

**“ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y ALTA PRESIÓN
EN ESMERALDAS NATURALES Y SINTÉTICAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

Fís. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ ALEJO

Tutor: Dr. Enrique Camarillo García



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.

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

*Hay en tus ojos el verde esmeralda que brota del mar.
Y en tu boquita la sangre marchita que tiene el coral.
A. Lara.*

Dedicatoria

A mi querida madre.

A mi hermana y a mi familia.

A mis amigos de siempre, en especial a Rafael, Leonardo, José Juan, Esther, Héctor. Por todos esos momentos, buenos y difíciles. Cuyos intereses científicos, políticos e intelectuales son similares.

Al Dr. Camarillo por todo su apoyo y enseñanzas en mi desarrollo académico, pero sobre todo por su gran amistad.

A los amigos de antes, ¿dónde estarán?

A la querida T. Pickova.

A mis amigos del Posgrado, Ara, Fercho, Manuel, Alberto, Mario y especialmente al gran Julio por su gran apoyo.

A los Drs. J. M. Hernández y H. Murrieta por su apoyo y muy sincera amistad.

Al muy buen amigo el Dr. Francisco “pancho” Ramos, por siempre estar al pendiente de mi desarrollo académico y por siempre motivarme en seguir adelante.

A los buenos amigos del grupo, Luís Mariscal, Salvador Iván y Salvador Rodríguez por todo su apoyo.

A todos los amigos del IFUNAM.

Y a los que en este momento olvido, pero que han sido parte importante en mi formación académica y personal.

Agradecimientos

A la máxima institución educativa de este país, la muy querida y apreciada Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la máxima forjadora de la educación, investigación, ciencia y cultura de este país. Por su carácter laico y público.

Al Dr. T. Calderón por proporcionarnos las muestras de esmeraldas sintéticas, muy útiles en la realización de este trabajo.

A la Dra. E. Mejía por facilitar su celda de diamantes DAC, sin la cual no hubiéramos podido concluir los experimentos de altas presiones.

A mis sinodales los Drs. José M. Hernández, Beatriz Fuentes, Jesús Arenas, Rosalba Castañeda y Elsi Mejía por su muy buena disposición en revisar esta tesis, por todos sus comentarios y sus muy útiles sugerencias.

A Laura Martínez por su amabilidad y ayuda, a la M. en C. Cristina Flores, a Pedro, al Dr. D. Acosta.

Al CONACYT por su apoyo durante los años 2009-2010.

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Composición y estructura del berilo y de la esmeralda.	4
2. Espectroscopia óptica	7
2.1. Introducción	7
2.2. Espectroscopia óptica de absorción	8
2.3. Espectroscopia óptica de luminiscencia	10
2.4. Tiempos de vidas	11
2.5. Espectroscopia óptica a alta presión	12
2.6. Láseres	13
2.6.1. Resonador láser y cavidades láser	14
2.6.2. Láseres de estado sólido	14
2.6.3. Láseres de estado-sólido de metales de transición	14
3. Fundamentos teóricos	16
3.1. Notación espectroscópica	16
3.2. Centros ópticamente activos	18
3.3. Interacción estática	20
3.3.1. Teoría de campo cristalino	20
3.3.2. El efecto sobre un ion d debido a un campo cristalino octaedral	22
3.4. Iones de metales de transición	24
3.4.1. Niveles de energía de los iones $3d^{3+}$	26
3.5. Diagramas de Tanabe-Sugano	27
3.6. Intensidad de las bandas ópticas	30
3.6.1. La probabilidad de absorción	30
3.6.2. Transiciones permitidas y reglas de selección	32
3.6.3. Probabilidad de emisión espontánea	33
3.7. Interacción dinámica	34
3.7.1. Modelo de coordenada configuracional	34
3.7.2. La forma de las bandas ópticas	38

4. Desarrollo experimental	43
4.1. Absorción	43
4.2. Emisión	45
4.3. Vidas medias	46
4.4. Alta presión	47
4.4.1. Celda DAC	48
4.4.2. Sensor óptico de presión	51
4.4.3. El rubí como sensor de presión	52
5. Resultados experimentales	54
5.1. Absorción	55
5.2. Emisión	61
5.3. Vidas medias	66
5.4. Alta presión	74
5.5. Parámetros de campo cristalino	81
6. Conclusiones	83
6.1. Perspectivas	84
A. El método de momentos en la espectroscopia	85

Capítulo 1

Introducción

Existe un considerable interés en el desarrollo de láseres de estado sólido y dispositivos emisores de luz basados principalmente en sus transiciones electrónicas en el orden óptico.

El hecho histórico en la realización del primer láser, fue uno de estado sólido, el famoso láser de rubí. Además del desarrollo de otros láseres, como la operación exitosa de la alejandrita, Cr^{3+} en $BeAl_2O_4$, a temperatura ambiente como un láser sintonizable, ha llevado a la investigación de nuevos cristales y vidrios con emisión de banda ancha, como potenciales materiales láser.

Todos estos antecedentes han llevado al estudio del *berilio silicato de aluminio*, $Al_2Be_3(SiO_3)_6$ dopado con el ion de metal de transición Cr . Esta estructura es comúnmente conocida como esmeralda.

La esmeralda es similar al rubí $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ y a la alejandrita en estructura electrónica y se asemeja en algunas características [1]. Es decir, el ion Cr^{3+} es el responsable de las emisiones y es el ion ópticamente activo.

La esmeralda es una estructura que tiene características físicas adecuadas para ser utilizada como un material láser de estado sólido sintonizable, en donde el ion Cr juega el papel ópticamente activo. Para ello es importante comprender sus propiedades ópticas.

Se realizó esta investigación de tesis, con una serie, tanto de muestras sintéticas como de naturales. En el caso de las naturales, fueron adquiridas directamente de las joyerías, las sintéticas nos la proporcionó el Dr. Calderón del Departamento de Geología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid. A dichas muestras se les realizó un estudio de espectroscopia óptica de absorción, de emisión, tiempos de decaimiento (vidas medias), y finalmente la espectroscopia óptica de emisión a altas presiones. Todo esto con el objetivo de encontrar las principales características ópticas, como son la intensidad de campo cristalino, la identificación de las transiciones ópticas llevadas a cabo, la intensidad de acoplamiento ion-red y el comportamiento debido al incremento del campo cristalino, mediante la alta presión.

Este trabajo consta en primer lugar de una breve descripción de la estructura y composición de la esmeralda. En el capítulo 2 se da una descripción sencilla de la espectroscopia óptica de absorción, de emisión, de vidas medias y las altas presiones. Además de una pequeña información de los láseres de estado sólido. En el capítulo 3 se exponen los fundamentos teóricos, como son la teoría de campo cristalino, el modelo de coordenadas configuracionales, además de los diagramas de Tanabe-Sugano útiles para la interpretación de nuestros espectros. El capítulo 4 se expone el desarrollo experimental empleado. En el capítulo 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos. Finalmente en el 6, las conclusiones y perspectivas.

1.1. Composición y estructura del berilo y de la esmeralda.

Los berilos son gemas preciosas de gran aprecio y popularidad, porque presentan una gran variedad de colores. El berilo puro $Al_2Be_3(SiO_3)_6$, también llamado *goshenita*, es un mineral incoloro. Sin embargo los berilos son capaces de alojar varios iones de elementos químicos ajenos a su estructura, principalmente iones de metales de transición de la primera serie, y dar lugar a una buena variedad de colores como son [2]: las *morganitas* $Be_3Si_6Al_2O_{18} : Mn^{2+}$, las cuales son rosas, los *heliodoros* $Be_3Si_6Al_2O_{18} : Fe^{3+}$, los cuales son amarillos, las *aguamarinas* $Be_3Si_6Al_2O_{18} : Fe^{2+}$, son azules, y las *esmeraldas* $Be_3Si_6Al_2O_{18} : Cr^{3+}$, que son verdes. Los colores de estos minerales son generalmente interpretados con la teoría de campo cristalino. Este modelo está basado en la interacción electrostática entre el ion dopante y los ligandos. El color del cristal dopado está relacionado con la posición de las bandas de absorción del ión dopante dentro del gap anfitrión; esto depende del parámetro llamado *intensidad de campo cristalino* ($10Dq$) el cual está relacionado a la distancia impureza-ligando dentro de varias teorías tal como el modelo de carga puntual. La diversidad de color en los minerales dopados con la misma impureza es a menudo explicada por un cambio del entorno alrededor del ion dopante. Por ejemplo, la diferencia de color entre el rubí rojo $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ y la esmeralda verde $Be_3Si_6Al_2O_{18} : Cr^{3+}$, las cuales están dopadas con cromo en el mismo estado de valencia y en un similar ambiente octaedral constituido por seis átomos de oxígeno, es atribuido al supuesto enlace mas débil y largo $Cr-O$ en la esmeralda que en el rubí [2]. En el cuadro 1.1 se muestran las distintas variedades de berilos y las impurezas que les dan sus respectivos colores [3]:

La estructura del *berilo* es un tanto compleja, tiene una estructura cristalina hexagonal del grupo espacial $P6/mcc$, en la cual, la estructura dominante son anillos compuestos de Si_6O_{18} [4, 5, 6]. Los anillos están contruidos por 6 tetraedros, conectados entre sí. A cada tetraedro se le conoce como ion unidad, constituido por cuatro oxígenos y un silicio (figura 1.1) [7, 8].

Impureza	Color	Nombre
ninguna	Incoloro	Berilo
Cr	Verde	Esmeralda
V	Verde	(Esmeralda)
Fe	Azul claro	Aguamarina
	Verde claro	Aguamarina
	Amarillo	Heliodoros
Mn	Rosa	Morganita
	Rojo	(bixbite)
	Verde grisáceo	-
Ni	Verde claro	-
Co	Rosa a violeta	-

Cuadro 1.1: Distintas variedades de impurezas en el berilo.

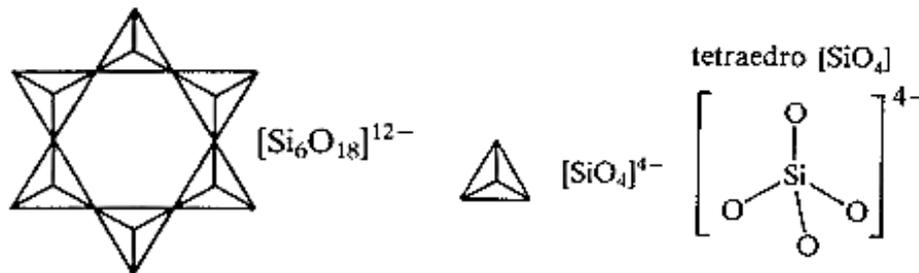


Figura 1.1: Los iones unidad $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tienen forma tetraedral, están conectados por los vértices (oxígenos), formando una estructura cerrada (anillos). Los iones de silicio se alojan en el interior de cada tetraedro y las aristas son los iones de oxígeno. Dos tetraedros se enlazan a través de un oxígeno compartido. A la derecha se muestra el enlace de un silicio en su entorno tetraedral de oxígenos.

De esta forma la representación del berilo, se visualiza de la siguiente manera (figura 1.2) [9]:

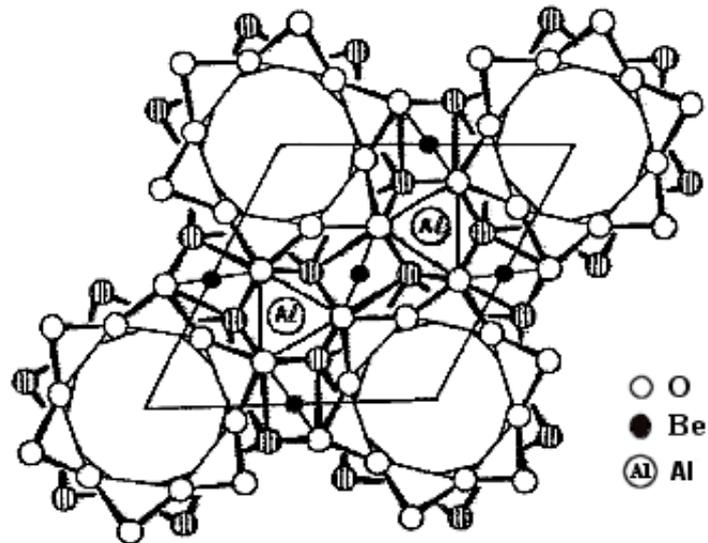


Figura 1.2: Una representación esquemática de la estructura del berilo $Al_2Be_3(SiO_3)_6$, vista perpendicularmente al llamado eje C . Los círculos blancos y ‘rayados’ son átomos de oxígeno, los círculos negros son iones de berilio y los que están etiquetados son los iones de aluminio. Los átomos de silicio no son mostrados, ellos se encuentran en el centro de los tetraedros formados por los átomos de oxígeno. Estos tetraedros se conectan compartiendo un oxígeno formando anillos.

En esta estructura los iones de silicio son cuatrivalentes, los de berilio son divalentes y los iones de aluminio son trivalentes. Los iones de cromo son trivalentes. De manera que en el caso de la esmeralda se favorece la sustitución de iones de Al^{3+} por iones de Cr^{3+} . En el caso del Al^{3+} en el berilo (Cr^{3+} en la esmeralda) su posición se encuentra en medio de dos planos triangulares formados por 6 oxígenos, es decir, se sitúa en sitio octaedral.

Capítulo 2

Espectroscopia óptica

2.1. Introducción

El espectro electromagnético se divide generalmente dentro de siete regiones espectrales bien conocidas: radio ondas, microondas, infraroja, visible, ultravioleta, rayos x y rayos γ . Todas estas radiaciones tienen la característica común de propagarse en el espacio como ondas electromagnéticas y de viajar a la misma velocidad, $c \approx 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$, en el vacío. Dichas regiones espectrales difieren en longitud de onda y frecuencia, lo cual conduce a diferencias bien marcadas, como es en su generación, detección, e interacción con la materia. Los límites entre las diferentes regiones están dados por convención, debido a las discontinuidades de los fenómenos físicos involucrados. Cada tipo de radiación electromagnética está usualmente etiquetada por su frecuencia, ν , longitud de onda λ , energía de fotón, E , o número de onda $\bar{\nu}$ [10]. Estas magnitudes se relacionan por las bien conocidas ecuaciones de cuantización.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (2.1)$$

Donde $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck.

Las diferentes técnicas espectroscópicas operan sobre intervalos de frecuencia limitadas dentro del espectro electromagnético, dependiendo de los procesos que están involucrados y de las magnitudes de los cambios de energía asociados con estos procesos.

Para el caso de los niveles de energía electrónicos, ellos están separados por un amplio intervalo de energía. Los electrones localizados en los niveles de energía externo involucran transiciones en un intervalo de energía de entre 1-6 eV. Estos electrones son comúnmente llamados *electrones de valencia* y pueden ser excitados apropiadamente con radiación, ultravioleta (UV), visible (VIS) o radiación de infrarrojo cercano (IR) en un intervalo de longitud de onda que va de 200 nm a 3,000 nm. Esta región del espectro, es llamado el *intervalo óptico*, y da lugar a la *espectroscopia óptica*. Estos electrones son los responsables de un gran número de propiedades físicas y químicas;

por ejemplo en la formación de moléculas y sólidos.

Sí una muestra sólida se ilumina con un haz de luz de intensidad I_0 , se observa que la intensidad de este haz disminuye después de pasar a través de la muestra, esto es, la intensidad I_t del haz transmitido será menor que la incidente I_0 . Aquí ocurren varios procesos que contribuyen a la atenuación del haz. Estos procesos son la *absorción*, la *reflexión* y *dispersión* (scattering).

En la figura 2.1 podemos ver los procesos que ocurren después de hacer incidir un haz de luz con intensidad I_0 .

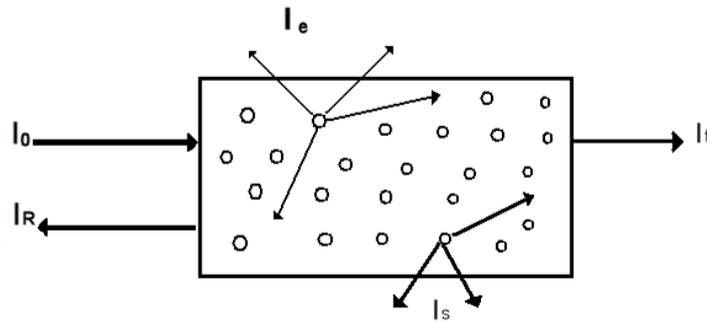


Figura 2.1: Procesos ópticos que ocurren después de hacer incidir un haz de luz, con intensidad I_0 . I_R es la intensidad de reflexión, I_s la dispersión, I_t la transmitida y I_e la emitida.

La espectroscopia óptica (absorción, luminiscencia, reflexión y dispersión-Raman) analiza la frecuencia e intensidad de esos haces emergentes como función de la frecuencia e intensidad del haz incidente. Por medio de la espectroscopia óptica, podemos entender el color de un objeto, cómo depende éste de la absorción, la emisión, la reflexión y los procesos de transmisión de luz por el objeto. La espectroscopia óptica también provee una excelente herramienta para poder obtener información sobre la estructura electrónica de emisión/absorción (átomos, iones, defectos, etc.), sus sitios de red y sus entornos. Es decir, dicho en otras palabras, nos permite "mirar el interior" de los sólidos analizando la luz emergente.

2.2. Espectroscopia óptica de absorción

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda.

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión por parte de una muestra de radiaciones de frecuencias determinadas, debidas a tránsitos entre niveles cuantizados. Es una de las técnicas físicas de determinación estructural. Las técnicas espectroscópicas se pueden clasificar según el tipo de tránsitos cuánticos que producen [10].

Cuando un haz de luz incide sobre un material, se experimentan procesos de interacción, los cuales incluyen como ya se mencionó antes, la dispersión, la absorción, la emisión espontánea y la emisión estimulada [11, 12]. En el caso de los procesos de absorción (figura 2.2) y dispersión (esparcimiento), existe una reducción en la intensidad I del haz incidente, la cual se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$dI = -\mu I dx \quad (2.2)$$

donde μ es un coeficiente de extinción o de absorción. Este coeficiente es un valor característico de la muestra. Integrando esta ecuación obtenemos:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.3)$$

donde x indica la dirección de propagación del haz incidente, e I_0 es la intensidad espectral incidente. Esta última ecuación es conocida como la *Ley Lambert – Beer* [13]. De las ecuaciones anteriores se puede observar que para un haz incidente de cierta frecuencia ν , la intensidad espectral disminuye exponencialmente en función de la distancia y está controlada por el coeficiente de absorción μ . Experimentalmente es muy útil expresar a la ecuación 2.3 en términos de logaritmos, es decir:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu x \quad (2.4)$$

que utilizando logaritmos en base 10 obtenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\mu x}{2,303} = A \quad (2.5)$$

donde A es llamada la *absorbancia* o *densidad óptica* (DO) de la muestra.

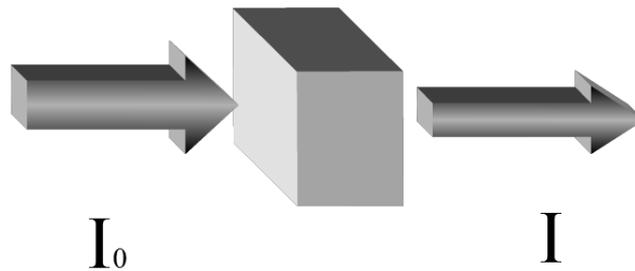


Figura 2.2: Esquema del proceso de absorción.

Existen otras dos medidas de interés que son:
la *reflectancia* definida como:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.6)$$

donde I_R es la intensidad reflejada y la *transmitancia* definida como:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2.7)$$

donde I_T es la intensidad transmitida.

En la figura 2.1 se aprecia los posibles procesos que se pueden presentar y entender mejor las definiciones anteriores.

2.3. Espectroscopia óptica de luminiscencia

La luminiscencia es en algunos casos, el proceso inverso de la absorción. En la absorción, tomando en cuenta un sistema simple de 2 niveles (ver figura 2.3), se va del estado base al estado excitado. Así, este sistema atómico puede retornar al estado base por emisión espontánea de fotones. Este proceso de desexcitación es llamado *luminiscencia*. La absorción de la luz es sólo uno de los múltiples mecanismos por el cual el sistema puede ser excitado. En tanto que, la luminiscencia es la emisión de luz desde un sistema que es excitado por alguna forma de energía. Una de estas formas es la llamada fotoluminiscencia, la cual ocurre después de excitar con luz (i.e con radiación electromagnética en el intervalo óptico).

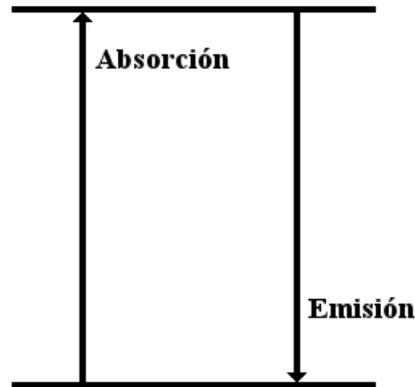


Figura 2.3: Representación esquemática de un sistema simple de dos niveles para mostrar el mecanismo de absorción y emisión.

En la figura 2.3 mostramos un sistema simple de dos niveles de energía, aunque, casi siempre en los sólidos la energía de emisión es menor que la energía de absorción. Tal diferencia en energías se le conoce como el corrimiento o desplazamiento Stokes.

2.4. Tiempos de vidas

En las secciones anteriores hemos considerado que la intensidad de excitación se mantuvo constante en el tiempo, es decir, hemos tratado con ondas de excitación continua. Esta situación corresponde al caso estacionario (excitación óptica estacionaria) en la cual la alimentación óptica dentro del nivel excitado es igual a la razón de decaimiento en el estado base; de esta forma la intensidad emitida permanece constante en el tiempo. Información reelevantante puede ser obtenida bajo una onda de excitación pulsada. Mediante este tipo de excitación se promueve una densidad estacionaria de centros N en el estado excitado. Después de un cierto tiempo, generalmente tiempo cortos, estos centros excitados pueden decaer al estado base por procesos radiativos (emitiendo luz) y procesos no radiativos, dando con ello una intensidad de señal dependiente del tiempo.

La evolución temporal de la población N del estado excitado sigue una regla muy general, dada en la siguiente ecuación diferencial [10].

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (2.8)$$

donde A_T es la razón de decaimiento total (o probabilidad de decaimiento total), la cual puede ser escrita como:

$$A_T = A + A_{nr} \quad (2.9)$$

siendo A la razón radiativa y A_{nr} la razón no radiativa. La solución de la ecuación 2.7 da la densidad de centros excitados a cualquier tiempo t:

$$N(t) = N_0 \exp^{-A_T t} \quad (2.10)$$

donde N_0 es la densidad de centros excitados a $t = 0$.

El proceso de des-excitación puede ser observado experimentalmente analizando el decaimiento temporal de la luz emitida. La intensidad de luz emitida a un tiempo dado t, $I_{em}(t)$ es proporcional a la densidad de centros des-excitados por unidad de tiempo, $(\frac{dN}{dt})_{radiativa} = AN(t)$, así se puede escribir como:

$$I_{em}(t) = CAN(t) = I_0 \exp^{-A_T t} \quad (2.11)$$

donde C es una constante de proporcionalidad y así se puede ver que $I_0 = CAN_0$ es la intensidad a $t = 0$.

La ecuación anterior corresponde a una ley de decaimiento exponencial para la intensidad emitida, con una vida media dada por $\tau = \frac{1}{A_T}$. Esta vida media lo que representa es el tiempo en el cual la intensidad emitida decae a justo a la mitad, es decir a $\frac{I_0}{2}$, esta cantidad puede ser obtenida de la pendiente de la gráfica lineal, $\log I$ vs t . La vida media, τ se puede medir mediante el mismo esquema experimental que la luminiscencia, pero con una excitación pulsada, por lo que también se le conoce como

fluorescencia o vida media de luminiscencia. La razón total de decaimiento (razón radiativa más no radiativa), es usualmente dada como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr} \quad (2.12)$$

donde $\tau_0 = \frac{1}{A}$ es conocida como la vida media radiativa. Se desea que el tiempo de decaimiento de la luminiscencia medido sea para un proceso netamente radiativo, es decir, $A_{nr} = 0$.

Por otra parte, una predicción teórica para la dependencia de la temperatura de la vida media de la fluorescencia, puede ser obtenida de la expresión [4]:

$$\tau^{-1} = \tau_E^{-1} + \tau_T^{-1} \exp(-\Delta E/\kappa_B T) \quad (2.13)$$

donde ΔE es la separación entre los niveles 2E y 4T_2 , y τ_E y τ_T son vidas medias intrínsecas de esos niveles.

2.5. Espectroscopia óptica a alta presión

El desarrollo constante de las técnicas de la alta presión en las últimas décadas ha culminado en una nueva era sobre el estudio de materiales bajo condiciones extremas. Cuando la presión se incrementa en un material, la interacción entre sus átomos se incrementa de tal forma que el volumen efectivo ocupado por los átomos constituyentes se reduce. Es posible alcanzar ya, en algunos laboratorios, presiones estáticas de hasta 300 GPa. Bajo estas condiciones, las densidades de un material pueden ser incrementadas en varios órdenes de magnitud, en muchos casos causando diversas transformaciones y nuevos fenómenos físicos y químicos. La gran información obtenida de los experimentos modernos de altas presiones han sido posibles por el número impresionante de pruebas analíticas que han sido desarrolladas y pueden ser ahora utilizados para investigar materiales bajo estos estados extremos de presión hidrostática. En efecto, muchos de los fenómenos pueden ser caracterizados con una gran precisión, comparando los estudios a alta presión con sus propiedades a condición ambiente [14].

Las presiones disponibles en la actualidad pueden inducir cambios en la energía libre en materiales que excedan sus enlaces químicos más fuertes (< 10 eV) un efecto que puede redistribuir las densidades electrónicas, y conducir cambios profundos; tal como generar materiales que son escasos (o no se encuentran en la naturaleza) bajo condiciones ambiente dentro de metales densos. Bajo esas condiciones, pueden ser cambiados totalmente los enlaces químicos y las afinidades de elementos familiares distintos y compuestos. Las altas presiones, en gases inertes no reaccionan mucho y forman compuestos estequiométricos; asimismo, normalmente las transiciones no reactivas de metales forman aleaciones con los metales alcalinos. La química orgánica es alterada y se forman nuevas estructuras moleculares. En este camino, las presiones

extremas ahora alcanzadas proporcionan tierra fértil para la creación de nuevos materiales, como los indicados por las nuevas transiciones observadas en una gran cantidad de materiales estudiados hasta la fecha. De igual significado, enteramente nuevas clases de materiales pueden aparecer a alta compresión, incluyendo el carácter de óptica no lineal, super dureza y propiedades ópticas. Los semiconductores exhiben estructuras complejas bajo presión [14, 15], y efectos poco comunes. Junto con la alta temperatura la superconductividad ha sido registrada y en su totalidad nuevos superconductores han sido producidos bajo presión (22 de los elementos puros)[16, 17].

Una de estas técnicas de alta presión estática, es la que se puede realizar con un dispositivo DAC (Diamond Anvil Cell) que consta principalmente de un par de diamantes y dependiendo del tipo de dispositivo es posible alcanzar mayores presiones, hasta decenas de GPa. En el capítulo 4 se retomará el funcionamiento de este dispositivo.

Con estas técnicas es posible realizar un estudio de espectroscopia óptica en función de la presión, es decir, cómo afecta la presión a los espectros de emisión. También es posible, pese a las dificultades experimentales, realizar el mismo estudio para la absorción. Más aún, con esta técnica se pueden llevar los estudios más allá del intervalo óptico como lo es la espectroscopia de rayos x, por citar un ejemplo.

