

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS
Y DE LOS FENÓMENOS AUTO-INDUCIDOS
EN MATERIALES CERÁMICOS DE ÓXIDOS
METÁLICOS POLICRISTALINOS Y AMORFOS
CONTAMINADOS CON IMPUREZAS METÁLICAS
DEL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS.**

Tesis que presenta:

M. C. MARIO ENRIQUE ALVAREZ RAMOS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
28 DE MAYO DE 1997

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.**

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Julio Rubio O. y al Dr. Antonio Muñoz F. por su valiosa colaboración en la realización de esta trabajo.

A mis compañeros del laboratorio de Espectroscopia Magneto-Optica, Rebeca Sosa, Ignacio Camarillo, Gerardo Muñoz y a Ulises Caldiño.

Al los Doctores Ricardo Rodríguez, Eleuterio Castaño y José Manuel Hernandez, por sus correcciones y comentarios en la elaboración de este trabajo.

A la Universidad de Sonora y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los apoyos otorgados en la realización de este trabajo.

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	1
1 REVISIÓN DE CONCEPTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA EN SISTEMAS SÓLIDOS.	6
1.1 GENERALIDADES SOBRE LA INTERACCIÓN ENTRE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA Y LA MATERIA.	6
1.1.1 TRATAMIENTO CLÁSICO DE LA INTERACCIÓN RADIACIÓN-MATERIA. 7	
1.1.2 APROXIMACIÓN SEMICLÁSICA DE LA INTERACCIÓN RADIACIÓN MATERIA.	8
1.1.3 MODELO DE EINSTEIN PARA EL PROCESO DE ABSORCIÓN-EMISIÓN DE RADIACIÓN.	11
1.1.4 DIFERENTES TIPOS DE INTERACCIÓN ENTRE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA Y LA MATERIA.	14
1.2 PROPIEDADES GENERALES DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LOS SISTEMAS SÓLIDOS.	20
1.2.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS SISTEMAS SÓLIDOS	22
1.3 PROPIEDADES GENERALES DEL ESPECTRO DE EMISIÓN EN SISTEMAS SÓLIDOS.	27
2 PROPIEDADES GENERALES DE LANTÁNIDOS TRIVALENTES.	40
2.1 NIVELES DE ENERGÍA DE LOS IONES TR^{3+}	42
2.2 MECANISMOS DE TRANSICIONES.	47
2.3 TRANSICIONES NO RADIATIVAS : DECAIMIENTOS MULTIFONÓNICOS	51
3 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS SÓLIDOS.	53

3.1	MECANISMO RADIATIVO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.	54
3.2	MECANISMO NO RADIATIVO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.	56
3.2.1	PROCESO RESONANTE	56
3.3	TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ASISTIDA TÉRMICAMENTE	66
3.4	MECANISMOS DE MIGRACIÓN DE ENERGÍA	67
3.4.1	TRANSFERENCIA DIRECTA S→A.	68
3.4.2	DIFUSIÓN RÁPIDA	70
3.4.3	DIFUSIÓN LENTA.	71
4	AUTOEFECTOS INDUCIDOS POR LUZ LASER.	74
4.1	EFFECTOS TÉRMICOS SOBRE EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.	75
5	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	82
5.1	ESPECTROS DE ABSORCIÓN.	82
5.2	ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA.	84
5.3	ESPECTROSCOPIA DE VIDAS MEDIAS Y TIEMPOS RESUELTOS DE LA LUMINISCENCIA.	85
5.4	EXPERIMENTOS AUTOINDUCIDOS POR LUZ LASER.	86
6	RESULTADOS.	87
6.1	PROPIEDADES LUMINISCENTES DE Tb^{3+} Y Eu^{3+} EN SISTEMAS POLI- CRISTALINOS.	87
6.1.1	SISTEMA $TbTa_3O_9$	88
6.1.2	SISTEMA $EuTa_3O_9$	90
6.1.3	SOLUCIÓN SÓLIDA $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$	91
6.2	SISTEMA ZnO-CdO-SiO ₂ :Pr ₂ O ₃	94
6.2.1	PROPIEDADES ÓPTICAS DE ZnO-CdO-SiO ₂ :Pr ₂ O ₃	95
6.2.2	EFFECTOS AUTOINDUCIDOS POR LUZ LÁSER	96
	CONCLUSIONES.	101
	BIBLIOGRAFÍA.	106

INTRODUCCIÓN

El interés por lograr la caracterización de materiales a través del estudio de sus propiedades térmicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, etc. en los últimos años se ha incrementado como una respuesta a la necesidad de poder contar con nuevos dispositivos versátiles que sean susceptibles de ser utilizados con aplicaciones tecnológicas.

En particular, el estudio de las propiedades ópticas de sistemas sólidos cristalinos y amorfos, que puedan ser utilizados en la fabricación de sistemas ópticos, tales como: convertidores de luz invisible en luz visible (UV→Visible, Infrarojo→Visible), en la fabricación de filtros de luz, en láseres de estado sólido, etc. representa un problema complejo e importante.

Para que un sólido pueda ser incorporado a un dispositivo óptico con aplicación en tecnología, es necesario, realizar primero un estudio sistemático de sus propiedades ópticas, las que comunmente se conocen en la literatura como "lineales", entendiendo por éstas la reflexión, la refracción, los procesos de absorción-emisión de luz (fotoluminiscencia) y los fenómenos relacionados a ellos como pueden ser los procesos de transferencia de energía.

Además, existen aplicaciones tecnológicas de los sólidos (como son los dispositivos ópticos a utilizarse en láseres de estado sólido, en interruptores y memorias ópticas) para las que el estudio de las propiedades ópticas lineales no es suficiente. Se requiere llevar a cabo estudios adicionales acerca de los cambios inducidos en el índice de refracción de los materiales que en algunos casos ocurren como resultado de su exposición a luz de alta intensidad. Estos efectos no están relacionados directamente con las propiedades ópticas "lineales" del sistema sólido, sino más bien se relacionan con sus propiedades ópticas no lineales. La presencia de estos fenómenos

depende de la intensidad de la radiación electromagnética a la que se encuentran expuestos los materiales, alterando sus propiedades ópticas.

Así, cuando un sistema sólido se encuentra expuesto a la radiación electromagnética parte de ella es absorbida por el material generando una distribución radial de temperaturas, que da origen a una "modulación" del índice de refracción (efectos termo-ópticos) ocasionando que la radiación incidente sufra desviaciones al pasar a través del material. Para un haz propagándose en un fluido, el índice de refracción de éste se modifica de manera que aumenta la divergencia de dicho haz, el efecto termo-óptico en este caso actúa como un lente negativa, en cambio para un haz que se propaga a través de un material vítreo el cambio en el índice de refracción es tal que la divergencia del haz disminuye, en consecuencia, en este caso actúan como una lente positiva. Estos fenómenos son conocidos como efectos de autodesenfocamiento y autoenfocamiento inducidos por luz láser y son de especial interés en este trabajo.

Es en el contexto descrito anteriormente donde se ha desarrollado el trabajo que aquí se presenta sobre el estudio y caracterización de las propiedades ópticas y autoefectos inducidos en sistemas sólidos contaminados con impurezas del grupo de las Tierras Raras y de los Metales de Transición.

El estudio de las propiedades ópticas de los iones Lantánidos trivalentes incorporados a sistemas sólidos resulta de interés general debido a las características espectroscópicas que presentan dichos iones. Entre éstas se pueden mencionar el hecho de que las transiciones ópticas $4f \rightarrow 4f$ (intraconfiguracionales) ocurren entre un número muy grande de niveles de energía, lo que hace que en los materiales, en los cuales este tipo de iones son incorporados típicamente presenten una gran cantidad de bandas angostas de absorción y de emisión en un amplio rango del espectro electromagnético, así mismo, dado que los orbitales $4f$ se encuentran apantallados por los orbitales exteriores $5d$ y $6s$ las posiciones de las bandas asociadas a las transiciones intraconfiguracionales $4f$ son poco sensibles a la red que los contiene. Estas características han permitido su aplicación en la fabricación de fósforos químicos utilizados en pantallas de televisión, en dispositivos optoelectrónicos y en el diseño de medios activos láser.

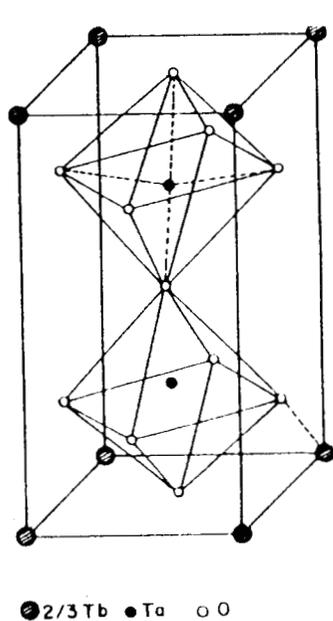
En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades espectroscópicas de los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} en compuestos policristalinos de alta temperatura $TbTa_3O_9$, $EuTa_3O_9$ y de la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$. Estos sistemas fueron seleccionados debido a que i) Pertenecen a

la familia de materiales cerámicos formados a partir de óxidos que poseen un estructura tipo Perovskita. Esta clase de sistemas han sido ampliamente estudiados debido principalmente, a que presentan interesantes propiedades ópticas y eléctricas. ii) En el caso de los sistemas $LnTa_3O_9$ ($Ln =$ Lantánido trivalente) la red cristalina presenta sitios vacantes en algunas posiciones ocupadas regularmente por los iones Ln por lo que es importante obtener información sobre la influencia que tienen este tipo de defectos en la estabilidad de la red cristalina y iii) Recientemente han sido reportadas las propiedades cristalográficas de los compuestos $LnTa_3O_9$ ($Ln = Tb, Eu$) a partir de los experimentos de difracción de Rayos X, se ha concluido que en los sistemas $TbTa_3O_9$ y $EuTa_3O_9$ los iones de Eu y de Tb ocupan sitios dodecaédricos mientras los iones de Ta se encuentran en sitios octaédricos. Por otro lado, se ha podido demostrar que la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ ($0 \leq x \leq 1$) presenta un cambio de estructura cristalina como función de x : el sistema es Tetragonal para $x \leq 0.5$ y Ortorómbico para $x \geq 0.5$ (ver fig1), en la literatura se ha propuesto el mecanismo de sustitución $Tb \rightarrow Eu$ como el más "probable" para lograr la transición continua $TbTa_3O_9 - EuTa_3O_9$, sin embargo no se ha realizado un estudio detallado sobre las propiedades ópticas de este tipo de sistemas.

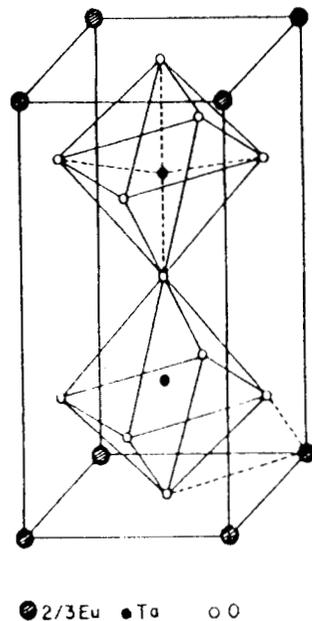
El empleo de técnicas de espectroscopía óptica (espectros de absorción y de excitación) y de espectroscopía de luz láser de alta resolución (tiempos resueltos) han sido empleados anteriormente con gran éxito para el estudio de las propiedades ópticas de materiales sólidos cristalinos y amorfos^(1,2). En particular, se ha observado que el empleo de dichas técnicas en el estudio cristalino-químico de cerámicas policristalinas que contienen elementos ópticamente activos, como son iones de Lantánidos trivalentes, resulta fundamental para lograr un mejor entendimiento sobre la estructura cristalina de este tipo de materiales.

