  $I_R$ , transmitido  $I_T$ , el rayo emitido  $I_e$  y el rayo dispersado  $I_s$ .

luz incidente con átomos y/o defectos del sólido, parte de la intensidad incidente es reflejada en una dirección opuesta como un rayo de intensidad  $I_R$ . Rayos de intensidad emitida  $I_e$  y/o rayos dispersados de intensidad  $I_s$  salen en varias direcciones y también se tiene el rayo transmitido de intensidad  $I_T$ .

En la espectroscopia óptica (absorción, luminiscencia, reflexión y dispersión Raman) se analiza la frecuencia e intensidad de los rayos que emergen. A simple vista se puede distinguir el color en muchos casos, y con la espectroscopia óptica, también se puede determinar la longitud de onda, o la frecuencia del color de la muestra, por medio de los procesos de emisión, reflexión y transmisión de la luz, y que esta es determinado de acuerdo a la sensibilidad del ojo humano para los diferentes colores. Los rangos espectrales (longitud de onda, frecuencia y energía del fotón) correspondientes para el promedio de las personas se da en la tabla 1.

Color	$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$E(\text{eV})$
<b>Violeta</b>	390-455	25641.02-21978.02	3.18-2.73
<b>Azul</b>	455-492	21978.02-20325.21	2.73-2.52
<b>Verde</b>	492-577	20325.21-17331.02	2.52-2.15
<b>Amarillo</b>	577-597	17331.02-16750.42	2.15-2.08
<b>Naranja</b>	597-622	16750.42-16077.17	2.08-1.99
<b>Rojo</b>	622-780	16077.17-12820.52	1.99-1.59

Tabla 1.- Intervalos de longitud de onda, número de onda y energía que percibe el ojo

La espectroscopia óptica es una excelente herramienta que ayuda a obtener información de la estructura electrónica de los centros de absorción o emisión como son los átomos, los defectos, iones, etc., su posición en la red y la de sus vecinos, que nos permite ver el interior de un sólido analizando la luz que emerge.

Los espectros experimentales se presentan como gráficas de intensidad de radiación (emitida, absorbida o dispersada) versus la energía del fotón ( $E$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) o el número de onda  $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ , con la ecuación 1 a menudo la relación entre estas tres diferentes unidades se puede obtener como sigue:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} = 1.24 \times 10^{-4} \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} = 8064.5 E(\text{eV})$$

En los estudios de espectroscopia óptica, para determinar que tipo de interacción se presenta entre radiación y materia, las dos diferentes técnicas más usadas, se describen a continuación.

## 1.2.- Absorción óptica

### 1.2.a.- Coeficiente de absorción

La luz transmitida por un material, nos da información relacionada con su absorción e identificar algunas propiedades del material.

Los experimentos muestran que la atenuación ( $dI$ ) de la intensidad de un rayo de luz después de pasar a través de un material, con un diferencial de grosor  $dx$  se expresa como:

$$dI = -\alpha I dx \quad (3)$$

donde  $I$  es la intensidad a una distancia  $x$  dentro del material y  $\alpha$  es una característica de la constitución del material.

En el caso de dispersión despreciable (mínima),  $\alpha$  es denominado como el coeficiente de absorción del material. Integrando la ecuación 3, se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4)$$

que es una ley de atenuación exponencial, que relaciona la intensidad de luz incidente  $I_0$ , con el grosor de la muestra  $x$  y se le conoce como la ley de Lambert-Beer.

En términos de la transmitancia, de la intensidad de la luz incidente  $I_0$  y la intensidad de la luz transmitida, se tiene:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

luego entonces la transmitancia será:

$$T = e^{-\alpha x} \quad (6)$$

En consecuencia el espectro de absorción estará dado por el inverso de la ecuación 3, es decir:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln(T^{-1}) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (7)$$

por lo cual se define la absorbancia o densidad óptica (DO) como:

$$DO = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (8)$$

que se mide directamente en los equipos de absorción de doble haz, por ello si se conoce el espesor de la muestra, se puede determinar el valor numérico del coeficiente de absorción por la expresión  $\alpha = 2.303 \frac{DO}{x} = \frac{DO}{x \log(e)}$  y la densidad óptica que se relaciona con la magnitud óptica, también medible por los espectrómetros, que es la absorbancia, en consecuencia se tiene que:

$$A = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-DO} \quad (9)$$

los espectros de densidad óptica son más sensitivos, ya que proporcionan un alto contraste en los espectros de absorbancia o transmitancia(3). Un hecho, para bajas densidades ópticas, la expresión  $A \approx I - (I - DO) = DO$ , en que el espectro de absorbancia ( $A$  contra  $\lambda$ , o  $I - T$  contra  $\lambda$ ) despliega la misma forma como la densidad óptica. Sin embargo para altas densidades ópticas, estas son del orden de 0.2, y el espectro de absorbancia es diferente al espectro de absorción ( $\alpha$  contra  $\lambda$  ó  $DO$  contra  $\lambda$ ).

### 1.3.- Luminiscencia

Este proceso es inverso al que se presenta en la absorción, y en éste, se tienen que la radiación luminosa emitida se observa cuando los electrones de un sistema atómico pasan a su estado fundamental desde un estado excitado; ésta transición produce liberación de energía, y es equivalente a la diferencia que hay entre estos dos estados, esta forma de radiación electromagnética se presenta en una longitud de onda visible.

Para conseguir la luminiscencia, previamente se deben excitar los electrones de los átomos, haciéndolos pasar de los estados fundamentales a los estados excitados inestables.

Dependiendo de cual sea el agente excitador se tienen distintos tipos de luminiscencia, como se menciona a continuación:

*Fotoluminiscencia:* Cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente producida por ondas de origen electromagnético, rayos ultravioletas; rayos X ésta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental.

*Electroluminiscencia:* Se produce por el paso de la descarga eléctrica a través de los gases luminiscentes, y se presenta por la excitación de un rayo de electrones, y en este caso se llama catodoluminiscencia. Esta técnica se usa para investigar algunas características de las muestras, como las impurezas y los defectos de la red, así mismo para investigar la distorsión cristalográfica.

La excitación por medio de radiación de alta energía electromagnética, es la radiación de ionización, producida por rayos X (rayos Röntgen), rayos  $\alpha$  (núcleos de helio) rayos  $\beta$  (electrones) o rayos  $\gamma$ , da lugar a la llamada *radioluminiscencia*.

La *termoluminiscencia* ocurre cuando una sustancia emite luz como resultado de un proceso térmico. La *triboluminiscencia* se origina cuando la luz se obtiene por una distorsión mecánica, las ondas acústicas que pasan a través de un líquido producen la *sonó luminiscencia*, mientras que la *quimioluminiscencia* se obtiene del resultado de una reacción química.

#### **1.4.- Centros ópticamente activos**

En los cristales se encuentra que las propiedades ópticas y muchas aplicaciones de los materiales inorgánicos son por causa de los *centros ópticos activos*. Estos consisten de iones dopantes que intencionalmente se introducen dentro del cristal durante el proceso de crecimiento, también pueden ser defectos en la red que se crean por distintos métodos.

Estos diferentes tipos de centros permiten la creación de niveles de energía en la banda de energía prohibida (*gap*) del cristal, que dan lugar a las transiciones ópticas de interés. Las características ópticas de un centro dependen del tipo de dopante, de la red en donde es incorporado, así, como del lugar que ocupa dentro de la red y los defectos que se generan por la presencia de dicho dopante.

Es por ello que debemos de considerar como una impureza modifica la estructura electrónica del cristal, luego entonces nos enfocaremos en conocer cuales son las características de un centro, considerando los niveles de energía de un ión dopante y su entorno local. Primero, consideraremos los niveles de energía del ión libre dopante y como

se modifican sus niveles a causa de los primeros vecinos de la red cristalina, y de esta forma podemos reducir nuestro sistema al problema de un solo cuerpo.

Consideraremos un ión dopante  $A$  (*ión central*) colocado en la red y rodeado por un arreglo de seis iones  $B$  (*iones ligantes*) separados por una distancia  $a$  desde el ión  $A$ . Los iones ligantes  $B$  se encuentran localizados en las esquinas de un octaedro, como se muestra en la figura 2, este arreglo constituye una pseudo molécula  $AB_6$ , que llamaremos *centro*. Este es un arreglo común para iones ópticos en los sólidos, llamado *arreglo octaedral*.

## 1.5.- Interacción estática

Al asumir la situación ideal de una red rígida (sin vibraciones), en que la distancia  $a$  entre  $A$ - $B$  permanece constante, y corresponden a un promedio de tiempo de posiciones en el caso de vibraciones. Sabemos que los niveles de energía de  $A$  son modificados por la influencia de los iones ligantes  $B$  a través del campo eléctrico que se produce en el sitio de  $A$ . Este campo eléctrico estático es comúnmente llamado *campo cristalino*.

Para determinar las bandas de emisión y absorción del centro  $AB_6$ , debemos determinar sus niveles de energía  $E_i$ , por lo que debemos de resolver la ecuación de Shrödinger:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (10)$$

donde  $H$  es el hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro  $AB_6$ , y  $\Psi_i$  son las funciones propias del centro. Dependiendo del tipo particular de centro, se puede resolver la ecuación de Shrödinger, siguiendo diferentes aproximaciones. El resultado es la llamada *teoría de campo cristalino*.

En esta teoría, el efecto de la red sobre los electrones de valencia que pertenecen al ión  $A$ , se considera a través del campo electrostático creado por los iones  $B$  que rodean al ión  $A$ . Este campo electrostático es llamado *campo cristalino*. Entonces se asume que los electrones de valencia están en el ión  $A$  y que la carga de los iones  $B$  no penetran dentro de la región ocupada por esos electrones de valencia, por lo que el hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (11)$$

donde  $H_{FI}$  es el hamiltoniano relacionado al ión libre  $A$ , y  $H_{CF}$  es el hamiltoniano del campo cristalino, que explica la interacción de los electrones de valencia de  $A$  con el campo cristalino electrostático creado por los iones de  $B$ . El hamiltoniano del campo cristalino se puede escribir como sigue:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (12)$$

donde  $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  es la energía potencial creada por los seis iones  $B$  en la posición  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ , en coordenadas esféricas del  $i$ -ésimo electrón de valencia del ión  $A$ , la suma se extiende sobre todos los  $N$  electrones de valencia.

El término del ión libre se escribe como:

$$H_{FI} = H_O + H_{ee} + H_{SO} \quad (13)$$

donde  $H_O$  es el hamiltoniano del campo central, y es de la siguiente forma:

$$H_0 = \sum_{i=1} \left( \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (14)$$

y el término  $\frac{p^2}{2m_e}$  es la energía cinética del electrón,  $p$  es el momento lineal y  $m_e$  la masa del electrón,  $-\frac{Ze^2}{r_i}$  es el potencial coulombiano que actúa sobre el electrón ( $-e$  es la

carga del electrón,  $Ze$  la carga nuclear y  $r$  la distancia del núcleo al electrón);  $H_{ee}$  es el término que toma en cuenta la perturbación debida a la interacción coulombiana entre los electrones externos (de valencia) y es el siguiente  $H_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$  y  $H_{SO}$  representa la

interacción spin-órbita sobre todos esos electrones. Dependiendo sobre el tamaño del campo cristalino  $H_{CF}$  en comparación con esos tres términos del ión libre, diferentes aproximaciones pueden ser consideradas como la solución de la ecuación por el método de perturbaciones:

- *Campo cristalino débil:*  $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_O$ . En este caso, los niveles de energía del ión libre  $A$  son sólo ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión libre se usan como un conjunto de funciones base para aplicarlas en la teoría de perturbaciones,  $H_{CF}$  será el hamiltoniano de perturbación sobre los estados  $^{2S+1}L_J$  (donde  $S$  y  $L$  son el momento de spin y el momento angular y  $J = L + S$ ). Esta aproximación se aplica generalmente para describir los niveles de energía de iones trivalentes de tierras raras, entonces para esos iones con electrones de valencia  $4f$  están apantallados por los electrones externos  $5s^2 5p^6$ . Esos electrones parcialmente cubren el campo cristalino creado por el ión  $B$ .
- *Campo cristalino intermedio:*  $H_{SO} \ll H_{CF} \ll H_{ee}$ . En este caso, el campo cristalino es más grande que la interacción spin-órbita. Aquí, el campo cristalino se considera como una perturbación en los términos  $^{2S+1}L$ . Esta aproximación se aplica para metales de transición, en el ión central de algunos cristales.
- *Campo cristalino fuerte:*  $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$ . En esta aproximación, el término del campo cristalino domina sobre ambas interacciones, spin-órbita y electrón-electrón.

## 1.6.- Campo cristalino octaédrico en un ión $d^1$

Una de las descripciones más simples del campo cristalino ocurre para una configuración electrónica externa  $d^1$  (un electrón de valencia  $d$ ). Esto significa que  $H_{ee} = 0$  y consecuentemente, no hay una distinción entre los campos cristalinos fuerte e intermedio.

Al asumir esta configuración electrónica para el ión  $A$  de nuestro centro  $AB_6$ , (ver figura 2), el hamiltoniano tiene simetría esférica y las funciones propias angulares de los estados  $3d^1$  corresponde a los armónicos esféricos, esto es  $Y_l^{m_l}$ , (Apéndice 1A), con  $l = 2$ , y  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ , y se tiene que es cinco veces degenerado el estado  $3d^1$ .

Si consideramos que en el campo cristalino la carga de los ligandos  $B$  no penetra en la región del ión central  $A$ , por lo cual tenemos que el potencial  $V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ , debido a que el  $i$ -

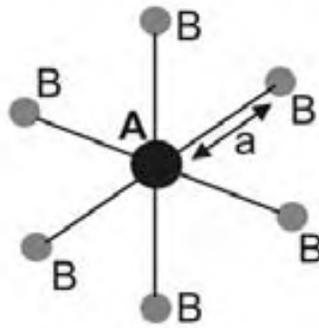


Fig. 2 Centro  $AB_6$

ésimo ligando satisface la ecuación de Laplace. Y como estamos en una simetría esférica de radio  $a > r$  (donde  $a$  es la distancia del ión central  $A$  con cada uno de los ligandos  $B$ ) podemos expresar el potencial  $V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ , por medio de una expansión de armónicos esféricos, como sigue:

$$V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = 4\pi Z e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \mathbf{Y}_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \mathbf{Y}_k^m(\theta, \varphi) \quad (15)$$

al hacer uso del principio de superposición, para los seis ligandos, tenemos que el potencial total será:

$$V(r, \theta, \varphi) = 4\pi Z e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^6 \mathbf{Y}_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \mathbf{Y}_k^m(\theta, \varphi) \quad (16)$$

y se tiene que está última ecuación contiene una infinidad de términos, y para el arreglo octaédrico de nuestros ligandos y condiciones de ortogonalidad, se tiene que esta ecuación se reduce a:

$$H_{CF} = \frac{24\pi Ze^2}{a} [Y_0^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} Dr^4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4) \right] \quad (17)$$

donde el término  $D = \frac{35Ze^2}{4a^5}$  es un factor que depende de los iones ligandos B y que

también depende de la distancia interiónica  $a$ , es por eso que el campo cristalino es proporcional al inverso de la quinta potencia de la distancia interiónica  $a$ .

Al hacer el cálculo de los niveles de energía para nuestro centro  $AB_6$ , haciendo uso de la teoría de perturbaciones y suponiendo que los iones ligantes B son cargas puntuales, entonces la degeneración quintuple del nivel  $d^1$  de nuestro ión libre, se divide en dos niveles energéticos, el primero doblemente degenerado y que tiene un valor de  $6Dq$ , y el otro triplemente degenerado y que es igual a  $-4Dq$ , siendo  $q$  un parámetro positivo y si  $q = 2/105 \langle n, 1 | r^4 | n, 1 \rangle = 2/105 \langle r^4 \rangle$ , y  $r$  es la posición radial del electrón, y las unidades de  $Dq$  son de energía y se expresa en  $cm^{-1}$  (aproximadamente  $cm^{-1} \approx 10^7 nm$ ), entonces la separación entre los dos niveles de energía es de  $10Dq$ , siendo este parámetro importante en el estudio de los niveles de energía de los iones del tipo  $d$ .

En la ecuación (17) el primer término, que es repulsivo, desplaza todos los niveles  $d$ , en tanto que el segundo produce el desdoblamiento en los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ , que se presenta en la figura 3, y en la configuración octaédrica el nivel  $e_g$  se encuentra por encima del nivel  $t_{2g}$ ,

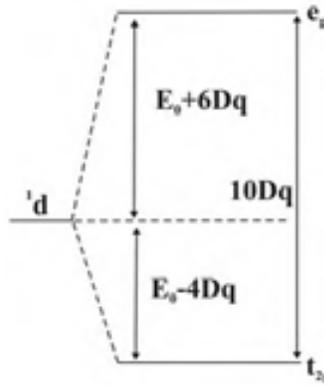


Fig. 3 Desdoblamiento del nivel de energía  $d$  por la configuración octaédrica

ello es a causa de que las funciones de onda  $e_g$  se dirigen mas hacia los ligandos que las funciones de onda  $t_{2g}$ , entonces en los electrones correspondientes se presenta una mayor repulsión.

Y la separación entre estos niveles de energía  $t_{2g}$  y  $e_g$ , se obtiene de que:

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} \quad (18)$$

y el valor de  $Dq$  se obtiene experimentalmente. En el apéndice A1 se presentan estos cálculos con mayor detalle.

## 1.7.- Simetría y teoría de grupo

La simetría es algo muy común en nuestro mundo y al igual en la Física, se puede observar que si a un objeto, por medio de translaciones, reflexiones, rotaciones, e inversiones, etc., este puede permanecer sin cambios estructurales, es decir se comporta bien, entonces tendrá un determinado tipo de simetría. Sin embargo no es muy simple el decir que un objeto tiene simetría, es por ello que se tiene el formalismo matemático de la Teoría de Grupos, y es necesario hacer uso de esta estructura matemática para poder determinar cuando tiene simetría un objeto.