2.6. Láseres

El acrónimo *LASER* se origina de la frase *Light Amplification by Stimulated emission of radiation*. Un láser es un dispositivo que transforma energía eléctrica, química u energía óptica incoherente en emisión ópticamente coherente. Esta coherencia es tanto espacial como espectral. Coherencia espacial significa, un haz de luz altamente direccional, donde puede existir una pequeña divergencia. Coherencia espectral significa un color de emisión altamente puro [18]. Una idea alternativa, es pensar en el láser como un dispositivo que transforma energía ordinaria en una forma de energía extremadamente bien definida, tanto en el campo espacial como en el espectral.

Físicamente, el láser consiste de una ganancia óptica atómica o molecular alineada con un resonador o cavidad óptica, como en la figura 2.4. Cuando se excita con energía eléctrica o energía óptica, los átomos o moléculas en el medio de ganancia oscilan a frecuencias ópticas. Esta oscilación es mantenida y sostenida por un resonador o cavidad óptica. Como ejemplo, para el color verde $\lambda = 530nm$, la frecuencia equivalente es del orden de $\nu \approx 5,7 \times 10^{14} Hz$.

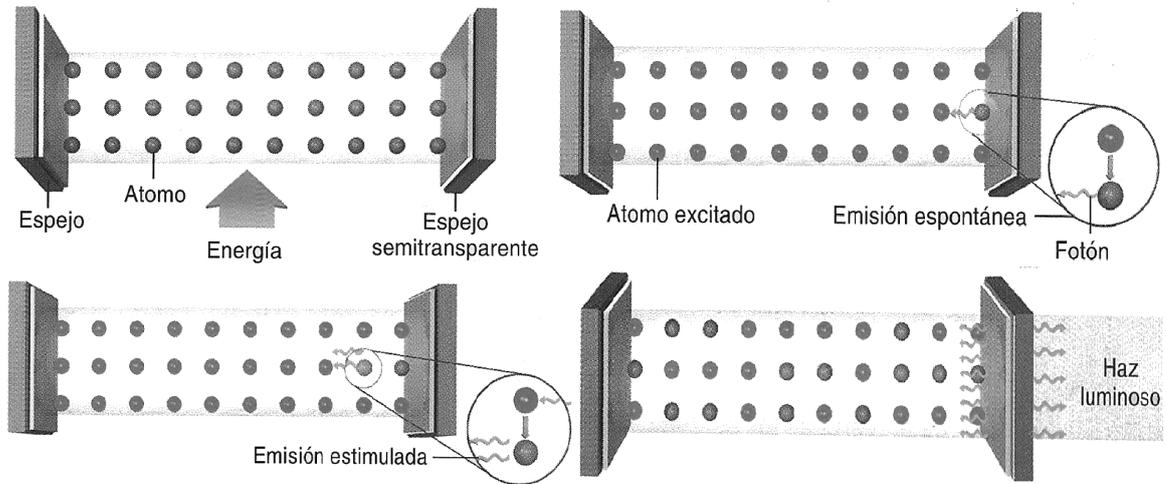


Figura 2.4: Diagrama esquemático de un diseño láser.

Existe una gran variedad de láseres, los cuales están conformados principalmente, por los láseres de gas, de tinta, de semiconductores y los láseres de estado sólido.

2.6.1. Resonador láser y cavidades láser

Un láser básico está compuesto de un medio de ganancia, un mecanismo para excitar ese medio, y un resonador óptico y/o una cavidad óptica. Esos resonadores láser y cavidades láser son los sistemas ópticos que reflejan la radiación y la regresan al medio de ganancia y determina la cantidad de radiación que es emitida por el láser.

2.6.2. Láseres de estado sólido

El campo de los láseres de estado sólido es vasto e incluye materiales tradicionales cristalinos y fibra de ganancia media. Estos láseres pueden emitir tanto en el régimen pulsado, como en el de onda continua (*CW*).

2.6.3. Láseres de estado-sólido de metales de transición

Los láseres de estado sólido de metales de transición incluyen a los láseres de alejandrita y el Ti:safiro particularmente aplicable para la generación de pulsos ultracortos en el régimen de femtosegundos ($10^{-15} s$). El láser de rubí es operado principalmente en el régimen pulsado, típicamente dando unos pocos de joules de energía por pulso. En esta clasificación entra el láser fabricado del material que nos interesa, la esmeralda.

Los intervalos de sintonización están enlistados en el siguiente cuadro [19]. Donde se aprecia el ion ópticamente activo, la red anfitriona, el tipo de transición que se está llevando a cabo y el intervalo de sintonización.

Láser	Ión: cristal anfitrión	Transición	λ (nm)
Rubí	$Cr^{3+}: Al_2O_3$	${}^2E(\bar{E}) \rightarrow {}^4A_2$	694.3
Esmeralda	$Cr^{3+}: Be_3Al_2(SiO_3)_6$	${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$	695-835 ^a
Alejandrita	$Cr^{3+}: BeAl_2O_4$	${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$	701-818 ^b
Ti: safiro	$Ti^{3+}: Al_2O_3$	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$	660-986 ^c

Cuadro 2.1: Intervalos de sintonización de distintos láseres de estado sólido de metales de transición. ^aRango de ganancia en el régimen pulsado [20]. ^b Rango sintonizable en el rango pulsado [21]. ^c Rango sintonizable en el rango pulsado [22].

Capítulo 3

Fundamentos teóricos

3.1. Notación espectroscópica

Para el caso de los átomos hidrogenoides, es conocido, que los orbitales se nombran de acuerdo al valor del número cuántico orbital l de acuerdo al siguiente arreglo:

número cuántico l	0	1	2	3	4	5	6	...
nombre del orbital	s	p	d	f	g	h	i	...

La ecuación de Schrödinger:

$$H_0|n, l, m\rangle = E_n|n, l, m\rangle \quad (3.1)$$

donde $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$ corresponde al hamiltoniano de un electrón de masa m_e sometido al campo central del núcleo, E_n es la energía de un orbital atómico con un electrón en la capa electrónica n , el número cuántico principal, el cual debe cumplir que, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ y $|n, l, m\rangle$ es el conjunto de $2l + 1$ vectores de estado de un electrón. Como la energía de un orbital atómico depende sólo de n , y de la restricción $-l \leq m \leq l$, entonces podemos decir que la degeneración de cada nivel ocupado con un electrón s es 1, la del p es 3, la del d es 5, y así sucesivamente [23].

Un átomo polieletrónico o multieletrónico es aquel que tiene más de un electrón. El átomo multieletrónico más simple es el átomo de Helio. El formalismo matemático necesario para tratar este tipo de átomos es muy complejo en comparación con el que se utiliza para átomos hidrogenoides. En un átomo con un solo electrón, en el que se considera al núcleo fijo en el origen, la ecuación de Schrödinger depende de las 3 coordenadas, cartesianas o esféricas, del electrón. En un átomo multieletrónico de N electrones, la correspondiente ecuación de Schrödinger contiene $3N$ coordenadas, tres por cada uno de los electrones presentes en el átomo. La ecuación de Schrödinger de un átomo multieletrónico debe tener en cuenta la atracción coulombiana del núcleo

hacia todos y cada uno de los electrones, así como las repulsiones de cada uno de los electrones hacia todos los restantes.

En este momento surge el problema de decidir el modo en que los diferentes electrones del átomo ocupan los distintos orbitales disponibles. Para un átomo multielectrónico es lógico pensar que los distintos electrones van ocupando los diferentes orbitales en orden creciente de energías. Primero se ocuparán los de menor energía, y sucesivamente todos los demás. Esta regla de ocupación de los orbitales en un átomo multielectrónico se conoce como *Principio de Aufbau*, que significa: construyendo hacia arriba

En este momento se necesita otra regla que fije el número máximo de electrones que pueden ocupar un mismo orbital. Es decir, es preciso delimitar el número de electrones que puede tener un átomo multielectrónico con los mismos números cuánticos. Como sabemos, el estado de un electrón en un átomo se define por medio de cuatro números cuánticos: tres de ellos n , l , y m_l definen sus estado orbital; el cuarto, m_s , su estado de espín.

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo multielectrónico no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales [24, 25].

Este principio limita, pues, el número máximo de electrones con el mismo estado orbital, es decir, en un mismo orbital sólo pueden estar localizados dos electrones con diferente estado de espín. Aquí se dice que en un orbital “cabén” dos electrones con espines opuestos ($\uparrow\downarrow$).

Al intentar distribuir los electrones en un átomo multielectrónico, por ejemplo en el átomo de carbono ($Z = 6$) se tiene que los electrones se distribuyen de la siguiente forma: los dos primeros se sitúan en el orbital $1s$, los otros dos en el orbital $2s$, y los dos restantes en los orbitales p . Pero el nivel $2p$ es tres veces degenerado; es decir, existen tres orbitales $2p$: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Para resolver la indeterminación que representa la colocación de dos electrones en tres orbitales degenerados se utiliza la llamada *regla de Hund*.

La regla de Hund establece que cuando varios electrones ocupan orbitales degenerados, lo hacen, en lo posible, ocupando orbitales diferentes y con los espines paralelos ($\uparrow\uparrow$).

De esta forma, los dos últimos electrones del átomo de carbono ocuparán distintos orbitales $2p$ y con el mismo estado de espín.

Para átomos multielectrónicos el momento angular orbital total de un átomo con n electrones se define como el vector suma de los momentos angulares de los electrones individuales.

$$L = \sum_{i=1}^n L_i \quad (3.2)$$

Así el número cuántico del momento angular orbital electrónico total L se especifica mediante una letra como sigue [26]:

número cuántico L	0	1	2	3	4	5	6	...
nombre del orbital	S	P	D	F	G	H	I	...

El momento angular orbital total se designa mediante una letra mayúscula, mientras que las letras minúsculas se emplean para los momentos angulares orbitales de los electrones individuales.

El momento angular de espín electrónico total S de un átomo se define como el vector suma de los espines de los electrones individuales:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (3.3)$$

Como sabemos el Cr es un elemento que pertenece al grupo de los metales de transición, más aún el Cr^{3+} es un ion de metal de transición, el cual como todos los de este grupo, tiene estados de electrón d , entre los cuales se lleva a cabo la transición óptica.

3.2. Centros ópticamente activos

Una gran variedad de interesantes propiedades ópticas y de aplicaciones de los materiales inorgánicos dependen de la presencia de los llamados centros ópticamente activos. Estos centros consisten de iones dopantes que son colocados de manera intencional durante el proceso de crecimiento de algún cristal, o que existen de forma natural, o son defectos de red (centros de color). Estos tipos de centros localizados son capaces de proveer niveles de energía dentro del Gap de energía del material, niveles que no existirían sin la presencia de estos centros. Esto puede dar lugar a la aparición de transiciones ópticas a más bajas frecuencias que las del borde de absorción fundamental [10].

Las características ópticas de los centros dependen del tipo del dopante, así como de la red en la cual se encuentra, además del tipo de geometría, esto es, si es cúbico, octaedral, etc. Por ejemplo, los iones de Cr^{3+} en cristales de Al_2O_3 , mejor conocido como rubí, dan lugar a la aparición de dos líneas de emisión intensas en 694.3 nm y 692.8 nm. Sin embargo este mismo tipo de iones dentro de otra red, como $BeAl_2O_4$ conocida como alejandrita, produce una banda ancha de emisión centrada alrededor de los 700 nm, por otro lado, se puede observar que este mismo tipo de iones de Cr^{3+} en redes como $LiNbO_3$ o en $Al_2Be_3(SiO_3)_6$, dan lugar a una banda ancha de emisión centradas a distintas longitudes de onda.

En general los materiales puros son modificados por la introducción de impurezas, átomos o iones, ajenas a la estructura de una sustancia o compuesto puro. Así, las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas pueden ser modificadas por

la introducción de impurezas en sólidos, líquidos y gases. Este hecho es estudiado ampliamente para crear o dar lugar a materiales con propiedades diferentes.

En vez de considerar cómo la incorporación del ion dopante perturba la estructura electrónica del cristal, podemos enfrentar el problema de otra forma, esto es, considerando primero los niveles de energía del ion dopante en su estado libre, es decir, fuera del cristal. Y después ver el comportamiento de estos mismos niveles, al estar dentro del cristal. Dicho de otra forma, iniciaremos considerando los niveles de energía del ion libre dopante y veremos cómo esos mismos niveles son afectados debido a la presencia de los primeros vecinos de la red cristalina en la cual están introducidos, de esta forma nosotros reducimos nuestro sistema a un problema de un cuerpo.

Primero consideremos un ion dopante A (ion central) localizado en alguna parte de la red cristalina, dicho ion, se encuentra rodeado por un arreglo regular de seis iones B (iones ligando), separados por una distancia a del ion A . Los iones ligando B están localizados en las esquinas de un octaedro, como vemos en la figura (3.1). Este conjunto formado por el ion dopante central y sus primeros vecinos, los iones ligando, constituyen una pseudomolécula, AB_6 , llamada *centro*. Este es un arreglo común para iones ópticos en sólidos, llamado un arreglo *octaedral*.

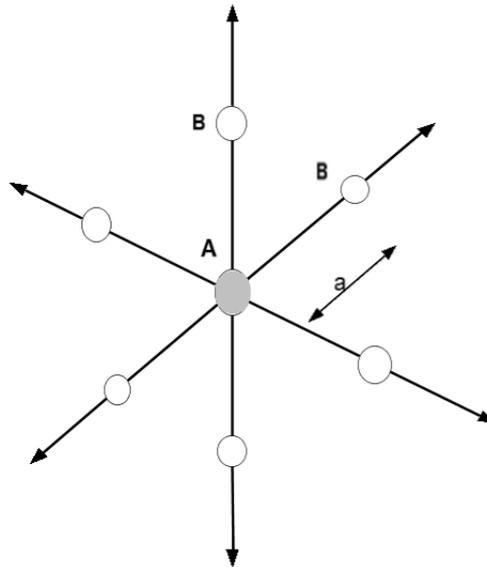


Figura 3.1: Una forma ilustrativa de mostrar un centro AB_6 , el cual consiste de un ion dopante central A , en un entorno octaédral de seis iones ligandos B (círculos blancos). a es la distancia entre A y los iones B .

En la figura 3.1, el ion A puede ser considerado como un ion con carga positiva, y los iones ligandos B con carga negativa.

Este tipo de centros son llamados *centros ópticamente activos*, y son los responsables de la aparición de nuevas bandas ópticas, las cuales no existen en un cristal sin la presencia de impurezas. El propósito es entender cómo estos centros dan lu-

gar a la aparición de ciertas bandas estrechas o anchas y predecir sus principales características, como son su posición espectral, forma, intensidad, etc.

3.3. Interacción estática

3.3.1. Teoría de campo cristalino

Consideremos el centro óptico AB_6 de la figura anterior para determinar sus niveles de energía. En primer lugar asumamos la situación ideal de una red rígida, una red estática, tal que la distancia a permanece fija y que corresponde a la posición promedio para el caso vibratorio. Sabemos que los niveles de energía de A se ven modificados (desplazados y divididos) por la influencia de los iones ligandos B debido al campo eléctrico que ellos producen sobre A . Este campo eléctrico es comúnmente conocido como el *campo cristalino*.

Para explicar las bandas de emisión y absorción del centro AB_6 , debemos determinar primero los niveles de energía E_i resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.4)$$

donde H representa un Hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_6 y ψ_i son las eigenfunciones del centro. Dependiendo del tipo particular del centro, se puede utilizar uno de los dos métodos principales para resolver la ecuación anterior, una de ellas es la *teoría orbital molecular* y la otra es la *teoría de campo cristalino*. En la *teoría de campo cristalino* se asume que los electrones de valencia pertenecen al ion A y que la carga de los iones B , que producen el campo eléctrico, no penetran dentro de la región ocupada por esos electrones de valencia. De esta forma el Hamiltoniano puede ser escrito como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (3.5)$$

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

$$H_{CF} = \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (3.6)$$

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 ion A . La suma es extendida sobre todos los electrones de valencia ($N = 6n$).

Ahora, para aplicar la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, el término de ion libre es generalmente escrito como:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (3.7)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano de campo central el cual describe la interacción de cada electrón con el núcleo, H_{ee} es un término que toma en cuenta cualquier perturbación debido a las interacciones de Coulomb entre los electrones exteriores (de valencia), es decir la interacción electrón-electrón, y H_{SO} representa la interacción espín-órbita sumada sobre estos electrones.

La expresión anterior que representa el Hamiltoniano de un ion en un campo cristalino, también puede ser escrita de manera más explícita como [27, 28]:

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (3.8)$$

Correspondiente a:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{CF} \quad (3.9)$$

Dependiendo del tamaño del término de campo cristalino H_{CF} en comparación con esos tres términos de ion libre, se pueden considerar diferentes aproximaciones para la solución de la ecuación (3.4) por métodos de perturbación.

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

En este caso los niveles de energía del ion libre A son escasamente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ion libre son usados como funciones básicas para aplicar la teoría de perturbaciones, H_{CF} es el Hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$ (donde S y L son los momentos de espín y angular orbital y $J = L + S$) [26]. Esta aproximación es generalmente aplicada para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras.

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

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

3. Campo cristalino fuerte $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$ En esta aproximación el término de campo cristalino domina sobre las otras dos interacciones, la espín-órbita y la electrón-electrón. Esta aproximación se aplica para la transición de los iones de metal en algunos medios cristalinos. como es el caso del Cr^{3+} en el medio cristalino del berilo.

3.3.2. El efecto sobre un ion d debido a un campo cristalino octaedral

La descripción simple del campo cristalino ocurre para la configuración electrónica externa del tipo d^1 , es decir, para un electrón de valencia único. Para este caso el Hamiltoniano $H_{ee} = 0$, lo que implica que no hay distinción entre campo cristalino intermedio y fuerte. Consideremos esta configuración electrónica externa para el ion A en el centro AB_6 , es decir, un electrón en un campo cristalino octaedral. En ausencia de campo cristalino, esto es, para iones libres de configuración $3d^1$, el Hamiltoniano tiene simetría esférica y las funciones propias angulares de los estados $3d^1$ son los armónicos esféricos $Y_l^{m_l}$ con $l = 2$ y $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$; por lo que el estado $3d^1$ es 5-veces degenerado.

Para poder entender el efecto de campo cristalino sobre los iones d^1 , es muy ilustrativo considerar un conjunto de funciones base, los orbitales d mostrados en la figura 3.2. Estos orbitales son funciones reales que son derivadas de las siguientes combinaciones lineales de los armónicos esféricos:

$$\begin{aligned} d_{z^2}\alpha Y_2^0, \quad d_{x^2-y^2}\alpha(Y_2^2 + Y_2^{-2}), \quad d_{xy}\alpha - i(Y_2^2 - Y_2^{-2}), \\ d_{xz}\alpha - (Y_2^1 - Y_2^{-1}), \quad d_{yz}\alpha i(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

En la figura 3.2 se muestra que 3 orbitales d^1 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) del ion central son afectados de la misma forma, debido al entorno octaedral generados por los iones ligandos, lo cual implica que estos orbitales tienen la misma energía. También puede ser mostrado, que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son afectados de forma similar por el entorno octaedral de los iones ligandos, lo cual también implica que tienen la misma energía. Con esto deducimos que los 5 desdoblados de estado de energía degenerados se parten en 2 niveles de energía, en uno triplemente degenerado, asociado con los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (llamados t_{2g}) y en otro doblemente degenerado, asociados a los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (llamados e_g). La nomenclatura utilizada para clasificar los niveles “partidos” de campo cristalino, está basada en las consideraciones de teoría de grupos.

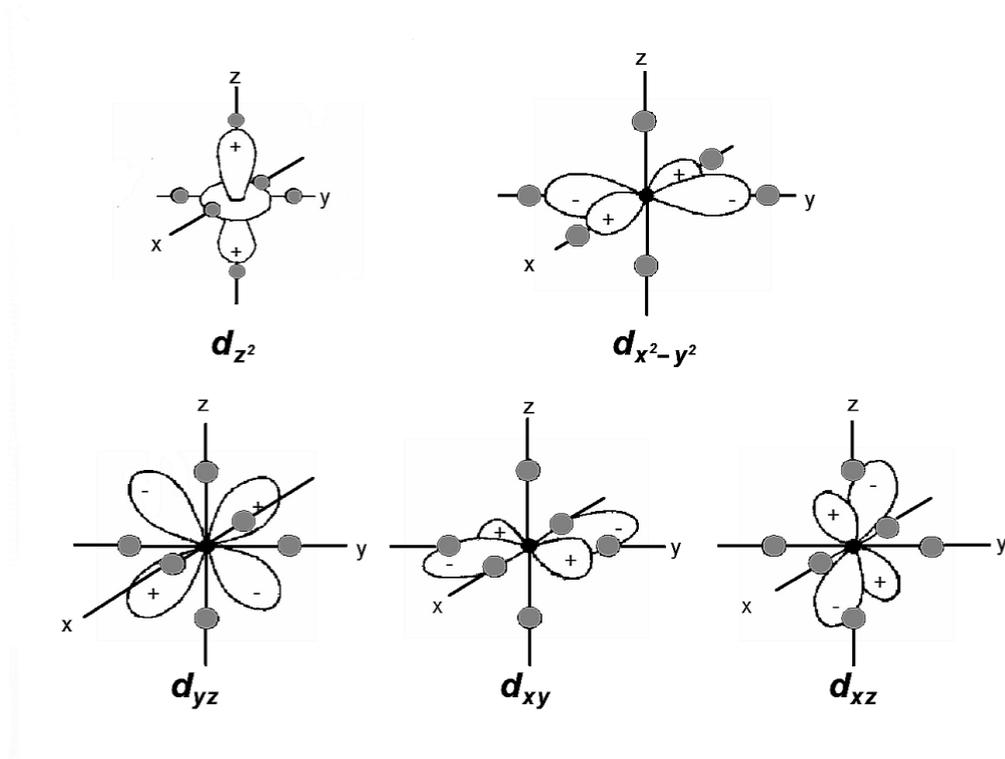


Figura 3.2: Orbitales d dentro de un entorno octaedral; el círculo negro es el ion central A y los grises representan los iones ligandos B.

De la figura de los orbitales d , podemos apreciar que los lóbulos de los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} están acomodados entre los iones ligandos B. Este hecho produce una situación más estable (menor energía) que para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, en los cuales los lóbulos siempre apuntan hacia los iones ligandos B. Este aspecto sugiere que el nivel de energía t_{2g} debe ser menor que el nivel de energía e_g , como vemos en la siguiente figura.

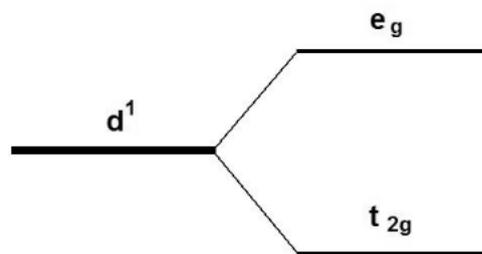


Figura 3.3: Rompimiento del nivel de energía d debido a un entorno octaedral.

Un cálculo formal de los niveles de energía para un centro AB_6 , puede ser realizado

utilizando teoría de perturbaciones y considerando que los iones vecinos B son cargas puntuales, con esto se puede mostrar que la separación entre los niveles de energía t_{2g} y e_g ($E_{e_g} - E_{t_{2g}}$) es igual a la cantidad $10Dq$, donde $D = 35\frac{Ze^2}{4a^2}$ es un factor que depende de los iones ligando B (Ze es la carga de cada ion ligando) y $q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$ (r es la posición en coordenada radial del electrón), refleja las propiedades del electrón de valencia d^1 y $\langle r^4 \rangle$ es el promedio de r^4 . De esta forma podemos escribir (en unidades CGS):

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} \quad (3.11)$$

Hasta ahora, hemos visto solo el caso del campo cristalino actuando sobre los iones A debido al entorno octaedral compuesto de seis iones ligando B , es decir para un centro AB_6 de simetría octaedral perfecta. En muchos cristales con ion ópticamente activo, la simetría local del ion activo A suele estar ligeramente distorsionada de la simetría octaedral perfecta (simetría O_h). Esta distorsión puede ser considerada como una perturbación del campo octaedral principal. En general, esta perturbación conduce a poder romper la degeneración orbital de los niveles t_{2g} y e_g , lo cual produce estructura adicional en las bandas de absorción y emisión $t_{2g} \leftrightarrow e_g$.

3.4. Iones de metales de transición

Las propiedades ópticas de los iones son expresadas por los espectros de absorción y fluorescencia de los cristales de las cuales los iones forman parte. Los iones d paramagnéticos se dividen generalmente en cinco categorías [29]:

1. Iones de metales de transición de la primera serie
2. Iones de metales de transición de la segunda serie
3. Iones de metales de transición de la tercera serie
4. Iones lantánidos
5. Iones actínidos

En el caso de los iones de metales de transición de la primera serie, también conocidos como iones del grupo del hierro, la configuración electrónica está dada como:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s^2 = [Ar]^{18} 3d^n 4s^m \quad (3.12)$$

donde $m = 1, 2$. y $n = 1, 2, \dots, 10$.

Los iones de metales de transición son frecuentemente utilizados como dopantes ópticamente activos en fósforos comerciales y en láseres de estado sólido sintonizable, por citar un par de ejemplos. Este tipo de iones está formado por átomos pertenecientes al cuarto periodo de la tabla periódica, desde el elemento 20, el átomo de calcio, con configuración electrónica $[Ar]4s^2$, hasta el elemento 30, el zinc, con configuración electrónica $[Ar]3d^{10}4s^2$. Este tipo de átomos tiende a perder los electrones externos $4s^2$ y en otros casos también pierde o gana electrones $3d$, que forma diferentes cationes estables (cuadro 3.1). Los electrones $3d$ son fuertemente perturbados por la presencia del campo cristalino y sus energías del orden de $10,000\text{ cm}^{-1}$ están asociadas con el acoplamiento de los orbitales con este campo cristalino. Entonces los electrones $3d$ son precisamente los electrones responsables de las transiciones ópticas (i.e. los electrones de valencia).

n	Iones
1	Ti^{3+}, V^{4+}
2	V^{3+}, Cr^{4+}, Mn^{5+}
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
6	Co^{3+}, Fe^{2+}
7	Fe^{+}, Co^{2+}, Ni^{3+}
8	Co^{+}, Ni^{2+}
9	Cu^{2+}, Ni^{+}

Cuadro 3.1: Se presentan los iones de metales de transición más comunes y sus correspondientes números (n) de electrones de valencia $3d$.

Configuración electrónica	Términos
$d; d^9$	2D
$d^2; d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3; d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$d^4; d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

Cuadro 3.2: Términos resultantes de las configuraciones electrónicas d .

Los orbitales $3d$ en los iones de metales de transición tienen relativamente un radio grande y no son escudados por capas externas, así que el acoplamiento ion-red tiende a

manifestarse en los iones de metales de transición. Como un resultado, los espectros de los iones de metales de transición presentan tanto bandas anchas ($S > 0$) como bandas estrechas ($S \approx 0$).

En el cuadro 3.3 se pueden observar algunas de las propiedades de algunos iones de metales de transición trivalentes, i.e, X^{3+} , donde también podemos ver al ion cromo trivalente.

Z	Elemento (3+)	Configuración	Término base	Parámetro espín órbita (cm^{-1})	Parámetro B (cm^{-1})	Parámetro C (cm^{-1})	Radio (Å)
21	<i>Sc</i>	$3d^0$	1S				0,81
22	<i>Ti</i>	$3d^1$	2D	154			0,76
23	<i>V</i>	$3d^2$	3F	209	861	4165	0,74
24	<i>Cr</i>	$3d^3$	4F	273	1030	3850	0,69
25	<i>Mn</i>	$3d^4$	5D	352	1140	3675	0,66
26	<i>Fe</i>	$3d^5$	6S				0,64
27	<i>Co</i>	$3d^6$	5D				0,63
28	<i>Ni</i>	$3d^7$	4F				0,62
29	<i>Cu</i>	$3d^8$	3F				
30	<i>Zn</i>	$3d^9$	2D				

Cuadro 3.3: Iones de Metales de Transición Trivalentes [29].

