



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESPECTROSCOPIA OPTICA DEL ION C^{3+}
EN OXIDOS: Al_2O_3 ; $LiNbO_3$**

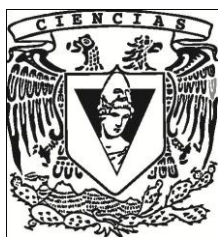
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

ABEL COLIN TORRES



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. ENRIQUE CAMARILLO GARCÍA
2012**



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.

1. Datos del alumno

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Teléfono

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Carrera

Número de cuenta

2. Datos del tutor

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

3. Datos del sinodal 1

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

4. Datos del sinodal 2

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

5. Datos del sinodal 3

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

6. Datos del sinodal 4

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

7. Datos del trabajo escrito.

Título

Subtítulo

Número de páginas

Año

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno

Colín

Torres

Abel

57146988

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

075064567

2. Datos del tutor

Dr.

Enrique

Camarillo

García

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Héctor Octavio

Murrieta

Sánchez

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Epifanio

Cruz

Zaragoza

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Manuel

García

Hipólito

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Roberto

Sato

Berrù

7. Datos del trabajo escrito.

Espectroscopia Óptica del Ión Cr^{3+} en
Óxidos: Al_2O_3 ; LiNbO_3

74

2012

Dedicatorias

A mi madre (Q.E.D.). Mujer activa, tenaz y comprensiva, gracias por tu amor y por tus cuidados; por ser una gran mujer y buena madre.

A mi padre: te quiero, gracias por tus consejos y apoyo.

A mi esposa: Verónica, por su amor y comprensión, gracias.

A mis hijas, mis dos grandes tesoros: Verónica Odethe y Mónica.

A mis hermanos: Gilberto, Víctor Ramón y Carmen.

A todos mis maestros en la facultad

A mis compañeros y amigos de la facultad:

Jesús Armando Lara, Jesús Torres, Miguel, Jorge y Genaro.

A mis compañeros y amigos del Instituto de Física:

Salvador y Marco.

A todos los profesores con los que he compartido la pasión de enseñar y difundir el conocimiento a los jóvenes mexicanos.

" Quien rechaza en su juventud el conocimiento, pierde el pasado y está muerto para el futuro "

Agradecimientos

Al Dr. Enrique Camarillo, gracias por su amistad, paciencia y ayuda.

A los Doctores: José Manuel Hernández y Hector Murrieta por su apoyo y consideración.

Al Maestro en Ciencias Jesús Amado Velázquez, p su amistad y buenos consejos.

A los integrantes del jurado para el examen profesional:

Dr. Hector O. Murrieta Sánchez, Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, Dr. Enrique Camarillo García, Dr. Manuel García Hipólito y al Dr. Roberto Sato Berrù.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme forjado y formado profesionalmente, en particular a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Física.

A toda mi familia por su apoyo y entusiasmo.

Finalmente agradezco a Dios el permitirme dar este paso tan importante para mi y mi familia.

¡Gracias!

Índice de Contenidos

Dedicatorias	i
Agradecimientos	ii
Índice de contenidos	iii
Introducción	iv
1. Espectroscopia Óptica	1
1.1 Espectroscopia.	1
1.1.1. Antecedentes históricos	1
1.1.2. Espectro electromagnético	2
1.2 Espectroscopia óptica	4
1.2.1 Absorción	6
1.2.2 Emisión	8
1.3 Vidas Medias	9
1.4 Intensidad de oscilador	10
2. Teoría del Campo Cristalino	11
2.1 Campo Cristalino	11
2.1.1 Campo Cristalino sobre un ion d	13
2.2 Tratamiento simple de campo cristalino	15
2.2.1 Estados multielectrónicos	23
2.2.2 Diagrama de Tanabe - Sugano para un ión d^1	24
2.2.3 Diagrama de Tanabe - Sugano para un ión d^3	25
2.3 Modelo de Coordinada Configuracional	28
2.4 Parámetro de acoplamiento de Huang-Rys	33
2.4.1 Los momentos	35
3. Capítulo III Desarrollo Experimental	38
3.1 Preparación de la muestra	39
3.1.1 Pulimiento del cristal	39
3.1.2 Objetivos	39
3.2 Absorción óptica	40
3.3 Emisión	41
3.3.1 Fotoluminiscencia	43
3.4 Vidas medias	43
4. Resultados Experimentales	45
4.1 Absorción y emisión del $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$	45
4.2 Absorción y emisión del $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$	54
Conclusiones	59
Bibliografía	60
Apéndice A	62
Apéndice B	63
Apéndice C	66
	iii

Introducción

El ion Cr^{+3} ha sido exhaustivamente estudiado durante años, particularmente en el rubí. Pues ya en un tratado sobre la luz, publicado en 1867, **E. Becquerel** (padre del famoso físico francés H. **Becquerel** descubridor de la radiactividad), dedico un capítulo a la espectroscopia óptica del rubí. Las contribuciones posteriores fueron de gran utilidad para lograr el primer láser; esto es el *láser de rubí*. Así, el primer material estudiado fue el rubí.

El rubí es un material sintético de óxido de aluminio, contiene una concentración de alrededor de 0.05% de impurezas de iones de cromo; $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$. El color rojo de esta gema preciosa tiene lugar por los iones de cromo ya que el óxido de aluminio es incoloro. La forma geométrica típica utilizada en el rubí en un láser es la de barras cilíndricas.

Algunas de las cualidades del rubí son: su dureza, después del diamante, el rubí es el material más duro, es un buen sensor en bajas temperaturas, también es usado como sonda de alta presión. La fuente más famosa de rubíes finos es Birmania.

El Rubí es una piedra preciosa altamente estimada en el mundo de la joyería por su color rojo encendido y la nitidez de su brillo.

Cuando las impurezas –en lugar de cromo- son iones de Ti^{3+} al cristal se le conoce como zafiro, esto muestra cómo las impurezas pueden modificar las propiedades ópticas de los materiales.

El estudio de algunos cristales como el rubí y gemas preciosas así como también de algunos cristales naturales (aunque no necesariamente piedras preciosas), ha sido realizado durante muchos años. También fue posible la creación de rubíes en el laboratorio gracias al método de Verneuil que si no son valiosos como joyas lo son para la investigación y la industria. De esta manera, se conocían la estructura y propiedades del rubí, en particular, las propiedades ópticas de absorción y emisión.

El rubí cobró especial importancia cuando **T. H. Maiman** (1927 - 2007) hizo realidad la predicción de **Albert Einstein** (1879 – 1955) de lograr una emisión estimulada, *El Láser de rubí*. Históricamente éste fue el primer láser que funcionó en el mundo y fue construido por Maiman en 1960 [1], usando como medio activo un cristal de rubí sintético. Desde entonces se ha investigado mucho en la realización de láseres de estado sólido en materiales y centros activos para dicho propósito.

Por otro lado, el niobato de litio, LiNbO_3 es un cristal sintético, pues solo ha sido posible obtenerlo en laboratorio, ya que no existe en la naturaleza. Es de los materiales más estudiados en las últimas décadas. Los primeros estudios de este material datan de finales de los 40s. No fue sino después de crecerlo, en 1965 que dio principio un intenso y amplio trabajo con este material. Las propiedades físicas del Niobato de litio son usadas como filtros acústicos y modulares de amplitud óptica. Además este material tiene un alto potencial para ser utilizado en aplicaciones de óptica no lineal.

El niobato de litio ha sido empleado como sistema laser con neodimio, tiene propiedades para ser un sistema laser sintonizable en el infrarrojo asociado con iones de cromo, Cr^{3+} [2]. Para que estas aplicaciones ocurran, es fundamental la presencia de impurezas o defectos específicos en el material.

Algunas de sus propiedades son particularmente importantes como red anfitriona para laser, es una red que admite impurezas de tierras raras y metales de transición; grupo del hierro, cuarto periodo de la tabla periódica, del Calcio (número atómico 20) al zinc (número atómico 30).

Existe mucho interés en los láseres de estado sólido sintonizables, es decir en un ancho de longitud de onda. Los iones de cromo son buenos candidatos como centros activos de este tipo de láseres. Particularmente, tienen una banda de emisión que depende de la red en la que son situados o implantados [3]. La *emisión* puede ser una *banda ancha* como en el niobato de litio ó *líneas estrechas* como en el rubí. Es decir, que puede ser modificado por el entorno.

Gran parte de las propiedades de una impureza en un material como los aquí estudiados, se pueden comprender analizando una pequeña muestra. Este fragmento es lo que llamamos “centro” y está formado por el ión y los primeros vecinos de la red. Así, en este trabajo estamos interesados en el ion Cr^{3+} en complejos octaedrales que forma con sus primeros vecinos de O^{2-} , al ocupar uno de los sitios centrales en la red de LiNbO_3 ó Al_2O_3 .

En esta tesis se estudian las respuestas ópticas de ambos cristales contaminados con iones de cromo. Los cristales tienen diferente repuesta de tipo foto luminiscente pero son semejantes en absorción [4]. En realidad esto se debe a que el elemento activo sea el ión cromo, éste se incorpora en la red como sustitucional rodeado de iones de oxígeno en estado trivalente, Cr^{3+} . Por esta razón, se exponen algunas de las propiedades con esta característica del entorno de un octaedro, con alguna distorsión. El entorno es semejante pero con la variante de la distancia de los iones Cr^{3+} con sus vecinos O^{2-} .

Los iones vecinos como cargas eléctricas dan lugar a un campo eléctrico con un arreglo dado por la geometría del entorno al ión cromo. Esto da lugar a que las propiedades del ión puedan ser comparadas con un modelo como se hace ver en esta tesis. Aquí obtendremos e interpretaremos los espectros de absorción y emisión de ambos cristales a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio espectroscópico de los cristales de *rubí* y *niobato de litio*, ambos impurificados con cromo trivalente, se pretende explicar el origen de las bandas ópticas que aparecen en los espectros de absorción óptica y luminiscencia, en función de la estructura electrónica del ión Cr^{3+} modificada por el campo cristalino del cristal anfitrión.

Así, la finalidad de este trabajo consiste en analizar espectros de absorción y emisión, líneas de mayor absorción a diferente temperatura. (10 °k, 300 °k (RT)).

Identificar las bandas 4T_1 , 4T_2 y las líneas **R**; obtener su longitud de onda, $\lambda({}^4T_1)$, $\lambda({}^4T_2)$, $\lambda(R)$ y con ello su energía correspondiente; $E({}^4T_1)$ y $E({}^4T_2)$; $E(R)$.

Finalmente, obtener los parámetros de Racah (**B** y **C**); El valor Dq y $10 Dq$, así como la razón Dq/B ; Calcular los momentos M_1 y M_2 para así determinar el parámetro **S** de Huang – Rhys.

El contenido de esta tesis se estructura de la siguiente manera:

Capítulo uno, trata sobre la espectroscopia óptica, sus orígenes y de como el espectro electromagnético se concibe en la actualidad; mencionamos en particular la absorción y emisión de sólidos, fundamentales para nuestro trabajo.

Las bases teóricas que sustentan este trabajo son desarrolladas en el segundo capítulo, de tal manera que se expone desde el tratamiento simple de campo cristalino, para un electrón d pasando por la aproximación de campo cristalino débil a fuerte, que es el rango para el estudio de nuestro experimento, hasta el modelo dinámico de coordenada configuracional.

El procedimiento experimental y el equipo utilizado, son descritos en el capítulo tres; como son el espectrofotómetro, el monocromador, el Criostato de compresión de Helio, Bomba de vacío Edwards de dos etapas, y el amplificador Lock-in y los diferentes tipos de láseres, así como los diferentes dispositivos utilizados durante todo el experimento. Los resultados obtenidos se muestran y comentan en el cuarto Capítulo. Finalmente se dan las conclusiones mencionado las condiciones con las que se llevó a cabo el experimento y mostrando los espectros con las especies que se identificaron y las graficas obtenidas con su respectivo valor de la temperatura.

CAPITULO I

Espectroscopia Óptica

1.1 Espectroscopia

1.1.1 Antecedentes históricos.

A finales de la década de 1850, el físico alemán G. R. Kirchhoff, trabajando en colaboración con R. W. Bunsen, colocó cristales de diversas sales a la flama, estos ardieron con luz de diferentes colores, al pasar esta luz a través de un prisma se separaban en líneas luminosas. Kirchhoff había inventado un método para obtener la “huella” de cada elemento por la luz que producía al calentarlo.

La Espectroscopia Óptica es la rama de la Física que trata del estudio de la radiación electromagnética que incide sobre los cuerpos así como de los procesos que resultan de esta interacción. Aunque formalmente el termino radiación únicamente aplica a REM¹, se denomina espectroscopia a interacciones de otro tipo de partículas, como son: *neutrones* (⁰n), *electrones* (e⁻) y *protones* (p⁺); los cuales son usados para investigar la materia [5]

Entre los procesos de mayor importancia, podemos mencionar

- La absorción
- La emisión
- La reflexión
- La dispersión
- La transmisión

¹REM. Siglas para denotar la resonancia magnética electrónica.

Históricamente la espectroscopia surge en la segunda mitad del siglo XVII con el famoso experimento de **Isaac Newton** (1642- 1727) al descubrir que la luz emitida por el sol está compuesta por los colores que forman el arcoíris, figura 1.1, con longitud de onda en el rango del visible (desde los 390nm a los 780nm).



Fig. 1.1 Experimento que permitió a Newton descubrir los componentes de la luz blanca.

Justo al comenzar el siglo XIX, en el año 1800, para ser exactos, dicho rango espectral descubierto por **Newton**, se amplió con el descubrimiento de una nueva forma de radiación no detectada por el hombre (es decir radiación no visible): La radiación infrarroja (IR) de amplia longitud de onda, descubierta por el astrónomo inglés **William Herschel** (1738 - 1822) [6]. Apenas un año más tarde **Johann Wilhelm Ritter** (1776 - 1810) detectó radiación en el extremo opuesto, es decir con longitud de onda corta y altas energías, la radiación ultravioleta (UV) [7].

Como es sabido el espectro electromagnético es más amplio que esto (ver Figura 1.2) y se han ido añadiendo otro tipo de radiaciones detectadas en los últimos dos siglos, que permiten darnos una idea de la inmensa gama de radiación electromagnética que existe en el universo.

1.1.2 Espectro electromagnético.

El espectro electromagnético se compone de siete diferentes tipos de radiación, estas son de menor a mayor energía: *Ondas de radio, Microondas, Infrarrojo, el Visible, Ultravioleta, los rayos x y los rayos γ*

Las regiones del espectro electromagnético, difieren en cuanto a frecuencia (ν), longitud de onda (λ) y energía (E), las cuales permiten diferenciar sustancialmente la generación, detección e interacción con la materia [8].

Estas magnitudes están relacionadas con la energía por la conocida ecuación de Planck.

$$E = h\nu \quad 1.1$$

Donde $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$, es la constante de Planck

La siguiente figura ilustra el espectro electromagnético indicando los diferentes tipos de radiación con los intervalos de frecuencia y longitud de onda en los cuales se detectan.

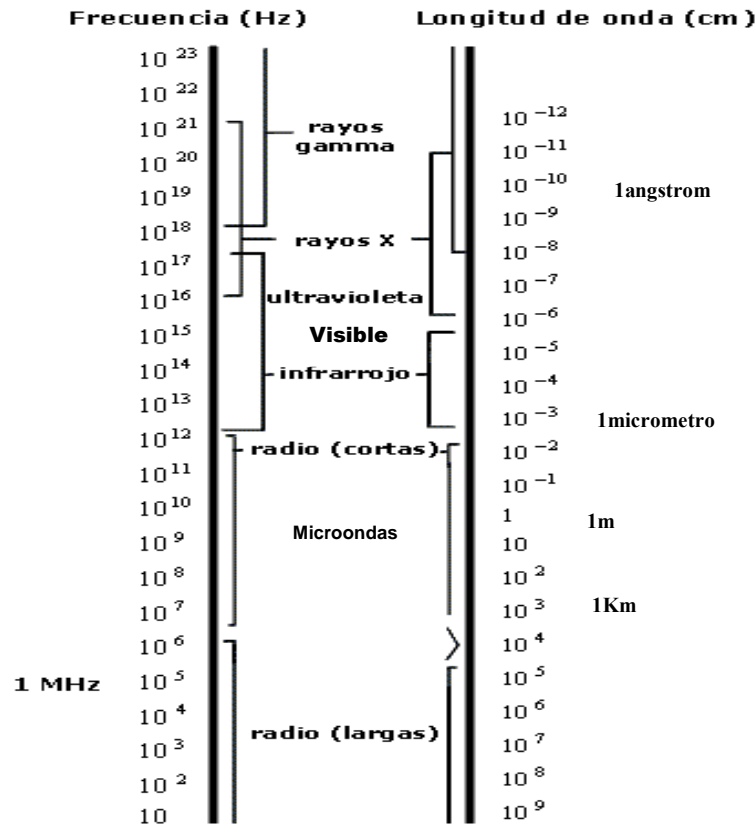


Figura 1.2 El espectro electromagnético. Se muestran las diferentes regiones conocidas, la frecuencia y longitud de onda.

Las diferentes técnicas espectroscópicas, actúan en rangos relativamente definidos de la frecuencia, dependiendo del proceso involucrado y de las magnitudes en la energía asociadas con ese proceso.

Para el caso de los niveles de energía electrónicos, ellos están separados por un amplio rango de energía. Los electrones localizados en los niveles de energía externos involucran transiciones en un intervalo de energía que va de 0.5 a 6 eV, estos electrones son comúnmente llamados *electrones de valencia* y pueden ser excitados apropiadamente con radiación ultravioleta, en el visible ó en el infrarrojo cercano, en un intervalo de longitud de onda que va de 200nm hasta 3000nm [9]. Este intervalo del espectro electromagnético, es llamado *el intervalo óptico* y da lugar a la *espectroscopia óptica*.

1.2 Espectroscopia óptica

Si una muestra sólida se ilumina con un haz de luz de intensidad I_0 , se observa que ésta disminuye después de pasar a través de la muestra, esto es, la intensidad I_t del haz transmitido será menor que la intensidad del haz incidente I_0 . En la figura 1.3 podemos ver los procesos que ocurren después de hacer incidir un haz de luz con intensidad I_0 . Aquí ocurren varios procesos que contribuyen a la atenuación del haz, tales como la *absorción*, *reflexión* y *esparcimiento* [10].

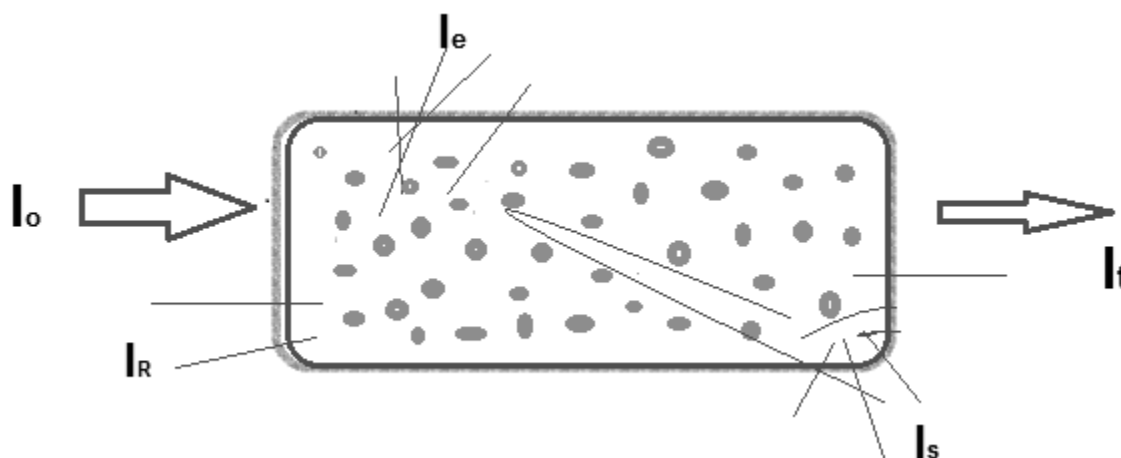


Figura 1.3. Procesos ópticos que ocurren después de hacer incidir un haz de luz, con intensidad I_0

La espectroscopia óptica (de absorción, emisión, reflexión) analiza la frecuencia e intensidad de los haces emergentes en 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 emisión y de la reflexión así como los procesos de transmisión de luz por el objeto. También provee una excelente herramienta para poder obtener información sobre la estructura electrónica de emisión y/o absorción, sus sitios de red y sus entornos. Es decir, nos permite “mirar” el interior de los sólidos analizando la luz que sale del material.

Tabla 1.1. Intervalos espectrales asociados a los colores que constituyen el visible.
Se indica además de la longitud de onda, la frecuencia y la energía.

COLOR	$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\times 10^{14} \text{ Hz})$	E (eV)
Violeta	390 – 455	7.69 – 6.59	3.18 – 2.73
Azul	455 – 492	6.59 – 6.10	2.73 – 2.52
Verde	492 – 577	6.10 – 5.20	2.52 – 2.15
Amarillo	577 – 597	5.20 – 5.03	2.15 – 2.08
Naranja	597 – 622	5.03 – 4.82	2.08 – 1.99
Rojo	622 – 780	4.82 – 3.84	1.99 – 1.59

Un fuerte desarrollo de los espectrofotómetros durante la primera mitad del siglo XIX proporciono una importante cantidad de espectros de materiales en forma gaseosa o vapor. Pero fue en 1913, cuando el físico danés **Niels Bohr** (1885 - 1962) elaboró una teoría que proporciona una explicación del espectro del átomo de hidrogeno, previamente registrado por J.J. Balmer² en 1885, lo cual permitió un gran impulso para la aparición de la *Mecánica Cuántica*, dando un paso fundamental para obtener una explicación satisfactoria de una variedad de espectros de átomos y moléculas.