Como parte de este trabajo se propone realizar un estudio sistemático de las propiedades ópticas (espectros de emisión y de excitación) de los sistemas $TbTa_3O_9$ y $EuTa_3O_9$ y de la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$. Se presenta también un análisis de los fenómenos de migración y transferencia de energía que se observan en dichos materiales. La información descrita anteriormente se combina con la reportada en la literatura con el objeto de lograr un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción radiación-materia que se observan en este tipo de materiales y sobre las características cristalino-químicas de los mismos.

Cuando se estudian procesos de interacción radiación-materia como los descritos en los



TbTa₃O₉



EuTa₃O₉

Figura 1 Estructura cristalográfica de los compuestos TbTa₃O₉ y EuTa₃O₉.

párrafos anteriores es importante tomar en cuenta el hecho de que dichos procesos pueden ser modificados por medio de los mecanismos de "respuesta" de los distintos materiales que se emplean en aplicaciones tecnológicas cuando son expuestos a radiación de distinta intensidad. En este sentido, es importante que se tome en cuenta el hecho de que al iluminar cualquier material es posible observar efectos de "calentamiento" y como consecuencia de variaciones en el índice de refracción de los mismos a través de los efectos termo-ópticos. De particular interés resultan los fenómenos en que la trayectoria de un haz de excitación es "modificada" como resultado del cambio en el índice de refracción de los distintos materiales como respuesta a la radiación incidente.

En este contexto, se presenta un estudio de las propiedades espectroscópicas en la región visible del espectro electromagnético de una nueva matriz vítrea ZnO-CdO-SiO₂ reportado recientemente y contaminado con impurezas trivalentes de Praseodimio. Se presenta además un estudio de los auto-efectos inducidos por luz láser en esta material bajo condiciones de excitación continua y excitando de manera resonante y fuera de resonancia a la absorción del Pr³⁺, haciendo especial énfasis en el efecto de lente térmica y su relación con los cambios permanentes en el índice de refracción. Los cambios permanentes en el índice de refracción han sido reportados previamente en vidrios de óxidos metálicos contaminados con algunas impurezas de Lantánidos trivalentes; y se explican de acuerdo a un modelo que propone la existencia de un cambio estructural de la matriz vítrea alrededor del ion Lantánido. Este modelo tiene como premisa experimental que estos cambios permanentes en el índice de refracción sólo se pueden obtener bajo condiciones de excitación resonantes a la absorción del ión Lantánido incorporado como impureza.

El objetivo de este estudio es el de aportar nueva información que permita entender los mecanismos básicos involucrados en los cambios permanentes en el índice de refracción inducidos por luz láser.

Los resultados obtenidos de este trabajo aportan por primera vez evidencias de que es posible generar un cambio permanente en el índice de refracción de un material vítreo de óxidos metálicos excitando dentro y fuera de resonancia a la absorción del Pr³⁺. Este resultado plantea la necesidad de reevaluar toda la información que existe hasta el momento respecto a este tema, con el objeto de revisar el modelo propuesto para explicar el origen del cambio

permanente en el índice de refracción de materiales vítreos de óxidos metálicos.

Para su presentación el trabajo se encuentra dividido en seis capítulos. En el primero se presenta una revisión bibliográfica de los conceptos básicos para el estudio de los procesos de luminiscentes que se llevan a cabo en sistemas sólidos. En el segundo capítulo se presentan un resumen de las propiedades generales de los Lantánidos trivalentes incorporados a sistemas sólidos. En el capítulo tercero se discuten las características principales de los diferentes mecanismos de transferencia de energía. En el cuarto capítulo se presentan las principales características de los efectos autoinducidos por luz láser producidos en sistemas sólidos bajo el régimen de excitación continua y considerando potencias moderadas ($10^4 Wcm^2$). En el capítulo quinto se presentan las técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de este trabajo. En el capítulo sexto se presentan los resultados de los estudios espectroscópicos de los sistemas policristalinos $TbTa_3O_9$, $EuTa_3O_9$ y de la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ ($0 \leq x \leq 1$) así como de los procesos de migración y transferencia de energía que se presentan en estos sistemas. Se discuten además los resultados del estudio sistemático de las propiedades ópticas para el sistema vítreo $ZnO-CdO-SiO_2:Pr_2O_3$ y de los efectos autoinducidos en él por la exposición a la luz láser. Se presentan las principales conclusiones obtenidas del análisis de los resultados de este trabajo y se sugieren algunas posibles líneas de investigación a seguir dentro del campo del estudio de las propiedades ópticas de sistemas sólidos. Finalmente se presenta la bibliografía que fue utilizada como referencia en el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 1

REVISIÓN DE CONCEPTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA EN SISTEMAS SÓLIDOS.

1.1 GENERALIDADES SOBRE LA INTERACCIÓN ENTRE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA Y LA MA- TERIA.

Los fenómenos de absorción óptica y luminiscencia que se presentan en los sólidos que contienen iones metálicos ópticamente activos, son debidos a la interacción de la radiación electromagnética incidente con dichos iones, produciendo transiciones entre sus niveles electrónicos. Por esta razón se presenta a continuación un resumen de las ideas principales relacionadas con los fenómenos de interacción de una partícula cargada con el campo electromagnético.

1.1.1 TRATAMIENTO CLÁSICO DE LA INTERACCIÓN RADIACIÓN-MATERIA.

Se considera primero el caso de un sistema clásico, i.e., una partícula clásica cargada en presencia de un campo electromagnético clásico. En este contexto es bien conocido el resultado de que sobre una partícula con carga "e" se ejerce una fuerza del tipo⁽⁴⁾

$$\vec{F} = e \left\{ \vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c} \right\} \quad (1.1)$$

donde \vec{E} y \vec{B} son los vectores de campo eléctrico y magnético asociados con el campo de radiación. Esta fuerza es conocida como la **fuerza de Lorentz**, que puede ser reescrita en términos de los potenciales de campo escalar Φ y vectorial \vec{A} , como

$$\vec{F} = e \left\{ -\nabla\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\vec{v} \times \nabla \times \vec{A}}{c} \right\} \quad (1.2)$$

la cual puede ser derivable del potencial generalizado U dado por⁽⁴⁾

$$U = e\Phi - \frac{e}{c} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (1.3)$$

de manera que es posible construir la función lagrangiana para este sistema

$$L = T - U = \frac{1}{2}mv^2 - e\Phi + \frac{e}{c} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (1.4)$$

con lo que la dinámica de la partícula cargada estará regida por las ecuaciones de Lagrange⁽⁴⁾

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (1.5)$$

o de manera equivalente en el formalismo hamiltoniano, donde la función hamiltoniana está dada por⁽⁴⁾

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \left\{ \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right\} + e\Phi \quad (1.6)$$

y su dinámica en este esquema está determinada por las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.7)$$

Desde el punto de vista del formalismo Hamiltoniano es importante conocer el sistema físico formado por una carga puntual "e" clásica y el campo electromagnético, debido a que los resultados obtenidos para este sistema pueden ser extendidos para estudiar al caso de la interacción del campo electromagnético y un sistema atómico, donde la descripción de este último cae dentro del campo de la mecánica cuántica.

1.1.2 APROXIMACIÓN SEMICLÁSICA DE LA INTERACCIÓN RADIACIÓN MATERIA.

La interacción del campo electromagnético con un ion ópticamente activo incorporado a un sistema sólido se puede tratar de manera semiclásica. En este contexto, los iones son considerados desde el punto de vista de la mecánica cuántica y el campo electromagnético es tratado clásicamente.⁽⁵⁾ Así, la dinámica de una partícula con carga e que se encuentra en presencia de un campo electromagnético está descrita por la ec. de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.8)$$

donde Ψ es la función de onda y \hat{H} es el operador Hamiltoniano.

Para el sistema formado por un átomo con un solo electrón en presencia del campo electromagnético, el Hamiltoniano está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} = \\ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} \left(\vec{A} \cdot \nabla \right) + \left(\nabla \cdot \vec{A} \right) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} + e\Phi + \hat{V}_{ad} \end{aligned} \quad (1.9)$$

donde m y e representan la masa y la carga del electrón, ϕ y \vec{A} son los potenciales escalar y vectorial asociados al campo electromagnético, se ha incluido el término \hat{V}_{ad} para tomar en cuenta las contribuciones a la energía del sistema debidas a algún potencial adicional que actúe

sobre la partícula de carga "e" (como pudiera ser el Campo Cristalino, el cual es el campo eléctrico que se produce en la posición del ión impureza, por los iones de la red que lo contiene) así la ecuación de Schrödinger correspondiente es⁽⁵⁾

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} \left[\left(\vec{A} \cdot \nabla \right) + \left(\nabla \cdot \vec{A} \right) \right] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\Phi + \hat{V}_{ad} \right\} \Psi \quad (1.10)$$

que puede ser reescrita como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} + \frac{e}{mc} \left(\vec{A} \cdot \vec{p} \right) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} \Psi \quad (1.11)$$

donde se ha supuesto que el campo de radiación electromagnética está sujeto a la norma de Coulomb, i.e., $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Observando la ecuación 1.11 se puede identificar que el hamiltoniano del sistema contiene dos contribuciones: una que es el Hamiltoniano del ión ópticamente activo, incorporado aun sistema sólido en ausencia de interacción con la radiación electromagnética \hat{H}_{si} ; y la otra, debida a la interacción ion-radiación electromagnética \hat{H}_1 :

$$\hat{H}_{si} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \quad (1.12)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{mc} \left(\vec{A} \cdot \vec{p} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \quad (1.13)$$

En la mayoría de los casos de interés práctico,⁽⁶⁾ la magnitud del potencial vectorial \vec{A} , asociado con la radiación electromagnética que incide sobre un sistema iónico resulta ser lo suficientemente pequeña como para que el segundo término de \hat{H}_1 (proporcional a A^2) pueda ser ignorado en la solución del problema, con lo cual la dinámica del sistema estará dada por la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_{si} + \hat{H}_1 \right) \Psi = \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \right) + \frac{e}{mc} \left(\vec{A} \cdot \vec{p} \right) \right\} \Psi \quad (1.14)$$

A partir de la consideración anterior, se puede buscar la solución de la ecuación 1.14 en el contexto de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, considerando a \hat{H}_{si} como el

Hamiltoniano del sistema sin perturbar y a \hat{H}_1 como una perturbación. Un resultado conocido de esta teoría, es que el sistema descrito por la ecuación 1.14 puede sufrir transiciones entre los niveles de energía del hamiltoniano del sistema no perturbado \hat{H}_0 y las probabilidades asociadas a estas transiciones están dadas por la "regla de oro de Fermi"^(5,7)

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 g(\omega_f) \quad (1.15)$$

donde M_{if} es el elemento de matriz de la perturbación \hat{H}_1 entre estados inicial y final, i.e., $M_{if} = \langle i | \hat{H}_1 | f \rangle$ y $g(\omega_i)$ es la densidad de estados finales, accesibles al sistema como resultado de la transición.⁽⁷⁾

En el caso en que la perturbación es producida por la interacción de la radiación electromagnética, ésta es periódica y puede ser representada de la siguiente forma:⁽⁷⁾

$$\hat{H} = \hat{A}^\pm e^{\pm i\omega t} \quad (1.16)$$

con lo que la probabilidad de transición del sistema bajo este tipo de perturbaciones estará dado por la ecuación 2.9⁽⁷⁾

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (1.17)$$

con la particularidad de que las energías de los estados inicial y final involucrados en la transición están relacionados de manera que⁽⁷⁾

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega \quad (1.18)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía de un fotón de frecuencia ω , la cual debe sumarse o restarse de la energía del estado inicial para obtener así la energía del estado final del sistema atómico de interés.⁽⁷⁾ Según la ecuación 1.18 en el caso en que $E_f = E_i + \hbar\omega$ (correspondiente a la acción perturbadora $\hat{H}_1 = \hat{A} * \exp(-i\omega t)$) el sistema atómico gana una energía $\hbar\omega$ durante la transición y por lo tanto, se puede entender a este proceso en términos de una absorción de radiación electromagnética⁽⁷⁾. De manera análoga en el caso en que $E_f = E_i - \hbar\omega$ la perturbación queda descrita por $\hat{H}_1 = \hat{A} * \exp(i\omega t)$. Aquí el sistema atómico pierde una energía $\hbar\omega$ lo que implica

que la transición entre los niveles i y f se realiza mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $\hbar\omega$.⁽⁷⁾

1.1.3 MODELO DE EINSTEIN PARA EL PROCESO DE ABSORCIÓN-EMISIÓN DE RADIACIÓN.

En la sección anterior se consideraron las principales características de la interacción de un sistema atómico con la radiación electromagnética, las cuales se traducen en que el sistema atómico puede sufrir transiciones entre sus estados involucrando la absorción o emisión de radiación electromagnética, sin embargo, no se consideraron otros aspectos relacionados con el fenómeno de absorción-emisión de radiación, tales como: i) el tipo variables de las que depende la intensidad de "línea espectral", ii) el hecho de que, en un sistema atómico aislado (en ausencia de radiación electromagnética), se puede presentar el fenómeno de emisión espontánea, que debe ser incluido para entender correctamente y de manera global los procesos de absorción-emisión de un sistema atómico interactuando con el campo electromagnético. Por estas razones se analizarán los fenómenos de absorción y emisión de radiación por parte de un sistema atómico desde el punto de vista de los coeficientes de Einstein, para tener una visión más completa de los fenómenos de absorción-emisión.