Los parámetros A, B y C, fueron introducidos por primera vez por Racah, debido a ello llevan su nombre, y son utilizados para definir los niveles de energía de los iones d^n . Ellos corresponden a $A = F_0 - 49F_4$, $B = F_2 - 5F_4$, $C = 35F_4$ donde $F_0 = F^0$, $F_0 = (1/49)F^2$, $F_4 = (1/441)F_4$.

3.4.1. Niveles de energía de los iones $3d^{3+}$

Los niveles de energía del ion libre Cr^{3+} son conocidas experimentalmente desde 1950, y teóricamente desde 1969 [30]. Los cálculos usualmente inician por despreciar tanto los efectos de campo cristalino y el espín-órbita y solo toma en cuenta la interacción coulombiana entre los electrones $3d$. Las energías resultantes de los términos de ion libre LS , se expresan en términos de los parámetros de Racah; A, B, y C que están en listados en el cuadro 3.4.

Término de energía LS	Términos del rompimiento dentro de un campo octaedral
${}^4F = 3A - 15B$	${}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$
${}^4P = 3A$	4T_1
${}^2H = 3A - 6B + 3C$	${}^2E + 2{}^2T_1 + {}^2T_2$
${}^2P = 3A - 6B + 3C$	2T_1
${}^2G = 3A - 11B + 3C$	${}^2A_1 + {}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$
${}^2F = 3A + 9B + 3C$	${}^2A_2 + {}^2T_1 + {}^2T_2$
$a^2D = 3A + 5B + 5C + (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$	${}^2E + {}^2T_2$
$b^2D = 3A + 5B + 5C - (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$	${}^2E + {}^2T_2$

Cuadro 3.4: Términos de energías de ion libre LS para una configuración $3d^{3+}$ y los rompimientos de los niveles de ion libre dentro de un campo cristalino octaedral.

Puesto que estamos interesados solamente en las diferencias de energía, el término común $3A$ en esas expresiones es ignorado, y solo dos parámetros de Racah, B y C son necesarios para categorizar los niveles de ion libre. Para electrones d puros esperamos que la razón C/B sea de alrededor de 4.0 e independiente tanto del número atómico y de n [30]. En muchos cristales, los iones Cr^{3+} ocupan sitios de catión octaedrales, o casi octaedrales. El campo cristalino octaedral, caracterizado por el parámetro Dq , debe ahora ser tomado en cuenta. Los rompimientos de cada nivel de ion libre debido al campo cristalino están indicados en la tabla anterior. Los nuevos niveles de campo cristalino están clasificados por representaciones irreducibles del grupo O_h (teoría de grupos). El rompimiento debido al campo cristalino es mostrado en los diagramas de niveles de energía conocidos como los *diagramas de Tanabe-Sugano*, que se verán a continuación.

3.5. Diagramas de Tanabe-Sugano

Para el caso de iones tipo $3d$ con más de un electrón se complica más que para el caso de un electrón. En este caso existe una nueva interacción que ocurre entre los electrones de valencia, H_{ee} . En general, el problema se resuelve por métodos perturbativos, considerando que las interacciones electrón-electrón H_{ee} y el hamiltoniano de campo cristalino H_{CF} , dominan sobre la interacción espín-órbita, H_{SO} .

Tanabe y Sugano calcularon la energía de los estados derivados de los iones $3d^n$ ($n = 2, 3, \dots, 8$) como función de la intensidad de campo cristalino octaedral. Estos cálculos están representados en los llamados *diagramas de Tanabe – Sugano* [31, 10], los cuales son muy útiles en la interpretación de los espectros de los iones de metales de transición en una variedad de cristales anfitriones.

Nuestro interés está centrado en el ion Cr^{3+} , que como ya vimos antes, pertenece al primer grupo de los metales de transición. Los estados de energía de ion libre

de los metales transición son dominados por la interacción electrón-electrón y son etiquetados por los estados ^{2S+1}L donde S es el espín total y L es el momento angular total. La separación de energía entre los diversos estados ^{2S+1}L es usualmente dado en términos de los llamados parámetros de *Racah* (A, B y C) [30]. Estos parámetros describen la energía de las interacciones electrostáticas entre los electrones.

Los diagramas de Tanabe-Sugano muestran cómo los niveles de energía de ión libre se rompen como la razón entre la intensidad de campo cristalino y la interacción interelectrónica (razón medida en unidades de Dq/B). La figura 3.3 muestra un diagrama de Tanabe-Sugano para un ion de metal de transición $3d^3$, tal como el Cr^{3+} . Los niveles de energía de ion libre 4F , 4P , 2G y 2F , son mostrados en el eje y (eje de las ordenadas), en unidades de energía E/B . Estos niveles de ion libre, se rompen al incrementarse la intensidad de campo cristalino octaedral. Por ejemplo, se puede observar que el estado base 4F se rompe en tres niveles de energía dentro de un campo cristalino octaedral; en el estado base 4A_2 y en 2 estados excitados 4T_2 y 4T_1 . El nivel de ion libre 4P no se rompe, sino que solo cambia al nivel de energía 4T_1 , caracterizado por una gran pendiente, es decir, este nivel de energía aumenta fuertemente al incrementarse la intensidad de campo cristalino. El nivel de ion libre 2G , se rompe en 4 niveles de energía dentro de un campo cristalino octaedral, en los niveles prohibidos de espín: 2E , 2T_1 , 2T_2 y 2A_1 , donde el nivel 2E , es el de menor energía y es casi independiente de la intensidad del campo cristalino, pues su pendiente es cercana a cero, a lo igual que el nivel de energía 2T_1 . Y el nivel de ion libre 2F , cambia al nivel de energía 2A_2 al estar dentro de un campo cristalino octaedral.

Es importante destacar que el diagrama de Tanabe-Sugano (figura 3.4) está dado para un valor particular de C/B , dicho valor depende principalmente del ion dopante específico, lo cual implica que hay una pequeña variación si se trata de Cr o Mn, etc. Además también este valor depende ligeramente de la red anfitriona. Para los iones libres de los metales de transición (MT), el valor de C/B varía desde 4.19 para el caso del Ti^{2+} hasta 4.88 para el Ni^{2+} [10].

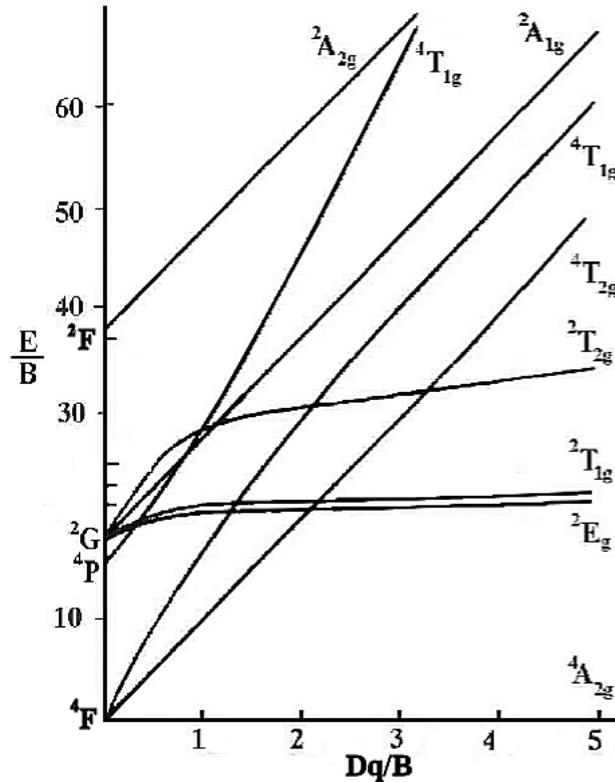


Figura 3.4: Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración electrónica $3d^3$ en un entorno octaedral.

Los diagramas de Tanabe-Sugano son una herramienta muy útil para poder deducir información acerca de las bandas ópticas que se obtienen de los iones de MT. Volviendo a la figura anterior, puede observarse que existen 2 niveles, 2E y 2T_1 , que son casi independientes del campo cristalino, como ya lo habíamos dicho, debido a que las pendientes de las líneas de energía son cercanas a cero. De igual forma, la energía del estado 2T_2 también es casi constante cuando $Dq/B > 1$. De esta forma podemos decir que las posiciones espectrales de las transiciones entre el nivel base 4A_2 y los niveles 2E , 2T_1 , y 2T_2 son casi independientes de la intensidad de campo cristalino. Desde el punto de vista dinámico, esta forma casi independiente, significa que la transición de energía es prácticamente constante de la coordenada configuracional Q . La pendiente cercana a cero de estos niveles de energía da lugar a bandas ópticas estrechas, con un parámetro de Huang-Rhys $S \approx 0$, tal que ellas tienen casi el mismo comportamiento de acoplamiento electrón-red como el nivel base 4A_2 , es decir que el comportamiento de estos niveles es parecido al nivel base en el acoplamiento electrón-red. Por otro lado, otros niveles como lo son los 4T_1 , 4T_2 , 2A_1 , tienen una pendiente grande en el diagrama de Tanabe-Sugano, esto significa que la separación de esos niveles de energía y el nivel base 4A_2 , dependen fuertemente de la intensidad de campo cristalino $10Dq$.

Esto implica que las transiciones desde el nivel base 4A_2 hasta niveles de energía con pendiente grande dependen fuertemente del campo cristalino, lo que lleva a que las bandas ópticas correspondientes aparezcan a muy diferentes posiciones en diferentes entornos octaedrales. Dicho de otra forma, para un ion $3d^3$ dado, las bandas ópticas correspondientes cambian de una red a otra.

3.6. Intensidad de las bandas ópticas

Hemos visto, de una forma sencilla, cómo pueden desdoblarse los niveles de energía de un centro ópticamente activo. Los espectros ópticos que observamos, son el resultado de las transiciones entre dichos niveles de energía. Por ejemplo, un espectro de absorción óptica es el resultado de las diferentes transiciones que se llevan a cabo entre el nivel de energía base y la excitación a distintos niveles de energía. El coeficiente de absorción de cada longitud de onda es proporcional a la probabilidad de transición de la transición relacionada. Ahora estudiaremos las probabilidades de absorción y emisión para un único centro óptico simple de dos niveles de energía que es sometido a una radiación por una onda electromagnética monocromática, es decir, con una longitud de onda fija.

3.6.1. La probabilidad de absorción

La probabilidad P_{if} de inducir una transición óptica desde un estado i al estado f es proporcional a $|\langle\psi_f|H|\psi_i\rangle|^2$, donde en el elemento de matriz ψ_i y ψ_f denotan las eigenfunciones de los estados base y excitado, respectivamente, y H es el hamiltoniano de interacción entre la luz incidente y el sistema (es decir, los electrones de valencia del centro AB_6). En general, asumimos que el hamiltoniano H es una función sinusoidal del tiempo con una frecuencia ω igual que la onda incidente. De esta forma tenemos que [10]:

$$H = H^0 \text{sen} \omega t \quad (3.13)$$

El siguiente paso es aplicar la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a nuestro sistema simple de 2 niveles que está sometido a esa interacción variante en el tiempo. De esta forma utilizando lo anterior, obtenemos que la probabilidad P_{if} está dada por:

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |H_{if}^0|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (3.14)$$

donde $H_{if}^0 = \langle\psi_f|H^0|\psi_i\rangle$ y $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ indican que la transición es solamente posible para una radiación incidente monocromática de frecuencia apropiada $\omega = \omega_0$. La función δ de Dirac es físicamente inaceptable, mientras que las bandas ópticas muestran formas definidas. Por lo tanto, ésta será reemplazada por la correspondiente función lineal $g(\omega)$.

Si la transición es debida a un dipolo eléctrico natural, la interacción Hamiltoniana puede ser escrita como $H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$, donde \mathbf{p} es el momento dipolar eléctrico y \mathbf{E} es el campo eléctrico de radiación. El momento dipolar eléctrico está definido como $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i$, donde \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo (medido desde el núcleo del centro AB_6) y la suma se realiza sobre todos los electrones de valencia. Generalmente, solo el cambio de estado de un electrón es considerado en la transición óptica, así que podemos tomar $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$, y $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$.

Ahora, asumamos que la longitud de onda de la onda electromagnética es mucho más grande que las dimensiones atómicas. Esto es, de hecho, válido para el intervalo óptico, pues la longitud de onda más corta es de alrededor de 200 nm, mientras que las dimensiones atómicas son del orden 0.1nm. En este caso, el campo eléctrico no varía dentro del volumen atómico y así, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin \omega t$. Por lo tanto podemos escribir:

$$H_{if}^0 = \mathbf{E}_0 \cdot \mu_{if} \quad (3.15)$$

donde \mathbf{E}_0 es el valor de la amplitud del campo eléctrico en el núcleo y

$$\mu_{if} = \langle \psi_f | e \mathbf{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \mathbf{r} \psi_i dV \quad (3.16)$$

es el llamado elemento de matriz del momento dipolar eléctrico. Si θ es el ángulo que hay entre el campo eléctrico \mathbf{E}_0 y μ_{if} , entonces el cuadrado del elemento de matriz de la ecuación 3.14 es:

$$|H_{if}^0|^2 = E_0^2 |\mu_{if}|^2 \cos^2 \theta \quad (3.17)$$

donde $|\mu_{if}| = \mu_{if}^* \cdot \mu_{if}$, puesto que μ_{if} es un vector complejo.

Supongamos ahora que la onda incidente interactúa con los centros cuyos vectores μ_{if} están orientados al azar con respecto a \mathbf{E}_0 , entonces podemos promediar la ecuación 3.16 sobre todas las orientaciones posibles. Tomando en consideración que $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ (en este caso estamos considerando que todas las orientaciones de θ son igualmente probables), obtenemos:

$$\langle |H_{if}^0|^2 \rangle = \frac{1}{3} E_0^2 |\mu_{if}|^2 \quad (3.18)$$

De esta forma podemos reescribir la ecuación 3.13 y así obtener una expresión más detallada para la probabilidad de absorción de nuestro sistema de 2 niveles de energía, como sigue:[10]

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \frac{E_0^2}{3} |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega) = \frac{\pi}{3nc_0\epsilon_0\hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (3.19)$$

donde $I = \frac{1}{2} nc_0 \epsilon_0 E_0^2$ es la intensidad de la radiación incidente (asumiendo una onda plana incidente), c_0 es la rapidez de la luz en el vacío, n es el índice de refracción del medio considerado, y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. La expresión anterior muestra que la probabilidad de absorción depende tanto de la intensidad de la luz

incidente como del elemento de matriz μ_{if} . Se puede probar fácilmente que $|\mu_{if}| = |\mu_{fi}| = \mu$ y así podemos concluir que la probabilidad de absorción entre dos niveles de energía i y f es igual a la probabilidad de emisión inducida entre los niveles f e i :

$$P_{if} = P_{fi} = P \quad (3.20)$$

3.6.2. Transiciones permitidas y reglas de selección

De acuerdo a las ecuaciones 3.18 y 3.19, vemos que la probabilidad de una transición particular depende del elemento de matriz dipolar eléctrico $\vec{\mu}$, definido por la ecuación 3.15. Estas transiciones, las cuales son inducidas por interacciones del elemento dipolar eléctrico con el campo eléctrico de una radiación incidente, son llamadas *transiciones dipolares eléctricas*. Por lo tanto, las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando $\mu \neq 0$.

Veamos entonces las circunstancias en donde $\mu \neq 0$. En la expresión 3.15, el operador \mathbf{r} tiene paridad impar (es decir, $\mathbf{r} = -(-\mathbf{r})$). Debido a esto, el elemento de matriz μ es cero, siempre y cuando las funciones de onda ψ_i y ψ_f tengan la misma paridad. Mas aún, la integral en la ecuación 3.15 puede ser escrita como una suma de 2 contribuciones en los puntos \mathbf{r} y $-\mathbf{r}$. Para funciones de onda con la misma paridad, estas contribuciones son iguales pero opuestas, de tal forma que $\mu = 0$. Por lo tanto, transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando los estados inicial y final tienen paridad opuesta, pero estas mismas transiciones son prohibidas para estados con igual paridad. La paridad de un estado está dado por $(-1)^l$, siendo l el número cuántico orbital; la anterior es la bien conocida *regla de selección de Laporte* que conocemos de la mecánica cuántica. Estrictamente hablando, los centros ópticos en algunos cristales no obedecen rigurosamente esta ley.

A condición de que una transición sea prohibida por un proceso dipolar eléctrico, es posible observar bandas de absorción y emisión por otro tipo de transiciones, llamada transición dipolar magnética. En este caso, el proceso de transición se debe a la interacción del centro con el campo magnético de la radiación incidente. La interacción Hamiltoniana es ahora escrita como $H = \mathbf{u}_m \cdot \mathbf{B}$, donde \mathbf{u}_m es el momento dipolar magnético y \mathbf{B} es el campo magnético de radiación de la luz incidente.

Como puede mostrarse, las transiciones dipolares magnéticas son mucho más débiles que las transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo, cuando una transición radiativa es prohibida para un proceso dipolar eléctrico, ella puede ser posible debido a un proceso dipolar magnético. De hecho el momento dipolar eléctrico es una función con paridad par y así las transiciones dipolares magnéticas son permitidas entre estados con la misma paridad, mientras que ellas son prohibidas entre estados con diferente paridad. Consecuentemente, una transición dipolar eléctrica prohibida es permitida por un proceso dipolar magnético y viceversa. Esta regla es solo rigurosamente válida para centros específicos donde l es todavía un *buen número cuántico*. Hasta ahora, hemos simplificado las reglas de selección entre las configuraciones electrónicas (s, p, d,

...) de iones libres. Es también conveniente recordar las reglas de selección para otros órdenes de interacción, tal como las interacciones electrón-electrón y espín-órbita:

- Para términos ^{2S+1}L (es decir, estados donde los momentos de espín total S y orbital angular total L son buenos números cuánticos), las transiciones permitidas son válidas cuando $\Delta S = 0$ y $\Delta L \neq 0$.
- Para estados $^{2S+1}L_J$ (es decir, estados donde $J = L + S$ es buen número cuántico), la regla de selección es $\Delta J = \pm 1, 0$, pero si $J = 0 \implies J = 0$ es prohibida.

3.6.3. Probabilidad de emisión espontánea

La ecuación 3.18 nos da la probabilidad de absorción, P_{if} , para nuestro sistema simple de dos niveles de energía. De la ecuación 3.19, sabemos que ésta es igual a la probabilidad de emisión estimulada, P_{if} . Sin embargo, sabemos que una vez que el sistema ha sido excitado, éste puede también retornar espontáneamente al estado base emitiendo un fotón con una energía correspondiente a la separación entre los dos niveles de energía. La probabilidad por segundo para este decaimiento espontáneo, o rapidez radiativa A , se definió en la ecuación 2.8. Esta probabilidad puede ser estimada por la teoría de perturbación y también por un tratamiento termodinámico, debido a Einstein. En este último caso se puede asumir que nuestro sistema de dos niveles está dentro de una caja de radiación de cuerpo negro, con las paredes fijas a una temperatura T . Entonces la probabilidad de emisión espontánea está relacionada a la probabilidad de absorción a través de los coeficientes de Einstein. Así para un proceso dipolar eléctrico, la probabilidad de emisión espontánea está dada por [10]:

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar\epsilon_0c_0^3}|\mu|^2 \quad (3.21)$$

donde ω_0 es la frecuencia de transición del sistema. De acuerdo a la ecuación anterior, vemos que la probabilidad de emisión espontánea es proporcional a $|\mu|^2$, así podemos utilizar las reglas de selección previamente establecidas para la absorción y emisión estimulada para predecir la probabilidad de emisión espontánea.

En este punto podemos hacer una comparación de las vidas medias de las transiciones para un dipolo eléctrico y un dipolo magnético. Para ello, es necesario tomar en cuenta la razón que existe entre las probabilidades de ambos tipos de transiciones, dicha razón es: $\frac{(P_{if})_e}{(P_{if})_m} \approx 10^5$ [10].

Esto implica que las transiciones en el dipolo eléctrico permitidas son, en general, mucho más intensas que las transiciones permitidas del dipolo magnético.

3.7. Interacción dinámica

3.7.1. Modelo de coordenada configuracional

Un centro óptico en un cristal participa en el movimiento vibracional del cristal, y este movimiento afecta las propiedades ópticas del centro. Es en este momento que debemos considerar cómo las vibraciones pueden modificar tales propiedades.

El modelo de campo cristalino, es un modelo estático, que se emplea principalmente para las propiedades llamadas estáticas. Sin embargo fenómenos como lo son, la anchura de las bandas o la desexcitación no radiativa, no pueden entenderse dentro de este modelo. Estos fenómenos dependen de las vibraciones de los iones y son denominados dinámicos.

Tomando de en cuenta de nuevo el centro AB_6 , en una geometría octaedral, sabemos que los iones ligantes se pueden mover de varias formas, es decir los dos iones que están sobre el eje X se pueden mover en dirección hacia el centro, o en dirección hacia afuera, de igual forma puede ocurrir para los otros iones, situados sobre los ejes Y y Z , y de una combinación de ellos, por lo que nuestro sistema tiene varios grados de libertad. A lo anterior se le conoce como los *modos normales* de vibración [28, 29]. Con esto nuestros espectros son modificados, debido a estos efectos dinámicos.

Entonces para poder entender cómo los espectros ópticos se ven modificados debido a los efectos dinámicos, es necesario considerar al ion A acoplado a una red vibrante, lo cual significa que los iones B pueden vibrar en torno a las mismas posiciones promedio de equilibrio, y esto afecta los estados electrónicos del ion A . De igual forma el entorno (la red) también puede ser afectado por los cambios del estado electrónico del ion A . Por lo tanto debemos tomar en cuenta este acoplamiento ion-red. Así que el Hamiltoniano estático dado por la ecuación 3.5, debe ser reemplazado por:

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_L \quad (3.22)$$

donde $H_{CF} = H_{CF}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)$ es el Hamiltoniano de campo cristalino, el cual depende ahora tanto de las coordenadas de los electrones de valencia del ion $A(\mathbf{r}_i)$ como de las coordenadas de los iones $B(\mathbf{R}_i)$ y H_L es:

$$H_L = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + V_i(R_i) \quad (3.23)$$

el Hamiltoniano que describe a la red vibrante (las energías cinética y potencial de la red). Donde \mathbf{P}_i y \mathbf{R}_i son el momento y posición del i -ésimo ion y $V_i(\mathbf{R}_i)$ es la energía potencial interiónica.

La solución de la ecuación de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, es ahora mucho más complicada y deben ser consideradas las distintas fuerzas de acoplamiento. En el acoplamiento débil entre el ion A y la red, el campo cristalino es muy débil ($H_{CF} \approx 0$) y así los movimientos iónicos y electrónicos son prácticamente independientes entre sí.

En el caso del acoplamiento fuerte, la forma de la banda es fuertemente afectada, como ocurre para la banda de emisión de los iones de Cr^{3+} en cristales de $LiNbO_3$ o el de nuestro interés Cr^{3+} en berilo, donde se ve una banda de emisión muy ancha (ver los espectros de emisión, en el capítulo 5). Esta banda de emisión, la cual corresponde a una sólo transición en la red estática, aparece fuertemente ensanchada como resultado del acoplamiento del fonón. Para explicar este tipo de acoplamiento, tenemos que involucrar el *modelo de coordenada configuracional*. Este modelo está basado en 2 aproximaciones principales.

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

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

$$\Psi = f(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i)\chi(\mathbf{R}_i) \quad (3.24)$$

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

2. La segunda aproximación es justo para limitar nuestra atención sólo a un modo representativo (ideal) de vibración. El ion central y sus vecinos pueden oscilar entorno a sus posiciones de equilibrio. Existen pues, los llamados modos normales ¹, los cuales permiten expresar cualquier oscilación como una composición de todos los modos normales. Uno de estos, es el modo simétrico, en donde consideramos a nuestro sistema moviéndose en una sólo dirección, es decir, que los seis iones B se mueven radialmente hacia el centro, con la misma rapidez, y que posteriormente llega un punto en que regresan, alejándose todos del centro con la misma rapidez. A este modo se le llama *modo respiratorio*. De esta forma necesitamos una coordenada única (nuclear), llamada la *coordenada configuracional* Q , la cual corresponde a la distancia A-B. Con la cual simplificamos nuestro problema a uno de una sólo dimensión, cuya única variable es la coordenada Q , pues sabemos que existe un gran número de modos vibracionales en el cristal. Con esto podemos explicar las transiciones que se llevan a cabo entre dos niveles vibrónicos de una forma menos complicada.

¹Para un complejo octaedral, como nuestro centro, existen 15 modos normales de vibración. [30]

Así, en general, la coordenada configuracional puede representar la amplitud promedio de uno de esos modos o también una combinación lineal de varios de ellos. Bajo esta consideración, las funciones propias dadas por la ecuación 3.24 se modifican como:

$$\Psi = f(\mathbf{r}_i, Q)\chi(Q) \quad (3.25)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger de nuestro centro de una sola coordenada dinámica lleva a curvas de energía potencial para los estados base i y excitado f ; respectivamente, estas curvas están representadas por los diagramas de la figura 3.5. Tal diagrama es llamado *diagrama de coordenada configuracional*.

Las curvas en el diagrama de la figura representan la energía potencial de interacción interiónica, esto mediante el potencial de Morse [12], mientras las líneas horizontales sobre cada curva representan al conjunto de energías discretas permitidas. Hay que notar que las coordenadas de posición de equilibrio, Q_0 y Q'_0 , son diferentes para los estados base y excitado. A distancias cercanas a la coordenada de equilibrio, las curvas de potencial interiónica pueden ser aproximadas por parábolas, de acuerdo a la aproximación del oscilador armónico.

Los niveles de energía discretos bosquejados como líneas horizontales en cada curva de potencial de la figura 3.5, son consistentes con los niveles de energía cuantizada (niveles de fonón) de un oscilador armónico. Para cada oscilador armónico de frecuencia Ω , las energías de fonón permitidas están dadas por:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\Omega \quad (3.26)$$

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

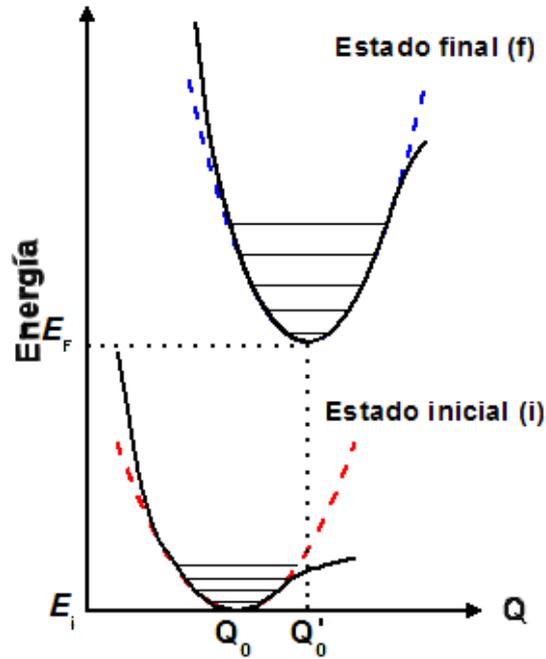


Figura 3.5: Diagrama de coordenadas configuracionales, aquí se representan dos estados, el estado inicial vibracional y el estado final vibracional, donde la variable independiente es la coordenada Q .

Entonces utilizando el modelo de coordenada configuracional, mediante la aproximación adiabática, es posible explicar las transiciones que ocurren entre dos niveles vibrónicos, como el que se aprecia en la figura 3.6. Inicialmente el electrón se encuentra en el estado vibracional más bajo (1) del nivel electrónico fundamental. La transición (absorción) al nivel electrónico excitado se produce sin la variación en la coordenada configuracional Q (Franck-Condon), alcanzándose un nivel vibracional excitado (2) que decae al estado vibracional base (3) una vez que la matriz ha experimentado la relajación correspondiente. La transición (emisión) al nivel electrónico base (4) es seguida de una nueva relajación restituyéndose la disposición inicial (1) [11].