Por otro lado, en los sólidos cristalinos se tiene un arreglo atómico en torno a cada ión ópticamente activo (IOA) a la absorción y/o emisión. Así, la perturbación en combinación con la excitación o emisión de luz depende de la dirección, porque las fuerzas entre los enlaces tienen dirección. Esto no ocurre en los metales por la naturaleza del enlace metálico. De este modo la luz entrante o saliente (*absorción o emisión*) debe dar información sobre la estructura cristalina en torno al IOA. Dicho de manera general con la *simetría del sitio ocupado por el IOA* [11].

Otro de los aspectos que hacen la diferencia es que el ión tiene una estructura electrónica susceptible de ser modificada ó excitada por radiación de energía del orden de eV; es decir, desde fotones pertenecientes al **visible, UV e IR cercano, absorber energía de frecuencias en torno a los 10¹⁵ Hz y devolver energía de ése orden de magnitud** o en forma de calor.

Para que eso ocurra los electrones más externos y por lo tanto, menos ligados, pertenecen a una subcapa no llena.

Un grupo de iones interesantes son el primer grupo de los iones de metales de transición que se muestran en la tabla 1.2

Tabla 1.2

Ion				n
Ti ³⁺	V ⁴⁺			1
V ³⁺	Cr ⁴⁺	Mn ⁵⁺		2
V ²⁺	Cr ³⁺	Mn ⁴⁺		3
Cr ²⁺	Mn ³⁺			4
Mn ²⁺	Fe ³⁺			5
Fe ²⁺	Co ³⁺			6
Fe ⁺	Co ²⁺	Ni ³⁺		7
Co ⁺	Ni ²⁺			8
Ni ⁺	Cu ²⁺			9

Si a los iones de Ti³⁺ se les retira un electrón resulta un ión con la estructura electrónica de Argón de capa electrónica cerrada y esféricamente distribuida, esto es de tipo Ar. Los electrones se acomodan como argón y el núcleo que es de titanio tiene 4 cargas protónicas

²J.J.Balmer encontró la relación: $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ con n = 3, ...

en exceso. Así para los iones del primer grupo de transición (tabla 1.2) se representan su estructura como $[\text{Ar}]^{18} 3d^n$ con $n = 1, 2, \dots, 9$, dichos iones tienen un estado base como se establece en las Reglas de Hund [12].

Reglas de Hund:

- *Entre dos estados con máxima multiplicidad de espín, el más estable es el de máxima multiplicidad orbital.*
- *El término de menor energía es aquel que tiene máxima multiplicidad de espín.*

Considerando también el Principio de Exclusión de Pauli:

No puede haber más de un electrón en un estado dado de la energía cuando este estado está descrito completamente por los cuatro números cuánticos n, l, m_l, m_s .

Como se observa, los electrones no están apareados hasta $n = 5$ pero después siempre hay electrones apareados lo que da lugar a que su energía de excitación no sea relativamente alta. Resultan ser energías del orden del visible o menos (de 1 a 3) eV.

Además, existen otras configuraciones de tierras raras divalentes como Eu^{2+} que dan lugar a configuraciones con electrones f . El estado base de los iones de europio (Eu^{2+}) es $(4f^7)$ y su estado excitado es $4d^6 5d^1$ que han sido estudiados muy intensamente en el IFUNAM [13].

1.2.1 Absorción

Como hemos mencionado, la espectroscopia estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión por parte de una muestra de radiaciones de frecuencias determinadas.

Los espectros de absorción se obtienen haciendo pasar algún tipo de luz sobre la sustancia que deseamos analizar. Se observa que la sustancia absorbe una parte de esta radiación. La luz que sale corresponde al espectro de absorción, y produce un patrón de franjas claras y oscuras que pertenece a la radiación en función de la longitud de onda que absorbió la sustancia.

Cuando un haz de luz incide sobre un material, ocurren diversos procesos de interacción, los cuales han sido mencionados en la sección 1.2

En el caso de los procesos de absorción y dispersión, figura 1.4, existe una reducción en la intensidad I del haz incidente, la cual se puede describir mediante la siguiente ecuación

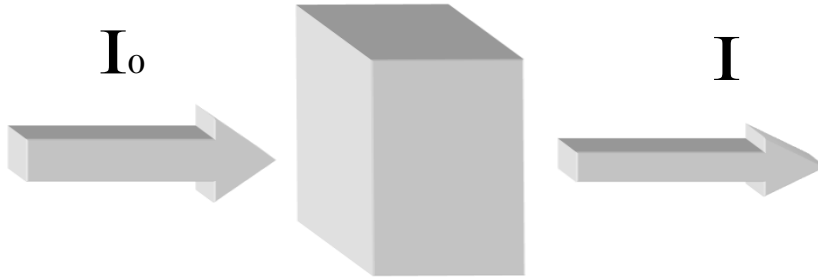
$$dI = -\alpha I dx \quad 1.2$$

donde α es un coeficiente de absorción y es una función de λ para un material específico.

Integrando esta ecuación obtenemos:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad 1.3$$

Donde podemos percibir una atenuación exponencial que relaciona la intensidad de luz que entra menos la pérdida en reflexión en la superficie a una distancia x . Esta ecuación es conocida como la *Ley Lambert-Beer* [14].



Absorbancia o densidad óptica y Transmitancia

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

De las ecuaciones anteriores se puede observar que para un haz incidente de frecuencia ν , la intensidad espectral disminuye exponencialmente en función de la distancia y está controlada por el coeficiente de absorción α .

Para determinar el coeficiente de absorción α , expresemos la ecuación 1.3 de la siguiente forma

$$\frac{I_0}{I} = \exp(\alpha x) \quad 1.4$$

Aplicamos logaritmo en ambos lados, obtenemos:

$$\log(I_0 / I) = \log[\exp(\alpha x)]$$

$$\log(I_0 / I) = \alpha x \log e$$

Ahora la expresión del lado izquierdo $\log(I_0 / I)$, es definida como la *absorbancia* o *densidad óptica* que denotaremos como **DO**.

$$DO = \log(I_0 / I) \quad 1.5$$

De este modo:

$$DO = \alpha x \log e$$

De la cual obtenemos α como función de x .

$$\alpha = \frac{DO}{x \log(e)} = \frac{2.303 DO}{x} \quad 1.6$$

Otras propiedades ópticas de interés son la *transmitancia* (T) y la *absortancia* (A) definidas como sigue:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{transmitancia}$$

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} \quad \text{absortancia}$$

Obsérvese que Absorbancia = DO = $\log(1/T)$

La densidad óptica, se puede relacionar con la *transmitancia* (T) y la *absortancia* (A)

$$T = 10^{-DO}$$

$$A = 1 - 10^{-DO}$$

1.2.2 Emisión

Cada sustancia al ser excitada (con luz por ejemplo) emite ciertas radiaciones características que permiten identificarla, esta radiación al ser analizada con un espectroscopio, nos da el espectro de emisión del compuesto.

En la absorción, tomando en cuenta un sistema simple de 2 niveles (figura 1.6), se va del estado base al estado excitado [15].

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 solamente uno de los múltiples mecanismos por el cual el sistema puede ser excitado. En sentido general, la luminiscencia es la emisión de luz desde un sistema que es excitado por alguna forma de energía.

Una de estas formas es la llamada *fotoluminiscencia*, la cual ocurre después de excitar con luz (radiación electromagnética en la región del intervalo óptico).

En la figura 1.5 mostramos un sistema simple de dos niveles de energía, por lo regular en materiales sólidos casi siempre la energía de emisión es menor que la energía de absorción.

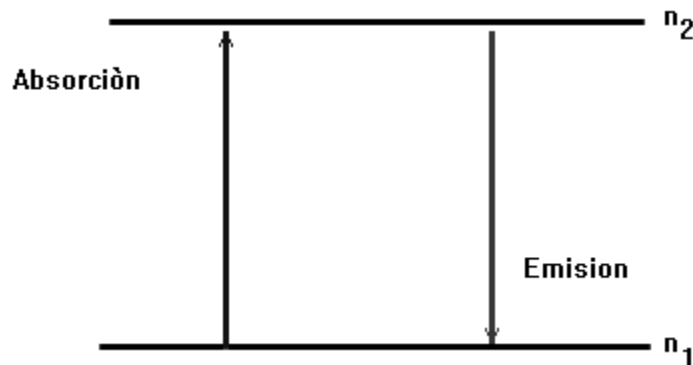


Figura 1.5 Representación esquemática de un sistema simple de dos niveles para mostrar el mecanismo de absorción y emisión. Donde n_1 y n_2 son los niveles base y excitado.

A esta diferencia en energías se le conoce como *desplazamiento Stokes*. Se abordará un modelo que ayuda a comprender este fenómeno.

1.3 Vida medias

En las secciones anteriores hemos considerado que la intensidad de excitación se mantuvo constante en el tiempo, esto es, hemos tratado con ondas de excitación continua. Esta situación corresponde al caso estacionario, 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 relevante puede ser obtenida bajo una onda de excitación pulsada.

Este tipo de excitación promueve una densidad estacionaria de centros N en el estado excitado. Después de 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 del estado excitado sigue una regla muy general, dada por la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad 1.7$$

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

$$A_T = A + A_{nr} \quad 1.8$$

siendo A la razón radiativa y A_{nr} es la razón no radiativa.

La solución de la ecuación 1.7 da la densidad de centros excitados para cualquier tiempo t

$$N(t) = N_0 \exp(-A_T t) \quad 1.9$$

En la cual se tiene que N_0 es la densidad de centros excitados para $t = 0$, justo después de que el pulso de luz ha sido absorbido.

El proceso de desexcitación puede ser observado experimentalmente analizando el decaimiento temporal de la luz emitida.

La intensidad de luz emitida a un tiempo t, $I_{em}(t)$, $I = Nh\nu$ es proporcional a la densidad de centros desexcitados por unidad de tiempo, $\left(\frac{dN}{dt}\right)_{rad.} = AN(t)$ así, se puede escribir como:

$$I_{em}(t) = kAN(t) = I_0 \exp(-A_T t) \quad 1.10$$

Donde k es una constante de proporcionalidad de orden geométrico del emisor al fotodetector del ángulo experimental. De este modo se puede ver que $I_0 = kAN_0$ es la intensidad en $t = 0$. La ecuación anterior corresponde a un decaimiento exponencial para la intensidad emitida, con una vida media dada por $\tau = 1/A_T$.

Esta vida media representa el tiempo en la cual la intensidad emitida decae justo a la mitad, y puede ser obtenida a partir de la pendiente de la grafica 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, esto es la razón radiativa mas la no radiativa, se escribe usualmente como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr} \quad 1.11$$

con $\tau_0 = 1/A$ 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, $A_{nr} = 0$.

1.4 Intensidad de oscilador

El parámetro Γ (a la mitad del máximo ancho medio) determina el ancho de la resonancia, está relacionada con la vida media de un estado excitado a través del principio de incertidumbre. La intensidad de oscilador f es interpretado como una cantidad cuántica relacionada con la probabilidad de transición en un proceso de absorción [16].

Para una transición espontanea en un proceso *dipolar eléctrico* (ED), $A(ED)$ la rapidez de decaimiento y la intensidad de oscilador $f(ED)$ pueden ser relacionados como:

$$A(ED) = \frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{E_{Loc}}{E} \right)^2 n \right] f(ED) \quad 1.12$$

Cuando se sustituyen los valores de las constantes físicas y considerando $(E_{Loc}/E)^2 = (1/3(n+2))^2$ donde n es el índice de refracción, como un término de corrección local de campo, se tiene:

$$f(ED) \tau_R = 1.5 \times 10^4 \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2+2) \right]^2 n}$$

o bien, reordenando

$$f\tau_0 = 1.51 \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{\lambda_0^2}{n} \quad 1.13$$

Aquí λ_0 es la longitud de onda en el vacío y n el índice de refracción.

Para $\lambda = 0.5\mu\text{m}$ y $n \cong 1$ se tiene $f\tau_R \cong 4 \times 10^{-9}$ para una transición dipolar eléctrica en el visible, para un átomo libre tiene un tiempo radiactivo de 4×10^{-9} s, mientras que para un centro eléctrico en un sólido para el cual $n \cong 1.5$, $\tau_R \cong 10^{-8}$ s para una transición dipolar eléctrica.

CAPITULO II

Teoría del Campo Cristalino

2.1 Campo cristalino

Los iones pueden existir en estado gaseoso y su estudio es parte de la espectroscopia atómica. Se supone que la distancia entre iones es de tal magnitud que los niveles de energía apenas son perturbados ligeramente. La espectroscopia óptica en sólidos trata de iones vecinos tan próximos que sus orbitales están en una intensa interacción eléctrica. Un ión luminiscente –o bien, ópticamente activo– es afectado fuertemente por esta interacción. En este capítulo analizaremos el efecto sobre los iones impureza de la red.

Los iones constituyentes de una red -o cristal- contienen una carga eléctrica efectiva, en general, los cristales son formados por la atracción de fuerzas eléctricas entre los iones que hacen posible la condensación y la formación de los arreglos periódicos de los cristales. Así, algunos iones pueden entrar como impurezas y estar bajo la influencia del campo eléctrico de su entono.

Dependiendo de ciertas fuerzas se tienen el *enlace iónico* y el *enlace covalente* los cuales son aproximaciones pues, en general no son totalmente iónicos o covalentes [17, 18].

La energía de campo cristalino es debida a la interacción coulombiana entre los iones a través de las cargas, se establece estimando una distancia de 2 Å, dada aproximadamente Como:

$$\frac{e^2}{r} \sim 6 \times 10^4 \text{cm}^{-1} \text{ (poco más de 7eV).}$$

El hamiltoniano puede expresarse como sigue:

$$H = H_{il} + H_{cc} \quad 2.1$$

En el cual $H_{il} = H_o + H_{ee} + H_{so}$ (2.2) es el Hamiltoniano del ión libre.

La expresión para cada uno de ellos es: H_{cc}

$$H_o = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{ne}}; \quad r_{ne} = \text{distancia electrón núcleo}$$

$$H_{so} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad \text{interacción spin-órbita}$$

$$H_{ee} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} \quad \text{interacción coulombiana repulsiva}$$

$$H_{cc} = \sum eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \text{interacción con los iones del cristal}$$

El primer término H_o es el hamiltoniano del campo central, como el átomo de hidrógeno, y por tanto está constituido de la energía cinética y de la energía potencial coulombiana. La solución de este hamiltoniano es bien conocida en términos de sus componentes radial $R_l^m(r)$ y angular; polinomios de Laguerre y los armónicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$, respectivamente. El siguiente componente del hamiltoniano es la interacción espín – órbita sumada sobre los electrones. H_{ee} es un término que toma en cuenta cualquier perturbación debido a las interacciones de Coulomb entre los electrones externos o de valencia, es decir la interacción electrón – electrón.

La interacción electrostática entre electrones del propio ión da lugar a una contribución de energía para cada uno de los electrones, así como la interacción de cada uno de ellos con el núcleo.

El ión ópticamente activo tiene un entorno de iones vecinos los cuales conforman un campo eléctrico por medio de un arreglo con una simetría determinada sobre el ión central ó impureza; *al campo eléctrico sobre el ión ópticamente activo se le denomina **campo cristalino***.

Para propósito del estudio de la influencia del campo cristalino sobre cada ión en particular se establecen tres casos, a saber: campo cristalino débil, intermedio y fuerte. Es decir, por medio de la comparación entre las magnitudes de las energías de cada una de las contribuciones respectivas de la ecuación anterior se tiene [19]:

- Campo cristalino débil.- $H_{cc} \ll H_{so}, H_{ee}, H_o$
El campo cristalino es el menor elemento de la contribución a la energía del ión. Los niveles serán perturbados levemente por el campo del cristal.
- intermedio.- $H_{so} \ll H_{cc} < H_{ee}$
En este caso el campo cristalino domina sobre la interacción de espín-órbita, pero es menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí el campo cristalino es considerado una perturbación sobre los términos $2S + 1 L$. Esta aproximación se aplica en centros de iones de metales de transición en algunos cristales.

- Campo cristalino fuerte. $H_{so} < H_{ee} < H_{cc}$
 En esta aproximación el término del campo cristalino domina sobre la interacción electrón – electrón y la correspondiente a espín - órbita. Esta aproximación es útil para algunos iones de *metales de transición* en algunos ambientes cristalinos.

Ahora bien, en primer lugar consideremos el ión ópticamente activo con un solo electrón *d* con un número cuántico principal $n = 3$, en la capa M de la tabla periódica de los elementos, esto corresponde a un ión de titanio trivalente Ti^{3+} .

La configuración electrónica del titanio trivalente es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ ó bien se puede escribir como una estructura de capa cerrada de argón $[Ar] = [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ y una subcapa $3d^1$, de la forma: $[Ar] 3d^1$.

El ión Ti^{3+} se considerara como una capa cerrada de $[Ar]$ y un electrón externo $3d^1$ cuya carga neta es $3+$. Así el ión es en primera instancia semejante a un átomo hidrogenoide con una carga central y un electrón externo que admite una solución tipo átomo de hidrógeno.

2.1.1 Campo cristalino sobre un ion d^1 .

Definimos a un ion tipo *d* como aquel que contiene electrones ocupando el orbital *d*, como por ejemplo los metales de transición. Supongamos un ion tipo *d* inmerso en un cristal iónico, su hamiltoniano (despreciando H_{ee} y H_{so}) será:

$$H = H_0 + H_{cris} \quad 2.3$$

El término H_0 , está dado por la ecuación: $H_0 = p^2/2m - Ze^2/r$ y sus eigenestados son: $\{| n, l, m \rangle$, siendo $|m| \leq l\}$ correspondientes al eigenvalor $E_n = E_0$ (con degeneración orbital $2l+1=5$) y el término H_{cris} es el hamiltoniano del campo cristalino que rodea al ion *d*.

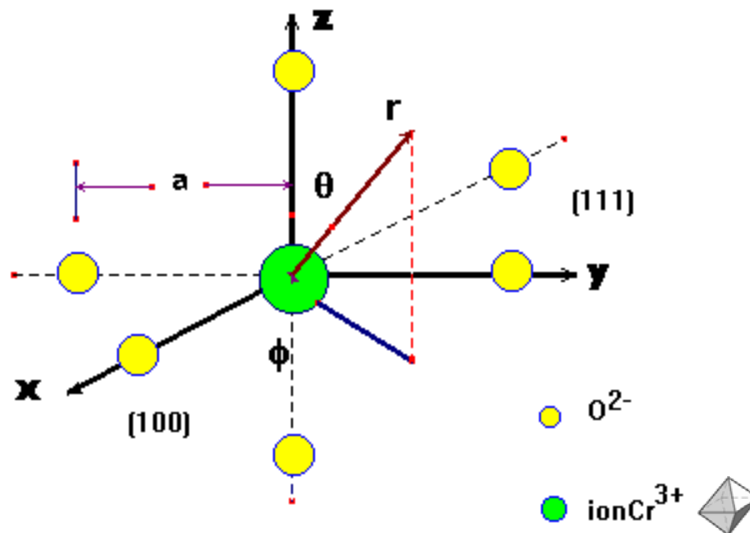


Fig. 2.1 Arreglo octaédrico de los iones ligandos con carga $2-$ a una distancia a del ión *d* centrado en el origen.

Obtendremos la forma explícita de H_{cris} para el caso específico en que los primeros vecinos (llamados ligandos) al ion d tienen un arreglo octaédrico, como puede verse en la figura 2.1

En la aproximación de campo cristalino la carga del entorno no penetra en la región ocupada por el ion central, y por tanto, el potencial $V_i(r, \theta, \varphi)$ debido al i -ésimo ligando satisface la ecuación de Laplace.

Considerando que los iones ligandos están sobre una esfera de radio $a > r$ (siendo “ a ” la distancia del ion d a cada uno de los ligandos), podemos expresar a $V_i(r, \theta, \varphi)$ como una expansión en armónicos esféricos [20]

$$V_i(r, \theta, \varphi) = 4\pi Ze \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} Y_k^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_k^m(\theta, \varphi) \quad 2.4$$

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

$$V(r, \theta, \varphi) = 4\pi Ze \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_k^m(\theta, \varphi) \quad 2.5$$

y por lo tanto el hamiltoniano H_{cris} dado por la ecuación (1-2) será

$$H_{\text{cri}} = 4\pi Ze^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \left[\sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \phi_i) \right] Y_k^m(\theta, \varphi) \quad 2.6$$

Esta última ecuación tiene una infinidad de términos, sin embargo para el arreglo octaédrico de ligandos que estamos considerando, con un error pequeño se puede aproximar así:

$$H_{\text{cri}} = \frac{24\pi Ze^2}{a} (Y_0^0)^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} Dr^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4) \right] \quad 2.7$$

En la cual $D = (35 Ze^2/4a^5)$ es el coeficiente que depende de la distancia inter-iónica – a –. De aquí que el campo cristalino sea, aproximadamente, proporcional al inverso de la quinta potencia de la distancia inter-iónica.

