



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**“Estudio espectroscópico a baja temperatura de
Tulio trivalente en los
cristales isoestructurales de BGO y BSO”**

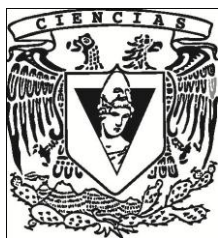
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO CALDERÓN APOLINAR



DIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno
Calderón
Apolinar
Marco Antonio
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de ciencias
Física
305086701

2. Datos del tutor
Dr.
José Manuel
Hernández
Alcántara

3. Datos del sinodal 1
Dr.
Héctor Octavio
Murrieta
Sánchez

4. Datos del sinodal 2
Dra.
Beatriz Elizabeth
Fuentes
Madariaga

5. Datos del sinodal 3
Dr.
Juan Carlos
Alonso
Huitrón

6. Datos del sinodal 4
Dr.
Manuel
García
Hipólito

7. Datos del trabajo escrito
Estudio espectroscópico a baja temperatura
de Tulio trivalente en los cristales
isoestructurales de BGO y BSO
69p
2017

*A todos aquellos que me ayudaron a llegar a este sitio...
Y para una persona especial...
Cupidus te audiendi...
Cupidus te vidi...*

Resumen

Introducción I

Capítulo 1

1.1 Formación de niveles atómicos 1

1.2 Las tierras raras..... 7

1.3 Estructura de niveles en el ión Tm^{3+} 10

1.4 Designación de términos de niveles de energía..... 17

Capítulo 2

2.1 Formación de bandas de energía en sólidos 25

2.2 Introducción de niveles de energía en la banda prohibida 29

2.3 Las estructuras cristalinas y los BGO y BSO 35

2.4 Teoría de grupos en espectroscopia..... 41

2.5 Desdoblamiento de estados en una simetría octahedral 46

Capítulo 3

3.1 Arreglo experimental..... 53

3.2 Resultados..... 57

Conclusiones 68

Bibliografía

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados experimentales del desdoblamiento de los multipletes del ion Tm^{3+} que se encuentra dentro de una simetría octahedral en los cristales de BGO (Germanato de Bismuto) y BSO (Silicato de Bismuto) en los rangos del espectro visible y del cercano infrarrojo tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

En el capítulo 1 revisamos la teoría básica de las interacciones electrónicas en los átomos libres para explicar la estructura de niveles de energía en los mismos y los mecanismos por los cuales esta estructura se puede modificar. Introducimos el esquema de Russell-Saunders con el cual se nombra a los llamados multipletes (líneas espectrales desdobladas por interacciones electrónicas) y tratamos de explicar una confusión referente a la designación de dos de los términos de la estructura de niveles $4f^{12}$ del ion Tm^{3+} .

En el capítulo 2 se explica a grandes rasgos cómo se da la formación de un sólido a partir de reunir varias especies atómicas y las consecuencias que tiene esto sobre la estructura de niveles de energía. Esto lo hacemos con el fin de introducir el concepto de bandas de energía en los sólidos y cómo estas bandas juegan un papel importante para la localización de algunos de los niveles de energía de los elementos de tierras raras. También, dentro de este capítulo hacemos mención de las estructuras geométricas llamadas redes de Bravais que nos ayudan a clasificar las diversas estructuras cristalinas que se encuentran en la naturaleza e identificar que la estructura octahedral en la cual se encuentra inmerso el Tm^{3+} dentro de dos cristales, que pertenecen al grupo denominado cúbico. Finalizamos este capítulo con dos temas concernientes a la aplicación de la teoría de grupos en espectroscopia como herramienta para identificar el tipo de desdoblamientos que induce en cada nivel de energía una estructura cristalina octahedral.

En el capítulo 3 hacemos un recuento de los procedimientos seguidos para la obtención de los datos, desde como se obtuvieron los cristales, pasando por el funcionamiento de un espectrómetro y el uso de un sistema de licuefacción de helio para bajar la temperatura. Aquí también incluimos los resultados obtenidos para su interpretación.

Lo anterior lo hacemos con el fin de explicar un desdoblamiento del orden de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ de uno de los niveles degenerados asociado al término ${}^3\text{H}_4$ que se piensa tiene su origen en interacciones dentro del ion Tm^{3+} y que no depende del llamado campo cristalino, ya que este campo según la literatura debiera inducir desdoblamientos energéticos del orden de 100 cm^{-1} [1].

Introducción

El estudio de las tierras raras (que conforma al grupo de los Lantánidos) ha sido un tema relevante en las últimas décadas debido a que sus características químicas son muy similares entre ellas aunque sus propiedades físicas son muy diferentes, propiedades que las hace interesantes para diversas aplicaciones.

Las propiedades de este tipo de elementos están directamente relacionadas a sus estructuras electrónicas las cuales presentan un ordenamiento del tipo $[Xe]4f^n$, donde $[Xe]$ representa la configuración electrónica de un átomo de Xenón, $4f$ es el orbital donde se alojan los electrones que dan origen a las características propias de estos elementos y n representa al número de electrones de cada Lantánido.

El fenómeno que le da las características propias a este tipo de elementos se llama contracción lantánida, y se refiere a la disminución en extensión espacial del orbital $4f$ (más adelante se darán detalles de esta nomenclatura), lo que produce un “hundimiento” de los electrones pertenecientes a este orbital y los “blinda” de posibles interacciones con agentes externos [1,2].

Además de esto, el estado en el cual es más común encontrarseles es el estado de oxidación trivalente aunque se han visto otros como divalentes y tetravalentes que son menos estables. El término de raras se debe a que es muy difícil encontrarseles en estado puro, lo más común es encontrarlas en óxidos de los cuales es algo complicado extraerlos.

La importancia del estudio de este grupo de elementos tiene su origen en la gran variedad de aplicaciones que tienen tanto en la vida diaria como en el ámbito industrial, las cuales van desde dispositivos opto-electrónicos tales como activadores ópticos en sistemas láser, pantallas de TV, lámparas fluorescentes, imanes, catalizadores, entre varias otras. Desde hace varias décadas se tenía conocimiento del comportamiento muy particular de los espectros de absorción y emisión de dichos elementos aunque no se comprendían bien los mecanismos de los mismos, estos se constituían por líneas espectrales muy bien definidas observadas en sistemas cristalinos.

La razón de este interés, proviene del hecho de que cuando ciertos elementos químicos de distinta clase son combinados para formar grupos más complejos, las propiedades de cada entidad atómica se ven modificadas de como eran en su estado de átomos individuales, cosa que no ocurre de forma significativa en los elementos de tierras raras. En particular, estudiando las propiedades ópticas de estos elementos en sistemas cristalinos, donde éstos juegan el papel de impurezas, se observan casi los mismos patrones en la actividad óptica independientemente del tipo de cristal en el que se los coloque.

Dicha actividad se sabe ahora es producto de las diversas transiciones que ocurren dentro de la configuración electrónica $4f^n$, lo cual fue algo extraño de pensarse en un principio ya que este tipo de transiciones deberían estar prohibidas por la regla de Laporte para transiciones dipolares eléctricas, la cual dice que bajo condiciones de simetría esférica solo pueden ocurrir transiciones dipolares eléctricas entre dos estados que tengan paridad diferente.

Así, para poder explicar estos patrones espectrales se pensó en adjudicarle la responsabilidad a otros mecanismos como las transiciones por medios magnéticos las cuales no están prohibidas por la anterior regla. Sin embargo, los cálculos teóricos muestran que tales mecanismos tienen una probabilidad de ocurrencia muchos órdenes de magnitud menor que la correspondiente a medios eléctricos, lo que haría que la ocurrencia de tales transiciones fuera muy esporádica y por tanto muy débil en intensidad.

Conforme se fueron haciendo estudios más detallados debido al avance de las técnicas, se encontró una posibilidad de “violar” la regla de Laporte para forzar las transiciones de tipo dipolar eléctrico[3]. Esta consistía en afirmar que las transiciones tenían lugar debido a una “mezcla” de estados de paridades diferentes debido al efecto del llamado “campo cristalino”. Esto implica que los estados de este grupo de elementos no tiene una descripción “pura”, sino que se describen por varias contribuciones a la función de estado Ψ .

Dentro de sitios cristalinos la interacción de la configuración $4f^n$ con su ambiente local es muy pequeña, los efectos relevantes que se observan en los estudios espectroscópicos consisten en un pequeño desfase de las energías relativas respecto al tipo de cristal en el cual se les estudia y, con ayuda de instrumentos más sensibles se pueden resolver ciertos desdoblamientos de los diversos grupos de líneas de absorción y emisión.

A pesar de tener las bases para explicar fenomenológicamente las propiedades físicas de estos elementos, no se tenían las herramientas teóricas necesarias para dar una descripción cuantitativa de los diversos procesos que daban lugar a esas propiedades. Esto ya que las técnicas de resolución de los modelos cuánticos para sistemas poli-electrónicos resultan no tener solución exacta, por lo que quedaba y aún queda hacer aproximaciones por algoritmos numéricos.

La forma de ajustar cantidades a los parámetros que describen el comportamiento atómico de estos elementos es mediante el ajuste de los mismos a los resultados experimentales. Una de las técnicas más útiles que aparecieron para poder describir los espectros de las tierras raras surgió alrededor del año 1962, cuando independientemente, Brian Judd de Berkeley y George Ofelt de la universidad Johns Hopkins[3], formularon lo que ahora se conoce como la teoría de Judd-Ofelt para dar cuenta de los espectros de absorción, en la cual se daba una expresión teórica que servía para describir las intensidades de las transiciones en sólidos y soluciones.

Esta teoría tuvo un gran éxito tanto para el grupo de los Lantánidos como para el de los Actínidos tanto que actualmente se sigue usando y se le han realizado algunas modificaciones para mejorarla.

Esta teoría ampliamente aceptada hace uso del formalismo tensorial para describir tales intensidades lo cual está fuera de los propósitos de esta tesis, sin embargo tratamos otros métodos para inferir la estructura esperada en el tipo de cristal que tratamos.

Una de las recopilaciones más importantes de toda la información que se poseía y de algunas de las técnicas utilizadas para el estudio de estos elementos se dio a finales de los años 60's en el libro de Dieke, el cual muestra en diversas secciones diagramas de los diversos niveles de energía de todos estos elementos y que posteriormente se unirían para conformar lo que ahora se conoce como diagrama de Dieke.

Poco tiempo después en una serie de artículos, W. T. Carnall complementa la información de Dieke en un estudio muy amplio de las características ópticas de los mismos haciendo algunas correcciones con respecto al nombramiento de los términos que se asignan a los niveles de energía, en particular al elemento Tulio (Tm) el cual es objeto de estudio de este trabajo.

En el trabajo de Carnall se hace la corrección del nombramiento de los términos 3H_4 y 3F_4 respecto de como los nombró Dieke, haciendo uso de la teoría de Judd-Ofelt [4,5]. Más adelante se darán detalles de esta confusión.

Todo lo dicho con anterioridad corresponde a una visión general del problema del estudio de las tierras raras tanto desde el punto de vista teórico como experimental generado desde el momento en que se dio cuenta de sus características particulares.

Capítulo 1

En este capítulo se dan los fundamentos necesarios para entender la estructura de niveles de energía atómicos que posteriormente servirán para dar una descripción de los mecanismos por los cuales se llevan a cabo las transiciones electrónicas que dan origen a los espectros de absorción y emisión por interacción de materia con radiación electromagnética.

1.1 Formación de niveles atómicos [6]

Para describir los fenómenos que tienen lugar a nivel microscópico hacemos uso de la mecánica cuántica. Esta es la teoría que describe apropiadamente todos los fenómenos a nivel molecular, atómico, nuclear y subnuclear. Los primeros estudios que se llevaron a cabo usando la misma son referentes a los espectros de emisión radiativa de los diversos elementos químicos existentes, y el primer sistema descrito con buena exactitud fue el átomo de hidrógeno.

El modelo que se usó para su estudio fue el modelo planetario de Bohr el cual trataba a una partícula llamada electrón como orbitante bajo el influjo de un núcleo pesado cargado con una carga contraria (protón). Sin embargo, la descripción que se dio inicialmente para tratar este sistema estaba incompleta. Poco tiempo después Erwin Schrödinger dio a conocer su famosa ecuación que ahora lleva su nombre, la ecuación de Schrödinger, esta ecuación contiene la información relativa a las interacciones que experimenta cada entidad que conforma al átomo. Esta ecuación en forma abstracta está dada por:

$$\mathcal{H}\Psi_n = \mathcal{H}E_n \quad (1.1)$$

donde \mathcal{H} representa al llamado Hamiltoniano que contiene la información de las interacciones inter-electrónicas para el átomo en consideración y representa la energía total del sistema. Ψ_n se refiere a las funciones matemáticas (eigenfunciones ó estados posibles del sistema) que describirán las distribuciones espaciales de los electrones que orbitan al núcleo, y E_n representa al conjunto de energías al cual los electrones podrían acceder dependiendo de la configuración en la que se acomoden en dicho átomo.

Esta ecuación es una ecuación diferencial de segundo orden que por razones matemáticas no se puede resolver de forma exacta para sistemas poli-electrónicos, salvo para el caso más sencillo del átomo de hidrógeno (ó hidrogenoides). Como ya dijimos el modelo de este átomo considera que un electrón orbita a un protón de masa mucho mayor que el electrón y se mueve bajo la acción de una fuerza Coulombiana atractiva entre las partículas, así la energía de interacción entre éstas está dada por el Hamiltoniano (estacionario):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (1.2)$$

donde el primer término representa la energía cinética del electrón y V el potencial de interacción entre las partículas dado por $V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Las soluciones a ésta ecuación se pueden encontrar en cualquier libro de mecánica cuántica, aquí solo mencionaremos que en el caso estacionario (sin dependencia en el tiempo) las soluciones definen un conjunto de funciones que dependen de las coordenadas espaciales en las que se encuentre el electrón en cuestión, estas comúnmente se escriben como:

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{nl}\Theta_{lm_l}\Phi_{m_l} \quad (1.3)$$

Cada función Ψ_{n,l,m_l} con un valor particular para los números n , l , m_l constituye lo que se llama un **estado cuántico** para un electrón. Además de esto, se encuentran restricciones naturales a los números n, l, m_l y la energía dadas por:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \\ E_n &= C \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

donde C es una constante que depende del sistema de unidades. Estas restricciones muestran el carácter "cuantizado" de las diferentes cantidades que definen el estado de un electrón atómico. De esta forma, el estado de un electrón se puede identificar con tres números cuánticos n , l y m_l (posteriormente aparecerá un cuarto número) donde cada valor de n define un **nivel de energía** distinto, por tal motivo se le conoce como el **número cuántico principal**.

A los distintos valores que puede acceder el número cuántico l se les asigna un código:

$$\begin{array}{cccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & s & p & d & f & g \end{array}$$

Este modelo a pesar de ser el más simple que se encuentra en la naturaleza, sirve como base para entender las estructuras más complicadas de los átomos poli-electrónicos. En estos casos, se considera que existe la misma estructura de niveles pero difieren en la energía debido a que existen más interacciones no tomadas en cuenta en el átomo de hidrógeno, y además las restricciones a los números cuánticos son las mismas. Así, para un átomo polielectrónico se le pueden asignar a cada electrón un conjunto de números cuánticos n , l y m_l .

Como en estos casos existen diferentes estados posibles debido a la cuantización, a los electrones que poseen la misma n pero difieren en los demás números cuánticos forman lo que se llama una **capa**. Cuando hay electrones que poseen el mismo valor de n y de l pero difieren en el m_l se dice que pertenecen a la misma **subcapa**.

Además de lo ya mencionado, existen dos restricciones extra para las configuraciones de electrones en un átomo. Una de ellas es el “**principio de exclusión de Pauli**”, el cual nos dice que: “dos electrones no pueden existir en el mismo estado cuántico” y la segunda es la existencia del “espín” electrónico. El primero prohíbe que dos partículas sean descritas con los mismos números cuánticos, mientras que la segunda a pesar de que se obtiene de manera natural en la teoría relativista de la mecánica cuántica, se comprueba experimentalmente que la cantidad llamada espín (s), solo puede tener el valor $\frac{1}{2}$.

Cuando se consideró el caso del átomo de hidrógeno, se dijo que el electrón se consideraba como una partícula orbitando a un protón bajo el influjo de un potencial central, tal cual es el caso de nuestro planeta orbitando al sol. En tal caso, en analogía con el caso clásico, al electrón se le asigna un **vector** de momento angular orbital \mathbf{L} , que también resulta estar cuantizado y tiene una magnitud dada por:

$$L = \hbar[l(l + 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

donde $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ y \hbar es la constante de Planck dividida por 2π .

Así, podemos decir que el número n y el número l “cuantizan” a la energía y al momento angular. Por otro lado, cuando se somete un átomo a un campo magnético con una cierta dirección preferida (comúnmente escogida como z), se encuentra que la componente z del momento angular orbital también se cuantiza:

$$L_z = m_l \hbar \quad (1.5)$$

con $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, l$. Esto nos dice que el número m_l cuantiza la componente z del momento angular orbital en la presencia de un campo magnético y por lo tanto a este número se le conoce como **número cuántico magnético**.

Para el caso del espín se tiene una situación similar. El análogo clásico del espín es el de nuestro planeta orbitando sobre su eje. Por tal motivo también se le asigna una cantidad vectorial **S** que tiene magnitud:

$$S = \hbar[s(s + 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

donde s es el llamado espín y tiene magnitud $s = \frac{1}{2}$. En un experimento muy conocido, Otto Stern y Walther Gerlach mostraron experimentalmente la existencia de tal cantidad y la evidencia de que solo había dos posibilidades para la orientación de la componente z de este vector en presencia de un campo magnético. Tal cuantización de la componente z está dada por:

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1.7)$$

donde m_s con su respectivo signo hace referencia a las posibles orientaciones que puede tomar esta componente. A m_s se le conoce como el **número cuántico magnético de espín** ya que cuantiza la componente z del vector de espín bajo la presencia de un campo magnético.

Así entonces, para describir a un electrón en un estado atómico se necesitan cuatro números: n , l , m_l y m_s .

Bajo este esquema y con el principio de exclusión de Pauli se puede visualizar la forma en cómo se pueden acomodar un conjunto de electrones en un determinado átomo. Se puede mostrar que el número máximo de electrones que se pueden acomodar por cada subcapa son $2(2l+1)$ electrones. Esquemáticamente podemos visualizar esto como sugiere la siguiente tabla:

Tabla 1.1. Llenado de las capas atómicas

Subcapa	Nivel Cuántico (n)		
	1	2	3
s (l=0)	↑↓	↑↓	↑↓
p (l=1)		↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓
d (l=2)			↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓
Total	2	8	18

Cada flecha corresponde a una orientación del espín. La notación usada para establecer la configuración de un átomo particular es la siguiente: si un átomo consiste de N electrones, estos se acomodan de la forma $(n_1l_1)^a(n_2l_2)^b\dots$, donde $a+b+\dots = N$. Como ejemplo tomemos al litio, el cual posee tres electrones, dos en la subcapa 1s y uno en la subcapa 2s, entonces la configuración del litio es: $(1s)^2(2s)^1$.

Continuando con este procedimiento arribamos al elemento que nos interesa en esta tesis, el átomo de Tulio. Este átomo tiene una ocupación electrónica idéntica a la del elemento Xenón (54 electrones y capa llena) más un cierto número de electrones en la capa 4f y algunos más en capas externas, esto es, una ocupación de niveles de la forma $[Xe]4f^{13}6s^2$, con las subcapas 5d y 5f vacías.

Posteriormente veremos cómo se acomodan estos niveles en términos de la energía y extensión espacial, lo que influye en las características propias de los elementos de tierras raras. Lo anterior es con respecto a la aparición de niveles de energía y la ocupación de los mismos por parte de los electrones que orbitan al núcleo. Normalmente, los electrones se acomodan en los estados de energía más bajos, llamándose a esta configuración **estado base del átomo**. Sin embargo, si uno de los electrones cambia su configuración, el estado del sistema cambia.

Un electrón puede acceder a estados de energía mayores solo si se le provee la cantidad de energía adecuada para alcanzar los siguientes estados energéticos. Una de varias formas de obtener esta energía es por medio de la interacción con radiación electromagnética, o sea por el intercambio de energía con luz de cierta longitud de onda.

Un fotón (cuanto de luz) con energía $h\nu = E_{n+1} - E_n$ puede cumplir con este requisito al “golpear” a un electrón orbitante que, durante el proceso, el electrón “absorbe” la energía del fotón para ser excitado al siguiente nivel de energía (aquí se considera que el electrón antes de la interacción se encuentra en el estado energético E_n , mientras que después de la colisión alcanza el estado E_{n+1}).

Después de permanecer cierto tiempo en este estado excitado, el electrón puede regresar del estado excitado E_{n+1} hacia el estado base E_n al emitir un fotón idéntico de energía $h\nu = E_{n+1} - E_n$.