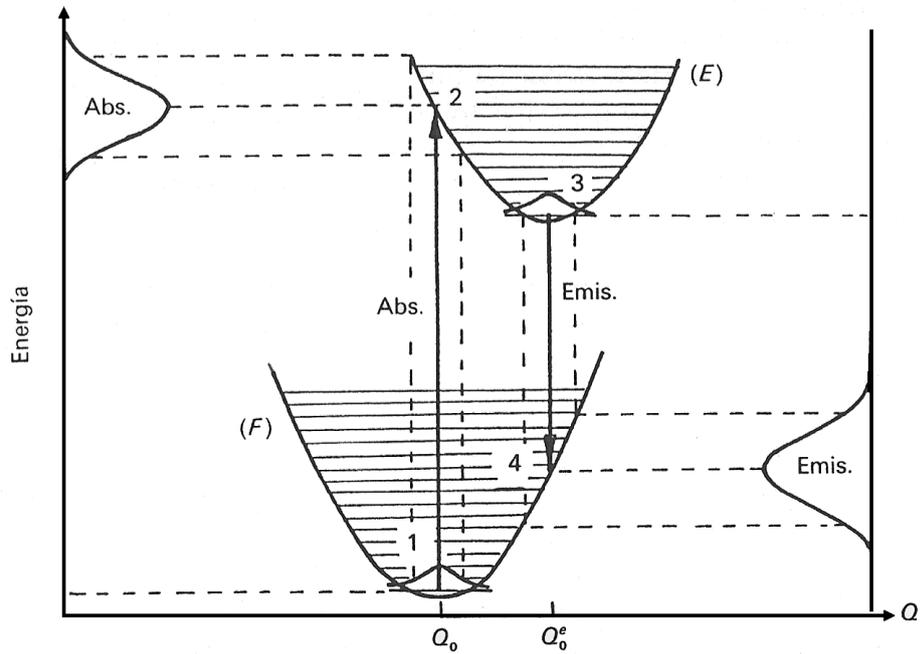


Figura 3.6: Esquema de las transiciones ópticas que se presentan entre dos niveles vibrónicos.

3.7.2. La forma de las bandas ópticas

En la aproximación adiabática, las transiciones entre dos estados vibracionales deben ocurrir tan rápido que no hay cambio en la coordenada configuracional Q ; esto se le conoce como el *principio de Franck - Condon* [30]. Ahora debemos suponer que nuestro sistema se encuentra a la temperatura del cero absoluto (0K), tal que, sólo el nivel de fonón $n = 0$ esté poblado y todas las transiciones de absorción parten desde el nivel base a diferentes de fonón $m = 0, 1, 2, \dots$ del estado excitado. Tomando en cuenta la ecuación 3.24, la probabilidad de absorción desde el estado $n = 0$ a el estado m varía como sigue:

$$P_{if}(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q) | H_{int} | i(Q) \rangle|^2 |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (3.27)$$

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

$$P_{if}(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle|^2 |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (3.28)$$

donde el término $\langle f(Q_0)|H_{int}|i(Q_0)\rangle$ corresponde al elemento de matriz en el caso estático (red rígida), y el término $|\langle \chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2$ da la probabilidad de absorción relativa debido al traslape entre las funciones vibracionales $\chi_0(Q)$ y $\chi_m(Q)$ de los estados inicial y final [10].

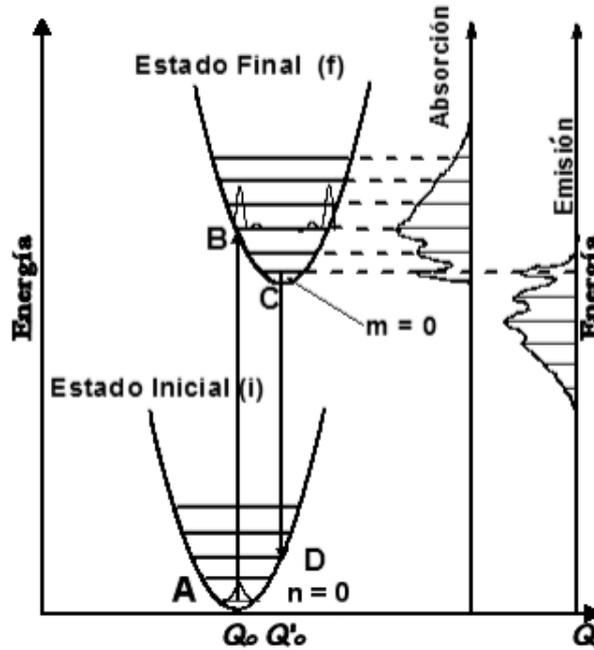


Figura 3.7: Se muestra la forma de las bandas de absorción y emisión, como resultado de la interacción ion-red. Aquí se suponen dos estados vibracionales, el inicial i y el final f , descritos por osciladores armónicos con una misma frecuencia Ω .

En la figura 3.7, se muestra la forma de las bandas de absorción y emisión, como una curva envolvente a través de las distintas transiciones $n = 0 \rightarrow m = 0, 1, 2, \dots$ ($m = 0 \rightarrow n = 0, 1, 2, \dots$). Las transiciones $n = 0 \leftrightarrow m = 0$ son llamadas las líneas *cero fonón*; ellas ocurren sin la participación de fonones, esto es, cuando $Q_0 = Q'_0$. Así, la línea de absorción *cero fonón* coincide con la línea de emisión *cero fonón*. El máximo en la banda de absorción ocurre a la energía particular para la cual hay un máximo factor de traslape, indicado por AB en la figura 3.7. Ello corresponde a una transición desde A (la posición de equilibrio en el estado $n = 0$), donde la probabilidad de amplitud es máxima, a B (un punto de cruce en un nivel excitado del estado terminal, f), donde la amplitud de probabilidad es también máxima.

Existe una característica importante llamada *corrimiento Stokes* la cual es medida en términos del desplazamiento lateral de las parábolas de los estados base y

excitado, $\Delta Q = Q'_0 - Q_0$. Un corrimiento Stokes amplio entre los estados base y excitado indican un fuerte acoplamiento electrón-red, para esos dos estados electrónicos. La diferencia en el acoplamiento electrón-red, puede relacionarse con S que es un parámetro adimensional, llamado el parámetro de *Huang-Rhys*, definido como:

$$\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 = S\hbar\Omega \quad (3.29)$$

donde M es la masa efectiva del ion y Ω es la frecuencia vibracional. El parámetro *Huang-Rhys* es en sí, una medida del corrimiento Stokes (o el desplazamiento entre las parábolas de los estados base y excitado). De la figura 3.7 se puede mostrar que:

$$E_a - E_b = 2\frac{1}{2}M\Omega^2 - 2\frac{1}{2}\hbar\Omega = (2S - 1)\hbar\Omega \quad (3.30)$$

donde $E_a - E_b$ es la energía del corrimiento Stokes, es decir, es la diferencia de energías entre el máximo de absorción E_a (AB, en la figura 3.7) y E_b es la energía correspondiente al máximo de emisión (CD en la figura) ².

La forma de la banda de absorción (emisión) a 0 K puede ser calculada desde la ecuación 3.26 [30], si el cuadrado de la integral de traslape de las funciones armónicas, $|\langle\chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2$, es conocida para cada nivel excitado m . Usando las funciones de onda del oscilador armónico, esas funciones de traslape pueden ser expresadas como una función de S [10]:

$$|\langle\chi_m(Q)|\chi_0(Q)\rangle|^2 = e^{-S}\frac{S^m}{m!} \quad (3.31)$$

De esta forma es posible predecir la intensidad relativa para cada línea de absorción $0 \rightarrow m$; usando esta última expresión junto con la ecuación 3.26 tenemos:

$$I_{0 \rightarrow m} = e^{-S}\frac{S^m}{m!} \quad (3.32)$$

Recordando que, ecuación 3.27, la intensidad de absorción completa (el área bajo la curva de la banda de absorción) es independiente de S .

De la ecuación 3.30, vemos que si $m = 0$, implica que $I_{0 \rightarrow 0} = e^{-S}$, representa una fracción de la intensidad de absorción tomada por la línea cero-fonón. Si $m = 1$, implica que, $I_{0 \rightarrow 1} = e^{-S}S$ representa la intensidad fraccional relacionada a la transición $0 \rightarrow 1$. Si $m = 2$, implica que, $I_{0 \rightarrow 2} = e^{-S}\frac{S^2}{2}$ la intensidad fraccional de la transición $0 \rightarrow 2$, y así sucesivamente.

Hasta este punto, somos ya capaces de poder predecir cualitativamente la forma de las bandas ópticas a baja-temperatura (absorción y emisión) para diferentes intensidades de acoplamiento, es decir, para diferentes parámetros *Huang-Rhys*.

Podemos predecir entonces la forma de las bandas ópticas para diferentes valores de S , por ejemplo podemos bosquejar la forma de la banda a 0K, para un valor de

²La ecuación 3.30 no es válida para un acoplamiento débil, en este caso se tiene que $S \approx 0$ y entonces $E_a = E_e$, lo cual está en desacuerdo con esta ecuación.

Huang-Rhys $S=0$, que corresponde a un acoplamiento débil, compararla con la forma de una con un valor de $S = 1$, hasta una con un valor de $S=7$, que corresponde a un acoplamiento fuerte, ver figura 3.8.

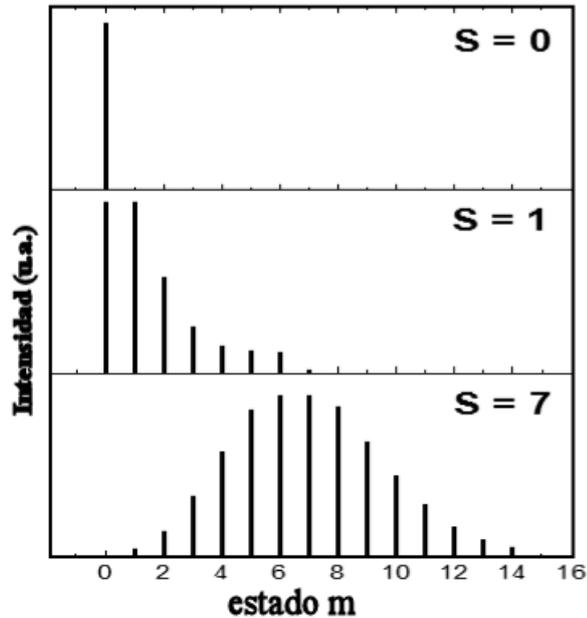


Figura 3.8: Intensidades relativas de las diferentes líneas electrónico-vibracionales que cambian su intensidad con el acoplamiento (S) en acorde con la ecuación 3.32. La envolvente de las intensidades individuales dan las formas de las bandas predichas a baja temperatura, se grafica la intensidad vs m (estado final).

Se puede observar que con este modelo, en el cual existe un único modo normal de frecuencia respiratorio, es decir una sólo Ω , que el caso de $S = 0$ consiste de una sólo línea cero-fonón, así para la transición $0 \rightarrow 0$ se levanta toda la banda de intensidad, $I_{0 \rightarrow 0} = 1$. Así, este espectro corresponde a una transición entre estados electrónicos puros. Cuando el valor de S se incrementa, la intensidad relativa en la línea cero-fonón decrece, como puede estimarse de la ecuación 3.32, y esta línea es acompañada por bandas laterales vibracionales, las cuales tienen energías $m\hbar\omega$ arriba de las líneas cero-fonón. Para valores altos de S , la banda óptica llega a ser ancha y sin estructura.

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

En nuestra aproximación previa hemos utilizado el modelo de coordenada configuracional, es decir, hemos supuesto una única frecuencia vibracional, un solo modo

normal, el modo respiratorio. Sin embargo, en la realidad, sabemos que hay más de una sola frecuencia. Así que podemos esperar que en la práctica, las formas de los espectros ópticos a baja temperatura serán un poco diferentes a las predichas por nuestro modelo de una sola frecuencia.

Además, consideramos nuestros espectros a temperatura de cero absoluto. En esta situación solo el nivel de fonón más bajo está poblado en el estado de partida. Para temperatura más altas, $T > 0K$, los niveles de fonón de mayor energía están poblados, teniendo como costo una despoblación del nivel vibracional más bajo. De esta forma para cualquier incremento en la temperatura, lleva consigo a un ensanchamiento en la banda de absorción (emisión), puesto que los niveles excitados $n = 1, 2, 3, \dots$ ($m = 1, 2, 3, \dots$) están poblados y así ellos también participan en el proceso de absorción (emisión). Ahora, un promedio térmico sobre los niveles vibracionales excitados del estado inicial puede llevarse a cabo, así que de esta forma la absorción (emisión) puede ocurrir desde los estados de fonón $n = 1, 2, 3, \dots$ ($m = 1, 2, 3, \dots$). Tomando en cuenta este efecto de termalización, puede ser mostrado que el ancho de banda ΔE de las bandas de absorción y emisión varían con la temperatura de acuerdo a la siguiente relación:

$$\Delta E(T) \approx \Delta E(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\Omega}{2kT}\right)} \quad (3.33)$$

donde $\Delta E(0)$ es el ancho de la banda a $0K$ y $\hbar\Omega$ es la energía del fonón de acoplamiento. La ecuación anterior muestra que la banda ancha se incrementa con la temperatura.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

En este capítulo establecemos los métodos experimentales utilizados para poder realizar la espectroscopia óptica a nuestras muestras de esmeraldas. Para cada parte se utilizó un dispositivo diferente dependiendo de lo que se quería estudiar. Cabe señalar que se contaban con cuatro muestras de esmeraldas sintéticas y dos muestras de esmeraldas naturales, las cuales eran distintas entre si, es decir, fueron adquiridas en diferentes partes, tenían intensidad de color diferentes, es decir, algunas eran "más" verdes que otras. En lo que respecta a la espectroscopia de absorción, se hizo el estudio a todas las muestras, las cuatro muestras sintéticas y dos naturales, también se realizó la espectroscopia de emisión, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, 14 K, pero solo a algunas de las esmeraldas. También solo a algunas fue posible realizar las vidas medias. Por último se realizó la espectroscopia de emisión a alta presión, en este caso solo se trabajó, debido a que es un método destructivo, con una sola muestra sintética y una muestra natural.

4.1. Absorción

Para los espectros de absorción se utilizó un equipo espectrofotómetro Varian Cary 5000 (figura 4.1) del Laboratorio del Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM, donde se realizó todo el trabajo experimental. Con este espectrofotómetro es posible trabajar en el UV-VIS-NIR, alcanzando para el infrarojo cercano, hasta los 3,300 nm. La región óptica de interés para nuestro trabajo correspondió sólo para el intervalo de entre los 300 y 800 nm.



Figura 4.1: Aspecto del espectrofotómetro Cary 5000, con el cual se obtuvieron los espectros de absorción.

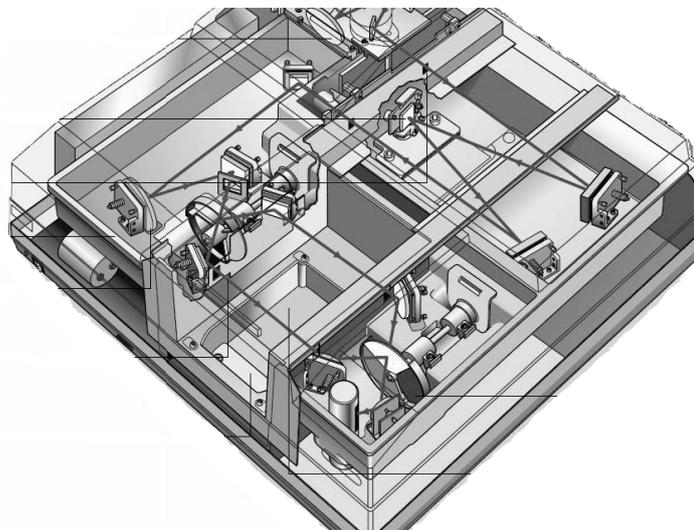


Figura 4.2: Aspecto general del interior del espectrofotómetro Cary 5000.

El funcionamiento en general de un espectrofotómetro, es básicamente de la forma mostrada en la figuras 4.2 y 4.3, consta de una fuente luminosa, seguido de una lente y un monocromador, un divisor de haz que divide el haz hacia un canal de referencia por un lado y hacia un canal de muestras por el otro, para posteriormente, llegar a los respectivos detectores y finalmente ser analizados por una computadora, que realizan el cálculo necesario para obtener los espectros de nuestro interés.

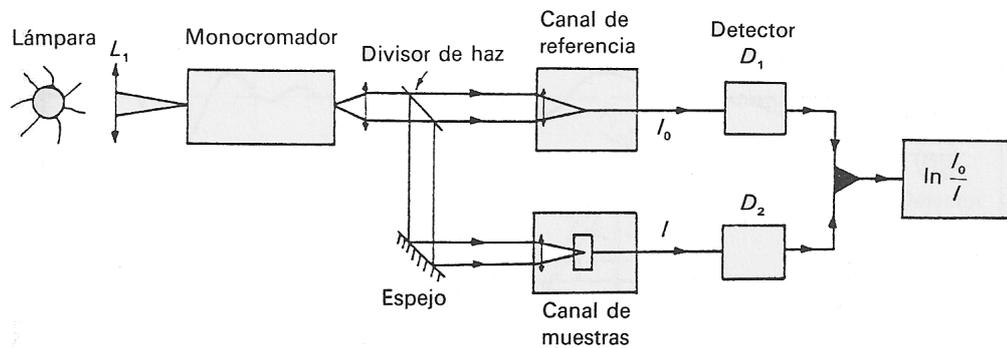


Figura 4.3: Composición general de un espectrofotógrafo.

Algunas muestras naturales fue posible pulirlas al igual que algunas sintéticas, aunque no a todas, debido al tamaño diminuto que presentaban dichas muestras. Para el caso de las naturales su tamaño eran de $0.5 \times 0.5 \times 0.3$ cm, y para el caso sintética eran menores, del orden de $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ cm (figura 4.4). Por lo cual era complicado trabajar con ellas, en algunos casos, se realizaron cortes para darle forma rectangular, además del pulido para obtener caras paralelas.

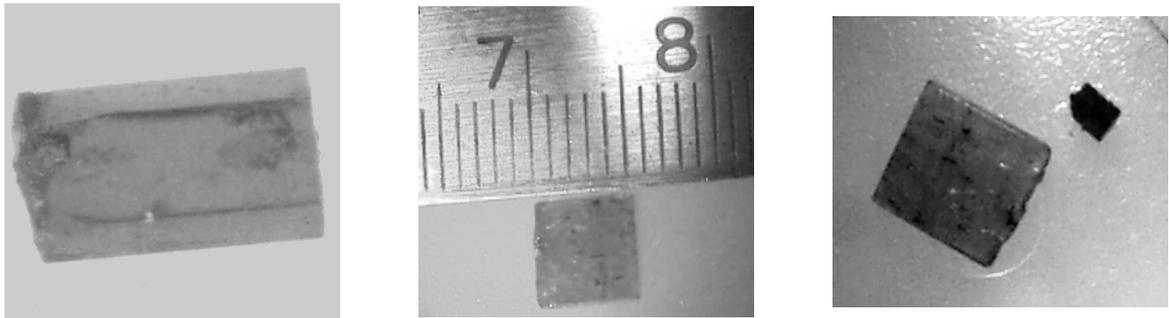


Figura 4.4: Aspecto de una muestra de esmeralda sintética, una natural y la comparación entre ellas, respectivamente.

4.2. Emisión

El mecanismo experimental utilizado para la parte de la espectroscopia de emisión o fotoluminiscencia fue el que se muestra en la figura 4.5.

En esta parte experimental se utilizó principalmente una línea de excitación continua (cw) de 632.8 nm y 532 nm, los cuales correspondían a un láser de He-Ne y uno de diodos respectivamente. Con una potencia de 50 mW. Primero se obtuvieron los espectros a temperatura ambiente y posteriormente a baja temperatura ($14 \sim 15$ K), con el fin de observar su comportamiento.

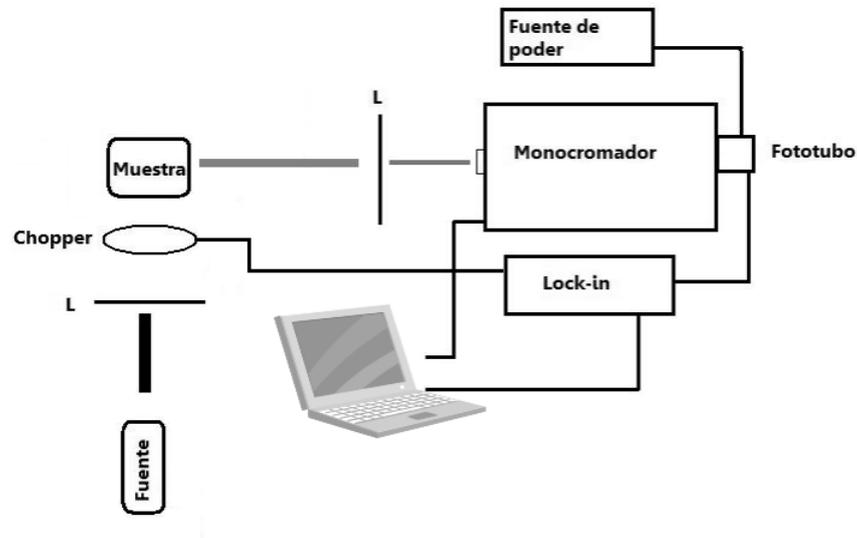


Figura 4.5: Esquema experimental para la espectroscopia de emisión.

El diseño utilizado para realizar bajas temperaturas, fue similar al mostrado en la figura anterior, donde solo se colocó a la muestra dentro de un “dedo frío”, conectado a una bomba de vacío y a un compresor de helio para descender la temperatura.

4.3. Vidas medias

Para los experimentos de vidas medias utilizamos un arreglo como el mostrado en la figura 4.6, que es similar al de emisión, el cual consistió de un láser pulsado YAG:Nd Quanta-Ray de *Spectra Physics* con una línea de 532 nm. Para poder obtener las vidas medias, fue necesario obtener el espectro de emisión de cada muestra, y así elegir los puntos o los picos máximos de intensidad, en los cuales nos situábamos y medíamos los tiempos de decaimiento. De igual forma se trabajó a la temperatura de 15 K, mediante un compresor de Helio, *AirProducts*, y un crióstato, además de una bomba de vacío *general electric* de 115-230 HP. Un monocromador Acton pro 2500i, 0.500m de *research corporation*, un fotodetector, un Lock-in Amplificador SR-530 *Stanford research systems* y un osciloscopio digital 500 Mhz, de Hewlett Packard Infinium, capaz de promediar un número de 400 cuadros de vida media. También se hizo un seguimiento de las vidas medias en función de la temperatura.

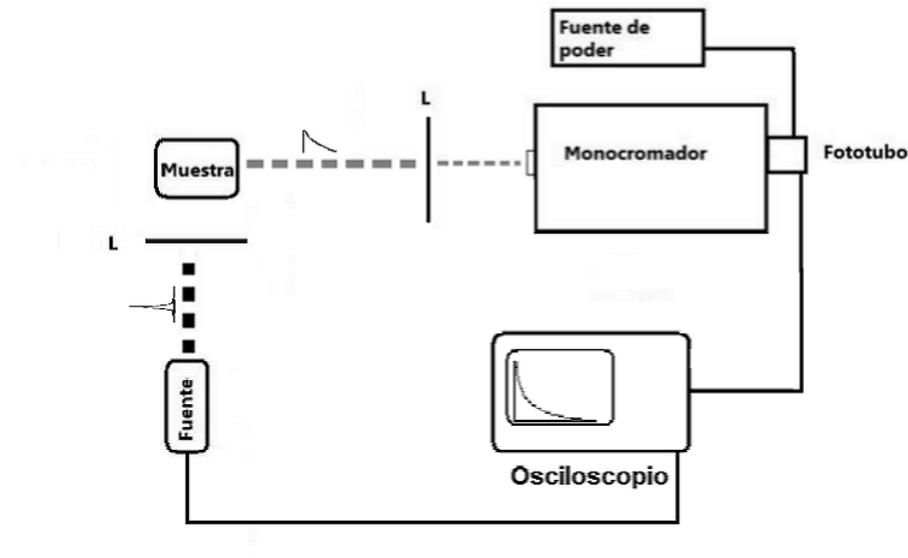


Figura 4.6: Esquema experimental para la espectroscopia de vidas medias.

4.4. Alta presión

La compresión de un material resulta en el decremento en su volumen, es decir, en una disminución en las distancias moleculares y atómicas, así como en un incremento en el traslape orbital. La perturbación de los orbitales dependerá del tipo de orbital involucrado. Los estudios de presión de los niveles vibrónicos y electrónicos de un material permiten una examinación de sus propiedades ópticas, eléctricas, magnética y químicas.

Como sabemos, existen en la naturaleza una gran cantidad de procesos que involucran las altas presiones, en donde se llevan a cabo grandes transformaciones a la materia. Como dato para darnos una idea de las magnitudes de presión que existen en la naturaleza podemos decir que en el centro de la Tierra la presión es de 360 Gpa, en el centro de Saturno es de 1,400 Gpa y en el centro de Júpiter 2,000 Gpa. También la unidad atómica de presión es $\frac{e^2}{2a_0^4} = 147.2 \text{ Mbar} = 14,720 \text{ Gpa}^1$.

La invención de la primera celda de alta presión DAC fue en 1958 por Weir, Lippincott, Van Valkenburg, and Bunting. El trabajo experimental a altas presiones estáticas inicio en 1908, con Percy Bridgman's, premio Nobel de 1946. El fue el primero en confinar presiones de alrededor de 6,500 atmósferas, que gradualmente fue expandiendo a más de 100,000 atmosferas y llegando en sus últimas investigaciones a cerca de 400,000 atmósferas. Más adelante el trabajo de Harry Drickamer's, en este mismo campo, llevó al avance de entender las propiedades moleculares, atómica y electrónicas

¹1 atm = 1.03 bar; 1 atm = 1.03 X 10⁵ Pa; 10,000 atm ≈ 1 GPa.

de la materia y de proveer herramientas necesarias para su estudio con gran detalle y precisión. Él fue el pionero en utilizar la espectroscopia óptica (infrarrojo y UV-VIS) para estudiar la materia a altas presiones. De este modo descubrió que las altas presiones perturban diferentes tipos de orbitales electrónicos a distintos grados. Él descubrió una amplia variedad de transiciones electrónicas en sólidos y moléculas y sus consecuencias ópticas, eléctricas, químicas y magnéticas.

4.4.1. Celda DAC

Existe ahora un amplio rango de dispositivos de alta presión, desde relativamente bajas hasta muy altas presiones que pueden describir los principios fundamentales dichos por Bridgman [32, 33, 34]. Análisis y recientes desarrollos pueden ser encontrados en otros trabajos [35, 36].

Uno de estos dispositivos capaces de generar altas presiones es el DAC (Diamond Anvil Cell). Este dispositivo es de gran utilidad, ya que se utiliza científicamente para producir grandes presiones, donde principalmente se tratan de presiones hidrostáticas, y las muestras a estudiar son generalmente sólidas. Un DAC genérico está constituido como se muestra en la figura 4.7, un par de diamantes, una lámina metálica (gasket), a la cual se le realizó previamente un orificio para crear una cámara donde se genera la alta presión, y por último de una base metálica generalmente de acero inoxidable *inconel*.