Ahora, si aplicamos la teoría de perturbaciones al ión d , puede demostrarse que la degeneración quintuple del nivel d^1 del ión libre queda dividida en dos niveles energéticos, (ver figura 2.2) uno doblemente degenerado, $+6Dq$ y el otro con valor de $-4Dq$ triplemente degenerado. Siendo q un parámetro positivo definido como:

$$q = 2/105 \langle n, 1 | r^4 | n, 1 \rangle \quad 2.8$$

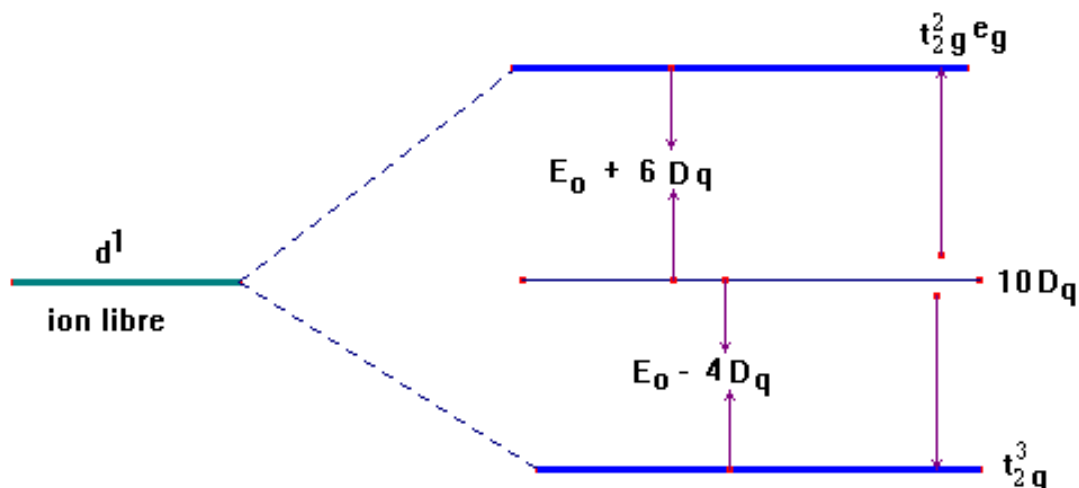


Figura 2.2. Niveles de energía de un ion tipo d en un campo cristalino octaedral.

La separación energética entre estos niveles es $10Dq$, esta cantidad es un parámetro de gran importancia en el estudio de los iones de tipo d .

Dq es comúnmente expresada en cm^{-1} , donde $1\text{ev} = 8064\text{cm}^{-1}$

En la ec. 2.7 el primer término, repulsivo desplaza por igual a los niveles d , mientras que el segundo produce un desdoblamiento entre los niveles e_g y t_{2g} como se muestra en la figura 2.2. Los niveles e_g se sitúan por encima de los niveles t_{2g} ya que las funciones de onda e_g apuntan hacia los ligandos que las t_{2g} y los electrones correspondientes sufren una mayor repulsión.

De acuerdo con la notación usada, las letras minúsculas, a , b , c , etcétera, se emplean para describir *sistemas con un solo electrón*. Las letras mayúsculas, A , E , T , se refieren a *estados con varios electrones*. Estos símbolos proporcionan información sobre la degeneración, esto es sobre el número de formas en las que se puede producir la misma energía. Un estado representado por a o b es no degenerado y corresponde a un orbital simple. Los estados e y t se encuentran doble y triplemente degenerados respectivamente.

2.2 Tratamiento simple del campo cristalino.

Existe un tratamiento que ha sido aplicado con éxito para comprender el *campo cristalino* y es *la teoría de grupos*. Sin embargo, aquí se expone un tratamiento simple a partir de las funciones de onda hidrogenoides.

Por otro lado, lo que nos interesa es determinar los niveles de energía de un ión d^1 en un entorno geométrico como se muestra en la siguiente figura (2.3):

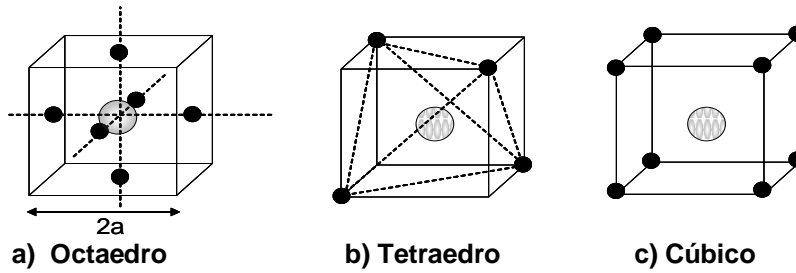


Figura 2.3 Los iones se acomodan en entornos regulares de simetría como la que se indica. En el centro del cubo se sitúa el ion impureza.

Para ello tenemos los tipos de orbitales del átomo de hidrógeno, esto es la función de onda Ψ dada por:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad 2.9$$

Donde n, l, m son los números cuánticos principal, de momento angular y proyección del momento angular, respectivamente. Las funciones angulares son:

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l-|m|)!} \right] P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp im\phi$$

Las funciones radiales $R_{nl}(r)$ se pueden tener como funciones indeterminadas ya que son modificadas cuando un electrón o ión es introducido en una red, en esta presentación puede pasarse por alto sin que se pierda la idea principal.

El producto de dos funciones angulares como las anteriores se conocen como el armónico esférico de grado l y orden m .

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^L \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

La función de arriba $P_l^m(\cos \theta)$ son los polinomios asociados de Legendre, los se pueden desarrollar así:

$$P_l^m(x) \equiv \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

Para las cuales con $l = 0, 1, 2, 3$ representan las funciones angulares de los orbitales **s**, **p**, **d** y **f** respectivamente. Es conveniente usar combinaciones lineales de las funciones angulares arriba citadas con el propósito de que las expresiones no sean complejas sino que sean puramente reales ó imaginarias. De hecho se trata de sumas y diferencias simples.

También proporcionan una notación que hace más fácil la representación de las funciones angulares como lo muestra la tabla 2.1 [21].

TABLA 2.1 Funciones angulares para algunos valores l y m de $Y_l^m(\theta, \phi)$

p	$m=0$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
$l=1$	$m=\pm 1$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen} \theta \exp(\pm i\phi)$
d	$m=0$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$l=2$	$m=\pm 1$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{sen} \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi)$
f	$m=\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{sen}^2 \theta \exp(\pm i\phi)$
	$m=0$	$\sqrt{\frac{14}{32\pi}} (5 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta$
$l=3$	$m=\pm 1$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \text{sen} \theta \exp(\pm i\phi)$
	$m=\pm 2$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \text{sen}^2 \theta \cos \theta \exp(\pm 2i\phi)$
	$m=\pm 3$	$\sqrt{\frac{15}{64\pi}} \text{sen}^3 \theta \exp(\pm 3i\phi)$

La combinación para representar los orbitales p_x , p_y y p_z se muestran en las siguientes expresiones:

$$p_x \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [1/1 > + / -1 >] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{sen}\theta \cos\varphi$$

$$p_y \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [1/1 > - / -1 >] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} i \text{sen}\theta \text{sen}\varphi$$

$$p_z \equiv 1/0 > \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

Que se representan esquemáticamente en la siguiente figura.

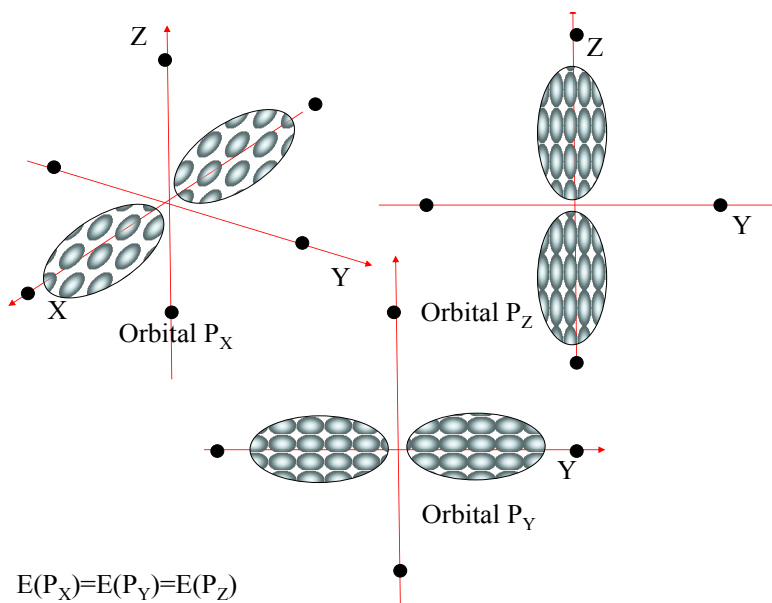


Figura 2.4. Se ilustran los tres niveles p , mostrando en cada caso su orientación.

En cada caso los orbitales están en un entorno octaédrico lo que los hace equivalentes en relación a sus vecinos. Un orbital puede acomodarse en cualquiera de ellos porque la energía de interacción con las cargas puntuales es idéntica en cada una de las posiciones o bien del orbital en virtud de que los arreglos geométricos son semejantes.

La degeneración representada de los estados se indica con la igualdad en energía. Esta puede modificarse, es decir romperla parcialmente si las distancias a los respectivos iones vecinos son modificadas.

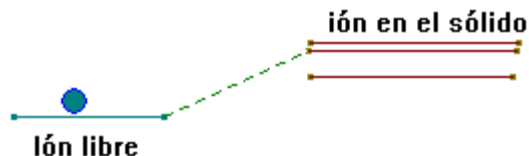


Figura 2.5. Se indica solamente el nivel de energía del ion libre con orbital p y la energía de los tres orbitales p .

En particular, si la distancia de los iones vecinos, (sobre el eje Z) hacia el orbital p_z aumenta, y las otras dos sobre el eje X y Y no son afectadas, la energía dependerá de esa distancia. Esto se representa en la figura 2.6

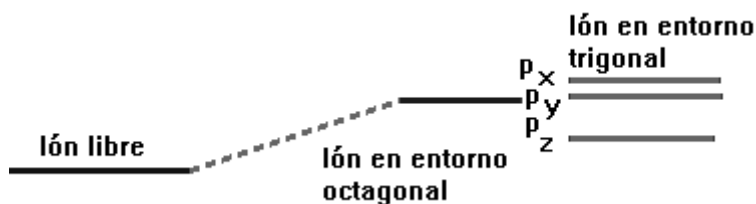


Figura 2.6 Separación del ión libre en los orbitales x, y, z.

La simetría ha sido modificada de octaedral a tetragonal y los niveles de energía denotan, debe ser detectado en los espectros ópticos. En el caso de tener que alojar más electrones se puede llegar a seis en virtud del Principio de Exclusión de Pauli.

Si bien, es atractivo tratar con orbitales p dada su sencillez, el caso que más concierne es el que se refiere a electrones d de los iones de metales de transición y en particular, del ión Cr^{3+} . En primera instancia se tratará de un solo electrón d y después aumentaremos a dos y tres electrones para entender al Cr^{3+} .

Los orbitales d tienen una degeneración 5 ($D = 2l + 1$ con $l=2$) y pueden alojar hasta 10 electrones, considerando el espín, $3d^1$ y $3d^{10}$ respectivamente, su forma en función de las variables angulares se ilustra en la figura 2.7.

De acuerdo a la figura 2.8, se nota que tres de ellos tienen forma semejante y solo la orientación los distingue.

Los puntos indican la posición de los iones vecinos de la red, en un arreglo octaedral, en torno al ión con electrón d .

Dada la geometría y la orientación relativa de los orbitales se puede estimar que la energía de interacción en el caso del orbital d_{yz} es menor que el orbital llamado d_{z^2} , análogamente para d_{xy} y d_{xz} de configuración semejante a d_{yz} . Figura 2.7

Estos orbitales son funciones reales derivadas de las combinaciones lineales de los armónicos esféricos:

$$\begin{array}{lll}
 d_{z^2} \propto Y_2^0 & d_{x^2-y^2} \propto (Y_2^2 + Y_2^{-2}) & \\
 d_{xy} \propto -i(Y_2^2 - Y_2^{-2}) & d_{xz} \propto (Y_2^1 - Y_2^{-1}) & d_{yz} \propto i(Y_2^1 + Y_2^{-1})
 \end{array}$$

También los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son exoenergéticos, [19] aunque no es tan obvio.

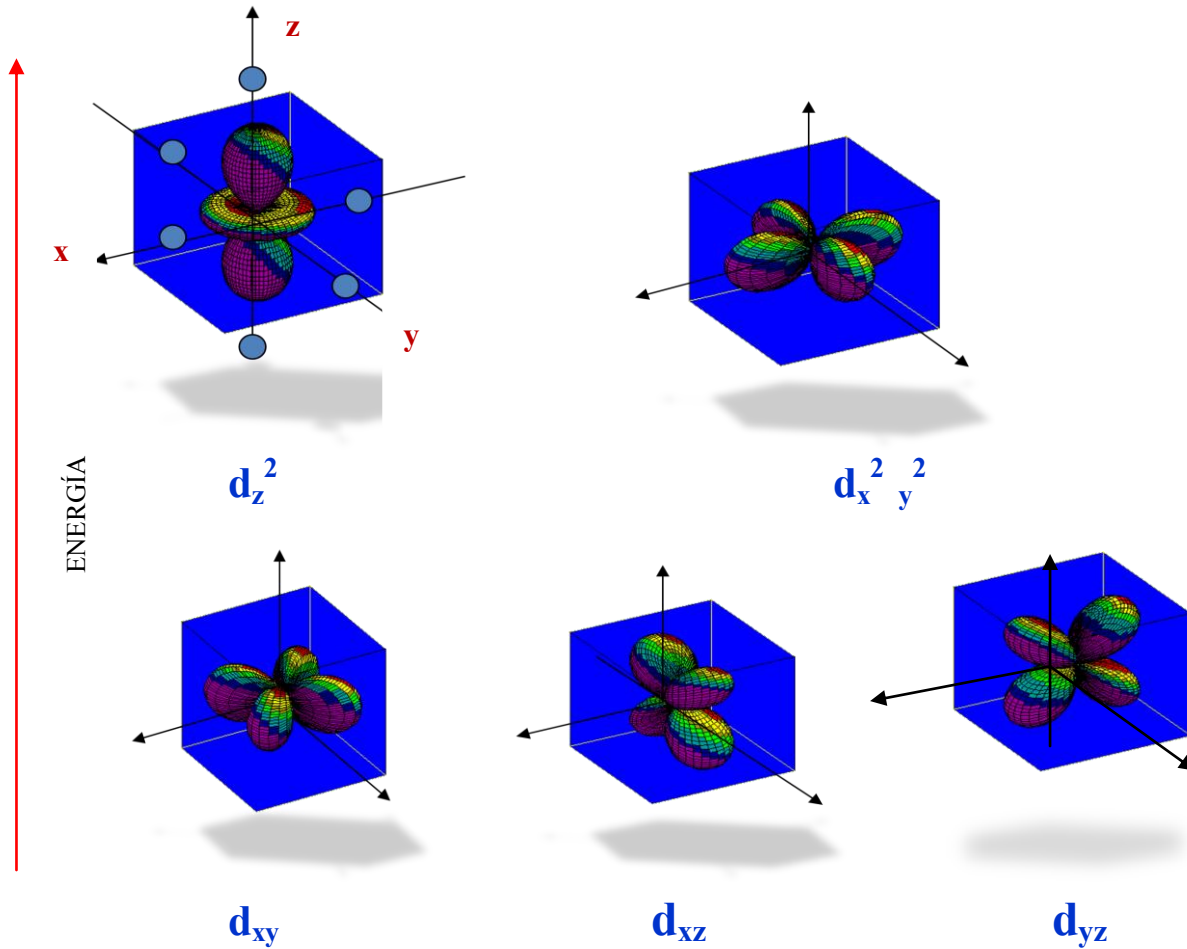


Figura 2.7 Se ilustra el efecto de un arreglo de orbitales d en simetría octaédrica de un ion central. (con permiso de S.I. Márquez Flores)

De ésta manera, el conjunto de cargas octaédrica rompe parcialmente la degeneración en dos niveles de energía; uno, de menor energía, llamado t_{2g} triplemente degenerado, correspondiente a los estados d_{yz} , d_{xy} y d_{xz} ; y uno de mayor energía doblemente degenerado, representado por e_g y que corresponde a los estados d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. Fig. 2.8

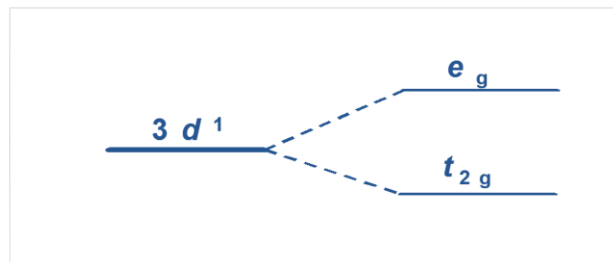


Figura 2.8. El desdoblamiento de un nivel de energía como resultado de un entorno octaédrico.

La separación en energía de los niveles e_g y t_{2g} está en relación con la intensidad de campo del arreglo de cargas octaedral en el entorno del sitio central donde se encuentra el ión del tipo d. A esta separación se le asigna un valor llamado $10Dq$ que es la medida de intensidad de campo cristalino. Después trataremos lo relacionado a los niveles e_g y t_{2g} .

El problema ahora es entender cuando el ión tiene dos electrones, es decir d^2 , dentro del arreglo octaedral. Dos electrones en sus respectivos orbitales tienen una repulsión mutua, además de la existente con su entorno octaedral que dio lugar a los niveles de la figura anterior.

Tomando de inicio un orbital d_{xy} el otro será escogido de entre $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 , d_{xz} ó d_{yz} . Los dos primeros corresponden a los que tienen interacción fuerte con los vecinos. Uno de ellos $-d_{x^2-y^2}-$ tiene además una fuerte cercanía con d_{xy} . Pero con d_{xz} (ó d_{yz}) la interacción electrostática fuerte ocurre con d_z^2 .

Dado el carácter de inicio de cualquiera de los estados d_{xy} , d_{xz} ó d_{yz} , la interacción entre sí y además con el arreglo octaedral, resulta que se favorece, en términos de menor energía, escoger dos orbitales de entre estos últimos, como el arreglo de menor energía.

Así, en estas condiciones, se tiene tres orbitales disponibles y dos electrones para colocarse, lo que conforma un triplete. Este es el estado base que llamamos T (conforme a la notación de teoría de grupos que indica triple degeneración).

Por otro lado, el estado excitado de mayor energía corresponde –de un ión d^2 – a que los dos electrones se encuentren arriba- en los dos e_g según la figura - y con solo una forma de acomodar; por lo que tiene una degeneración uno (se denotará como A, conforme a la teoría de grupos).

Ahora, en forma intermedia se tiene un electrón en t_g y otro en e_g y aunque se tienen 6 formas de acomodar, tres de ellas están negadas por la fuerte repulsión electrostática que se generan entre algunas de ellas, tal como se explicó en el párrafo anterior.

Por lo tanto, el estado de ión libre se rompe en tres estados de degeneración 3, 3 y 1, en el orden creciente de energía, respectivamente. Como se muestra en la siguiente figura.



*Figura. 2.9 Se acomodan dos electrones d.
Es de hacer notar que los spines deben satisfacer las reglas de Hund.*

Ahora el paso es acomodar de un ión d^3 los respectivos electrones de manera semejante al caso de dos electrones. Así, los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} tienen cada uno una energía de interacción con los otros dos y en cada caso son iguales entre sí, además una sola forma de acomodarlos. Por ello, se trata de un nivel no degenerado (se denota como A).

La excitación de uno de los electrones tiene lugar a e_g y dos permanecen en t_{2g} existen tres permutaciones en t_{2g} y dos en e_g . Aunque se dan $3 \times 2 = 6$ probables permutaciones entre los dos niveles, tres de ellas tienen una fuerte repulsión electrostática. Resulta en tres formas de acomodar y es un triplete, es decir T.

La excitación siguiente consiste en un electrón en t_{2g} y dos electrones en e_g . Por lo tanto, existen 3 permutaciones en t_{2g} y 1 en e_g . Se trata de un triplete T.

Estos tres estados provenientes de un ${}^4F_{3/2}$ del ión Cr^{3+} y se representan en la siguiente figura.

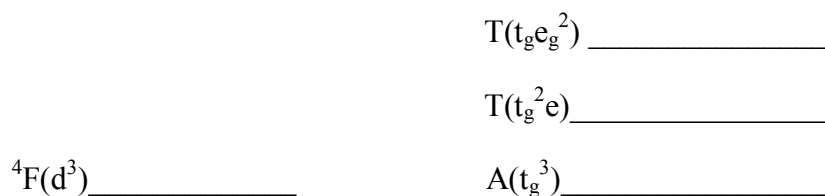


Figura. 2.10

Hasta ahora, todos los electrones partieron de un estado ${}^4F_{3/2}$ en el cual tienen sus spines paralelos de manera que tienen la máxima multiplicidad en spin. Por ello no se analiza su contribución en la energía.

El ión libre, tiene un estado excitado 4P , como se analizó antes, cuya suma de la proyección de los momentos angulares es 1 y $S = 3/2$. Es decir si $L = 1$ y $2L + 1 = 3$. La multiplicidad de P es tres (o en otra forma es un T) y, aunque no se puede seguir el camino seguido hasta ahora, una forma que se desprende del párrafo anterior es de la forma $T(t_g^2 e)$

Otro estado excitado de ión libre – el 2G – es de multiplicidad $2 \times 4 + 1 = 9$ se rompe parcialmente en dos niveles de degeneración tres, uno de degeneración dos y uno de degeneración 1 (dos T, uno E y uno A que totalizan 9).

Del rompimiento mencionado de 2G deviene un nivel de energía muy importante para el análisis de la absorción óptica -así como de la emisión- del Cr^3 . Se trata del 2E .