En el sentido más general un Grupo es un conjunto de cantidades (elementos) que están interrelacionados por medio de alguna operación, en este caso la operación es la multiplicación; y puede ser en el sentido de la aritmética o de otra cierta forma. En este caso tenemos que nuestro conjunto deberá de satisfacer las siguientes reglas:

- El producto de cualesquiera dos elementos del conjunto es otro elemento del conjunto.
- El producto o multiplicación es asociativa, es decir si tenemos que:  
$$P(QR) = (PQ)R$$
 y en general no siempre se cumple que  $PQ$  sea igual a  $QP$ .
- El conjunto contiene al elemento identidad  $E$ , y tiene la propiedad de que la multiplicación de cualquier elemento por  $E$  no lo cambia es decir permanece invariante y se tiene que:  
$$EP = PE = P$$
- Cualquier elemento del conjunto tiene su reciproco tal que el producto del elemento y su reciproco nos da la identidad  $E$ , es decir:  
 $PQ = E$  y la relación entre  $P$  y  $Q$  es que  $Q = P^{-1}$  si  $P$  es el reciproco de  $Q$ , o  $P = Q^{-1}$  y se tiene que:  
$$PP^{-1} = P^{-1}P = QQ^{-1} = Q^{-1}Q = E$$

Las operaciones que se presentan dentro del Grupo de interés para este trabajo se denotan de acuerdo con la siguiente convención:

- Una rotación sobre un eje se denota por  $C$ , y si la rotación es por  $2\pi/n$  la operación se denota por  $C_n$ , si el subíndice es positivo la rotación es en el sentido de las manecillas del reloj, si es negativo es en el sentido inverso.
- La reflexión sobre un plano se denota por  $\sigma$  y si el plano contiene al eje principal de rotación se llama  $\sigma_v$ .

Las operaciones de simetría se realizan cuando tenemos un elemento de simetría que se define por: Un punto, una línea o un plano con respecto al cual se efectúa una operación de simetría.

El orden de un grupo es el número de elementos que éste contiene, y las operaciones de estas transformaciones se representan por medio de arreglos de números, que es una matriz, y las operaciones que se realizan entre matrices es igual al determinado en este Grupo, y el sustituir las operaciones geométricas por matrices nos permite tener la potencia de las matrices en las transformaciones de coordenadas. En la figura 4 se presentan algunas de las operaciones de simetría, como son las rotaciones que se pueden dar sobre un arreglo de iones, en este caso se tiene lo que es un arreglo octaédrico, donde las cargas se encuentran en el centro de las caras de un cristal con la estructura de un cubo centrado en las caras (bcc).

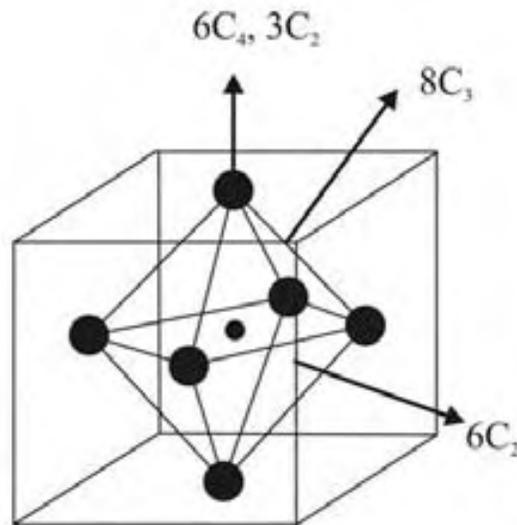


Fig 4.- Arreglo de seis iones colocados en el centro de las caras de un cubo, que es un arreglo octaédrico. En el se presentan los ejes de rotación que hace invariante el arreglo de iones en el cubo, el octaedro y su arreglo octaédrico; por simplicidad sólo se presentan algunas de las rotaciones que se pueden realizar sobre este arreglo de iones. El coeficiente de  $C_n$  representa el número de ejes no equivalentes asociados a dicha rotación.

Las operaciones de simetría no son siempre únicas, en general es posible describir la transformación de una figura dentro de sí misma por medio de varias combinaciones de elementos de simetría, diferentes figuras pueden pertenecer al mismo grupo y diferentes combinaciones de elementos de simetría pueden sugerir por sí mismos el más adecuado para cada figura. En cada caso la multiplicación de la tabla del Grupo se hace sobre una combinación particular, no necesariamente la más obvia, que se puede hacer para tomar en cuenta la transformación de cualquier figura.

Una de las operaciones de simetría que se presenta, es la inversión, está operación se obtiene cuando multiplicamos por  $-1$  todos los valores de las coordenadas de nuestro cristal, es decir,  $i$   $(-x, -y, -z)$ , es por ello que al anteponer la letra  $i$  a una operación de rotación  $C_n$  o un plano de reflexión  $\sigma$ , se obtienen más representaciones.

La *traza* es la suma de los elementos de la diagonal principal de una matriz, y a este valor se le denomina el *carácter*, que puede ser positivo o negativo nos ayuda a identificar que sucede con la operación de simetría que se ha realizado, la tabla 2 corresponde a al grupo

$O(22)$ , si se multiplica el grupo  $O$  por la inversión  $i$ , este nuevo grupo que se obtiene es  $O_h = O \times i$ .

Representación	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2$	$8C_3$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	-1	1	-1	1
E	2	0	2	0	-1
$T_1$	3	1	-1	-1	0
$T_2$	3	-1	-1	1	0

Tabla 2.- Tabla de caracteres para el grupo puntual  $O$

Para una operación de simetría, tenemos que de acuerdo con lo establecido en párrafos anteriores, que la transformación se asocia con una matriz, es por ello que si tenemos un punto en el espacio con coordenadas  $(x, y, z)$  la transformación que se realice sobre dicho punto dependerá de que matriz es la que se aplica, que nos proporcionará un nuevo punto bajo dicha transformación, que puede ser, por ejemplo que se tenga que nuestro punto transformado es el siguiente,  $(y, -x, z)$ , entonces esta transformación se obtiene de la siguiente forma:

$$(y, -x, z) = (x, y, z) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

luego entonces tenemos que la operación de transformación se realiza por medio de una matriz de  $3 \times 3$ , ya que estamos trabajando en un espacio tridimensional. Así, se asocia a cada transformación una matriz, que corresponderá a una operación de simetría  $R$ , en el

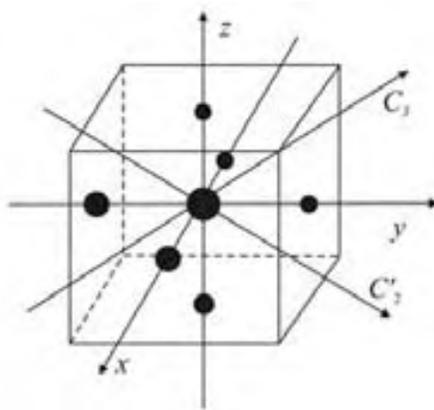


Fig. 5 Octaedro regular, grupo puntual  $O_h$

caso de nuestro Grupo tenemos que el número de transformaciones de simetría son 48, entonces por tanto tenemos que hay 48 matrices correspondientes al Grupo  $O_h$ , y constituyen lo que se le llama una *representación*, en la figura 5 se muestran varios de los ejes que dan lugar a lagunas de las rotaciones que se presentan en un arreglo octaédrico y en la tabla anterior se indican las operaciones de simetría asociadas a este grupo de simetría.

El tener las representaciones de las transformaciones nos permite poder relacionar los conceptos de simetría con la teoría de campo cristalino, ya que si una molécula pertenece a un cierto Grupo de simetría, entonces las funciones de onda  $\psi_l$  que describen la molécula pueden tener las mismas propiedades bajo la transformación de operaciones de simetría del Grupo, así como en la representación irreducible, y la representación irreducible, es en un grupo puntual, la matriz más elemental y que tiene la menor dimensión.

Debido a que estas operaciones sobre  $O_h$  nos permiten tener otra representación de las funciones base  $x, y, z$ ; y como las  $\varphi_t$  son ortonormales, se tiene que en el nuevo sistema estas funciones también deben ser ortonormales y, se tendrá una nueva representación  $\Gamma$ , por lo tanto tenemos una relación entre las transformaciones de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$R\varphi_t = \sum_j \varphi_j \Gamma^{ji}(R) \quad (20)$$

donde  $R$  es una operación de simetría y  $\Gamma^{ji}(R)$ , son las componentes de la matriz de transformación. Al utilizar un espacio de funciones base convenientes podemos construir un sistema de representaciones para este espacio y las matrices de cada representación se pueden reducir a un sistema de matrices equivalentes de dimensión menor y se tendrán las representaciones irreducibles, por lo que cualquier representación  $\Gamma$  se podrá expresar en función de sus representaciones irreducibles  $\Gamma_i$  ( $\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$ , donde  $a_i$  es el número de veces que  $\Gamma_i$  aparece en la reducción).

Orbitales	Representación	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2$	$8iC_3$
s	$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
	$A_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
	$A_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$d_z^2, d_x^2-y^2$	$E_g$	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1
	$E_u$	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1
	$T_{1g}$	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0
$p_x, p_y, p_z$	$T_{1u}$	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0
	$T_{2g}$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$T_{2u}$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0

Tabla 3.- Tabla de caracteres para el grupo  $O$ ; el subíndice  $g$  representa una operación de inversión  $i$ , donde el signo no cambia y se dice que es par, mientras que el subíndice  $u$ , indica que la inversión es impar, ya que cambia de signo, y el grupo  $O_h$  se obtiene al realizar la operación de inversión  $i$  sobre la representación del grupo  $O$ .

En la tabla 3 se dan los caracteres que corresponden al grupo puntual  $O_h$  y que se obtiene al aplicar las operaciones de simetría sobre nuestro centro  $AB_6$ , en las funciones de onda de los orbitales s, p, d, ... del ión A, y estos orbitales son funciones reales y la probabilidad de densidad electrónica puede ser representada espacialmente, entonces tenemos que la operación de simetría  $C_4(001)$  sobre los orbitales  $p_x, p_y, p_z$ , nos presenta una nueva representación, donde  $p_x$  es ahora el orbital  $p_y$ , el orbital  $p_y$  es igual a  $-p_x$ , mientras que los orbitales  $p_z$  no sufren transformación alguna, de acuerdo con la siguiente operación de matrices:

$$(p_y, -p_x, p_z) = (p_x, p_y, p_z) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

entonces la matriz cuadrada es la operación  $C_4(001)$ .

Sí en lugar de escribir las matrices completas, analizamos la traza (suma de los elementos diagonales) correspondiente a cada matriz, y que se les conoce como caracteres, podemos conocer que sucede con la transformación, entonces se tiene que en un sentido amplio el

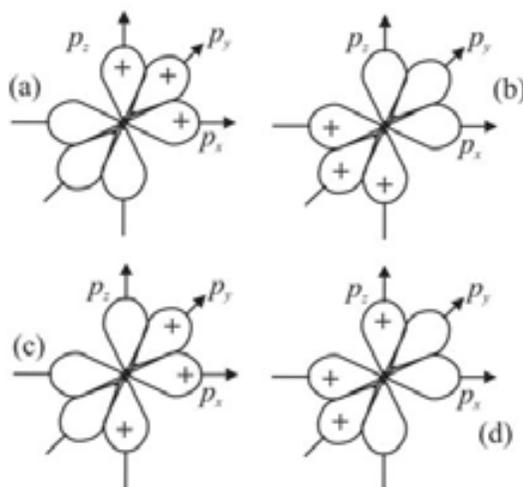


Fig 6.- El efecto de las operaciones de simetría sobre los tres orbitales p: (a) es la posición inicial, (b) se realiza una inversión, (c) una reflexión a través del plano x-y; (d) y finalmente una rotación

$C_2'$  sobre el eje z.

*caracter* de una transformación nos indica que pasa con los orbitales, si no hay cambio de signo es positivo, si el signo es negativo entonces se tiene un cambio en la posición como en el caso de  $C_4(001)$ , cuando tenemos una inversión  $i$  de simetría, entonces el signo del carácter es negativo y aunque la operación deja en su misma posición a los orbitales, se tiene ahora que el signo de las funciones de onda está invertido.

Por lo que podemos asegurar que no se necesita escribir la matriz asociada a cualquier transformación y sólo se requiere conocer su carácter; así tenemos que para el Grupo  $O_h$  sobre los orbitales  $(p_x, p_y, p_z)$  los caracteres asociados son los siguientes:

$$\begin{array}{cccccccccccc} \mathbf{E} & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_{-2} & i & 6S_4 & 8S_6 & 3\sigma_h & 6\sigma_d & & \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & -3 & -1 & 0 & 1 & 1 & & (p_x, p_y, p_z) \end{array}$$

estos son los caracteres de la representación del Grupo  $O_h$ , llamada  $T_{1u}$ , y las operaciones de simetría que pertenecen a la misma clase tienen el mismo carácter, para las funciones base dadas, es por eso que sólo se requiere trabajar con las clases en lugar de hacerlo con todas las operaciones de simetría.

Por ello se tiene que algunas características de la teoría de grupos que se pueden demostrar son:

- a) El número de clases es igual al número de representaciones irreducibles
- b) El sistema de caracteres de una representación es única
- c) La dimensión de cada representación irreducible esta dada por el carácter correspondiente a la clase  $E$ .

La dimensión de una representación se obtiene de la degeneración de su nivel de energía asociado. Los subíndices  $u$  (ungarade = impar) y  $g$  (garade = par) nos indican cuando una representación irreducible es ( $g$ ) simétrica o ( $u$ ) antisimétrica, con respecto a la operación de inversión ( $i$ ); en la figura 6 se presenta el cambio en los signos de los orbitales  $p$ , cuando se presenta una operación de simetría.

En seguida se presentan, algunas propiedades de los caracteres, que se derivan del Teorema de ortogonalidad fuerte, y para el caso de los grupos puntuales moleculares son las siguientes:

- El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases del grupo
- La suma de los cuadrados de las dimensiones de las diversas representaciones irreducibles, es igual al orden del grupo
- Para un grupo de orden " $g$ ", los caracteres de las diversas representaciones irreducibles, pueden ser considerados como las componentes de un vector de una fila y de  $g$  columnas. De esta forma, los vectores así formados, son ortogonales entre sí (Los vectores para distintas representaciones irreducibles son ortogonales entre sí)
- La norma al cuadrado de cada uno de estos vectores, es necesariamente igual al orden del grupo " $g$ ".

Con estas bases matemáticas, teoría de grupos y Teoría de Campo Cristalino, es posible construir los llamados diagramas de Tanabe-Sugano.

## 1.8.- Diagramas de Tanabe-Sugano para iones $3d^n$

El caso de iones con más de un electrón 3d es más complicado, ya que la interacción entre los electrones de valencia, el hamiltoniano  $H_{ee}$ , debe ser tomado en cuenta. En general el problema, se resuelve por el método de perturbaciones, considerando que los hamiltonianos  $H_{ee}$  y  $H_{CF}$ , son dominantes sobre la interacción spin-órbita,  $H_{SO}$ . Esta aproximación de la perturbación es una consecuencia de la dependencia  $Z^4$  (siendo  $Z$  el número atómico) de la interacción spin-órbita y los valores de  $Z$  no son grandes en los iones de los metales de transición (desde 21 a 30). Los estados de ión libre de iones de los metales de transición son gobernados por la interacción electrón-electrón y así son etiquetados por los estados  $^{2S+1}L$ , donde  $S$  es el momento total de spin y  $L$  es el momento angular total; la energía de separación entre varios estados  $^{2S+1}L$  está usualmente dado en términos de los parámetros de Racah (A, B, C), estos parámetros describen la fuerza de las interacciones electrónicas entre electrones.

Sugano y Tanabe calcularon la energía de los estados derivados en los iones  $3d^n$  como una función de la fuerza del campo cristalino octaédrico, y los cálculos se representan en los

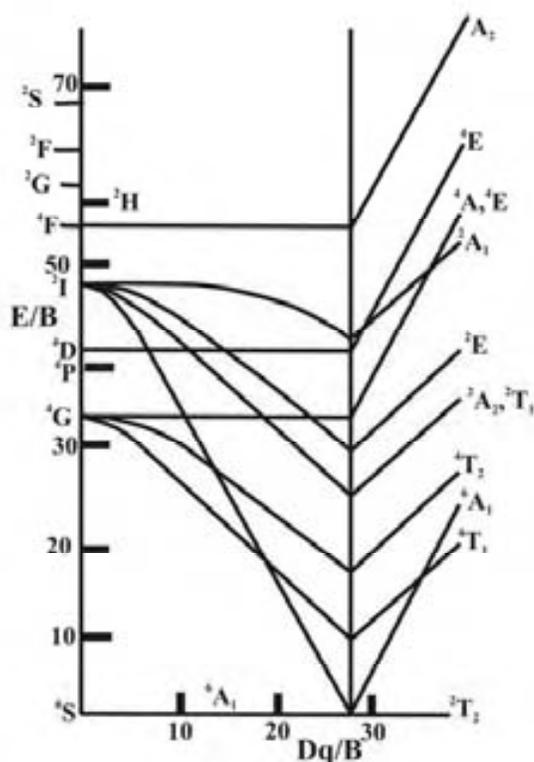


Fig 7.- Se presentan los niveles de energía  $3d^5$  de un campo cristalino octaédrico, y los valores han sido calculados para  $g = 5.55$ , que es un valor apropiado para  $Mn^{2+}$  en fluoruro de manganeso, y en el lado izquierdo se presentan los valores teóricos de un ión libre.

diagramas de Tanabe-Sugano, que son útiles para la interpretación de los espectros de iones de metales de transición en una variedad de cristales huéspedes. Los diagramas de Tanabe-Sugano muestran como los niveles  $^{2S+1}L$  del ión libre se desdoblan de acuerdo al valor que

se obtiene del cociente entre la fuerza del campo cristalino y la interacción electrónica, y este cociente se mide en unidades de  $Dq/B$ .

En la figura 7 se muestra como ejemplo el diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración  $3d^5$  como es el ión de  $Mn^{2+}$ , que se utiliza en muchos materiales luminiscentes, y en una coordinación octaedral el estado base es  ${}^6A_1$ , y las transiciones por absorción óptica son de paridad y spin prohibidas, el ión  $Mn^{2+}$  es prácticamente incoloro, sin embargo los componentes de  $Mn^{2+}$  como en el  $MnCl_2$  tiene un ligero color rosa, debido a que adquiere la configuración cristalina de la red huésped.

Como el manganeso tiene la estructura electrónica [Argón]  $3d^54s^2$ , y se considera que puede presentar las siguientes valencias  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{7+}$ , para formar distintos compuestos. La configuración del manganeso divalente  $Mn^{2+}$ , en el estado base es  ${}^6S$ . En el límite del campo débil, y asumiendo una configuración octaedral, el estado base esta dado por  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  con cinco spines desapareados; mientras en el límite del campo fuerte debe ser de la forma  $(t_{2g})^5$  con un solo spin desapareado. Y podríamos preguntarnos si es posible tener la siguiente configuración  $(t_{2g})^4(e_g)^1$  con tres spines desapareados, que puede ser un estado base para algún “*campo intermedio*”. De acuerdo a los cálculos explícitos realizados, como se observa en el diagrama de Tanabe-Sugano, se tiene que esto nunca ocurre.