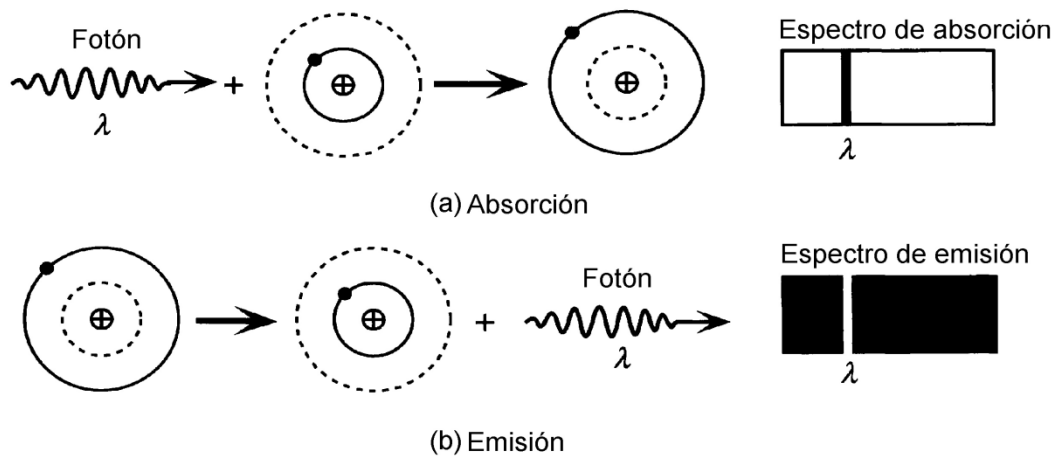


Fig. 1.1. Procesos de absorción y emisión de radiación electromagnética.

Lo anterior corresponde al caso ideal en el cual las órbitas están perfectamente definidas. En la realidad, la luz emitida en el proceso de desexcitación suele ser ligeramente diferente de la absorbida.

Para que un electrón pueda acceder a un nivel de energía distinto se tienen que cumplir ciertas “reglas de selección”. Como mencionamos anteriormente, el electrón posee un momento angular orbital cuantizado; cuando éste interactúa con un fotón, el electrón debe obedecer la ley de conservación de momento angular.

Al igual que el electrón, todos los experimentos muestran que el fotón posee un momento intrínseco de magnitud constante \hbar . Por lo tanto, cuando un fotón de energía $h\nu = E_{n+1} - E_n$ es “absorbido”, el momento angular del electrón debe cambiar.

Esto significa que para emisión ó absorción, los números n y l pertenecientes al estado del electrón deben cambiar. En breve, las reglas que gobiernan las transiciones que son “permitidas” entre un estado y otro son llamadas **reglas de selección**, y como resultado de la absorción ó emisión deben darse los cambios

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta m_l = 0, \pm l \quad (1.8)$$

Otra forma de decir esto es que la paridad (p) de la función de estado definida como

$$p = (-1)^l \quad (1.9)$$

donde l es el correspondiente momento angular de una función de estado particular, debe cambiar de signo cuando pasa al siguiente estado excitado. Esto se conoce como la **regla de selección de Laporte** para transiciones dipolares eléctricas. Existen otro tipo de restricciones para otro tipo de interacciones como por ejemplo magnéticas, pero para tratar los fenómenos de emisión y absorción en los elementos de tierras raras estas no son prioritarias como lo es en el caso de las transiciones por razones eléctricas.

En virtud de la cuantización de la energía, la emisión de luz por parte de átomos excitados solo puede tener ciertas longitudes de onda: aquéllas correspondientes a transiciones de estados de números cuánticos distintos. En espectroscopia, estas longitudes de onda características se pueden usar para identificar a los distintos elementos químicos ya que cada elemento tiene su conjunto único de longitudes de onda de absorción y emisión que surgen del conjunto único de niveles de energía de cada átomo.

1.2 Las tierras raras

Se le llama tierras raras a los elementos de la tabla periódica que comprenden al Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb (algunas personas incluyen en esta lista también al La y al Lu). Como estos elementos pertenecen al grupo de los lantánidos, genéricamente se utilizan las letras Ln para referirse a ellos.

De acuerdo a lo que revisamos anteriormente, cada elemento conocido tiene asociado un conjunto particular de niveles de energía que dan origen a espectros característicos de absorción y emisión de radiación electromagnética.

Como posteriormente veremos, el cálculo exacto de estas energías no es cosa sencilla en el caso de átomos con muchos electrones. Sin embargo, a través de diversos experimentos se pueden conocer las posiciones aproximadas de los orbitales en este tipo de átomos. La figura 1.2 muestra los posicionamientos relativos en orden creciente de energía de las subcapas que pertenecen a cada número cuántico principal n correspondiente a átomos neutros.

Podemos apreciar que estos niveles siguen el ordenamiento aproximado: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s,... De lo cual vemos que algunos estados que están caracterizados por un número cuántico principal n , se posicionan por debajo de otros estados que tienen un número cuántico principal menor, como es el caso del nivel 4s que está por debajo en energía del nivel 3d.

Una de las características de las tierras raras es que a pesar de que el estado 4f yace en una posición mayor en energía que los estados 5s y 5p, su extensión espacial no sigue este orden cuando la capa 4f comienza a llenarse (o cuando la carga nuclear aumenta).

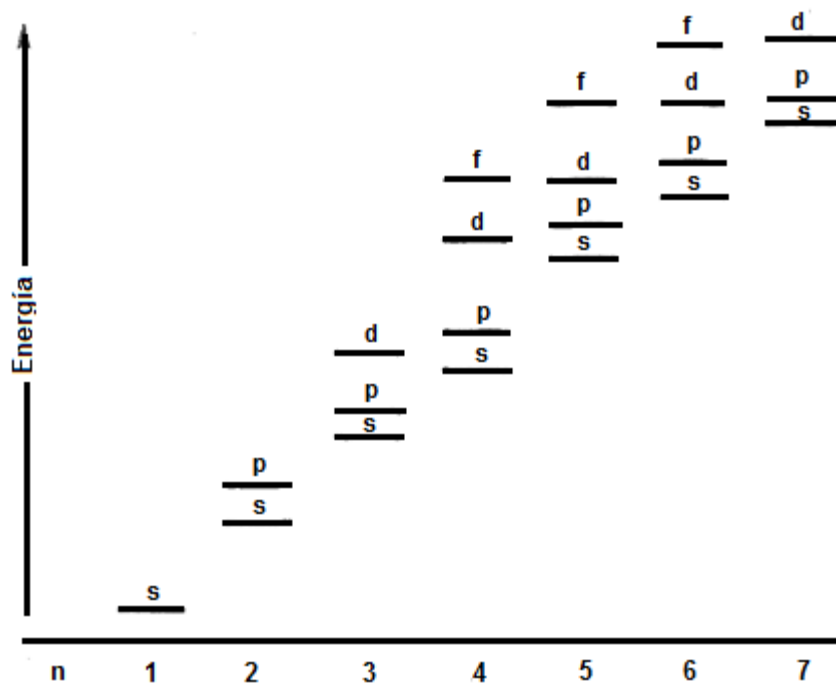


Fig. 1.2. Acomodo en energía de los orbitales atómicos en átomos poli-electrónicos.

En este tipo de elementos ocurre un fenómeno conocido como **contracción lantánida** [1]. Conforme la carga nuclear aumenta, los electrones que ocupan esta capa comienzan a experimentar una reducción en el radio atómico de sus orbitales teniendo como consecuencia que estos electrones se “sumerjan” por debajo de las subcapas 5s y 5p.

Este efecto tiene su explicación en un mal “apantallamiento” de la carga nuclear efectiva por parte de un electrón 4f sobre otro electrón 4f, esto es, cuando la carga nuclear aumenta por una unidad de carga, el electrón que se une al átomo para anular los efectos de esta carga nuclear extra no logra su propósito efectivamente dejando una fracción de carga sin anular. Esto mismo sucede con cada aumento de carga en el núcleo y con cada aumento en los electrones orbitales, de modo que al final cada electrón experimenta una carga nuclear efectiva mayor de lo esperado, lo que conlleva a una atracción Coulombiana mayor para cada electrón y una consecuente reducción en sus extensiones espaciales y energéticas.

Con base en algunos métodos como es el caso del método de Hartree-Fock, se han calculado las funciones de distribución radial para algunos de los orbitales de los iones de tierras raras. La siguiente figura muestra el caso para el Cerio, que aunque es de este elemento en particular, todos los elementos de tierras raras siguen el mismo comportamiento.

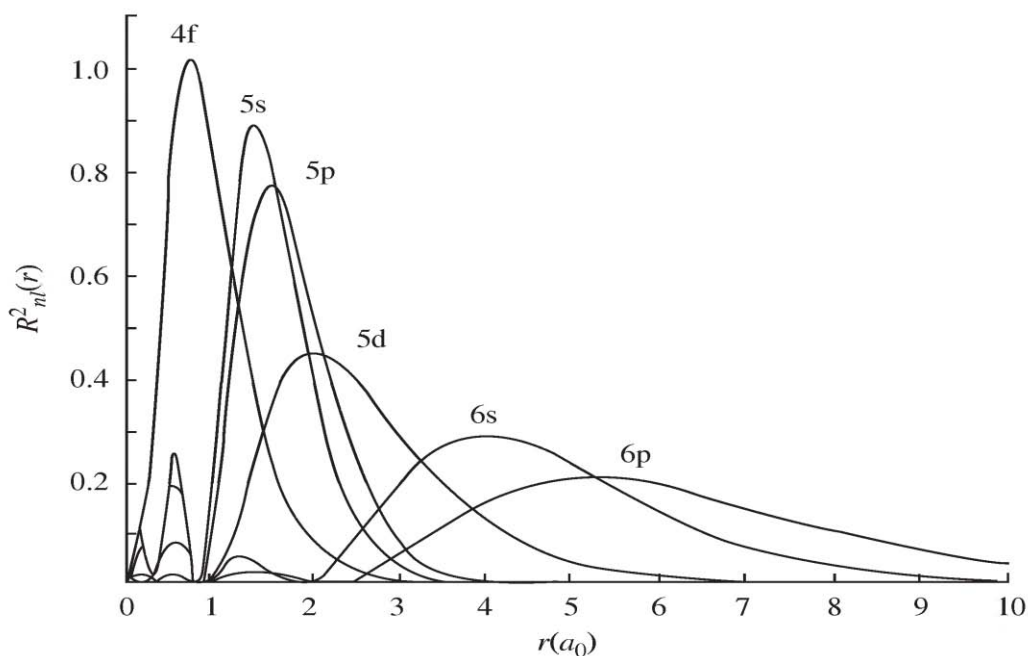


Fig. 1.3. Distribución de probabilidad radial $R^2_{nl}(r)$ del átomo de Ce.

1.3 Estructura de niveles en el ion Tm^{3+}

Como se dijo anteriormente, los orbitales identificados a partir del modelo del átomo de hidrógeno sirven como base para la determinación de la estructura atómica en elementos más pesados.

El grupo de los lantánidos al cual pertenece el Tulio, es un conjunto de elementos químicos que sobresale por sus características muy parecidas entre sí y por sus propiedades de luminiscencia que los hacen muy atractivos para ciertas aplicaciones. Estas propiedades de luminiscencia tienen su origen en las transiciones inter-configuracionales 4f, que en principio están prohibidas por la regla de selección de Laporte. Más adelante revisaremos cómo se puede cumplir esta regla al tratar con lo que se llama **mezcla de estados**, pero por lo pronto mencionaremos cómo se hace el tratamiento para la aproximación cuantitativa de las energías de los estados 4f.

Al considerar el caso de un átomo poli-electrónico debemos considerar interacciones adicionales que surgen de la acumulación de cargas electrónicas sobre los orbitales mayores. El operador Hamiltoniano que representa estas interacciones tiene la forma siguiente:

$$\mathcal{H}_{libre} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (1.10)$$

donde libre se refiere al estado en que el átomo se encuentra fuera de cualquier enlace con algún otro. Al igual que en el modelo de Bohr, el primer término en la ecuación anterior representa la energía de movimiento o cinética total debida a cada uno de los electrones que orbitan al núcleo en consideración.

El segundo término representa la interacción Coulombiana entre los ya mencionados electrones orbitales y el núcleo protónico particular. Hasta este punto, el modelo en cuestión todavía tiene la forma considerada para el caso del hidrógeno aunque con más electrones. Conforme va incrementando el número atómico del elemento considerado, ciertas interacciones inter-electrónicas van cobrando importancia en la determinación de la estructura de energías.

El siguiente término en la ecuación nos habla de la existencia de una interacción repulsiva entre los electrones presentes en cada uno de los orbitales constituyentes y, r_{ij} es el término representativo de la distancia entre cada uno de ellos. Al tratamiento en el cual las interacciones anteriores son las que describen con buena precisión la estructura de niveles de un átomo se le conoce como esquema de **Russell-Saunders** [7,8]. Hay átomos pesados en los cuales se requieren de más consideraciones para la determinación de estas estructuras.

El último término corresponde a una interacción magnética debida a la traslación de las cargas electrónicas alrededor del núcleo combinada con el movimiento intrínseco de los mismos llamado espín. Cuando este término de energía cobra importancia en magnitud respecto al tercero (al de repulsión Coulombiana entre electrones) el tratamiento que se hace para clasificar los estados electrónicos se denomina esquema de **Acoplamiento Intermedio**. Cada una de estas interacciones contribuye en cierta medida al rompimiento de degeneraciones de los diversos orbitales (en la teoría atómica una degeneración indica que más de un estado atómico poseen aproximadamente la misma energía).

Al final de este capítulo haremos una anotación respecto de la forma como se clasifican los estados electrónicos de los átomos que tienen una descripción basada en el esquema de Russell-Saunders y sobre un problema particular que surgió durante la clasificación de los estados pertenecientes al ion de Tm^{3+} en el reconocido diagrama de Dieke.

Se ha visto desde los primeros estudios teóricos y experimentales que ciertos elementos del grupo de los lantánidos, principalmente los primeros que son más ligeros, se pueden describir con mucha exactitud usando un esquema de Russell-Saunders siendo el término espín-órbita una contribución muy pequeña al espectro de energía de los distintos niveles energéticos.

Por otro lado, para los elementos más pesados de este mismo grupo se ha observado que no basta el solo esquema de Russell-Saunders. Para estos hace falta un tratamiento de tipo intermedio; el Tm^{3+} , que es el elemento que aquí nos concierne se describe usando este último tipo de aproximación.

Todo lo dicho anteriormente son las consideraciones principales que se toman en cuenta para hacer el cálculo correspondiente a las energías de los diversos orbitales atómicos, aunque en ciertos tratamientos se incluyen correcciones menores para ajustar los resultados teóricos con lo observado experimentalmente. Aquí hay que mencionar que el estudio más extenso de los espectros de las tierras raras lo ha llevado a cabo Carnall [4,5] al complementar la información inicialmente recopilada por Dieke.

Aunque el problema de muchos cuerpos se hace matemáticamente muy complicado, existen algunos métodos para aproximar resultados teóricos a las mediciones experimentales, tal es el caso del método de Hartree-Fock el cual se utiliza para hacer estimaciones de las eigenfunciones. Pero en general el cálculo de las mismas y de las energías resulta ser algo complicado por lo que en estos casos se suelen dar aproximaciones en términos de parámetros que se ajustan a lo obtenido experimentalmente.

Una de estas aproximaciones considera que las energías y eigenfunciones para los niveles 4f se pueden escribir en términos de ciertas integrales llamadas integrales de Slater dadas por:

$$F^k = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} R_i^2(r_i) R_j^2(r_j) r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \quad (1.11)$$

Originalmente, se hacia este tratamiento usando los métodos propuestos en el libro de Condon y Shortley, ajustándose los parámetros F y las constantes de acoplamiento espín-órbita ζ a los valores observados. Gruber y Conway [2], resolvieron un problema de eigenvalores para los niveles 4f² del Pr³⁺ y obtuvieron un conjunto de ecuaciones en términos de los parámetros anteriores para definir las posiciones de los niveles desdoblados del Pr³⁺ (las mismas expresiones se aplican para el Tm³⁺ aunque las constantes ζ cambian de signo[2]). Posteriormente Racah y Wybourne introdujeron un método más efectivo del cálculo de estas cantidades en base a lo que se conoce como operadores tensoriales que ya no tratamos aquí.

Todo lo anterior son las consideraciones que se hacen para identificar los niveles de energía de un átomo particular. Como dijimos anteriormente, cada término del Hamiltoniano de un átomo poli-electrónico contribuye al desdoblamiento de ciertas degeneraciones asociadas a un cierto orbital.

Las interacciones que son más importantes para la interpretación de los espectros atómicos son la interacción Coulombiana, la interacción espín-órbita y el llamado campo cristalino que aún no tratamos. Cada una de estas interacciones definen de mejor manera un cierto espectro de absorción ó emisión. En el caso de los niveles $4f^N$ que nos interesan para tratar los espectros de las tierras raras, la figura 1.4 nos muestra cómo estas interacciones contribuyen a estos desdoblamientos.

La repulsión Coulombiana entre los electrones f da origen a un desdoblamiento del nivel $4f^N$ del orden de 10^4 cm^{-1} , siendo estos estados clasificados con el símbolo de la parte baja y teniendo aún una degeneración cada nivel dada por $(2S+1)(2L+1)$, donde S y L son el espín y el momento angular total de cada nivel.

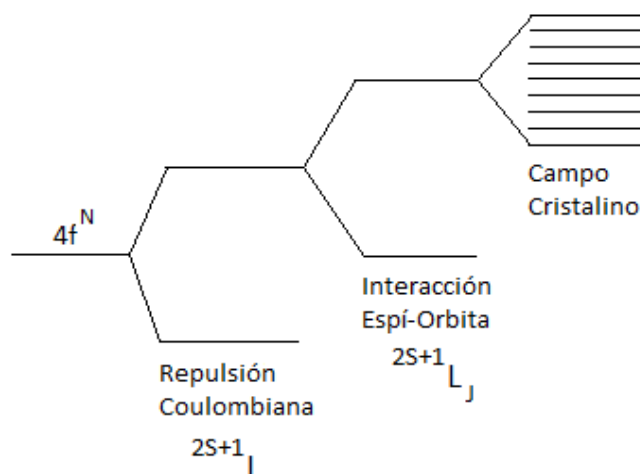


Fig. 1.4. Desdoblamiento de estados inducido por interacciones en el átomo.

Al considerarse la interacción espín-órbita, esta rompe o reduce la degeneración de cada nivel desdoblado anteriormente por los efectos Coulombianos, de manera que se resuelven nuevos niveles energéticos que llegan a tener un espaciamiento del orden de 10^3 cm^{-1} . A estos estados ahora se les clasifica con otro número cuántico J, que representa la suma de S y L para cada nivel desdoblado, la degeneración de estos estados energéticos ahora corresponde a $(2J+1)$.

El último desdoblamiento que observamos corresponde a una interacción con el llamado campo cristalino. Este se refiere a un desdoblamiento inducido sobre un ion de tierras raras al ser promovido al interior de un cristal.

La cantidad de desdoblamientos que se pueden dar en estas condiciones se debe principalmente a la simetría en la cual se encuentra inmerso el ion en un cristal y tiene que ver con las interacciones electrostáticas con los átomos que rodean al ion particular.

Macroscópicamente vemos a un sólido como algo aparentemente estático. A nivel molecular por otra parte, los constituyentes tienen un movimiento intrínseco de tipo aleatorio que en promedio es en torno a un punto de equilibrio. De cualquier forma podemos considerar, a primera aproximación, que los constituyentes de un cristal tienen posiciones bien localizadas que sirven para simplificar la modelación del sistema.

Para las tierras raras que estamos considerando, el efecto del llamado campo cristalino tiene una influencia muy pequeña respecto a la interacción espín-órbita sobre los electrones que ocupan la capa 4f, ya que éstos se encuentran dentro de un cierto blindaje por algunas capas más externas. Por lo que las interacciones internas a este nivel son las que cobran mayor importancia en la definición de los niveles de ese conjunto de partículas.

El efecto de este campo cristalino consiste en un cierto desdoblamiento hiperfino causado por la simetría del cristal, una mezcla de estados, y un pequeño desfase de las energías en comparación con las del átomo libre. El efecto de este campo representa solo una pequeña perturbación al Hamiltoniano original, esto es

$$\mathcal{H}_{efectivo} = \mathcal{H}_{libre} + \mathcal{H}_{cristal} \quad (1.12)$$

donde $\mathcal{H}_{efectivo}$ representa todas las interacciones a las cuales está sometido el átomo en consideración, desde las interacciones interelectronicas del mismo como las externas debidas al cristal. Es común representar este tipo de interacción con funciones que llevan dentro de sí el carácter de simetría propio del cristal. La forma comúnmente usada involucra a los armónicos esféricos que se obtienen de una expansión en serie del potencial Coulombiano:

$$\mathcal{H}_{cristal} = eV_{cristal} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.13)$$

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_q^{k*}(\theta_i, \varphi_i) Y_q^k(\theta_j, \varphi_j) \quad (1.14)$$

No todos los términos en la expresión anterior se utilizan para caracterizar una cierta simetría. Dependiendo de la estructura que tenga el cristal en consideración, será la forma explícita del funcional que la represente. Independientemente de que estructura tenga un cristal particular, estas estructuras lo que provocan son desdoblamiento de los niveles $^{2S+1}L_J$ en sus **multipletes Stark** (Stark en relación al desdoblamiento de orbitales inducido por un campo eléctrico... aquí se supone que los constituyentes del cristal producen un campo electrostático sobre la posición del ion de tierras raras).