El siguiente estado 2F aporta dos T y un A pero son tan altos en energía que no se observa y por tanto carecen de interés.

Los iones de los elementos de transición tienen una configuración $[Ar] 3d^n$, cuando ha perdido la subcapa $4s^2$ y en algunos casos, un electrón $3d$. Para cada n, Tanabe y Sugano (figuras 2.12, 2.13) realizaron (efectuando los cálculos en términos de un parámetro de ión libre –llamado B– y el campo cristalino Dq) un desarrollo de los niveles de energía en el cual se establece la influencia sobre los niveles antes visto en función de la intensidad de campo cristalino Dq .

2.2.1 Estados multielectrónicos.

Si el ion está perturbado por “cargas puntuales” con simetría O_h , ello provoca una ruptura suplementaria de los términos espectrales que se derivan de la configuración d^n , esa ruptura viene determinada por el desdoblamiento de los niveles a un electrón 3d en dos tipos, a saber: t_{2g} y e_g separados por la cantidad $10Dq$ (figura 2.2).

Para átomos multielectrónicos, la espectroscopia define una nomenclatura para etiquetar los multipletes y estados de un átomo de acuerdo al número cuántico orbital total L, que se denotan con letras mayúsculas como se indica a continuación: L: 0 1 2 3 4 5 6... Denominación del estado: S P D F G H I..., respectivamente. [22].

La siguiente tabla muestra la división en los diferentes términos obtenidos en un campo de simetría octaedral.

TABLA 2.2

Términos del ión libre Configuración d^n	Estados de simetría O_h
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	${}^4A_{2g} + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Considerando el caso d^3 , (apéndice A) nosotros sabemos que el estado base del ion libre es 4F , la presencia del campo cristalino provoca una división en el estado y de acuerdo con la tabla, debemos tener los términos ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$. El término del estado base para un ion d^3 en un campo cristalino octaedral será entonces ${}^4A_{2g}$, por ser el de menor energía.

Para interpretar un espectro, es necesario conocer las energías de algunos estados excitados con respecto el estado base; para ello se utilizan los siguientes principios:

- En el ion libre, los multipletes que emergen de una configuración d^n se pueden describir en función de los parámetros de Racah B y C.
- Términos con igual multiplicidad de espín que el estado base del ion libre, no contribuyen al valor de C.
- El cociente C/ B permanece casi constante.
- Los términos energéticos en un campo cristalino están incluidos en B, C y Dq . Pero como C/B se supone constante, entonces sólo B y Dq contienen términos energéticos.

Las energías de algunos de los términos originados de una configuración d^3 en un campo cristalino octaedral son [23]:

$$\begin{array}{ll}
 {}^4A_{2g} = -12Dq & {}^4T_{2g} = -2Dq \\
 {}^2E_g = -12Dq + 9B + 3C & {}^4T_{1g} ({}^4F) = -2Dq + 12B \\
 {}^2T_{2g} = -12Dq + 15B + 3.4C & {}^4T_{1g} ({}^4P) = 5Dq + 63B
 \end{array}$$

Los valores B y C, (conocidos como parámetros de Racah) caracterizan *la repulsión entre dos electrones 3d*, de esa manera, los estados electrónicos dentro del modelo de campo cristalino vienen caracterizados por estos parámetros y por el valor Dq .

2.2.2 Diagrama de Tanabe - Sugano para un ión d^1

Los estados electrónicos dentro del modelo de campo cristalino se caracterizan por los parámetros B, C y por Dq . La posición de los estados de energía electrónicos en función de éstos da origen a los diagramas de Tanabe-Sugano [24].

La construcción de estos diagramas es como sigue:

- ❖ La energía del estado base se corresponde al nivel cero, esto se logra sumando $10Dq$ a todos los términos energéticos.
- ❖ Estos valores se dividen entre B y son graficados contra Dq/B .

El resultado para un ión d^1 es un diagrama como el siguiente:

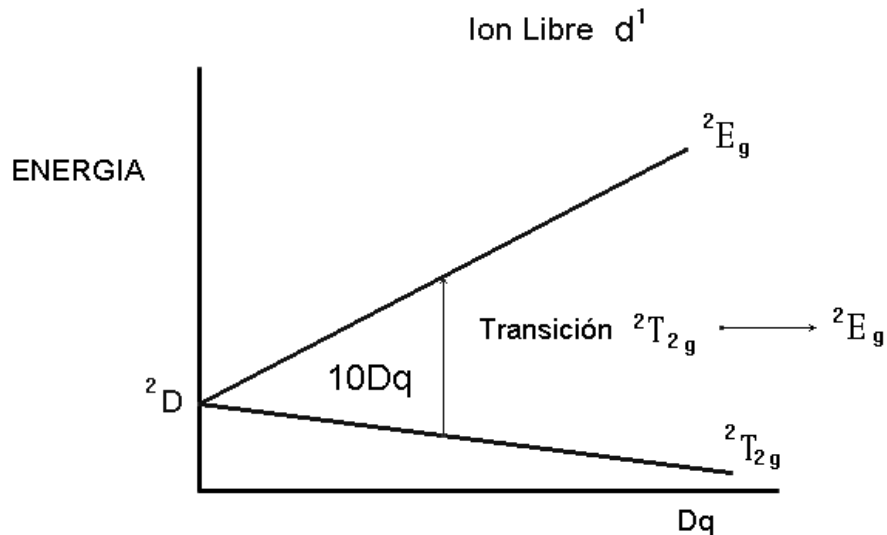


Figura 2.11 Diagrama de Tanabe -Sugano para un ión d^1

Los diagramas de Tanabe-Sugano son comúnmente empleados en el análisis de las posiciones de los máximos. Ajustando dichos diagramas a la posición de los máximos hallados experimentalmente se obtienen los valores de B, C y $10Dq$.

2.2.3 Diagrama de Tanabe– Sugano para un ión d^3 .

Cuantitativamente el modelo de campo cristalino es solo una aproximación. Sin embargo, refleja adecuadamente aspectos cualitativos que sólo dependen de la simetría del problema, (Nosotros en esta tesis estamos particularmente interesados en el Cr^{3+}).

El Cr^{3+} de configuración electrónica externa $3d^3$, tiene la posibilidad de incorporarse con valencia +3 de forma estable en un gran número de materiales, así como una gran sensibilidad al entorno que lo rodea, en particular el *Campo Cristalino*.

El diagrama de Tanabe-Sugano del ion nos muestra la posición de sus niveles de energía como función de la intensidad de campo cristalino (véase figura 2.12 (a) y (b)), medida a través de un parámetro, Dq/B , donde B es un valor característico del ion libre y Dq mide la intensidad de campo cristalino [25].

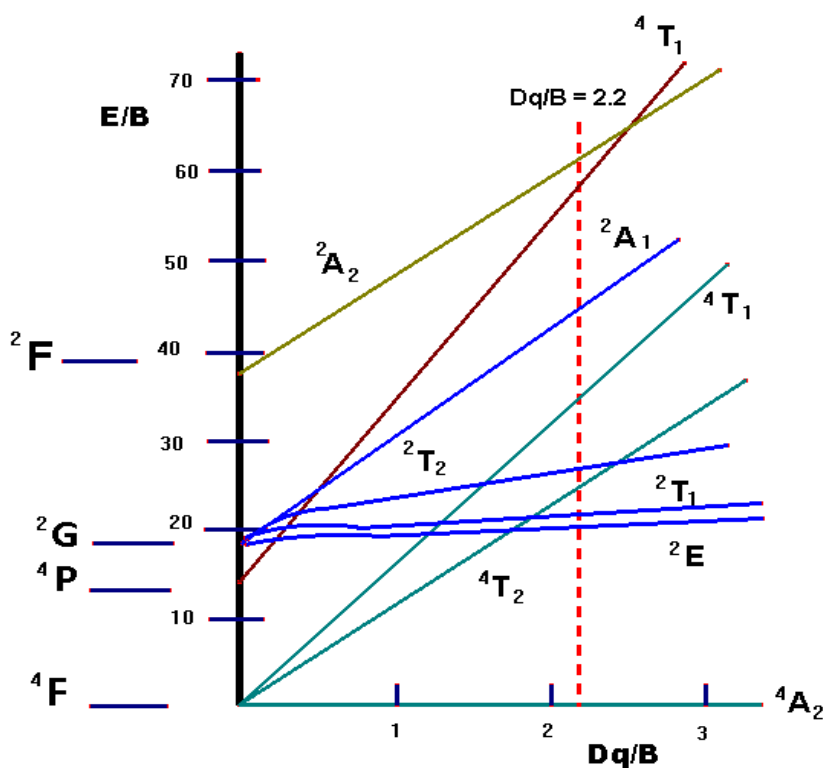


Figura 2.12 a) Diagrama de Tanabe – Sugano para un ión d^3 correspondiente a Cr^{+3} en $LiNbO_3$

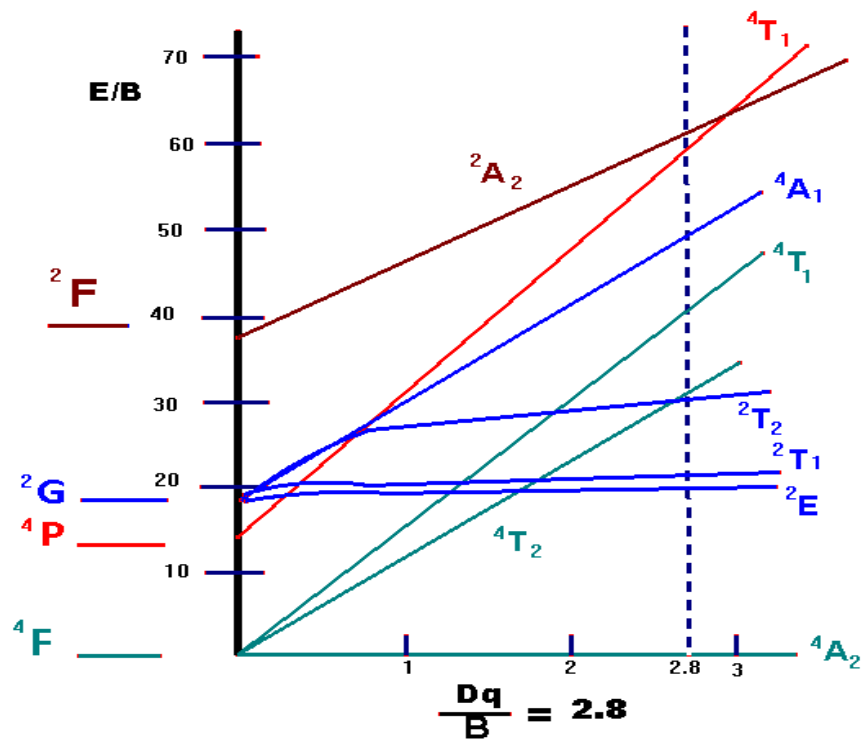
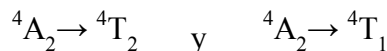


Figura 2.12 b) Diagrama de Tanabe –Sugano para un ión d^3 correspondiente a Cr^{+3} en Al_3O_3

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

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

En general, el espectro de absorción hoy observado de materiales con Cr^{3+} consta principalmente de dos bandas anchas que corresponden a las transiciones permitidas por espín, estas son:



Sin embargo, el espectro de emisión depende mucho del tipo de material pudiendo provenir de la transición $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, que corresponden a bandas anchas debido al fuerte acoplamiento en la red (transición vibrónica); o bien, de la transición $^2E \rightarrow ^4A_2$ la cual

corresponde a las líneas R_1 y R_2 que son transiciones muy estrechas debido al débil acoplamiento con la red y cuya posición varía muy poco de un material a otro.

Una forma muy sencilla de caracterizar el material mediante el campo cristalino es midiéndolo a través de la separación de energía entre los niveles 4T_2 y 2E :

$$\Delta E = E({}^4T_2) - E({}^2E) \quad 2.10$$

Si $\Delta E > 0$ se trata de campo cristalino alto; conforme el campo cristalino (ΔE) decrece, se observa la desaparición de la estructura en el espectro así como el desplazamiento de la emisión vibrónica hacia energías más bajas, tal y como predice el diagrama de Tanabe-Sugano.

A continuación se presenta el diagrama de Tanabe – Sugano y los espectros de absorción y emisión para iones d^3 identificando los picos con las correspondientes transiciones, como corresponde al Cr^{3+} en $LiNbO_3$ [26].

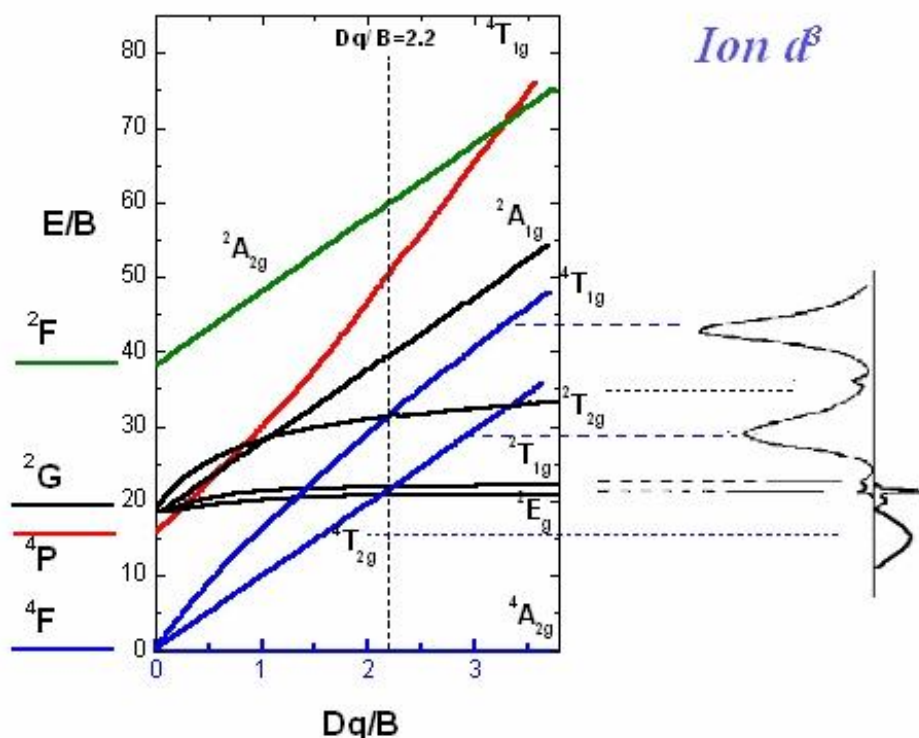


Figura 2.13 Ubicación de las transiciones para un ión Cr^{3+} haciendo uso del diagrama de Sugano – Tanabe

El diagrama de Tanabe - Sugano indica una serie de estados de ión libre - F, P, G y F – es decir a campo cristalino cero cuando los iones vecinos del octaedro se localizan a una distancia tal que los iones son libres.

El eje horizontal está en función del parámetro mixto Dq / B , esto es el cociente del parámetro de campo cristalino Dq y el coeficiente B de Racah. El eje vertical, también es normalizado con el parámetro B .

Una posición en el eje horizontal indica la posición que se espera –conocido B , de hecho está construido para el LiNbO_3 ; Cr^{3+} los niveles de energía correspondientes. Desde el inicio se denota el rompimiento de varios de los niveles algunos de los cuales tienen una dependencia muy fuerte, incrementando su energía con Dq .

A partir del espectro de absorción es posible obtener los valores para Dq , B y C . Lo primero que se puede determinar es el campo Dq el cual se obtiene directamente del espectro de absorción como el máximo de la banda ancha de menor energía, expresado en cm^{-1} y corresponde a la transición ${}^4A \rightarrow {}^4T_2$.

La relación entre B , Dq y ΔE es [27]

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left[\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right) - 8\right]} \quad 2.11$$

En la cual B es el parámetro de Racah. y ΔE es la diferencia entre las energías de los estados 4T_2 y 4T_1 , i.e. $\Delta E = E({}^4T_2) - E({}^4T_1)$.

Esta diferencia puede obtenerse de los espectros de absorción, y nos permite obtener el valor de B mediante la sustitución de los valores de ΔE y Dq en la ecuación 2.11

Para la determinación de C , requerimos de la energía del estado 2E . El valor de la energía de este estado $E({}^2E)$ depende de manera aproximada [27], de los valores Dq , B y C como sigue:

$$\frac{E({}^2E)}{B} \cong 3.05 \left(\frac{C}{B}\right) - 180 \left(\frac{B}{Dq}\right) + 7.9 \quad 2.12$$

2.3 Modelo de Coordenada Configuracional Armónica

En la fotoluminiscencia de sólidos y vidrios se tienen lugar emisiones en forma de bandas anchas y estrechas. Algunas veces con los iones de metales de transición (como el cromo) tienen lugar en el espectro de absorción bandas anchas o estrechas. Por otro lado, la emisión, que también puede estar constituida por bandas anchas ó estrechas, ó ambas inclusive, tienen lugar a energías menores que las correspondientes de absorción, esto se conoce como *corrimiento Stokes*. Estas características pueden ser explicadas mediante el *modelo de coordenada configuracional*.

Se sabe que los iones se aproximan hasta una distancia de equilibrio resultando un potencial anarmónico en cuyo punto de equilibrio los átomos vibran. Los iones de la red se acoplan de manera semejante, formando sistemas elásticos que se representan, en primera instancia, por resortes que unen a los átomos vecinos.

De manera que tanto los iones propios de la red como los centros ópticos incorporados vibran en conjunto. En particular, los electrones pertenecientes al ión óptico pueden ser afectados en interacción con los vecinos, es decir, ya se estudió el efecto de la red rígida ó estática, y al final tener su resultado en la emisión y absorción de los centros ópticos. Esto es el problema que se intentara analizar. Un ión y sus vecinos sufren de movimientos incesantes de manera que se afecta la estructura de los niveles de energía a través del tiempo. Desafortunadamente, dada la complejidad del proceso no es una tarea sencilla crear una teoría que permita comprender la influencia real de las vibraciones. Sin embargo, se ha desarrollado un modelo que ayuda a comprender algunos de los cambios que tienen lugar en los procesos luminiscentes. Para ello, se toma en no todo el cristal sino la vecindad cercana al ion ópticamente activo, esto es los primeros vecinos.

El ión³ y sus vecinos pueden oscilar entorno a sus posiciones de equilibrio. Existen los llamados modos normales los cuales permiten expresar cualquier oscilación como una composición de todos los modos normales. Uno de ellos, el cual es muy simple, es el modo simétrico, los iones se mueven radialmente al ión en un movimiento sincronizado, en expansión y contracción, esto es con igual amplitud, fase y frecuencia. Se le denomina el *modo respiratorio*.

Aunque existen diferentes modos normales este es el más simple de visualizar, en el cual las coordenadas de todos los vecinos se pueden representar en una sola, que en general, se refiere a la distancia promedio con todos los vecinos. Se puede entonces representar lo anterior en una gráfica según la cual la coordenada horizontal representa al conjunto de coordenadas de los iones vecinos al centro, como Q. En el estado base, la energía de enlace entre iones de la red es un potencial anarmónico – como un potencial de Morse - ó semejante al de la teoría de enlaces iónicos, el potencial de Born-Mayer.

En los estados excitados en un potencial anarmónico, también tiene lugar la interacción vecinos-ión metal dando lugar a una cierta desviación entre los mínimos de los respectivos potenciales atribuidos a la redistribución de carga del ión central. La energía depende, de la coordenada configuracional.

Ahora, una aproximación consiste en formar un pozo de potencial cuya curvatura suele aproximarse al de una parábola, figura 2.14 considerándose como armónico en la cercanía del respectivo mínimo.

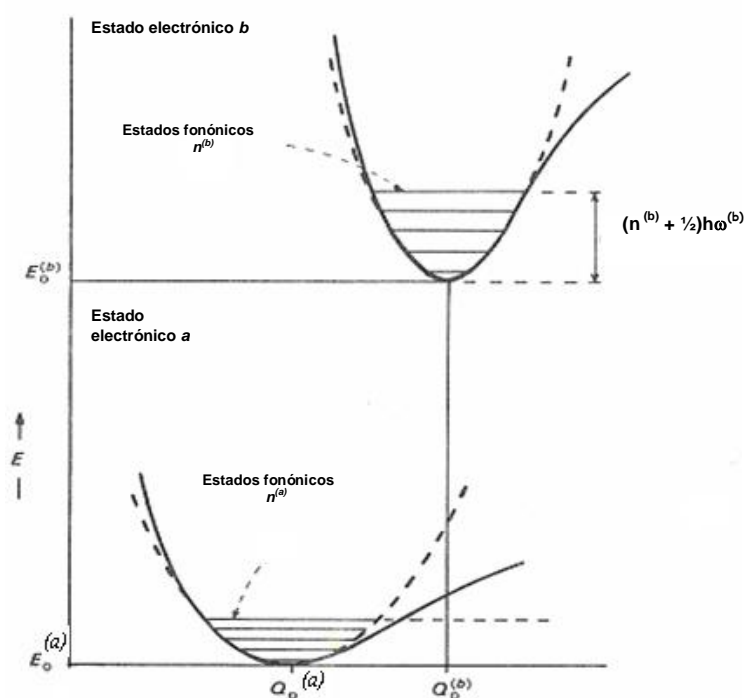
³Ión. Un ión es una partícula positiva o negativa en el que el número de electrones e^- , no es igual al número de protones p^+ . Cuando un átomo o una molécula pierde o gana uno o más electrones, se forma un Ión.