En un campo cristalino tetraedral, el estado base será  $(e)^2(t_2)^3$  en el límite del campo débil, y en el campo fuerte tetraedral tendremos que será  $(e)^4(t_2)^1$ , nuevamente con un spin desapareado, aunque está última situación no ha sido reportada. En un alto spin, la coordinación octaédrica del compuesto de  $Mn^{2+}$  con la configuración más baja  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  da lugar a un estado base  ${}^6A_{1g}$ . Y sólo se presenta un sexteto en el nivel y todas las bandas de absorción podrán ser transiciones prohibidas de spin; este hecho se refleja en los bajos coeficientes de extinción observados para esas bandas.

Las asignaciones de las bandas pueden ser hechas sólo después de que el diagrama de niveles para  $d^5$  han sido calculadas, las matrices de perturbación para varios estados se encuentran que no tienen términos en la diagonal y el desdoblamiento de varios niveles sólo serán determinados por los términos no diagonales.

Si la magnitud del campo cristalino varia durante la vibración, los diagramas de Tanabe-Sugano también predicen el ancho de la banda de absorción, y la emisión puede variar desde el verde al rojo intenso y el tiempo de decaimiento de esta emisión es del orden de milisegundos, en el diagrama se observa que la emisión corresponde a una transición  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ , esto explica todas las propiedades espectrales: y se presenta una ancha banda debida a diferentes pendientes de los niveles de energía, un gran tiempo de decaimiento debido a la regla de selección de spin y una dependencia del color de la emisión en la red huésped a causa del campo cristalino, en una coordinación tetraedral el  $Mn^{2+}$  (campo cristalino débil) usualmente da una emisión en el verde, y en una coordinación octaedral (campo cristalino fuerte) la emisión se observa desde el naranja al rojo. Este ión es usado en películas de fósforo de tubos de rayos catódicos y en lámparas fluorescentes.

## Capítulo II

### Desarrollo experimental

El análisis de cristales mixtos de halógenuros alcalinos dopados con  $Mn^{2+}$ , se realizó con un espectrómetro Perkin-Elmer 650-10S. Estos cristales fueron crecidos a distintas concentraciones con los métodos Bridgeman y Czochralsky, los espectros de emisión y absorción óptica se tomaron entre 500nm a 660nm y 220nm a 400nm, respectivamente, todos ellos fueron realizados a temperatura ambiente, posteriormente se realizó un tratamiento térmico sobre cada una de las muestras que se analizaron, siendo templadas a 500°C durante una hora, después del templado se colocaron en las siguientes temperaturas, 80°C, 100°C y 150°C.

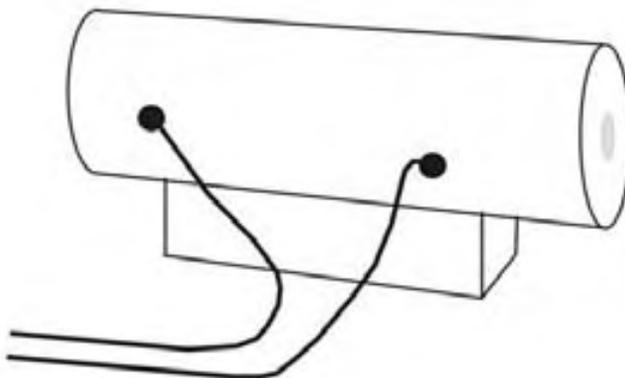


Fig 7.- En la gráfica se muestra el tipo de horno que se utiliza para realizar el proceso de envejecimiento y el templado que se requiere dar a las diferentes muestras que se ocuparon en el proceso de investigación de este trabajo.

El proceso de templado se realiza en hornos que están contruidos de la siguiente manera, se tiene en la parte interior un tubo con diámetros entre 3cm y 4cm, que pueden ser de vidrio o de plástico con una longitud de 40cm, que esta rodeado por una resistencia que a su vez están cubiertos por otro tubo que está contruido con asbesto que tienen distintos gruesos desde 5cm, 7cm y 10cm; los extremos son tapados para evitar la fuga de calor que se produce en la resistencia, este calor que se genera en la resistencia se obtiene al estar conectada la resistencia a un Variac que nos permite cambiar la intensidad de la corriente que pasa a través de dicha resistencia, y de esa manera podemos determinar la temperatura que necesitamos, en el interior de nuestro horno se coloca un termopar que se conecta a un multímetro que nos auxilia para poder medir el aumento o disminución de la temperatura de acuerdo a los valores que están establecidos en una tabla y estos, están dados en milivoltios, por lo que de acuerdo a dicha tabla tendremos una temperatura que corresponde a la lectura que proporciona el multímetro.

El proceso de templado se realiza de la siguiente forma: los cristales o muestras que se van a temprar se colocan en pequeños recipientes de aluminio para evitar que las muestras se puedan contaminar con posibles residuos de otros cristales que previamente se hayan colocado dentro del horno, debido a que se pueden colocar varios recipientes éstos deben de ser marcados para poder localizar que tipo de cristal es el que corresponde a dicho recipiente. El templado se puede realizar en distintas temperaturas, y en diferentes tiempos

de estancia dentro del horno, en nuestro caso este se hizo a 500°C y permaneció una hora en su interior, al término del tiempo establecido se retira el recipiente del horno y se coloca rápidamente en algún tipo de material que permita una rápida disipación de calor, en algunos casos se puede utilizar hidrógeno líquido o también en un bloque de cobre. Al calentar la muestra, las posiciones de las moléculas y arreglos internos que presentaba son destruidas, y un rápido enfriamiento ancla en una nueva posición a moléculas y átomos. El proceso de envejecimiento permite que se puedan formar agregados y/o precipitados.

Las mediciones de los espectros de emisión y excitación que se realizaron, se obtuvieron con un espectrómetro Perkin-Elmer 650-10S, este tipo de fluorímetro presenta una configuración semejante al de la figura 8, en ella se presentan los principales componentes. Para obtener un espectro de emisión o excitación se requiere de un haz de luz monocromática, y por medio de un arreglo óptico se obtiene este rayo que procede de una lámpara, que puede ser de Xenón, Mercurio, etc, que operan en rangos de 200 a 500W, siendo las más comunes y las de mayor uso, el rayo de luz que llega a nuestra muestra puede ser colimado al pasar por una rendija o rejilla que permite al haz de luz tener mayor o menor área de incidencia en la muestra, después de que nuestro rayo de luz llega a nuestro cristal, se pueden tener los distintos tipos de espectros que se necesiten obtener para caracterizar a nuestro material.

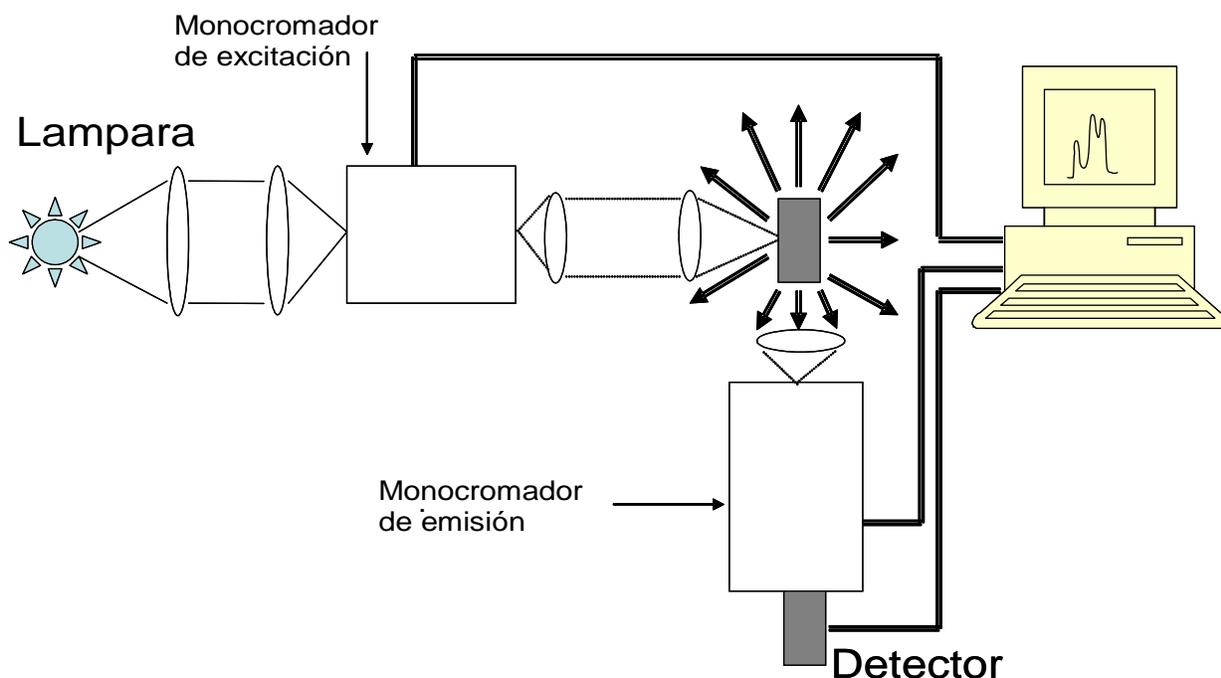


Fig. 8. - Espectrómetro con dos monocromadores de excitación y emisión

Durante el proceso, se obtiene información de la muestra, si el espectro es de emisión, el haz de luz que llega a nuestra muestra se fija en una longitud de onda específica que se ha considerado previamente, y en un detector se recibe la señal del cristal que además de tener la información de éste, también se agregan señales que son propias del equipo, que deben

de ser corregidas, al tiempo de recibir esta información, se realiza un escaneo en nuestra muestra, es decir, se obtienen los valores de las longitudes de onda donde el cristal emite fotones o cuando un electrón que se excitó durante el proceso cae a su estado base. El intervalo de longitudes de onda que se utiliza para realizar este análisis depende de nuestro dopante o del tipo de defecto que se pretende estudiar.

Durante el proceso recolección de información de nuestro cristal, se pueden presentar diferentes irregularidades, algunas de estas se pueden corregir y otras no son posibles de modificar, una que no se pueden ser corregida, es la que se refiere a la posición en que se coloca el cristal para obtener los espectros, ya que es difícil que varios días después se pueda colocar la muestra con la misma orientación que se tenía al inicio el proceso experimental, otras de las irregularidades pueden ser porque la señal que se obtiene es muy baja y entonces se requiere de un sistema que nos permita amplificar dicha señal, en este caso se hace uso de amplificadores para poder hacer mas eficiente la señal que se obtiene, algunas de estas irregularidades se pueden presentar por distintas causas, que puede ser que la lámpara tenga mucho tiempo de uso y su luz ya no sea tan efectiva, la orientación de los espejos no sea la correcta, en algunos otros caso se puede tener que las rejillas se encuentren parcialmente obstruidas y el paso del haz de luz se vea reducida, es por ello que se requiere de los amplificadores y rectificadores para tener resultados que concuerden con los cálculos realizados con anterioridad.

El espectrómetro Perkin-Elmer 650-10S, cuenta con una graficadora que recoge la información que se obtiene en los distintos espectros de emisión y excitación, que se generan con éste fluorímetro, en esta graficadora se requiere de hacer ajustes y correcciones a la velocidad con que se mueve la plumilla, ello es porque en algunos casos se necesita tener una relación entre el tiempo en que se realiza el escaneo de la muestra cuando se están tomando los diferentes espectros y la gráfica que se obtiene en está graficadora, y así podemos tener que la grafica que se obtiene puede tener una mejor resolución o en otros casos se requiere tener información que no sea tan detallada.

El uso de la graficadora trae consigo el que se realice un mayor trabajo para poder obtener una mejor información de los distintos espectros que se obtienen, ello es porque al pasar los puntos correspondientes del espectro a una tabla se tienen que realizar distintas consideraciones, entre ellas, se tiene que el número de puntos necesarios para poder pasar esta información a un programa de graficación por medio de un ordenador, debe ser muy grande; el grosor de la plumilla también debe ser tomado en cuenta, ya que no siempre se tiene los mismos grosores en las plumillas y se pueden producir errores de apreciación sobre el valor que debe corresponder realmente al espectro.

Estas graficas de papel también pueden ser copiadas por medio de un programa de computación que se llama Adobe Photoshop CS2, con este programa se puede quitar o borrar la red que se tiene en el papel de la graficadora, posteriormente se hace uso de otro programa de computadora WINDIG, que nos ayuda a digitalizar la grafica que nos proporciona los datos de la grafica en código ASCII, estos datos se pueden graficar por medio de los distintos programas de computadora, como lo es el Excel y Origin 7.0.

Para poder reducir el tiempo de obtención de las graficas correspondientes a los diferentes espectros, ahora el espectrómetro tiene como receptor de las señales que se producen durante el análisis de nuestras muestras un ordenador o computadora personal, que consta de un programa que nos permite obtener los datos en el código ASCII, y que ahora se puede trabajar con cualquiera de los diferentes programas de graficación, como los mencionados anteriormente y así, reducir el tiempo y el trabajo que se requiere para obtener las gráficas finales de nuestros espectros.

En las mediciones de luminiscencia, se tienen las de emisión y excitación, en la primera de ellas se fija una longitud de onda que excita al cristal y se detectan las frecuencias donde se presentan las transiciones electrónicas o las longitudes de onda correspondientes a las emisiones observadas; la segunda se obtienen cuando se fija una longitud de onda particular que corresponde a una emisión del cristal y se observan ahora las posibles frecuencias que pueden excitar a los cristales o muestras.

El desarrollo experimental que se realizó para caracterizar a los cristales mixtos que fueron crecidos con las siguientes concentraciones:

NaCl(5%)NaBr(95%)MnCl<sub>2</sub>(0.3%)  
NaCl(30%)NaBr(70%)MnCl<sub>2</sub>(0.3%)  
NaCl(50%)NaBr(50%)MnCl<sub>2</sub>(0.3%)  
NaCl(75%)NaBr(25%)MnCl<sub>2</sub>(0.3%)  
NaCl(99%)NaBr(1%)MnCl<sub>2</sub>(0.3%)

se desarrollo de la siguiente manera:

Para cada una de la diferentes concentraciones de halogenuros alcalinos se obtuvieron los espectros de emisión y excitación cuando no se había realizado tratamiento térmico, “as grown (AG)”, en dichas muestras. Después de este estudio, se realizó el templado de los cristales de acuerdo a la descripción que se hizo sobre este proceso en líneas anteriores, y nuevamente se tomaron los diferentes espectros de emisión y excitación para cada una de las diferentes concentraciones; posteriormente se colocaron las muestras en hornos con las siguientes temperaturas, 80°C, 100°C y 150°, los cristales colocados en estos hornos se retiraban varios días después y se tomaban los diferentes espectros, teniendo cuidado en colocar en la misma posición los cristales cada vez que se realizaba la toma de espectros, para evitar diferencias entre los distintos espectros que se obtenían cada vez que se estudiaban.

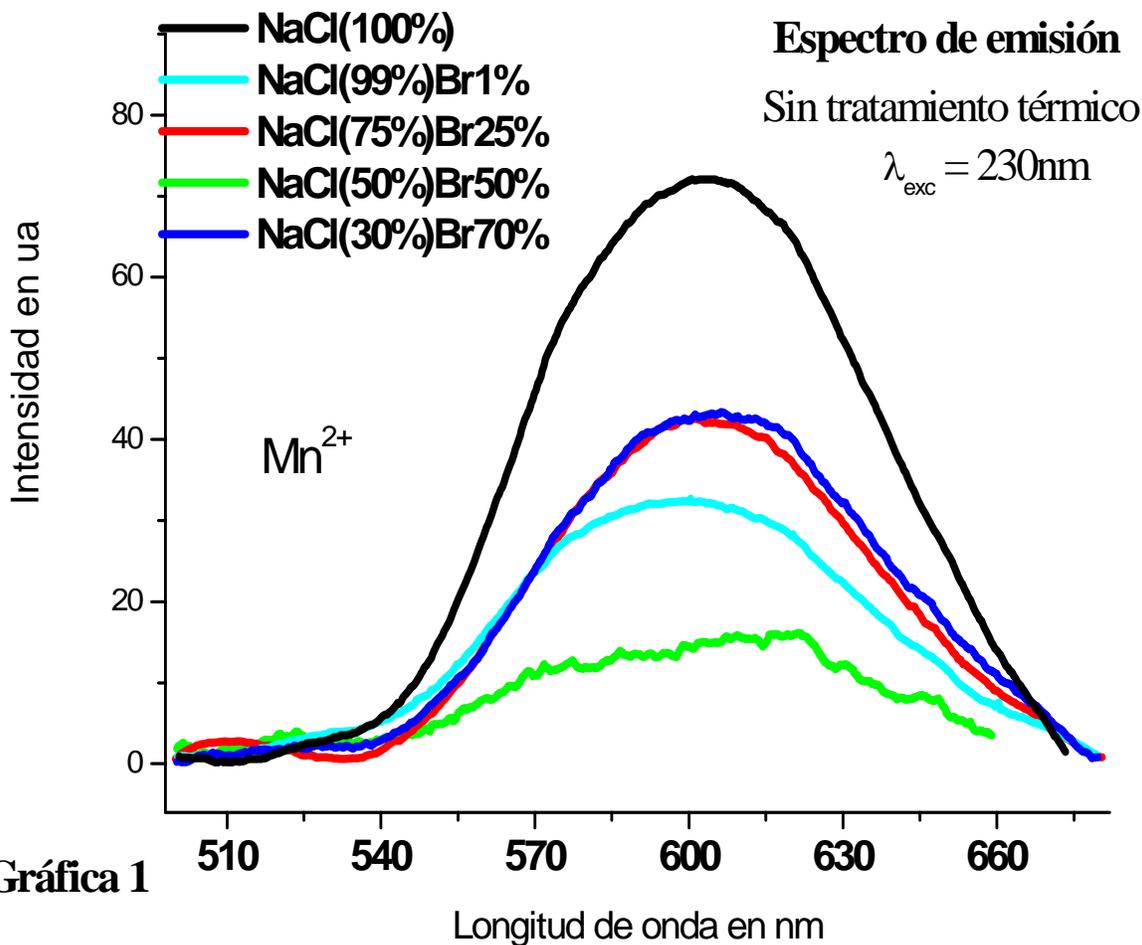
Para los espectros de emisión que se obtuvieron para cada concentración en las distintas temperaturas (80°C, 100°C y 150°C), se fijaba una longitud de onda para excitar nuestro cristal y se escaneaba sobre un intervalo de longitudes de onda y así se tenía el espectro de emisión; y para los espectros de excitación se fijaba una longitud de onda determinada en el canal de emisión del fluorímetro y se escaneaba ahora en un intervalo de longitudes de onda sobre el canal correspondiente a la excitación.