La magnitud de la separación entre los multipletes desdoblados es del orden de 10^2 cm^{-1} . Al inducir estos desdoblamientos se remueve en cierta medida la degeneración J, por lo que a estos estados se les nombra ahora $^{2S+1}L_{J(\mu)}$. Posteriormente, usaremos la teoría de grupos para conocer la forma en cómo se desdobra un cierto conjunto de niveles de energía usando las llamadas representaciones irreducibles e introduciremos una forma distinta para nombrar a los niveles desdoblados.

La segunda consecuencia de importancia de la presencia del campo cristalino es relativa a la mezcla de estados de diferentes configuraciones que hacen posible observar las transiciones en el nivel 4f [9]. Una transición dipolar eléctrica requiere, como vimos anteriormente, de un cambio en la paridad de la función de estado.

Cuando un ion de tierras raras se sitúa dentro de un sólido sin simetría de inversión (esto es, no hay simetría con respecto a un plano que pase por el centro de coordenadas) la paridad de algunos estados puede desaparecer y por lo mismo se pueden mezclar.

Tal es lo que ocurre con los orbitales d y f debido a la falta de cierta simetría del cristal. Por lo tanto, como resultado de la interacción con un campo cristalino, los estados 4f se pueden representar como una suma de términos

$$|4f\rangle = x|4f\rangle + y|5d\rangle \quad (1.15)$$

donde $|4f\rangle$ representa al estado 4f puro y $|5d\rangle$ representa la mezcla del estado 5d debido al campo cristalino; x e y son las contribuciones de cada término a la descripción completa con lo cual se tiene una forma de librar la regla de selección de Laporte.

Ya que cada electrón que se encuentra dentro de este orbital tiene asociada una contribución del orbital 5d, podemos representar el estado de cualquier electrón con la forma

$$|4f\rangle = x |4f^n\rangle + y |4f^{n-1}5d\rangle \quad (1.16)$$

Entendiendo que como n es el número total de electrones con el cual cuenta el orbital 4f, un electrón cualquiera puede estar en parte dentro de la descripción del orbital 5d, lo cual se representa con el término $|4f^{n-1}5d\rangle$. Entonces, cuando existe una transición dentro del orbital 4f se implica que hay una transición entre estados de la forma

$$x |4f^n(i)\rangle + y |4f^{n-1}5d(i)\rangle \rightarrow t |4f^n(f)\rangle + u |4f^{n-1}5d(f)\rangle \quad (1.17)$$

donde i y f representan el estado inicial y final de la transición, $x \gg y$, $t \gg u$ indican la pequeña contribución del estado d sobre los estados f. De esta forma se puede hacer que las transiciones inter-configuración sean permitidas, nombrándoseles **transiciones dipolares forzadas**. Para saber cuáles son las transiciones más importantes y las intensidades que tendrán las mismas, se lleva a cabo un análisis con la teoría de Judd-Ofelt, cosa que no tratamos aquí.

Por otro lado la figura 1.5 muestra el ordenamiento relativo de los niveles de energía $4f^{12}$ del ion Tm^{3+} (se puede ver el diagrama completo de Dieke para todas las tierras raras en varios otros documentos, por ejemplo Hüfner [1]). Este esquema de niveles de energía no tiene cambios significativos cuando se introduce el ion a un cristal o vidrio solo un desdoblamiento pequeño de cada multiplete.

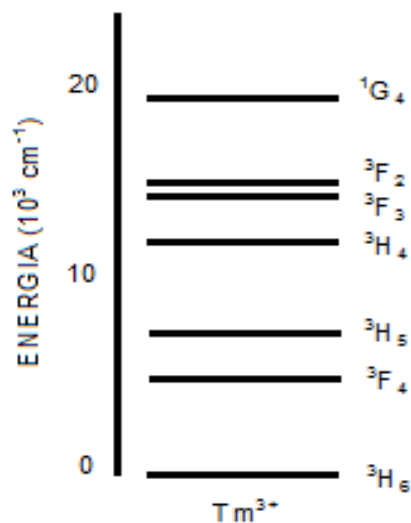


Fig. 1.5. Ordenamiento de los niveles de energía del ion Tm³⁺.

Las posiciones relativas de los niveles del Tm³⁺ se han obtenido a través de muchos estudios y se ha encontrado una estructura en la que, tomando como base el nivel ³H₆. Los estados excitados se encuentran a energías por arriba de esta base de aproximadamente 6000 cm⁻¹ (³F₄), 7650 cm⁻¹ (³H₅), 12500 cm⁻¹ (³H₄), 13550 cm⁻¹ (³F₃), 14100 cm⁻¹ (³F₂) y 20050 cm⁻¹ (¹G₄).

Existen otros niveles de energía aún en posiciones mayores pero según los reportes es muy complicado visualizar estas componentes con las técnicas usuales. Además, de que las transiciones más importantes para las diversas aplicaciones que se le da a este elemento involucran principalmente los niveles antes mencionados.

1.4 Designación de términos de niveles de energía

Ya hemos mencionado los factores que influyen en el desdoblamiento de niveles de un átomo particular y también presentamos el ordenamiento de los mismos en la estructura 4f¹² del Tm³⁺. Sin embargo, no mencionamos la forma en cómo se designan los **términos** que representan a cada nivel. Como los electrones 4f están “enterrados” dentro de capas mas internas, se les puede tratar independientemente de los demás y se pueden usar las técnicas que a continuación mencionamos para nombrarlos.

Dependiendo de la jerarquía que tengan las interacciones para describir los espectros atómicos de un elemento en particular, existen diferentes formas de nombrar los niveles atómicos que aparecerán tanto en el estado base como en estados excitados.

Entre estos se encuentra el ya mencionado esquema de Russell-Saunders, el acoplamiento jj , entre varios otros. A pesar de que no todos los elementos del grupo de los lantánidos siguen la descripción del esquema de Russell-Saunders, este tratamiento ha servido como base para dar una descripción aproximada del comportamiento de las eigenfunciones.

El esquema de **Russell-Saunders** consiste en clasificar un estado atómico en términos del momento angular orbital total L , el momento de espín total S y las componentes totales M_L y M_S , i.e. $|LSM_LM_S\rangle$ suponiendo que la interacción espín-órbita es de magnitud pequeña y se puede considerar como una pequeña perturbación. La forma de nombrar estos estados se representa con un símbolo dado por ^{2S+1}L , que se lo conoce como “**término**” del estado. La forma de obtener este término para la configuración de un átomo particular es como se describe a continuación.

Anteriormente se dijo que los electrones que se caracterizan con los mismos valores de n y l pertenecen a una misma subcapa; en espectroscopia a estos mismos electrones se les conoce como **electrones equivalentes** (tratamos solo este caso ya que los electrones f están en esta categoría). Por cada subcapa existen $2(2l+1)$ electrones que tienen el mismo valor de n y l pero diferente valor de m_l y m_s . El principio de exclusión de Pauli impide que haya más de un electrón con los mismos números cuánticos (nlm_lm_s) , así por cada subcapa pueden haber máximo 2 ($l=0$), 6 ($l=1$), 10 ($l=2$), 14 ($l=3$),... electrones.

Dependiendo de la ocupación de los mismos será la contribución que estos hagan al momento orbital total y de espín. Cuando una subcapa está llena, su contribución al momento angular orbital total es nula, así que cuando se buscan los términos de una configuración atómica, estos electrones no se toman en cuenta, solo se toman en cuenta los electrones de una subcapa semi-llena.

Como estamos tratando con electrones equivalentes (todos tienen los mismos n y l pero diferente m_l y m_s) solo nos ocupa saber cuáles pueden ser los valores de m_l y m_s que pueden tomar cada uno sin violar el principio de exclusión para definir los estados en esa configuración. El procedimiento consiste en calcular el número posible de combinaciones (m_l, m_s) diferentes y sumarlos en un solo vector:

$$M_L = \sum m_l, \quad M_S = \sum m_s$$

Y con ayuda de las relaciones para momento angular:

$$-L \leq M_L \leq L, \quad -S \leq M_S \leq S$$

Se obtienen los respectivos valores de L y S que caracterizarán al término.

Para mostrar cómo se encuentran los términos de una configuración particular, tomamos el ejemplo del átomo de carbono, que tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Como vemos, los electrones s ($l=0$) no tienen contribución alguna ya que forman sub-capas cerradas, los que dan origen a los términos son los dos electrones p ($l=1$). Cada electrón tiene asociado un número magnético de espín $m_s = \pm \frac{1}{2}$, por lo que M_S puede ser 1, 0 ó -1 dependiendo de las orientaciones que tome cada espín, y por tanto $S = 0$ ó 1 ($-S \leq M_S \leq S$). Por otro lado, como cada electrón posee un número cuántico de momento angular $l = 1$ los valores de los respectivos números magnéticos son $m_l = -1, 0, 1$ para cada uno, por lo que M_L puede tomar los valores $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$, lo que implica que L puede tomar los valores 2, 0, 1, que en notación espectroscópica corresponden a los términos **D** ($L=2$), **P** ($L=1$) y **S** ($L=0$) respectivamente.

Como dijimos anteriormente el principio de Pauli limita la forma en que se pueden acomodar los electrones dentro de un orbital. La tabla 1.6 muestra las posibles combinaciones de números cuánticos que dan origen a los términos de energía

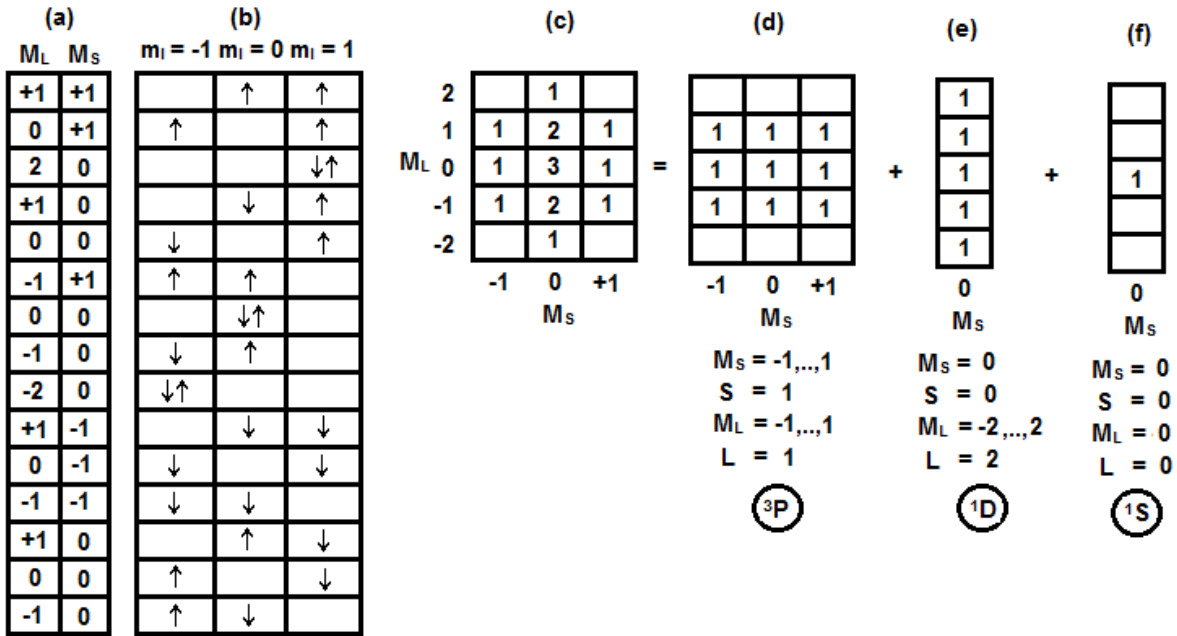


Fig. 1.6. Obtención de términos atómicos para el átomo de carbono.

En la tabla 1.6 (b) se exponen las diferentes configuraciones que pueden tomar los electrones respecto de sus números cuánticos de momento angular individuales y sus orientaciones de espín.

Como vemos, cada electrón se aparea con espín opuesto cada que los pares tienen una componente de momento angular m_l igual y, pueden tomar cualquier orientación cuando difieren en este número, esto es, ocupan distintas casillas de la tabla.

Cada renglón muestra una forma de acomodarse de los dos electrones p. De cada una de estas se tienen dos conjuntos de números (m_l, m_s) que al sumarse nos dan como resultado un M_L y un M_S de cada configuración. Cada configuración representa lo que se llama un **microestado** y el número máximo N de microestados que puede haber en un sistema con n electrones es:

$$N = \frac{[2(2l + 1)]!}{n! [2(2l + 1) - n]!} \quad (1.18)$$

Que en el caso del carbono es $N = 15$ como se puede comprobar con la ecuación anterior. Por cada microestado obtenemos M_L y M_S . Para encontrar los términos asociados a la configuración lo que se hace es sumar cuántas veces se repiten los pares (M_L, M_S) como en la tabla 1.6 (a) y tabularlos como en la parte (c). Por ejemplo, la combinación $(M_L=0, M_S=0)$ aparece 3 veces, la $(M_L=1, M_S=0)$ 2 veces, etc.

Después, lo que se hace es descomponer la tabla 1.6 (c) en tablas donde solo aparezcan “unos” que sumados por cada renglón y cada columna den como resultado la tabla original (c). De estas se toman los valores máximos de M_L y M_S y se obtienen los respectivos L y S con las relaciones anteriormente mencionadas. Por ejemplo, la tabla 1.6 (d) tiene una matriz de 3×3 cuyos valores máximos y mínimos de M_L y M_S son: $-1 \leq M_L \leq 1$, $-1 \leq M_S \leq 1$, lo que implica $L = 1$ y $S = 1$ que corresponde a un estado 3P . Los demás términos se muestran en la figura.

Este método para encontrar los términos de una configuración electrónica utiliza los llamados microestados, que es simplemente visualizar las formas en las cuales se pueden acomodar los electrones de una cierta configuración sin violar el principio de exclusión de Pauli, para posteriormente calcular sus contribuciones al momento angular total y de espín. Como se observa puede ser muy tedioso para átomos de peso atómico mayor. Sin embargo, ya se ha hecho en el desarrollo de la espectroscopia para las diferentes especies atómicas, por lo que solo mencionamos que los términos que se esperan para el Tm^{3+} que aquí nos interesa son 3H , 3F , 1G , 1D , 3P y 1I .

Cuando la descripción de Russell-Saunders no es suficiente para clasificar los términos atómicos debido a desdoblamientos más finos por otras interacciones, como lo es la interacción espín-órbita, se usa un esquema de acoplamiento intermedio. Esto es, cuando la interacción espín-órbita tiene una contribución importante en el espectro de energías, esta contribución rompe algo de la degeneración de los estados de Russell-Saunders, cosa que se refleja en la aparición de nuevas líneas espectrales.

Para clasificar estos nuevos estados se introduce el número cuántico J , este representa la suma de los momentos angulares y de espín totales. Este número se introduce ya que al haber un acoplamiento magnético entre los momentos angular y de espín totales, estas cantidades no se conservan por separado, sin embargo, la cantidad $J = L + S$ si lo hace.

Cuando esto ocurre, la forma de designar a los nuevos términos ahora se modifica a $^{2S+1}L_J$; a estas nuevas componentes se les llama **multipletes**. De acuerdo al término de Russell-Saunders que tengan asignado, los valores que J puede tomar van de $J = L + S, \dots, |L - S|$ y la forma de obtener el término del estado base utiliza las reglas semi-empíricas de Hund:

1.- El término correspondiente al estado base es aquel que tiene la máxima multiplicidad ($2S+1$).

2.- Para niveles con la misma multiplicidad, el que tienen el valor más grande de L es el de menor energía.

3.- Para niveles con las mismas L y S pero distinta J, el estado de menor energía depende de que tan llena esté la subcapa:

- Si la subcapa está a menos de la mitad de llena, el estado con el valor más pequeño de J es el de menor energía.
- Si la subcapa está más de la mitad de llena, el estado con el valor más grande de J es el de menor energía.

Usando el ejemplo del átomo de carbono donde tenemos los términos 3P , 1D y 1S , la primera de las reglas de Hund nos dice que el término correspondiente al estado base es el término 3P , de aquí J puede ser 2, 1 ó 0. Como este átomo tiene solo 2 electrones en su capa más externa y el máximo que se puede alojar en la misma es 6, la tercera de las reglas de Hund nos indica que $J = 0$ es el correspondiente valor del estado base, ya que la capa está a menos de la mitad de llena por lo tanto, el término del estado base del carbono es 3P_0 .

Hay que remarcar que las reglas de Hund solo sirven para identificar el multiplete correspondiente al estado base; estas mismas no nos dicen cómo asignar los términos a los estados excitados, solo nos ayudan a saber su posicionamiento cuando dos términos tienen la misma multiplicidad.

Volviendo al tema que nos interesa, por algún tiempo se creyó que el ion Tm^{3+} seguía la descripción dada por el esquema de Russell-Saunders. Posteriormente y con la aparición de la teoría de Judd-Ofelt se tuvo un mecanismo para correlacionar lo observado experimentalmente con la descripción teórica [4,5].

En el trabajo original de Dieke, se nombró a los multipletes del ion Tm^{3+} en base al esquema de Russell-Saunders, designando como estado base al término 3H_6 . Mientras que al primer estado excitado se le designó como 3H_4 . El segundo y tercer estados excitados se los nombró 3H_5 , 3F_4 respectivamente.

Poco tiempo después de la publicación del trabajo de Dieke, Carnall publicó los resultados complementarios sobre los espectros de absorción de los lantánidos con base en la teoría de Judd-Ofelt sobre las intensidades de las transiciones. Carnall refiere que a pesar de que ya se tenían identificadas las transiciones correspondientes a cada lantánido tanto en cristales como en soluciones, no se contaba con un método fiable para establecer la asignación de términos SLJ ni experimental ni teóricamente antes de la publicación de la teoría de Judd-Ofelt.

Usando el formalismo de los operadores tensoriales de Racah se tuvo una herramienta práctica para el cálculo de las propiedades ópticas de átomos más complejos y para ciertos cálculos aproximados de las eigenfunciones y energías. Para ese tiempo, la teoría de Judd-Ofelt ya tenía mucho éxito respecto a la deducción de las intensidades en los espectros de los lantánidos. Esto sugirió que se podía aplicar este formalismo para la designación correcta de los términos en el espectro de las tierras raras. Al hacer un tratamiento con esta teoría se renombraron varios de los términos dados por Dieke y además se incluyeron varias otras interacciones en el cálculo de los niveles de energía.

De acuerdo a lo que hemos dicho, bajo el esquema de Russell-Saunders se espera que el ion Tm^{3+} posea los términos 3H , 3F , 1G , 1D , 3P y 1I . La primera regla de Hund indica que los posibles estados base serían 3H , 3F y 3P , la segunda nos indica que el que tiene el valor más grande de L está más abajo en energía, que implica que uno de los multipletes 3H_J ($L=5$) corresponde al estado base. Como el Tm^{3+} tiene 12 electrones en su capa f y el máximo posible son 14, la tercera regla de Hund nos dice que el estado base es el que tiene la J mayor, o sea $J = 6$. Entonces el estado base de la configuración $4f^{12}$ del Tm^{3+} es el 3H_6 .

Dieke presentó el nombramiento de términos del Tm^{3+} como 3H_6 , 3H_4 , 3H_5 , 3F_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 , 1D_2 . Por el contrario, Carnall los asignó como 3H_6 , 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 , 1D_2 . La explicación de este cambio tiene su origen en la mezcla de estados por causa del acoplamiento **espín-órbita**.

Como vimos, la interacción electrostática desdobra al nivel $4f^n$ en los términos 3H , 3F , 1G ,..., y la interacción o acoplamiento espín-órbita desdobra cada uno de estos términos en sus multipletes J.

Resulta ser que esta última interacción modifica la descripción o el carácter de los multipletes, esto es, para el Tm^{3+} esta interacción es de un orden considerablemente grande por el número de electrones, lo que provoca que los estados con la misma J se **mezclen**. Así, los términos con la misma J no se describen con funciones de estado puras $|{}^3F_4\rangle$, $|{}^3H_4\rangle$,..., sino que la perturbación espín-órbita hace que los términos sean una combinación de términos con la misma J:

$$|{}^3F_4\rangle = a |{}^3F_4\rangle + b |{}^3H_4\rangle + c |{}^1G_4\rangle \quad (1.19)$$

$$|{}^3H_4\rangle = d |{}^3H_4\rangle + e |{}^3F_4\rangle + f |{}^1G_4\rangle \quad (1.20)$$

donde a, b, c, d, e, f son constantes que indican la contribución a la descripción del término en cuestión. De acuerdo a esto, cada término en el diagrama de Dieke tiene una descripción compuesta por varias funciones de estado, pero el término que está inmediatamente por arriba del término base (3H_6) tiene un carácter mayoritariamente de 3F_4 y el que está inmediatamente arriba del 3H_5 tiene un carácter mayoritariamente de 3H_4 .

Según algunos datos, los porcentajes en los que contribuyen los coeficientes a la descripción de cada estado son $a \sim 63\%$ y $d \sim 60\%$ y con esto el término 3F_4 se encuentra que yace en un nivel de energía más bajo [10] y $a > b > c$, $d > e > f$.