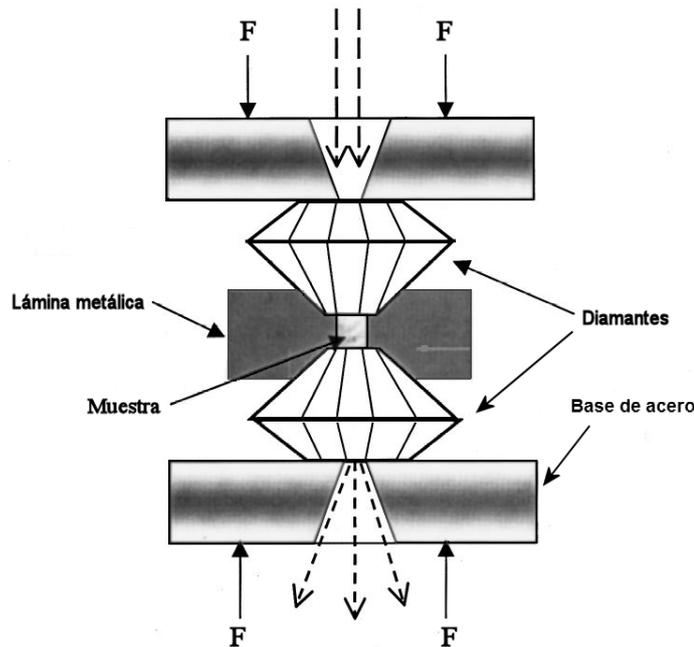


Figura 4.7: Representación esquemática de la celda de diamantes DAC.

Los diamantes son cortados y pulidos de una forma especial para poder ser utilizados como generadores de altas presiones. Las partes, como se aprecia en la figura 4.8, son características de un diamante: la base (table) y el culet, los cuales son paralelos. Los diamantes deben tener mínimas imperfecciones internas y ciertas características, como son: baja birrefringencia, baja luminiscencia, orientación [100], etc.

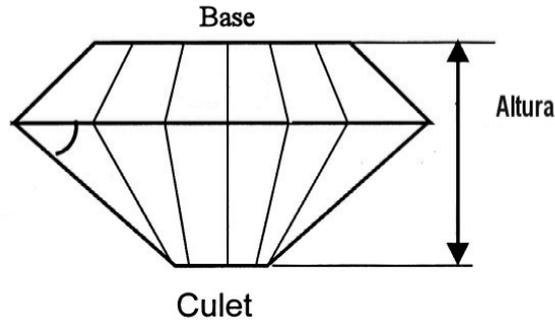


Figura 4.8: Partes en que se compone un diamante utilizado para la celda DAC.

Existen principalmente 2 tipos de diseños, el diseño modificado de 16 lados y el diseño estándar de 16 lados, como se ve en la figura 4.9. El paralelismo y el centrado son necesarios, 16 lados o más ayudan a preservar el agarre a la lámina metálica, la cual nos ayuda a generar la presión.

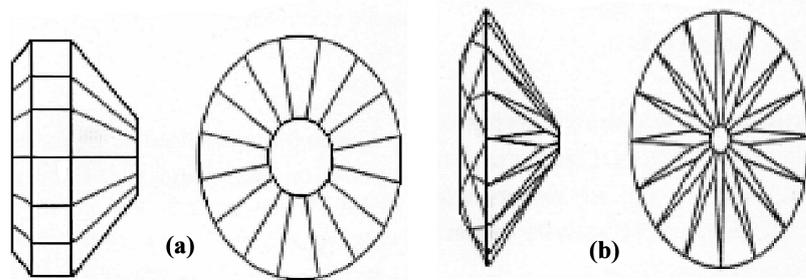


Figura 4.9: Forma de los cortes realizados a los diamantes, tipo estándar (a) y tipo modificado (b).

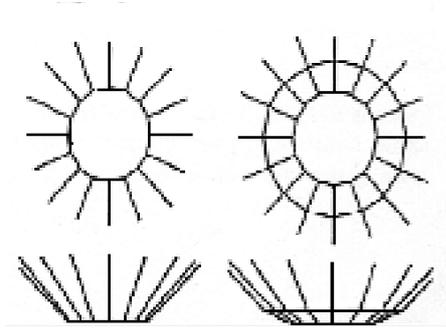


Figura 4.10: Tipos de los culets de los diamantes, culet simple y doble, respectivamente.

En principio, la máxima presión que puede ser alcanzada con diamantes cuyo diámetro del culet es d en mm, está dada por la relación [16]:

$$P_{max}(GPa) = \frac{12,5}{d^2} \quad (4.1)$$

La magnitud que puede alcanzarse sin que los diamantes sufran el riesgo una posible fractura es de $0.8P_{max}$ [37, 16].

La lámina metálica (gasket) es de acero inoxidable, generalmente inconel X-750, aunque se pueden utilizar otro tipo de materiales, como wolframio, acero endurecido o Renio, este último es muy útil para generar altas presiones con altas temperaturas. En este trabajo se utilizaron láminas con un grosor de $195 \mu\text{m}$ a las cuales se le realizó un orificio de $200 \mu\text{m}$ de diámetro con la ayuda de un taladro mecánico y unas brocas de tungsteno de $200 \mu\text{m}$ de diámetro.

El medio transmisor de la presión dentro de la cámara hidrostática, es un líquido. Se pueden utilizar aceite mineral, pentano-isopentano, metanol-etanol o metanol-etanol- H_2O o más aún se pueden utilizar líquidos criogénicos con los cuales se pueden obtener mayores presiones, en la siguiente tabla se pueden apreciar los líquidos transmisores de presión y las presiones que se pueden alcanzar [15].

Líquidos		Líquidos criogénicos	
Aceite mineral	7.0 GPa	Nitrógeno	20 GPa
1:1 pentano-isopentano	7.4 GPa	Argón	60 GPa
4:1 metanol-etanol	10.0 GPa	Helio	100 GPa
16:3:1 metanol-etanol H_2O	14.5 GPa	Hidrógeno	170 GPa

Cuadro 4.1: Algunos tipos de líquidos transmisores de presión.

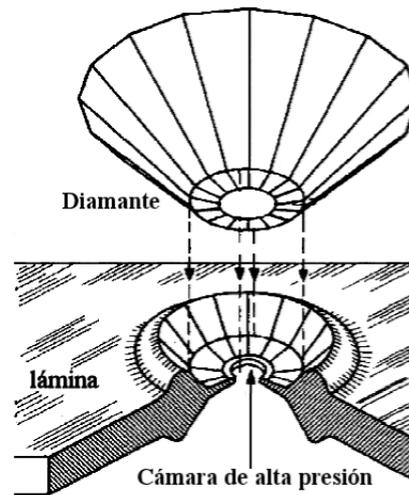


Figura 4.11: Figura de la lámina metálica (gasket) al ser precionada por los diamantes.

La máxima presión que se pueden alcanzar depende del tamaño de los diamantes en especial del tamaño de los culets, del diámetro del orificio del gasket, del material del que esté hecho, de su grosor, de la muestra a estudiar y de la temperatura con la que estemos trabajando.

4.4.2. Sensor óptico de presión

Un muy buen sensor de presión para una celda de diamantes, debe de cumplir las siguientes características:

- Línea singulete con una gran intensidad
- Bajo coeficiente de temperatura
- Líneas estrechas en el visible
- Aislado del resto de las bandas de luminiscencia
- Susceptibles de ser excitados con láseres comerciales y de ser fácilmente detectados.

Un material que cumple muy bien lo anterior es el rubí, en especial para altas presiones, que consideramos desde unos pocos GPa hasta varias decenas de Gpa. Para nuestro trabajo la emisión del rubí, resultó muy adecuada en utilizarla como sensor óptico de presión, pues las presiones alcanzadas fueron menores a 5 GPa.

4.4.3. El rubí como sensor de presión

En este trabajo como ya se mencionó, se utilizó como sensor óptico de presión a la emisión de las líneas R del rubí. Es decir, el desplazamiento de las líneas R de emisión del rubí son utilizadas como manómetro. De esta forma podemos determinar el valor de la presión a la que se encuentra la muestra dentro de la celda DAC. En general se realizó un seguimiento de la línea R_1 , como se aprecia en la siguiente figura, en función de la presión [38].

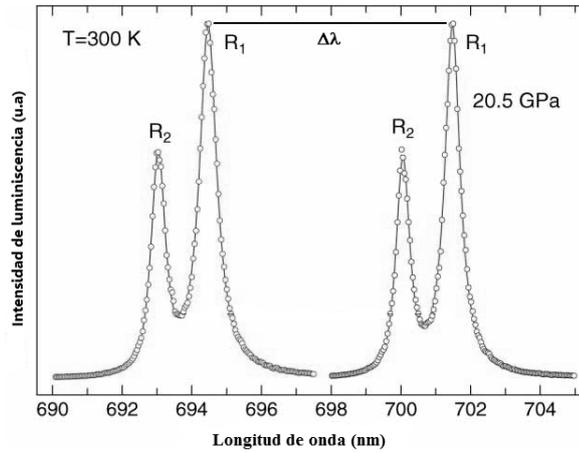


Figura 4.12: Desplazamiento de las líneas R del rubí en función de la presión.

A presión ambiente la línea R_1 se encuentra en la posición de 694.2 nm y la línea R_2 en 692.8 nm. Estudios realizados [15, 16] establecen que las líneas R se desplazan de forma casi lineal al aplicar presión ², en particular la línea R_1 se desplaza a razón de:

$$\frac{0,364nm}{GPa} \quad (4.2)$$

La dependencia de la posición de la línea R_1 en función de la presión está dada por la ecuación [37, 16]:

$$P(GPa) = 380,8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda(nm)}{694,2} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (4.3)$$

donde $\Delta\lambda$ es el desplazamiento de la línea R_1 del rubí (en nm) respecto a su posición inicial a presión ambiente, 694,2 nm.

²De hecho el desplazamiento es lineal, hasta los 20GPa, con error de alrededor de 0.5%, sin embargo se puede tomar como un desplazamiento casi lineal, con un intervalo pequeño de error, menor al 5%, a presiones cercanas a los 80GPa [14].

En este trabajo se realizó un estudio para temperaturas desde ambiente hasta cerca de 14 K. En este caso la presión no se ve afectada para este rango de temperaturas, más aún, las líneas R del rubí se ensanchan al incrementarse la temperatura, la cual comienza a tener relevancia cuando es superior a la temperatura ambiente [14, 16].

Capítulo 5

Resultados experimentales

En esta parte reportamos los resultados obtenidos de nuestros experimentos, como fueron la absorción, la emisión a temperatura ambiente y a baja temperatura, las vidas medias y la emisión a altas presiones.

Una herramienta fundamental y de gran utilidad para poder interpretar nuestros espectros es el diagrama de Tanabe-Sugano [31], en especial el correspondiente al del ion tipo $3d^3$, como lo es el ion Cr^{3+} en la esmeralda con simetría octaédrica.

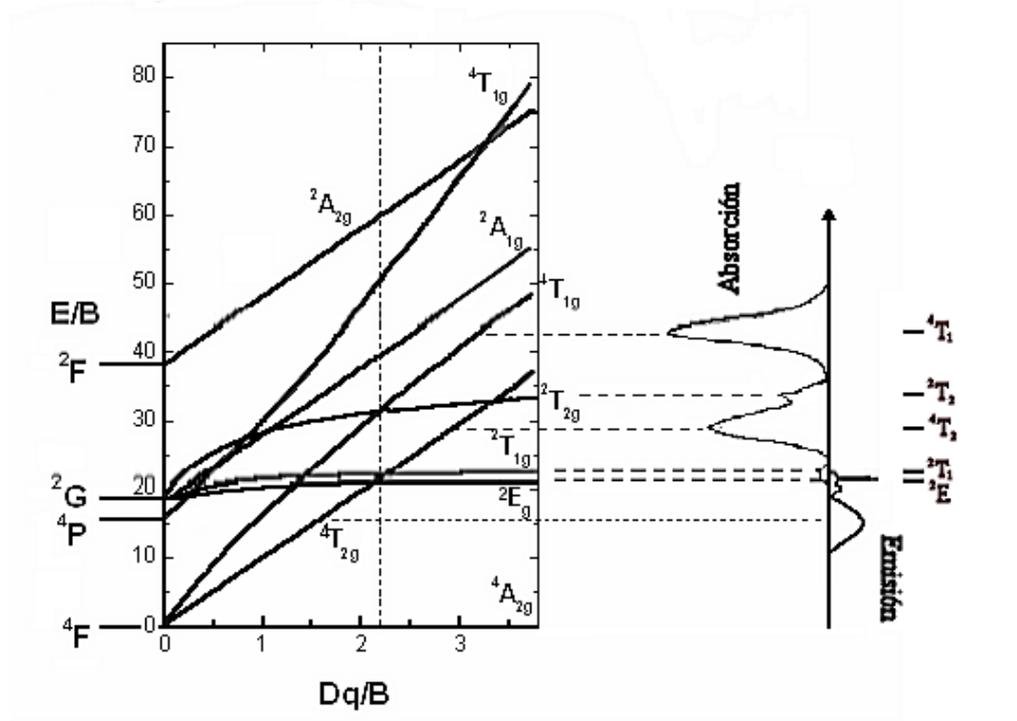


Figura 5.1: Diagrama de Tanabe-Sugano, para un ion $3d^{3+}$, dentro de un campo cristalino octaédrico, útil para interpretar los espectros ópticos. Aquí también se identifican las transiciones de energía llevadas a cabo.

5.1. Absorción

En esta parte se describen los espectros de absorción tanto de las muestras de esmeraldas naturales como de las sintéticas. En primera instancia se puede apreciar, ver figura 5.2 a), que la estructura de los espectros de absorción constan de dos bandas anchas de similar tamaño (intensidad), con una anchura ligeramente mayor para la banda que se encuentra en la región del rojo, dichas bandas corresponden a las transiciones permitidas de espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, respectivamente. Además de un par de líneas estrechas poco intensas localizadas en la parte derecha de la segunda banda de absorción, es decir tendiendo a una menor energía, dichas líneas corresponden a las líneas *R* de la transición prohibida de espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$.

Este tipo de transiciones corresponden claramente a transiciones típicas del ion impureza Cr^{3+} , en simetría octaedral, como ocurre en otro tipo de estructuras bien conocidas, como son: la alejandrita ($BeAl_2O_4 : Cr^{3+}$), el rubí ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$), y el niobato de litio ($LiNbO_3 : Cr^{3+}$), las cuales presentan el mismo comportamiento: de dos bandas anchas intensas y una línea estrecha poco intensa que tiende hacia el infrarrojo [39, 21]. En estas gemas incluyendo al niobato de litio, el ion impureza es el Cr^{3+} , dicho ion se encuentra en un entorno de simetría octaedral. Las transiciones que ocurren pueden ser explicadas de una forma relativamente clara, mediante los diagramas de *Tanabe-Sugano*.

Además, observando la parte del espectro visible en que absorbe nuestro material, vemos que absorbe en el azul y en el rojo, dejando una ventana en que no absorbe, alrededor de los 500 nm, es decir, en la región del verde. Mediante los espectros de absorción es posible calcular el parámetro de campo cristalino, $10Dq$. También es posible, como veremos más adelante, calcular el parámetro de Racah *B*.

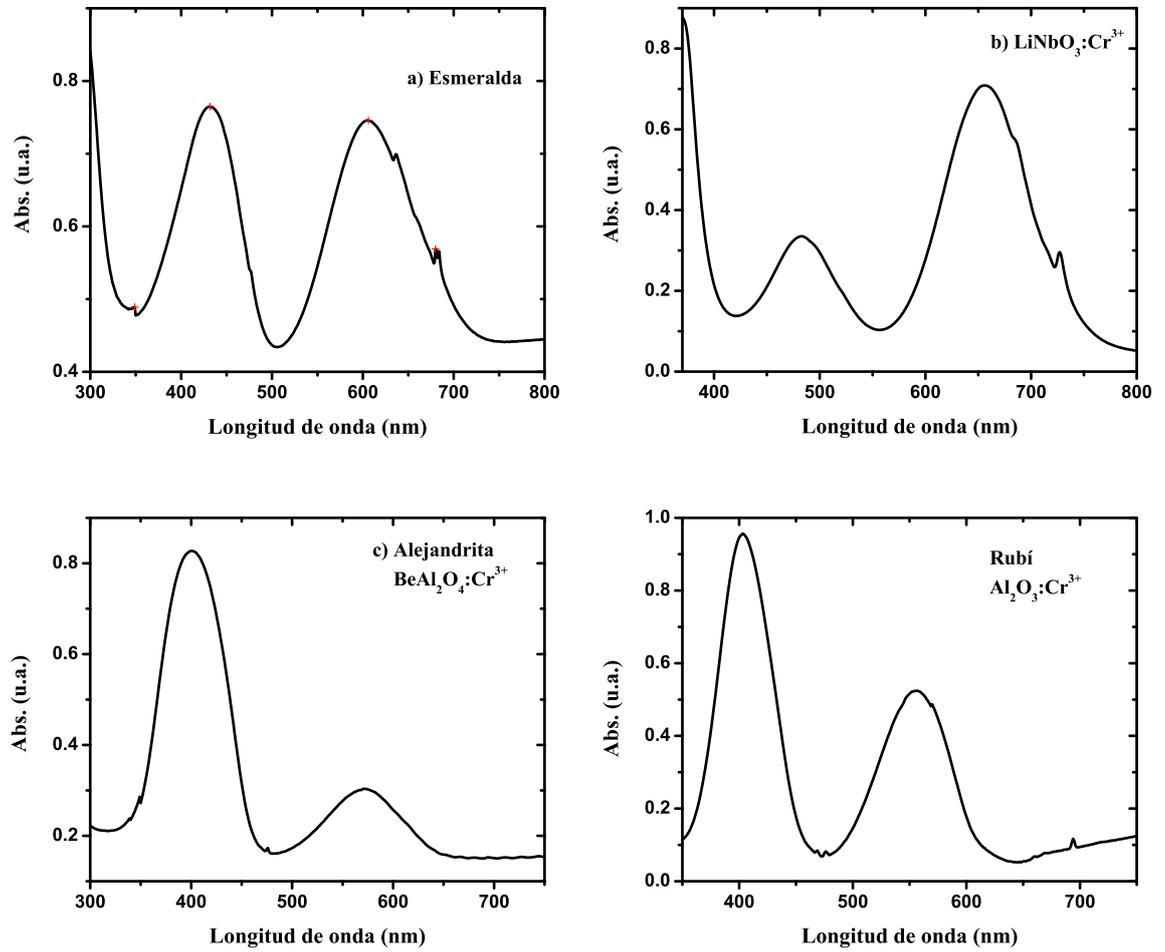


Figura 5.2: Comparación entre los distintos espectros de absorción de a) esmeralda, b) $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, c) alejandrita y d) rubí.

En la siguiente figura (5.3) tenemos los espectros de absorción de cuatro muestras de esmeraldas sintéticas.

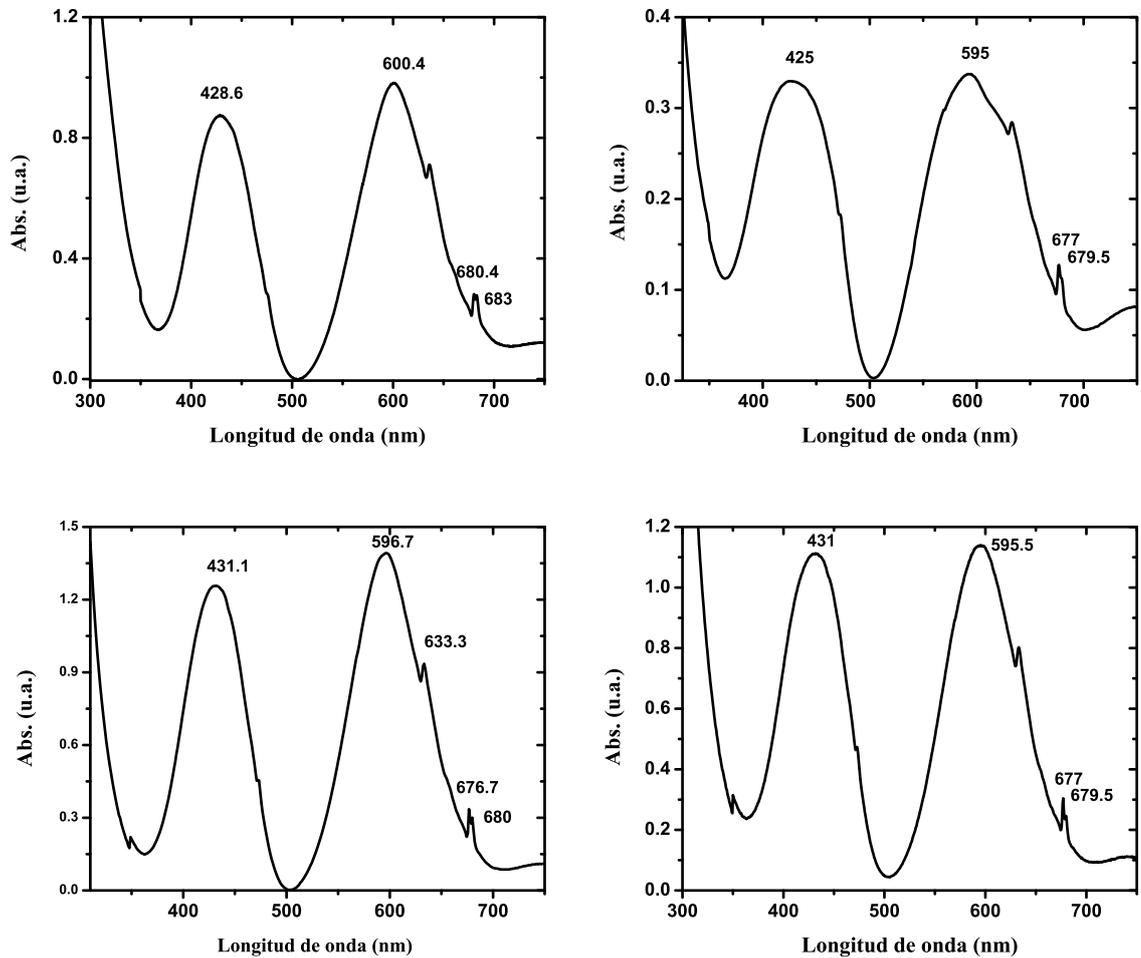


Figura 5.3: Se muestran los espectros de absorción de las esmeraldas sintéticas.

En la figura 5.4, se muestran los espectros de absorción de un par de muestras naturales.

Lo que se aprecia como se mencionó anteriormente, tanto para el caso sintético como para el natural, son dos bandas anchas intensas, correspondientes a las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (de menor energía) y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (de mayor energía) y un par de líneas estrechas correspondiente a la transición prohibida de espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (figura 5.5), dichas líneas son llamadas *líneas R*, el desdoblamiento del nivel 2E en estas dos líneas R, se debe a la interacción espín-órbita y se suelen identificar como ${}^2E(\bar{E})$ y ${}^2E(2\bar{A})$.

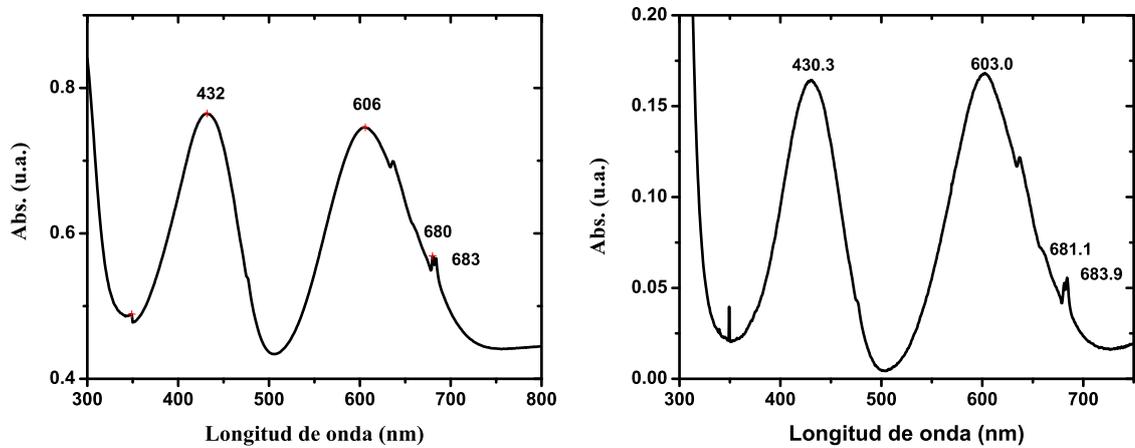


Figura 5.4: Se muestran los espectros de absorción de dos muestras de esmeralda naturales.

Por otra parte también se observa una línea estrecha, en todos los espectros de absorción, situada a un costado de la banda ancha de menor energía, localizada en 633.9 nm y en 636.4 nm, para el caso sintético y natural respectivamente, esta línea corresponde a la transición prohibida de espín ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$.

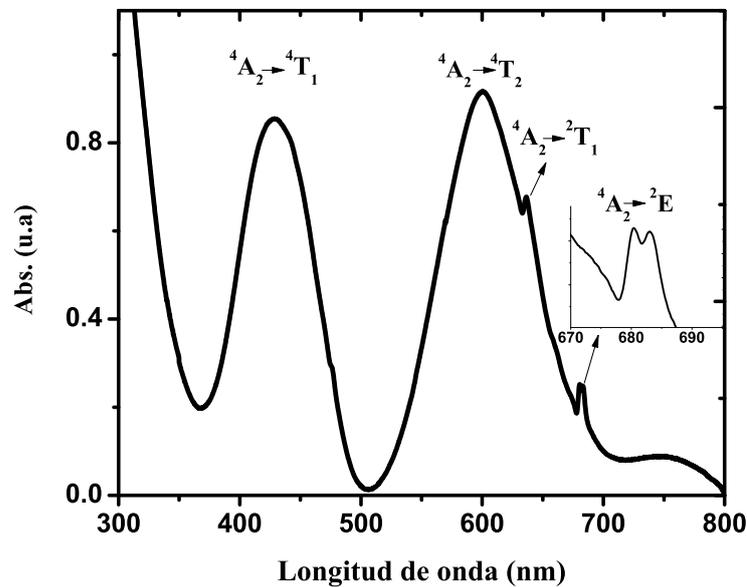


Figura 5.5: Transiciones ocurridas en los espectros de absorción.

Existe una ligera protuberancia, poco intensa, situada a un costado de la banda ancha de mayor energía. Dicha protuberancia puede ser vista de una mejor manera en

el espectro de absorción, en donde las unidades de longitud de onda se convirtieron a unidades de energía en $(cm^{-1})^1$ (fig 5.6), dicha protuberancia se la adjudicamos, de acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano, a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$.

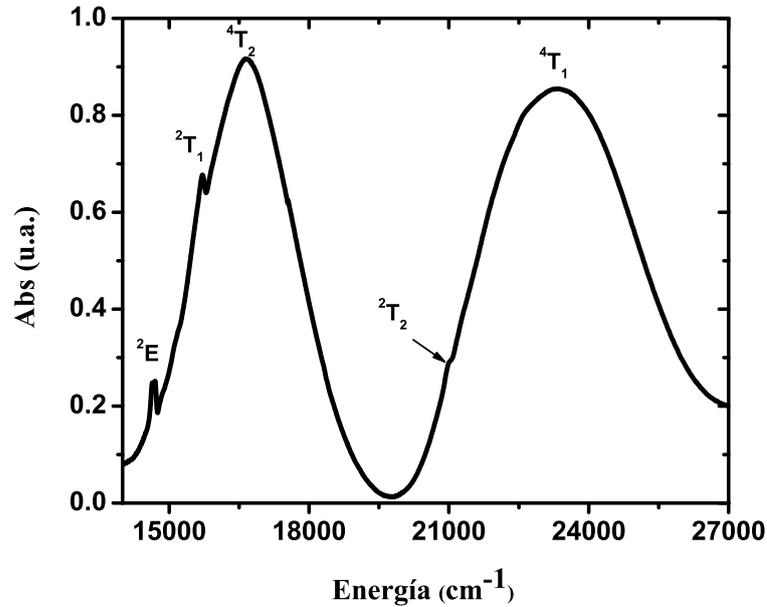


Figura 5.6: Tipo de transiciones en el espectro de absorción en unidades de energía en cm^{-1} , todas las transiciones se llevan a cabo desde el nivel 4A_2 hasta cada una de las representadas en la gráfica.