Así el sistema, aproximado a una parábola, puede adoptar la formulación cuántica del oscilador armónico con las funciones de onda y los niveles de energía cuantizados, respectivamente. De manera semejante, se establece para los niveles excitados.

La coordenada en el eje horizontal se denota como Q . Cada estado electrónico tiene una función de onda electrónica referida al ión, esta es $\Psi(\mathbf{r}_i, Q_0^a)$ y uno de vibración ó de oscilación harmónica, $\chi_{n=0}^b(Q)$.

Entonces, la función de onda adecuada es expresada como el producto de un estado electrónico con un estado vibracional respectivo: $\Psi(\mathbf{r}, Q_0^a) \chi_n^a(Q)$ y la energía iónica potencial está dada por: $E^a = E^a(0) + V^a(Q)$.

Para los estados excitados intercambiamos el súper índice usando a por b ó c por d , respectivamente. Donde el estado a , es el estado base y el estado excitado es b .



2.14 Diagrama de coordenada configuracional: Las curvas continuas representan la energía potencial para el caso de vibraciones en el modo respiratorio. E^a y E^b representan los estados base y excitado respectivamente; cuyas coordenadas son Q_0^a y Q_0^b . Las líneas punteadas son parábolas dentro de la aproximación del oscilador armónico.

El desplazamiento entre las posiciones de equilibrio Q_0 y Q'_0 se debe al corrimiento Stokes, el cual es una medida en términos del desplazamiento lateral de las parábolas de los estados base y excitado. Un *corrimiento Stokes* grande entre dichos estados indica un fuerte *acoplamiento* electrón-red para esos estados electrónicos.

Un electrón situado en Q para un tiempo dado verticalmente el estado b será excitado y una función de onda $\chi^a(Q)$ hacia un estado electrónico superior con una función vibracional $\chi^b(Q)$, pero se mantiene la coordenada Q . Esto se representa como una flecha que indica la promoción del electrón desde el punto con abscisa Q en el estado a , hasta el punto respectivo de la curva en el estado b . El *movimiento electrónico es mucho más rápido que el de los iones* y el tiempo que toma la transición es tan pequeño que *la posición de los núcleos no varía significativamente* durante dicha transición. Esto se conoce como el principio de Frank-Condon [28, 29]

Por otro lado, cuando el electrón es excitado, toma una posición arriba, en uno de los niveles del oscilador armónico como excitado y desciende al estado base de menor energía, esto es, la energía del electrón se drena hacia la red como vibraciones (ó creación de fonones), figura 2.14, cada nivel vibracional es un fonón. Desde allí se realizan una serie de transiciones no radiativas hasta el vibracional mínimo, pero en el estado electrónico excitado b , y $\Psi(\mathbf{r}_i, Q_0^b) \chi_{m=0}^b(Q)$.

En este estado puede permanecer un tiempo, se le llama la vida media del estado excitado, antes de que ocurra la transición a un estado de menor energía con un proceso semejante al aquí descrito.

El proceso de emisión de un fotón o proceso radiativo de desexcitación tiene lugar como la transición entre las dos curvas respectivas, con una coordenada Q común, es decir, a través de la línea que corta ambas y la energía del fotón saliente ó emitido es la longitud de la línea vertical que corta dichas curvas. La mayor intensidad de la transición tiene lugar desde el centro de la parábola, verticalmente, así, una vez en el estado electrónico base, está situado sobre un estado vibracional excitado. La última fase del proceso consistirá en un conjunto de transiciones no radiativas hasta el estado vibracional de mínima energía.

Entonces, en general, la emisión y absorción en los sólidos son procesos asistidos por la red a través de los fonones. (En particular, los procesos expuestos suponen el sólido a una temperatura de 0K).

Como se puede observar, la longitud de la línea que representa la energía radiada a través de un fotón – ó emitida– es menor a la longitud respectiva del fotón absorbido. La longitud de onda de la luz emitida es mayor a la de la luz absorbida. El proceso puede considerarse como una conversión de luz, es decir, alguna parte de la energía se desvía hacia la red. Esto suele ocurrir dentro de los sólidos y se le conoce como *Corrimiento Stokes*.

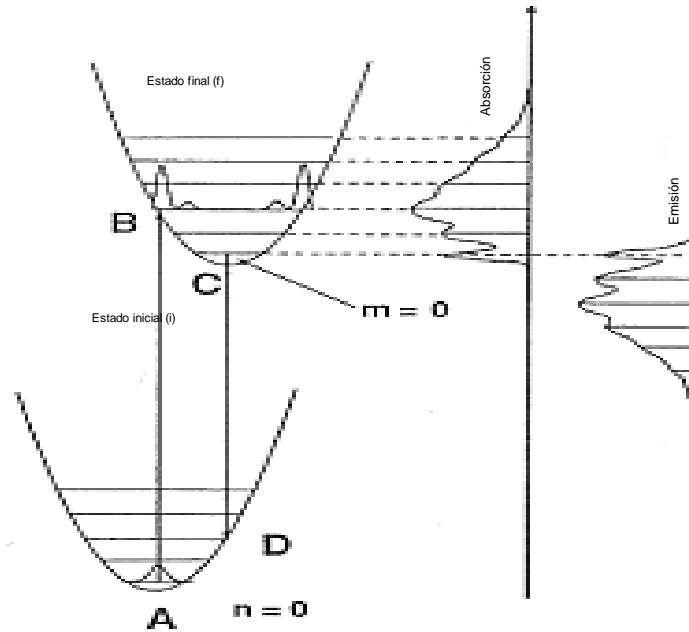


Figura 2.15. Se muestra la transición de absorción entre el estado electrónico base, y con $n = 0$, la posible absorción se muestra en la banda de arriba, el máximo se da por la transición con mayor traslape de funciones de onda, hasta desvanecerse por anulación de dicho traslape.

Un aspecto adicional, y también observado en el presente trabajo, es la presencia de bandas anchas y estrechas. En el gráfico, cuando las dos parábolas están alineadas de manera que sus mínimos coinciden la transición principalmente entre los mínimos, es estrecha y los niveles vibrónicos son cero.

El proceso inverso, la emisión, tiene lugar desde el nivel cero del estado excitado al nivel cero del estado base. Ambas son emisiones de tipo estrecho.

La absorción y emisión tienen lugar desde los mismos niveles de energía, no involucran la aportación de vibraciones a la red, esto es, energía. La longitud de onda de la emisión y absorción tienen lugar con la misma energía, (transición cero fonón, $m = 0$, $n = 0$).

A diferencia de las bandas estrechas, las bandas anchas involucran varios niveles vibracionales, cuando las curvas potenciales se encuentran desalineadas, entonces, desde la anchura - en la coordenada Q - del nivel de partida tiene oportunidad de conectar una serie de niveles vibracionales del nivel excitado, cada uno con una energía diferente, al final, aportando componentes para el ensanchamiento del conjunto de transiciones.

La función de onda vibracional del estado base ($n = 0$) no tiene el mismo origen que las del estado excitado las cuales se extienden cuando crece en nivel vibrónico, por ello, la intensidad resultante tiene un máximo.

La intensidad de las transiciones está en relación al traslape de las funciones de oscilador armónico entre niveles correspondientes, esto es: $\langle \chi^b(Q) | \chi^a(Q) \rangle$.

La intensidad de la banda dependerá del traslape, tiene un máximo y se disminuye. Particularmente, será más ancha y simétrica cuando los mínimos correspondientes se presenten más desviados entre sí, i.e., cuanto mayor sea la diferencia, $Q_0^a - Q_0^b$. En esta situación, se establece que los estados vibracionales de la red se conectan más ó se acoplan más con el estado electrónico del ión, Se le llama acoplamiento electrón-red y las bandas resultantes en cada caso se dice que son bandas vibrónicas. Mayor acoplamiento ocurre cuanto mayor es la diferencia, $Q_0^a - Q_0^b$, y también mayor anchura de la absorción, ó emisión, en su caso. Aunque la temperatura también incrementa la anchura; *a mayor temperatura, mayor anchura.*

2.4 El parámetro de acoplamiento S.

El acoplamiento electrón-red tiene una forma cuantitativa en el parámetro S de Hunag-Rhys. El elemento de matriz que involucra la transición es [27]:

$$\langle \varphi_a(\mathbf{r}_i, Q) | \mu | \varphi_b(\mathbf{r}_i, Q) \rangle$$

$$\langle \varphi_a(\mathbf{r}_i, Q) | \mu | \varphi_b(\mathbf{r}_i, Q) \rangle \approx \langle \varphi_a(Q) | \varphi_b(Q) \rangle$$

$$W_{an \rightarrow bm} = P_{ab} / \langle \varphi_a(Q) | \varphi_b(Q) \rangle^2$$

$$/ \langle \varphi_a(Q) | \varphi_b(Q) \rangle^2 = \frac{\exp(-S)S^m}{m!}$$

Con

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} \delta(E_{bm} - E_{a0} - E)$$

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} \delta(E_0 + m\hbar\omega - E)$$

A una temperatura de 0K, la función que define la forma de la banda de absorción está dada por la siguiente expresión [27]:

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} \delta(E_0 + m\hbar\omega - E) \quad 2.13$$

En la cual E_0 es la energía de la transición entre los niveles cero vibracional de los estados inicial y final; esta es la energía de la transición cero – fonón.

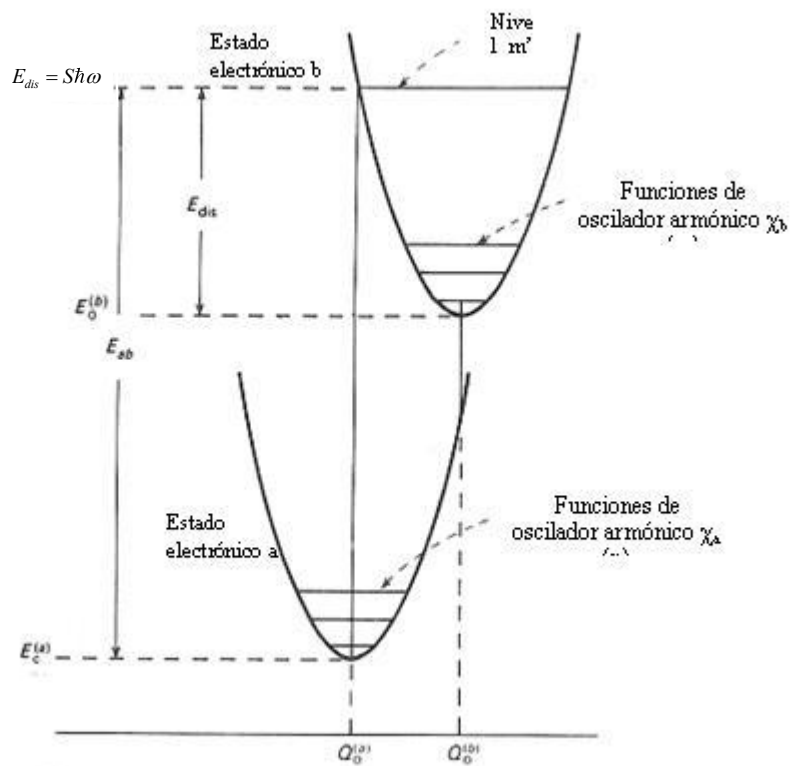


Figura 2.16. La transición central toma lugar entre el estado base del estado a, en la coordenada Q_0^a . El punto de contacto en el estado b está arriba y cuyo mínimo, estado mínimo de b, en la coordenada Q_0^b . El parámetro de Huang-Rhys establece el número de estado vibratorio del estado excitado.

En la figura 2.17 se muestran las intensidades relativas de una transición entre dos estados electrónicos a y b. Dependiendo del acoplamiento Huang-Rhys que tiene lugar a través del parámetro S . El efecto de dicho parámetro en la forma de la banda es mostrado para los cuatro valores de S , visibles en cada gráfica [30].

La siguiente figura establece la forma en la que el parámetro de Huang-Rhys S tiene una relación con la forma de la banda, la siguiente figura ilustra algunas formas de banda para diferentes valores de S .

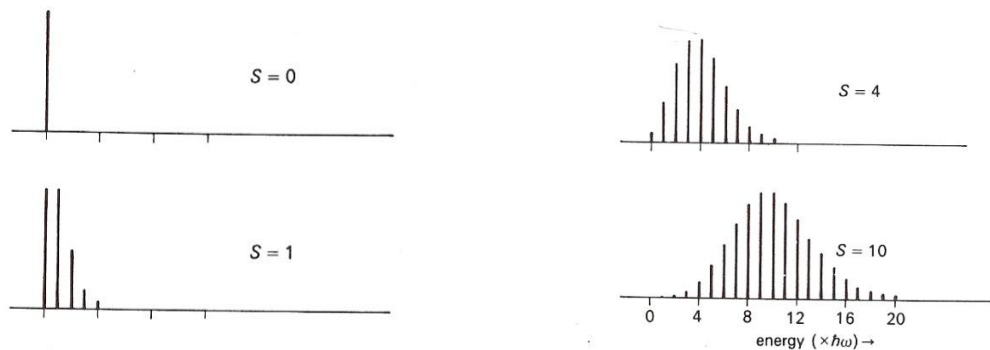


Fig.2.17 Formas de banda para intensidades relativas con diferente valor del parámetro de Huan-Rhys, a bajas temperaturas.

2.4.1 Los momentos

Ahora, analizaremos brevemente como determinar el parámetro de Huang-Rhys y la energía vibratoria del fonón a partir del diagrama de la coordenada de configuración armónica. Para ello, se establece que el área de una banda está dada por [27, 31]:

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

O bien, en forma integral como.

$$A = \int I(E) dE \quad 2.14$$

Al cual nos referiremos como el momento cero de la banda, y lo representaremos como M_0 . La siguiente figura, muestra una banda y los parámetros necesarios para efectuar los cálculos de nuestro interés.

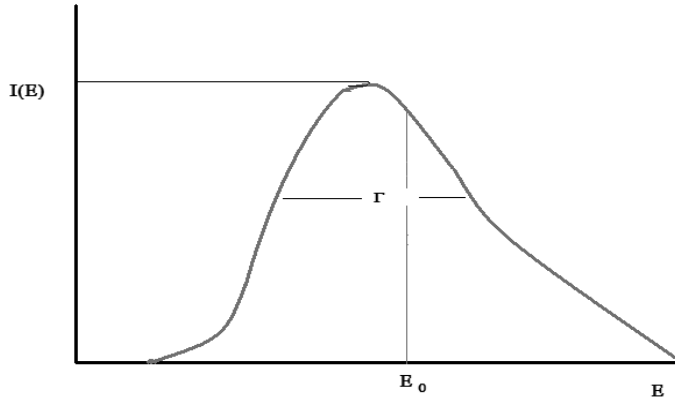


Figura 2.18. Se muestra como los momentos de la forma de la banda de una transición con FWHM (Γ) y pico en el valor de energía E_0 pueden ser calculados.

Para la banda de absorción, cuya intensidad está dada por el coeficiente de absorción $I(E) = \alpha(E)$, se sabe que este momento (área) es una medida de la densidad de centros ópticos activos, aunque también de la intensidad de oscilador de la transición.

En general, los momentos están dados como:

$$M_n = \frac{1}{M_0} \sum_j (E_j - E_0)^n (E_j - E_{j-1}) I_j \quad 2.15$$

A semejanza de la forma integral

$$M_n = \frac{1}{M_0} \int (E_j - E_0)^n I(E) dE$$

Una propiedad más del modelo configuracional es que con elegancia y sencillez aporta datos físicos del cristal y el ión central.

Para ello utilizamos la expresión:

$$I_j(E) = I(E_j) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} \delta(E_{CF} + m\hbar\omega - E_j) \quad 2.16$$

Tomando en cuenta las siguientes igualdades (ver apéndice B)

$$\begin{aligned} \sum \frac{S^m}{m!} &= e^S \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} &= 1 \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m &= S \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^2 &= S(S+1) \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^3 &= S(S^2 + 3S + 1) \end{aligned} \quad 2.17$$

Por otro lado, el centroide de la banda se obtiene de

$$E_0 = M_1 = \frac{\sum_j I_j E_j \hbar\omega}{\sum_j I_j \hbar\omega} = \frac{\sum_j I_j E_j}{\sum_j I_j} \quad 2.18$$

Donde $\hbar\omega = E_j - E_{j-1}$, el intervalo de energía particularmente aplicado a los niveles vibratorios.

Para los diferentes momentos, se puede escribir

$$M_n = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} [(m-S)\hbar\omega]^n \quad 2.19$$

Considerando el primer momento como $M_1 = S \hbar\omega$

Los siguientes momentos están dados por:

$$M_2 = S (\hbar\omega)^2 \quad 2.20$$

y $M_3 = S (\hbar\omega)^3 \quad 2.21$

Estas ecuaciones muestran que medidas adecuadas de los momentos nos permiten obtener la concentración de defectos, (para M_0); la posición relativa del centroide para la línea zero -phonon, ($E_0 = M_1 = S\hbar\omega$); la energía del modo vibracional representativo, ($\hbar\omega$), y el parámetro de Huang-Rhys S .

Entonces dado que $M_1 = S\hbar\omega$, la razón del cuadrado del primer momento al segundo, nos da el parámetro S de Huang Rhys:

$$S = \frac{M_1^2}{M_2} \quad 2.22$$

Y la energía de fonón

$$\hbar\omega = \frac{M_2}{M_1} \quad 2.23$$

Con los cálculos de la bandas simplificados por la estructura del modelo se pueden entonces obtener el parámetro S y la energía de fonón, $\hbar\omega$.

Ahora, para valores grandes de S el ancho de banda es aproximadamente una Gaussiana, para la cual se puede expresar el segundo momento como:

$$M_2 = \frac{\Gamma^2}{8\ln 2} \quad 2.24$$

Que por la ecuación 2.16 se encuentra

$$\Gamma^2 = 8\ln 2 S (\hbar\omega)^2 \quad 2.25$$

Es importante recalcar que este análisis es válido solo para $T = 0K$.

De modo que

$$\Gamma(T)^2 = \Gamma(0)^2 \coth(\hbar\omega/2kT) \quad 2.26$$

Donde

$$\Gamma(0)^2 = 8\ln 2 S (\hbar\omega)^2$$

Luego entonces, es posible determinar todos los parámetros importantes con el modelo de coordenadas configuracional a través de las medidas del ancho de banda como función de la temperatura.

CAPITULO III

Desarrollo Experimental

En el presente capítulo se describen los aparatos usados para realizar este trabajo así como los arreglos necesarios para llevar a cabo las correspondientes medidas de absorción y emisión. Se ha trabajado con dos cristales de muestra; Niobato de Litio la primera y Oxido de Aluminio la segunda. Ambos contaminados con Cr^{+3} como ión dopante.

La primera muestra fue donada por el Departamento de Física de Materiales de la *Universidad Autónoma de Madrid*, España [32]. Crecido en el laboratorio de crecimiento de cristales del mencionado departamento; se utilizo para ello el método de crecimiento tipo Czochralski [33].

Por otro lado, el Rubí fue crecido en el laboratorio de crecimiento de cristales del Departamento de Estado Sólido del *Instituto de Física* de la UNAM y cedido por el Dr. Héctor Riveros [34]. Ambos cristales son transparentes y de buena calidad cristalina, de *color verde* el de niobato de litio y de *color rojo* el rubí. Ambos fueron cortados de manera que se pudieran obtener trozos de caras paralelas y un canto pulido, esto con el objeto de medir la absorción óptica y la emisión del Cr en estas muestras.

3.1 Preparación de la muestra

3.1.1 Pulido del cristal.

Técnica: Se adhiere el cristal a la superficie metálica de un cilindro con anillo intermedio, el cual se introduce a un anillo grueso, esto con el fin de que la presión sea uniforme y el pulido a espejo.

Material:

- Lija para agua
- Alúmina disuelta en agua
- Alúmina polvo al 0:03,0:05
- Pasta de diamante
- Superficie lisa (vidrio metálico)
- Papel, fieltro, anillo y cilindro.

a) Pulido del Niobato de Litio ($\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{+3}$) color verde oscuro.

➤ Pulido cara A

Tratamiento con alúmina sin fieltro 0.3

Tratamiento con alúmina sin fieltro 0.05

Se opaco la superficie, se aprecian rayones. Aplicamos técnica de pulimiento sobre pasta de diamante, mejorando la superficie. Se calienta la muestra para cambiar de cara al cristal.

➤ Pulido cara B

Primero se lija la parte rugosa aproximadamente 45 minutos. Después la parte contraria durante 55 minutos.



Figura 3.1. Se ilustra la muestra de Niobato de litio.

b) Pulido del Rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) color rojo.

El espesor del cristal utilizado es de $1.81 \pm 0.5\text{mm}$.

La muestra de rubí se pulió con pasta de diamante aproximadamente durante 8hrs. de pulido efectivo.



Figura 3.2. Se ilustra la muestra de Rubí.

3.1.2 Objetivos.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio espectroscópico de los cristales de rubí y niobato de litio, ambos impurificados con cromo trivalente, se pretende explicar el origen de las bandas ópticas que aparecen en los espectros de absorción óptica y luminiscencia, en función de la estructura electrónica del ión Cr^{3+} modificada por el campo cristalino del cristal anfitrión. Así, la finalidad de este trabajo consiste en analizar espectros de absorción y emisión, líneas de mayor absorción a diferente temperatura. (10°K y RT). Identificar las bandas ${}^4\text{T}_1$, ${}^4\text{T}_2$ y las líneas R; obtener su longitud de onda, $\lambda({}^4\text{T}_1)$, $\lambda({}^4\text{T}_2)$ $\lambda(\text{R})$ y con ello su energía correspondiente; $E({}^4\text{T}_1)$ y $E({}^4\text{T}_2)$; $E(\text{R})$.