Capítulo 2

En el capítulo anterior se dio una descripción de los mecanismos por los cuales se forma la estructura de niveles de energía discretos en un átomo libre. En este capítulo describiremos los efectos de acumular un número grande de átomos en un arreglo cristalino y cómo este tipo de sistemas nos ayudan a visualizar las transiciones dentro de la configuración $4f^{12}$ del Tm^{3+} gracias a la aparición de la llamada banda prohibida en el sólido.

2.1 Formación de bandas de energía en sólidos

Se considera un átomo libre a aquél cuyas propiedades no se ven afectadas por la presencia de otros de la misma o diferente especie atómica que aunque circunden en una vecindad del mismo, las distancias interatómicas se pueden considerar lo suficientemente grandes para que no haya perturbaciones. Al hacer un estudio sobre las diversas transiciones electrónicas entre niveles por medios ópticos de una especie atómica particular en estas condiciones, podemos encontrar un conjunto de líneas de absorción bien definidas que nos dan la información necesaria para saber la estructura de niveles de energía característicos del elemento en cuestión.

Modificando las condiciones mencionadas anteriormente para no tener más una condición de átomo libre, se puede hacer que un conjunto de varias especies atómicas reduzcan las distancias entre ellos para formar las uniones que dan lugar a las estructuras que apreciamos a nivel macroscópico. En el estudio de estos sistemas compuestos se ha observado que los niveles de energía bien definidos que caracterizan a una especie atómica particular se ven modificados por la presencia de los demás constituyentes del sistema macroscópico.

Podemos visualizar cómo se da esta modificación de la siguiente manera. En átomos libres, los estudios muestran una serie de líneas espectrales bien definidas relacionadas con las distintas transiciones electrónicas posibles entre niveles en un proceso de excitación. Estas líneas pueden verse bien definidas aun en las transiciones que implican estados degenerados, ya que éstos son niveles de energía que tienen una estructura más fina pero poco definida.

Al juntar un par de átomos, los niveles de energía de cada uno se ven perturbados por la interacción electrostática entre los mismos, causando además de un desfase en sus posiciones iniciales, un ligero desdoblamiento de los niveles degenerados.

Conforme se van agregando más y más átomos al conjunto inicial, los niveles atómicos se desdoblan y se desfazan más y más. Así, cuando se tiene un número grande de átomos ligados conformando un sistema más complejo, cada nivel atómico se puede desdoblar de tal forma que los niveles en principio discretos de los átomos individuales se separan para formar bandas constituidas por muchos niveles muy cercanamente espaciados. Dependiendo del espaciamiento inicial entre niveles del átomo libre, las bandas formadas por el desdoblamiento de estos se pueden superponer o no unas sobre otras.

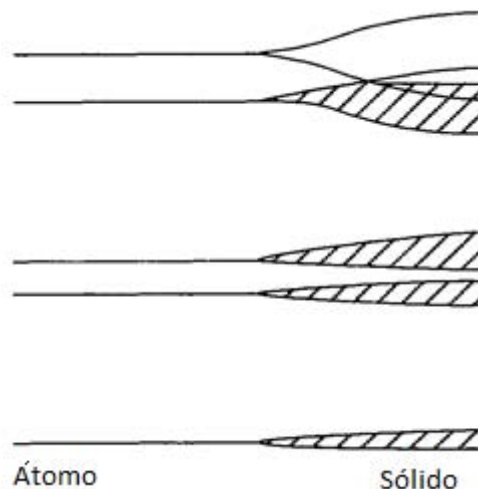


Fig. 2.1. Formación de bandas de energía en grupos de átomos.

Esta diferenciación en bandas de energía es lo que distingue a un tipo de material de otro y son las responsables de algunas de las características eléctricas, ópticas, etc. de cada compuesto. Las bandas de energía que tienen mayor importancia en la caracterización de un tipo de material se les han dado los nombres de banda de valencia, banda prohibida (ó gap) y banda de conducción.

Una condición para que se concrete un enlace molecular es que la energía del enlace sea en magnitud menor que la energía de cada átomo por separado (los sistemas en la naturaleza tienden a estar en los estados energéticos más bajos).

Los electrones que forman parte de este enlace son los que se encuentran más lejos de su núcleo y se les llama electrones de valencia. Así, cuando se juntan varios átomos en un enlace molecular, lo que sucede es que entre todos comparten sus electrones de valencia y estos ocupan los niveles de la banda de energía más baja del sólido, la llamada **banda de valencia**. Como estos electrones pueden ser compartidos por todos los átomos y estar en lugares distintos en instantes distintos, se dice que estos electrones son **deslocalizados**.

Existe una clasificación para los materiales que tiene que ver con el posicionamiento relativo de la banda de energía (banda de conducción) que se encuentra inmediatamente por encima de la banda de valencia. Esta clasificación usa los nombres de aislante, semiconductor y conductor.

Un **aislante** es un material en el que la siguiente banda energética, la **banda de conducción**, se encuentra separada de la banda de valencia por una considerable diferencia de energía, normalmente a energías mayores a los 5 eV. A la zona que se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción se le denomina **banda prohibida** ó **gap de energía**, y es una zona de energías que no puede ser habitada por ningún electrón.

Que la banda de conducción se encuentre por encima de los 5 eV respecto de la banda de valencia en un aislante indica que se requiere una buena cantidad de energía para llevar un electrón de los estados más bajos hacia la siguiente configuración excitada. Al contrario de los aislantes, los semiconductores son materiales que se pueden fabricar en laboratorio al combinar distintas especies atómicas dándoles la propiedad de que la banda de conducción reduzca su diferencia en energía respecto de la banda de valencia a menos de 5 eV, por lo que para excitar un electrón de valencia a la banda siguiente se necesite menos energía. Por esta característica, este tipo de materiales se ha vuelto muy importante para la fabricación de dispositivos electrónicos.

Finalmente, los conductores, son materiales en que las dos bandas de energía en cuestión se encuentran muy cercanas entre sí, tanto que una pequeña agitación térmica puede ser suficiente para inducir una transición de un estado a otro, o incluso tales bandas pueden estar superpuestas. Al entrar un electrón a la banda de conducción se puede obtener una corriente en el material si se aplica una fuerza electromotriz adecuada. La siguiente figura muestra a grandes rasgos lo que se ha dicho con respecto a la clasificación de materiales en términos de las bandas de energía

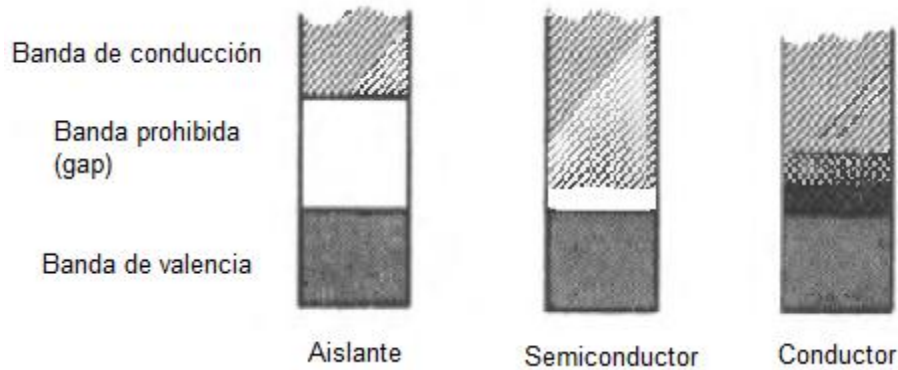


Fig. 2.2. Diferencias en energía de los tres principales tipos de materiales.

En el caso de las tierras raras neutras que tienen una estructura electrónica externa $[Xe]4f^n5d^16s^2$, cuando se los dispone para formar compuestos con otros átomos, estos utilizan todos los electrones 5d y 6s para los enlaces, quedando los electrones de la subcapa 4f que son responsables de los espectros de emisión característicos, blindados de interacciones externas.

Como mencionamos anteriormente, se puede modificar la estructura de bandas de forma conveniente combinando especies de elementos distintas que, como en el caso de los semiconductores, pueden reducir la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción.

De la misma forma, introduciendo elementos llamados dopantes o impurezas, es posible inducir niveles de energía dentro de la banda prohibida al sustituir del arreglo original cierta cantidad de átomos y reemplazarlos por elementos de valencia distinta a la de los anteriores. Este es un efecto importante, ya que la observación de las transiciones de los elementos de tierras raras se adjudica al hecho de que estas tienen lugar en el gap del anfitrión que los aloja, que en nuestro caso es un cristal.

A continuación hacemos mención de los cambios que ocurren cuando se introducen elementos llamados impurezas dentro de un sólido y cómo se localizan los estados de los elementos de tierras dentro de la banda prohibida del sólido.

2.2 Introducción de niveles de energía la banda prohibida

Como se dijo anteriormente, cuando se junta un número grande de átomos con el fin de formar un sólido, los niveles de energías se desdoblan formando un conjunto de bandas dentro de las cuales los electrones del sistema pueden acceder en caso de que se los induzca a hacer una transición. En el caso de los materiales reales, la forma de las bandas de energía no es tan simple como la usada para explicar la clasificación de los materiales de acuerdo a sus posiciones relativas

Para conocer la estructura de bandas más aproximada a la realidad, lo que se hace es proponer un modelo en el cual se considera que los electrones pertenecientes al enlace molecular, experimentan durante sus trayectos por todo el cristal, una interacción Coulombiana repetitiva debido al ordenamiento periódico de los átomos en cadenas muy largas que constituyen al mismo.

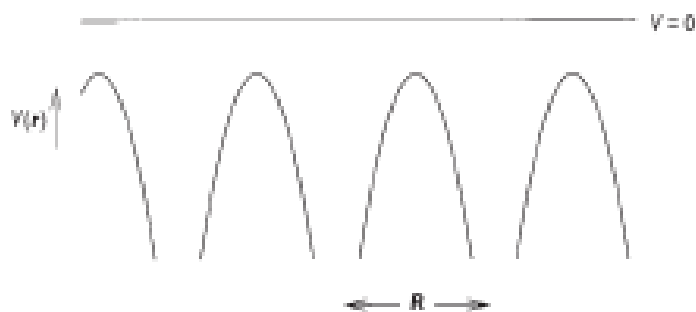


Fig. 2.3. Modelo de potencial electrostático representativo de la periodicidad en un cristal.

La figura 2.3 muestra las variaciones del potencial que puede sentir un electrón en su trayecto por la red del cristal. Cada hendidura, o descenso en el potencial corresponde a la posición de un átomo en su posición de equilibrio, que cuando el electrón pasa por esa región, puede ser atraído a tal átomo por causas electrostáticas.

Félix Bloch usó este modelo y demostró que los estados de tales electrones se pueden representar por funciones periódicas del tipo

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.1)$$

donde $U_{\bar{k}}(\bar{r}) = U_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{t}_h)$ es una función periódica arbitraria cuyo periodo es el de la red cristalina y depende de \bar{k} , que a su vez define una solución particular. Estas funciones son soluciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial que refleja la periodicidad del cristal.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\bar{r}) \right] \Psi(\bar{r}) = E\Psi(\bar{r}), \quad V(\bar{r}) = V(\bar{r} + \bar{t}_n) \quad (2.2)$$

Se puede demostrar que además de las funciones mencionadas, los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger, que representan físicamente a las energías, también tienen una forma periódica

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k} + \bar{G}) \quad (2.3)$$

De lo anterior se obtiene que tanto las eigenfunciones como las energías del Hamiltoniano que poseen la información relativa a los electrones son funciones periódicas del llamado vector de onda \bar{k} . Estas funciones de estado y energías tienen formas distintas dependiendo de la forma cristalina que se trate. Para más detalles, se puede consultar la vasta literatura que trata este tema en el caso de cristales además de ser aplicable también para sólidos amorfos, poli-cristalinos, entre otros.

Para conocer el tipo de transiciones que pueden realizar los electrones entre las bandas de energía que se mencionaron con anterioridad, se suele representar a las energías de forma gráfica como funciones del vector de onda \bar{k} . A dichas funciones se les conoce como curvas de dispersión o como estructura electrónica de bandas del cristal, obteniéndose así las zonas de energía permitidas y las de energía prohibidas [11].

Los diagramas de energía en función del vector de onda nos ayudan a visualizar los procesos por los cuales se pueden tener transiciones entre estos dos niveles de energía. Existen dos medios principales por los cuales se puede llegar de un nivel a otro, la transición interbanda directa y la transición interbanda indirecta. Para ilustrar cómo tienen lugar estos procesos, tomamos como ejemplo las bandas de energía de la figura 2.4.

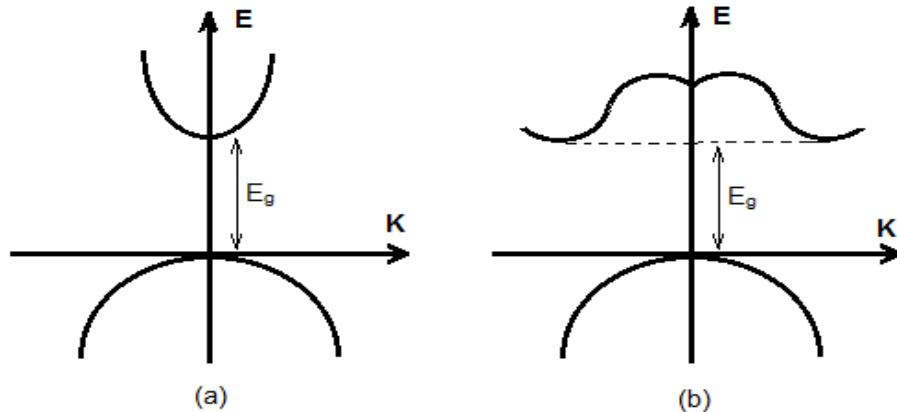


Fig. 2.4. Diferencias en el vector de onda entre las bandas de valencia y conducción provocan procesos físicos distintos a la pura absorción y emisión de radiación electromagnética.

Para cualquiera que sea la curvatura de las energías de un material particular, las transiciones electrónicas tienen la mayor probabilidad de suceder en las zonas donde el mínimo de la banda de conducción coincide en el mismo valor de k con el máximo de la banda de valencia. Cuando se tiene esta situación como en la figura (a), se dice que la transición es una transición interbanda directa. Esta forma de transición asegura que el momento se conserva durante el proceso.

Cuando no es el caso como en la parte (b) donde el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia, se requiere de un proceso físico extra para asegurar la conservación del momento. Tal proceso físico se llama **emisión** ó **absorción de fonón**, según sea el caso. Un fonón en términos simples representa una vibración de la red cristalina. Así, para contrarrestar la diferencia en momento, cuando un electrón “salta” a la banda de conducción, necesita absorber un fonón (reduce la energía térmica del sistema), mientras que puede emitir un fonón cuando regresa al estado base.

Esto es concerniente a los estados de un cristal perfecto. Lo anteriormente dicho se puede modificar de tal manera que se pueden inducir niveles de energía intermedios entre las dos bandas principales debido a la sustitución de ciertos átomos originales del cristal por átomos que poseen una valencia distinta a los primeros. Un ejemplo típico de esta situación es la de un cristal de Silicio (Si). Cuando se tiene un compuesto de puros átomos de Si, éstos forman sus enlaces utilizando los cuatro electrones pertenecientes a los niveles 3s y 3p.

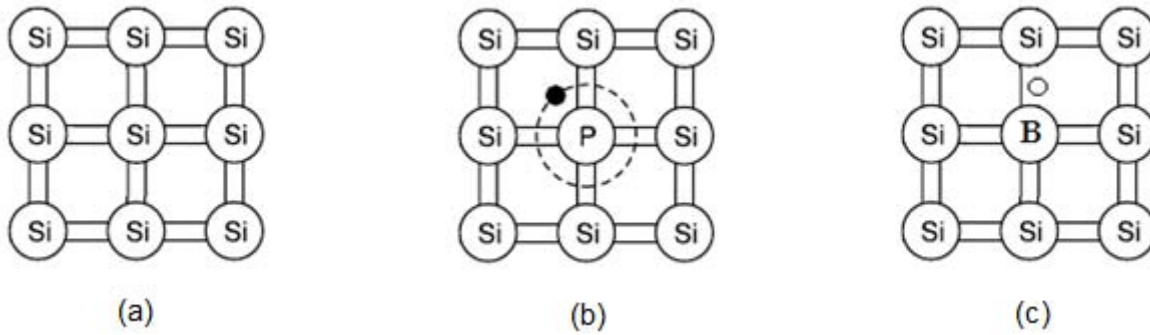


Fig. 2.5. Generación de huecos y electrones libres en un cristal dopado.

De esta forma todos los electrones de valencia de cada átomo se utilizan para formar los enlaces del sólido, formándose uniones de un átomo de Si con otros cuatro átomos de Si. Sin embargo, por medio del llamado dopaje se pueden intercambiar algunos átomos de Silicio por otros que posean más ó menos electrones de valencia, como por ejemplo el Fósforo (P, valencia 5). En tal caso, uno de los electrones de valencia de este último puede quedar fuera de la ligadura teniendo la posibilidad de moverse libremente por toda la red.

Por otro lado, se puede tener el caso contrario al exceso de un electrón, la falta del mismo a causa de un dopaje con un átomo de valencia menor. Ejemplo de esto es el Boro (B, valencia 3), el cual entra en la red utilizando tres de sus electrones de valencia dejando tras de si una vacante por llenar nombrada "hueco" simbolizada en la figura por un pequeño círculo.

Según hemos visto, la presencia conjunta de varios átomos en la conformación de un sólido distorsiona los niveles atómicos en un conjunto de bandas entre las cuales las más importantes son la banda de valencia y la banda de conducción, debido a las múltiples interacciones electrostáticas que surgen por la presencia de los vecinos a cada uno de los átomos del sistema. Esto implicaría que la presencia ó ausencia de portadores de carga debido al intercambio de los átomos originales de una red cristalina por otros de naturaleza distinta también tendría un efecto sobre las propiedades eléctricas, ópticas y sobre las mismas bandas de energía del cristal original.

En el caso cuando sobra un electrón, éste se sitúa fuera del enlace molecular por lo que queda débilmente ligado a su átomo original. En consecuencia, éste puede ser influenciado por los demás átomos circundantes y por efectos térmicos a moverse con cierta libertad a través de toda la extensión de la red cristalina.

Esta movilidad provoca la aparición de nuevos niveles de energía en posiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción que antes estaban prohibidos al estar originalmente todos los electrones de valencia ocupando la banda de valencia.

Al ser libres de las ligaduras del sólido requieren de una menor energía de excitación que la que se necesita para inducir una transición entre las bandas principales de valencia y de conducción. Se suele esquematizar esto diciendo que los electrones no ligados inducen niveles de energía cercanos a la banda de conducción.

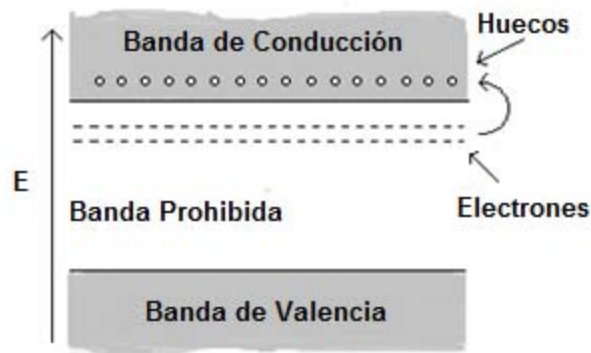


Fig. 2.6. Estados de energía inducidos en el gap de un cristal debido al exceso de electrones introducidos por un ion dopante.

Cuando el sistema está en su estado de energía más bajo (estado base) todos los electrones se distribuyen dentro de la banda de valencia. Si se introducen elementos de valencia menor que los elementos de la red que reemplazan, aparecen estados de energía cerca de la banda de valencia ya que existe una vacante en el enlace molecular que puede ser llenado por algún electrón que se encuentre dentro de la banda de valencia.

En el caso de las tierras raras, las transiciones que se observan no tienen que ver con transiciones entre la banda de valencia y la de conducción ya que los electrones f están blindados de los enlaces moleculares. Las transiciones f se colocan dentro de la banda prohibida ya que la energía de amarre de los electrones en la banda de valencia es de una magnitud comparable a la energía de amarre de los electrones f en las tierras raras, aunque son energías referidas a sistemas distintos, una es a las energías del sólido y otra es a las energías del átomo. Las interacciones electrónicas junto con la interacción con el campo cristalino solo desdoblan los estados f y estos se colocan entre la banda de valencia y la de conducción.

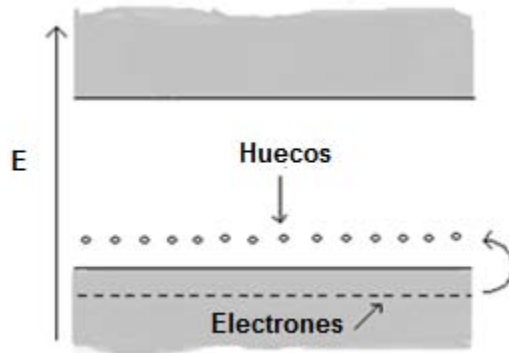


Fig. 2.7. Estados de energía inducidos en el gap debido a la ausencia de portadores de carga.

Estos nuevos estados que aparecen en la banda prohibida tienen su origen en la estructura incompleta del nivel 4f. Al existir vacantes en el mismo, los electrones que ocupan ese orbital se pueden acomodar de varias formas al ocupar estas vacantes, lo que modifica la energía de las diferentes configuraciones. Ya que los estados f tienen energías muy cercanas entre sí, basta un poco de energía para excitar un electrón de esta configuración a un estado de mayor energía de esta misma configuración sin tener que alcanzar la banda de conducción.