Considérese un sistema de dos niveles mostrado en la fig.1.1 donde E_1 y E_2 son las energías de los estados 1 y 2 ($E_1 < E_2$) respectivamente, N_1 y N_2 son los números de centros ópticos en los niveles 1 y 2.

De acuerdo a este modelo es posible esperar que ocurran tres tipos diferentes de procesos radiativos, que modifican la población de cada uno de los niveles de energía del sistema.⁽⁸⁾

a) En presencia de radiación electromagnética de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$, un átomo en el nivel 1 puede sufrir una transición que lo lleve al estado 2 por medio de la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega_{12}$ (fig.1.1(1)); siendo ésta la diferencia de energía entre los estados 1 y 2. La probabilidad de que la transición sea llevada a cabo, se encuentra dada por el producto $B_{12}\rho(\nu_{12})$, donde B_{12} indica la probabilidad de que un fotón de energía $\hbar\nu_{12}$ sea absorbido por el sistema, y en consecuencia el número total de transiciones de este tipo que puedan ocurrir por unidad de tiempo y por unidad de volumen está dado por la expresión $N_1 B_{12} \rho(\nu_{12})$.⁽⁸⁾

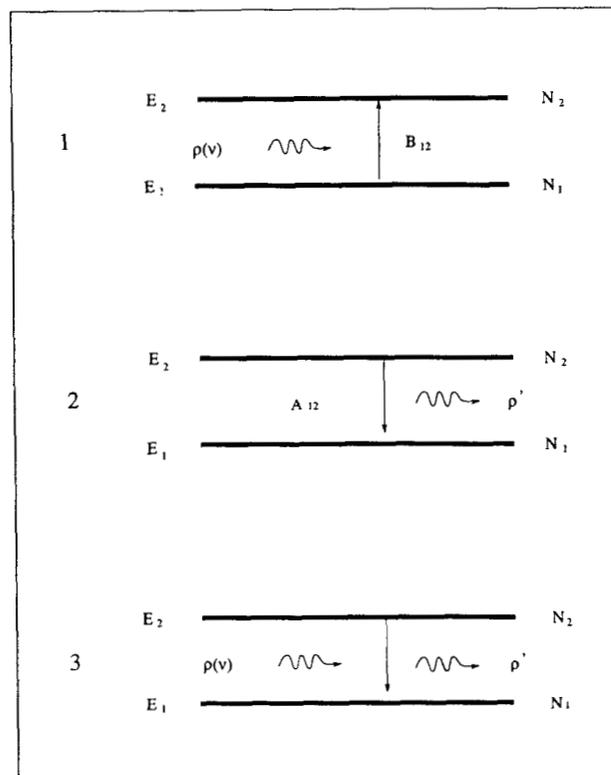


Figura 1.1 Modelo de Einstein para un sistema de dos niveles.

b) Un átomo que inicialmente se encuentra en el nivel 2, puede experimentar una transición espontánea que lo lleve al nivel 1, mediante un proceso de relajamiento que involucre la emisión de un fotón de energía $\hbar\nu_{12}$ (fig.1.1(2)). Si se denota por A_{12} la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra tal proceso, entonces el número total de transiciones de este tipo que ocurren por unidad de tiempo y por unidad de volumen, está dado por el producto N_2A_{12} .⁽⁸⁾

c) La otra posible transición entre los niveles 1 y 2 de un átomo, se presenta cuando éste se encuentra inicialmente en el estado 2, sufre una transición estimulada debido a la presencia de la radiación de densidad espectral $\rho(r_{12})$ (fig.1.1(3)), la cual lo lleva al nivel 1 mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $\hbar\nu_{12}$. De esta manera, si la probabilidad de que una transición de éste ocurra, es denotada por $B_{12}\rho(r_{12})$. Por lo tanto, el número total de transiciones de este tipo que se presentan en el sistema por unidad de tiempo y unidad de volumen, está dado por $N_2B_{12}\rho(r_{12})$.⁽⁸⁾

Los coeficientes A_{12} , B_{12} y B_{21} describen las transiciones mencionadas anteriormente, y se les conoce como "coeficientes de Einstein"; un resultado conocido es el que establece la relación entre ellos, y que a continuación presentamos⁽⁸⁾. Si se supone que el sistema ópticamente activo se encuentra contenido en la cavidad de un "cuerpo negro" a una temperatura T , entonces la condición de equilibrio entre la radiación (en el cuerpo negro) y el sistema, establece que la densidad espectral $\rho(r)$ asociada con dicha radiación debe satisfacer la ley de distribución de Planck⁽⁸⁾

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu}{c^3} \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \quad (1.19)$$

Por otra parte, en la situación de equilibrio termodinámico, la rapidez con que los átomos del sistema sufren transiciones en la dirección 1, debe ser igual al número de transiciones que por unidad de tiempo y por unidad de volumen, ocurren en la dirección $2 \rightarrow 1$. En consecuencia la condición de equilibrio termodinámico del sistema impone que, a la temperatura T se satisfaga la igualdad

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) \quad (1.20)$$

de donde se obtiene que la densidad espectral debe satisfacer la relación

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \quad (1.21)$$

Por otra parte cuando el sistema se encuentra en una condición de equilibrio termodinámico, el cociente entre las poblaciones de los niveles 1 y 2, está dado a la temperatura T por⁽⁸⁾

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{g_1}{g_2}\right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.22)$$

donde $\Delta E = E_2 - E_1$, es la diferencia entre los estados que intervienen en el proceso, mismos que, en este caso, deben ser igual a la energía suministrada por la radiación electromagnética para producir la transición. De esta manera al sustituir ΔE por $h\nu$ en la ecuación 1.22, la densidad espectral $\rho(\nu)$ de la radiación, debe satisfacer a la temperatura T , la siguiente relación

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{g_1}{g_2}\right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} - B_{21}} \quad (1.23)$$

Si se compara las expresiones 1.19 y 1.23, se obtiene de manera explícita la relación existente entre los coeficientes A_{21} , B_{12} y B_{21} de manera que

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (1.24)$$

donde g_1 y g_2 son los pesos estadísticos de los niveles 1 y 2 respectivamente, y

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12} = \frac{1}{\tau_0} \quad (1.25)$$

De esta expresión se puede observar que, para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T , es necesario considerar la existencia de procesos de emisión estimulada, cuya probabilidad está dada en función del coeficiente de Einstein B_{12} . Así mismo en la expresión 1.25 se ha identificado al coeficiente A_{21} con el valor τ_0^{-1} , siendo τ_0 el valor intrínseco del tiempo de vida media del ión considerado en su estado de vida media.⁽⁸⁾

1.1.4 DIFERENTES TIPOS DE INTERACCIÓN ENTRE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA Y LA MATERIA.

El campo electromagnético que se propaga en el espacio, está descrito por las ecuaciones de Maxwell, esto es⁽⁹⁾

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.26)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad (1.27)$$

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 4\pi \vec{j} \quad (1.28)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.29)$$

donde ρ y \vec{j} son las densidades de carga y corriente respectivamente, μ es la permitividad magnética del medio en que se propaga, \vec{E} y \vec{B} son los vectores de campo eléctrico y magnético asociados con el mismo, los cuales se pueden expresar en términos de los potenciales de campo \vec{A} y Φ de manera que⁽⁹⁾

$$\vec{E} = -\nabla\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (1.30)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (1.31)$$

Además, es conocido que las ecuaciones 1.30-1.31 determinan a los potenciales \vec{A} y Φ hasta una función arbitraria $\chi(r, t)$ en el sentido que podemos definir otros potenciales \vec{A}' y Φ' como⁽⁹⁾

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla\chi(r, t) \quad (1.32)$$

$$\Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(r, t)}{\partial t} \quad (1.33)$$

y los vectores de campo \vec{E} y \vec{B} que satisfacen la ecuaciones 1.26 -1.29 se pueden expresar como⁽⁹⁾

$$\vec{E} = -\nabla\Phi' - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t} \quad (1.34)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}' \quad (1.35)$$

a las ecuaciones 1.32 y 1.33, se les conoce como transformaciones de norma de los potenciales \vec{A} y Φ ; y permiten escoger la forma más conveniente de dichos potenciales, de acuerdo con el problema que se pretende estudiar.⁽⁹⁾ En los casos de interés para este trabajo, es posible hacer las siguientes consideraciones:

i) Para la radiación que se propaga en el vacío ($\rho = 0$ y $\vec{j} = 0$), es posible tomar la norma de Coulomb para el potencial \vec{A} , de manera que⁽⁹⁾

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (1.36)$$

ii) Para el caso de propagación de radiación electromagnética en el vacío, es posible considerar al potencial escalar asociado a ésta, como nulo⁽⁹⁾ ($\Phi = 0$), sin que se pierda generalidad.

Bajo estas consideraciones se tiene que el potencial vectorial \vec{A} satisface la ecuación de onda dada por⁽⁹⁾

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.37)$$

y cuya solución

$$\vec{A} = A_0 \hat{\varepsilon} \left\{ e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}' - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}' - \omega t)} \right\} \quad (1.38)$$

donde $\hat{\varepsilon}$ es el vector unitario el cual determina la dirección de polarización del campo electromagnético y \vec{k} el vector de onda.

Los campos \vec{E} y \vec{B} asociados a la radiación electromagnética están dados en términos del potencial vectorial \vec{A} de la siguiente manera:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 2kA_0 \hat{\varepsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (1.39)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = 2A_0 (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (1.40)$$

Por otra parte, el término \hat{H}_1 de la ecuación 1.14 da origen a diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y el sistema sobre el cual incide.^(5,7,10) Cada una de ellas contribuye de manera distinta, a la probabilidad de transición del sistema entre sus niveles de energía.