En el espectro de la figura anterior (5.6) se observa que la banda de mayor energía está más ensanchada que la banda ancha de menor energía, es decir, se puede realizar un ajuste a estas bandas, mediante gaussianas. Los mejores ajustes calculados, superiores al 98 %, con una gaussiana para la banda ancha de menor energía y dos gaussianas para el caso de la banda ancha de mayor energía (figura 5.7), por lo que se puede sugerir que la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ proviene de dos lugares diferentes, es decir, es posible la existencia de dos sitios. Lo anterior se notó para ambos casos, sintético y natural.

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

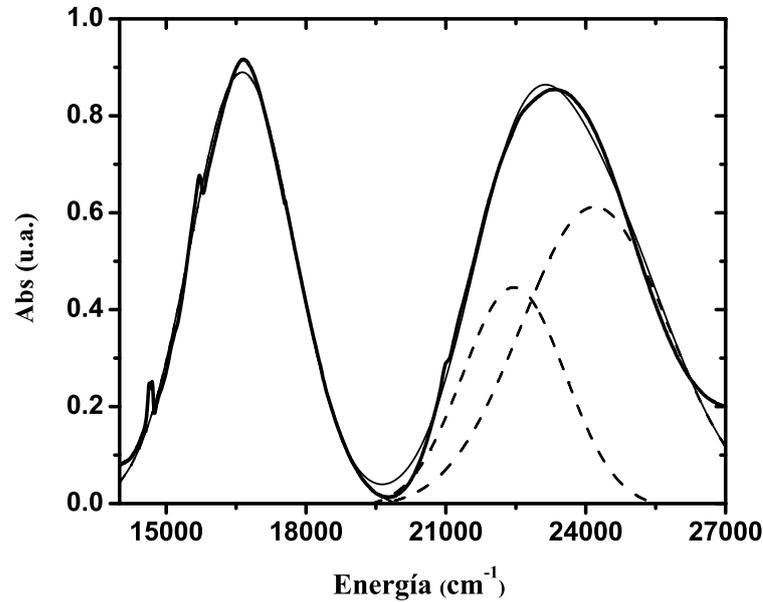


Figura 5.7: Ajuste realizado al espectro de absorción de una muestra de esmeralda sintética, el mejor ajuste se calculó con dos gaussianas para la banda ancha de mayor energía y una sola gaussiana para la banda de menor energía.

En el cuadro 5.1 se muestra el promedio de las transiciones que ocurren, tanto para el caso sintético, como para el natural.

Muestras	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ $\lambda(\text{nm})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ $\lambda(\text{nm})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ $\lambda(\text{nm})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ $\lambda(\text{nm})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ $\lambda(\text{nm})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ $\lambda(\text{nm})$
sintéticas	426.8 ± 0.3	596 ± 0.3	633.9 ± 0.3	677.8 ± 0.3	680.5 ± 0.3	473.2 ± 0.3
naturales	430 ± 0.3	604 ± 0.3	636.4 ± 0.3	680.6 ± 0.3	683.7 ± 0.3	475.6 ± 0.3

Cuadro 5.1: Principales características de las muestras naturales y sintéticas, como son sus picos máximos en unidades de longitud de onda.

Ahora se presenta en el cuadro 5.2 con las mismas transiciones indicadas anteriormente pero en unidades de energía, en cm^{-1} . La transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ corresponde a la intensidad de campo cristalino $10Dq$ [28].

De lo anterior podemos ver que la intensidad de campo cristalino, $10Dq$, es mayor para las muestras sintéticas que para las muestras naturales, del orden de 222 cm^{-1} . Esto potencialmente puede servir en la joyería, en la identificación entre muestras naturales y sintéticas. Más esmeraldas sintéticas y naturales ayudarían a establecer este criterio.

Muestras	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ $E(\text{cm}^{-1})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ $E(\text{cm}^{-1})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ $E(\text{cm}^{-1})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ $E(\text{cm}^{-1})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ $E(\text{cm}^{-1})$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ $E(\text{cm}^{-1})$
sintéticas	23,430	16,778	15,775	14,754	14,695	21,133
naturales	23,256	16,556	15,713	14,693	14,626	21,026

Cuadro 5.2: Principales características de las muestras naturales y sintéticas, como son sus picos máximos en unidades de energía en cm^{-1} .

5.2. Emisión

En esta parte se reportan los espectros de emisión obtenidos tanto para las muestras naturales como para las sintéticas. Se realizaron los experimentos a temperatura ambiente (≈ 295 K), y a baja temperatura (15 K). Se excitó con un láser continuo de 532 nm y también con un láser continuo Helio-Neón de 632.8 nm. Los espectros de emisión esperados no deberían diferir si se excita con una longitud de onda diferente. En algunas circunstancias fué más fácil excitar con una línea láser que con otra, debido a la región de excitación y a la potencia de cada láser. Algunas muestras eran un poco más claras que otras, debido a las diferentes concentraciones de cromo en cada muestra. En las siguientes gráficas se exhiben los espectros para los dos casos, una muestra natural y una muestra sintética, en primer lugar a temperatura ambiente (figura 5.8), posteriormente a baja temperatura (figura 5.9).

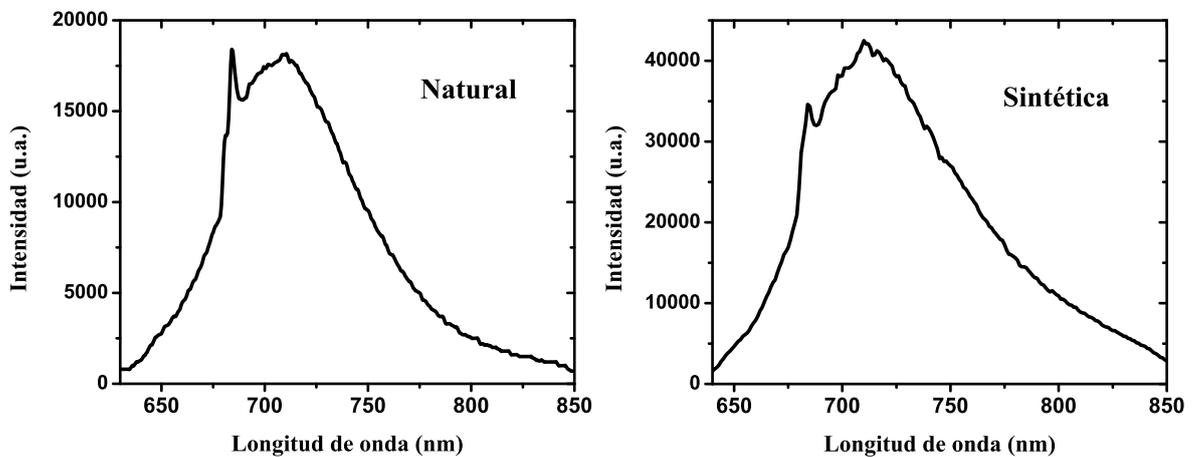


Figura 5.8: Se muestran los espectros de emisión a temperatura ambiente de una muestra natural y una muestra sintética respectivamente, excitadas con una línea láser de 532 nm.

En los espectros a temperatura ambiente, se observa claramente una línea estrecha y una banda ancha no simétrica a menor energía que la estrecha, es decir, tendiendo al infrarrojo. Este es un típico espectro de emisión de la esmeralda reportada en trabajos anteriores [1, 4, 6, 20]. La banda ancha de emisión es la que es de mucho interés para

su aplicación en dispositivos láser sintonizables en dicho intervalo del espectro visible 680-780 nm [11]. De acuerdo al Diagrama de Tanabe-Sugano, para el caso de un ion $3d^3$, como lo es el Cr^{3+} en simetría octaédrica, la línea estrecha (líneas R) corresponde a la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ la cual es prohibida de espín² y una banda ancha asimétrica, la cual es una superposición de la banda lateral vibrónica de las líneas R y la emisión de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Para el caso sintético la línea estrecha es de menor intensidad que la banda ancha, en este caso, los picos están localizados a 684 nm y 710 nm respectivamente, lo cual implica que la diferencia de energías entre estas dos transiciones $\Delta E = E({}^2E) - E({}^4T_2)$ es 535 cm^{-1} . Lo cual difiere un tanto a la reportada por Buchert y colaboradores [1] que es de 400 cm^{-1} . De esta forma, como $\Delta E > 0$, la esmeralda es de alto campo cristalino.³

Regresando al caso natural, los picos están localizados en las posiciones de 684 nm y 709.5 nm respectivamente, esto implica para este caso, que la diferencia de energías ΔE es 525 cm^{-1} , que es muy parecido al valor sintético. Solo como dato diremos que para otras estructuras como son el rubí y la alejandrita, la diferencias de energías $\Delta E = E({}^2E) - E({}^4T_2)$ son de $2,300 \text{ cm}^{-1}$ y 800 cm^{-1} respectivamente [1]. Esta diferencia de energías a temperatura ambiente permite la repoblación del nivel 4T_2 desde el nivel 2E . Por lo tanto, la esmeralda puede tener relativamente una amplia inversión de población de los modos vibrónicos a temperatura ambiente y a altas temperaturas.

En la siguiente figura (5.9) se presentan los espectros de emisión de las mismas muestras, pero a baja temperatura, es decir, a 15 K.

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

³En realidad, debido al valor ΔE , se trata de un material con campo cristalino intermedio. Una principal característica de un campo intermedio, es la de presentar en el espectro de emisión a TA, una línea estrecha y una banda ancha, que es atenuada o casi extinguida, cuando se obtiene la emisión a baja temperatura.

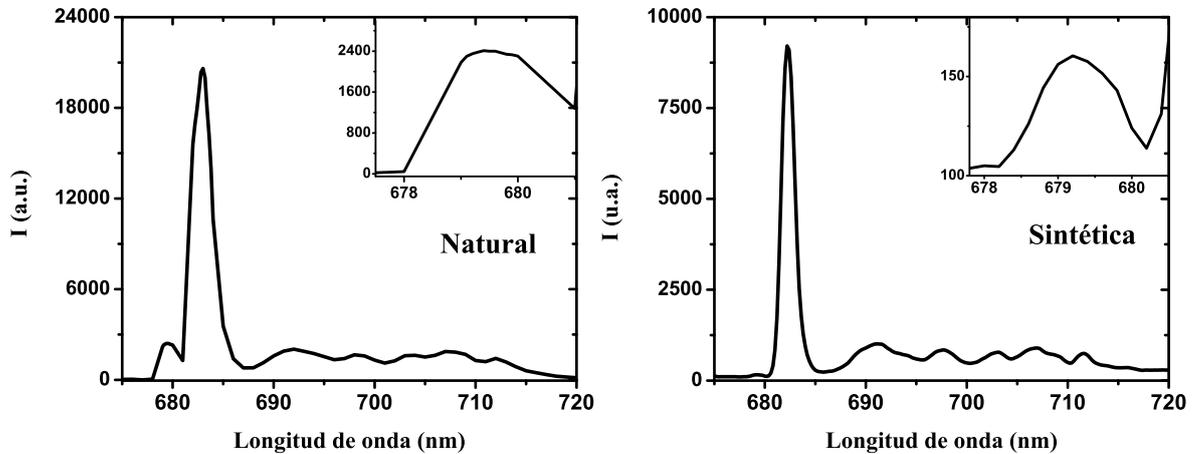


Figura 5.9: Se muestran los espectros de emisión de una muestra natural y una sintética a 15 K, excitadas con una línea láser de 532nm.

En esta situación se observa que los espectros tienen una forma distinta que los mostrados a temperatura ambiente. La banda ancha desaparece casi por completo. Puede apreciarse, en ambos casos natural y sintético, un par de líneas estrechas en la región de menor longitud de onda en 679.5 nm y 683 nm, para el caso natural y 679.2 y 682.2, para el sintético. Dichas líneas corresponden a la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, de acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano. En esta situación como ya mencionamos, no aparece la banda ancha como ocurre a temperatura ambiente, sino que en esta región del espectro, existe una cierta textura, la cual no tiene una forma bien definida. Dicha textura corresponde a la reminiscencia de la parte vibrónica de las líneas R.

Las dos líneas que aparecen en ambos casos, en los espectros de baja temperatura, conocidas como líneas R, son el resultado del rompimiento del nivel 2E debido como mencionamos en la sección de absorción, a la interacción espín-órbita y a la distorsión del sitio octaedral D_3 , estas transiciones son identificadas como ${}^2E(\bar{E}) \rightarrow {}^4A_2$ y ${}^2E(2\bar{A}) \rightarrow {}^4A_2$. A baja temperatura el nivel ${}^2E(\bar{E})$ es poblado térmicamente desde el nivel ${}^2E(2\bar{A})$, por lo que esta transición es más intensa. La separación de energías entre estos dos niveles es en promedio de 63 cm^{-1} y 69 cm^{-1} para la natural y sintética, respectivamente. Este rompimiento es mayor en comparación, que el reportado para el rubí en otros trabajos, que es de 29 cm^{-1} [38]. Esto indica que la intensidad de distorsión sobre el sitio de los iones de cromo en esmeralda es mayor para la sintética.

En las siguientes figuras se pueden ver los espectros de emisión de otra muestra natural y otra sintética a temperatura ambiente (figura 5.10) y a baja temperatura (figura 5.11).

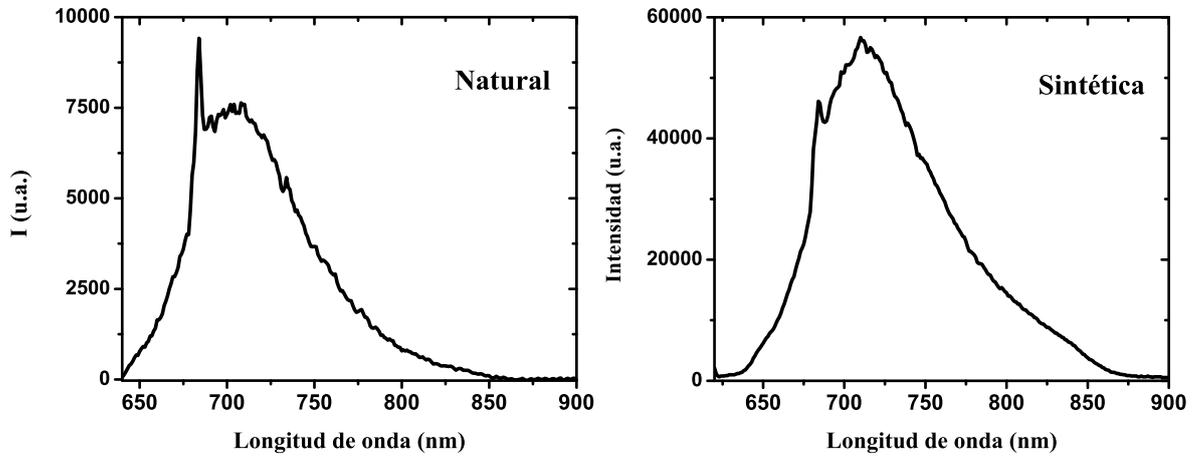


Figura 5.10: Espectros de emisión de una muestra natural y sintética a TA respectivamente.

De igual forma para el caso a temperatura ambiente de la muestra natural, se observa una línea estrecha en el lado de menor longitud onda o mayor energía del espectro, siendo de mayor intensidad que la banda ancha no simétrica que le precede. En el caso sintético, se observa también una línea estrecha, pero de menor intensidad que la banda ancha no simétrica. Estos resultados son similares a los mostrados en la figura 5.8.

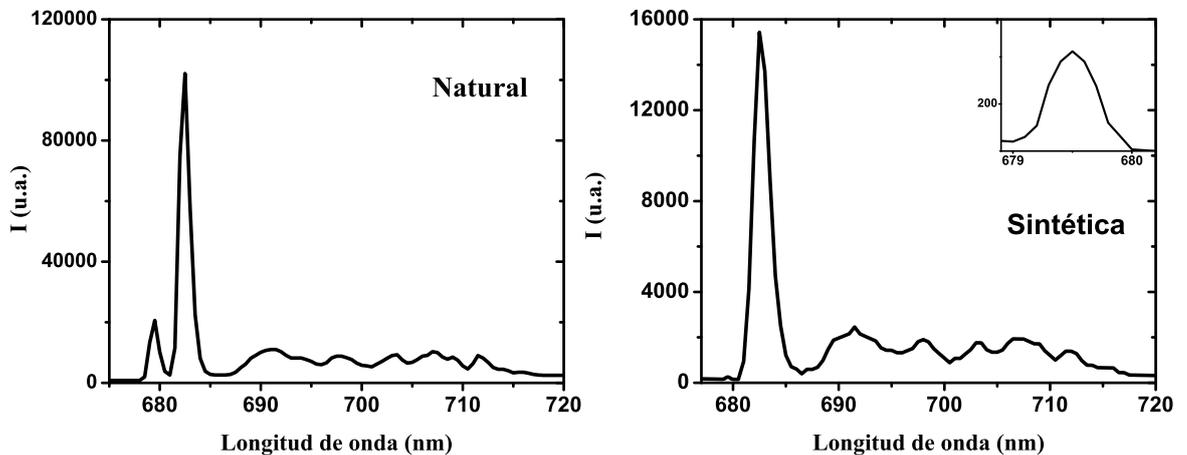


Figura 5.11: Espectros de emisión de una muestra natural y sintética a baja temperatura (15 K) respectivamente.

Para el caso a baja temperatura (figura 5.11) vemos que la muestra natural tiene un par de líneas estrechas, una de ellas muy intensa y otra de menor intensidad. En el espectro de la muestra sintética, observamos el mismo comportamiento que el

mostrado en la figura 5.9, de dos líneas estrechas, una de mucho mayor intensidad en comparación con la que se encuentra a menor longitud de onda.

En general las demás muestras, tanto naturales como sintéticas, presentaban el mismo comportamiento de emisión de una línea estrecha y una banda ancha no simétrica para el caso de TA; y a baja temperatura (15 K) se observan un par de líneas estrechas, acompañadas de cierta textura poca intensa, reminiscencia de la banda ancha a TA, en la región de menor energía.

En relación a la asimetría presentada en la banda ancha de los espectros de emisión a TA que se observó en ambas muestras, sintéticas y naturales, se les realizó un ajuste, donde el mejor fué utilizando dos gaussianas, en ambos casos (figura 5.12). Lo cual refuerza la posibilidad de que la transición proviene de dos sitios diferentes. Es decir, el ion cromo se encuentra en dos sitios distintos en la estructura del berilo. En la figura 5.12 se muestra el ajuste con dos gaussianas realizado para una muestra natural y sintética respectivamente.

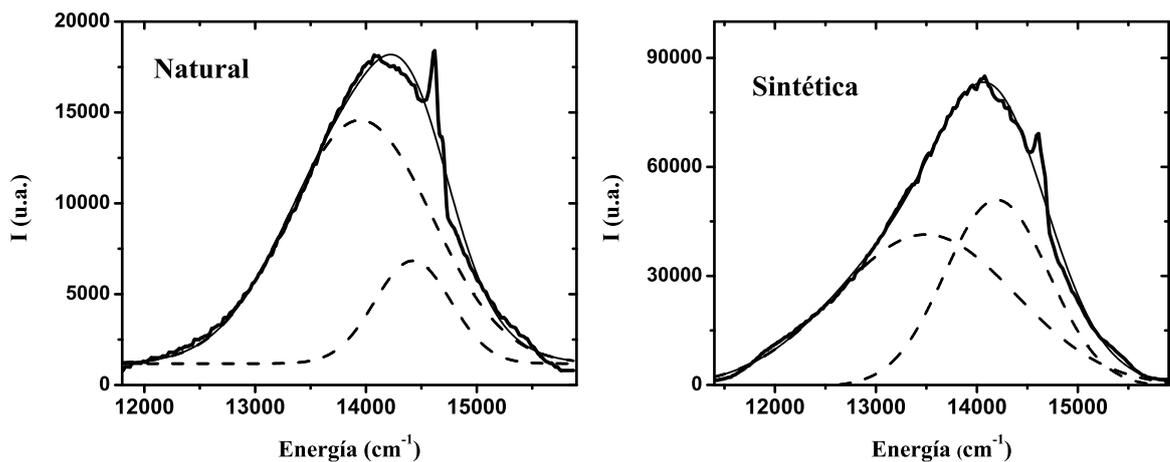


Figura 5.12: Se muestran los ajustes a dos gaussianas de los espectros de emisión a TA, a una muestra natural y sintética, respectivamente.

En el cuadro 5.3 se muestran las características principales de los espectros de emisión a TA.

Otro hecho, es que en el caso sintético a temperatura ambiente, la línea estrecha se sitúa en promedio en la posición de 683.8 nm, que corresponde como ya se mencionó a la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, está es la misma transición que ocurre a baja temperatura, en la posición de 682.4 nm (línea estrecha de mayor intensidad), por lo que existe un desplazamiento de 1.4 nm, es decir un corrimiento hacia el azul de esta transición cuando se desciende la temperatura o dicho de otra forma, existe un desplazamiento de 1.4 nm hacia el rojo, cuando la temperatura se incrementa de 15 K a 295 K. De igual forma para las muestras naturales, la posición promedio a TA fue de 684.5 nm y

Muestras	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ $\lambda(nm) \pm 0.1$	${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ $\lambda(nm) \pm 0.1$	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ $E(cm^{-1}) \pm 3$	${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ $E(cm^{-1}) \pm 3$	ΔE $E(cm^{-1}) \pm 6$
sintéticas	683.8	712	14,624	14,045	579
naturales	684.5	713	14,609	14,025	584

Cuadro 5.3: Principales características los espectros de emisión a TA, de las muestras naturales y sintéticas, observamos el promedio de estas, identificando su posición y sus correspondientes energías.

de 682.3 nm a 15 K. Por lo que hubo un corrimiento de 2.2 nm en ese mismo intervalo de temperaturas.

En este punto podemos calcular el corrimiento Stokes, de acuerdo a las energías de las transiciones ${}^4T_2 \leftrightarrow {}^4A_2$ tanto para el caso sintético, como para el natural. De acuerdo a los valores de las tablas 5.2 y 5.3 tenemos:

$$[\Delta E]_{Stokes}(\text{sintético}) = E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2) - E({}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2)$$

$$= 16,778 - 14,045 = \mathbf{2,733} \pm 6 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\Delta E]_{Stokes}(\text{natural}) = E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2) - E({}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2)$$

$$= 16,556 - 14,025 = \mathbf{2,531} \pm 6 \text{ cm}^{-1}$$

Se puede apreciar que el pico de la emisión tiene un corrimiento considerable hacia mayores longitudes de onda, menor energía. Además el corrimiento para las muestras sintéticas es mayor (202 cm^{-1}) que para las naturales.

5.3. Vidas medias

En esta parte se obtuvieron los tiempos de decaimiento o vidas medias de la emisión de las muestras naturales y sintéticas, también se realizó el seguimiento de las vidas medias en función de la temperatura. En primer lugar mostramos los ajustes realizados a la vida media de un punto específico del espectro de emisión a TA de una muestra sintética.

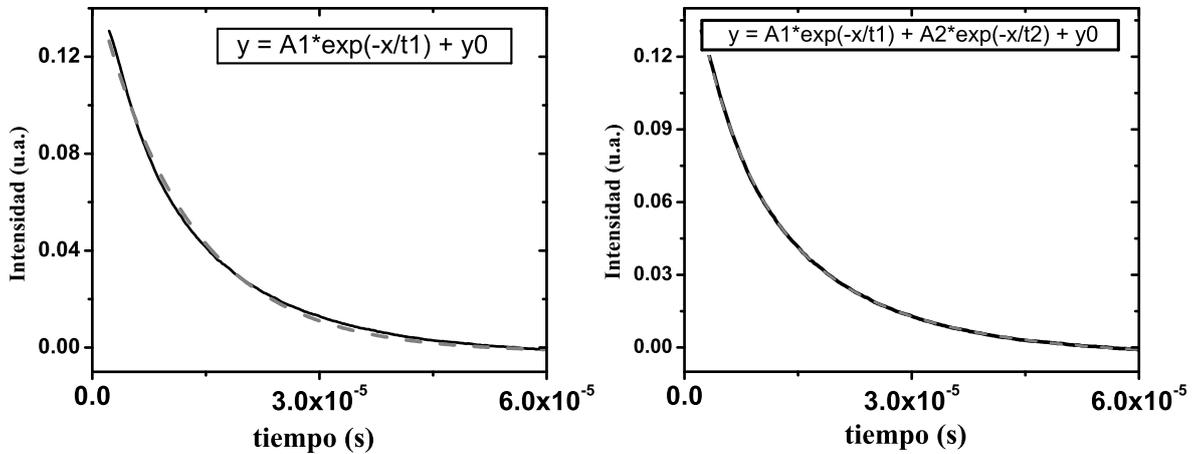


Figura 5.13: Se muestra el decaimiento de la banda ancha de emisión en 685 nm, además de los ajustes realizados con una exponencial y con dos exponenciales respectivamente, de una muestra de esmeralda sintética a temperatura ambiente.

En la figura 5.13 se realizó una comparación entre el ajuste hecho para la vida media o tiempo de decaimiento, con una exponencial y con dos exponenciales. Existe un mejor ajuste utilizando dos exponenciales, este ajuste tiene la siguiente forma:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-x/t_1) + A_2 \exp(-x/t_2) \quad (5.1)$$

donde t_1 y t_2 son las vidas medias, y_0 se ajusta como $y_0 = 0$.

Una mejor vista se presenta al graficar $\text{Log } y$ vs x (figura 5.14), observándose que el mejor ajuste se da con dos exponenciales.

En la figura, 5.15, se muestran las gráficas de las vidas medias para una muestra sintética, a temperatura ambiente (TA) y a 14 K respectivamente. Para el caso a TA del espectro de emisión, se obtuvieron las vidas medias para cada punto específico del espectro, es decir, se obtuvo la vida media en 660 nm, 670 nm, 680 nm, hasta 830 nm. Para el caso a baja temperatura se tomaron como puntos, para obtener los tiempos de decaimiento, la estructura de menor energía que flanquea a la línea estrecha de mayor intensidad del espectro de emisión (ver espectro de emisión de la muestra sintética) además de varios puntos de la línea estrecha intensa (líneas R).

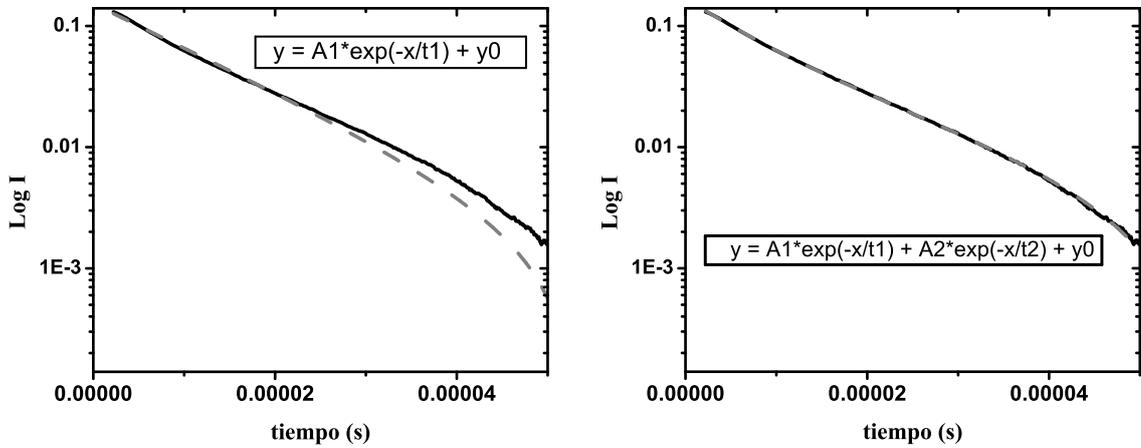


Figura 5.14: Se muestran las gráficas de $\text{Log } y$ vs x , ajustadas a una y dos exponenciales. El mejor ajuste ocurre utilizando dos exponenciales.