Para ejemplificar esto, tomemos el estado base del Tm^{3+} , 3H_6 , y uno de los estados excitados más distantes del mismo, 1D_2 . Una transición entre ambos requiere de interactuar con los electrones f con luz de longitud de onda de aproximadamente 355 nm, lo que equivale a usar luz de energía de aproximadamente 3.49 eV, que es menor a los 5 eV de energía que existe entre las bandas de valencia y conducción de muchos de los sólidos en los que se les promueve.

De esta forma, podemos observar las transiciones en la región visible (~ 400 – 700 nm) y del infrarrojo (~ 700 -) dentro de la región de energías prohibidas del sólido. En algunos trabajos se han podido localizar las posiciones tanto del estado base de la configuración 4f como de niveles superiores. Un ejemplo de esto es el caso del $Cs_2NaLnCl_6$ que a continuación se muestra.

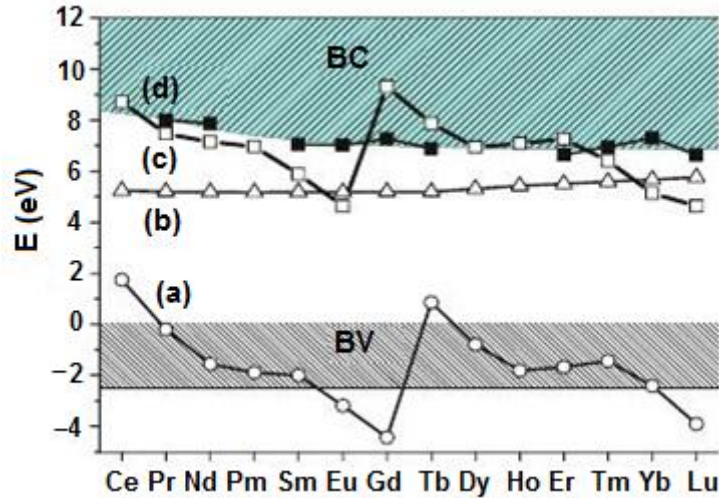


Fig. 2.8. Localización de los estados base y primeros estados excitados de los Ln en $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$

Los círculos en esta figura (curva a) representan las posiciones del estado base de la configuración $4f^n$ de cada lantánido. Mientras que los triángulos (curva b) hacen referencia a la posición en energía del nivel 5d. Recordando que existe una cierta mezcla entre las configuraciones 4f y 5d por el campo cristalino, las transiciones a estados excitados se colocan dentro del gap de energía. Con esto queda más clara la utilidad de los sólidos con un gap grande, ya que éstos nos ayudan a estudiar las transiciones 4f de las tierras raras dentro de su banda prohibida haciendo uso de pequeñas cantidades de estos elementos en cristales de dimensiones mayores, omitiendo de alguna forma las posibles transiciones debidas al sólido mismo.

Ahora describiremos de forma breve cómo se pueden caracterizar algunas de las formas cristalinas respecto a sus geometrías y cómo éstas influyen sobre el desdoblamiento en multipletes de los términos del Tm^{3+} .

2.3 Las estructuras cristalinas y los BGO y BSO

Un cristal es un arreglo regular de átomos o moléculas conformados en unidades idénticas que se repiten en el espacio. En términos elementales se puede pensar a un cristal como un arreglo geométrico en el cual se repite un cierto patrón. La siguiente figura muestra una forma simple de estructura cristalina la cual nos ayuda a visualizar los parámetros que la definen.

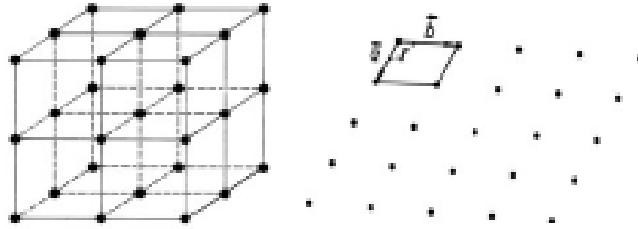


Fig. 2.9. Modelo de un cristal cúbico

Los puntos de red son objetos matemáticos abstractos que nos ayudan a localizar en el espacio las posiciones relativas de los constituyentes de un cristal, para lo cual se utilizan un conjunto de vectores base en tres dimensiones \bar{a} , \bar{b} y \bar{c} con los que se define la llamada celda primitiva. En la figura cada punto negro representa un átomo ó molécula en su respectiva posición de equilibrio.

Se define a la **celda primitiva** como el elemento de volumen más pequeño representativo del sistema que tras operaciones de traslación reproduce la estructura completa del cristal. Dichas traslaciones se realizan a partir de combinaciones lineales de los vectores base, tras multiplicar cada vector por un número entero:

$$\bar{R} = a\bar{a} + b\bar{b} + c\bar{c} \quad (2.4)$$

Dependiendo de las relaciones de las longitudes de los vectores base y de los ángulos que forman entre ellos, se pueden construir redes de diversas geometrías.

Un científico francés llamado Bravais demostró que existen 14 tipos de redes en tres dimensiones en forma de paralelepípedo con las cuales se puede representar cualquier estructura cristalina. Dichas redes se agrupan dentro de 7 grupos que se denominan monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, cúbico, triclínico, trigonal y hexagonal. A continuación se muestran estas geometrías dentro de sus respectivas categorías y las relaciones que tienen los vectores base y los ángulos entre los mismos en cada caso.

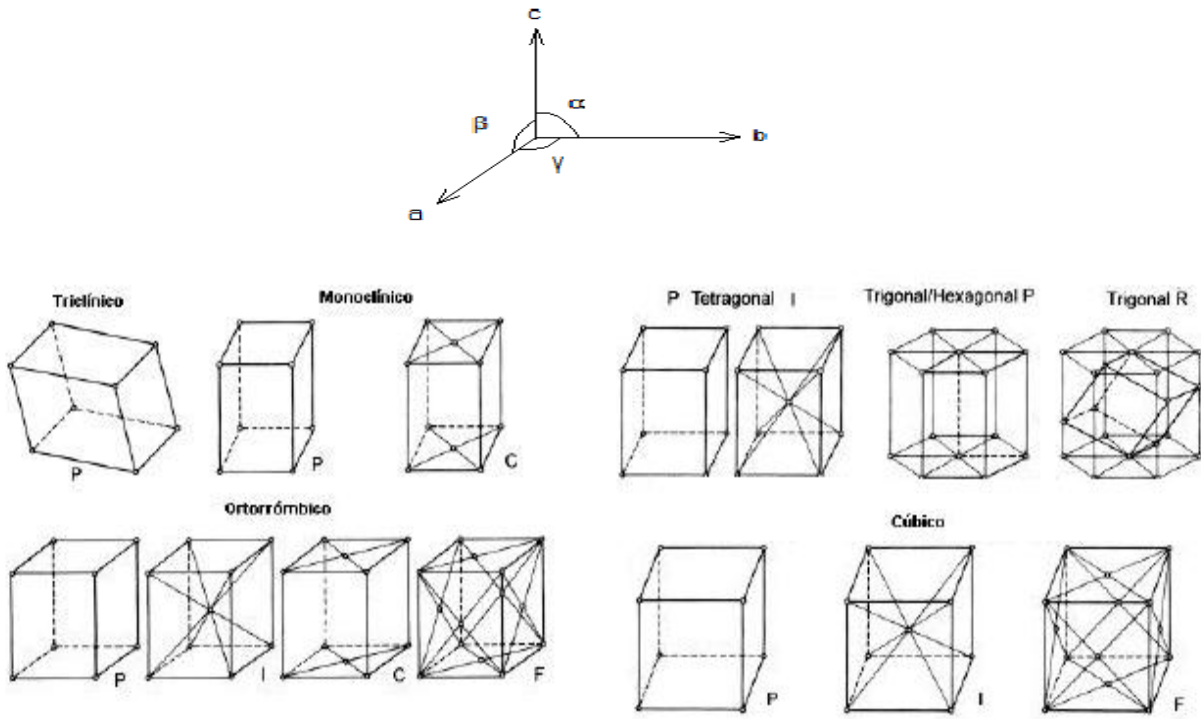


Fig. 2.10. Relación entre vectores base y las redes de Bravais utilizadas para clasificar los distintos cristales.

triclínica	monoclínica	ortorrómbica	trigonal	tetragonal	hexagonal	cúbica.
$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a = b = c$	$a = b \neq c$	$a = b \neq c$	$a = b = c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
					$\gamma = \frac{2\pi}{3}$	

Con estas geometrías se pueden clasificar todos los sistemas cristalinos conocidos, aunque la determinación de estas estructuras para un compuesto particular real se lleva a cabo por diversos métodos. Las técnicas más utilizadas para conocer la estructura de un cristal son referentes a métodos de difracción de electrones, rayos x, entre varias otras. En éstas se busca encontrar los parámetros que definen al cristal como las distancias interatómicas y los posicionamientos relativos de los diversos elementos que lo componen, todo lo que se conoce como parámetros de red y la celda que lo representa.

En los cristales que usamos para este trabajo sabemos que el Tm^{3+} posee una simetría puntual de tipo octahedral, rodeado por 6 átomos de oxígeno. En ambos cristales, el BGO como el BSO, la geometría que rodea al ion Tm^{3+} es una estructura de tipo octahedral (aunque al parecer la estructura no es completamente de este tipo, aquí usamos este modelo para tratar el problema). La figura 2.11 muestra en general los posicionamientos de un cierto tipo de átomos en dicha estructura.

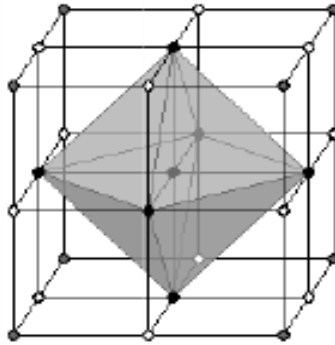


Fig. 2.11. Estructura octahedral

En esta figura, se muestra la estructura octahedral sombreada. Consiste de la superposición de las bases de dos “pirámides” de las mismas dimensiones y sobre cada arista de las pirámides se encuentra un átomo.

La forma en que cristalizan los diferentes tipos de elementos corresponde a la configuración que lleva al sistema a un estado de mínima energía. Sin embargo, existen situaciones en que la geometría final de un compuesto permite la “intrusión” de otro tipo de átomos en lo que se llaman **intersticios**. En sistemas monoatómicos se ha encontrado que cerca del 40% de los elementos químicos cristalizan en estructuras del tipo hexagonal y cubico centrado en el cuerpo entre otras.

Una forma de modelar estos sistemas corresponde a considerar a los átomos como esferas sólidas que se acomodan en los vértices de una cierta geometría, siendo su tamaño correspondiente con sus respectivos radios atómicos. Este radio atómico depende del tipo de enlace entre los átomos debido a que la distribución electrónica en el sólido depende de este.

Los intersticios mencionados anteriormente se refieren a espacios vacíos que se localizan entre los átomos de un compuesto. Se ha encontrado que los intersticios más comunes en sólidos son los de tipo: tetrahedral y octahedral [12].

En un **intersticio tetrahedral**, existe un espacio vacío entre cuatro átomos que se disponen en los vértices de un tetraedro, siendo las distancias entre vértices del mismo tamaño.

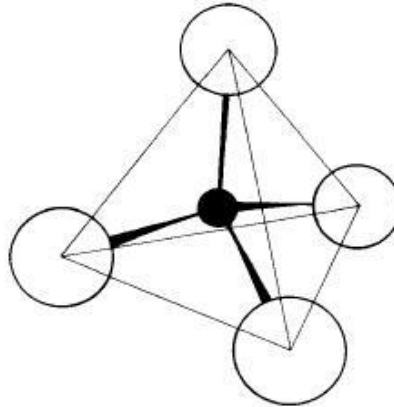


Fig. 2.12 Intersticio (punto negro) dentro de un arreglo tetrahedral (círculos grandes)

Por otro lado, un **intersticio octahedral** corresponde a una vacancia en el espacio entre los 6 vértices que conforman a un octahedro (en la figura 2.11 el punto central del octahedro corresponde a un intersticio de este tipo).

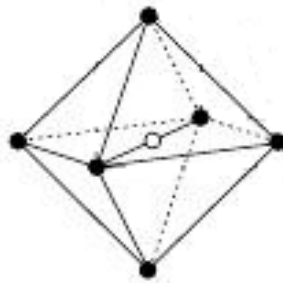


Fig. 2.13. Intersticio octahedral (circulo central vacío)

En diversas estructuras cristalinas tales intersticios pueden ser ocupados por otro tipo de átomos distintos, llamados átomos sustitucionales. En tales casos se ha visto que el átomo o ion foráneo se localiza dentro de estos intersticios empujando o alejando de cierta forma a los átomos del tetraedro u octahedro en el cual se sumerge.

En estudios sobre las estructuras de BGO y BSO [13] se ha observado que los iones Ge^{4+} y Si^{4+} se colocan dentro de intersticios tetrahedrales, mientras que el ion Bi^{3+} se sitúa en el centro de un octahedro compuesto por 6 átomos de oxígeno, o sea, ocupa un intersticio octahedral.

Además, la evidencia muestra que las distancias inter-atómicas Bi-O en ambas estructuras permanecen casi sin cambio independientemente de si se introduce un Ge o un Si en un intersticio tetrahedral.

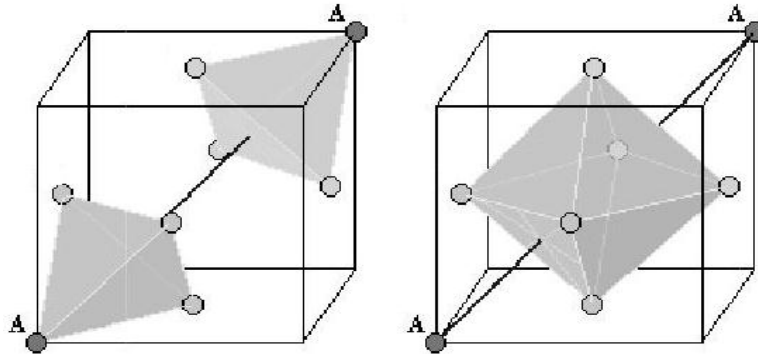


Fig. 2.14. Las estructuras tetrahedrales pueden tener distintas orientaciones espaciales con respecto a un octaedro.

Además de esto, estas distancias difieren entre sí mostrando que la simetría no es del todo octahedral, siendo el rango de estas distancias entre 2.064 – 3.186 Å [14].

Cuando se introducen iones de tierras raras a diversos sistemas cristalinos se observa que también este tipo de elementos pueden tomar sitios distintos dependiendo de la estructura que posea el cristal al cual se dopa. En cristales que poseen estructuras octahedrales se ha encontrado que los elementos de tierras raras pueden ocupar sitios dentro de la estructura octahedral [13].

Sin embargo, el posicionamiento de estos elementos en tales estructuras depende en gran medida del tamaño del átomo o ion de tierras raras en comparación con el ión que ocupa el sitio central del octaedro. Dependiendo del radio iónico que posea tal elemento, éste puede reemplazar o no a tal átomo central. De no ser el caso, se ha observado que estos elementos aún ocupan sitios octahedrales pero fuera de la región central [13]. En algunos estudios se ha observado que estos elementos se desplazan del centro del octaedro a través de la diagonal AA que se muestra en la figura 2.14, y ya que el espectro de emisión de este tipo de elementos depende básicamente de la simetría cristalina en la cual se les coloque, es de relevancia importancia determinar el sitio del cristal en el cual se posicionan los Ln.

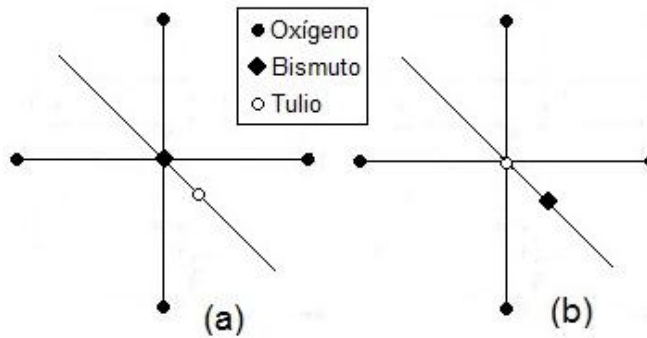


Fig. 2.15. Posibles sitios para el átomo de Tm en la estructura octahedral. (a) El Tm se coloca sobre la diagonal del octaedro. (b) El Tm sustituye al Bi del centro del octaedro.

De acuerdo a la literatura [15] los radios iónicos del Bi^{3+} y del Tm^{3+} tienen un valor aproximado de 1.02 \AA y 0.95 \AA respectivamente. Entonces, ya que estos valores son muy parecidos entre sí, existe la probabilidad de que el ión de Tm reemplace al Bi del centro del octaedro como lo muestra la figura 2.15.

2.4 Teoría de grupos en espectroscopia

En el capítulo 1 ya tratamos con algunos aspectos del desdoblamiento de estados por las diversas interacciones que ocurren dentro del átomo, ahora trataremos este mismo aspecto pero desde el punto de vista de la geometría de un cristal y de la teoría de grupos.

Cuando no se tienen soluciones explícitas de la ecuación de Schrödinger para un cierto sistema o molécula, la simetría molecular juega un papel importante al proveernos junto con la teoría de grupos de mucha información relativa a sus estados y a las transiciones posibles entre los mismos.

Por el lado de las transiciones atómicas sabemos, gracias a la mecánica cuántica, que la probabilidad de que exista una transición entre dos estados caracterizados por un conjunto de números cuánticos n y m debido a alguna interacción externa V depende de elementos de la forma

$$\langle n|V|m \rangle = \int \psi_n^* V \psi_m d\tau \quad (2.5)$$

Este tipo de integrales nos dicen si una transición entre dos niveles es posible y por qué medios lo es, si el resultado de la misma es distinta de cero, en el caso contrario donde la integral es nula, la transición se dice ser prohibida por ese mecanismo.

En la práctica el cálculo de tales números suele ser muy complicado, por lo que para conocer las características básicas sobre las transiciones posibles y establecer las reglas de selección, la teoría de grupos nos ahorra el hacer todos estos cálculos al utilizar solo un conjunto discreto de valores que están relacionados con las propiedades de simetría del sistema, al utilizar la operación llamada de producto directo entre un conjunto de números llamados representaciones irreducibles.

Por el lado de los estados cuánticos de una molécula, como ya se dijo, no siempre se tiene una descripción exacta de los mismos, muchas veces se tiende a obtener aproximaciones ajustando algunos modelos teóricos a los datos de algún experimento. Aquí juega un papel importante la simetría propia de la molécula, ya que sus simetrías espaciales nos pueden dar información de la cantidad de niveles de energía que podemos resolver por medios espectroscópicos al inducir transiciones electrónicas entre los distintos niveles por medio de alguna interacción con la misma.

Resulta que tales simetrías de la molécula (o de un cristal como en nuestro caso) siguen la estructura y las reglas de combinación de un grupo matemático, siendo éstas una herramienta útil para como veremos después, predecir la cantidad de desdoblamientos de los niveles de energía degenerados de un átomo polieletrónico; además de darnos también la posibilidad de nombrar tales niveles usando las ya mencionadas representaciones irreducibles. Ahora expondremos algunos conceptos que nos serán útiles en la interpretación de los resultados de nuestras mediciones.

El concepto principal que motiva el uso de la teoría de grupos es el de operación de simetría, éste se refiere a una transformación geométrica que lleva a una molécula a una copia indistinguible de si misma.

Matemáticamente, se puede manejar mejor a las operaciones de simetría con la teoría de grupos, ya que los primeros siguen las reglas de un grupo matemático. Un **grupo** se define como un conjunto de elementos distintos para los cuales se define una ley de combinación, la cual es referida como producto.

Los elementos de un grupo deben satisfacer cuatro condiciones:

- 1) El producto de cualesquiera dos elementos de un grupo debe ser elemento del grupo; esto es, si A y B son miembros del grupo, entonces el producto AB también pertenece al grupo.
- 2) Ley Asociativa: si A, B y C son elementos de un grupo, entonces $(AB)C=A(BC)=ABC$ también pertenece al grupo.
- 3) Existe un elemento unitario del grupo E, llamado "identidad", tal que $EA=AE=A$ para todo miembro del grupo.
- 4) Cada elemento del grupo posee un inverso único, A^{-1} , tal que $AA^{-1}=A^{-1}A=E$

El número de elementos n que posee el grupo es llamado el **orden** del grupo. Un grupo de orden n tiene n^2 productos. Una vez que los productos de todos los pares ordenados de elementos son especificados, la estructura de un grupo está determinada completa y únicamente. Se pueden visualizar mejor estos productos construyendo una tabla de multiplicación como la que se muestra a continuación:

Tabla 2.1. Tabla de multiplicación de los elementos en un grupo

	E	A	B	C	...
E	E	A	B	C	...
A	A	A ²	AB	AC	...
B	B	BA	B ²	BC	...
C	C	CA	CB	C ²	...
.			.		
.			.		
.			.		

La simetría de una molécula o cristal se puede describir por todos aquellos elementos (operaciones) de simetría que posee. En estos campos comúnmente se hace uso del grupo **puntual**, el cual consiste de las operaciones de rotación y reflexión.