Obtener los parámetros de Racah (B y C); El valor 10Dq y Dq , la razón Dq / B . Calcular los momentos M_1 y M_2 para determinar el parámetro S de Huang – Rhys y $\hbar\omega$ (la energía de fonón) a partir de cada espectro y comparar nuestros valores con los expuestos en la literatura.

3.2 Absorción Óptica.

Para obtener los espectros de absorción se usó un equipo espectrofotómetro de Pekín Elmer 330 de doble haz, el cual abarca un rango de 180nm hasta 2600nm . Posteriormente se utilizó el equipo espectrofotómetro Varian Cary – 5000 del Laboratorio de Propiedades Ópticas del IFUNAM. Este espectrofotómetro nos permite trabajar desde el *UV* pasando por el *VISIBLE* y el *IRC*. El intervalo óptico de nuestro interés es de $\lambda = 800\text{nm}$ a $\lambda = 350\text{nm}$. También fue necesario usar una bomba de vacío y un criostato para lograr una baja temperatura (8°K) [35].

Un espectrofotómetro consta de una fuente luminosa seguida de una lente y un monocromador, un divisor de haz que dirige una parte hacia un canal de referencia y otra hacia un canal de muestra, para posteriormente llegar a los detectores y ser almacenado en la memoria por una computadora donde se realizara el procedimiento necesario para obtener así los valores de los espectros realizados. La figura 3.4 ilustra un espectrofotómetro.



Figura 3.3 Aspecto exterior del espectrofotómetro Cary – 5000

Para las medidas de absorción a baja temperatura (18K) se usó un criostato de compresión de Helio Marca *Air Products* con capacidad para lograr temperaturas de 17K en un lapso de 1hr.

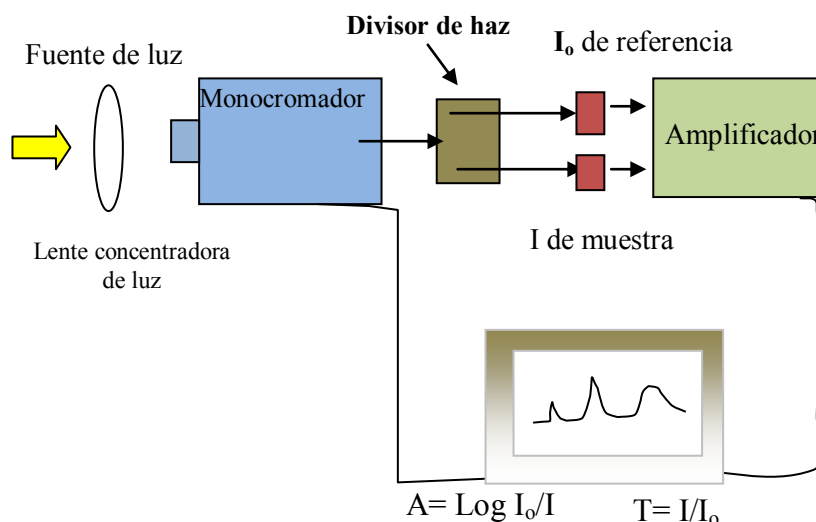


Figura 3.4 Espectrofotómetro de doble haz. Permite medir la absorvancia.

3.3 Emisión.

Para obtener los espectros de emisión se usó un arreglo particular con diferentes piezas que a continuación se enumeran.

- ✓ Láser de He-Ne de Spectra Physics con una emisión en 632.8 y una potencia de salida del haz de 60 mW.
- ✓ Laser de Ar^+ de Spectra- Physics modelo 2020 con potencia de salida máxima de 3W y con varias longitudes de onda, a saber: 514.5nm, 488nm, 457 nm
- ✓ Un monocromador de Oriel modelo MS257 controlado por computadora. La capacidad de resolución de 2Å y paso de 1 en 1
- ✓ Cryostato de compresión de Helio Marca Air Products y con capacidad para lograr temperaturas de 17K en un lapso de 1hr.
- ✓ Bomba de vacío Edwards de dos etapas.
- ✓ Amplificador Lock-in de EGG Digital modelo 5210 con un chopper de Stanford Research.
- ✓ Chopper, Mod. SR540
- ✓ Lentes, filtros y diversos soportes.

Programa de control del monocromador y Amplificador Lock-in.

El Arreglo esquemático del conjunto utilizado para las medidas de emisión de Niobato de litio y Rubí se muestra en la siguiente figura.

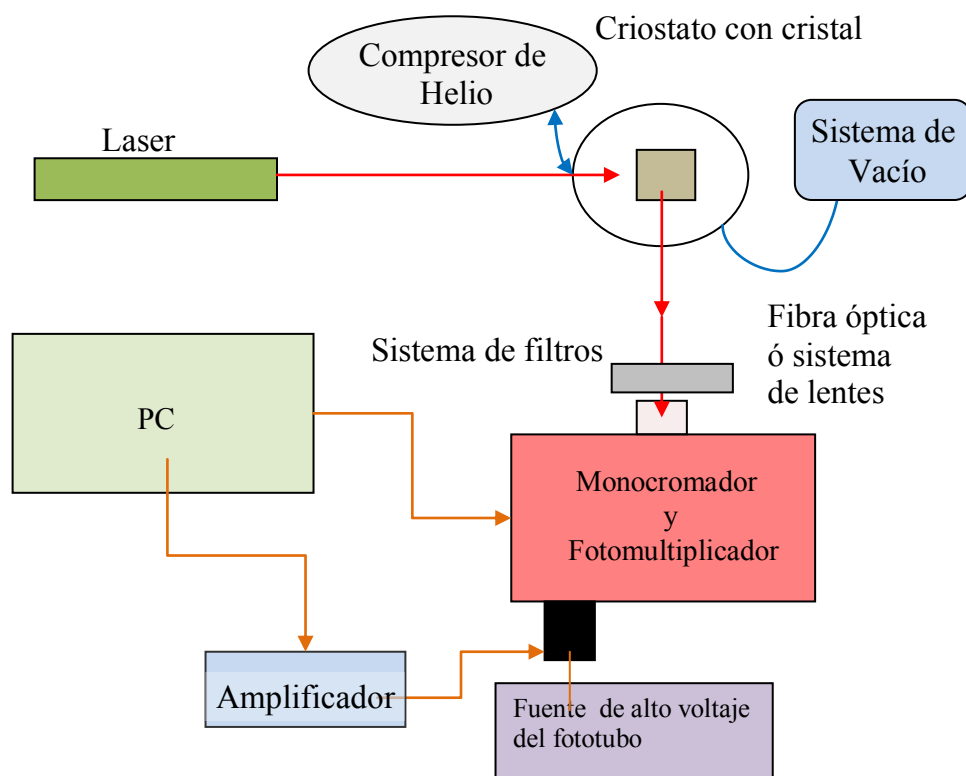


Figura 3.5. Muestra el diseño experimental para la espectroscopia de emisión.

3.3.1 Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia es el proceso en el cual un sistema absorbe luz de una determinada longitud de onda y emite luz a una longitud de onda generalmente mayor. El estudio de este efecto ayuda al entendimiento del sistema ión-matriz, como material luminiscente (fósforo) o como sistema laser.

Para estudiar este proceso se hacen medidas de espectros de excitación (variando la longitud de onda que absorbe el sistema y *fijando* la longitud de onda de la detección de la luz emitida por el sistema) y de emisión (fijando la longitud de onda que absorbe el sistema y *variando* la longitud de onda de detección de la luz emitida por el sistema).

La *fotoluminiscencia* es el término genérico empleado para describir la *emisión de radiación* electromagnética después de la absorción de energía. Así, la fotoluminiscencia, que incluye *fluorescencia* y *fosforescencia*, es la emisión de luz después de que se han absorbido los fotones [36].

La fluorescencia se produce por transiciones de energía de los electrones, que no provocan cambio en el espín del electrón, mientras que la fosforescencia produce cambio del espín, por lo que es mucho más lenta que la fluorescencia.

El diseño utilizado para trabajar bajas temperaturas, fue similar al mostrado en la figura 3.5 donde solo se colocó la muestra dentro del "dedo frío", conectado a una bomba de vacío y a un compresor de helio de baja temperatura.

3.4 Vidas medias

Para las medidas de vidas medias usamos un osciloscopio *Infinitum de Hewlett Packard* conectado a la salida del fotomultiplicador del monocromador.

Un laser pulsado YAG: Nd³⁺ en el segundo armónico, es decir a 532nm *Quanta – Ray de Spectra Physis* [37]

Se obtuvieron los espectros de emisión para cada muestra de nuestros cristales, eligiendo la longitud de onda de máxima intensidad los cuales situamos como referencia para medir el tiempo de decaimiento.

Efectuando el mismo desarrollo pero variando la temperatura de 17K a RT (300K), para ello se utilizó un compresor de He - *Air Products* y un criostato; una bomba de vacío *General Electric* de 200HP.

Un monocromador *Acton pro- 2500* de *research corporation*, un fotodetector, un amplificador Lock-in SR-530 de *Stanford research systems*; un osciloscopio digital de *500Mhz* de *Hewlett Packard Infinium*.

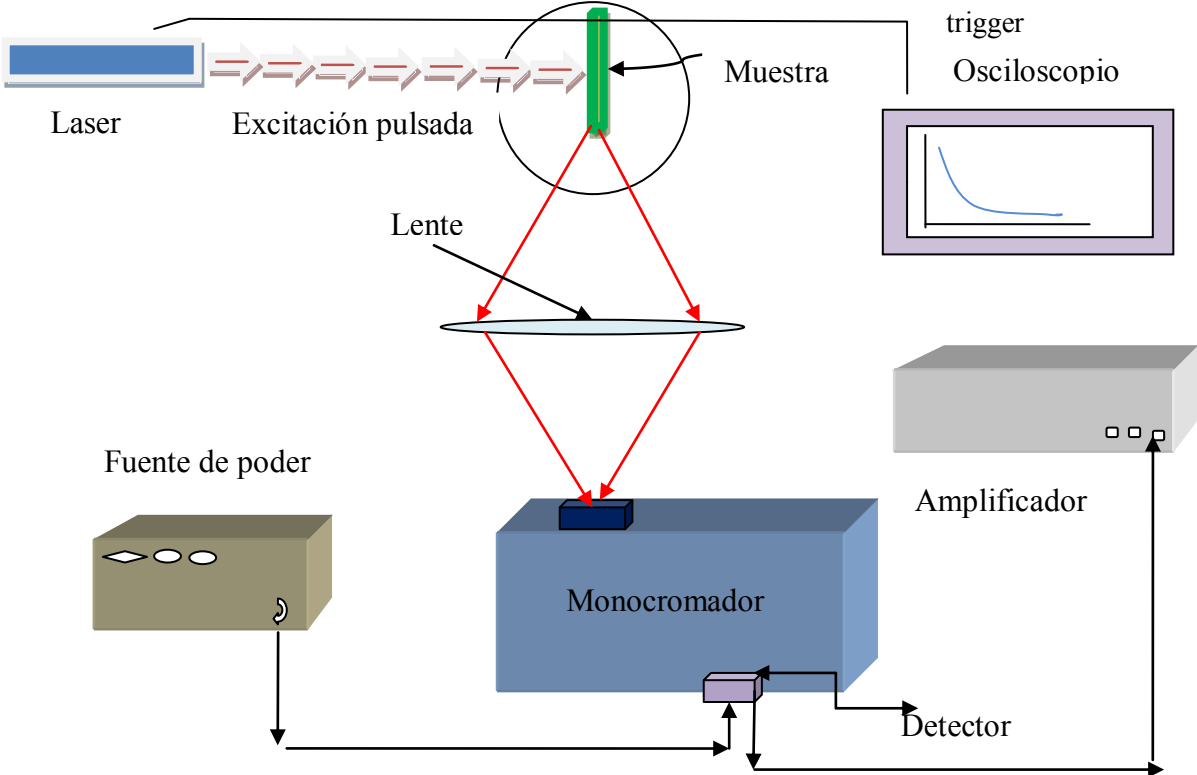


Figura 3.6 Diseño experimental que muestra el esquema para la medida de vidas medias.

Capítulo IV

Resultados Experimentales

En los primeros dos capítulos hemos expuesto una teoría que permita entender e interpretar los espectros obtenidos experimentalmente así como la obtención de los parámetros apropiados que establecen la relación entre la teoría y el experimento.

Comenzaremos, presentando los resultados para los espectros de absorción óptica del niobato de litio contaminado con cromo, se realizaron los cálculos de las energías correspondientes a las bandas anchas así como el valor de los parámetros de Racah, los momentos M_1 y M_2 y con ello el valor del parámetro de Huang-Rhys; se realizará la correspondencia con los parámetros que propone la teoría; posteriormente se exponen los resultados relativos a la emisión y sus correspondientes parámetros.

De manera semejante se procederá a la exposición correspondiente de las propiedades ópticas del óxido de aluminio con Cromo, esto es el rubí.

4.1 Absorción y emisión del $\text{LiNbO}_3: \text{Cr}^{3+}$

Para el niobato de litio se han obtenido los espectros de absorción a diferente temperatura, (300K a 20K). Se presenta en primer lugar el espectro de absorción a temperatura ambiente, (ver figura 4.1) el cual aparece en la región 400nm-800nm, observamos el espectro típico de Cr^{3+} el cual consiste en dos bandas anchas y una pequeña que se presenta a la derecha de la banda más alta. Los máximos de estas bandas tienen lugar a 483nm y 656nm, respectivamente, se les atribuye como origen las transiciones desde el estado base a los dos primeros estados excitados, esto es: la ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ de alta energía y la ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ de baja energía respectivamente; ambas en la región del visible.

El pico situado en 727nm, se conocen como líneas R *pues son dos líneas* y corresponden a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ ya que el nivel 2E se descompone en dos subniveles.

Para comprobar la validez de las transiciones observadas, la *Teoría de Campo Cristalino* muestra que se pueden determinar una serie de parámetros de esta red y el ión a partir de los espectros de absorción y complementar con datos obtenidos de la emisión.

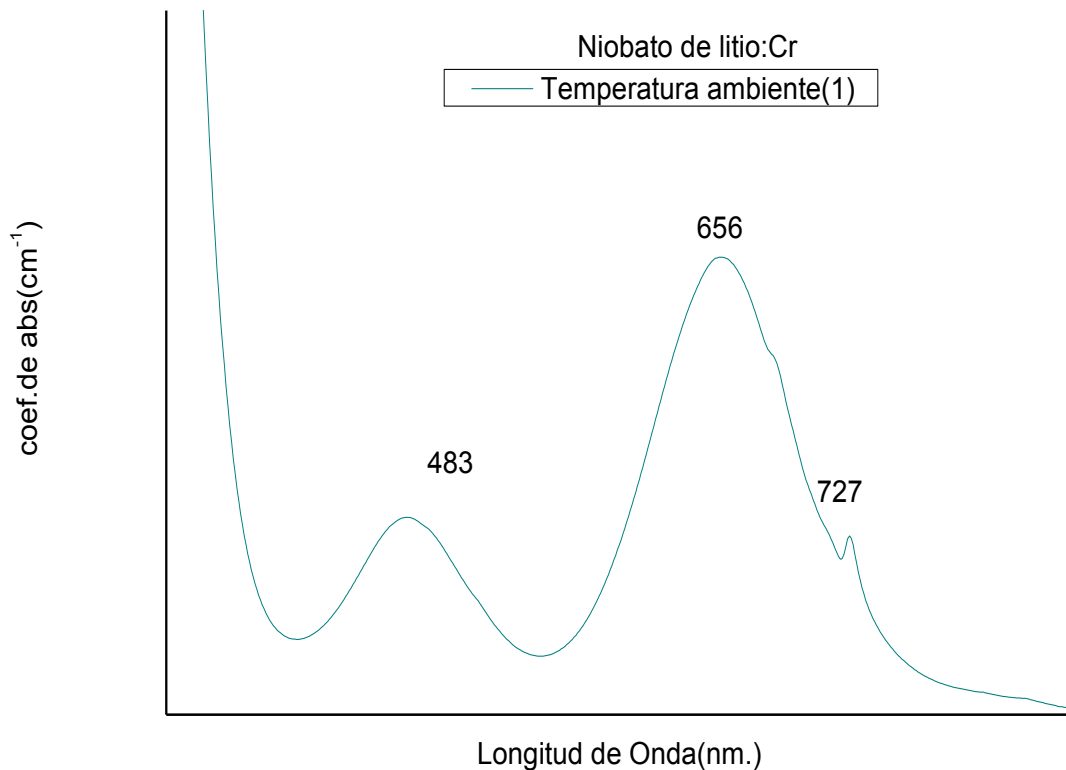


Figura 4.1. Espectro de absorción a temperatura ambiente del niobato de litio con 0.1% de cromo. Se indica la longitud de onda en cada pico.

El valor asignado al parámetro de campo cristalino $10Dq$ es directamente el que corresponde al máximo de energía de la banda de baja energía y corresponde a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, esta banda es llamada 4T_2 como se establece en el diagrama de Tanabe-Sugano. Por tratarse del paso de un electrón $t^3 \rightarrow t_e^2$ la energía es igual a $10Dq$.

Las longitudes de onda y sus respectivas energías para los máximos de las bandas anchas del espectro, así como la transición correspondiente de la figura 4.1 se resumen en la siguiente tabla:

TABLA 4.1

TRANSICIÓN	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$
$\lambda(nm) \pm 0.3$	656	483	508	680	727
$E (cm^{-1})$	15244 ± 17	20704 ± 13	19685 ± 12	14705.9 ± 6	13755 ± 6

Así la longitud de onda de 656nm expresada en unidades de energía (cm^{-1}) corresponderá a un valor $10Dq = 15,244 cm^{-1}$ de donde se obtiene $Dq = 1,524cm^{-1}$

Calcularemos ahora el parámetro de ión libre B el cual está presente en los ejes del diagrama T-S como Dq/B y E/B . Dicho parámetro se puede determinar a partir de la siguiente ecuación⁴

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

Donde ΔE es la diferencia de energía entre $E({}^4T_2)$ y $E({}^4T_1)$, es decir la diferencia de energías entre los máximos de las bandas anchas respectivas del espectro de absorción.

Considerando las longitudes de onda para la 4T_2 igual 656nm y para la 4T_1 igual 483 nm, tendremos que $\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^4T_2) = 20,704 - 15,244 = 5460cm^{-1}$ y por tanto la razón $\Delta E / Dq = 5460/1524 = 3.583$, de donde el cociente $B/Dq = 0.3470$ y de este cociente el cálculo para B resulta ser: $B = 528.83 cm^{-1}$, el valor $Dq/B = 2.88$ el cual es útil para reconocer el punto correspondiente en el que se encuentra el niobato de litio en el diagrama de Tanabe -Sugano.

Este valor de 2.88 nos indica *campo cristalino intermedio*.

Adicionalmente el valor de el tercer coeficiente de Racah, C. También puede ser obtenido con datos del mismo espectro. La relación para obtenerlos está dada por la ecuación⁵:

$$\frac{E({}^2E)}{B} \cong 3.05 \left(\frac{C}{B}\right) - 1.8 \left(\frac{B}{Dq}\right) + 7.9$$

A partir de los espectros de absorción, para $\lambda = 727$, tenemos para las líneas R en energía:

$$E({}^2E) = \frac{10^7}{727nm} = 13,755cm^{-1}$$

y conocido el valor de B, del cálculo anterior tendremos:

$$\frac{13755cm^{-1}}{528} \cong 3.05 \left(\frac{C}{B}\right) - 1.8 \left(\frac{528}{1524}\right) + 7.9$$

^{4,5} Henderson, B & Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications. 1989.

Resolviendo para C/B

$$C/B = 6.1553$$

De aquí obtenemos el valor para C = 3250cm⁻¹

Es decir, para

$$\lambda = 656\text{nm} \rightarrow E(^4T_2) = 15244 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 483\text{nm} \rightarrow E(^4T_1) = 20704 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 727\text{nm} \rightarrow E(^2E) = 13,755 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 528.83 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 3250\text{cm}^{-1}$$

$$\Delta E = 5460\text{cm}^{-1}$$

$$\frac{\Delta E}{Dq} = 3,583$$

$$\frac{B}{Dq} = 0.347$$

$$\frac{Dq}{B} = 2.88$$

Ahora bien, el modelo de coordenada Configuracional armónica (Q) permite el cálculo del acoplamiento electrón red a través del parámetro de Huang-Rhys, S. Para ello, usamos los momentos de la red los cuales relacionamos con algunos de los parámetros del ión y la red.