El proceso de obtención de datos de fluorescencia se realizo de dos maneras, una de ellas se realizó por medio de graficas en papel y posteriormente fueron digitalizados los datos, en la segunda de ellas los datos obtenidos fueron en forma digital.

Los resultados obtenidos se graficaron por medio del programa Origin 7.0, en donde las intensidades de los espectros tienen unidades arbitrarias y la longitud de onda está en nanómetros.

### Capítulo III Resultados

La grafica 1 muestra el espectro de emisión de las diferentes concentraciones de los cristales mixtos de halogenuros alcalinos dopados con Manganese ( $Mn^{2+}$ ), en ella se tiene que los cristales se excitan sin tratamiento térmico, “as grown (AG)” con una longitud de onda de 230nm, la excitación de los cristales en esta longitud de onda que se toma como



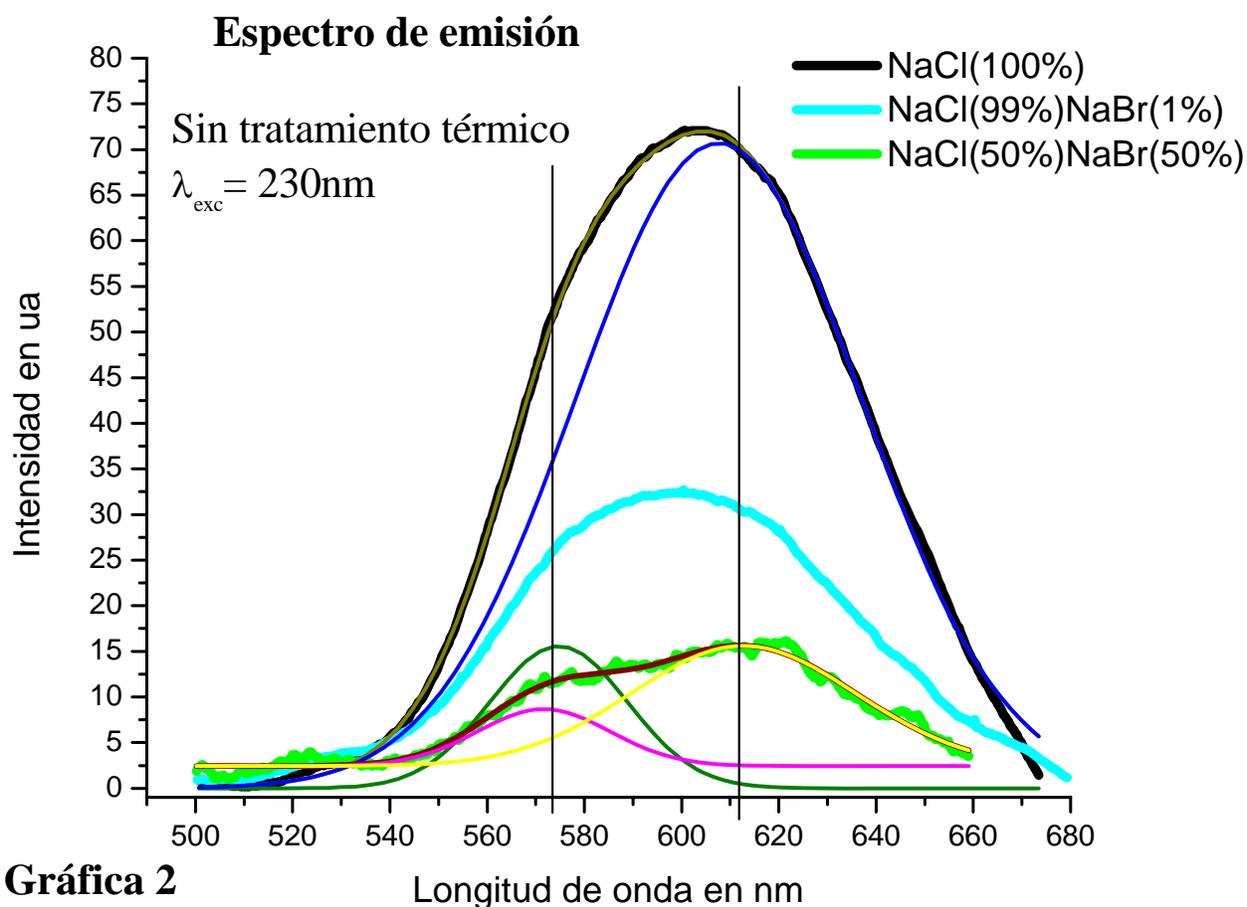
Gráfica 1

inicio del análisis y caracterización de éstas muestras, se basa en trabajos anteriores (32), y en ellos no se había considerado de que forma se modifican los espectros cuando los cristales son crecidos con otro elemento como lo es el Bromo, y que por su configuración electrónica puede sustituir al Cloro, considerando que la red cristalina no sufre grandes cambios, de donde se puede observar que el espectro correspondiente a  $NaCl:Mn^{2+}$  se presenta un máximo en 603nm, que corresponde a la zona del rojo.

Cuando en los cristales se adiciona el Bromo en diferentes concentraciones, se observa que nuestros espectros presentan comportamientos diferentes de acuerdo a la concentración en que es agregado este halógeno, en ellos se observa que el aumento en la concentración de Bromo, estos comienzan a presentar un aplanamiento en su forma, y el intervalo donde se

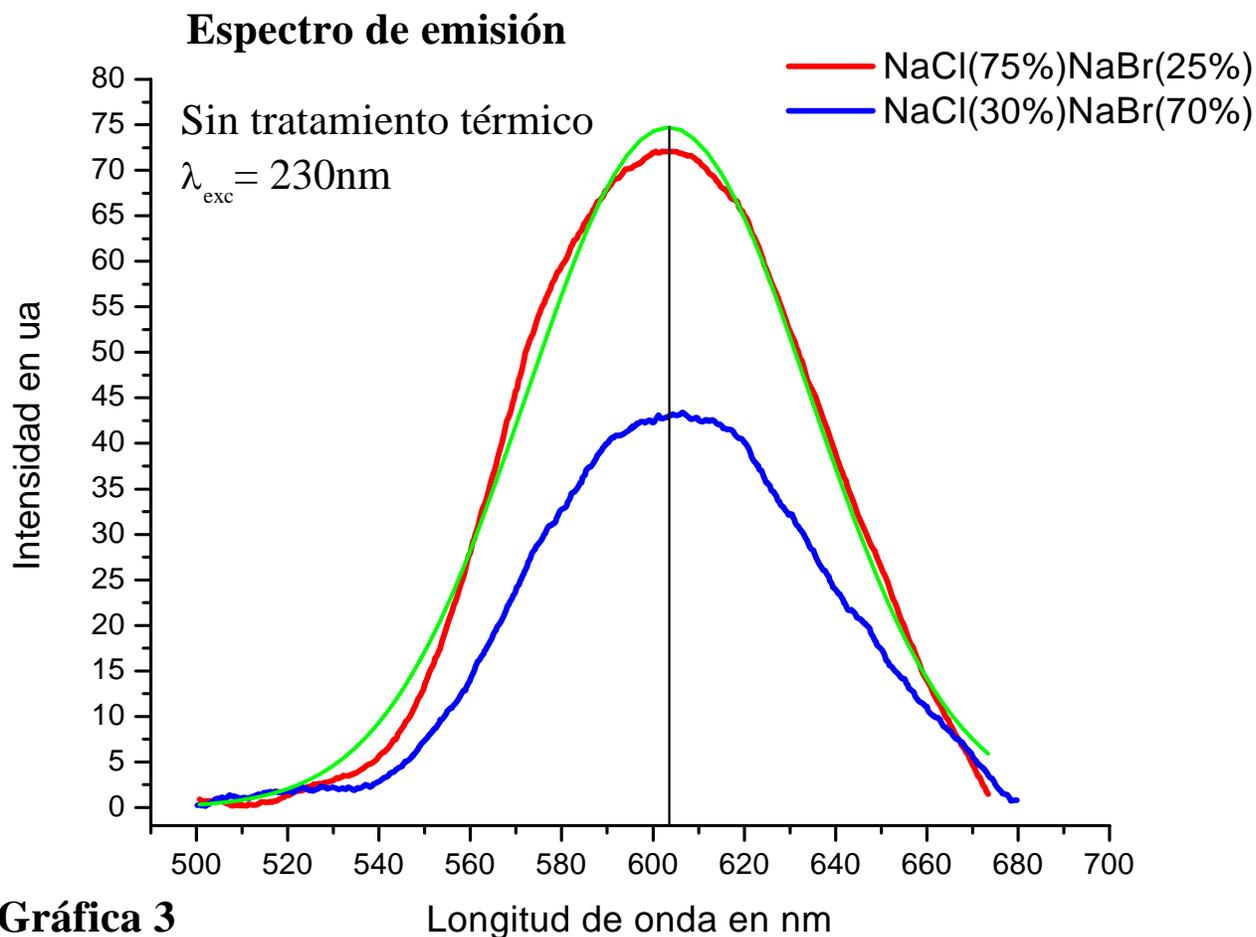
observa esté, se encuentra aproximadamente desde 570nm a 630nm, en este intervalo tenemos el amarillo y el rojo. En todos los espectros la intensidad se da en unidades arbitrarias y es por eso que sólo se consideran los posibles máximos, y fue analizada desde los 495nm a 670nm.

En la gráfica 2, se han separado los espectros correspondientes a las concentraciones



NaCl:Mn<sup>2+</sup>, NaCl(99%)NaBr(1%) y NaCl(50%)NaBr(50%), de la gráfica 1; en esta gráfica, se observa que el espectro de la mezcla de NaCl(50%)NaBr(50%), sobre el cual se obtiene la deconvolución espectral, en donde se presentan dos máximos en 571nm y 612nm, estas corresponden a las líneas de color rosa y amarillo, respectivamente; y que la suma de las dos de color vino, se ajusta sobre el espectro del cristal de NaCl(50%)NaBr(50%); nuevamente se hace una deconvolución espectral a los tres espectros considerados como un conjunto y se observan dos máximos en 574nm y 607nm; y sus líneas correspondientes son de color olivo y azul; este desplazamiento respecto al máximo de NaCl:Mn<sup>2+</sup>, que se encuentra en 600nm, y que este análisis muestra que al aumentar la concentración de bromo en el compuesto propicia en este momento la presencia de dos bandas en el espectro de emisión, y la suma de las dos curvas calculadas por la deconvolución forman la banda roja y esta curva se encuentra sobre el espectro de NaCl:Mn<sup>2+</sup>, también se observa que se puede

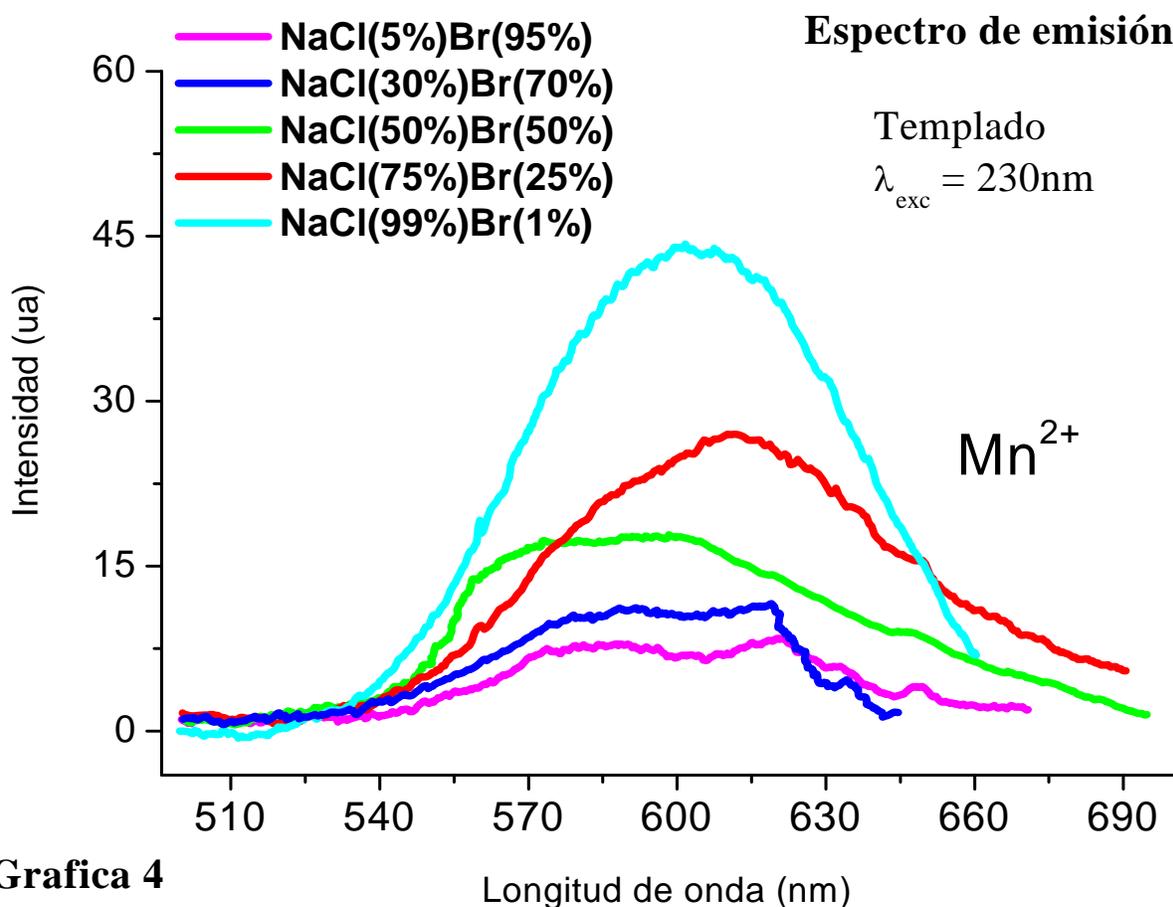
presentar otra banda, en la zona del verde, ya que en la mezcla de NaCl(50%)NaBr(50%), presenta un ligero aumento en la intensidad de su emisión entre 515nm y 525nm.



**Gráfica 3**

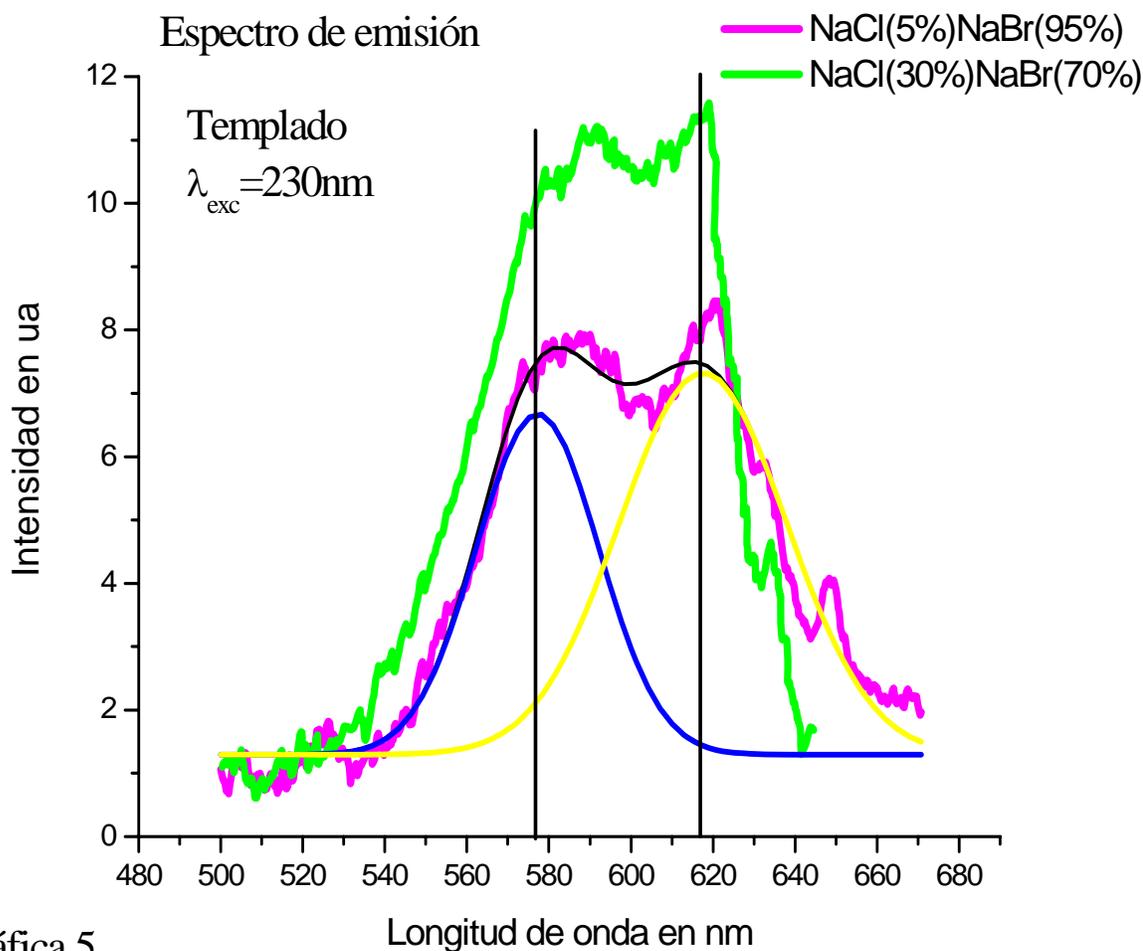
La grafica 3 contiene los espectros de las mezclas con NaCl(30%)NaBr(70%), y NaCl(75%)NaBr(25%), en ella se observa que los espectros son muy similares en cuanto a su forma e intensidad, y al obtener la deconvolución espectral se encuentra un máximo en 603nm; estos cristales presentan concentraciones en proporciones muy semejantes por lo que sus espectros son bastante parecidos en cuanto a su forma; pero la intensidad de su emisión no es la misma; en la concentración de NaCl(75%)NaBr(25%) la emisión es mas eficiente que en la correspondiente a NaCl(30%)NaBr(70%); esta semejanza que se observa puede ser debido a que en estas mezclas tienen un campo cristalino muy semejante por lo que al ser excitados con una misma longitud de onda la emisión se presenta en la banda del rojo, y no se observa la presencia de otra banda en estos espectros, recordando que se han analizado sin tratamiento térmico.