Para identificar una rotación se utiliza el símbolo:

C_p : $C_p(r, \theta, z) = (r, \theta + \frac{2\pi}{p}, z)$, donde p define el ángulo de rotación; por ejemplo: $C_2 = (r, \theta + \pi, z)$, representa una rotación de π radianes alrededor del eje z (para que esta operación tenga sentido hay que aplicarla a una cierta función dependiente de las coordenadas espaciales).

En el caso de las reflexiones se escoge un plano de reflexión y se invierten las coordenadas con respecto a ese plano. Comúnmente se utiliza el símbolo σ para designarlas.

Para tratar de manera más compacta las operaciones de simetría se utiliza el concepto de clase, Se dice que un conjunto de elementos A, B, C,... pertenecen a la misma **clase** si la operación sobre uno de estos elementos con cualquiera de los otros da uno de los miembros de la clase, esto es, $RA R^{-1}=B$, $RBR^{-1}=A$,...

Una forma común de manipular las operaciones de simetría y por tanto las clases en un grupo es por medio de las llamadas **representaciones**. Matemáticamente una representación consiste de un conjunto de números que siguen las mismas reglas de multiplicación que las operaciones de simetría.

Ejemplo. Existe un grupo llamado C_{2v} que tiene como elementos a las operaciones de simetría E, C_2 , σ_{xz} y σ_{yz} . Una de varias representaciones de este grupo se designa como Γ_4 y le asigna a cada elemento del grupo un número, esto es:

Tabla 2.2. Representación de los elementos de simetría del grupo C_{2v}

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_4	+1	-1	-1	+1

Estos números reproducen la tabla de multiplicación de las operaciones que representan. La tabla de multiplicación de C_{2v} (que se encuentra en muchas referencias) se muestra en la fig. 2.3(a):

Tabla 2.3. Relación entre representaciones numéricas y simbólicas

		E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}							
						E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}			
						Γ_4	+1	-1	-1	+1		
E		E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	E	+1	+1	-1	-1	+1	
C_2		C_2	E	σ_{yz}	σ_{xz}	C_2	-1	-1	+1	+1	-1	
σ_{xz}		σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_2	σ_{xz}	-1	-1	+1	+1	-1	
σ_{yz}		σ_{yz}	σ_{xz}	C_2	E	σ_{yz}	+1	+1	-1	-1	+1	
		(a)				\Rightarrow						
						Γ_4	+1	-1	-1	+1		
						E	+1	+1	-1	-1	+1	
						C_2	-1	-1	+1	+1	-1	
						σ_{xz}	-1	-1	+1	+1	-1	
						σ_{yz}	+1	+1	-1	-1	+1	
						(b)						

En la fig. 2.3(b) se muestra el cambio de la tabla al reemplazar por la representación numérica cada una de las operaciones de simetría. Se puede observar a simple vista la correspondencia del resultado de cada producto en la parte (a) con el respectivo producto en la parte (b) y la asignación numérica a cada operación.

Con este ejemplo podemos ver que es más conveniente trabajar con representaciones que con las operaciones en si.

Aparte de usar números, se pueden usar conjuntos de matrices para construir una representación. Usando el ejemplo anterior con las mismas operaciones de simetría, otra representación sería Γ_5 : $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, que asigna una matriz a cada operación que también bajo el producto matricial reproduce la tabla de multiplicación del grupo C_{2v} .

Se pueden seguir haciendo nuevos conjuntos de números y matrices que dupliquen las propiedades de multiplicación del grupo. Sin embargo, la mayoría de éstas serán **reducibles** a un conjunto básico, finito de representaciones conocido como las **representaciones irreducibles**. Una representación Γ_r es reducible si se puede descomponer, elemento por elemento, en una suma de dos o más de otras representaciones

$$\Gamma_r = \alpha\Gamma_1 + \beta\Gamma_2 + \dots \quad (2.6)$$

donde α y β son enteros. Si alguna representación no cumple este criterio se le llama **representación irreducible**.

Comúnmente las representaciones son tabuladas en términos de sus **caracteres**. El caracter de una representación es un conjunto de números (uno para cada operación del grupo), que en el caso de las matrices, los caracteres son las sumas algebraicas de los elementos de la diagonal de las mismas. Para representaciones unidimensionales, el caracter es el conjunto de números en si, estos se representan con la letra χ . En el ejemplo que vimos $\chi(\Gamma_4) = (1, -1, -1, 1)$ y $\chi(\Gamma_5) = (2, 2, 0, 0)$. Se puede mostrar que los caracteres de las representaciones reducibles son las sumas de los caracteres de las representaciones irreducibles en las cuales se descomponen.

Hay una notación estándar para las varias representaciones irreducibles de los grupos tomando como referencia el carácter de las operaciones identidad en cada grupo. Si $\chi_A(E) = \chi_B(E) = 1$, se inferirá que las representaciones son unidimensionales y se identificarán con las letras A y B. Si $\chi_E(E) = 2$, la representación será una matriz 2-dimensional y se identificará con la letra E. Finalmente, si $\chi_T(E) = 3$ la representación será una matriz 3-dimensional y se identificará con la letra T.

Estos son los conceptos básicos que necesitamos para analizar de forma cualitativa los desdoblamientos de niveles de energía de un átomo en un sistema que posee cierta simetría.

2.5 Desdoblamiento de estados en una simetría octahedral

En el capítulo 1 se hizo una descripción de la formación de niveles de energía en base a las distintas interacciones conocidas que existen entre las partículas a nivel atómico. Se dijo que los principales factores que dan origen a estas son las interacciones de tipo eléctrico y magnético además de la naturaleza propia de los sistemas cuánticos que solo permiten ciertos valores discretos de cantidades que los caracterizan.

Se vio además que ciertos estados tienen una degeneración debido a que están caracterizados con los mismos números cuánticos y que tienen valores de energía muy parecidos entre sí. Estas degeneraciones se pueden tratar tomando en cuenta interacciones de menor energía con respecto de las principales. En el caso de los lantánidos la interacción que rompe en un cierto grado la degeneración de los niveles 4f es la interacción **espín-órbita**. Con esto y otras correcciones menores se obtiene el esquema de niveles del diagrama de Dieke, que corresponde a los espectros de absorción de los distintos lantánidos y representa en gran medida los espectros que se observarían en un átomo libre.

Ahora trataremos el efecto de un ambiente octahedral sobre un elemento de tierras raras. El Tm que utilizamos para este trabajo se encuentra inmerso en una estructura de este tipo y se encuentra en la parte central de tal octaedro en los dos cristales utilizados.

Hans Bethe fue el primero que utilizó la teoría matemática de grupos para explicar ciertas características espectroscópicas de sistemas poliatómicos. Usando el hecho de que cuando se juntan cierta cantidad de átomos para formar un complejo más grande, existe una cierta influencia de unos sobre otros dependiendo de la dirección en la que se oriente cada átomo, esto implica que se induce una cierta preferencia sobre ciertas direcciones que pueden influir en el comportamiento de los mismos.

Una aproximación de un átomo libre consiste en suponer que los electrones que orbitan un cierto núcleo protónico experimentan una atracción Coulombiana esféricamente simétrica que disminuye en intensidad al aumentar la distancia de separación entre los electrones y el núcleo.

Cuando este mismo átomo se coloca en un sitio donde existe la influencia de agentes externos, ya sea de naturaleza electrostática (Efecto Stark) o magnética (Efecto Zeeman), se observa experimentalmente que el patrón de líneas de absorción de las diferentes transiciones atómicas sufre un desdoblamiento hacia una serie de líneas más definidas, esto es, el efecto de romper la simetría esférica en la cual se encuentran inicialmente inmersos los electrones atómicos conlleva a un rompimiento de la degeneración de cada nivel de energía.

Lo mismo sucede en un cristal. Considerando que cada átomo que lo conforma se encuentra en una cierta posición espacial promedio, éstos ejercen una influencia electrostática sobre los constituyentes más próximos a ellos. Aquí entra la teoría matemática de grupos.

Cuando se tiene un átomo libre, éste se puede tratar como un grupo que posee como elementos a todas las rotaciones alrededor de un eje. En estas condiciones, los niveles de energía se describen por los estados $^{2S+1}L_J$. Haciendo uso de las representaciones irreducibles se puede nombrar a tales estados haciendo uso de las representaciones del grupo de rotaciones completo. Cada estado del átomo libre se renombrará con el símbolo D^J (que corresponde a una representación del grupo de rotaciones) y se reducirá usando las representaciones propias de una simetría menor a la esférica en la cual se introduzca al átomo, en nuestro caso la octahedral, esto es

$$D^J = \sum a_i \Gamma_i \quad (2.7)$$

donde las Γ_i son representaciones de un grupo que posee una simetría menor que la esférica. Para hacer esta reducción necesitamos conocer la tabla de caracteres representativa del grupo de rotaciones, para esto se usa la relación[7] explícita para operaciones de rotación del tipo C_n , $n = 2\pi/\alpha$:

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin(\alpha/2)} \quad (2.8)$$

donde α es un ángulo de rotación. Después de construir esta tabla se hace la reducción usando las representaciones de la simetría en la cual se encuentra el átomo. El grupo octahedral posee los elementos de rotación C_2 , C_3 y C_4 y de la operación identidad E que es igual a una rotación por 2π , por lo que podemos calcular los caracteres de estos elementos para el grupo de rotaciones completo y ver cómo se reducen usando los del grupo octahedral.

Para la representación D^0 los elementos del grupo tendrán los siguientes

$$\text{caracteres: } E: \alpha = 2\pi, \chi(2\pi) = \frac{\sin(0 + \frac{1}{2})2\pi}{\sin(\frac{2\pi}{2})} = 1;$$

$$C_2: \alpha = \pi, \chi(\pi) = \frac{\sin(0 + \frac{1}{2})\pi}{\sin(\frac{\pi}{2})} = 1; C_3: \alpha = \frac{2\pi}{3}, \chi\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \frac{\sin(\frac{1}{2})\frac{2\pi}{3}}{\sin(\frac{1}{2})\frac{2\pi}{3}} = 1;$$

$$C_4: \alpha = \frac{\pi}{2}, \chi\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\sin(\frac{1}{2})\frac{\pi}{2}}{\sin(\frac{1}{2})\frac{\pi}{2}} = 1.$$

Para ahorrarse tanta notación tediosa se puede mostrar que estos caracteres se deducen de las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} X^J(E = 2\pi) &= 2J+1 \\ X^J(\pi) &= (-1)^J \\ X^J(\pi/2) &= 1 \quad J = 0, 1, 4, 5, 8, 9, \dots \\ &= -1 \quad J = 2, 3, 6, 7, \dots \\ X^J(2\pi/3) &= 1 \quad J = 0, 3, 6, \dots \\ &= 0 \quad J = 1, 4, 7, \dots \\ &= -1 \quad J = 2, 5, 8, \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

Aquí J hace referencia a la representación de la que se quiere conocer el caracter respectivo.

Como ejemplo de su uso, calculamos los caracteres de la representación D^6 : $\chi^6(E) = 2(6)+1 = 13$, $\chi^6(\pi) = (-1)^6 = 1$, $\chi^6(\frac{2\pi}{3}) = 1$, $\chi^6(\frac{\pi}{2}) = -1$. De esta manera podemos calcular lo que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2.4. Representaciones del grupo de rotaciones completo

Rep	Clases	E	8C ₃	3C ₂	6C' ₂	6C ₄
D ⁰		1	1	1	1	1
D ¹		3	0	-1	-1	1
D ²		5	-1	1	1	-1
D ³		7	1	-1	-1	-1
D ⁴		9	0	1	1	1
D ⁵		11	-1	-1	-1	1
D ⁶		13	1	1	1	-1

Por otro lado, la tabla 2.4 de caracteres del grupo octahedral con las mismas operaciones de simetría tiene la forma que se muestra en la figura 2.5 (a):

Tabla 2.5. Reducción del grupo de rotaciones completo con el grupo octahedral

Rep	Clases O	Clases					Rep	Clases				
		E	8C ₃	3C ₂	6C' ₂	6C ₄		E	8C ₃	3C ₂	6C' ₂	6C ₄
A ₁		1	1	1	1	1	D ⁰	1	1	1	1	1
A ₂		1	1	1	-1	-1	D ⁰ = A ₁					
E		2	-1	2	0	0	D ¹	3	0	-1	-1	1
T ₁		3	0	-1	-1	1	D ¹ = T ₁					
T ₂		3	0	-1	1	-1	D ²	5	-1	1	1	-1
							D ² = E + T ₂					
							D ³	7	1	-1	-1	-1
							D ³ = A ₂ + T ₁ + T ₂					
							D ⁴ = A ₁ + E + T ₁ + T ₂					
							D ⁵ = E + 2T ₁ + T ₂					
							D ⁶ = A ₁ + A ₂ + E + T ₁ + 2T ₂					

(a)

(b)

Teniendo esta información procedemos a hacer la reducción de las representaciones D^J en la simetría O, fig. 2.5 (b). Con los primeros 3 ejemplos vemos que la reducción se puede hacer sumando directamente los caracteres de las representaciones del grupo O.

Cada reducción nos dice en cuantos niveles se desdoblará un término de energía de acuerdo al número de representaciones en las que se reduzca. Por ejemplo, los términos que se identifiquen con las representaciones D^0 y D^1 , serán términos que no tendrán desdoblamiento alguno bajo la simetría octahedral. Los términos que se renombren con D^2 se desdoblaron en 2 niveles que se llamarán E y T_2 . Los términos con D^5 se desdoblaron en 4 niveles, E, T_1 , T_1 y T_2 , y así sucesivamente para cada término. Cabe destacar además que la dimensión de una representación nos dice la degeneración que aun permanece en ese estado después del desdoblamiento. Por lo anterior, podemos construir un esquema que muestre los desdoblamientos esperados para cada término de energía del Tm^{3+} en un cristal cúbico. Si tenemos dos sitios de ocupación distintos para este ión, podríamos esperar que esta estructura se vea modificada al cambiar la simetría de punto de dicho átomo.

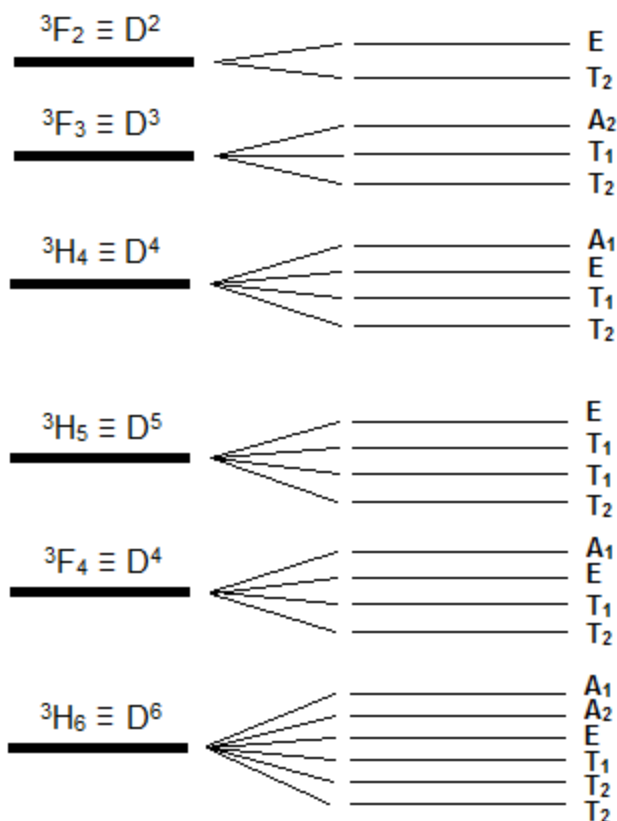


Fig. 2.16. Renombramiento de niveles y desdoblamiento de los mismos en una simetría octahedral.

Sabiendo la cantidad de desdoblamientos que pueden ocurrir en esta simetría se pueden calcular las probabilidades de que exista una transición entre los niveles desdoblados usando las herramientas anteriores.

De acuerdo a lo que se dijo al inicio de esta sección, podemos saber si una transición entre estados es posible y por qué medios lo es. Esto se sabe gracias a que la probabilidad de transición entre dos estados Ψ_i (inicial) y Ψ_f (final), debido a una interacción eléctrica es proporcional a la cantidad

$$|\langle \Psi_i | \bar{\mu} | \Psi_f \rangle|^2 \quad (2.10)$$

donde $\bar{\mu} = \sum_i e \bar{r}_i$ es el operador de momento dipolar eléctrico para transiciones dipolares eléctricas y $\bar{\mu} = \sum_i \left(\frac{e}{2m} \right) (\bar{l}_i + 2\bar{s}_i)$ es el operador de momento magnético para transiciones dipolares magnéticas. Calcular estas probabilidades conlleva a analizar los elementos de una matriz que se conforma por todas las eigenfunciones asociadas al Hamiltoniano H del sistema. Podemos simplificar este problema usando las representaciones irreducibles ya introducidas.

Como ya vimos, podemos asociar una representación matemática a cada uno de los estados de un sistema atómico. De la misma forma podemos asociar una representación a cada uno de los momentos dipolar eléctrico o magnético. De esta forma, el problema de saber si una transición atómica es posible se reduce de calcular los elementos de una matriz a calcular unos simples productos entre representaciones.

Este procedimiento solo nos da información cualitativa de todas las posibles transiciones entre los diversos niveles de energía, esto es, sólo nos dice si una transición entre dos niveles es posible, más no nos da información numérica de la probabilidad de la ocurrencia de la misma.

Como no nos da una cantidad, no podemos saber cuales de las transiciones posibles van a poder ser visibles ya que este número tiene influencia en la intensidad de la emisión radiativa. Como el cálculo de estas intensidades está fuera de este trabajo, sólo nos remitimos a mencionar el procedimiento por el cual se sabe si una transición es posible o no.

Asociando entonces una representación tanto a los estados (Γ_i al estado Ψ_i y Γ_f al estado Ψ_f) como a los operadores de momento (Γ_μ), las reglas de selección para transiciones atómicas se obtienen a partir del Teorema de Wigner-Eckart:

Teorema de Wigner-Eckart: El elemento de matriz $|\langle \Psi_i | \bar{\mu} | \Psi_f \rangle|^2$ es distinto de cero a menos que el producto directo entre las representaciones irreducibles Γ_i y Γ_μ , contenga a la representación irreducible asociada con el estado final Γ_f . Esto se puede expresar como $\Gamma_i \times \Gamma_\mu \supset \Gamma_f$, esto es, Γ_f debe estar contenida en la reducción del producto $\Gamma_i \times \Gamma_\mu$.

Si esto es cierto, para tales representaciones, la transición $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_f$ es posible, de lo contrario la transición está prohibida. Además, ya que las probabilidades de transición están directamente relacionadas con la intensidad de la emisión radiativa correspondiente (una baja probabilidad implicaría que pocos átomos harían una transición, por lo tanto la intensidad de la emisión sería baja), conocer qué componentes del campo eléctrico en la relación $\langle \Psi_i | \bar{\mu} | \Psi_f \rangle$ no se anulan, nos serviría para saber qué tipo de luz polarizada absorbe más un cierto elemento, ya que $\bar{\mu} = \sum_i e \vec{r}_i$ implica a tres componentes de campo eléctrico que oscilan en tres direcciones diferentes.

Capítulo 3

Ya hemos revisado un modelo que describe las diferentes interacciones que dan origen a los espectros particulares de una cierta especie atómica, además de los diferentes factores que modifican la estructura de niveles de energía y la forma de conocer sin cálculos tan complicados las diferentes transiciones que se pueden observar bajo el influjo de un ambiente cristalino particular. Ahora, describiremos el método por el cual estudiamos los espectros de absorción ion Tm^{3+} en las matrices BGO y BSO, y los resultados obtenidos para el análisis particular del desdoblamiento del término 3H_4 .

3.1 Arreglo experimental

En un trabajo anterior realizado por un estudiante del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales[16], se crecieron cristales de BSO por medio de la técnica de Czochralski los cuales aprovechamos para obtener nuestros datos. Además de este tipo de cristal, utilizamos otros de BGO crecidos en la Universidad Autónoma de Madrid. A continuación describimos brevemente en que consiste la técnica de Czochralski.

La técnica de Czochralski (1918) ha sido una técnica ampliamente utilizada en la industria de la electrónica para obtener cristales de un volumen considerable que después se seccionan en obleas circulares para su utilización en la fabricación de dispositivos microelectrónicos con base en silicio. Conforme han pasado los años a partir de su concepción, esta técnica ha sufrido algunas variaciones con el fin de mejorar el producto que se obtiene por el mismo, ya que esta técnica inicialmente daba buenos resultados para semiconductores de Si y de GaAs mientras que para otros tipos de semiconductores y cristales era difícil obtener tanto buena calidad como cantidad. Sin embargo, el procedimiento básico de esta técnica se ha mantenido.

En este proceso se funde una cierta cantidad de algún elemento altamente puro dentro de un contenedor que tiene la capacidad de mantener la temperatura de fusión del material. Sobre la superficie expuesta que apenas está por encima de la temperatura de fusión, se coloca un cristal pequeño conocido como “semilla” el cual posee una orientación cristalográfica conocida, sostenido por un rodillo el cual lo hace girar al mismo tiempo que lo hace retroceder.