Partiendo de la expresión de \hat{H}_1 y sustituyendo \vec{A} dado por la ecuación 1.38, se tiene que

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{mc} (\vec{p} \cdot \vec{A}) \quad (1.41)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{eA_0}{mc} (\vec{p} \cdot \hat{\varepsilon}) \left\{ e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right\} \quad (1.42)$$

Por otra parte, cuando la longitud de onda λ (en el ultravioleta) de la radiación electromagnética que incide sobre el sistema iónico, es mucho mayor que la dimensiones lineales del espacio en donde se mueven las partículas cargadas, con las cuales interacciona, es posible desarrollar los exponentes de la ecuación 1.38 obteniéndose

$$e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = 1 \pm i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (1.43)$$

Recordando que la probabilidad de transición del sistema del estado $i \rightarrow f$ está dada en términos del elemento de matriz $M_{if} = \langle i | \hat{H}_1 | f \rangle$, se tiene^(5,7)

$$M_{if} = \frac{ie\hbar}{mc} \left\langle f \left| A_0 \left[1 \pm i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right] \cdot \nabla \right| i \right\rangle \quad (1.44)$$

de donde puede observarse que los términos del desarrollo, dan origen a diferentes tipos de interacción entre el sistema iónico y la radiación electromagnética. En este contexto, se habla de transiciones $i \rightarrow f$ del tipo dipolar eléctrico, dipolar magnético, cuadrupolar eléctrico y/o magnético, etc.^(5,7,10)

Si se considera únicamente el primer término del desarrollo de la ecuación 1.44, se tiene que

$$\langle f | \hat{p} | i \rangle = im\Omega_\kappa \langle f | \hat{r} | i \rangle \quad (1.45)$$

donde $\Omega_\kappa = \frac{(E_f - E_i)}{\hbar}$

En esta aproximación \hat{H}_1 puede ser escrito de manera equivalente como:

$$\hat{H}_1^{E_1} = \frac{ieA_0}{c} \left\{ (e^{-i\omega t} \hat{\epsilon}) \cdot (\Omega_\kappa \hat{r}) + (e^{i\omega t} \hat{\epsilon}) \cdot (\Omega_\kappa \hat{r}) \right\} \quad (1.46)$$

donde el primer término está asociado (como se vio anteriormente) con la absorción, y el segundo con las emisiones estimuladas de la radiación electromagnética durante la transición óptica considerada. Es interesante notar que en este caso, el elemento de matriz M_{if} asociado con la probabilidad de que el sistema atómico sufra una transición $i \rightarrow f$, contendrá términos de la forma

$$\langle f | \hat{r} | i \rangle \quad (1.47)$$

de donde la probabilidad W_{if} de que un sistema atómico sufra una transición producida por una perturbación del tipo $\hat{H}_1^{E_1}$ resulta nula, a menos de que ocurra entre estados cuyas funciones de onda Φ_i y Φ_f sean de paridad distinta. Esta condición que establece que las transiciones dipolares eléctricas (asociadas con $\hat{H}_1^{E_1}$), se lleven a cabo entre estados de paridad distinta, se les conoce como "**regla de selección de la Porte**", la cual resulta válida aún en el caso de sistemas muy complicados, debido a que en ellos el término $\hat{H}_1^{E_1}$ entre la materia y la radiación electromagnética que incide sobre ella, resulta ser la más importante; y entonces, a las transiciones ópticas producidas por este término, se les conoce como, transiciones dipolares eléctricas o transiciones E_1 . La probabilidad con que se produce una transición E_1 en un centro óptico activo, estará dada en términos de los coeficientes de Einstein, por la siguiente ecuación

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{4\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle f | \hat{r} | i \rangle|^2 \quad (1.48)$$

$$B_{if} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{fi} \quad (1.49)$$

Hasta aquí se ha considerado la interacción del sistema atómico con la radiación electromagnética, tomando sólo en cuenta el primer término del desarrollo de la ec 1.44, es decir las transiciones dipolares eléctricas, sin embargo no son las únicas interacciones por medio de las cuales, en el sistema atómico pueden ocurrir transiciones. Para estudiar la forma en la que contribuyen a la probabilidad de transición del sistema atómico, los términos siguientes del desarrollo de la ec. 1.44, se puede reescribir de la siguiente manera⁽¹⁰⁾

$$\left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \hat{p} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \hat{p} - \left(\vec{k} \cdot \hat{p}\right) \hat{r} + \left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \hat{p} + \left(\vec{k} \cdot \hat{p}\right) \hat{r} \right\} \quad (1.50)$$

el primer término de la ecuación 1.42 se puede reescribir como

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \hat{p} - \left(\vec{k} \cdot \hat{p}\right) \hat{r} \right\} = -\frac{1}{2} \left\{ \vec{k} \times \left(\hat{r} \times \hat{p}\right) \right\} = -\frac{\omega}{2c} \left(\vec{k} \times \hat{L}\right) \quad (1.51)$$

expresión que corresponde a la interacción del tipo dipolar magnético, y está descrita por el hamiltoniano de interacción

$$\hat{H}_1^{M_1} = -\frac{ieA_0}{mc^2} \left\{ e^{-i\omega t} \hat{\varepsilon} \cdot \left[\vec{k} \times \left(\hat{L} + 2\hat{S}\right) \right] - e^{i\omega t} \hat{\varepsilon} \cdot \left[\vec{k} \times \left(\hat{L} + 2\hat{S}\right) \right] \right\} \quad (1.52)$$

donde \hat{L} y \hat{S} son el momento angular total y spin total, los cuales están dados por

$$\hat{L} = \sum_i \hat{\ell}_i \quad (1.53)$$

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i \quad (1.54)$$

además, es posible identificar en este caso, a las transiciones que producen cada término de la ecuación 1.52, como producto de absorción y emisión de radiación electromagnética, respectivamente.

Si se considera el segundo término del lado derecho de la ecuación 1.50 se tiene que⁽¹⁰⁾

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \hat{p} + \left(\vec{k} \cdot \hat{p}\right) \hat{r} \right\} = \frac{m}{2} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \dot{\hat{r}} + \left(\vec{k} \cdot \dot{\hat{r}}\right) \hat{r} \right\} = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{r}\right) \hat{r} \right\} \quad (1.55)$$

la cual se puede reescribir de una manera más conveniente si se recuerda que en general para una función $F(\mathbf{r}, t)$ se tiene que^(5,7)

$$\frac{d\hat{F}(\hat{\mathbf{r}}, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] \quad (1.56)$$

de tal manera que, para el elemento de matriz $\langle f | x | i \rangle$ se tiene que

$$\langle f | \dot{x} | i \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle f | [\hat{H}, x] | i \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle f | \hat{H}x - x\hat{H} | i \rangle = \frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) \langle f | x | i \rangle = i\Omega_{\kappa} \langle f | x | i \rangle \quad (1.57)$$

este resultado permite hacer la siguiente identificación (nuevamente en términos de la contribución del segundo miembro de la ecuación . Al elemento de matriz $|M_{if}|$ asociado con la probabilidad de transición que se estudia 1.50

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \right) \hat{\mathbf{r}} \right\} \rightarrow \frac{im\Omega_{\kappa}}{2} \left\{ \left(\vec{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \right) \hat{\mathbf{r}} \right\} \quad (1.58)$$

de tal manera que es posible escribir al término $\hat{H}_1^{E_1}$ asociado con esta contribución a la perturbación \hat{H}_1 , de la forma

$$\hat{H}_1^{E_1} = -\frac{iA_0}{2c} \left\{ e^{-i\omega t} \left(\vec{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \right) \left(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\zeta} \right) - e^{i\omega t} \left(\vec{k} \cdot \hat{\mathbf{r}} \right) \left(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\zeta} \right) \right\} \quad (1.59)$$

con el cual están asociadas las transiciones eléctricas del tipo cuadrupolar,⁽¹⁰⁾ o transiciones E_2 .

De manera similar, es posible calcular, al menos en principio, las contribuciones a la probabilidad de transición del sistema asociadas con cualquier otro término multipolar de \hat{H}_1 ; sin embargo, dicho cálculo resulta de menor importancia para la discusión que sigue.

Así las transiciones del tipo E_1 están sujetas, además de la regla de la Porte, a otras reglas de selección, que determinan los casos donde es probable que una transición óptica de este tipo pueda ser observada en un sistema atómico. En el caso de que el spín del sistema resulte ser un buen número cuántico (como de hecho ocurre en las transiciones del tipo E_1 , ante las cuales el spín permanece constante) se ha establecido otra regla de selección para las transiciones ópticas del tipo E_1 , que se basa en el hecho de que las funciones de onda para el spín del sistema resultan ser mutuamente ortogonales.^(5,11)

$$\Delta S = 0 \quad (1.60)$$

a esta regla de selección, se le conoce como "regla de selección de spín", y junto con la regla de selección de la Parke, determinan los casos en que es posible esperar que una transición del tipo E_1 , pueda ocurrir en un sistema iónico dado.

1.2 PROPIEDADES GENERALES DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LOS SISTEMAS SÓLIDOS.

En la sección anterior se estudiaron las principales características de la interacción de un sistema atómico interaccionando con la radiación electromagnética. Sin embargo, no se tomó en cuenta ningún tipo de interacción de manera explícita entre el ion absorbedor y el medio que lo contiene. Es razonable pensar que estos resultados sólo son válidos para procesos luminiscentes que ocurren en sistemas gaseosos. Así, es necesario considerar la interacción entre el sistema atómico y la red cristalina que lo rodea.

Al comparar los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética de un sistema sólido con los que se observan en los sistemas gaseosos se encuentran las siguientes diferencias importantes: (i) En el caso de los sólidos cristalinos los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética no consisten de líneas estrechas asociadas con transiciones que ocurren entre estados con energías bien definidas, sino de **bandas** cuyo ancho es el resultado de la interacción entre el ion y los elementos de la red que lo contiene. (i i) En la mayoría de los casos de interés (y en particular en los que resultan importantes para este trabajo) se observa un "corrimiento" en la posición de la banda de emisión del sistema con respecto a la posición de la banda de absorción del mismo de manera que la primera, se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto de la segunda (i.e. se observa en el sistema un **corrimiento de Stokes**^(10,12,13))

La figura 1.2 muestra un **diagrama configuracional**^(10,12,13) que trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos.

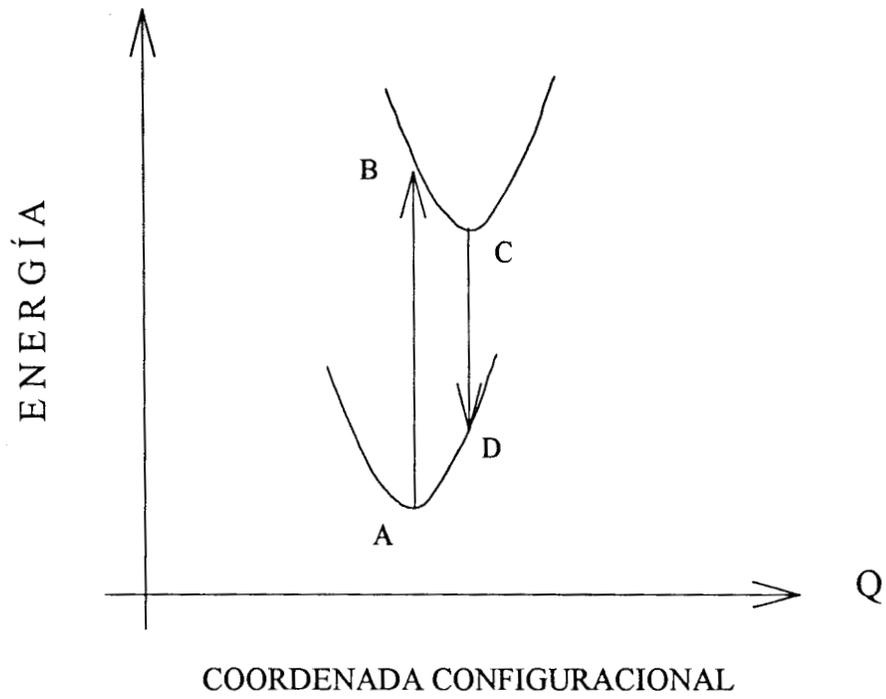


Figura 1.2 Diagrama configuracional que representa los procesos de absorción y emisión de radiación que se observan en los sistemas sólidos.