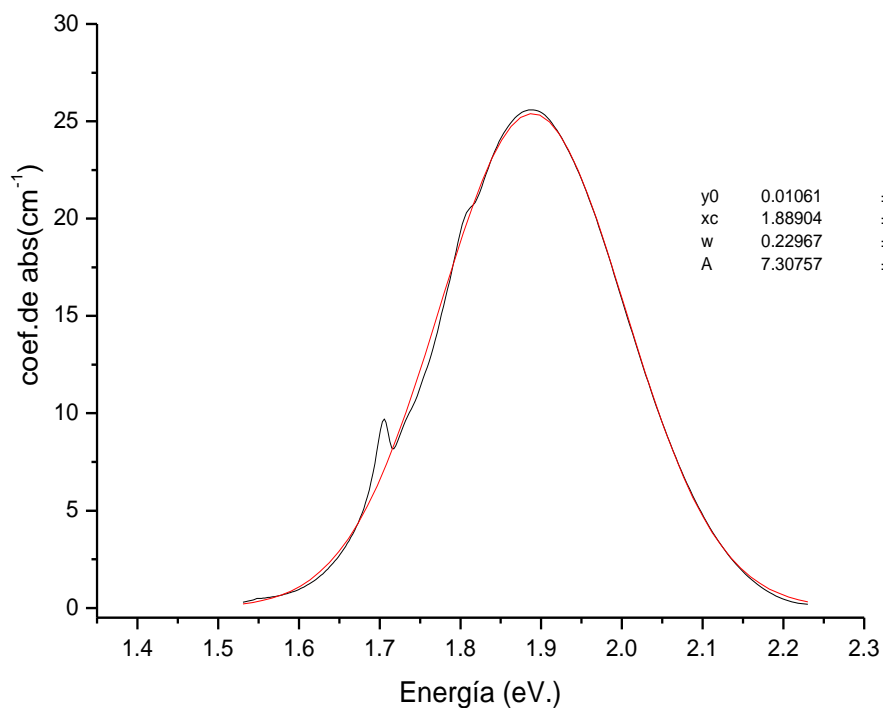


Figura 4.2. (a) Se muestran los espectros de absorción del niobato de litio a RT, la banda ancha de la transición $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$

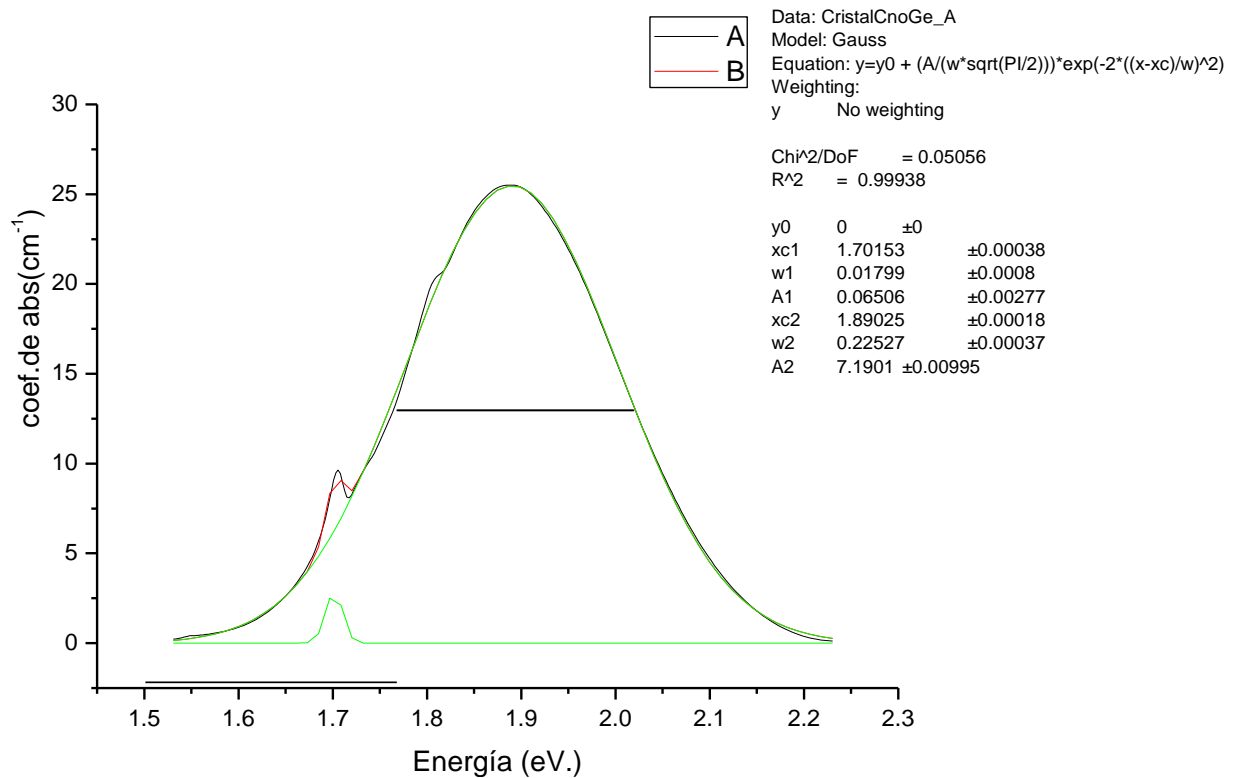


Figura 4.2. (b) Ajuste mediante una Gaussiana de los espectros de absorción del niobato de litio a RT.

En primer lugar, el momento cero o área bajo la curva de la absorción, en función de la energía, se relaciona a través de la ecuación de Smakula, la cual establece la relación entre la intensidad de oscilador y la concentración de iones de cromo trivalente, f y N respectivamente.

Así para una curva gaussiana, como es nuestro caso se tiene (ver ecuación 2.25, C II)

$$N (\text{cm}^{-3}) f = 0.87 \times 10^{17} \alpha(\nu_0) \Delta\nu$$

Donde $\alpha(\nu_0)$ el máximo de la absorción en cm^{-1} (eje X) y $\Delta\nu$ = ancho de la absorción a la mitad del máximo (eje Y) expresado en eV.

A partir de la figura 4.2 obtenemos directamente los valores para α y $\Delta\nu$:

$$\alpha(\nu_0) = 25.45 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \Delta\nu = 0.27 \text{ eV} = 2179.2 \text{ cm}^{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.25 obtenemos:

$$\begin{aligned} Nf &= 0.87 \times 10^{17} \alpha(\nu_0) \Delta\nu \\ Nf &= 0.87 \times 10^{17} (25.45 \text{ cm}^{-1}) (2179.2 \text{ cm}^{-1}) \\ Nf &= 5.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Para realizar el cálculo de la frecuencia de fonón y del parámetro S de Huang-Rhys usaremos lo expuesto en la sección 2.6 y 2. 7 del capítulo II de esta tesis:

el primer momento: $M_1 = S \hbar\omega$

y el segundo momento: $M_2 = (\Delta v)^2 / 8 \ln 2$

Además:

$$S = M_1^2 / M_2$$

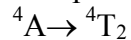
Por lo tanto, de la figura 2 $M_1 = 0.27$ eV y de los datos del párrafo anterior

$$M_2 = (0.27)^2 / 5.54 = 0.0729 / 5.54 = 0.0132$$

$$M_1^2 = 0.0841$$

Así tendremos: $S = 6.37$ y $\hbar\omega = 367.24$ cm^{-1}

Es decir 6.4 fonones están involucrados en el proceso de la transición de absorción



De manera semejante se procede para la transición ${}^4A \rightarrow {}^2T_1$, la banda ancha de alta energía en el espectro de absorción, ver figura 4.3. Para dicha banda $M_1 = S \hbar\omega = 0.31$ eV y $\Delta v = 0.33$ eV.

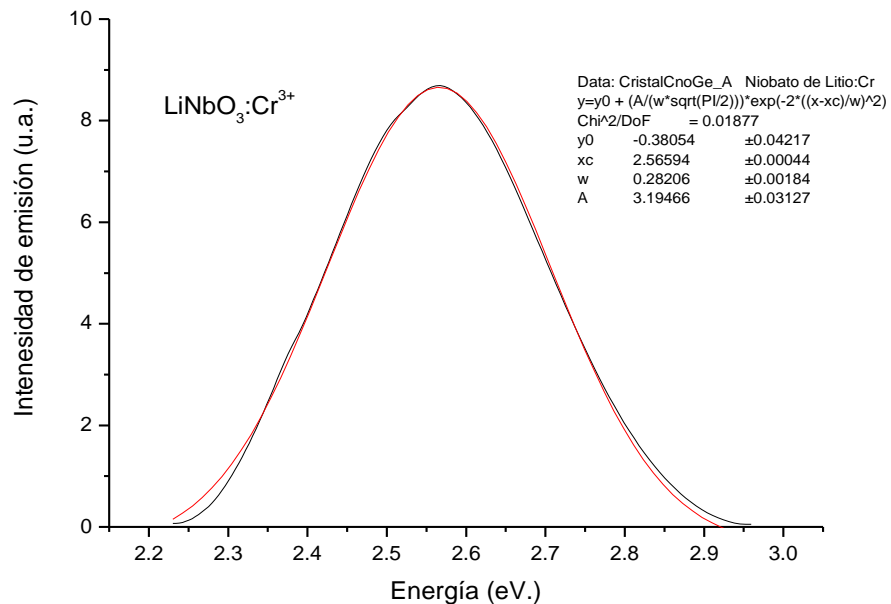


Figura 4.3. Espectro de absorción de la banda 4T_1 en unidades de energía.

Con estos datos se puede encontrar el parámetro de Huang- Rhys y la energía del fonón representativa del proceso.

$$S = M_1^2 / M_2 = (0.31)^2 / ((0.32)^2 / 8 \ln 2) = (0.0961) / (0.1024 / 5.545) = 5.20$$

De donde resulta.

$$S = 5.2 \quad \text{y} \quad \hbar\omega = 480 \text{ cm}^{-1}$$

La emisión de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ consiste de una banda ancha que se extiende desde 700 nm hasta 1200nm, es decir en el infrarrojo, se trata de una banda vibrónica de acoplamiento electrón-fonón. Dicha banda proviene de la transición ${}^4T_1 \rightarrow {}^2A_2$ debajo del punto de cruce con la 2E .

En principio, existen dos tipos de cationes en el LiNbO_3 : el litio y el niobio cuyas valencias son uno y cinco, respectivamente. Aún cuando desde el punto de vista eléctrico, la diferencia de valencia es de dos con el cromo trivalente, en particular el contenido de vacancias de litio es relativamente alto y se admite cierta facilidad de ocupación en los defectos de litio.

Se asigna a la incorporación del ión Cr^{3+} en la posición de litio lo cual se complementa con el espectro de absorción como el ión Cr^{3+} el cual está en un sitio en coordinación con los vecinos oxígenos en simetría octaedral y adicionalmente una distorsión trigonal. Se estima que la detección de la absorción corresponde a estos iones cromo.

De manera complementaria, el espectro de emisión contiene un par de líneas estrechas en la zona de alta energía (la figura 4.4). Estas señales son mucho menos intensas que la banda principal. En principio se trata de iones de cromo en sitios de litio, se dice que están perturbados por las vacantes cercanas de litio, lo que hace mayor su energía. Pero su abundancia es mucho menor que la existente en la banda ancha. Esto se atribuye a transiciones de campo cristalino alto, es decir el menor nivel de energía excitado es 2E , desde el cual ocurre la transición hacia el nivel base 4A . Se trata entonces de una transición prohibida de espín y en general tiene una vida media alta.

Regresando al análisis de la emisión de banda ancha es una banda cuya transición desde ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A$ es asistida por fonones de acoplamiento alto con la red.

Para el cálculo del parámetro de Huang-Rhys y de la energía fonón, obtenemos el primer momento; empleando datos del espectro de emisión a baja temperatura (19K), la figura 4.4

$$M_1 = S\hbar\omega = 0.33 \quad \text{y} \quad \Delta v = 0.257 \text{ eV}$$

Dado que

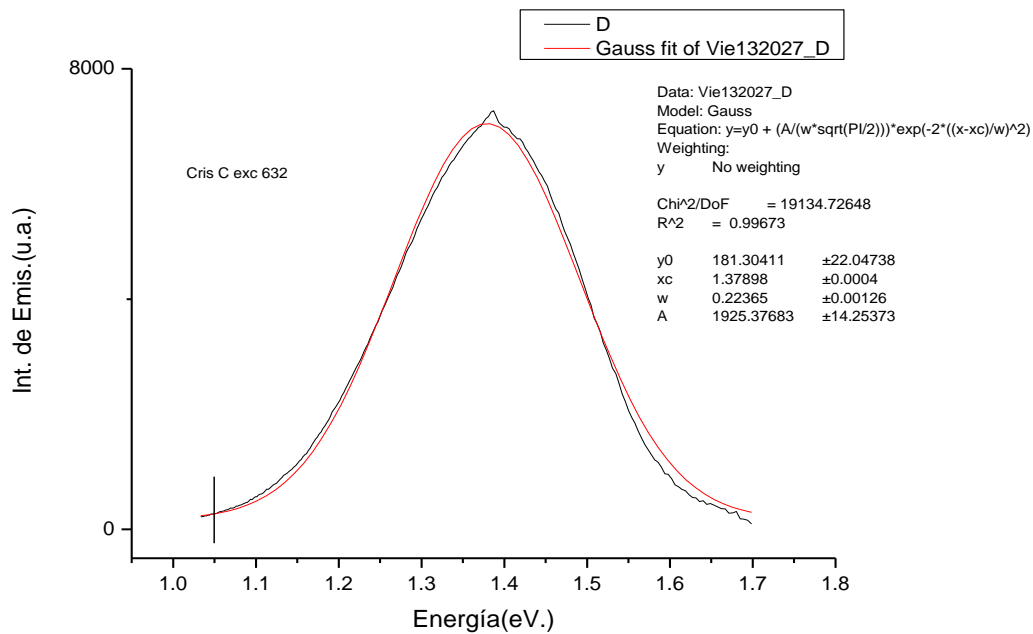
$$M_2 = \frac{(\Delta v)^2}{8 \ln 2} \quad \text{y} \quad S = \frac{(M_1)^2}{M_2}$$

Resulta entonces que:

$$S = 9.2 \quad \hbar\omega = 290 \text{ cm}^{-1}$$

Se tiene un acoplamiento *muy fuerte*, en virtud del alto valor del número de Huang-Rhys $S = 9.2$ ciertamente la banda es muy ancha.

(a)



(b)

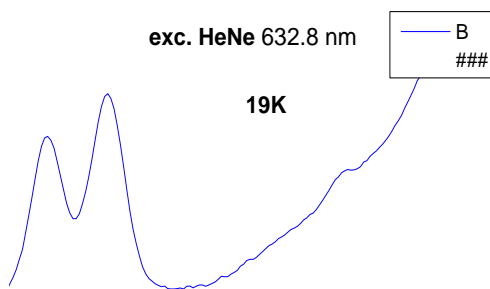


Figura 4.4 (a) Espectro de emisión a temperatura de 19K. La primera está dada en energía. En longitud de onda se extiende desde 1200 hasta 700 nm. (b) En la región de 700nm está representada la emisión en solo 40 nm. Las señales son de diferente intensidad y son obtenidas con un tubo foto multiplicador.

La vida media de esta banda se midió y resulto ser de 10 microseg. El máximo de la emisión ocurre para $\lambda_0 = 899 \text{ nm}$. y el índice de refracción $n = 2.222$ (a 900nm), de ello resulta:

$$f\tau_0 = 1.51 \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{\lambda_0^2}{n}$$

$$f\tau = 0.127 \lambda^2 \quad \tau = 10 \text{ microseg.}$$

Por lo tanto, el resultado para la intensidad de oscilador es $f = 1.03 \times 10^{-8}$.

A continuación se muestra una tabla con los valores de los parámetros calculados para el LiNbO_3 a diferentes temperaturas.

TABLA 4.2

Temperatura(°k)	10Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	C (cm ⁻¹)	S
290	15244	528.83	3250	6.2
285	15151	561	3154	5.3
19	15267	527.2	3231	5.7

Finalmente, como una referencia ó comparación se representan las bandas de absorción de emisión obtenidas a una temperatura de 19K. Se denota una simetría entre ambos procesos.

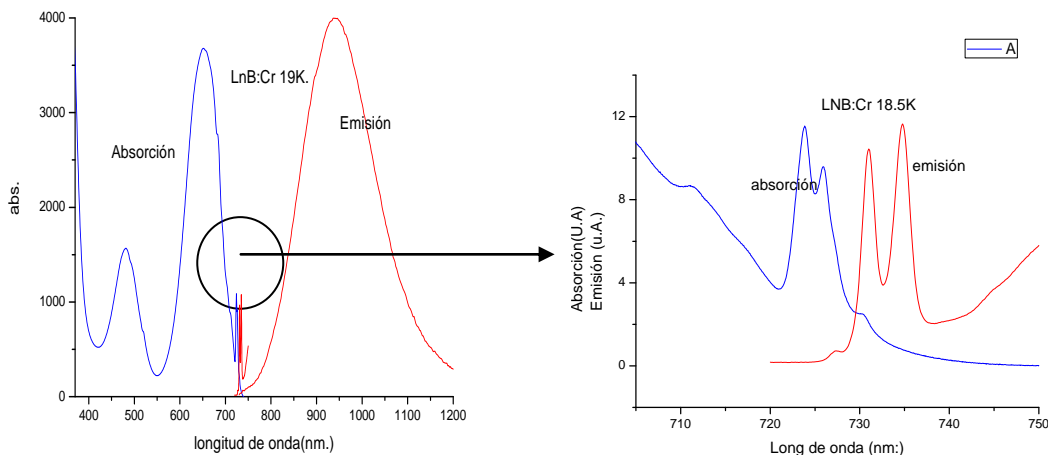


Figura 4.5. Representación de las a) bandas de absorción y emisión de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ a 19K. b) Detalle de la región de líneas R.

Se nota el corrimiento Stokes dado por la longitud de onda de absorción y la de emisión lo cual es explicado por el modelo de coordenada configuracional y el acoplamiento electrón-red discutido en este trabajo. En la segunda parte de esta figura se muestra el detalle de las líneas R, esto es absorción y emisión.

4.2 Absorción y emisión del $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

A continuación se inicia la presentación de los experimentos relacionados con el rubí: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. El espectro de absorción tiene lugar desde 350 nm hasta 700nm. Muestra las dos bandas anchas típicas de los iones de Cr^{3+} correspondientes a las llamadas ${}^4\text{T}_2$ y ${}^4\text{T}_1$ que corresponden a la transición desde el estado base ${}^4\text{A}_2$.

Asimismo, se muestra en la región de baja energía, es decir en el infrarrojo, unas bandas estrechas las ${}^2\text{E}_2$ o líneas R, las cuales se asignan a la transición desde el estado base, ó sea ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}_2$. Estas son prohibidas de espín por lo que su intensidad es realmente pequeña y por lo demás estrecha. Se establece que corresponden al nivel excitado de menor energía o primer estado excitado.

En dicho espectro la longitud de onda de los máximos de cada banda ancha corresponde a la transición ${}^4\text{A} \rightarrow {}^4\text{F}_2$ 403 y 556 nm, respectivamente. Este último dato, es de gran utilidad porque, como en el caso de niobato de litio, expresado en energía, determina la intensidad ó parámetro del campo cristalino el cual corresponde a $10\text{Dq} = 17985 \text{ cm}^{-1}$ el cual es mayor que el de niobato de litio (dado como 15243 cm^{-1}).

La siguiente tabla muestra las longitudes de onda y sus respectivas energías para los máximos de las bandas anchas del espectro de la figura 4.6, así como las transiciones correspondientes.

Tabla 4.3

TRANSICIÓN	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$
$\lambda(\text{nm}) \pm 0.3$	556	403	424	576	693
$E(\text{cm}^{-1})$	17985.6 ± 12	24813.9 ± 13	23584.9 ± 7	17361.1 ± 6	14430 ± 6

Ahora, para determinar a partir de los datos del espectro de absorción el parámetro B, se requiere de la energía de los máximos. Así, de acuerdo a los máximos de la figura anterior que corresponden, en energía a $E({}^4\text{T}_1) = 24,813 \text{ cm}^{-1}$ y $E({}^4\text{T}_2) = 17,985 \text{ cm}^{-1}$, de alta y baja energía, respectivamente. Con estas dos energías se determina la diferencia en energía entre dicha bandas o el $\Delta E = 6,815 \text{ cm}^{-1}$.

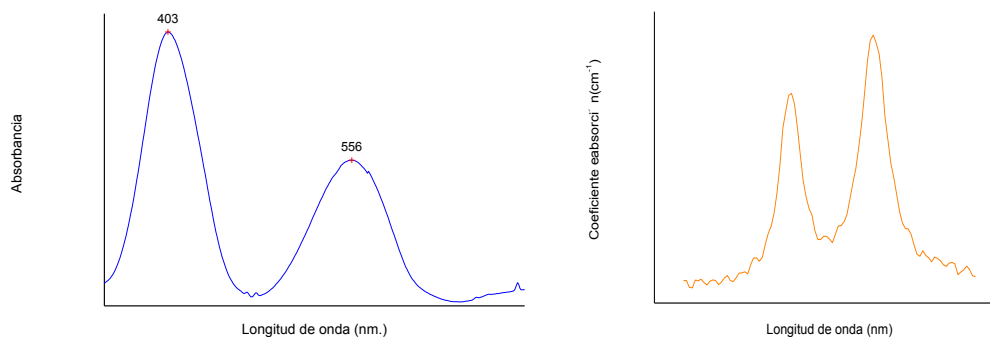


Figura 4.6. Espectros de absorción a temperatura ambiente de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ Espectro completo y detalle de las líneas R en el infrarrojo las cuales son apenas visibles en el espectro completo.

Se muestran en la tabla 4.4 algunos valores obtenidos de los parámetros calculados para el Al_2O_3 a diferentes temperaturas.

TABLA 4.4

Temperatura(°k)	10Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	S
300	17953.30	673	3134	4.95
50	18042.73	653	3130	7.8
40	18050.54	649	3122	9.0
18	18027.76	658	3127	10.18

El cálculo del valor de B está dado por la ecuación (4.1)

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

Considerando $\Delta E = 6,815 \text{ cm}^{-1}$. Se determina que B/Dq como 0.373. Es decir, $B = 673 \text{ cm}^{-1}$ y en el diagrama de T-S se encuentra $Dq/B = 2.7$.