Además de que el rodillo gira, el contenedor también lo hace pero en dirección opuesta. El efecto de hacer girar la semilla es el de inhibir la tendencia natural del cristal a crecer a lo largo de orientaciones cristalográficas aleatorias en el proceso de difusión y enfriamiento, con lo cual se logra obtener un cristal con una sola estructura. Durante la fase líquida del material se pueden agregar cantidades controladas de átomos impureza con el fin de que el cristal crecido esté dopado en un cierto porcentaje intencionalmente.

La formación del cristal se da en la interfaz entre la semilla y la superficie del material fundido durante el proceso de levantamiento de la semilla, ya que la superficie de la fase líquida apenas posee la temperatura de fusión, conforme el calor se transfiere hacia la semilla la interface se enfría y el cristal comienza a crecer de forma casi circular. Regulando la velocidad de giro, la velocidad de retroceso de la semilla y las condiciones atmosféricas del contenedor se puede disminuir la cantidad de defectos o dislocaciones además de que se obtengan buenas cantidades y de buena calidad de producto inhibiendo también la disociación de los compuestos por las altas temperaturas y las condiciones de presión. Para más detalles hay buena cantidad de literatura que hace referencia a las consideraciones extra que hay que hacer cuando estos problemas se presentan.

Teniendo los cristales ya crecidos con anterioridad, obtuvimos los correspondientes espectros de absorción con la ayuda de un espectrómetro Cary 5000 que pertenece al departamento de Estado Sólido del IF-UNAM. Básicamente este espectrómetro funciona como lo muestra la siguiente figura

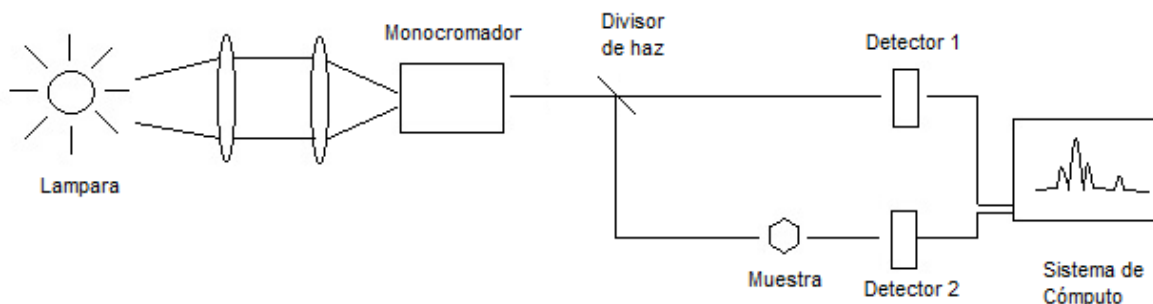


Fig. 3.1. Funcionamiento de un espectrómetro.

El espectrómetro Cary 5000 cuenta con una lámpara de luz blanca la cual es dirigida con un sistema de lentes hacia un monocromador con el fin de seleccionar las longitudes de onda con las cuales se desea trabajar.

Del monocromador, la luz de longitud de onda seleccionada pasa a una región donde el haz inicial es dividido en dos haces en principio de la misma intensidad, esto se puede hacer por ejemplo con un espejo semi-transparente que permita pasar la mitad de la cantidad de luz y la otra mitad la refleje y la direcciona hacia otra región. Uno de los haces va directamente a un detector y sirve como referencia, mientras que el segundo haz es dirigido a una zona donde existe la posibilidad de colocar las muestras a analizar y al salir de ésta región se dirige a un segundo detector donde se recolecta.

De esta forma, los dos detectores responden a las intensidades de cada haz y mandan una señal eléctrica cada uno a un sistema de cómputo que los compara, mostrando en la pantalla las diferencias entre las intensidades de cada uno, construyendo así los patrones de absorción de las muestras usadas.

El primer estudio se hizo en condiciones de temperatura ambiente para ambos cristales tomando datos en el infrarrojo ($\sim 900\text{-}2000\text{ nm}$) y el espectro visible ($\sim 350\text{-}850\text{ nm}$). En cada caso se variaron los parámetros de intensidad del haz luminosos al reducir o abrir una ventana que controla el paso de la luz, también, dependiendo de la definición con que se obtenían los datos, se controló la velocidad con la cual el sistema de adquisición de datos registraba una medición. Estas cantidades se modificaron en cada medición con el fin de obtener la mejor resolución posible de los diferentes multipletes del Tm^{3+} .

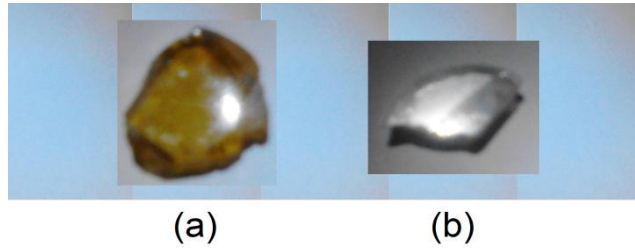


Fig. 3.2. (a) Cristal BSO, (b) Cristal BGO.

En el caso del BSO tuvimos un poco de dificultades en visualizar la estructura de los grupos desdoblados debido quizá a un mal crecimiento de los cristales, por lo que en algunas mediciones optamos por poner dos cristales juntos de este tipo sobre el porta-muestras con el fin de obtener mejor resolución de los picos de absorción.

Para tratar de definir mejor la estructura de los desdoblamientos, realizamos de igual forma mediciones pero ahora bajando la temperatura del cristal con ayuda de un licuefactor de helio. Para bajar la temperatura de la muestra lo que se hace es colocar ésta sobre un porta-muestras de cobre que tiene la posibilidad de aislarse del exterior con un cilindro de diámetro mayor dejando una ventana transparente para el paso de luz hacia la muestra. Una vez que se tiene la muestra dentro del cilindro, lo que se hace es extraer el aire dentro del cilindro con ayuda de una bomba.

El hacer vacío dentro del cilindro asegura (hasta cierto punto) que no haya intercambio de energía térmica con el exterior, ya que si esto pasara la humedad del ambiente podría condensarse sobre la ventana que permite el paso de luz, formando capas de agua o incluso hielo que impedirían la visualización de cualquier señal luminosa.

El porta-objetos o dedo frío como también se le conoce está en contacto con un sistema que hace circular helio gaseoso por un sistema de tubos que comprimen y expanden el gas con el fin de llevarlo a su fase líquida. Este sistema a su vez está en contacto con un termopar que mide al instante la temperatura sobre el dedo frío. El cilindro con la ventana de vidrio se colocan en la región donde se colocan las muestras en el espectrógrafo Cary y se hacen las mediciones a la temperatura deseada. En nuestro caso, hicimos mediciones durante el proceso de enfriamiento para ver las modificaciones en los espectros y ver cómo podíamos modificar los parámetros para la toma de datos posteriores. La mínima temperatura que pudimos alcanzar con este sistema fue de alrededor de 18 K, y en algunos casos utilizamos una resolución del espectrógrafo de hasta 0.5 Å.

Ahora presentamos los datos obtenidos con el espectrómetro Cary 5000 de los espectros a temperatura ambiente y a varias temperaturas por debajo de la temperatura ambiente de los cristales BGO y BSO dopados con Tm^{3+} en el intervalo del visible y del infrarrojo cercano.

3.2 Resultados

A continuación se presenta uno de los espectros de absorción en el intervalo del visible correspondiente al $Tm:BGO$.

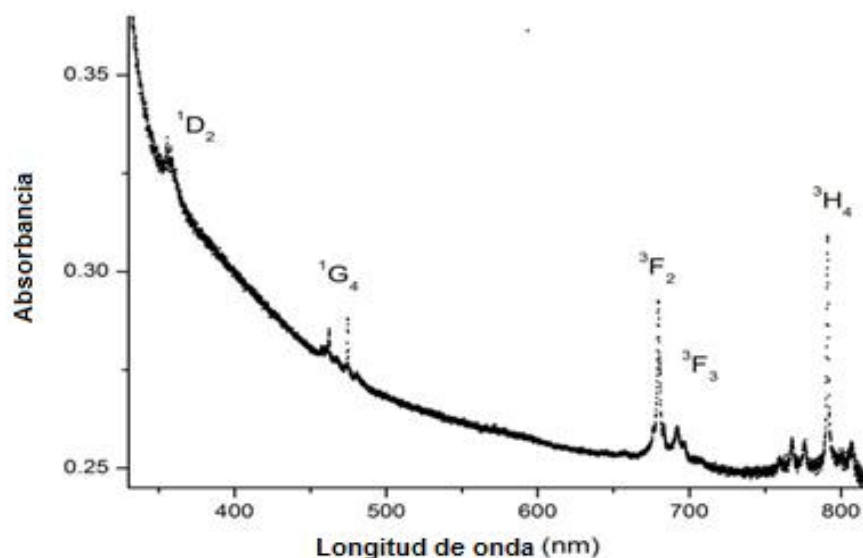


Fig. 3.3. Grupo de multipletes del Tm^{3+} a temperatura ambiente en BGO en el intervalo visible.

Para el mismo cristal obtuvimos el espectro de absorción en el intervalo del infrarrojo

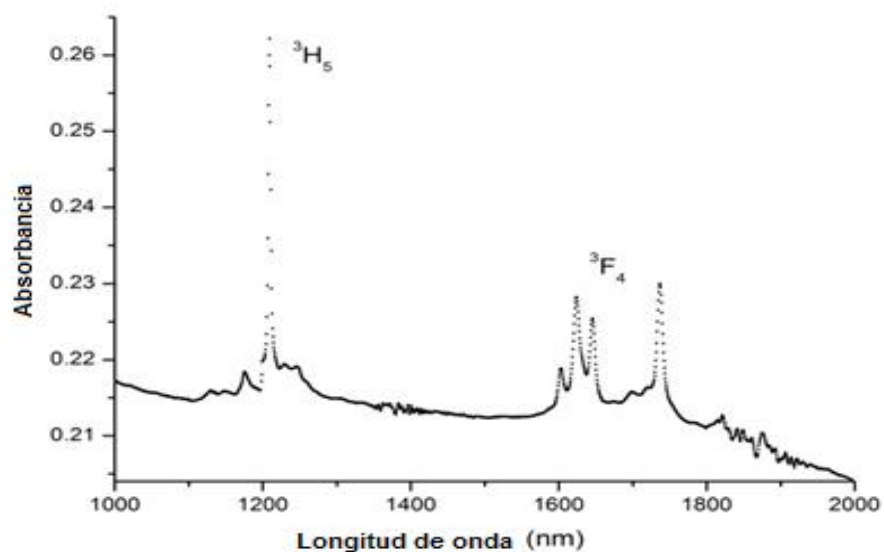


Fig. 3.4. Grupo de multipletes del Tm^{3+} en BGO a temperatura ambiente en el intervalo del infrarrojo

Para el caso del $Tm:BSO$ a temperatura ambiente obtuvimos espectros muy difusos para todas las muestras con las que contábamos. La siguiente figura muestra uno de tales patrones

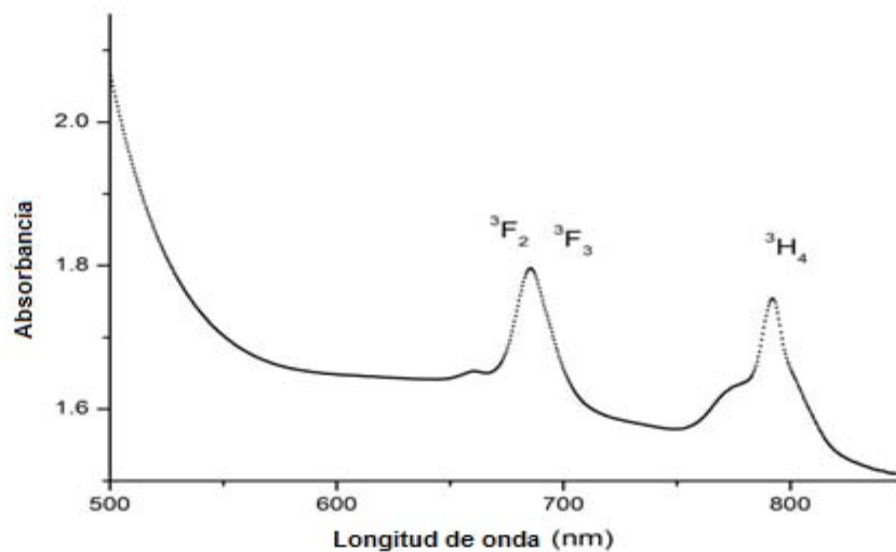


Fig. 3.5. Grupo de multipletes del Tm^{3+} en BSO a temperatura ambiente en el intervalo visible.

En el rango del infrarrojo encontramos para el BSO el siguiente espectro

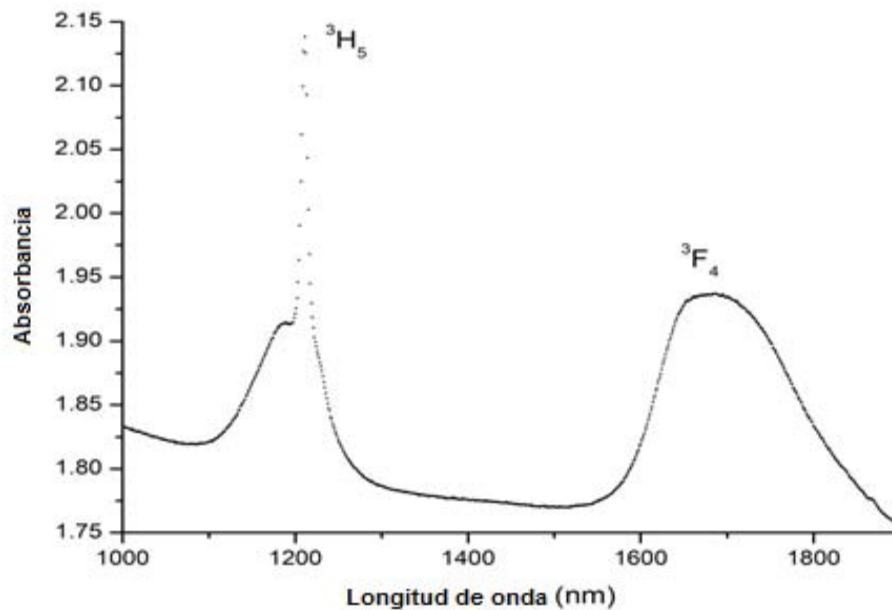


Fig. 3.6. Multipletes del Tm:BSO en el infrarrojo.

El espectro anterior corresponde a uno de los varios cristales con los que contábamos. Sin embargo, viendo los resultados obtenidos procedimos a colocar en el porta-muestras del espectrógrafo un par de los mismos con el fin de observar si había una mejora en la definición de los mismos. La figura 3.7 muestra el resultado de una de las mediciones hechas en estas condiciones.

Se puede observar que hay una mejora en la resolución de uno de los multipletes del término 3H_4 . El problema que se tuvo para obtener este resultado fue en la definición de los parámetros con los que operaba el espectrómetro. Conforme se modificaba aun en una pequeña cantidad, la velocidad de toma de datos del detector o la proporción de la abertura que permite el paso de luz, se obtenían patrones muy difusos. Por suerte pudimos obtener algunos datos valiosos como el de la figura 3.7 que se muestra, donde se ve con algo de claridad el desdoblamiento que deseábamos estudiar de aproximadamente 24 cm^{-1} en el pico más pronunciado de la figura según las mediciones hechas.

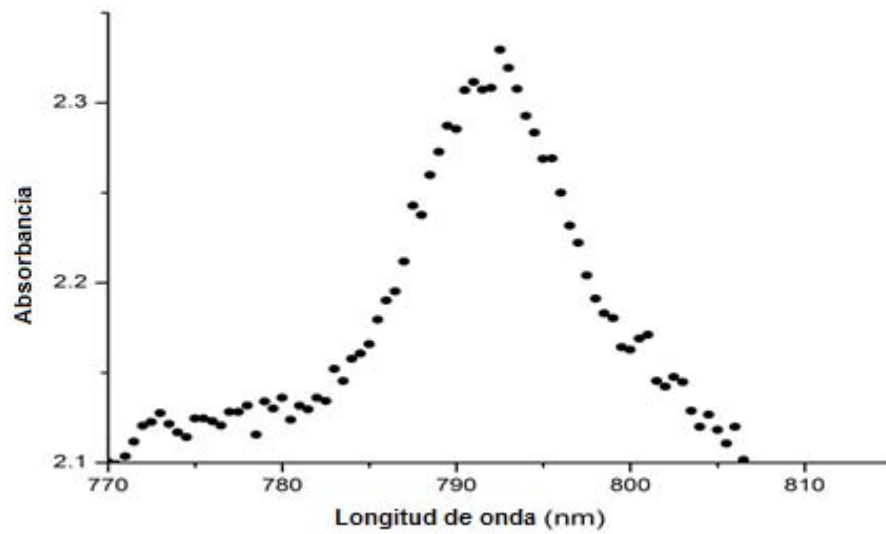


Fig. 3.7. Desdoblamiento del término 3H_4 en BSO a temperatura ambiente usando 2 cristales.

En el caso de los espectros tomados a baja temperatura obtuvimos los mejores resultados a una temperatura alrededor de los 18 a 28 K. En estas condiciones nos enfocamos principalmente en el desdoblamiento del término 3H_4 . Algunos de los resultados los presentamos a continuación:

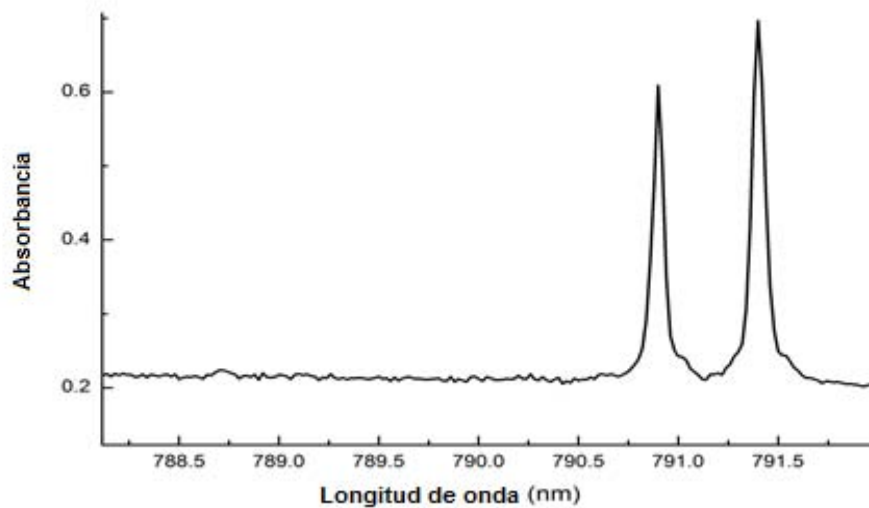


Fig. 3.8. Término 3H_4 del Tm:BGO a 18 K

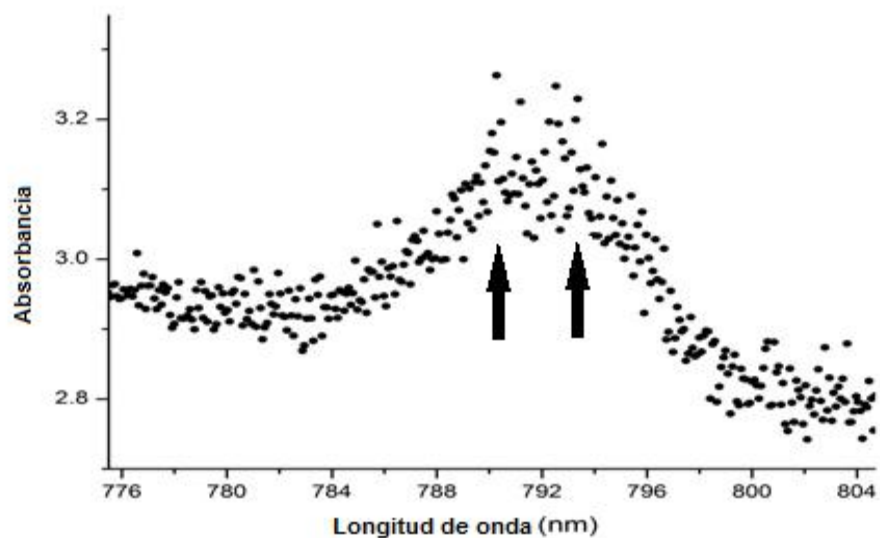


Fig. 3.9 Término 3H_4 del Tm^{3+} en BSO a 18 K.

En las figuras 3.9 y 3.10 se observa con algo de claridad el desdoblamiento esperado.