La grafica 4 corresponde a los espectros de emisión de cristales que fueron templados desde 500°C a temperatura ambiente, en esta grafica se incluye ahora una mezcla que contiene 1% de Bromo en su composición, este cristal tiene un espectro muy parecido al compuesto de NaCl:Mn<sup>2+</sup>, que se ha estudiado anteriormente (32), y se presenta un máximo en 601nm, al compararlo con el espectro de la gráfica 1 donde no se tiene Bromo en el cristal, su máximo se encuentra en 603nm, además de que este cristal ha sido templado, se observa que presenta un ligero corrimiento al agregar el Bromo en la composición.



En la grafica se observa que al aumentar la concentración de Bromo en nuestros cristales, los espectros modifican su forma y se comienza a presentar un aplanamiento, con respecto al espectro que se obtuvo cuando no se había realizado tratamiento térmico sobre nuestros cristales; así tenemos que el cristal que contienen en su composición 25% de Bromo, se presenta un desplazamiento ligero en su máximo con respecto al correspondiente a la gráfica 1; en la mezcla de NaCl(50%)NaBr(50%), se observa un espectro compuesto de dos máximos después de ser templado, al compararlo con el espectro correspondiente “as grown” se observa que estos se conservan, sólo que en este espectro que se obtiene después de ser templado el cristal dichos máximos se han desplazado.

El espectro del cristal de NaCl(30%)NaBr(70%), después de ser templado, cambia su forma, ya que en la grafica 1, sólo se observa un máximo mientras que en la grafica 4 se presenta un aplanamiento de su espectro sugiriendo que este esta compuesto por dos bandas; al aumentar la proporción de Bromo en nuestro cristal se tiene que esta es ahora de NaCl(5%)NaBr(95%), el espectro nuevamente puede ser considerado que esta constituido por dos bandas, una en la zona del rojo y la otra en la zona del amarillo.



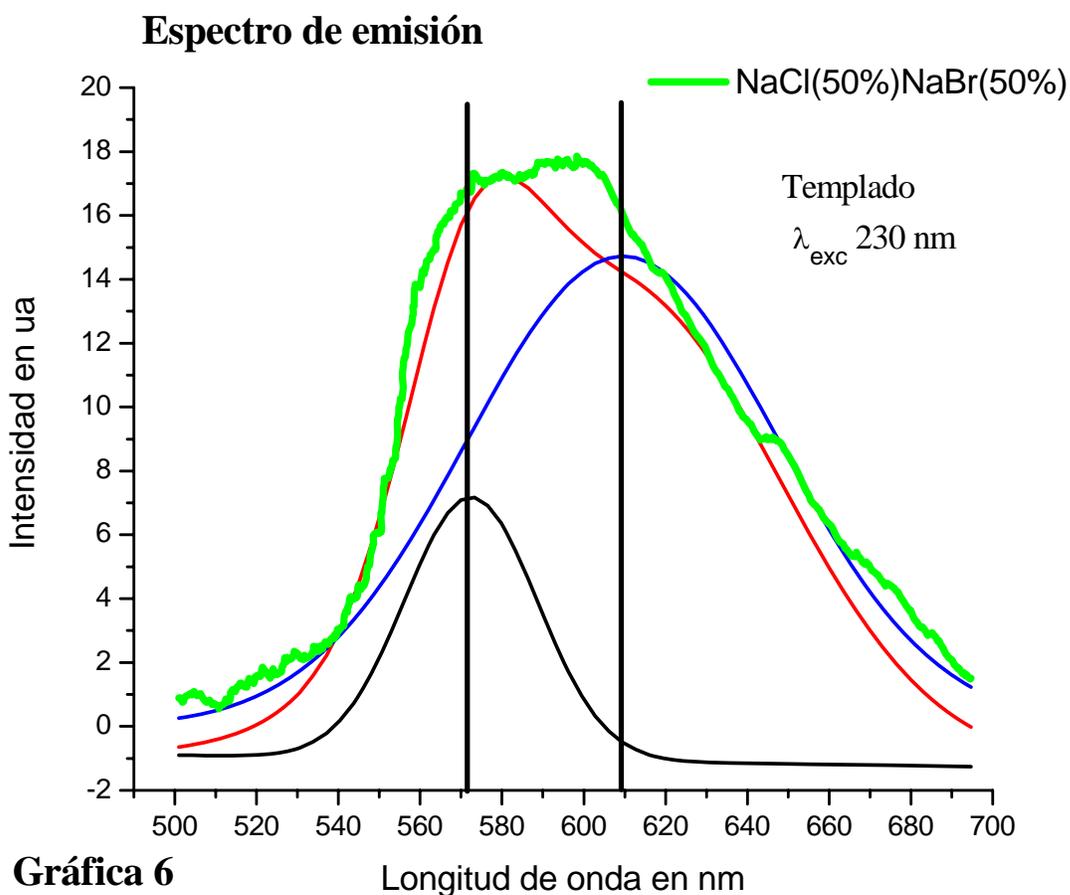
Gráfica 5

La gráfica 5 muestra los espectros de las mezclas que contiene altas concentraciones de Bromo en su mezcla, NaCl(5%)NaBr(95%) y NaCl(30%)NaBr(70%), en ella se obtuvo la convolución espectral correspondiente y se presentaron dos máximos que se localizan en 577nm y 617nm, respectivamente, en esta gráfica se observa claramente el cambio que sufre el cristal al ser templado, ya que su espectro “as grown”, sólo tenía un máximo y aquí se tiene que esta compuesto de dos bandas.

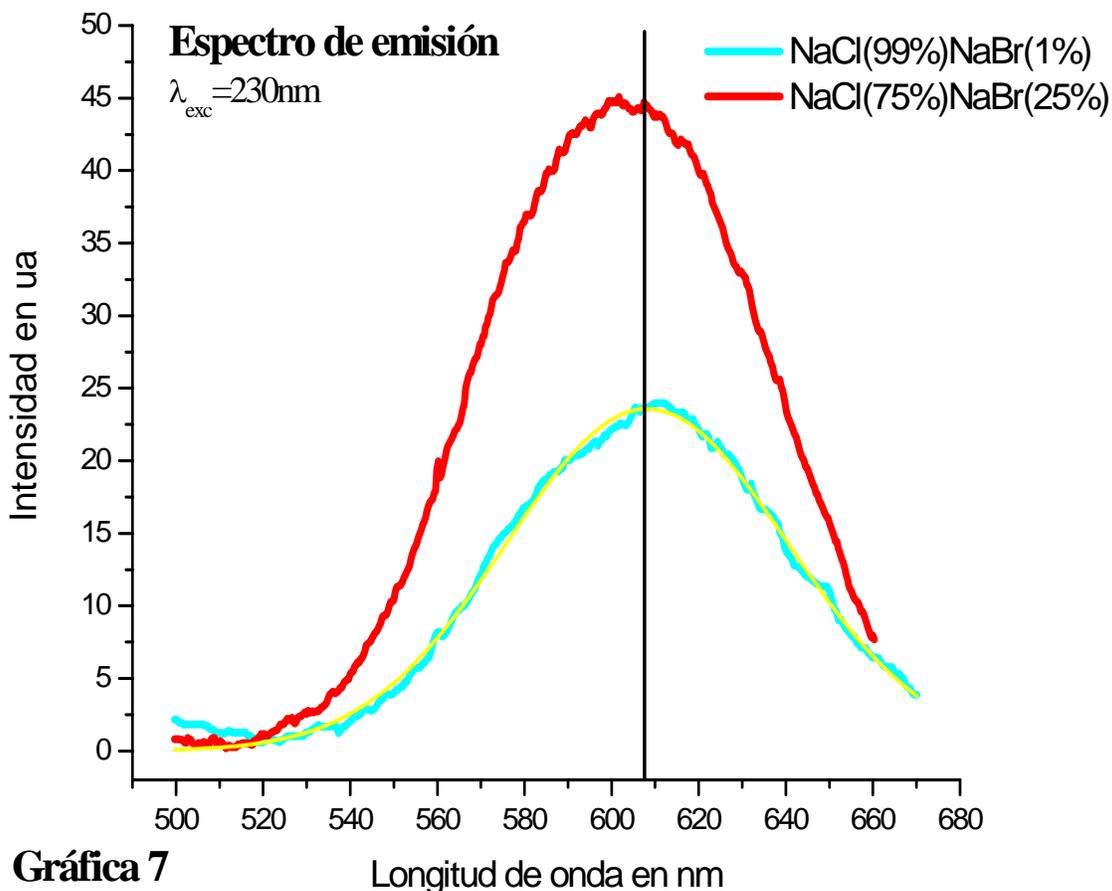
En esta gráfica se muestra, que la suma de las dos curvas obtenidas en la convolución espectral, se ajusta bastante a la forma que tienen los espectros de estas mezclas; en la gráfica se observa que los espectros presentan dos emisiones, por el incremento de Bromo en la composición de estos cristales; es por ello que el campo cristalino que se presenta

cuando no hay Bromo en los cristales se modifica de manera que permite la emisión en dos longitudes de onda diferentes, que son la banda del amarillo y la banda del rojo; como lo muestran los máximos de estos espectros.

En la gráfica 6 se muestra el espectro de la composición NaCl(50%)NaBr(50), en el se observa que después de ser templado presenta un sensible corrimiento a la banda del verde, y en este espectro se muestra que al obtener la convolución espectral se presentan dos máximos en 572nm y 609nm, en tanto que cuando el cristal fue analizado “as grown” se encontró que sus máximos se presentan en 577nm y 621nm, es por ello que este cristal al ser tratado térmicamente, permite que se presenten dos emisiones, y las curvas que se obtienen de la convolución espectral corresponden a las bandas del amarillo y rojo, y la suma de estas curvas (rojo), es muy semejante al espectro de este cristal.



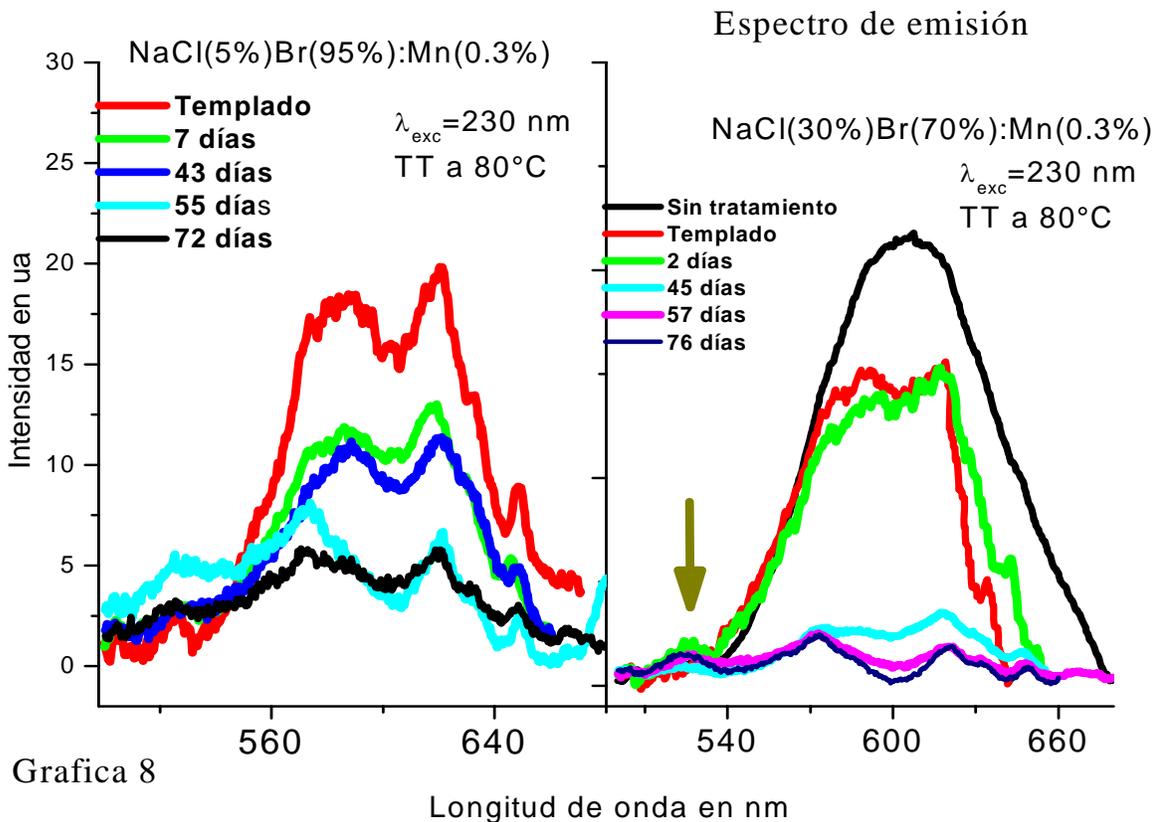
Los espectros de NaCl(75%)NaBr(25%) y NaCl(99%)NaBr(1%) se muestran en la gráfica 7, junto con la convolución espectral realizada que nos muestra la presencia de un máximo en 608nm, mientras que el máximo correspondiente a la composición de 99% de Cloro se presenta en 601nm y el cristal con 75% de cloro se encuentra este máximo en 606nm, después de que son templados; se observa en esta composición un desplazamiento hacia la zona del rojo en comparación con el espectro que se obtuvo “as grown”, donde su máximo se encuentra en 603nm, además de que presenta una asimetría en su forma con un desplazamiento hacia la derecha, mientras que el espectro correspondiente “as grown” de la



mezcla de 99% de cloro el máximo se presentó en 602nm, en este cristal se presenta un ligero desplazamiento, entonces se considera que en esta composición permanece sin cambios después del tratamiento térmico y la emisión se presenta en la zona del rojo para estas dos mezclas.

En la gráfica 8 se presentan los espectros de cristales que tienen las siguientes composiciones NaCl(5%)NaBr(95%) y NaCl(30%)NaBr(70%), estos cristales fueron tratados térmicamente después de haber sido templados y se colocaron en hornos con las siguientes temperaturas 80°C, 100°C y 150°C, en nuestra gráfica se presentan los correspondientes a 80°C, los correspondientes a las otras temperaturas, son muy semejantes y la diferencia entre ellos no es apreciable.

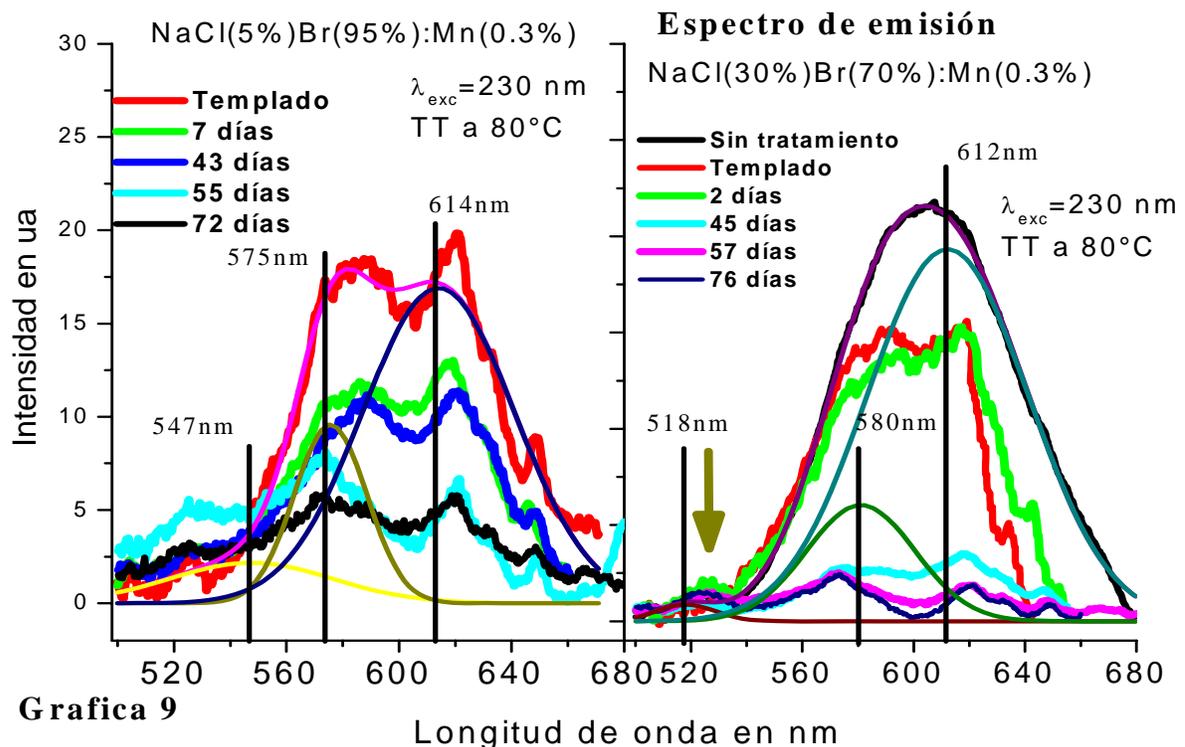
En la mezcla de NaCl(5%):NaBr(95%) se observa que después de haber sido tratados térmicamente en distintos tiempos, se presentan dos máximos, uno de ellos se presenta en la zona del amarillo y estos valores son de 584nm para el que ha sido templado a 500°C, después de siete días el máximo está en 586nm, el correspondiente a 43 días se encuentra en 587nm, después de 55 días en el horno su máximo se encuentra en 573nm y con 72 días el máximo está en 570nm, en esta serie se observa que los espectros presentan un máximo,



que la diferencia entre ellos se presenta en un intervalo de 18nm, mientras que en la zona del rojo, el máximo se presentan para el que ha sido templado en 621nm, el correspondiente a siete días se encuentra en 619nm, después de 43 días el máximo se encuentra en 621nm, el máximo después de 55 días está en 620nm y en 72 días el máximo está en 618nm, nuevamente tenemos que el máximo en la zona del rojo esta en el intervalo de 618nm a 621nm; de acuerdo a los resultados de los espectros se tiene que los máximos que se presentan en la banda del amarillo y del rojo, es por ello que se puede considerar que hay una generación de agregados o precipitados.