Se localiza a la derecha del punto de cruce de 4T_1 y 2E_2 en el campo alto. Su nivel excitado de menor energía corresponde a este último $-{}^2E_2$. La excitación puede ocurrir en cualquiera de las dos bandas anchas (4T_1 , 4T_2), se da un proceso no radiativo desde el nivel absorción hasta decaer al nivel citado, 2E_2 . Desde el cual ocurren las emisiones respectivas.

Por otro lado, para realizar el cálculo del parámetro C de Racah resulta necesario disponer del espectro de absorción de la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E_2$ la cual está situada en el extremo inferior de la figura (4.6) y mejor en el detalle de la misma figura, usamos el valor medio de ambas líneas, $E({}^2E_2) = 14,419 \text{ cm}^{-1}$.

$$\frac{E({}^2E)}{B} \cong 3.05 \left(\frac{C}{B} \right) - 1.8 \left(\frac{B}{Dq} \right) + 7.9$$

Hechos los cálculos se determina que $C = 3,137 \text{ cm}^{-1}$. La razón entre los dos parámetros de Racah es $C/B = 3,134/693 = 4.5224$. El cual es una buena aproximación, en general, esta razón no varía mucho para los iones d^3 y por eso no se toma en cuenta en los diagramas de Tanabe -Sugano.

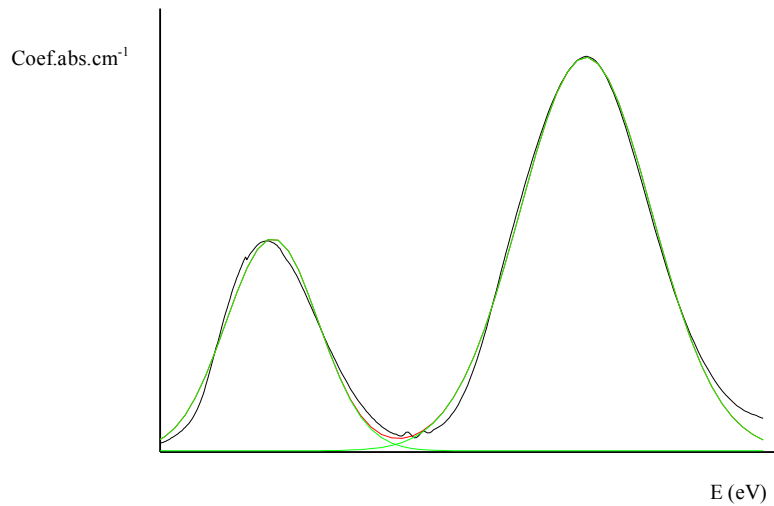


Figura 4.7. Espectro de absorción en unidades de energía. Muestra dos bandas que se ajustan con dos gaussianas, i.e. una en cada banda ancha.

En la figura 4.7 se muestran dos gaussianas las cuales se ajustan a cada una de las bandas (4T_1 y 4T_2). Dada su anchura se reconocen como bandas con un alto acoplamiento electrón-red. Para ello, se determinará el número de Huang- Rhys y la energía de fonón asociada, para cada banda. De los datos de esta figura, para la banda de menor energía:

$$M_1 = 24 \text{ eV} \text{ y } \Delta v = 0.28 \text{ eV} \text{ (Por lo tanto } M_2 = \frac{(\Delta v)^2}{8 \ln 2} = 0.01414$$

$$S = \frac{(M_1)^2}{M_2} = 6.14$$

$$\hbar\omega = 386 \text{ cm}^{-1}.$$

Para la segunda banda, i.e., la de alta energía:

$$M_1 = 0.374 \text{ eV. y } \Delta v = 0.342 \text{ eV} \text{ (por lo tanto } M_2 = \frac{(\Delta v)^2}{8 \ln 2} = 117/5.545 = 0.02109)$$

$$S = \frac{(M_1)^2}{M_2} = (0.1369)/0.02109 = 6.5$$

$$\hbar\omega = 464 \text{ cm}^{-1}$$

Ahora para usar la fórmula de Smakula la cual se tiene como:

$$Nf = 0.87 \times 10^{17} \alpha(v_0) \Delta v$$

Estos son entonces los valores asociados al acoplamiento electrón – red que resultan del modelo de coordenada configuracional.

Las siguientes tablas muestran una comparación de los principales parámetros de campo cristalino en los cristales estudiados.

Tabla 4.4 Comparación de los parámetros de Huang-Rhys y los parámetros de Racah para el $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ respectivamente a RT.

Cristal	10Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	S
Niobato de Litio	15530	561.25	4660	2.10
Rubí	17953.30	666.79	4578.12	4.95

Tabla 4.5 Comparación de los parámetros de Huang-Rhys y los parámetros de Racah para el $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ respectivamente a 10 K.

Cristal	10Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	S
Niobato de Litio	1534.5	558.4	4648.5	5.7
Rubí	18027.76	658	5431.52	10.18

La emisión del rubí no es tan ancha como en el cromo en niobato de litio. Más bien, son dos líneas estrechas como se muestra en la siguiente figura.

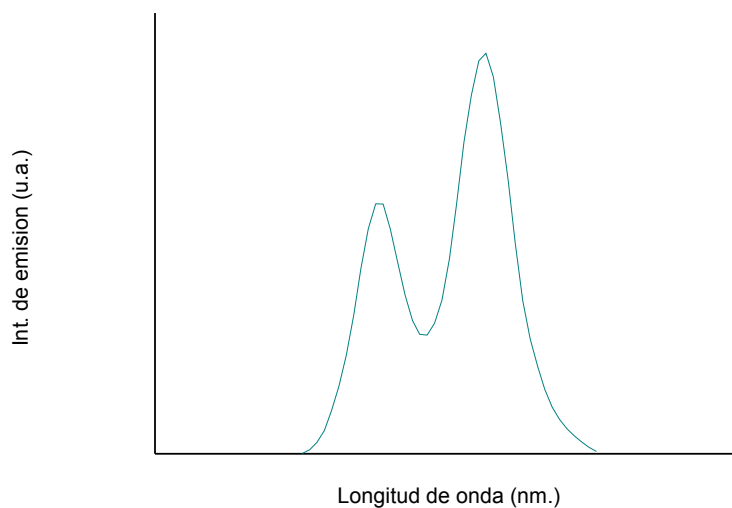


Figura 4.8. Espectro de emisión del rubí. Temperatura de 18K. En realidad es muy semejante al correspondiente a temperatura ambiente.

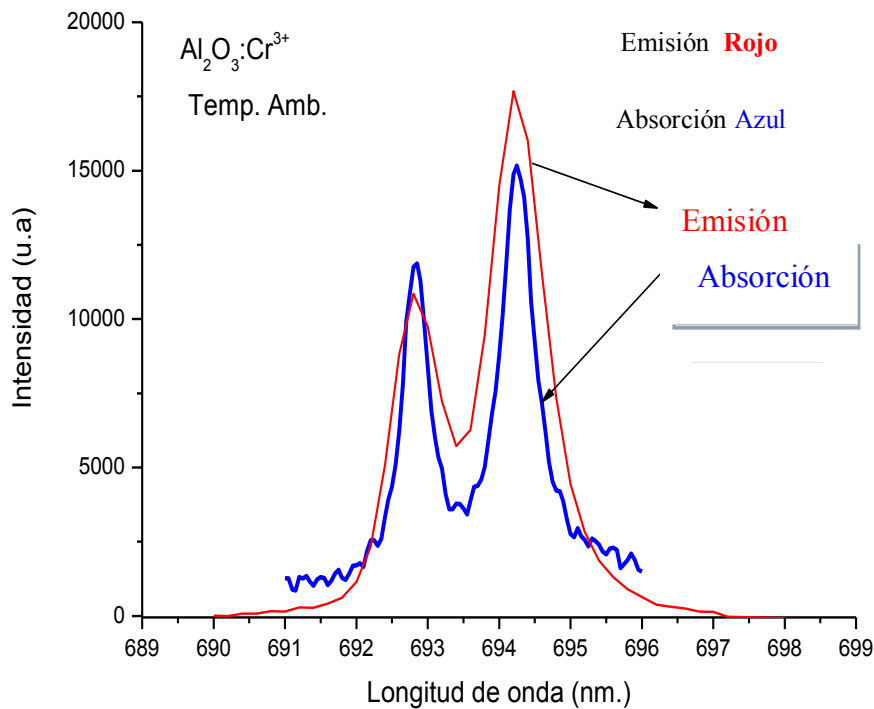


Figura 4.9. Comparación de los respectivos espectros de absorción y emisión a temperatura ambiente de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, ó rubí. Lo cual muestra que son líneas cero fonón y la emisión ocurre desde ^2E a ^4A .

Las energías de las bandas de emisión, corresponden a las llamadas “líneas R”. Mientras la absorción tiene lugar a cualquier longitud de onda del intervalo considerado, éstas solo aparecen en $\lambda = 692.8\text{nm}$ y $\lambda = 694.3\text{nm}$. Esto permitió utilizar al rubí como el material adecuado para la realización del primer laser.

Todo fotón absorbido en ese ancho de banda, tiene como resultado un fotón en las líneas de emisión de la figura 4.9.

Por otro lado, absorbido un fotón, se realiza una serie de procesos de emisión de fonones hasta decaer al estado ^2E , desde el cual ocurre la transición al estado base ^4A .

Conclusiones.

- Se han estudiado los espectros ópticos del ion Cr^{3+} en dos redes o cristales distintos: Niobato de litio y Óxido de aluminio y se han comparado los resultados respectivos.
- Las impurezas pueden modificar las propiedades ópticas de los materiales.
- La *emisión* resulto ser una *banda ancha* en el niobato de litio y *líneas estrechas* en el rubí. Esto es, el entorno marca alguna diferencia.
- Los cristales tienen diferente repuesta de tipo foto luminiscente pero son semejantes en absorción. Esto se debe a que el elemento activo sea el ión cromo, el cual es incorporado en la red como sustitucional en estado trivalente.
- El rubí tiene un campo cristalino más alto que el niobato de litio lo cual modifica a fuertemente las propiedades ópticas, particularmente la emisión.
- De este conjunto de bandas se derivan parámetros importantes del sistema y también de la red. Es decir, el ión Cr^{3+} revela la intensidad de campo cristalino de la red.
- Así se determina una frecuencia y energía característica de los fonones que representa d; el modo respiratorio.
- Se determina del espectro de absorción que existen bandas con acoplamiento electrón-red, fuerte o débil con la red.
- Los momentos han sido útiles en el conocimiento de las propiedades del ión: intensidad de oscilador del cromo, determinación de la energía de fonón y del parámetro Huang - Rhys.

Bibliografía

1. Aboites, V. *El Láser*. F.C.E. No. 105. Mèx. 1998.
2. B.B. Ped'ko, V.M. Rudyak, A. L. Shabalin. *Influence of metal impurities on optical and electro optical properties of LiNbO₃ single crystal*. Physics Abstracts, 1994, No. 4 pp 2710.
3. J. Fernández, F. Coussó, R. González y J. García Solé. *Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones*. Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid. 1989.
4. Kuck S., Fornasiero L., Mix M., and Huber G. (2000). *Journal Of Luminescence*; 87-89 1122.
5. Di Bartolo, Baldassare. *Spectroscopy of solid-state laser – type Materials*. Ettore Mejerana International science series. Plenum Press. New York and London. 1987.
6. De la Peña S. *Cien años en la vida de la luz*. FCE. 2000.
7. Stipe, Gordon J. *The development of physical theories*. Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, New York. 1979.
8. A. Requena and J. Zúñiga. *Espectroscopia*. Pearson 2006.
9. Ruíz Mejía C. *Trampas de luz*. La ciencia desde México / 27.
10. Virgilio, A, Clyde, L. Cowan and Graham, B. J. *Essentials of Modern Physics*, Harper & Row, Publishers. Inc. New York 1975.
11. Straughan, B. P. and Walker, M. A. *Spectroscopy Vol. I*. Jon Wiley & Sons INC., New York 1976.
12. Wert, Charles A. y Thomson, Robb M. *Física de los Sólidos*. Mc Graw –Hill Book Company 1967.
13. Levine, Ira, N. *Química Cuántica*. 5^a edición. Pearson. Prentice – Hall. 2001
14. Fox, M. *Optical Properties of solids*; Oxford University Press. 2001.
15. Clifford C. Klick and J.H. Schulman. *Luminescence in solids*. Solid State Physics vol. 5 AC Press. (1957) Washington D.C.
16. G.F. Inbusch. *Inorganic Luminescence*.
17. E. Camarillo, J. García Solé, F. Cussò, F. Agulló-López, J.A. Sanz-García. T.P.J. Han, F. H. Jaque and B. Henderson. (1991) *Chemical Physics Letters*. Vol.185. No. 5, 6. 505-510.
18. White, H.E. *Física Moderna, Vol. 2*. UTEHA. México 1997.
19. J. García Solé, L. E. Bausá López and D. Jaque G. *An Introduction to The Optical Spectroscopy of inorganic solids*; John Wiley and sons, Ltd. 2005.
20. Jachson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Ed. John Wiley & Sons 1975.

21. Arfken, George B. and Weber, Hans J. *Mathematical Methods for Physicists*. 6^a Ed. Elsevier Academic Press. 2005.
22. Stevenson, Richard. *Multiplet structure of atoms and molecules*. McGill University. London 1965.
23. Galindo, Salvador. *Breve Introducción a la espectroscopia*. UAEM ciencias y técnicas 5; INIM 1993.
24. Márquez Flores I. *Luminiscencia a altas presiones en cristales de Cr en LiNbO₃*. Tesis de licenciatura 2002.
25. Sugano S., Tanabe Y., and Kamirura H. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press. 1970.
26. Márquez Flores I. *Luminiscencia a altas presiones en cristales de Cr, Gr: en LiNbO₃*. Tesis de maestría 2006.
27. Henderson, B & Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications. 1989.
28. Dekker. *Solid state Physics*. 1995
29. Ballhausen Carl. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw- Hill. 1962.
30. Huang, K. and Rhys, A. (1950) *Proc. Roy. Soc. A* 204 406.
31. Racah, G. *Theory of complex spectra III*. *Physical Review* 62 (9- 10) 1942.
32. Camarillo, E., Tocho, J., Vergara, I. Dieguez, E. García Solé, and Jaque, F. *Physics Rev. B*. 5(9)4600 (1992).
33. Corona Pacheco, L.D. *Estudio Espectroscópico del efecto del codopaje de iones de Neodimio y Magnesio en Monocristales de Niobato de Litio*. Tesis de licenciatura. 2010.
34. Riveros, H., Olson, J. M. *Introducción al crecimiento de cristales*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C., México 2001.
35. D.C. Baird. Experimentación. *Una introducción a la teoría de mediciones y el diseño experimental*. 2^a edición. Ed. P.H.H.
36. Vergara Ogando I. *Espectroscopia de iones Ti³⁺ y Cr³⁺ en materiales de interés laser*. Universidad Autónoma de Madrid. 1991.
37. Garavaglia, Mario, *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. El laser*. Serie de Física monografía No 12 O.E.A. 1976.

APENDICE A

ESTADO BASE DE UNA CONFIGURACIÓN d^3

Se disponen los electrones en los orbitales de modo que tengamos el mayor número de espines paralelos. Así, para una configuración d^3 se tiene:

	↑	↑	↑		
m	+2	+1	0	-1	-2

El término más bajo tiene tres espines paralelos, de modo que $S = 3/2$, lo cual nos implica que $2S + 1 = 4$. El valor máximo de $M_L = \sum m = 3$ el cual corresponde a $L = 3$, que representa un estado **F**.

La regla de Hund:

El término con el mayor valor de L y el mayor valor de S corresponde a la energía más baja” y con respecto al principio de exclusión de Pauli.

Predice que el término más bajo de una configuración d^3 es el $(^{2S+1}L) = {}^4F_{3/2}$

Luego entonces ${}^4F_{3/2}$ es el estado base de la configuración d^3 .

APENDICE B

ESPECTROSCOPIA OPTICA Y EL METODO DE LOS MOMENTOS.

MOMENTOS DE UNA BANDA VIBRACIONAL

Consideremos el valor de los momentos para el caso de una transición ensanchada por un fuerte acoplamiento con la red, descrito por el modelo de coordenadas configuracional en la aproximación armónica. A bajas temperaturas, la función de absorción del ancho de banda está dada como

$$I_j = I(E_j) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S)S^m}{m!} \delta(E_{zp} + m\hbar\omega - E_j) \quad \dots 1$$

Donde E_{zp} es la energía de la línea cero fonón y ω es la frecuencia del modo vibracional representativo. Para poder evaluar los momentos, necesitamos las siguientes formulas:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} &= 1 \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m &= S \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^2 &= S(S+1) \\ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^3 &= S(S^2 + 3S + 1) \quad \dots 2 \end{aligned}$$

Con m representando el nivel vibracional del estado excitado, tomando los valores para $m = 0, 1, 2, 3, \dots, S$ es el parámetro de Huang – Rhyes.

Ahora procederemos a obtener las formulas dadas por (2)

$$1^\circ \quad \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^m}{m!} = e^{-S} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{S^m}{m!} = e^{-S} \left(1 + S + \frac{S^2}{2!} + \frac{S^3}{3!} + \dots \right)$$

La suma dentro del paréntesis es aproximadamente igual a la unidad (≈ 1) ya que los términos superiores a S se desvanecen por ser menores a la unidad. Además como se observa que el desarrollo de la exponencial también es 1.

La expansión es serie de la exponencial es:

$$e^{-s} = 1 - S + \frac{S^2}{2!} - \frac{S^3}{3!} + \dots \approx 1$$

Por tanto

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} = 1$$

2° Para la segunda fórmula partimos de

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m = S$$

Ya que $m! = m(m-1)!$ Podemos escribir

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m(m-1)!} m = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{(m-1)!}$$

Hagamos $m-1 = n$, entonces $(m-1)! = n!$ y $m = n+1$

Así

$$\sum_n \frac{\exp(-S)S^{n+1}}{n!} = \sum_n \frac{\exp(-S)S^n S}{n!} = S \left[\sum_n \frac{\exp(-S)S^n}{n!} \right]$$

Por la fórmula 1, el término dentro del paréntesis es 1 dado que n es solo un índice. Luego entonces:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m = S$$

3° Para la tercera expresión

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^2 = S(S+1)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^m}{m!} m^2 = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^{m-1}S}{m(m-1)!} m^2 = S \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S)S^{m-1}}{(m-1)!} m$$

Haciendo $m - 1 = n$, $m = n + 1$ entonces

$$= S \left[\sum_n \frac{e^{-S} S^n}{n!} (n + 1) \right] = S \left[\sum_n \frac{e^{-S} S^n}{n!} n + \sum_n \frac{e^{-S} S^n}{n!} \right] = S(S + 1)$$

Esta ultima igualdad se deduce por la 1° y 2° fórmulas.

4° Finalmente para la última expresión, tendremos que

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S) S^m}{m!} m^3 = S(S^2 + 3S + 1)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(-S) S^m}{m!} m^3 = \sum_m \frac{\exp(-S) S^m}{m(m-1)!} m^3 =$$

$$\sum_m \frac{\exp(-S) S^m}{(m-1)!} m^2 = \sum_m \frac{\exp(-S) S^{m-1} S}{(m-1)!} m^2$$

Si $m-1 = n$, $m = n+1$ entonces

$$= S \left[\sum_m \frac{\exp(-S) S^n}{n!} (n + 1)^2 \right]$$

Desarrollando el binomio

$$= S \left[\sum_m \frac{\exp(-S) S^n}{n!} (n^2 + 2n + 1) \right]$$

$$= S \left[\sum_m \frac{\exp(-S) S^n}{n!} n^2 + 2 \sum_m \frac{\exp(-S) S^n}{n!} n + \sum_m \frac{\exp(-S) S^n}{n!} \right]$$

Por lo tanto, haciendo uso de las fórmulas demostradas anteriormente,

$$= S[S(S + 1) + 2S + 1] = S[S^2 + S + 2S + 1]$$

$$= S(S^2 + 3S + 1)$$

APENDICE C

Fórmula de Smakula

Finalmente, citamos la ecuación de Smakula la cual corresponde al área bajo la curva de absorción momento cero:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = N f_{ab} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \right] \frac{1}{n} \quad (1)$$

Para iones de alta simetría como es el caso de este trabajo, (centro AB_6) el factor de corrección es $E_{loc}/E_0 = [(n^2+2)]/3$ [27] en la cual n es el índice de refracción del medio, con lo cual resolviendo para Nf la ecuación (1) toma la forma

$$N f_{ab} = 54.1 \frac{n}{(n^2+2)^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2)$$

La cual es conocida como la *fórmula de Smakula*

Esta relación (ec. 2) es de gran utilidad en la determinación experimental de la intensidad de oscilador f para el espectro de absorción dado. Si la densidad de centros de absorción es conocida, esta fórmula nos permite determinar el valor de f .

En un caso “ideal” si ignoramos el índice de refracción y el factor de corrección, la ecuación (1) toma la forma de una Gaussiana.

$$N f_{ab} = 0.87 \times 10^{17} \alpha(\nu_0) \Delta\nu \quad (3)$$

Donde N es la densidad de centros de absorción en cm^{-3} y α el coeficiente de absorción en unidades de cm^{-1}

La intensidad de oscilador armónico y la vida media, están relacionadas mediante la ecuación 1.13

$$f\tau_0 = 1.51 \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{\lambda_0^2}{n}$$

La cual nos permite determinar el valor de f conocido el valor de τ .