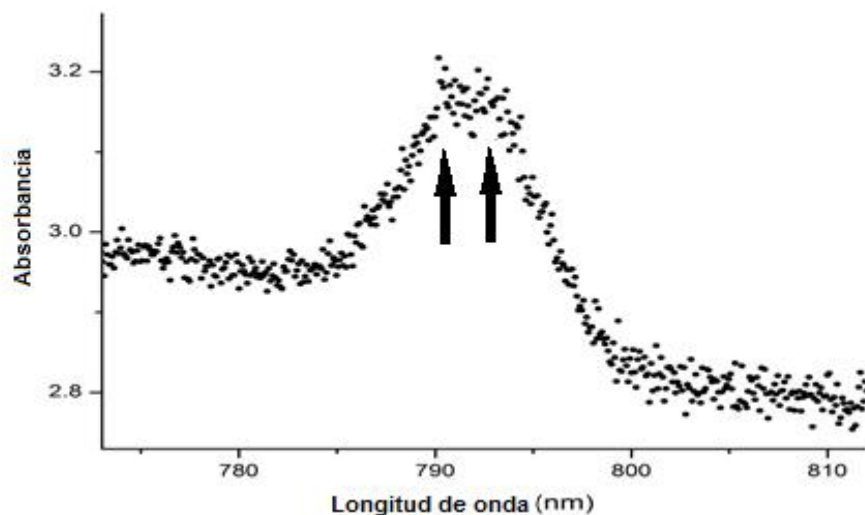


Fig. 3.10. Desdoblamiento del término 3H_4 del Tm^{3+} en BSO a 18.8 K.

Para los espectros arriba de los 20 K hicimos un “smooth” o suavizado para definir mejor las estructuras, ya que tienen menor cantidad de datos.

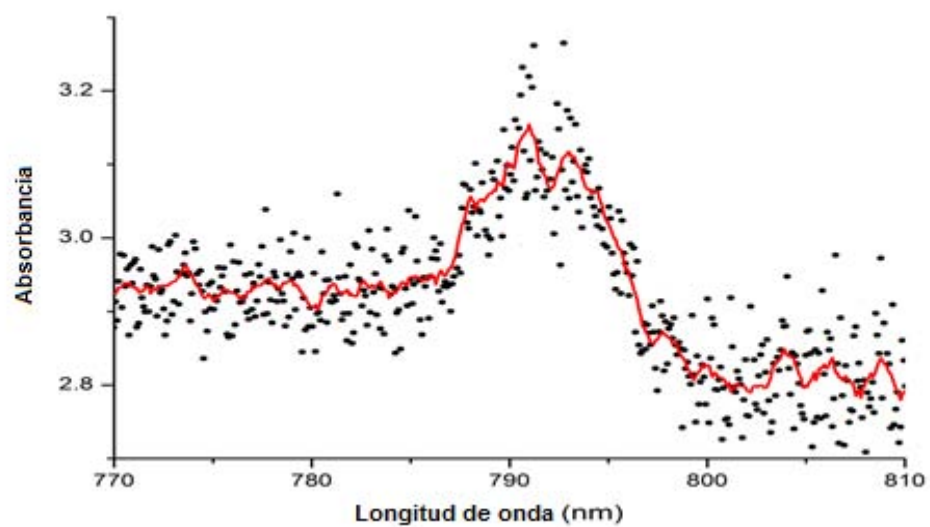


Fig. 3.11. Desdoblamiento del término 3H_4 del Tm^{3+} en BSO a 19.1 K.

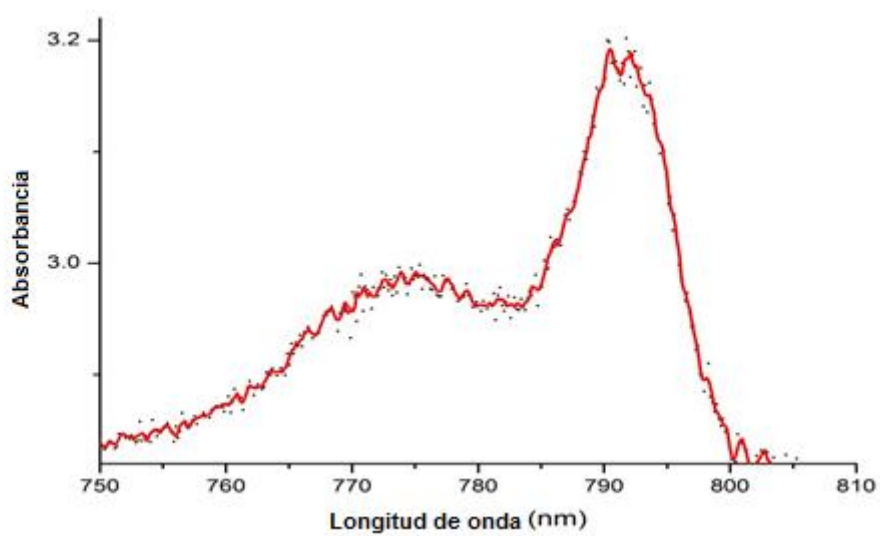


Fig. 3.12. Desdoblamiento del término 3H_4 del Tm^{3+} en BSO a 20.5 K

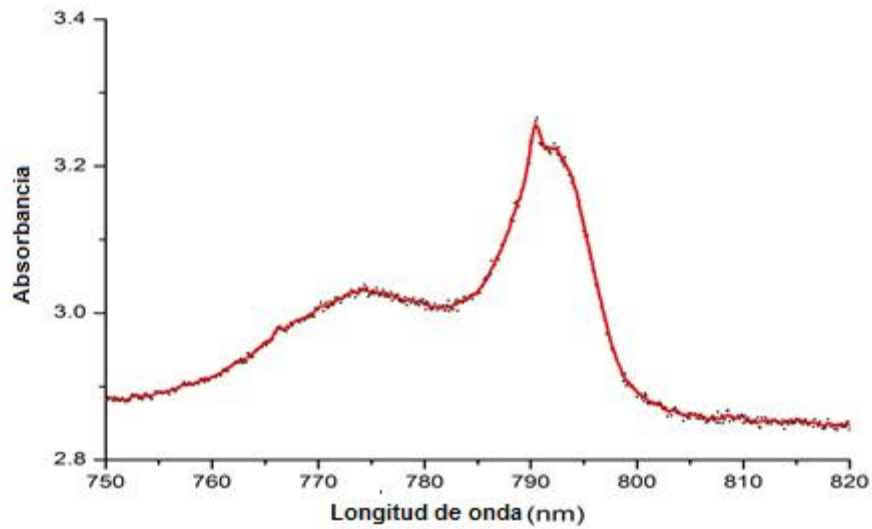


Fig. 3.13. Multiplete 3H_4 del Tm^{3+} a 23 K.

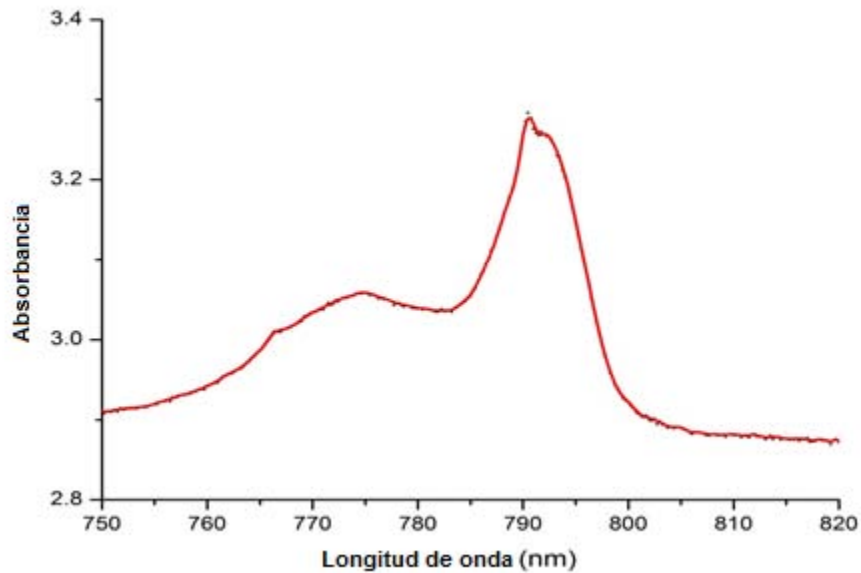


Fig. 3.14. Multiplete 3H_4 del Tm^{3+} en BSO a 28 K

Por arriba de los 28 K se perdía el desdoblamiento que observamos en las figuras anteriores.

En resumen, presentamos la siguiente tabla que muestra el orden de la separación del multiplete 3H_4 .

Tabla 3.1. Desdoblamiento en el término 3H_4 en Tm:BSO.

Temperatura (K)	Separación (cm^{-1})
T. amb.	23.9285
T. amb.	15.8607
28	23.9436
23	25.943
20.5	24.0202
19.5	28.0839
19.1	28.2304
18.9	17.452
18.8	34.854
18	37.5346

Y para el Tm:BGO solo obtuvimos una medición

Tabla 3.2. Desdoblamiento en el término 3H_4 en Tm:BGO.

Temperatura (K)	Separación (cm^{-1})
18	7.9882

En términos de lo dicho en el capítulo 2 acerca de la importancia de la localización de los elementos de tierras raras dentro de un cristal, interpretamos los resultados dados anteriormente como un defecto en la estructura de los cristales estudiados. Atacamos este problema del aparente desdoblamiento del término 3H_4 en base al comportamiento mostrado por el cristal de BSO.

En los espectros obtenidos del BGO observamos una estructura muy bien definida contrario al caso del BSO, donde apreciamos un ensanchamiento de las líneas espectrales. En principio no deberíamos observarlas ya que el entorno en el cual se coloca al ion de tierras raras solo tiene el efecto de inducir un desdoblamiento de los niveles degenerados del orden de 100 cm^{-1} , pero no el de ensanchar las líneas, ya que los modos de vibración del cristal están en principio desacoplados de los niveles 4f.

Otra cosa que podemos descartar, basados en la literatura, es el efecto de interacciones nucleares[1], ya que según la información disponible, este tipo de interacciones tienen el efecto de inducir desdoblamientos menores a 1 cm^{-1} , por lo tanto podemos descartar los efectos nucleares en este caso.

En base a lo que hemos dicho, interpretamos este aparente desdoblamiento y ensanchamiento de líneas espectrales, como un efecto de “corrimiento” de **una** línea espectral. Lo anterior debido al campo cristalino modificado sobre el ion Tm^{3+} respecto del **sitio** donde se coloca el mismo dentro de la estructura octahedral formada por el Bi-O en cada cristal.

La teoría de las interacciones del Tm^{3+} con su entorno (campo cristalino) nos dice que el efecto de introducir este elemento a una estructura periódica como lo es un cristal, es el de “desdoblar” o “retirar” ciertas de las degeneraciones asociadas a los multipletes $^{2S+1}L_J$. Además las intensidades de las transiciones entre el estado base del ion con estados excitados están relacionadas con la simetría local del ion Tm^{3+} en el cristal.

Estos desdoblamientos son del orden de 100 cm^{-1} . La intensidad de la emisión que se observará depende de la probabilidad de transición de un electrón en el estado base a un estado excitado. A temperatura ambiente en el cristal de BGO observamos una línea bien definida en el término 3H_4 más pronunciada que las demás de ese mismo término. Esto nos indica que solo una de las líneas desdobladas por el campo cristalino tiene la mayor probabilidad de emisión.

Al bajar la temperatura podemos observar que esta línea principal se divide en dos líneas de intensidades muy parecidas. Esto nos lleva a pensar que es el mismo patrón pero “desfasado” debido a los efectos del campo cristalino sobre dos grupos de átomos de Tm en dos sitios distintos. Como el campo cristalino tiene el efecto de desdoblar a los multipletes $^{2S+1}L_J$, podemos pensar que existen dos sitios distintos del cristal, donde las distancias Tm-O son distintas. Esto es, en un caso tendríamos que las distancias Tm-O serían de cierta magnitud, pero en el segundo sitio, estas distancias serían menores que en el primer sitio.

Al ser menores estas distancias en el sitio 2 en comparación con el sitio 1, esto implicaría que la interacción electrostática sería más grande en el sitio 2 que en el sitio 1. Por lo que, al ser mayor esta interacción en el sitio 2, las líneas desdobladas de los multipletes $^{2S+1}L_J$ serían un poco más “abiertas” entre sí comparadas con las del sitio 1.

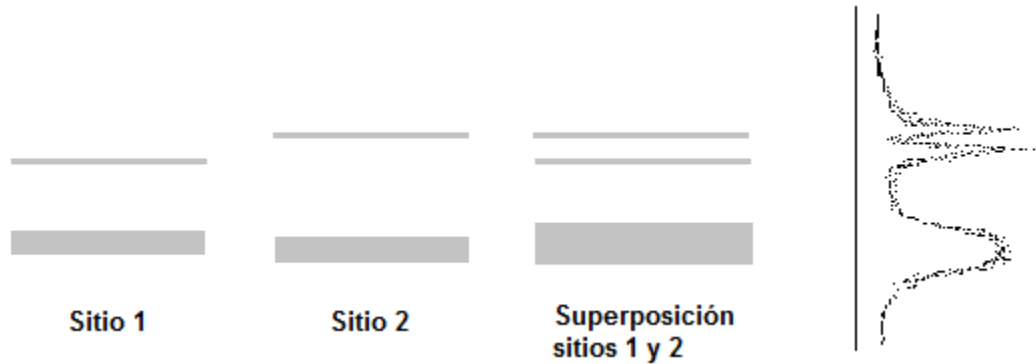


Fig. 3.15. Efecto del campo cristalino sobre dos sitios distintos en un cristal.

Por otro lado, para explicar el ensanchamiento de las líneas en el cristal de BSO, hacemos referencia a la distorsión de las unidades octahedrales Tm-O. Al existir estas distorsiones el Tm se puede desplazar por repulsión electrostática alejándose del centro del octaedro dependiendo de la distorsión de la unidad.

Al estar desplazados del centro de la estructura octahedral, sobre éstos aparece un campo electrostático ligeramente distinto del que habría en el centro del octaedro. Por lo que las emisiones podrían ser un poco distintas dependiendo del desplazamiento desde el centro, o en otros términos, dependiendo de las distorsiones de los octaedros de átomos de oxígeno. En estos términos, este ligero cambio en las emisiones provocado por las distorsiones de la red cristalina produciría el ensanchamiento de las líneas observado en el BSO.

Al bajar la temperatura, disminuimos la energía térmica de los átomos del cristal. Entonces, podemos disminuir en cierta medida las distancias intermoleculares, y por tanto remover algo de las distorsiones de la red cristalina. Por consiguiente se reduce el ensanchamiento de las líneas espectrales que observamos.

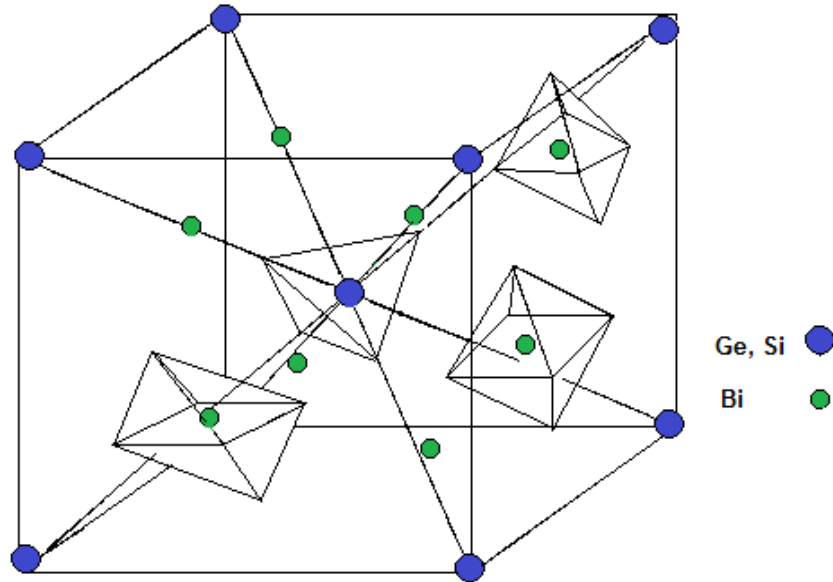


Fig. 3.16. Sitios y distorsiones de las unidades octahedrales que dan origen a los patrones observados.

Habiendo dicho esto, y observando que las intensidades de las líneas del término 3H_4 son muy parecidas en el caso del BGO, podemos decir que se trata de la misma línea pero “desfasada” una de otra por lo dicho anteriormente. Por lo tanto, atribuimos esta separación a la ocupación de dos distintos sitios por parte de los iones de Tm en el octaedro de Bi-O. Esto implicaría, que la estructura cristalina del BGO tiene una buena regularidad, sin muchas fracturas ni defectos ya que el “desfase” entre las dos líneas es muy pequeño, $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado, en el BSO observamos líneas anchas con muy poca definición, lo que nos hablaría de una gran distorsión de las estructuras internas de este cristal. Al haber un ensanchamiento de las líneas, esto nos hablaría de que los iones de Tm se desplazan en diferente medida con referencia al centro de la estructura octahedral, lo que modificaría el campo cristalino para cada ion produciendo un corrimiento de los espectros de cada ion respecto de los otros que se encuentran en sitios distintos. Entonces, podemos decir que el cristal BSO tiene más defectos en su estructura que lo que tiene el BGO.

Conclusiones

Obtuvimos los espectros de absorción del Tm^{3+} en los cristales de BGO y BSO tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. De estos espectros analizamos el multiplete 3H_4 observando un “desdoblamiento” a baja temperatura del mismo causado por su estancia dentro de una estructura octahedral de átomos de oxígeno.

De las mediciones hechas a este desdoblamiento, encontramos que la separación entre líneas va de los $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ en BGO, y de entre 17- 37 cm^{-1} en BSO. Con las consideraciones hechas respecto de los sitios en los cuales se pueden colocar las tierras raras en este tipo de estructuras, interpretamos que este aparente desdoblamiento se debe a la ocupación de dos sitios distintos del ion Tm^{3+} dentro de la estructura octahedral de oxígenos. Ya que los radios iónicos del Tm^{3+} y del Bi^{3+} tienen magnitudes semejantes, existe la probabilidad de que el Tm sustituya al Bi en el centro del octaedro, y por las distintas distorsiones pueden aparecer sitios distintos.

En algunos reportes se ha encontrado que otros iones de tierras raras se sitúan sobre una diagonal al octaedro, esto explicaría el ensanchamiento de líneas observado en el caso del cristal de BSO. Sin embargo, en años anteriores, las técnicas espectroscópicas y los aparatos de medición no tenían la resolución necesaria para poder visualizar mejor la estructura de ciertas líneas espectrales. Esto ha mejorado con los años transcurridos y ahora podemos inferir cosas más concretas con la capacidad de resolución del equipo actual. Esta mejora en la resolución nos lleva a encontrar la existencia de variaciones en una cierta estructura molecular.

Tomamos la hipótesis de la existencia de dos sitios distintos como la posibilidad más fuerte, ya que otro tipo de factores no podrían explicar estos comportamientos como lo es el caso de las interacciones nucleares, que según la literatura sus efectos serían de menor magnitud.

A partir de lo observado en los espectros de BGO y BSO, podemos concluir que el cristal de BSO no es tan buen cristal como lo es el BGO, ya que en el BSO la estructura de bandas del Tm es poco definida lo que nos habla de una estructura distorsionada.

Por otro lado, el BGO que también presenta un “corrimiento” de sus líneas, no posee un ensanchamiento de las mismas y su separación es de menor magnitud que en el BSO. Por tanto, el BGO tiene una mejor estructura cristalina. Finalmente, concluimos que los espectros obtenidos muestran evidencia de la existencia de dos sitios distintos en la red del cristal en los cuales se puede colocar el Tm.

Bibliografía

[1] Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, 1978.

[2] Dieke, G. H., Spectra And Energy Levels Of Rare Earth Ions In Crystals, John Wiley, New York, 1968.

[3] B. M. Walsh, Judd-Ofelt theory: principles and practice, en Advances in spectroscopy for lasers and sensing, 403-433, Springer, 2006.

[4] W. T. Carnall, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . J. Chem. Phys., 49, 4424, 1968.

[5] W. T. Carnall, Absorption Spectrum of Tm^{3+} : LaF_3 . J. Chem. Phys., 52, 4054, 1970.

[6] Harry B. Gray, Electrons and chemical bonding, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965.

[7] J. García Solé, An Introduction To The Optical Spectroscopy Of Inorganic Solids, John Wiley & Sons, 2005.

[8] Powell, Symmetry, Group Theory And The Physical Properties Of Crystals, Springer, 2010.

[9] Henderson, Crystal Field Engineering Of Solid State Laser Materials, Cambridge University Press, 2000.

[10] R. C. Stoneman, Eyesafe rare earth solid-state lasers, en: Solid-State Lasers And Applications, 193-232, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.

[11] Fox, Optical Properties Of Solids, Oxford University Press, 2001.

[12] Szwacki, Basic Elements of Crystallography, Pan Stanford Publishing, 2010.

[13] A. Lorenzo, Lattice location of rare-earth ions in LiNbO₃, Appl. Phys. Lett., 67, 3735, 1995.

[14] S. C. Abrahams, Crystal structure and piezoelectric d₁₄ coefficient in laevorotatory Bi₁₂SiO₂₀, J. Chem. Phys., 71, 788, 1979.

[15] J. B. Shim, Luminescence, radiation damage, and color center creation in Eu³⁺-doped Bi₄Ge₃O₁₂ fiber single crystals, J. Appl. Phys. 93, 5131, 2003.

[16] J. Salvador Rodríguez Díaz, Espectroscopia óptica y análisis de Judd-Ofelt de tulio trivalente (Tm³⁺) en Germanato y Silicato de Bismuto, tesis de maestría, Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, octubre 2014.