Este tipo de esquemas fue introducido por Von Hippel⁽¹³⁾ para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la figura 1.2 el eje vertical corresponde al valor de la Energía Total del sistema mientras que la abscisa representa su "Coordenada Configuracional", la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado.

Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones vecinos al centro óptico considerado, mientras que, para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos más cercanos al ion observado. De esta forma, los procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética que se observan en un sólido cristalino pueden ser representados a partir del modelo representado en la figura 1.2 de la siguiente manera:

1.- La absorción de radiación electromagnética lleva el ion del punto "A" (en el estado base) al punto de un estado excitado.

La transición A-B en la figura 1.2 ha sido representada por medio de una línea vertical y este hecho es consistente con la hipótesis de Franck-Condon que supone que las transiciones electrónicas en un sistema atómico se llevan a cabo en tiempos "muy cortos" para los que es posible considerar a la posición del ion como constante⁽¹⁰⁾.

2.- Una vez que el centro se encuentra en el punto "B" la distribución de los iones del sistema se "ajusta" para que el centro ópticamente activo alcance un nuevo punto de equilibrio (metaestable) en el punto "C". El proceso que lleva al sistema del punto "B" al punto "C" involucra el intercambio de energía entre el ion y los átomos que lo rodean ya que durante el mismo se cede la energía en forma de fonones a la red. Así, el sistema cambia a su estado de energía al ir de "B" a "C" mediante un proceso **no radiativo** que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene.

3.- El "centro" sufre una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) del punto "C" al punto "D" detectándose entonces la emisión de radiación electromagnética por parte del sistema. La diferencia de energías entre las radiaciones que son absorbidas y emitidas por el sólido cristalino corresponde al Corrimiento Stokes que se observa experimentalmente en este tipo de sistemas

4.- Finalmente, el sistema regresa a su estado de mínima energía (el punto "A" del estado base) a través de un proceso no radiativo (emitiendo fonones) y nuevamente es el resultado de la interacción del ion con las vibraciones de la red que lo contiene, lo cual permite que el sistema regrese a su "configuración" original.

De esta manera, el diagrama configuracional permite estudiar las principales características de los procesos luminiscentes observados en sistemas sólidos, en los que es necesario tomar en cuenta los efectos que tiene, en este tipo de fenómenos, la interacción del ion con los elementos de la red que lo contiene.

Si bien es cierto de que la descripción de los procesos luminiscentes en términos del modelo descrito en la figura 1.2 ha sido cualitativa, las ideas que se han discutido a partir del mismo resultan fundamentales para el estudio del tipo de procesos luminiscentes de los que se ocupa este trabajo.

1.2.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS SISTEMAS SÓLIDOS

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre un medio que contiene centros ópticamente activos, es de esperar una disminución de la energía de radiación incidente, a medida que esta viaja a través del medio (fig.1.3). Este fenómeno puede ser analizado en términos de un sistema de dos niveles, obteniéndose resultados de gran importancia, asociados con la absorción de radiación electromagnética por un sistema atómico. Para esto, consíderese que el medio sobre el cual incide la radiación, contiene N centros ópticamente activos, de los cuales n_1 se encuentran en el estado base, y el resto se encuentran en el estado excitado $n_2 = N - n_1$. Bajo estas circunstancias, se tiene que, la variación de la energía de la radiación incidente, puede ser debida a los siguientes tres factores:

-La absorción de radiación por los centros que se encuentran en el estado base.

-La emisión estimulada de los centros ópticamente activos que se encuentran en el estado excitado.

-La emisión espontánea de los centros ópticos que se encuentran en el estado excitado.

De esta forma, la densidad de energía $\rho(\nu)$ del haz que incide sobre la muestra, debe satisfacer la siguiente ecuación:⁽¹⁰⁾

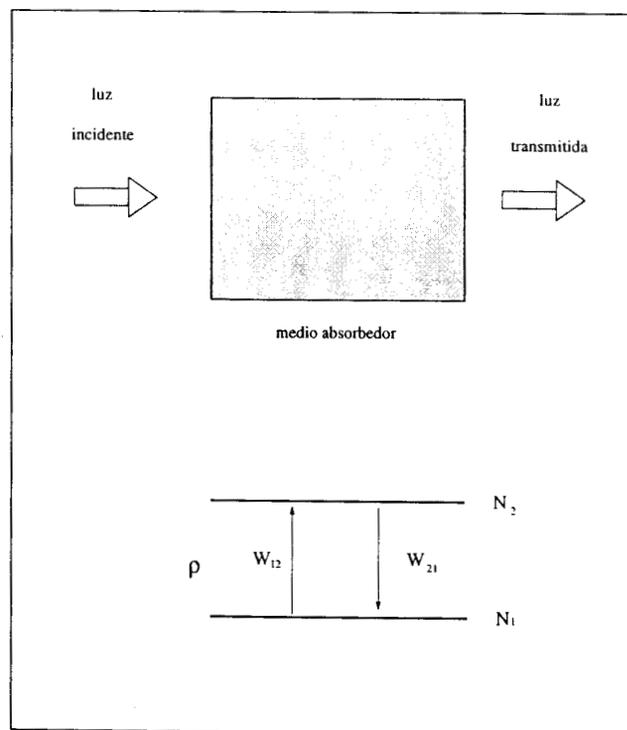


Figura 1.3 Diagrama esquemático para la absorción de un sólido modelado en función de un sistema de dos niveles.

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = N_1 w_{12} h\nu g(\nu) - N_2 w_{21} h\nu g(\nu) + N_2 A_{21} h\nu g(\nu) \quad (1.61)$$

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = h\nu (B_{12} N_1 - B_{21} N_2) \rho_\nu g(\nu) + \frac{N_2 h\nu g(\nu)}{\tau_0} \quad (1.62)$$

donde $\rho(\nu)$ es la densidad de energía por unidad de frecuencia y por unidad de área de la radiación electromagnética incidente.

$g(\nu)$ es la función de distribución espectral de la radiación incidente.

W_{21} es la probabilidad (por unidad de tiempo) de emisión estimulada, i.e., $W_{21} = B_{21} \rho_\nu$.

W_{12} es la probabilidad (por unidad de tiempo) de absorción.

A_{21} es la probabilidad de emisión espontánea de un fotón de energía $E = h\nu$.

El tiempo de vida media del estado excitado 2, es $\tau_0 = A_{21}^{-1}$.

El primer término del miembro derecho de la ecuación 1.62, representa la absorción de radiación por parte de los centros ópticamente activos, que estando en el estado base pasan al estado excitado. El segundo término corresponde a la emisión de radiación estimulada por parte de estos centros que se encuentran en el estado excitado y que realizan una transición al estado base. El último término, representa a la emisión espontánea de radiación electromagnética, debido a que esta última no se realiza en una dirección preferencial, y su contribución a la energía que pasa a través de la muestra dada, puede ser despreciada,⁽¹⁰⁾ por lo tanto la ecuación 1.62 se puede escribir como:

$$-\frac{d\rho_\nu}{dt} = h\nu (B_{12} N_1 - B_{21} N_2) \rho_\nu g(\nu) \quad (1.63)$$

Si se considera que en un intervalo de tiempo dt , la radiación recorre una distancia dx dentro de la muestra $dx = vdt$ se puede escribir la ecuación anterior de la siguiente manera⁽¹⁰⁾ :

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} \{B_{12} N_1 - B_{21} N_2\} \rho_\nu g(\nu) dx \quad (1.64)$$

en vista de la ecuación 1.24, la ecuación 1.64 se puede escribir como

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} \left\{ N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) - N_2 \right\} B_{21} \rho_\nu g(\nu) dx \quad (1.65)$$

Si las poblaciones n_1 y n_2 de los niveles base y excitado están relacionados por las probabilidades de transición entre dichos estados. En ausencia de radiación electromagnética, se satisfacen las siguientes igualdades⁽¹⁰⁾

$$\frac{dn_1}{dt} = n_2 p_{21} - n_1 p_{12} \quad (1.66)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 p_{12} - n_2 p_{21} \quad (1.67)$$

$$N = n_1(t) + n_2(t) \quad (1.68)$$

siendo N el número total de iones en el sistema. Si en esta situación el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, entonces

$$\frac{dn_1^e(t)}{dt} = \frac{dn_2^e(t)}{dt} = 0 \quad (1.69)$$

donde se ha denotado n_1^e y n_2^e como las poblaciones de los estados base y excitado, en los estados de equilibrio termodinámico. En el equilibrio, las poblaciones n_1^e y n_2^e satisfacen la siguiente relación

$$\frac{n_1^e}{n_2^e} = \frac{p_{21}}{p_{12}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\beta \Delta E} \quad (1.70)$$

de donde se tiene que

$$n_1^e = \frac{N}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = \frac{N p_{21}}{p_{12} + p_{21}} = N p_{21} \tau \quad (1.71)$$

$$n_2^e = N - n_1^e = \frac{N e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = N p_{12} \tau \quad (1.72)$$

En estos últimos resultados, se describe como es la distribución de los centros absorbedores en los niveles de energía del sistema, cuando se encuentra aislado de su interacción con la radiación electromagnética. Al considerar que la radiación electromagnética pasa a través de la muestra, los resultados anteriores tienen que ser modificados, y en este sentido, denotamos por

W_{12} y W_{21} las probabilidades asociadas con la absorción y la emisión estimulada de radiación, entonces, las poblaciones n_1 y n_2 de los centros ópticos del sistema se modifican de la siguiente manera⁽⁸⁾

$$n_1 = \frac{(p_{21} + W_{21}) N}{(p_{12} + W_{12}) + (p_{21} + W_{12})} \quad (1.73)$$

$$n_2 = \frac{(p_{12} + W_{12}) N}{(p_{12} + W_{12}) + (p_{21} + W_{21})} \quad (1.74)$$

y de manera que

$$\left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 \right\} = \frac{\left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\}}{1 + \left[1 + \left(\frac{g_1}{g_2} \right) W_{12} \tau \right]} \quad (1.75)$$

donde n_1^e y n_2^e están dados por la ecuación 1.71 y 1.72. Sustituyendo W_{12} por $B_{12}\rho_\nu$ en la ecuación 1.75 se tiene que⁽¹⁰⁾

$$\left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 \right\} = \frac{\left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\}}{1 + \left[1 + \left(\frac{g_1}{g_2} \right) B_{12}\rho_\nu \tau \right]} \quad (1.76)$$

Este resultado puede ser analizado en dos casos límites importantes:⁽¹⁰⁾

-En el caso en que la intensidad de la luz incidente es lo suficientemente baja como para que $B_{12}\rho_\nu \tau \ll 1$

-En el caso en que la intensidad del haz incidente es lo suficientemente grande para que $B_{12}\rho_\nu \tau \gg 1$.

En el primer caso, la ecuación 1.76 se reduce a

$$\left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 \right\} \simeq n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \quad (1.77)$$

de tal forma que cuando se sustituye en la ecuación 1.65, ésta se puede reescribir como⁽¹⁰⁾

$$-\frac{1}{\rho_\nu} \frac{d\rho_\nu}{dx} = \frac{h\nu}{v} \left\{ n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n \right\} B_{12} \quad (1.78)$$

la cual puede ser integrada de manera directa, obteniéndose que⁽¹⁰⁾

$$\rho_\nu(x) = \rho_\nu(0)e^{-\kappa_\nu x} \quad (1.79)$$

donde

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{v} \left(n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right) B_{12}g(\nu) \quad (1.80)$$

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{v} \left(\frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \right) \frac{\left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\} g(\nu)}{\tau_0} \quad (1.81)$$

Si se utilizan las relaciones $\nu = \tau^{-1}$, $c = \lambda\tau^{-1}$ y $\nu = c\lambda^{-1}$, se tiene que

$$\kappa_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \left\{ n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e \right\} g(\nu) \quad (1.82)$$

el término κ_ν es conocido como el **coeficiente de absorción** del sistema, de tal forma que al ser integrado el ancho de la curva de absorción, implica que

$$\int \kappa_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \left(\frac{g_2}{g_1} \right) n_1^e \left\{ 1 - \frac{g_1 n_2^e}{g_2 n_1^e} \right\} \quad (1.83)$$

y en el caso en que $n_2 \ll n_1$ se reduce a la forma

$$\int \kappa_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \left(\frac{g_2}{g_1} \right) n_1^e \quad (1.84)$$

La expresión 1.84 se conoce como "fórmula fundamental de la espectroscopía de absorción"⁽¹⁰⁾ y como se ha visto, corresponde al límite en que el haz incidente es de baja intensidad.