En la parte derecha de la grafica 8 están los espectros del cristal de NaCl30%:NaBr70%, después de ser templado y permanecer en tratamiento térmico a 80°C, se observa que son semejantes a los espectros del cristal con la mayor concentración de Bromo, en esta grafica se observa que al ser templado a 500°C, se presentan claramente dos máximos; uno en la zona del amarillo y otro en la zona del rojo, en tanto que en la zona del verde se observa un aumento en la intensidad de la emisión respecto a cuando se estudio “as grown”; en el rojo su máximo está en 619nm, en le amarillo en 591nm, y la máxima intensidad en la zona del verde se encuentra en 523nm; el siguiente se obtuvo después de que permaneció en un proceso de envejecimiento de dos días a 80°C y se presentan claramente dos máximos muy cercanos a los que se presentan después del templado, estando en 616nm para el rojo, para el amarillo se localiza en 594nm, mientras que en la zona del verde se presenta en 524nm; después de un tratamiento térmico de 45 días, se observa que las emisiones se presentan en 617nm en el rojo, 573nm para el amarillo y para la zona del verde en 523nm; en este espectro se observa que las intensidades de las emisiones son muy bajas casi del mismo valor.

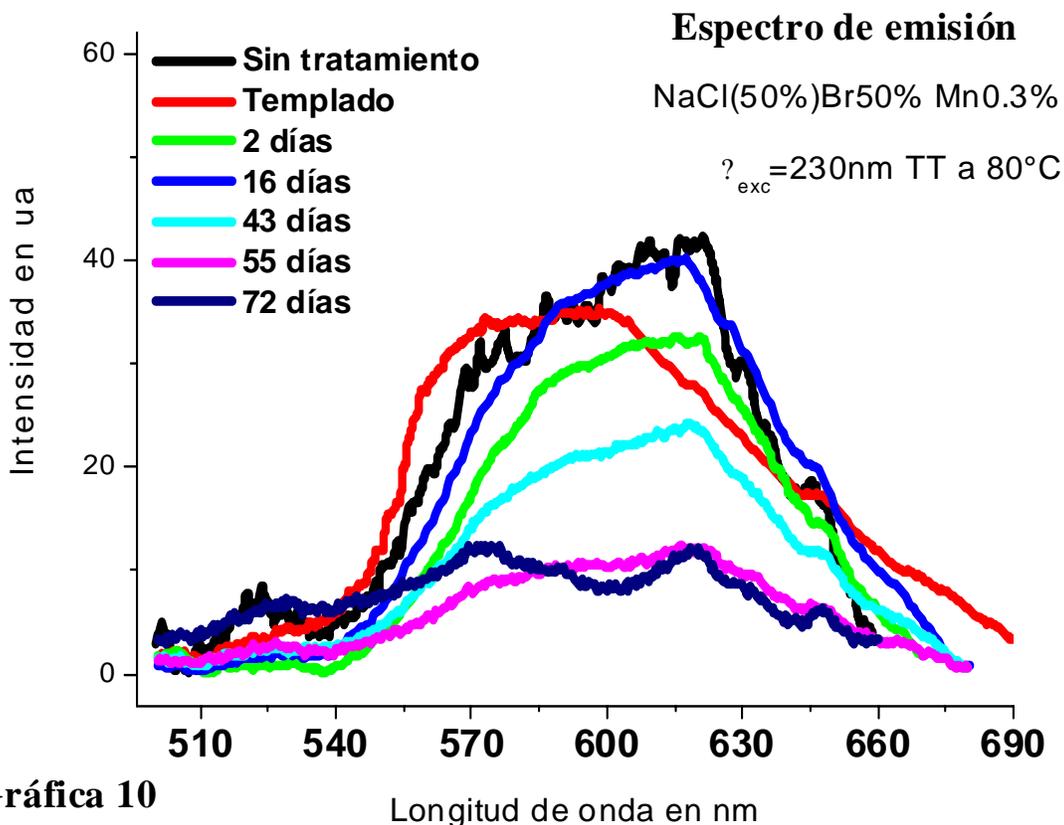
Al permanecer los cristales más tiempo en proceso de envejecimiento, se observa que las intensidades de las emisiones ya no muestran una disparidad como se observo en el templado, y después de 57 días se presentan máximos en las tres zonas que se han detectado, encontrándose que los máximos están en 620nm, 572nm y 525nm para cada zona; el último espectro corresponde a 76 días de envejecimiento y se presentan también tres máximos en 621nm, 573nm y 522nm; estos espectros nos muestran que el cristal con esta mezcla permite que se presenten emisiones en el rojo, amarillo y verde; y con el proceso térmico a que son sometidos, muestran que las diferencias de longitudes de onda



entre los máximos encontrados están dentro de pequeños intervalos, por lo que se puede considerar que hay una formación de agregados y precipitados en este tipo de cristales que dan lugar a emisiones posiblemente en estas tres zonas que se han detectado.

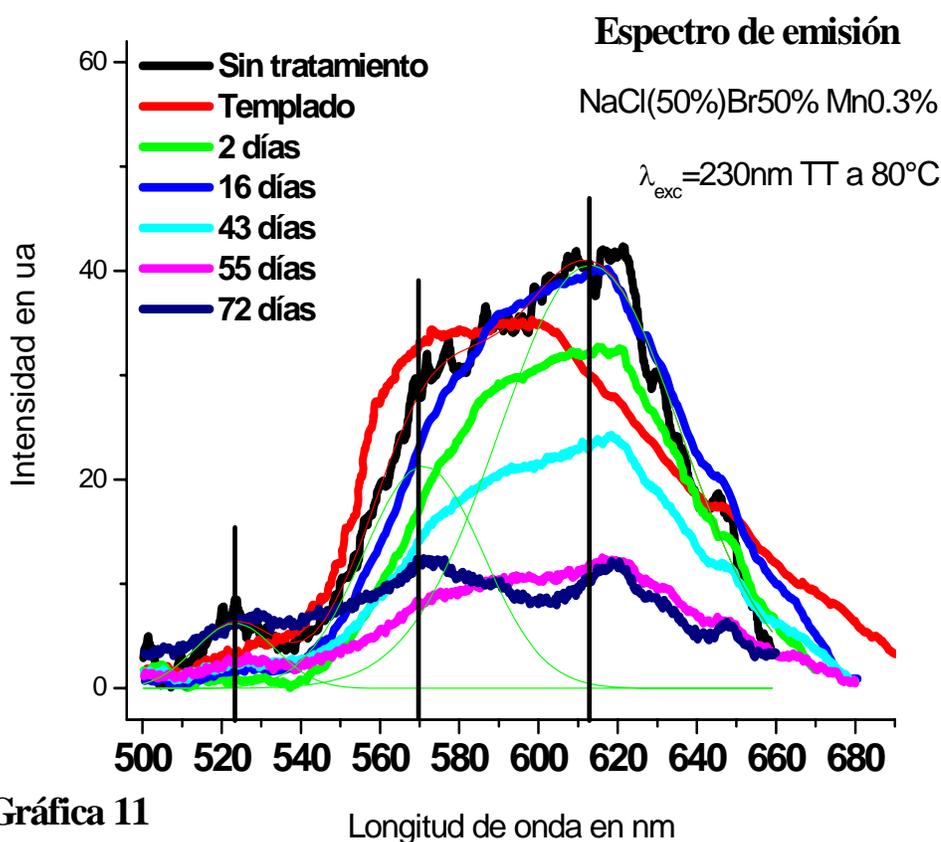
En la gráfica 9 se muestra la convolución espectral en el cristal de NaCl(5%)NaBr(95%), y en ella se muestran los máximos que se presentan en 547nm, 575nm y 614nm, y que al compararlos con los máximos que se presentan en la gráfica 7, encontrados en cada uno de los espectros se tiene que en la zona del rojo su promedio esta en 618nm, para la zona del amarillo se encuentra en 580nm, de esta observación se encuentra que los picos encontrados caen dentro de las gaussianas obtenidas por la convolución espectral, por lo que se considera que la composición de estas gaussianas muestran que en esos picos se presentan las emisiones correspondientes a las bandas señaladas.

En la parte derecha de la grafica 9 se encuentra la convolución espectral que se obtuvo de los espectros con la composición de NaCl(30%)NaBr(70%), esta descomposición gaussiana nos permite encontrar tres máximos en 547nm, 575nm y 614nm, al comparara estos máximos con los correspondientes después del tratamiento térmico, encontramos que estos tienen un promedio de 618nm para la zona del rojo, en el amarillo es de 578nm y en el verde esta en 523nm; en este cristal encontramos que los picos correspondientes al amarillo y al rojo se encuentran dentro de las gaussianas que se obtienen de la convolución espectral, no así el correspondiente a la zona del verde que queda bastante alejado del valor promedio, aunque aún se encuentra dentro de la zona del verde este se acerca mas a la correspondiente



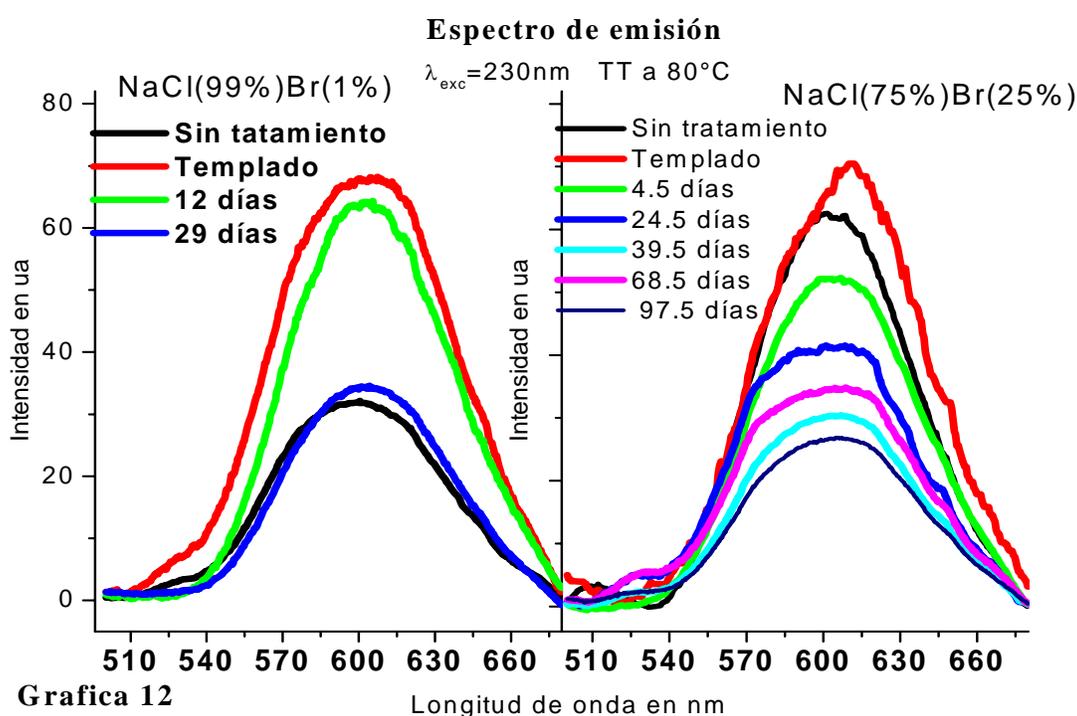
al amarillo; es por ello que este cristal tiene un comportamiento semejante con el que tiene la composición de NaCl(5%)NaBr(95%); más aún, se puede decir que este tipo de cristales permiten que se presenten emisiones en estas tres zonas del espectro de luz visible.

La gráfica 10 muestra los espectros de emisión del cristal de NaCl(50%):NaBr(50%), y se presenta un máximo en 619nm “as grown”, que corresponde al rojo, al ser templado se observa un desplazamiento hacia el amarillo con un máximo en 591nm; de la misma forma que los cristales anteriores este cristal se somete a tratamiento térmico a una temperatura de 80°C, y se obtienen su espectro después de dos días, se presenta un máximo en 614nm, el espectro ahora sufre un desplazamiento hacia el rojo con una apariencia semejante al espectro AG; después de 16 días de tratamiento térmico se tiene un máximo en 619nm,



presentando la misma forma del espectro AG, con 43 y 55 días el máximo está en 618nm, observándose una diferencia en la intensidad de sus espectros, además de que el correspondiente a 55 días muestra un ligero aumento en la emisión de la zona del amarillo y se presenta también un incremento en la intensidad en la zona del verde; después de 72 días de envejecimiento se observan tres máximos que corresponden a las bandas del rojo, amarillo y verde, en 618nm, 591nm y 528nm respectivamente, este espectro es muy parecido a la mezcla NaCl(30%)NaBr(70%) que ha permanecido en tratamiento térmico durante 76 días.

En la gráfica 11 se muestra la convolución espectral realizada en los espectros que se muestran en la gráfica 10, este análisis tiene tres máximos en 523nm, 570nm y 613nm, los picos encontrados en la gráfica 10 se encuentran en las gaussianas obtenidas; es por ello que con esta mezcla se observan tres emisiones que se encuentran en el intervalo de las encontradas en las anteriores mezclas, pero con este cristal se tiene que la emisión en el verde se logra con menor tiempo de tratamiento térmico, además de tener mejor eficiencia en la emisión, con una intensidad entre 7ua y 12ua para los tres picos que se obtienen después del tratamiento térmico; entonces se considera que este cristal permite que el Bromo se coloque en el interior del material junto con el manganeso en una posición muy parecida a la que toma en los cristales presentados en la grafica 8, que tienen emisiones en la banda del verde, amarillo y rojo.



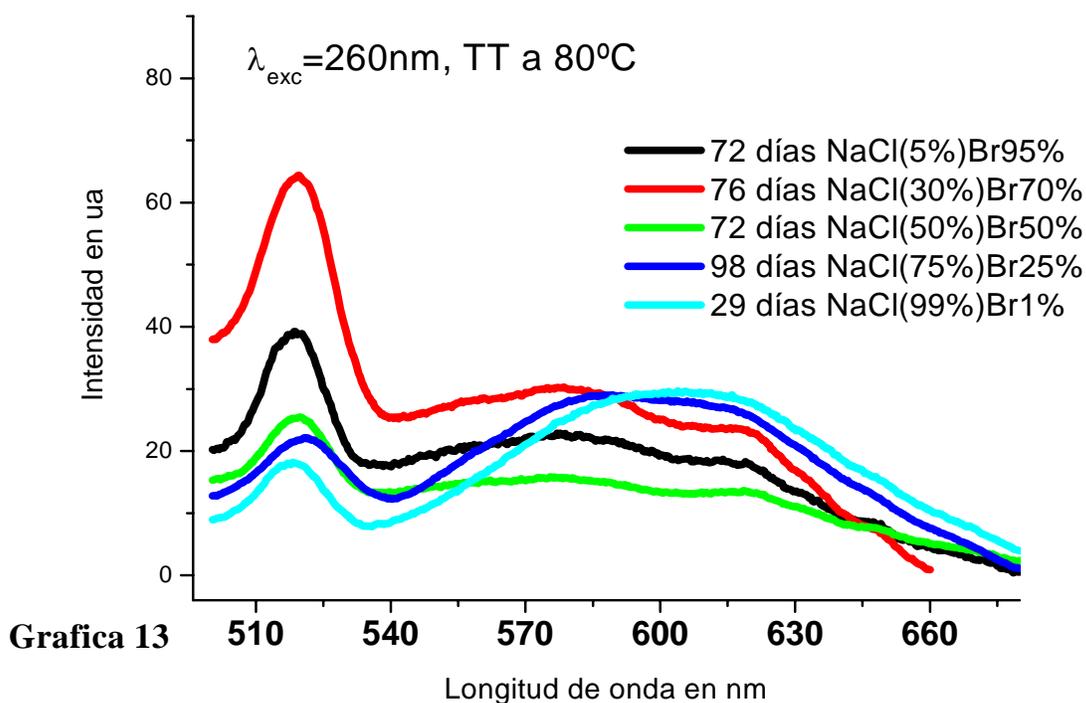
**Grafica 12**

La grafica 12 muestra los espectros que corresponden a las mezclas que contienen Cloro en una mayor proporción que Bromo, en la parte izquierda se observa que los espectros que se obtuvieron del cristal que tiene 99% de Cloro, no presentan cambios sustanciales en su forma aún después de haber sido tratados térmicamente, y los máximos de cada espectro se encuentran en 600nm “as grown”, 604nm templado, 605nm 12 días de tratamiento térmico y 604nm con 29 días de envejecimiento; en tanto que las diferencias en las intensidades que se presentan pueden ser por no colocar el cristal en la misma posición en que se ubico para el primer análisis de fluorescencia. Y los espectros correspondientes a las temperaturas de 100°C y 150°C, no presentan diferencias significativas con respecto a los presentados en estas gráficas que corresponden al tratamiento térmico a 80°C. Es por ello que se puede considerar que no se presentan cambios apreciables en estos cristales después de ser tratados térmicamente.

Los espectros que se encuentran a la derecha de la gráfica 12 pertenecen a la mezcla de NaCl(75%)NaBr(25%) que presenta ligeros cambios con respecto a los de la mezcla anterior; con esta preparación, se observa que al permanecer el cristal en proceso de envejecimiento, los espectros comienzan a presentar un aplanamiento en su forma y se localiza una emisión de pequeña intensidad en la zona del verde, con una longitud de onda de 529nm, después de haber permanecido 68 días en tratamiento térmico; este cristal presentó una emisión en 509nm cuando el cristal fue analizado “as grown”, el haber encontrado en esta mezcla la emisión en la banda del verde, me llevo a considerar que mediante un proceso de envejecimiento se podría obtener en el verde una emisión más eficiente, además de la banda del rojo que es la que se presenta en estos cristales.