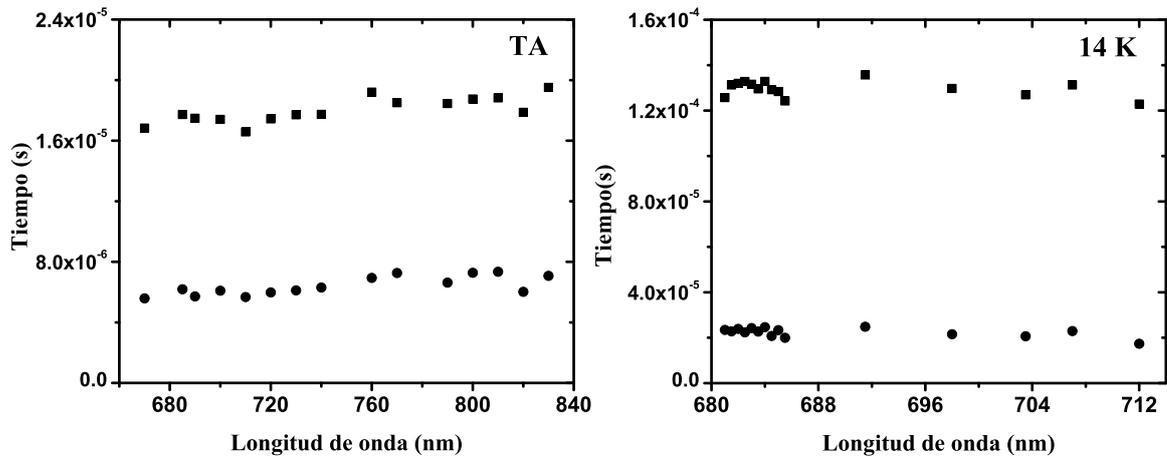


Figura 5.15: Se muestran las vidas medias en función de la longitud de onda de una muestra sintética a TA y a 14 K respectivamente.

En seguida, en la figura 5.16, vemos las vidas medias en función de la longitud de onda de otra muestra sintética a TA y a 14 K respectivamente. En ella

podemos ver que el comportamiento es similar al de la primera muestra, solo que los tiempos de decaimiento son distintos, asimismo, existe una mayor dispersión a baja temperatura. En general, se realizó el mismo procedimiento para obtener las vidas medias para 4 muestras sintéticas y dos naturales.

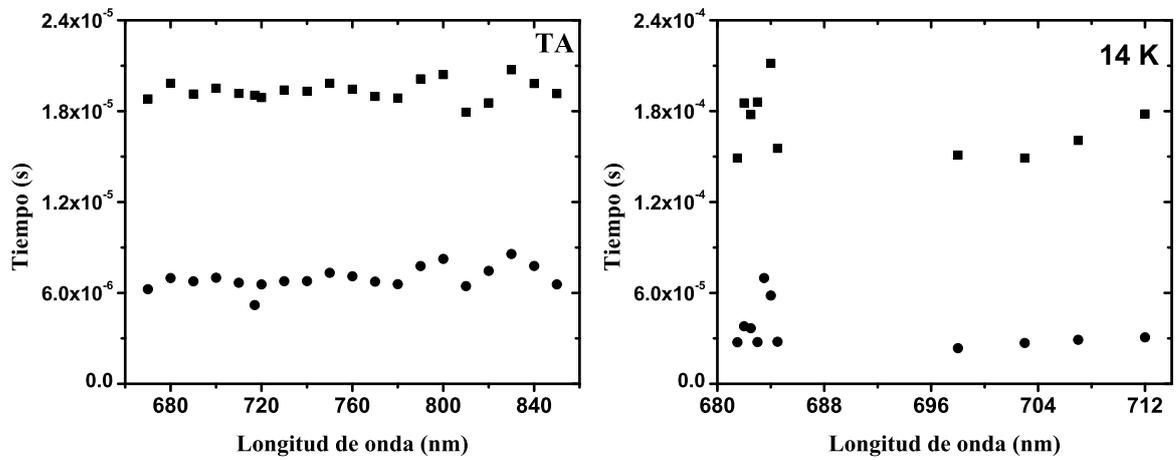


Figura 5.16: Se muestran las vidas medias en función de la longitud de onda de otra muestra sintética a TA y a 14 K respectivamente.

En la siguiente figura (5.17) se exhiben las gráficas de las vidas medias para una muestra natural a TA y 14 K. El procedimiento para obtener las vidas medias fue el mismo que el utilizado en las muestras sintéticas.

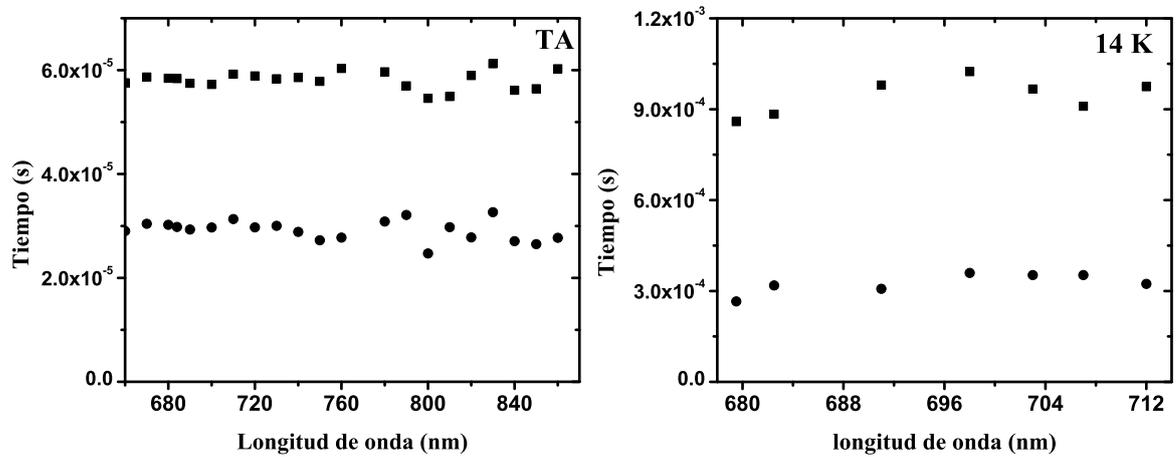


Figura 5.17: Se muestran las vidas medias en función de la longitud de onda de una muestra natural a TA y a 14 K respectivamente.

Lo anterior, como ya mencionamos, se realizó para una serie de cuatro muestras sintéticas (A, B, C, D) y dos muestras naturales (NA, NB). Posteriormente se realizó un promedio de las vidas medias con sus respectivas desviaciones estándar y se construyó el siguiente cuadro:

Muestra	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
A	18.0 ± 0.8	6.4 ± 0.6
B	23.3 ± 4.1	10.1 ± 1.3
C	19.3 ± 0.6	6.9 ± 0.7
D	16.2 ± 0.5	2.7 ± 0.4
NA	19.2 ± 1.0	7.4 ± 1.0
NB	50.7 ± 1.3	21.0 ± 2.9

Cuadro 5.4: Vidas medias τ_1 y τ_2 con sus respectivas desviaciones estándar de las muestras utilizadas a temperatura ambiente.

En el cuadro 5.5, se observan las vidas medias τ_1 y τ_2 de las mismas muestras a baja temperatura (14 K). Vemos que hay un cambio, las vidas medias se hacen más lentas al descender la temperatura.

Muestra	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
A	129.6 ± 3.5	22.4 ± 2.0
B	174.0 ± 35.8	32.1 ± 15.4
C	182.3 ± 43.9	36.0 ± 14.7
D	203.2 ± 30.4	43.3 ± 13.3
NA	103.2 ± 18.9	22.3 ± 4.6
NB	810.3 ± 107.3	212.9 ± 38.6

Cuadro 5.5: Vidas medias τ_1 y τ_2 con sus respectivas desviaciones estándar de las muestras utilizadas a baja temperatura (14 K).

Posteriormente se midieron los tiempos de decaimiento en función de la temperatura para una muestra natural, en especial la muestra NB; en la figura 5.18 se observa dicho comportamiento. Aquí, el seguimiento se le hizo a la línea estrecha del espectro de emisión (línea R) a temperatura ambiente y se le efectuó el seguimiento de sus vidas medias en función de la temperatura. También se realizó un ajuste con dos exponenciales.

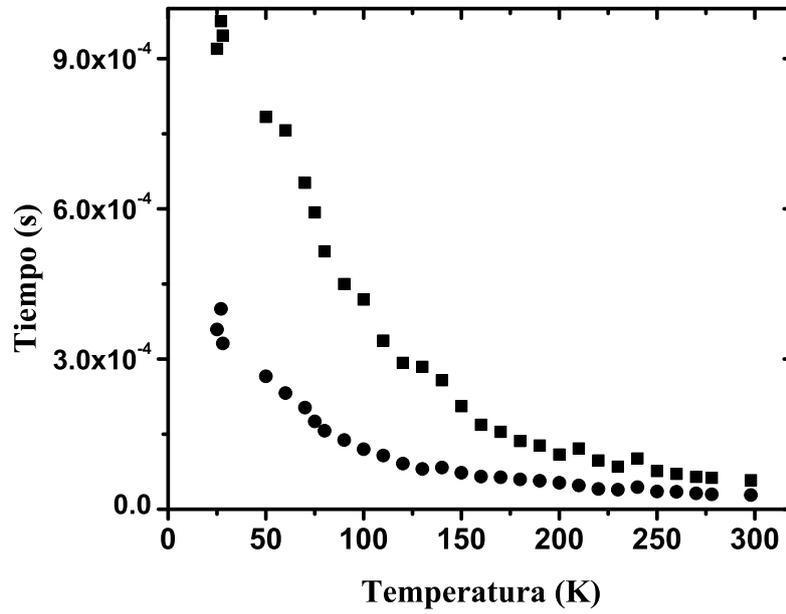


Figura 5.18: Dependencia de la vida media en función de la temperatura de una muestra natural.

En la figura 5.19 se observan las mismas gráficas de forma separada.

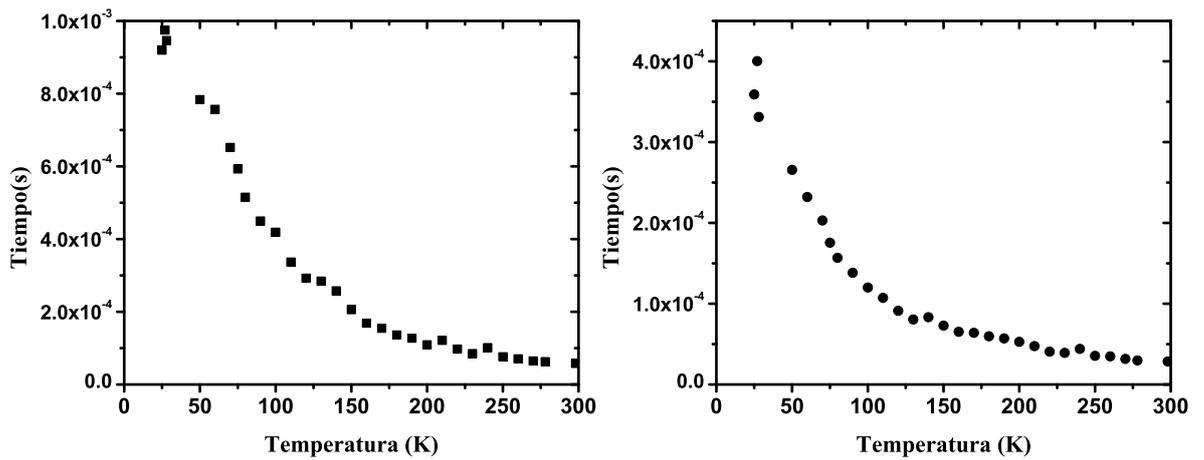


Figura 5.19: Separación de los dos decaimientos de la gráfica anterior.

En esta ocasión se les realizó un ajuste para el tiempo de decaimiento en función de

la temperatura dada por la ecuación (2.13): $\tau^{-1} = \tau_E^{-1} + \tau_T^{-1} \exp(-\Delta E/\kappa_B T)$ ⁴, donde ΔE es la separación entre los niveles de energía 2E y 4T_2 , este valor fue ajustado al igual que τ_E y τ_T .

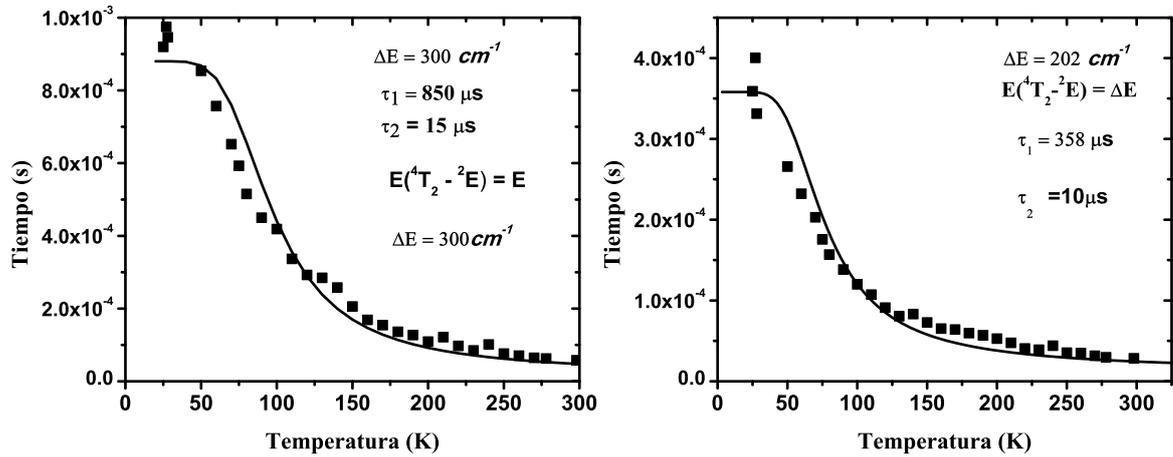


Figura 5.20: Ajuste realizado con la ecuación 2.13 (Powell).

Con los ajustes realizados obtenemos que para τ_1 se tiene una $\Delta E = 202 \text{ cm}^{-1}$ y $\tau_E = 358 \mu\text{s}$ y $\tau_T = 10 \mu\text{s}$ para τ_2 se tiene con el ajuste que $\Delta E = 300 \text{ cm}^{-1}$ y $\tau_E = 850 \mu\text{s}$ y $\tau_T = 15 \mu\text{s}$.

En la figura 5.21, se muestra el estudio realizado por Powell [4] y colaboradores para una muestra de esmeralda que fue crecida por el método *hidrotérmico* y con Cr^{3+} al 3%. En este artículo, el ajuste se realizó con una sola exponencial, es decir, una sola vida media; para ésta encontraron los siguientes valores: $\Delta E = 381 \text{ cm}^{-1}$ y $\tau_E = 1,7 \text{ ms}$ y $\tau_T = 14 \mu\text{s}$. Dichos valores son parecidos a los valores de τ_1 de la muestra natural

⁴En este caso la constante $\kappa_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ se transformó a las unidades convenientes de $\kappa_B = 0,69719 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

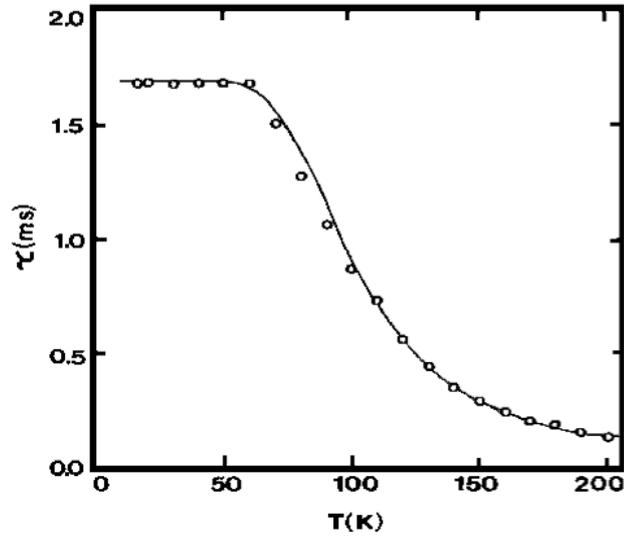


Figura 5.21: Relación de la vida media en función de la temperatura, realizado por Powell y colaboradores.

Ahora veamos el comportamiento (figura 5.22) de las vidas medias en función de T para una muestra sintética:

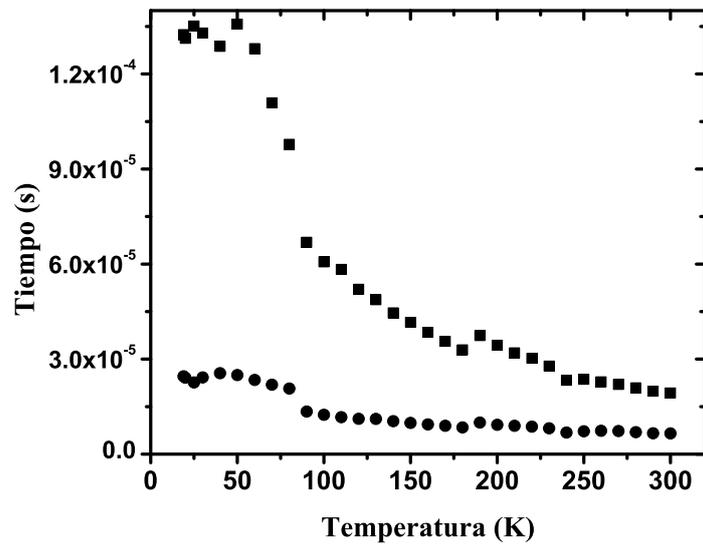


Figura 5.22: Relación de la vida media en función de la temperatura, para una muestra sintética, ajustado a dos vidas medias.

En la figura 5.23, vemos los ajustes realizados para las dos vidas medias:

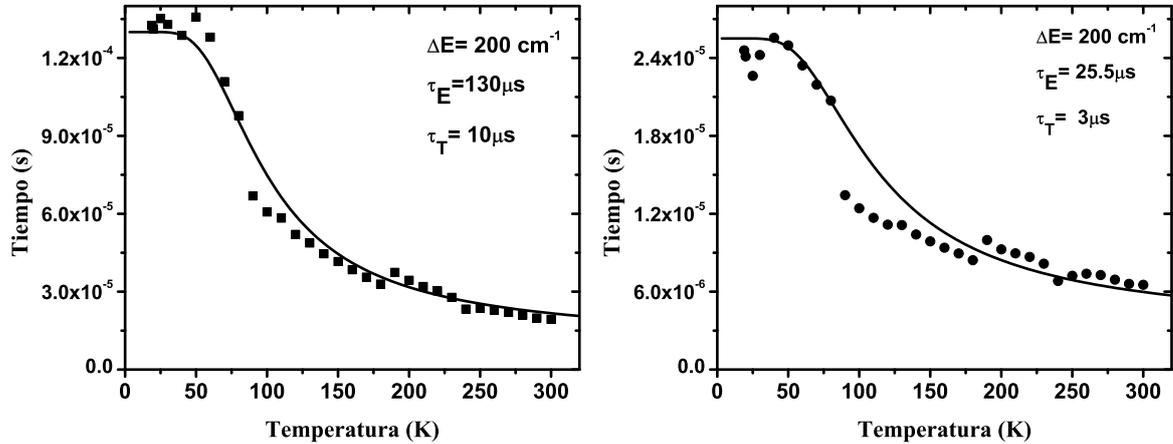


Figura 5.23: Ajuste con la ecuación de Powell a las muestras sintéticas.

De las gráficas anteriores podemos observar los valores obtenidos de acuerdo al ajuste realizado, para τ_1 se tiene $\Delta E = 200 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_E = 130 \text{ }\mu\text{s}$ y $\tau_T = 10 \text{ }\mu\text{s}$, para τ_2 se tiene que $\Delta E = 200 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_E = 25.5 \text{ }\mu\text{s}$ y $\tau_T = 3 \text{ }\mu\text{s}$.

En el cuadro 5.6 se presentan los valores obtenidos para la muestra sintética y natural, además de compararlos con los valores de Powell y colaboradores.

Muestra	ΔE	τ_1		τ_2		
		τ_T	τ_E	ΔE	τ_T	τ_E
Natural	202 cm^{-1}	$10 \text{ }\mu\text{s}$	$358 \text{ }\mu\text{s}$	300 cm^{-1}	$15 \text{ }\mu\text{s}$	$850 \text{ }\mu\text{s}$
Sintética	200 cm^{-1}	$10 \text{ }\mu\text{s}$	$130 \text{ }\mu\text{s}$	200 cm^{-1}	$3 \text{ }\mu\text{s}$	$25.5 \text{ }\mu\text{s}$
Powell	381 cm^{-1}	$14 \text{ }\mu\text{s}$	1.7 ms			

Cuadro 5.6: Muestra la comparación de las vidas medias, tanto para la muestra natural y sintética, además de la muestra de Powell y colaboradores.

5.4. Alta presión

En esta sección se realizó la fotoluminiscencia a altas presiones a una muestra sintética y a una muestra natural, es decir, se realizó el estudio de la emisión a baja temperatura en función de la presión, alcanzando presiones cercanas a 5 GPa, para ambos casos. Básicamente lo que se hizo en esta parte, fue incrementar la presión, es

decir, se incrementó la intensidad de campo cristalino $10Dq$. De aquí se observaron los cambios que se presentaron en los espectros de emisión. Mediante los diagramas de Tanabe-Sugano, se identificaron las transiciones de energía llevadas a cabo.

El estudio fue hecho solo para una muestra sintética y una muestra natural.

Iniciamos entonces el estudio con una muestra sintética, en especial con la muestra llamada D. Se realizó la espectroscopia de emisión a baja temperatura (15K) en función de la presión.

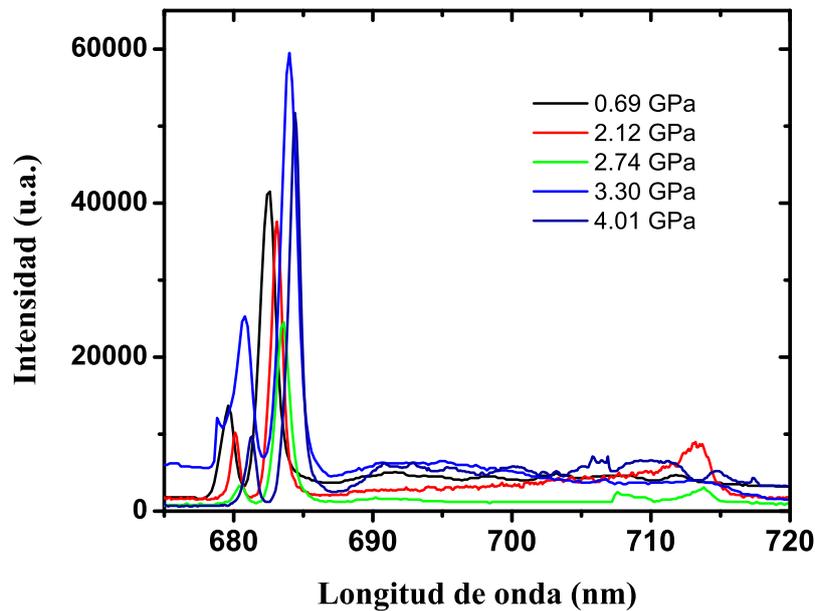


Figura 5.24: Se muestra el espectro de emisión a 15 K en función de la presión de una muestra sintética.

Vemos de la gráfica anterior (5.24) que el espectro de emisión a baja temperatura consta de dos líneas estrechas intensas, como se veía en el caso a presión ambiente y baja temperatura, ver figura 5.9. Dichas líneas corresponden, como ya lo habíamos mencionado en la sección 5.2, a las líneas R (R_1 y R_2) de la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. También observamos que existe cierta textura en la región hacia el rojo de menor energía, dicha textura parece atenuarse al incrementarse la presión. Debido a esto, solo fue posible hacer el seguimiento de las líneas R en función de la presión.

En la figura 5.25 vemos este mismo espectro con un acercamiento particular de las líneas R , ya normalizadas. Al observar el desplazamiento de las líneas R de emisión en función de la presión, realizamos una gráfica de estas líneas R , en sus correspondientes unidades de energía en (cm^{-1}) contra la presión en GPa. Encontrando de esta forma una relación lineal, como puede verse en la figura 5.26.

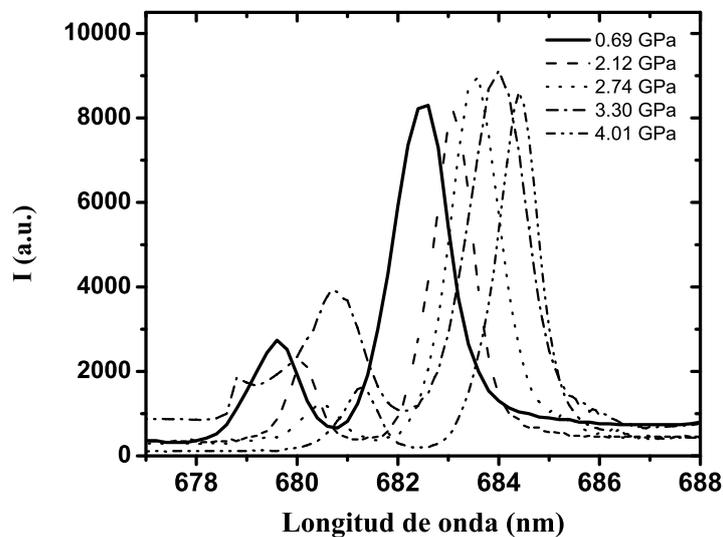


Figura 5.25: Se muestra el desplazamiento de las líneas R de emisión (15 K) en función de la presión de una muestra sintética, las líneas están normalizadas.

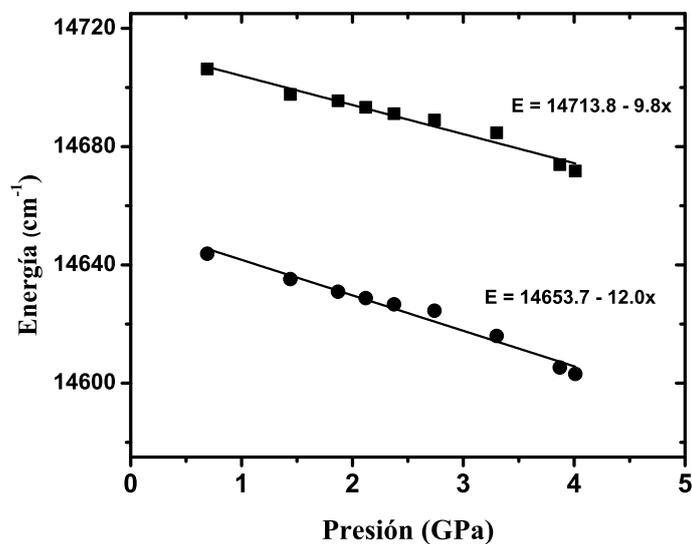


Figura 5.26: Seguimiento de los picos de emisión (líneas R) en unidades de energía en función de la presión.

El desplazamiento de las líneas R es hacia menores energías, pues la pendiente de las rectas es negativa. El desplazamiento fue de solo 2 nm, al incrementarse la presión, desde ambiente hasta 4.01GPa, y fue de forma lineal en este intervalo de presiones. Además el ajuste lineal muestra dos líneas rectas cuyas ecuaciones son:

$$y = 14,713,8 - 9,8x, \text{ y}$$

$$y = 14,653,7 - 12,0x$$

donde y tiene unidades de energía en cm^{-1} y x tiene unidades de presión en GPa . De los valores de las ordenadas al origen y de acuerdo a que $E(cm^{-1}) \approx \frac{10^7}{\lambda(nm)}$ obtenemos sus posiciones a presión cero en nm.

$$14,713,8 \rightarrow 679,6nm, \text{ y}$$

$$14,653,7 \rightarrow 682,4nm$$

que están en acorde con los espectros de emisión a BT y presión ambiente obtenidos anteriormente, dichos valores a presión ambiente son: 679,5nm y 682,5nm.