En el otro caso de interés, en el límite en el cual la intensidad del haz que atraviesa la muestra es lo suficientemente intenso como para que $B_{12}\rho_\nu\tau \gg 1$, la ecuación 1.76 se transforma en

$$n_1 - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2 = \frac{n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2} \right) n_2^e}{\left(1 - \frac{g_1}{g_2} \right) \rho_\nu B_{12}\tau} \quad (1.85)$$

de tal manera que al sustituir en la ecuación 1.65, esta se puede reescribir como

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} \left\{ \frac{n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2}\right) n_2^e}{\left(1 + \frac{g_1}{g_2}\right) \tau} \right\} g(\nu) dx \quad (1.86)$$

con lo cual se predice una disminución lineal (monótona) en la intensidad del haz que pasa a través de la muestra, correspondiendo esta situación a la saturación del espectro de absorción.⁽¹⁰⁾

Una cantidad muy usada en espectroscopía, es la sección transversal de absorción $\sigma(\nu)$, que se define como⁽¹⁰⁾

$$\sigma(\nu) = \frac{\kappa_\nu}{n_1} \quad (1.87)$$

donde κ_ν es el coeficiente de absorción, y n_1 es la densidad de centros ópticos en el estado base.

1.3 PROPIEDADES GENERALES DEL ESPECTRO DE EMISIÓN EN SISTEMAS SÓLIDOS.

Hasta aquí se han resumido las principales ideas relacionadas con la absorción de radiación electromagnética por parte de un material que contiene centros ópticamente activos. De una manera más o menos similar, se puede abordar la emisión de estos centros, y en este sentido, se tiene que anteriormente se ha mencionado que el fenómeno de absorción-emisión de radiación electromagnética en sólidos cristalinos contaminados con pequeñas trazas de impurezas metálicas, podía ser analizada de manera cualitativa en términos del diagrama configuracional (fig.1.2). La absorción de radiación asociada a la transición del estado base a un estado excitado de las impurezas en el sistema, se presenta por la línea $A \rightarrow B$. Así mismo, se mencionó que la transición del estado $B \rightarrow C$, era una transición no radiativa, en la cual el sistema se relajaba de un estado altamente vibracional a un estado de mínima energía vibracional; y la emisión observada en el sistema debido a la excitación previa, es debida a la transición radiativa del estado electrónico C , al estado base D . Este proceso puede ser visualizado de manera análoga en términos de un sistema de tres niveles⁽¹⁰⁾ como el mostrado en la figura 1.4, el cual reproduce las características del diagrama configuracional.

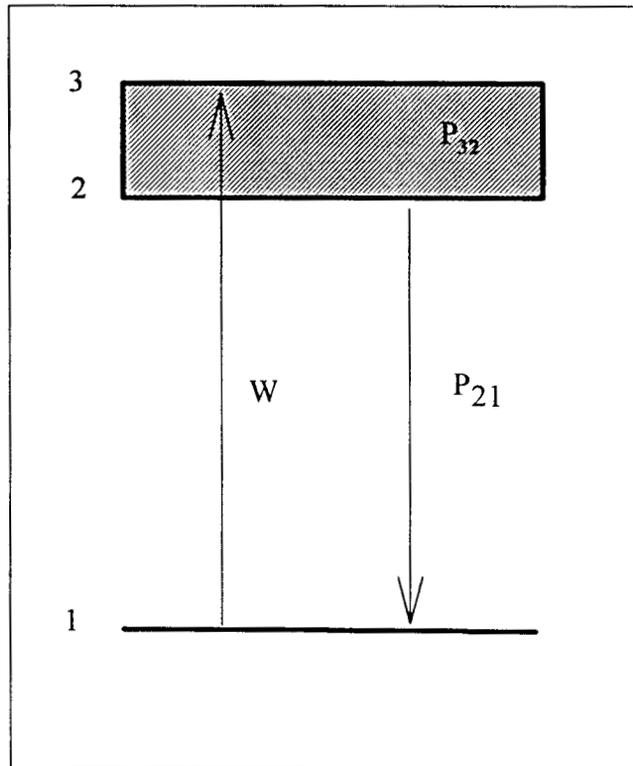


Figura 1.4 Sistema de tres niveles para describir las características principales del espectro de emisión en sistemas sólidos.

Considerando una situación de equilibrio bajo excitación continua, se puede decir que la luz incidente excita a los iones que se encuentran en el estado base 1, produciendo una transición al estado excitado 3, de donde decaen de forma no radiativa al estado metaestable 2. Finalmente los iones decaen de este nivel fluorescente al estado base, por medio de un proceso puramente radiativo. Se ha denotado por w a la probabilidad por unidad de tiempo, de que un ion sufra una transición del estado base al estado excitado 3. p_{32} y p_{21} son las probabilidades de transición por unidad de tiempo del estado 2 al 3 y 2 al 1, respectivamente. Se supone además que la probabilidad de transición del estado 3 al 1 es despreciable en comparación con p_{32} . Denotando como N_0 al número total de iones en el sistema, y como N_i ($i = 1, 2, 3$) al número de iones en el i -ésimo estado, la dinámica de las poblaciones de cada nivel del sistema, está regida por las siguientes ecuaciones⁽¹⁰⁾

$$\frac{dN_3}{dt} = w(N_1 - N_3) - p_{32}N_3 \quad (1.88)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = p_{32}N_3 - p_{21}N_2 \quad (1.89)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = - \left(\frac{dN_3}{dt} + \frac{dN_2}{dt} \right) \quad (1.90)$$

donde N_1, N_2 y N_3 están sujetos a la restricción de que $N_1 + N_2 + N_3 = N_0$.

Si se supone que al tiempo $t = 0$ todos los iones se encuentran en el estado base, así que se tiene

$$\begin{aligned} N_1(t = 0) &\doteq N_0 \\ N_2(t = 0) &= N_3(t = 0) = 0 \end{aligned} \quad (1.91)$$

Si se considera que la excitación sobre el sistema tiene una intensidad w y de duración δ ⁽¹⁰⁾

$$w(t) = w[l(t) - l(t - \delta)] \quad (1.92)$$

donde $l(t)$ es la función escalón de altura 1, se tiene que para tiempos $t < \delta$ (i.e. en el intervalo que de tiempo que permanece la fuente de excitación encendida) las poblaciones N_1, N_2 y N_3

de cada uno de los niveles de energía son soluciones del siguiente conjunto de ecuaciones

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -(p_3 - 2wl(t))N_3 - wl(t)N_2 + wl(t)N \\ \frac{dN_2}{dt} &= p_{32}N_3 - p_{21}N_2\end{aligned}\quad (1.93)$$

donde $p_3 = p_{31} + p_{32}$. Para resolver este sistema de ecuaciones es conveniente tomar la transformada de Lapace de cada una de las ecuaciones, definida por

$$\bar{n}_i(s) = \int_0^\infty \exp(-st')N_i(t')dt' \quad (1.94)$$

donde $\bar{n}_i(s)$ es la transformada de Lapace de la población del $N_i(t)$ del i -ésimo nivel. Al hacer esta transformación el sistema de ecuaciones 1.93 toma la forma

$$s\bar{n}_3 = -(p_3 - 2w)\bar{n}_3 - w\bar{n}_2 + \frac{wN}{s} \quad (1.95)$$

$$s\bar{n}_2 = p_{32}\bar{n}_3 - p_{21}\bar{n}_2 \quad (1.96)$$

de la solución de 1.96 se tiene \bar{n}_2

$$\bar{n}_2 = \frac{p_{32}\bar{n}_3}{s + p_{21}} \quad (1.97)$$

al sustituir este, el valor de \bar{n}_2 en la ec. para \bar{n}_3 se tiene

$$\bar{n}_3 = (p_3 + 2w)\bar{n}_3 + w \left[\frac{p_{32}\bar{n}_3}{s + p_{21}} \right] - \frac{wN}{s} \quad (1.98)$$

al despejar \bar{n}_3 se obtiene

$$-\bar{n}_3 [(s + p_3 + 2w)(s + p_{21}) + wp_{32}] = \frac{wN}{s} (s + p_{21}) \quad (1.99)$$

resolviendo para \bar{n}_2 y \bar{n}_3 queda

$$\bar{n}_2 = \frac{wN}{s} \frac{p_{32}}{(s - s_1)(s - s_2)} \quad (1.100)$$

$$\bar{n}_3 = \frac{wN}{s} \frac{(s + p_{21})}{(s - s_1)(s - s_2)} \quad (1.101)$$

donde s_1 y s_2 son las raíces de la ecuación

$$s^2 + s(p_{21} + p_3 + 2w) + p_3p_{21} + 2wp_{21} + wp_{32} = 0 \quad (1.102)$$

las cuales quedan definidas por las ecuaciones

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ -(p_{21} + p_3 + 2w) \pm \left[(p_{21} + p_3 + 2w)^2 - 4(-p_{21}p_3 + 2wp_{21} + wp_{32}) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1.103)$$

i.e.

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ -(p_{21} + p_3 + 2w) \pm \left[(p_3 + 2w - p_{21})^2 - 4wp_{32} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1.104)$$

las ecuaciones 1.100 y 1.101 se pueden reescribir en términos de estas constantes de manera que

$$\frac{(p_{21} + s)}{s(s - s_1)(s - s_2)} = \frac{c_0}{s} + \frac{c_1}{(s - s_1)} + \frac{c_2}{(s - s_2)} \quad (1.105)$$

$$\frac{1}{(s - s_1)(s - s_2)} = \frac{d_0}{s} + \frac{d_1}{(s - s_1)} + \frac{d_2}{(s - s_2)} \quad (1.106)$$

donde las contantes c_i 's y d_i 's están definidas de tal manera que las relaciones anteriores se satisfagan término a término, la ecuación de 1.105 se tiene

$$c_0 + c_1 + c_2 = 0$$

$$c_0s_2 + c_0s_1 + c_1s_2 + c_2s_1 = 0 \quad (1.107)$$

$$c_0s_1s_2 = p_{21}$$

al despejar las c_i 's se obtiene

$$\begin{aligned}
c_0 &= \frac{p_{21}}{s_1 s_2} \\
c_1 &= \frac{1 + \frac{p_{21}}{s_1}}{s_1 - s_2} \\
c_2 &= \frac{1 + \frac{p_{21}}{s_2}}{s_1 - s_2}
\end{aligned} \tag{1.108}$$

por lo que a tiempos $t < \delta$ se tiene

$$\bar{n}_3 = wN \left\{ \frac{c_0}{s} + \frac{c_1}{(s - s_1)} + \frac{c_2}{(s - s_2)} \right\} \tag{1.109}$$

que en términos de la transformada inversa de Laplace implica que la población del nivel N_3 esté dada por

$$\begin{aligned}
N_3(t) &= wN [c_0 + c_1 \exp(s_1 t) + c_2 \exp(s_2 t)] \\
&= A + B \exp(s_1 t) + C \exp(s_2 t)
\end{aligned} \tag{1.110}$$

donde las constantes A, B y C son

$$A = \frac{wN p_{21}}{s_1 s_2} ; B = \frac{wN (s + p_{21})}{s (s_1 - s_2)} ; C = wN \frac{(s_1 + p_{21})}{s (s_1 - s_2)} \tag{1.111}$$

De manera análoga se tiene que para tiempos $t < \delta$, \bar{n}_2 está dado por

$$\bar{n}_2 = wN p_{32} \left\{ \frac{d_0}{s} + \frac{d_1}{(s - s_1)} + \frac{d_2}{(s - s_2)} \right\} \tag{1.112}$$

y su transformada inversa de Laplace nos da

$$N_2(t) = D + E \exp(s_1 t) + F \exp(s_2 t) \tag{1.113}$$

con

$$D = wN p_{32} d_0 ; E = wN p_{32} d_1 ; F = wN p_{32} d_2 \tag{1.114}$$

De los resultados anteriores es posible estudiar la respuesta del sistema a la excitación dada por la ecuación 1.92 para tiempos cortos $t < \delta$. En este sentido de las ecs. 1.110 y 1.113, se observa como las poblaciones N_3 y N_2 aumentan para $t > 0$, siendo este un hecho consistente con la idea de que la radiación que incide sobre un sistema dado se encarga de llevar a los iones ópticamente activos, a estados superiores de energía. Resulta interesante estudiar también la evolución temporal de las poblaciones $N_2(t)$ y $N_3(t)$ para tiempos $t > \delta$, es decir para tiempos posteriores al momento en que se interrumpe la excitación del sistema.