Con la convolución espectral se observa en los espectros de cristales que ahora en su composición tienen más Cloro, que el máximo que se tiene para el cristal con 99% de Cloro, esta en 600nm, este valor no cambia mucho respecto a los encontrados en forma individual, por lo cual se tiene que el proceso térmico no modificó la estructura cristalina de este compuesto. Para los espectros de la derecha de la convolución espectral en este cristal, se tienen dos máximos, uno en 506nm y otro en 604nm, y se observa que los espectros presentan un cambio en su forma e intensidad, al aumentar el tiempo de envejecimiento, estos comienzan a aplanarse y se presenta una ligera emisión en el verde, de una intensidad pequeña; al inicio de mi trabajo de investigación sobre este tipo de cristales halogenuros alcalinos se encontró la emisión en la banda verde, es por ello que se consideró que el tratamiento térmico permitiría que esta banda presentará una mayor eficiencia en dicha

### Espectro de emisión



Grafica 13

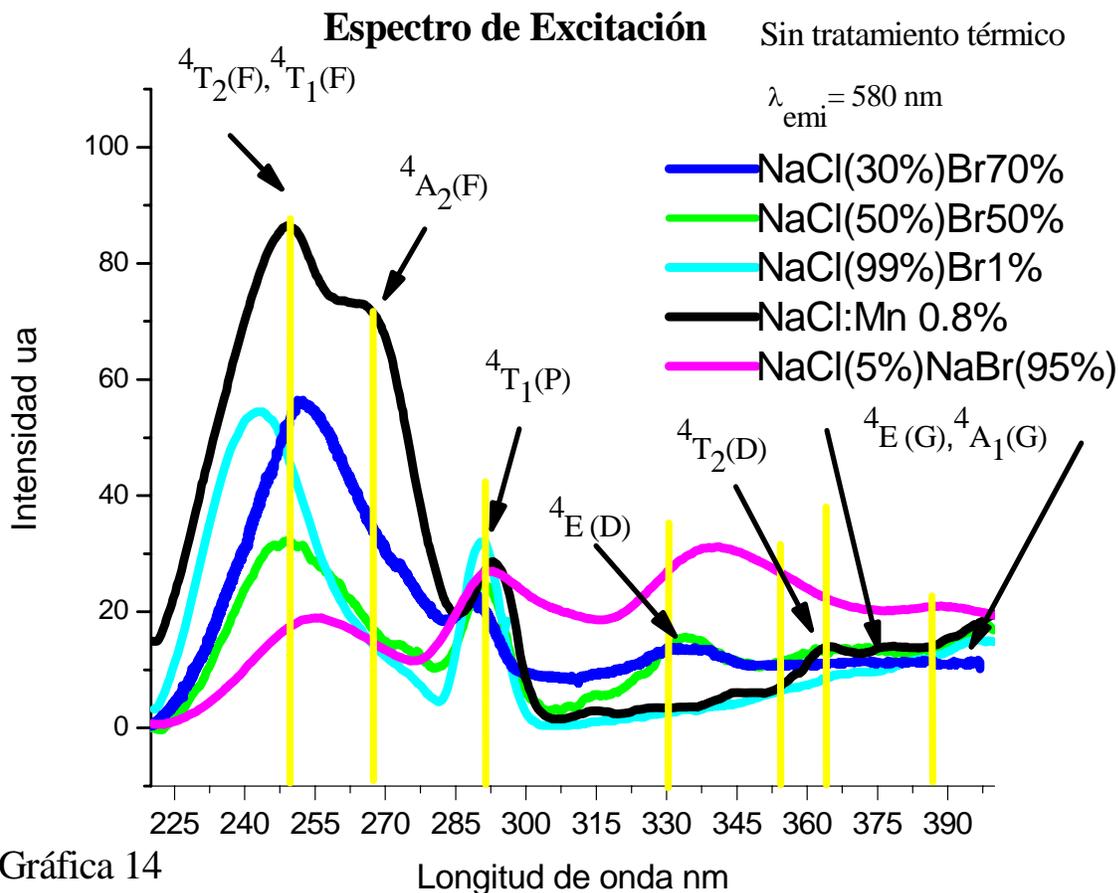
zona, pero esto no se presento y en cambio se encontró que en otras mezclas de Bromo y Cloro la emisión en el amarillo y rojo al ser excitados con luz de 230nm.

Los espectros de la grafica 13 se obtuvieron con una longitud de onda de excitación de 260nm, en ella se observa que las diferentes concentraciones y con distintos días de envejecimiento, se presenta la emisión en la banda del verde, en todas las mezclas esta banda presenta una mejor eficiencia a la observada cuando los cristales fueron excitados a 230nm; en estos espectros se presentan máximos en 518nm, 577nm y 618nm para el cristal que contiene 95% de Bromo, y del amarillo al rojo se presenta un aplanamiento el espectro con menor intensidad que la correspondiente al verde; al tener menos Bromo en la mezcla (70%), se tienen máximos en 519nm, 578nm y 619nm, el espectro es muy semejante al anterior en su forma, sólo que ahora la intensidad en la zona del amarillo aumenta respecto a la que se tienen en el rojo; cuando la concentración es de 50% de Bromo, se sigue presentando una mejor eficiencia de emisión en el verde y en 520nm, mientras que en la zona del amarillo se presenta en 576nm, sólo que la intensidad es mucho menor y en el rojo se presenta en 618nm observándose que en esta parte es mucho menos eficiente la emisión del cristal.

Al aumentar la concentración a 75% de Cloro en nuestra mezcla, tenemos un máximo en 521nm, que corresponde al verde, 584nm en el amarillo y 614nm en el rojo, en este cristal se observa que la intensidad en el verde es menor y la zona que se encuentra entre el amarillo y el rojo presenta un aplanamiento en su forma y la intensidad es mayor que en la correspondiente al verde, y se observa que la eficiencia de la emisión con 260nm es mayor en la zona mencionada anteriormente; cuando tenemos 99% de Cloro en nuestra mezcla; se presentan emisiones en 518nm y 601nm, aunque este cristal es el que menos tiempo ha permanecido en proceso de envejecimiento, se observa en el espectro que es semejante al cristal con 75% de Cloro, que es el que más tiempo ha permanecido en tratamiento térmico, estos espectros muestran que la presencia de Bromo en su composición disminuye la eficiencia de emisión en la zona del amarillo y rojo, cuando son excitados con luz de 260nm; es por ello que se puede señalar que el tratamiento térmico permite que se presente un reacomodo del ion manganeso dentro de la red huésped, que origina las distintas emisiones que se observan en las diferentes mezclas que se prepararon par este estudio.

La convolución espectral calculada para estos espectros muestran máximos en 516nm, 575nm y 623nm; nuevamente se tienen que para las emisiones en el amarillo y el rojo los valores que se obtienen son cercanos entre todos ellos, y caen dentro de un intervalo de 10nm si se consideran como puntos centrales en 275nm, y 615nm, el que no mantiene este intervalo es el que corresponde a la zona del verde que en algunos casos está dentro de este intervalo pero para algunos cristales el valor encontrado de la intensidad de emisión más eficiente en comparación con las emisiones correspondientes a la zona del amarillo y del rojo.

En la gráfica 14 se presentan los espectros de excitación con una longitud de emisión de 580nm, en ella se muestran las transiciones que se presentan en estos cristales; en las mezclas que se analizaron se encuentran que son muy similares a las exhibidas en el NaClMn:0.8%, (41) y se observan las bandas de absorción asociadas a las transiciones que se presentan desde su estado base  ${}^6A_1(S)$  a  ${}^4T_1(G)$ ,  ${}^4T_2(G)$ , ( ${}^4A_1(G)$ ,  ${}^4E(G)$ ),  ${}^4T_2(D)$ ,  ${}^4E(D)$ ,  ${}^4T_1(P)$ ,  ${}^4A_2(F)$ ,  ${}^4T_1(F)$  y  ${}^4T_2(D)$ ; estos se muestran en el intervalo de 200nm a 400nm. En el espectro se observan transiciones dentro de los intervalos marcados con las líneas de color amarillo, en estos intervalos se encuentran los picos asociados a las transiciones y en estos espectros se observan diferencias después de 320nm hasta 385nm, estas diferencias en las transiciones dependen de las concentraciones de bromo. En los espectros con 1% de Bromo y 0% de bromo no hay transición en el intervalo de 320nm a 350nm. Pero en las mezclas que contienen mas bromo en su composición se observa que se presenta una transición dentro de este mismo intervalo; esta transición no se presenta en la misma longitud de onda

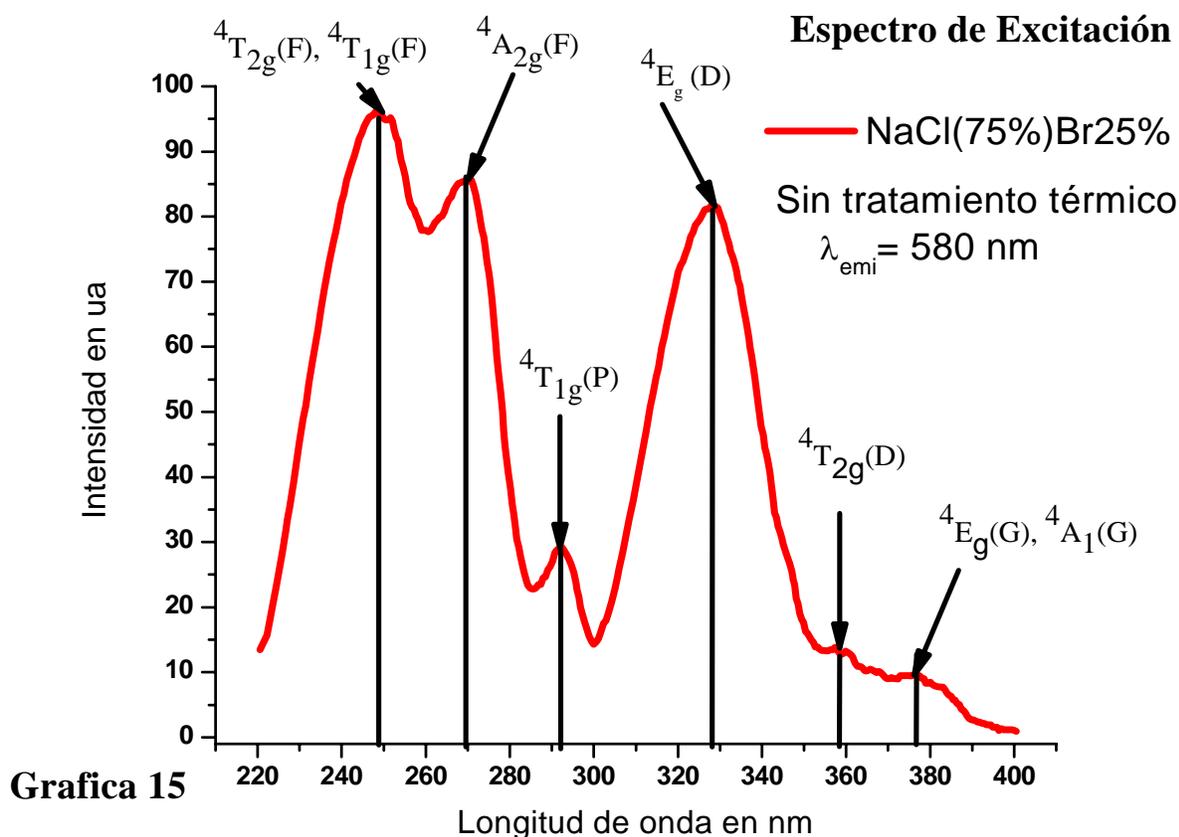


Gráfica 14

para los diferentes compuestos. En las mezclas que contienen un mayor porcentaje de bromo se observa que a partir de 360nm las transiciones se presentan con ligeras variaciones de sus intensidades y se encuentran tan cercanas entre ellas, por lo que al considerar que la diferencia de energía entre los distintos niveles de estas transiciones en

nuestro espectro son tan cercanos, que estas se pueden presentar en este intervalo de longitudes de onda, y se considera que en este tipo de cristales, son afectadas por la presencia de bromo en su composición, por lo que se presume que hay un tipo de coordinación octaedral en nuestro cristal que es modificado por el mayor tamaño del bromo en comparación con el cloro en nuestra red huésped.

La grafica 15 muestra el espectro de excitación del cristal de NaCl(75%)NaBr(25%) con una longitud de onda de 580nm, en el se observan las transiciones mencionadas en la grafica 14; pero en el espectro de la grafica 15 se presenta un marcado pico en 330nm, el cual se puede atribuir a la presencia de bromo, y que en esta composición es mas eficiente; en cambio las transiciones que se presentan a partir de 355nm a 380nm, se observa una diferencia ligera en las intensidades correspondientes a estas transiciones; es por ello que



los niveles de energía se encuentran tan cercanos(42), mientras que las transiciones que se presentan entre 250nm y 270nm, pueden ser por una formación de pequeños agregados que dan origen a una doble excitación en dichas longitudes de onda, o se les puede atribuir a un corrimiento de Stokes en estos cristales.

Cuando revisamos la grafica 13 se observa que los cristales al ser excitados con una longitud de onda de 260nm, se presenta una eficiencia mayor que la que se obtiene cuando los cristales son excitados en 230nm, ello se puede considerar que la formación de

agregados y precipitados con presencia de bromo en nuestros cristales permite una mejor eficiencia dentro de este intervalo de longitudes de onda.

NaCl:Mn0.8%	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Transición ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$
	249	40323	4.98	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	265	37736	4.68	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
	293	34129	4.23	
	316	31645	3.92	
	330	30303	3.76	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	345	28985	3.59	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
	364	27472	3.41	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
	380	26316	3.26	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$

NaCl(99%) (NaBr1%)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Transición ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$
	242	41322	5.12	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	266	37594	4.66	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
	290	34483	4.28	
	330	30303	3.76	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	357	28011	3.47	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
	369	27100	3.36	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
	395	25316	3.14	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$

NaCl(50%) (NaBr50%)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Transición ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$
	249	40323	4.98	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	273	36630	4.54	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
	291	34364	4.26	
	315	31746	3.94	
	334	29940	3.71	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	357	28011	3.47	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
	369	27100	3.36	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
	395	25316	3.12	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$

NaCl(30%)(NaBr70)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Transición ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$
	251	39841	4.94	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	271	36900	4.57	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
	290	34483	4.26	
	336	29762	3.69	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	373	266809	3.32	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$

NaCl(75%)(NaBr25%)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Transición ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$
	242	41322	5.12	${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}),$
	266	37594	4.66	${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
	290	34483	4.28	
	330	30303	3.76	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	357	28011	3.47	${}^4\text{E}_g(\text{D})$
	369	27100	3.36	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
	395	25316	3.14	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$

NaCl(5%)(NaBr95%)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Transición ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$
	255	39216	4.86	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	292	34246	4.27	
	341	29326	3.64	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	388	25773	3.19	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$

En las tablas anteriores se muestran los valores de las longitudes de onda donde se presentan las transiciones del manganeso con una emisión de 580nm, la 3ª y 4ª columnas corresponden a valores en  $\text{cm}^{-1}$  y energías en eV que se obtienen de las longitudes de onda (2ª columna) donde se presentan los picos en los espectros de excitación. En estas tablas se presenta la asignación de las transiciones(30, 41, 42, 43) observadas en el manganeso; la diferencia en los valores de las energías se pueden atribuir a que las estructuras cristalinas pueden estar modificadas por la presencia del Bromo en nuestra estructura, es decir, en algunos casos puede ser que se tengan mas cloros rodeando al manganeso lo que podría dar lugar a que se presente un desplazamiento en las transiciones que se han observado, y que al calcular los valores en  $\text{cm}^{-1}$ , se observa que estos se encuentran dentro de intervalos asignados en trabajos anteriores. Algunos renglones no tienen una asignación por no presentar un máximo en la zona correspondiente, ó en otros casos se tiene que el valor de la energía no permite señalar que en esa energía se presenta una transición conocida del  $\text{Mn}^{2+}$ .

Para la asignación de las transiciones de cada uno de los compuestos considere que el valor de su energía se situaba en el intervalo de energías calculadas en (30, 41, 42, 43), la disparidad puede ser debida a que los valores observados se obtuvieron con longitudes de onda distintas a las que se utilizaron en este trabajo ( $\lambda_{\text{em}} = 580\text{nm}$ ), y en algunos casos los análisis se que realizaron no fue a temperatura ambiente; este trabajo se realizó a temperatura ambiente.

## Capítulo IV

### Conclusiones

La caracterización por medio de la luminiscencia de las diferentes mezclas de NaCl-NaBr:Mn<sup>2+</sup>, después de haber realizado diferentes tratamientos térmicos a distintas temperaturas (80°C, 100°C y 150°C) y que se realizaron a distintos tiempos de envejecimiento, que dan lugar a procesos de agregación-precipitación de las impurezas que han sido añadidas a los cristales durante su crecimiento, nos dan emisiones por causa del ión manganeso que es la impureza que fue agregada a dichos cristales, estas emisiones se presentan en la región desde 490nm hasta 670nm.

Las características que se presentan en estas emisiones, se observa que dependen de la concentración con que se combina el halógeno, donde se aprecia que la influencia de la impureza mayoritaria del halógeno sobre el ion manganeso, que se presupone que se encuentra en una coordinación octaedral. Adicionalmente se observa que para todas las mezclas la emisión en el verde-amarillo que es característica del ion manganeso dentro de campos cristalinos débiles.

En los espectros de emisión de las distintas concentraciones de NaCl-NaBr:Mn<sup>2+</sup>, se presenta una banda alrededor de los 600nm, que se asocia con el manganeso cuando los cristales se encuentran “as grown”, en ellos se observa que cuando la concentración del Bromo es mayor la intensidad de la banda del rojo es menor y se presenta un ligero aplanamiento de la curva, esto podría ser a causa de que el manganeso se coloca en un campo cristalino débil y que no esta bastante definido posiblemente a causa del mayor tamaño del halógeno y que permite que se genere algún tipo de defecto dentro de estos cristales.

En las muestras templadas desde 500°C hasta temperatura ambiente, se presenta una banda dominante después del templado, que cambia de acuerdo con la proporción del halógeno menos abundante, es por eso que se observa que cuando se tiene una mayor proporción de Cloro la banda principal que se presenta esta se encuentra en el rojo entre 615-625nm, y cuando se tienen una mayor concentración de Bromo nos proporciona una banda de mayor intensidad en el amarillo entre 565-580nm.

La emisión del ion manganeso en la región del amarillo del espectro se presenta como una función del tiempo de envejecimiento a 80°C para las dos mezclas cristalinas con el halógeno bromo mayoritario, en ellos se observa la formación de una banda entre 570nm y 580nm para la concentración de 95% de bromo en el cristal y con una menor intensidad se observa para la concentración con 70% de bromo

En la mezcla de 50-50% de halógenos, la emisión tanto en el amarillo como en el rojo (615-630nm) se observa que es menos eficiente, y se observa también que hay una ligera presencia de la banda en el verde, en estas concentraciones los espectros se han realizado para distintos tiempos de envejecimiento, se observa que al aumentar el tiempo de envejecimiento la eficiencia en la emisión de estos cristales ha disminuido respecto a los correspondientes espectros que se tomaron cuando estos cristales no habían sido tratados térmicamente. Cuando se observan los espectros para concentraciones con abundante cloro

en el cristal, la eficiencia de la emisión en una banda entre 600 y 630nm que es la característica que el ion manganeso mantiene, se considera que este se mantiene en su coordinación octaédral, dando preferencia a su arreglo con los iones de cloro.