También es importante decir que las pendientes, negativas en ambos casos, son diferentes. Lo cual implica que el desplazamiento de las líneas R son distintas. Para el caso de la línea R_1 (mayor energía) cambia de la siguiente forma:

$$\frac{-9,8cm^{-1}}{GPa} = \frac{0,56nm}{GPa}$$

Mientras que la línea R_2 (menor energía), cambia de la siguiente forma:

$$\frac{-12,0cm^{-1}}{GPa} = \frac{0,46nm}{GPa}$$

Entonces podemos ver, que las pendiente en unidades de (nm/ GPa) son parecidas. La diferencia que hay entre ambas es que la línea R_1 se desplaza 0.10 nm por GPa más rápido que la línea R_2 .

En la siguiente figura se muestra otro espectro de emisión en función de la presión, para la misma muestra sintética.

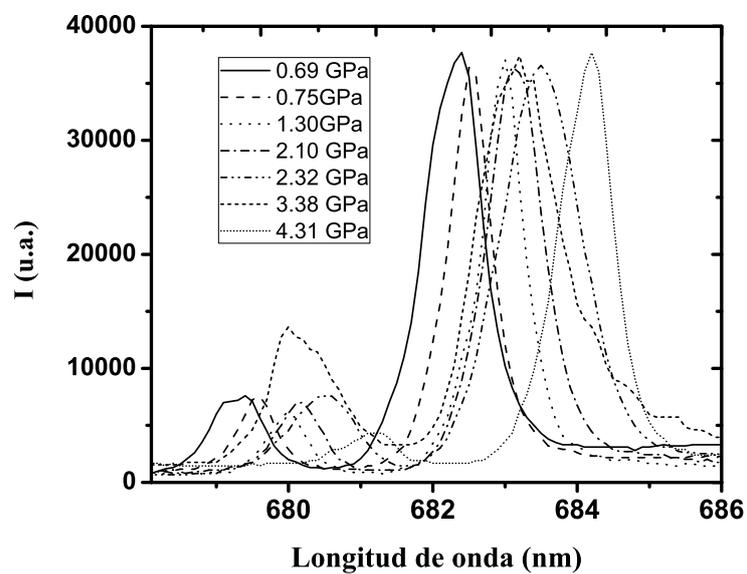


Figura 5.27: Se muestra el desplazamiento de las líneas R debido a la presión de una muestra sintética, las líneas están normalizadas

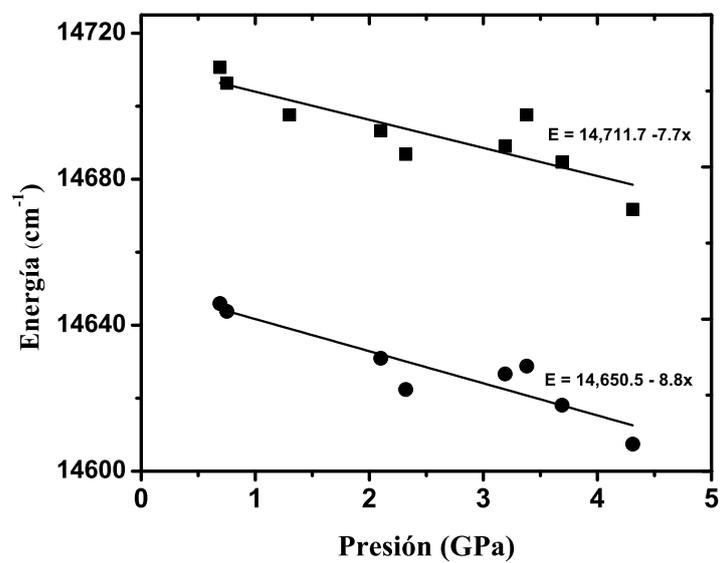


Figura 5.28: Seguimiento de los dos picos de emisión (líneas R) en unidades de energía en función de la presión.

El ajuste lineal para esta última gráfica muestra dos líneas rectas cuyas ecuaciones son:

$$y = 14,711,7 - 7,7x, \text{ y}$$

$$y = 14,650,5 - 8,8x$$

cuyas posiciones están en:

$$14,711,7 \rightarrow 679,7nm, \text{ y}$$

$$14,650,5 \rightarrow 682,6nm$$

que son muy parecidas a las encontradas en la primera gráfica. También podemos notar que las pendientes muestran pequeñas diferencias en ambos casos. Para el caso de la línea R_1 cambia de la siguiente forma:

$$\frac{-7,7cm^{-1}}{GPa} = \frac{0,41nm}{GPa}$$

Mientras que la línea R_2 , cambia de la siguiente forma:

$$\frac{-8,8cm^{-1}}{GPa} = \frac{0,36nm}{GPa}$$

Lo cual indica que la línea R_1 se desplaza $0,05 \text{ nm}$ por GPa más rápido que la línea R_2 . En términos generales podemos decir que tiene el mismo comportamiento, que la primera serie de espectros realizados para esta muestra sintética.

Para el caso natural realizamos el mismo procedimiento anterior, alcanzando igualmente presiones cercanas a los 5 GPa (figura 5.29). En esta parte solo fue posible hacer el seguimiento de una sola línea R , la línea de emisión estrecha más intensa que aparece situada en los 682.5 nm a presión ambiente, correspondiente a la transición ${}^2E(\bar{E}) \rightarrow {}^4A_2$. La otra línea, de menor intensidad, no fue posible hacer el seguimiento en función de la presión. La forma del seguimiento del pico máximo como función de la presión, presenta una relación lineal, como se muestra en la figura 5.30.

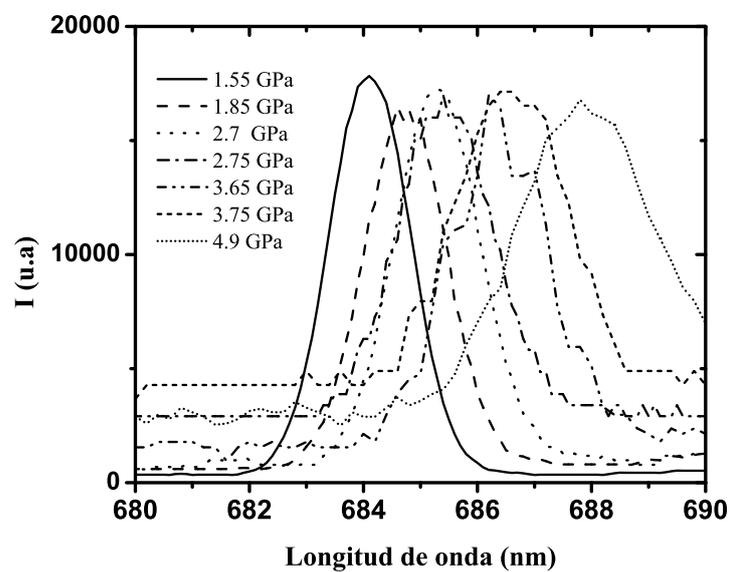


Figura 5.29: Seguimiento del pico de máximo de emisión (línea R) en función de la presión de la muestra natural.

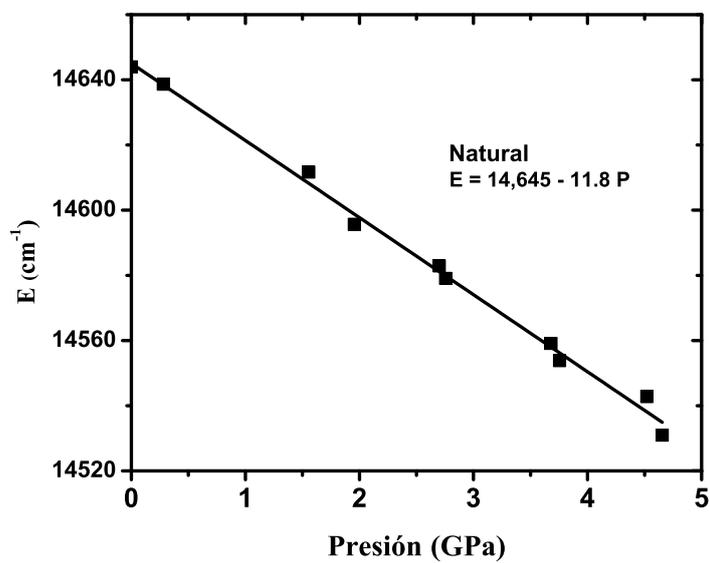


Figura 5.30: Seguimiento de la línea R de emisión en unidades de energía en función de la presión de una muestra natural.

El ajuste lineal para la línea R es el siguiente:

$$y = 14,645 - 11,8x$$

cuya posición está en:

$$14,645 \rightarrow 682,8nm$$

Donde vemos que la pendiente es parecida a la muestra sintética

$$\frac{-11,8cm^{-1}}{GPa} = \frac{0,45nm}{GPa}$$

5.5. Parámetros de campo cristalino

Los parámetros Dq , B , y C son determinados utilizando los espectros de absorción obtenidos anteriormente. El máximo de la banda de absorción correspondiente a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ nos da el valor $10Dq$. La separación entre los máximos de las bandas de absorción, correspondientes a ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, es el valor ΔE . Con esto estamos en condiciones de calcular los parámetros de Racah de acuerdo a la siguiente relación [30]:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{(\Delta E/Dq)^2 - 10(\Delta E/Dq)}{15[(\Delta E/Dq) - 8]} \quad (5.2)$$

El parámetro de Racah C es estimado desde la energía de la línea R para los intervalos de

$$1,5 < Dq/B < 3,5$$

y,

$$3 < C/B < 5$$

$E(^2E)$ varía aproximadamente como:

$$\frac{E(^2E)}{B} = 3,05\frac{C}{B} + 7,90 - 1,8\frac{B}{Dq} \quad (5.3)$$

De esta forma encontramos que los parámetros de Racah son:

muestras	$B(cm^{-1})$	$C(cm^{-1})$	Dq/B	C/B
sintéticas	663.2	3,255	2.53	4.90
naturales	672.7	3,214	2.46	4.78

Cuadro 5.7: Se muestra el promedio de los parámetros de Racah calculados, además de sus relaciones entre si y con el parámetro de campo cristalino.

Observamos que existen ligeras diferencias de los parámetros de Racah, entre sintéticas y naturales.

Por otro lado, podemos también en este momento calcular el parámetro de Huang-Rhys S , el cual mide la fuerza de acoplamiento del ion luminiscente con la red, para ambas muestras. Conocemos que el corrimiento Stokes $E_a - E_e$ es la diferencia de energía entre los picos máximos de las bandas de absorción y emisión, correspondientes a las transiciones ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$. Recordando la ecuación (3.30), $E_a - E_b = (2S - 1)\hbar\Omega$ y utilizando la siguiente ecuación [40, 37]:

$$\Gamma(T) = 2,35\hbar\Omega[S \coth \frac{\hbar\Omega}{kT}]^{1/2} \quad (5.4)$$

en esta ecuación $\Gamma(T)$ representa el ancho medio (FWHM) de la banda de emisión, $k = 0,695\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura. Entonces utilizando las ecuaciones 3.30 y 5.4 y los valores experimentales, podemos calcular el parámetro de Huang-Rhys.

sabemos de la ecuación 3.30:

$$E_a - E_e = [\Delta E]_{Stokes} = (2S - 1)\hbar\Omega \quad (5.5)$$

cuyos valores experimentales $[\Delta E]_{Stokes}$, ya han sido determinados para ambos casos, de igual forma de los espectros de emisión a TA, fue posible obtener los valores de $\Gamma(T)$:

$$[\Delta E]_{Stokes}(\text{sintético}) = 2,733 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\Delta E]_{Stokes}(\text{natural}) = 2,531\text{cm}^{-1}$$

$$\Gamma(T)_{sintetica} = 1,750.1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Gamma(T)_{natural} = 1,619.5 \text{ cm}^{-1}$$

Entonces de la ecuación 5.4 y 5.5, obtenemos:

$$\alpha^2(2S - 1)^2 = S \coth\left[\frac{\beta}{(2S - 1)}\right] \quad (5.6)$$

donde $\alpha = \frac{\Gamma(T)}{2,35[\Delta E]_{Stokes}}$ y, $\beta = \frac{[\Delta E]_{Stokes}}{kT}$. Junto con los valores dados anteriormente y para una temperatura $T = 295 \text{ K}$ y utilizando el programa *Mathematica 7* los parámetros de Huang-Rhys para ambos casos son los siguientes:

$$[S] (\text{sintético}) = 4.60$$

$$[S] (\text{natural}) = 4.71$$

Estos valores indica un fuerte acoplamiento ion-red.

Una forma alternativa, de obtener el parámetro de Huang-Rhys S es mediante el teorema de momentos (Apéndice A).

Capítulo 6

Conclusiones

- Los espectros de absorción y de emisión a temperatura ambiente (TA), obtenidos tanto para esmeraldas sintéticas y naturales corresponden a una típica simetría octaedral para el ion Cr^{3+} .
- Los espectros de absorción indican un mayor campo cristalino ($222cm^{-1}$) para las esmeraldas sintéticas que para las naturales. Este hecho puede ayudar a identificar naturales de las sintéticas.
- La asimetría presentada en los espectros de emisión a TA, para ambos casos, se ajustaron muy bien con dos gaussianas, lo que sugiere que el Cr^{3+} puede tener dos sitios.
- El ensanchamiento de la banda de emisión a TA, se debe a la vibración de la red y a un fuerte acoplamiento del ion con la red.
- Los espectros de emisión a BT, cambian radicalmente en relación al caso a temperatura ambiente. En esta parte la separación que hay entre las dos líneas estrechas (líneas R), es mayor para las muestras sintéticas que para las naturales. Lo que indica que la distorsión del sitio octaedral D_3 del cromo es ligeramente mayor para las sintéticas, y también indica una mayor intensidad en la interacción espín-órbita en las sintéticas.
- En todos los casos la vida media requiere de dos exponenciales para ajustar el decaimiento. Ello sugiere la existencia de dos sitios de Cr aislados y en pares o sitios de Cr . Este mismo hecho indica la existencia de dos vidas medias, las cuales no han sido reportadas hasta ahora en trabajos similares con esmeraldas.
- La variación de la vida media, tanto en las naturales como en las sintéticas, no parecen tener un compartamiento regular. Probablemente, debido a distorsiones en su crecimiento.

- Los espectros de emisión a BT, de la esmeraldas tienen un corrimiento hacia el IR como función lineal de la presión con pendiente negativa.
- Las medidas de luminiscencia a alta presión indican que el módulo de compresibilidad es mayor para la muestra natural con respecto a la sintética.
- Los parámetros de Huang-Rys estimados para ambos casos, natural y sintética, tienen valores muy parecidos entre si, además dichos valores indican un acoplamiento fuerte ion-red, pero tal valor no es tan grande y sugiere la presencia de una banda ancha asimétrica y líneas estrechas, como puede comprobarse en los espectros de emisión.

6.1. Perspectivas

- Se requieren otros experimentos que contribuyan a reforzar los puntos anteriores.
- Realizar un análisis de concentración; espectroscopias de: EPR, Raman, y Difracción de rayos X.
- Tener un conjunto de muestras con un porcentaje de cromo, bien conocido.
- Otro punto muy interesante, sería alcanzar mayores presiones que las logradas en este trabajo. Observar a que presión desaparece totalmente, la textura que se presenta en la emisión a baja temperatura, en la región hacia el rojo.
- Dado el comportamiento lineal que existe al aplicar presión y a la buena señal, ganancia óptica obtenida en los experimentos, sería de interés realizar un estudio más a detalle con el objetivo de proponer a la esmeralda como un potencial sensor de presión.

Apéndice A

El método de momentos en la espectroscopia

En ciertas circunstancias es de gran utilidad medir los momentos de la forma de las bandas. La figura muestra una banda ancha asimétrica, de donde podemos identificar el pico de la banda I_0 , el centroide E_0 , y el ancho completo a la mitad del máximo FWHM (full width at half maximum), representado por Γ .

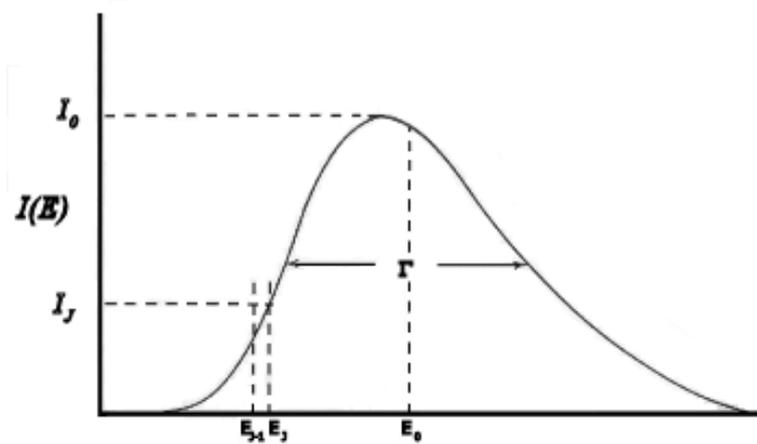


Figura A.1: Banda ancha asimétrica.

Haciendo la suposición de que se trata de una banda de absorción, entonces I_E es una medida del coeficiente de absorción, $\alpha(E)$. Es conveniente considerar los intervalos de energía $E_j - E_{j-1}$ y de esta forma podemos escribir el área bajo la banda como:

$$A = \sum_j (E_j - E_{j-1}) I_j \quad (\text{A.1})$$

donde la suma es sobre toda la banda. También es posible escribir el área como:

$$A = \int I(E)dE \quad (\text{A.2})$$

Esto será referido como el *momento cero* de la banda, M_0 .

Para una banda de absorción donde $I(E) = \alpha(E)$ el momento cero es una medida de la densidad de centros absorbentes [30].

Definimos el *primer momento*, M_1 como:

$$M_1 = \frac{1}{M_0} \sum_j E_j(E_j - E_{j-1})I_j \quad (\text{A.3})$$

o también como:

$$M_1 = \frac{1}{M_0} \int I(E)EdE \quad (\text{A.4})$$

Definimos el centroide de la banda como el primer momento $E_0 = M_1$. De igual forma es conveniente definir momentos más altos con respecto al centroide. Los cuales son definidos como:

$$M_n = \frac{1}{M_0} \sum_j (E_j - E_0)^n (E_j - E_{j-1})I_j \quad (\text{A.5})$$

o también como:

$$M_n = \frac{1}{M_0} \int (E - E_0)^n I(E)dE \quad (\text{A.6})$$

En el caso de tener una banda simétrica, E_0 se encuentra en la posición del pico máximo de intensidad y en este caso $M_n = 0$ para todos los valores impares de n . Si la banda tiene una forma Gausiana se encuentra que:

$$M_0^{(G)} = 1,065I_0\Gamma \quad (\text{A.7})$$

Mientras que para una forma lorentziana la constante es 1.57.

Consideremos los valores de los momentos para el caso de una transición ensanchada debido a un fuerte acoplamiento del ion con la red, tal como fue descrito anteriormente por el modelo de coordenada configuracional simple en la aproximación armónica. A $T = 0$ la función de la forma de la banda de absorción es: [30]

$$I_j = I(E_j) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} \delta(E_{ZP} + m\hbar\Omega - E_j) \quad (\text{A.8})$$

donde E_{ZP} es la energía de la línea cero-fonón y Ω es la frecuencia del modo vibracional representativo.

Podemos evaluar los momentos haciendo uso de las siguientes relaciones:

$$\sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} = 1 \quad (\text{A.9})$$

$$\sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m = S \quad (\text{A.10})$$

$$\sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^2 = S(S+1) \quad (\text{A.11})$$

$$\sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^3 = S(S^2 + 3S + 1) \quad (\text{A.12})$$

El centroide es obtenido de A.3

$$E_0 = M_1 \frac{\sum_j I_j E_j \hbar\Omega}{\sum_j I_j \hbar\Omega} = \frac{\sum_j I_j E_i}{\sum_j I_j} \quad (\text{A.13})$$

donde $E_j - E_{j-1}$ es dado por $\hbar\Omega$ para todos los valores de j . Utilizando la ecuación A.8 se puede escribir como:

$$E_0 = \frac{\sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} (E_{ZP} + m\hbar\Omega)}{\sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!}} = E_{ZP} + S\hbar\Omega \quad (\text{A.14})$$

Haciendo uso de la ecuación (A.12) y definiendo el centroide relativo a la línea cero-fonón obtenemos:

$$E_0 = S\hbar\Omega \quad (\text{A.15})$$

La fórmula para momentos más altos definida con respecto al centroide puede ser escrita similarmente

$$M_n = \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} [(m-S)\hbar\Omega]^n \quad (\text{A.16})$$

de la cual obtenemos

$$M_2 = S(\hbar\Omega)^2 \quad (\text{A.17})$$

$$M_3 = S(\hbar\Omega)^3 \quad (\text{A.18})$$

Para el caso de la banda de emisión se puede realizar un análisis similar al anterior y se obtienen las mismas relaciones para M_2 y M_3 , pero en este caso el centroide es dado por $E_{ZP} - S\hbar\Omega$.

En general las bandas de absorción y emisión no son una serie de funciones delta, el efecto de otras vibraciones es crear una sola banda, como se describió anteriormente. Los picos I_j , en la ecuación (A.8), sin embargo, dan una buena descripción de la

banda envolvente y las ecuaciones (A.14, A.17 y A.18) son esperadas para aplicar los momentos a esta banda. Estas ecuaciones muestran que las mediciones apropiadas de los momentos dan la concentración de defectos (M_0), la posición del centroide relativo a la línea cero-fonón ($E_0 = M_1 = S\hbar\Omega$), la energía del modo vibracional representativo ($\hbar\Omega = M_2/M_1$), y el parámetro de Huang-Rhys ($S = M_1^2/M_2$).

Para valores grandes de S la forma de la banda es aproximadamente Gaussiana y por tanto una forma de calcular el segundo momento es como:

$$M_2 = \frac{\Gamma^2}{8 \ln 2} \quad (\text{A.19})$$

de la ecuación A.17 tenemos que

$$\Gamma^2 = 8 \ln 2 S (\hbar\Omega)^2 \quad (\text{A.20})$$

Este análisis de la forma de las líneas de ensanchamiento-red se aplica solo cuanto $T = 0$ K. Aplicando un promedio apropiado térmico sobre los niveles de fonón ocupados en el estado inicial $|i\rangle$ se produce la ecuación para el ancho medio

$$\Gamma(T)^2 = \Gamma(0)^2 \coth(\hbar\Omega/2KT) \quad (\text{A.21})$$

donde $\Gamma(0)^2 = 8 \ln 2 S \hbar^2 \Omega^2$. En consecuencia es posible determinar todos los parámetros importantes en el modelo de coordenada configuracional a través de las mediciones de la banda ancha, como función de la temperatura. Cuando aplicamos apropiadamente el método de momentos es también ampliamente aplicable a bandas que muestren estructura vibrónica.

Bibliografía

- [1] J. Buchert, A. Katz and R. R. Alfano; Laser Action in Emerald; IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-19, No.10, October 1983.
- [2] Emilie Gaudry et al.; Relaxations around the substitutional chromium site in emerald: X-ray absorption experiments and density functional calculations; Physical Review B 76, 094110 2007.
- [3] K. Nassau, J. Nassau; The Growth of Synthetic and Imitation Gems.
- [4] G. J. Quarles, A. Suchocki and R. C. Powell; Optical spectroscopy and four-wave mixing in emerald; Physical Review B Vol. 38, No. 14, November 1988.
- [5] H. Ohkura, H. Hashimoto, Y. Mori et al.; The Luminiscence and ESR of a Synthetic Emerald and the Natural Ones Mined from Santa Terezinha in Brazil; Japanese Journal of Applied Physics; Vol. 26, No. 9, September 1987, pp. 1422-1428.
- [6] A. Edgar and D. R. Hutton; Exchange-coupled pairs of Cr^{3+} ions in emerald; J. Phys C Solid State Phys., Vol. 11, 1978.
- [7] Emilie Gaudry; Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2004; <http://tel.archives-ouvertes.fr>
- [8] L. Smart, E. Moore; Química del estado sólido, una introducción; Addison-Wesley Iberoamericana 1995.
- [9] B. Morosin; Structure and Thermal Expansion of Beryl; Acta Cryst. B28, 1899-1903, (1972).
- [10] J. García Solé, L. Bausá, D. Jaque; An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; John Wiley and Sons, Ltd; 2005.
- [11] J. Fernández, F. Cussó, R. González y J. García Solé.; Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones; Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid 1989.
- [12] M. Fox; Optical Properties of Solids; Oxford University Press, 2001.
- [13] A. Requena, J. Zuñiga; Espectroscopía; Pearson 2006.

- [14] R. J. Hemley and H. K. Mao; Overview of static high pressure science; Italian Physical Society, Proceedings of the International School of Physics *Enrico Fermi* Course CXLVII, High Pressure Phenomena, Ios Press, 2001.
- [15] A. Jayaraman; Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations; Reviews of Modern Physics, Vol. 55, No. 1, January 1983.
- [16] R. Falconi y R. Escudero; Altas presiones en el estudio de materiales; Materiales Avanzados, 2003, Núm. 1, 31-40.
- [17] Winter R. and Jonas J. (editors); High-Pressure Molecular Science; Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1990.
- [18] Francisco J. Duarte; Tunable Laser Optics; Elsevier Academic Press, 2003.
- [19] Barnes N.P; Transition metal solid-state laser.
- [20] M. L. Shand and J. C. Walling; A tunable emerald laser; IEEE J. of Quantum Electronics, Vol. QE-18, No. 11, 1982.
- [21] Walling et al.; Tunable alexandrite laser; IEEE J. of Quantum Electronics, vol. QE-16, 1302-1315, 1980.
- [22] P. F. Moulton; Spectroscopic and laser characteristics of $Ti : Al_2O_3$ J. Opt. Soc. Am. B3, 125-132, 1986.
- [23] C. Ruvalcaba; Efecto de la simetría del campo cristalino sobre iones de Eu^{3+} en cristales de $NaCl$; Tesis de maestría; Universidad de Sonora; 2002.
- [24] Jaume Casabó i G.; Estructura atómica y enlace químico; Reverté 2004.
- [25] I. Levine; Química Cuántica; Pearson 2005.
- [26] Ira N. Levine; Química cuántica; Quinta edición; Prentice Hall; Madrid, 2001.
- [27] C. Ballhausen; Introduction to Ligand Field Theory; Mc Graw Hill; 1962.
- [28] B. Henderson, R. H. Bartram; Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials; Cambridge University Press, 2000.
- [29] B. Di Bartolo; Optical Interactions in Solids; John Wiley and Sons, INC, 1968.
- [30] B. Henderson, G. F. Imbush; Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Clarendon Press Oxford 1989.
- [31] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura; Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals; Ed. Academic Press, 1970.

- [32] Bridgman P. W.; Physics of High Pressure; G. Bell and Sons, London; 1958
- [33] E. Soignard, P.F. McMillan; An Introduction to Diamond Anvil Cells and Loading Techniques; High-pressure Crystallography; 81-100, 2004.
- [34] Eremets M.; High-Pressure Experimental Methods; Oxford University Press, New York, 1996.
- [35] Holzapfel W. B and Isaacs N. S. (editors); High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach; Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [36] G. Yu. Machavariani, M.P. Pasternak, G. R. Hearne, and G. Kh. Rozenberg; A multipurpose miniature piston-cylinder diamond-anvil cell for pressures beyond 100 GPa; Review of Scientific Instruments, Volume 69, Number 3. 1998.
- [37] Salvador I. Márquez; Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales; UNAM; 2006.
- [38] K. Syassen; Ruby under Pressure; High Pressure Research, Vol.28, No.2, 75-126, June 2008.
- [39] Richard C. Powell; Physics of Solid-State Laser Materials; Springer, 1998.
- [40] G.A Torchia; O. Martínez; P. Vaveliuk; J. O. Tocho; J. Phys. Condens . Matter 13; 6577-6583, 2001.