En este caso las ecs. 1.88-1.90 toman la forma

$$\frac{dN_3}{dt} = -p_{32}N_3 \quad (1.115)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = p_{32}N_3 - p_{21}N_2 \quad (1.116)$$

y pueden ser integradas directamente ya que, para $t > \delta$ se tiene que

$$N_3(t) = N_3(\delta) \exp -p_3(t - \delta) \quad (1.117)$$

$$s\bar{n}_2 = \frac{p_{32}\bar{n}_3}{s + p_{21}} \quad (1.118)$$

dado que

$$\bar{n}_3 = N_3(\delta) \frac{1}{s + p_3} \quad (1.119)$$

para \bar{n}_2 se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{n}_2 &= \left(\frac{p_3}{s + p_{21}} \right) \left(\frac{N_3(\delta)}{s + p_3} \right) = \frac{c_1}{s + p_{21}} + \frac{c_2}{s + p_3} \\ &= \frac{s(c_1 + c_2) + (c_1 p_3 + c_2 p_{21})}{(s + p_{21})(s + p_3)} \end{aligned} \quad (1.120)$$

con

$$c_1 = \frac{p_{32}N_3(\delta)}{p_3 - p_{21}} \quad (1.121)$$

$$c_2 = \frac{p_3N_3(\delta)}{p_{21} - p_3} \quad (1.122)$$

esto es

$$\bar{n}_2 = \left(\frac{p_{32}N_3(\delta)}{p_3 - p_{21}} \right) \left(\frac{1}{s + p_{21}} \right) + \left(\frac{p_3N_3(\delta)}{p_{21} - p_3} \right) \left(\frac{1}{s + p_3} \right) \quad (1.123)$$

de esta forma, al tomar la transformada inversa de Laplace se tiene que

$$N_2(t) = \frac{p_{32}N_3(\delta)}{p_3 - p_{21}} \{\exp -p_{21}(t - \delta)\} + \frac{p_3N_3(\delta)}{p_{21} - p_3} \{\exp -p_3(t - \delta)\} \quad (1.124)$$

De acuerdo con estos resultados se puede decir en resumen que durante la excitación del sistema, los iones que originalmente se encontraban a $(t = 0)$, en el estado base son llevados al nivel 2, con lo que se satisface la condición previa, indispensable para que pueda ser un fenómeno luminiscente. Este proceso continúa hasta que dicha excitación es interumpida. En este momento, la población del nivel 2 se modifica debido a que los iones que se encuentran en ese nivel (como resultado de la excitación previa), tienden a relajar su estado de energía, al pasar del nivel 2 al nivel 1, en un proceso que involucra la emisión de radiación electromagnética.

Un resultado de interés se obtiene en el caso límite en el que la probabilidad de que los iones estando en el nivel 3 se relajen directamente al estado base, después de que la excitación del sistema ha sido interumpida, p_{31} resulte ser mucho menor que que la probabilidad p_{32} . En este caso, es de esperar que (si $p_{32} \gg p_{31}$) la población del nivel 2 alcance un valor máximo, al tiempo t_{\max} después de que se ha interumpido la excitación del sistema , El valor de t_{\max} puede ser calculado a partir de la "condición de extremo" de la ec 1.124 ya que entonces⁽¹⁰⁾

$$\frac{dN_2}{dt} = 0 = -\frac{p_{32}p_{21}N_3(\delta)}{p_3 - p_{21}} \{\exp -p_{21}(t - \delta)\} - \frac{p_3p_{21}N_3(\delta)}{p_{21} - p_3} \{\exp -p_3(t - \delta)\} \quad (1.125)$$

i.e.

$$p_3 p_{21} N_3(\delta) \exp -p_{21}(t - \delta) = p_3 p_{32} N_3(\delta) \exp -p_3(t - \delta)$$

$$\ln p_{21} - p_{21}(t - \delta) = \ln p_3 - p_3(t - \delta)$$

$$p_3(t - \delta) - p_{21}(t - \delta) = \ln p_3 - \ln p_{21}$$

de donde se tiene que t_{\max} ⁽¹⁰⁾

$$t_{\max} = \frac{1}{p_3 - p_{21}} \ln \frac{p_3}{p_{21}} + \delta \quad (1.126)$$

esta expresión permite estimar el orden de magnitud de las probabilidades de transición de un sistema atómico, en los casos en que puede ser determinado experimentalmente el valor de t_{\max} .

De acuerdo con el modelo descrito anteriormente, la señal luminiscente que se observa en un sistema como éste debe comportarse, de la misma manera en la que cambia la población del nivel 2 como función del tiempo. Así, en el límite en que $p_3 \gg p_{21}$ es posible (para tiempos $t > t_{\max}$) despreciar el segundo término de la ec. 1.124 para la evolución temporal de $N_2(t)$ y así, predecir un decaimiento puramente exponencial en la población del nivel 2. En este caso límite está asociado con la situación en que entre el sistema atómico que se estudia y las vibraciones de la red que lo contiene existe una interacción efectiva.

En este punto es claro que las características particulares del espectro de emisión dependen fuertemente de la forma del Hamiltoniano del sistema ya que éste determina la distribuciones de niveles de energía entre los cuales se llevan a cabo las transiciones discutidas anteriormente. Con el objeto de poder identificar de manera más clara, cada uno de los términos que componen el hamiltoniano, primero se considerará el caso de un átomo libre con un solo electrón, que siente los efectos de un núcleo con carga eléctrica neta Zc . En este caso, \hat{H}_{al} tiene la forma

$$\hat{H}_{al} = \hat{H}'_0 + \hat{H}so \quad (1.127)$$

donde \hat{H}'_0 hace explícita la contribución de la energía cinética del electrón, y la debida a la

interacción Coulombiana entre el electrón y la carga nuclear del ion considerado

$$\hat{H}'_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2Z}{r} \quad (1.128)$$

Así mismo, se incluye en el hamiltoniano \hat{H}_{al} la contribución debida a la interacción entre el momento magnético asociado al spín del electrón, y el campo magnético que se genera como resultado del movimiento periódico orbital de dicha carga. Este término, para el caso de un átomo hidrogenoide tiene la forma⁽¹⁰⁾

$$\hat{H}_{so} = \zeta(r) (\hat{\ell} \cdot \hat{s}) \quad (1.129)$$

$$\zeta(r) = \frac{1}{2mrc^2} \frac{\partial V}{\partial r}$$

$\zeta(r)$ representa un parámetro de acoplamiento entre los momentos orbitales y espinoriales del electrón y es dependiente de la magnitud del campo eléctrico que en la posición del electrón se genera debido a la carga nuclear del átomo.

Una vez que las contribuciones de cada uno de los términos del hamiltoniano de la ec.1.127 han sido identificados, pueden utilizarse para modelar átomos libres que tengan sus capas electrónicas ocupadas por más de un electrón. Así, generalizando la expresión anterior para el hamiltoniano \hat{H}_{al} correspondiente a un sistema atómico con más de un electrón tendrá la forma

$$\hat{H}_{al} = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{sp}$$

$$\hat{H}_{al} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) \quad (1.130)$$

En la ecuación anterior se ha incluido término correspondiente a la repulsión coulombiana entre los electrones del ión, la cual está representada por $\hat{H}_{col} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$.

Este hamiltoniano determina la distribución de niveles de energía de los átomos de la impureza en estado libre. Sin embargo, al considerar a las impurezas dentro de un sólido cristalino, se debe tomar en cuenta la influencia que tiene el carácter iónico de los elementos de la red que

rodean a la impureza metálica sobre la distribución de los niveles de energía de la misma.

El caracter iónico de los elementos que componen a los sistemas sólidos cristalinos, produce un campo eléctrico efectivo en la posición de la impureza metálica del sistema, el cual modifica la distribución de los niveles de energía, definidos por el hamiltoniano \hat{H}_{at} (correspondiente al átomo en el estado libre) de la ecuación 1.130.

El campo eléctrico, que siente la impureza metálica, depende de la separación entre éste y sus iones vecinos, a la vez es fuertemente dependiente de la simetría del arreglo cristalino (i.e. la distribución geométrica tridimensional) de los elementos de la red que se está estudiando.

Este término en general, puede ser representado por un potencial \hat{V}_{cc} y se conoce como **campo cristalino**. Para el tipo de sistemas que aquí se estudian contribuye de una manera muy importante en la distribución de los niveles de energía del ion considerado. En muchas ocasiones define las características particulares de los espectros de absorción y de emisión de los sistemas estudiados.

De esta forma el hamiltoniano \hat{H}_0 de una impureza metálica incorporada en la matriz de sistemas sólidos (en ausencia de radiación electromagnética) queda dado por la expresión^(10,14)

$$\hat{H}_0 = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{sp} + \hat{V}_{cc}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) + \hat{V}_{cc} \quad (1.131)$$

y como ya se ha dicho, define la distribución de los niveles de energía entre los cuales se observan las transiciones ópticas estudiadas como parte de este trabajo.

En este punto es necesario hacer notar que hasta ahora, no se ha tomado en cuenta la naturaleza dieléctrica de la red, en donde se encuentran incorporadas las impurezas metálicas divalentes. El objetivo de los siguientes párrafos es el de resumir la forma en que los principales resultados sobre la teoría de los espectros de absorción y de emisión deben de ser modificados al tomar en cuenta la naturaleza dieléctrica de una clase particularde sólidos;

i)La ecuación 1.49 para el coeficiente A_{21} de emisión espontánea tiene la forma

$$A_{21} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} |M_{if}|^2 = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 \quad (1.132)$$

con $|M_{if}|$ el elemento de matriz del hamiltoniano de interacción $\hat{H}_1^{E_1}$ entre el ion metálico y la radiación electromagnética que incide sobre él.