Las bandas de excitación nos permiten observar que se presenta una emisión preferencial para la región del verde, donde se prevé que el manganeso se encuentra en un campo cristalino débil, y otra en la región del amarillo-rojo donde se considera que el manganeso se coloca en un campo cristalino más intenso. Para el cristal que tiene una proporción de 75-25%, se tiene una banda en 325nm. Por otra parte, los espectros de emisión, para los cristales sin tratamiento térmico, al ser excitados en 260nm, se encuentra que en la banda del rojo y en la banda del verde, son más eficientes cuando se mantienen durante tiempos grandes en envejecimiento tanto a 80°C como a 100°C y 150°C, además de que esta mayor eficiencia se presenta cuando las proporciones de Cloro son mayores a las de Bromo, en cambio se observa una mejor eficiencia de la emisión en la banda del verde centrada en 516nm, mientras que es menos favorable en la banda del amarillo rojo que se observa para dichas mezclas del halógeno.

Al ser realizado un análisis gaussiano de los espectros de emisión al ser excitados en 230nm, se obtienen los siguientes valores: 514nm, 574nm y 619nm; estos resultados son una buena aproximación respecto de las bandas que se observan de la emisión del ion manganeso en la región del verde-amarillo-rojo, y la intensidad de esta última banda es menor que la correspondiente a las bandas del verde-amarillo, cuando la proporción de Bromo es mayor en la mezcla. Al tener menos Bromo en la mezcla la intensidad de la banda roja es mas alta, por ello se puede considerar que con una mayor concentración de Bromo, se puede considerar que el arreglo que presentan dichos cristales, tienen un arreglo que da origen aun campo cristalino débil, debido al mayor tamaño de este halógeno, esto se puede producir debido a que al colocarse este dentro de la red cristalina huésped la deforma y el arreglo octaédrico que se prevé se forma para el ion manganeso, que es la impureza que se coloca en el cristal que es de mayor tamaño quedando el  $Mn^{2+}$  en el centro y más alejado de los bromos.

De acuerdo a los diferentes espectros y dependiendo de las diferentes concentraciones que se estudiaron, se podría pensar que por medio de procesos térmicos se trataría de hacer que los halógenos se colocaran en un arreglo cristalino que permitieran que al ser excitados con una longitud de onda entre 245nm y 265nm, estos presentarían una emisión con una mayor eficiencia en el rojo y en el verde, de lo que hasta este momento se ha logrado, para poder así presentar un cristal del tipo fósforo que se pueda utilizar en lámparas, monitores, cinescopios, etc, debido a su bajo costo y a que estos materiales se pueden trabajar a temperatura ambiente, además de que no se requiere de someterlos a altas presiones para poder tener emisiones cercanas al espectro de luz visible, es por ello que para el estudio del comportamiento de estos cristales se requiere de un tiempo de investigación mayor al que se le dedico para poder realizar este estudio sobre las emisiones de los halogenuros alcalinos dopados con manganeso.

## Apéndice A1

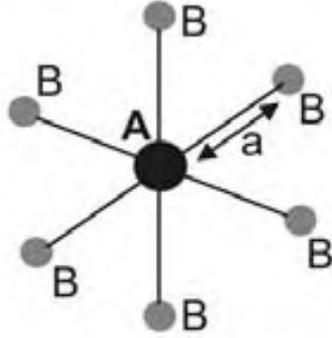
El efecto de un campo octaedral en un electrón de valencia  $^1d$

Asumimos que los iones ligados B en la figura siguiente:

Son cargas puntuales situadas a una distancia  $a$  desde el ión central  $^1d$  y que un fuerte campo cristalino  $H_{SO} \ll H_{CF}$  está actuando sobre el ión central. Así las funciones propias de los orbitales  $\Psi_{n,l,m_l}$ , de un solo electrón en un campo central puede escribirse como un producto de dos factores:

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l} \times Y_l^{m_l} \quad (\text{A},1)$$

donde  $R_{n,l}$  es la parte radial y  $Y_l^{m_l}$  la parte angular.



Las funciones  $R_{n,l}$  están relacionadas al promedio de la probabilidad de encontrar un electrón en un orbital específico a una distancia  $r$  desde el núcleo del ión central. No se considera esta parte de la función en nuestros cálculos porque estos no son afectados por el campo cristalino (estas no nos llevan a una energía de desdoblamiento).

Los armónicos esféricos  $Y_l^{m_l}$  describen las propiedades direccionales y pueden ser escritas como sigue:

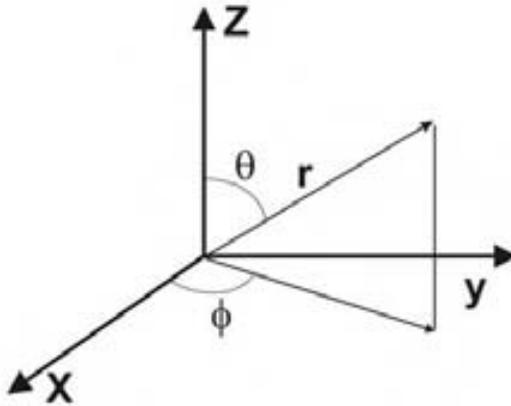
$$Y_l^{m_l} = \Theta_l^{m_l}(\theta) \times (2\pi)^{-1/2} e^{im_l\phi} \quad (\text{A},2)$$

donde  $\Theta_l^{m_l}(\theta)$  son funciones de  $\sin\theta$  y  $\cos\theta$ , asociados a los polinomios normalizados de Legendre,  $\theta$  y  $\phi$ , son las coordenadas polares y azimutales, respectivamente.

Para un electrón  $^1d$ ,  $l = 2$ , y  $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$  y las funciones propias  $\Psi_{n,l,m_l}$ , pueden ser representadas en una notación simplificada como las funciones  $(m_l)$ . El problema es calcular los elementos de matriz  $H_{m_l, m_l} = \langle m_l | H_{CF} | m_l \rangle$  y entonces resolver la ecuación secular siguiente:

$$\begin{pmatrix} H_{2,2} - E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} \\ H_{1,2} & H_{1,1} - E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} \\ H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0} - E & H_{0,-1} & H_{0,-2} \\ H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1} - E & H_{-1,-2} \\ H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{-2,0} & H_{-2,-1} & H_{-2,-2} - E \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A,3})$$

donde  $H_{CF} = e \times V(r, \theta, \varphi)$  es el hamiltoniano del campo cristalino,  $(r, \theta, \varphi)$  serán las coordenadas esféricas del electrón  $d$ , figura siguiente.



Para nuestro ambiente octaedral, se puede mostrar que el potencial eléctrico creado por los iones ligandos B en el electrón  $d$ , puede ser escrito como sigue:

$$V(r, \theta, \varphi) = 6 \frac{ze}{a} + \left(\frac{49}{18}\right)^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{2}} \left(ze \frac{r^4}{a^5}\right) \left[ Y_0^4 + \left(\frac{5}{14}\right)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (\text{A,4})$$

donde  $Ze$  es la carga de los iones ligandos. Así podemos expresar  $V(r, \theta, \varphi)$  en términos de dos funciones  $V_1$  y  $V_2$ ; como:

$$V = V_1 + V_2 \quad (\text{A,5})$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son el primer y segundo términos del lado derecho de la ecuación A2.4 de la cual es. Los elementos de matriz relacionados a  $V_1$  y  $V_2$ , pueden ser obtenidos en forma separada. Primero calculamos el elemento de matriz relacionado a  $V_1$ , como sigue:

$$\int_{vol} (m_l)^* \left(\frac{6ze}{a}\right) (m_l) d\tau = \frac{6ze}{a} \int (m_l)^* (m_l) d\tau = \begin{cases} 0 & \text{si } m_l \neq m_l' \\ \frac{6ze}{a} & \text{si } m_l = m_l' \end{cases} \quad (\text{A,6})$$

donde la integral se extiende sobre un volumen infinito  $\tau$  y el asterisco se refiere a la función conjugada compleja.

Así la contribución de  $V_1$  a los elementos de matriz  $H_{m_i, m_i}$  es igual a  $\frac{6Ze^2}{a}$ .

Consecuentemente, este efecto es un cambio de nivel de energía de los estados  $^1d$  por esta cantidad pero no para desdoblarse este nivel.

Ahora consideraremos el efecto de  $V_2$ , que será el término responsable para el desdoblamiento del nivel de energía  $^1d$ . Para este propósito, tomamos en cuenta la siguiente propiedad general de las funciones radiales:

$$\int_0^\infty (R_{n,l})^* r^5 (R_{n,l}) r^2 dr = \langle r_{n,l}^s \rangle \quad (\text{A,7})$$

donde  $\langle r_{n,l}^s \rangle$  es el valor promedio de  $r_{n,l}^s$ . Para las funciones  $d$ ,  $(m_l) = R_{n,2} \times Y_2^{m_l}$  y así, tomando la ecuación (A2.7) en cuenta, podemos escribir:

$$\int_{\text{vol}} (m_l)^* V_2(m_l) d\tau = \left( \frac{49}{18} \right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \langle r_{n,2}^4 \rangle \left( \frac{Ze}{a^5} \right) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left( \left( \frac{5}{14} \right)^{1/2} \left( Y_2^{m_l} Y_4^4 Y_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta d\varphi + Y_2^{m_l} Y_4^{-4} Y_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta d\varphi \right) \right) \quad (\text{A,8})$$

ahora tomando en cuenta la propiedad de los armónicos esféricos  $Y_l^{m_l}$ :

$\int Y_l^{m_l} \times Y_{l_1}^{m_{l_1}} \times Y_{l_2}^{m_{l_2}} \times Y_{l_3}^{m_{l_3}} d\varphi \neq 0$  sólo para  $m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0$  y también la ecuación (A2.2) que es fácil de obtener:

$$\int (m_l)^* V_2(m_l) d\tau = \left( \frac{49}{18} \right)^{1/2} \times \left( Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \int_0^\pi (\Theta_2^{m_l})^* \times \Theta_4^0 \times \Theta_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{A,9})$$

donde  $\langle r_2^4 \rangle$  es el valor promedio de la cuarta potencia de la coordenada radial par el electrón del ión centra, las integrales:

$$\int_0^\pi (\Theta_2^{m_l})^* \times \Theta_4^0 \times \Theta_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta, \quad (\text{A,10})$$

están tabuladas (aunque pueden ser calculadas directamente), así que los elementos de matriz  $\langle m_l | eV_2 | m_l \rangle$  son como sigue:

$$\begin{aligned}
e \int (0)^* V_2(0) d\tau &= e \left( Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \\
e \int (\pm 1)^* V_2(\pm 1) d\tau &= -e \frac{2}{3} \left( Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \\
e \int (\pm 2)^* V_2(\pm 2) d\tau &= e \frac{1}{6} \left( Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \\
e \int (\pm 2)^* V_2(\mp 2) d\tau &= e \frac{5}{6} \left( Ze \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \quad (A,11)
\end{aligned}$$

ahora por simplicidad definimos el parámetro  $Dq$  (en unidades CGS) como sigue:

$$Dq = \frac{1}{6} \left( Ze^2 \frac{\langle r_2^4 \rangle}{a^5} \right) \quad (A,12)$$

donde el factor  $D = \frac{35Ze^2}{4a^5}$  depende de las cargas puntuales que lo rodean (ligandos) y el factor  $q = \left( \frac{2}{105} \right) \langle r_2^4 \rangle$  reflejan las propiedades del ión central. Ahora podemos construir la ecuación secular como sigue:

$$\begin{vmatrix}
Dq - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -4Dq - E & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -65Dq - E & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -4Dq - E & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & Dq - E
\end{vmatrix} = 0 \quad (A,13)$$

este determinante se reduce fácilmente para dar:

$E = -4Dq$ , para los estados (1) y (-1) y  $E = 6Dq$ , para el estado (0), y

$\begin{vmatrix} Dq - E & 5Dq \\ 5Dq & Dq - E \end{vmatrix}$  para los estados (2), (-2), y que tiene como solución a:

$$E = -4Dq \quad \text{y} \quad E = 6Dq,$$

De esta manera los cinco niveles de energía degenerados  $^1d$ , se desdoblan en dos niveles en un campo cristalino octaédrico, uno triplemente degenerado y otro doblemente degenerado. El efecto de un campo cristalino octaedral en un nivel de energía  $^1d$ , son los estados  $t_{2g}$  y  $e_g$ , respectivamente, de acuerdo a la notación usual, basada en las representaciones irreducibles asociadas con esos niveles. La figura anterior muestra el efecto que produce un campo cristalino octaédrico en el nivel de energía  $^1d$  cinco veces degenerado. Debido al término  $V_1$  el nivel está cambiando a una de mayor energía con la cantidad de energía  $6Ze^2/a$ . Además, este nivel se desdobla en dos niveles, el nivel  $T_{2g}$  triplemente degenerado, en una energía de  $E = -4Dq$ , y en el nivel doblemente degenerado  $e_g$  en una energía de  $E=6Dq$ , ambas energías serán medidas desde un cambio de nivel. Este desdoblamiento se manifiesta por la aparición de una banda de absorción relacionada a la transición  $t_{2g} \rightarrow e_g$ .

## Bibliografía

- [1] .- J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1962
- [2] .- Henderson, B. Imbusch, G. F., (1989): Optical Spectroscopy of Inorganic Solids
- [3] .- García- Sole J., Bausá L., and Jaque D. (2005): An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Ed. John Wiley & Sons.
- [4] .- Di Bartolo B. (1968): Optical Interactions in Solids; Ed. John Wiley
- [5] .- Jackson J. D. (1975): Classical Electrodynamics; Ed. John Wiley & Sons.
- [6] .- Sienko M. Y Plane R. (1970): Química física inorgánica; Ed. Reverté
- [7] .- Condon E., and Shortley G. (1967): The theory of atomic spectra; Cambridge at the University Press
- [8] .- Fernández J., Cussó F., González R., y García Solé J. (1989): Laseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones; Ed. Universidad Autónoma de Madrid
- [9] .- Sugano S., Tanabe Y., and Kamimura H. (1970) Multiplets of Transition-Metal Ions in Cristal; Ed. Academic Press
- [10] .- Tinkham M. (1964): Group Theory and Quantum Mechanics; Ed. McGraw-Hill Book Company
- [11] .- Blasse G., Grabmaier (1994): Luminescent Materials; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- [12] .- Levine Ira (2001): Química Cuántica; Ed. Prentice may
- [13] .- Knox R., and Gold A. (1964): Symmetry in the Solid State; Ed. W. A. Benjamin, Inc.
- [14] .- Lemus R. (1996): Introducción a la Teoría de Grupos y sus aplicaciones a sistemas cristalinos; Universidad Nacional Autónoma de México
- [15] .- Cotton F. (1991): La teoría de Grupos aplicada a la Química; Ed. Limusa
- [16] .- Dolan J. F., Kappers L., and Bartram R. (1986): Phys. Rev. B 33, 7339
- [17] .- Sarabia Sergio (1987): Tesis, “Influencia de los estados de agregación-precipitación de manganeso en la coloración F de monocristales de NaCl”, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias
- [18] .- Ramírez Maldonado Cutberto Zoilo (2007): Tesis, “Espectroscopia óptica del LiNbO<sub>3</sub>:Cr<sub>3</sub>;Ge”, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigación en Materiales
- [19] .- Márquez Flores Salvador Iván (2006): Tesis, “Luminiscencia a altas presiones en cristales de Cr, Ge: LiNbO<sub>3</sub>”, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigación en Materiales
- [20] .- Klaus, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol 24, N° 6, June 1988, (1114, 1117)
- [21] .- Farge Yves, Fontana Marco P., (1979): Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals; Ed. North-Holland Publishing Company
- [22] .- Figgins B. N. (1966): Introduction to Ligand Fields; Ed. John Wiley & Sons, Inc.
- [23] .- Hernández J. M. (2002): espectroscopia de Iones En Sólidos; Memorias de la X Escuela de Verano en Física, Universidad Nacional Autónoma de México
- [24] .- Sterer E., Pasternak M. P., and Taylor R. D. (1990): Rev. Sci. Instrum. 61, 1117
- [25] .- Falconi R., y Escudero R. (marzo 2003): Materiales Avanzados 1, 31
- [26] .- Jayaraman A. (1983): Rev. Modern Physics 55, 65
- [27] .- Kuck S., Fornasiero L., Mix M., and Huber G. (2000): Journal of Luminescence 87-89, 1112

- [28] .- Moreno M., Gómez J. C., Aramburu J., and Rodríguez F. (1984) *Physical Review B*, Vol 29, Numer 7, (4192, 4194)
- [29] .- Rubio O. J., Murrieta S. H., and Hernández A. J., (1981) *Physical Review B*, Vol 24, Number 8, (4847, 4851)
- [30] .- Moreno M., Rodríguez F., Aramburu A. J., (1983): *Physical Review B*, Vol 28, Number 10, (6100, 6103)
- [31] .- López J. F., Murrieta S. H., Hernández A. J., and Rubio O. J., (1980): *Physical Review B*, Vol 22, Number 12, (6428, 6239)
- [32] .- Hernández A. J., Camarillo G. E., Muñoz G., Flores J. C., Cabrera B. E., Jaque J., Romero J. J., García Solé J., Murrieta S. H. (2001): *Optical Materials* 17, 491, 495
- [33] .- Ramírez-Serrano J., Madrigal E., Ramos F., Caldiño García U., (1997) *Journal of Luminescence* 71, (169, 175)
- [34] .- Torchia G. A., Sanz-García J., López F. J., Bravo D., García-Solé J., Jaque F., Gallager H. G., and Han T. P. J., Henderson B., and Kaminskii A. (1994): *Optical Materials* 3, 15
- [35] .- Camarillo E., García-Solé J., Cusso F., Aguillo-Lopez F., Sanz-García J. (1991): *Chem. Phys. Lett.* 185, 505
- [36] .- Camarillo E., Tocho J., Vergara I., Díeguez E., García-Solé J., Jaque F. (1992): *Physics Review B*, 45, 4600h compounds; Ed. Academic Press
- [37] .- Hufner S. (1978): *Optical Spectra of transparent rare earth compounds*; Ed. Academic Press
- [38] .- Cohen C.- Tannoudji (1977): *Quantum Mechanics Vol. 2*; Ed. John Wiley & Sons.
- [39] .- Mathias B. T. and Remeika J. P. (1949): *Physics Review* 76, 1886
- [40] .- Anderson J. C., Leaver K., Rawlings R., Alexander J. (1998): *Ciencias de los Materiales*; Ed. Limusa
- [41] .- Castañeda D., Muñoz H. G., Caldiño U. (2005): *Optical Materials* 27, 1456-1460
- [42] .- Lira A., Méndez A., Dagdug L., Murrieta H., Caldiño U. (1999): *Physics State Solid B*, 212, 199-205
- [43] .- Ravikumar, R. V. S. S. N., Ikeda K., Chandrasekhar, A. V., Reddy, Y. P., Rao, P. S., Yamauchi Jun, (2003): *Journal Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2433-2436