De esta ecuación y de la relación que existe entre las magnitudes del potencial vectorial \vec{A} y del vector eléctrico \vec{E} , de la radiación incidente (ecs.1.39-1.40), queda claro que el coeficiente A_{21} es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo eléctrico; por lo siguiente, en el caso de que el sistema atómico se encuentre incorporado en la matriz de un halogenuro alcalino, se hace necesario el evaluar el coeficiente A_{21} en términos del "campo eléctrico efectivo" en la posición del ión dentro de la red que lo contiene. Esta corrección se puede realizar si se multiplica la expresión 1.49 por el término $|E_{ff}/E_0|^2$.

ii) Al mismo tiempo, es necesario recordar que la velocidad de la luz incidente en un medio con índice de refracción n se relaciona con su velocidad c en el vacío de tal manera que

$$v = \frac{c}{n} \quad (1.133)$$

En esta dirección, en ocasiones resulta más conveniente introducir el término de corrección $|E_{ff}/E_0|^2$ de una forma diferente, en donde se considere el valor E_c del campo eléctrico promedio en el cristal. En este caso se tiene que⁽¹⁰⁾

$$\frac{E_{ff}}{E_0} = \frac{E_{ff} E_c}{E_c E_0} \quad (1.134)$$

Si se considera el caso de sistemas contaminados con solo pequeñas trazas de impurezas en donde además las absorciones se realizan únicamente en las impurezas metálicas del sistema (lo que implica que la energía por unidad de volumen asociada con E_c debe ser igual a la que está asociada con E_0) se tiene entonces que

$$\frac{E_0}{4\pi} = \frac{\epsilon_0 E_c^2}{4\pi} \quad (1.135)$$

Si todas las ideas anteriores se toman en cuenta, el coeficiente A_{21} toma la forma⁽¹⁰⁾

$$A_{21}^{E_1} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} |M_{21}|^2 \left(\frac{E_{ff}}{E_c} \right)^2 n = \frac{1}{\tau_0} \quad (1.136)$$

donde también se ha tomado en cuenta la relación $\epsilon = n^2$, entre la constante dieléctrica del

medio ϵ y su índice de refracción n . Así la ecuación 1.136 es la forma "corregida" para el coeficiente de emisión espontánea de un ion ópticamente activo que se encuentra incorporado en la red cristalina de sistemas sólidos.

En este punto, es conveniente introducir un concepto importante al considerar la teoría asociada con el tipo de fenómenos luminiscentes como los descritos anteriormente. Se define el parámetro f_{21} como^(8,10)

$$f_{21} = \frac{2m\omega}{3\hbar} |M_{21}|^2 \quad (1.137)$$

conocido como **constante de oscilador** de la transición óptica correspondiente.

En términos de este parámetro se pueden reescribir los resultados más importantes obtenidos hasta ahora. Por ejemplo, el coeficiente A_{21} se tiene que⁽¹⁰⁾

$$A_{21}^{E_1} = \frac{2e^2\omega^3}{mc^3} \left(\frac{E_{ff}}{E_c}\right)^2 n f_{21}^{E_1} = \frac{1}{\tau_0} \quad (1.138)$$

De forma similar a la anterior, se puede expresar el coeficiente de absorción dado por la ecuación 1.84 en función del parámetro f_{21} de la siguiente forma⁽¹⁰⁾

$$\int \kappa_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \left(\frac{g_2}{g_1}\right) N_1^e = \frac{\lambda^2}{8\pi} (N_1^e A_{21}^{E_1}) = \frac{\lambda^2}{8\pi} N_1^e \left\{ \frac{2e^2\omega^2}{mc^3} \left[\left(\frac{E_{ff}}{E_c}\right)^2 n \right] f_{21}^{E_1} \right\} \quad (1.139)$$

$$\int \kappa_\nu d\nu = \frac{\lambda^2 e^2 \omega^2 N_1^e}{4\pi mc^3} \left[\left(\frac{E_c}{E_f}\right)^2 \frac{1}{n} \right] \int \kappa_E dE \quad (1.140)$$

de donde

$$N_1^e f_{21}^{E_1} = 0.821 \times 10^{17} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{E_c}{E_f}\right)^2 \right] \int \kappa_E dE \quad (1.141)$$

Finalmente, si se considera la relación de Lorentz⁽¹⁰⁾ entre E_{ff} y E_c

$$E_{ff} = \frac{(n^2 + 2)}{3} E_c \quad (1.142)$$

y se toma en cuenta el hecho de que en muchos casos de interés, la forma del espectro de absorción de los sistemas sólidos que han sido contaminados con impurezas de centros ópticamente activos, corresponde a curvas Gaussianas y Lorentzianas de la manera siguiente⁽¹⁰⁾

$$\int \kappa_E dE = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} \kappa_E(\text{máx}) \omega_E \dots (\text{Gaussiana}) \quad (1.143)$$

$$\int \kappa_E dE = \frac{\pi}{2} \kappa_E(\text{máx}) \omega_E \dots (\text{Lorentziana}) \quad (1.144)$$

donde $\kappa_E(\text{máx})$ y ω_E son los valores del máximo coeficientes de absorción y del semiancho de la curva de absorción respectivamente. Al sustituir en la ecuación 1.139 las ecuaciones 1.143 y 1.144, se obtiene que⁽¹⁰⁾

$$N_1^e f_{21}^{E_1} = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \kappa_E(\text{máx}) \omega_E (\text{cm}^{-3}) \dots (\text{Gaussiana}) \quad (1.145)$$

$$N_1^e f_{21}^{E_1} = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \kappa_E(\text{máx}) \omega_E (\text{cm}^{-3}) \dots (\text{Lorentziana}) \quad (1.146)$$

relación conocida como **fórmula de Smakula** en la espectroscopía de absorción.

Capítulo 2

PROPIEDADES GENERALES DE LANTÁNIDOS TRIVALENTES.

Se han descrito las propiedades generales de los procesos de absorción-emisión de sólidos que contienen centros ópticamente activos, sin embargo, dado que el interés de este trabajo es el de presentar un estudio de las propiedades ópticas de sistemas sólidos a los cuales se han incorporado impurezas metálicas de iones trivalentes que pertenecen al grupo de las Tierras Raras (TR^{3+}), por lo que a continuación daremos un breve resumen de los resultados de mayor importancia.

Los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras se agrupan de acuerdo a su número atómico en dos series (Fig 2.1): los Lantánidos que van desde el Cerio con número atómico 58 hasta el Lutecio, con número atómico 71 y los Actinidos desde el Torio con número atómico 90 hasta el Lawrencio con número atómico 103. Los Lantánidos poseen una configuración electrónica igual a la del Xenón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$) más la consecutiva adición de la capa $4f$.

Los átomos de los Lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa $6s^2$ y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa $4f$ es adicionalmente ionizado. La tabla 2.1 muestra la configuración electrónica para los átomos lantánidos en las distintas etapas de ionización⁽¹⁴⁾.

IA		IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII		IB		IIIB		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		He					
H	1	He	2	Li	3	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10	Na	11	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18				
K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36
Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54
Cs	55	Ba	56	*	57-71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86
Fr	87	Ra	88	†	89																														

La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71
Ac	80	Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	Am	95	Cm	96	Bk	97	Cf	98	Es	99	Fm	100	Md	101	No	102	Lw	103

Figura 2.1 Ubicación de los Lantánidos y los Actinidos en la tabla periódica.

tabla 2.1

numero atómico	simbolo	nombre	átomo	ión TR^+	ión TR^{2+}	ión TR^{3+}
58	Ce	Cerio	$4f^25p^66s^2$	$4f^25d6s$	$4f^2$	$4f$
59	Pr	Praseodimio	$4f^35p^66s^2$	$4f^36s$	$4f^3$	$4f^2$
60	Nd	Neodimio	$4f^45p^66s^2$	$4f^46s$	$4f^4$	$4f^3$
61	Pm	Promecio	$4f^55p^66s^2$	$4f^56s$	$4f^5$	$4f^4$
62	Sm	Samario	$4f^65p^66s^2$	$4f^66s$	$4f^6$	$4f^5$
62	Eu	Europio	$4f^75p^66s^2$	$4f^76s$	$4f^7$	$4f^6$
64	Gd	Gadolinio	$4f^75d6s^2$	$4f^75d6s$	$4f^75d$	$4f^7$
65	Tb	Terbio	$4f^95p^66s^2$	$4f^96s$	$4f^9$	$4f^8$
66	Dy	Disprosio	$4f^{10}5p^66s^2$	$4f^{10}6s$	$4f^{10}$	$4f^9$
67	Ho	Holmio	$4f^{11}5p^66s^2$	$4f^{11}6s$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
68	Er	Erbio	$4f^{12}5p^66s^2$	$4f^{12}6s$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
69	Tm	Tulio	$4f^{13}5p^66s^2$	$4f^{13}6s$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
70	Yb	Itrebio	$4f^{14}5p^66s^2$	$4f^{13}6s$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
71	Lu	Lutecio	$4f^{14}5d6s^2$	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}6s$	$4f^{14}$

Los iones Lantánidos presentan el efecto de contracción, el cual consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida de que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. La contracción de las funciones de onda de los estados $4f$ provoca que estos orbitales se encuentren "protegidos" de las interacciones con "fuerzas exteriores" por los electrones de los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$. Por esta razón las propiedades ópticas de los iones TR^{3+} son ligeramente afectadas por los alrededores y para un ion dado permanecen prácticamente invariables cuando son incorporados como impurezas en todos sus compuestos⁽¹⁴⁾.

Los compuestos de los elementos del grupo de las Tierras Raras tienen la característica de que son muy electropositivos y son esencialmente iónicos. El estado característico de todos los Lantánidos es el trivalente formando generalmente óxidos del tipo TR_2O_3 , aunque algunos son estables con valencia +4, tal es el caso del Cerio, Praseodimio y del Terbio.

Por otra parte, los primeros trabajos acerca de las propiedades ópticas de los lantánidos trivalentes son debidos a J. Becquerel⁽¹⁵⁾ (1929), quien observó a bajas temperaturas que las sales de las tierras raras manifestaban propiedades espectroscópicas, encontró que los espectros de absorción de estas sales se resolvían a bajas temperaturas en numerosas bandas angostas.

Para comprender el origen de tales transiciones H. Berthe⁽¹⁶⁾ y H. A. Kramers desarrollaron las bases teóricas para la interpretación de estos espectros en términos de la Teoría del Campo Cristalino, en la cual se toma en cuenta el efecto de la "red" sobre los iones TR^{3+} en términos del potencial electrostático creado por los iones más próximos al ion impureza TR^{3+} .

J. H. Van Veleck (1937) sugirió que las transiciones observadas inicialmente por J. Becquerel se presentan entre estados $4f$ de su configuración electrónica y son debidos a un mecanismo dipolar eléctrico forzado. Para el caso de ion libre las transiciones intraconfiguracionales son prohibidas, debido a las reglas de selección de Laporte ya que el estado inicial y el final tienen la misma paridad. Van Veleck propuso que tales transiciones se vuelven permitidas cuando el ion lantánido es incorporado a un sistema sólido cristalino, debido a las interacciones con el campo eléctrico producido por los iones de la red que lo rodean.

Los Lantánidos trivalentes poseen propiedades ópticas generales que los distinguen de los demás iones cuando son incorporados a matrices sólidas. Algunas de estas características son: las transiciones intraconfiguracionales se llevan a cabo en la región visible y ultravioleta del

espectro electromagnético; las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son estrechas y sus posiciones son poco sensible a la red que los contiene, las vidas medias son relativamente largas; la alta densidad de niveles de energía que poseen hacen que presenten absorciones y excitaciones en un amplio rango del espectro electromagnético, la figura 2.2 muestra el diagrama de niveles de energía para los lantánidos trivalentes.

Debido a sus propiedades ópticas los TR^{3+} han desempeñado un papel importante en ciertas aplicaciones tecnológicas. Entre ellas podemos mencionar su uso en la fabricación de fósforos químicos utilizados en las pantallas de televisión a color, en la fabricación de detectores de radiación, filtros de luz de banda angosta, convertidores ópticos de luz invisible en luz visible, dispositivos opto-electrónicos, fibras ópticas, memorias ópticas etc⁽¹⁸⁻²²⁾.

Por lo anterior, es importante conocer con exactitud las características ópticas de los iones pertenecientes a las tierras raras trivalentes TR^{3+} cuando son incorporados a sistemas sólidos cristalinos. En este sentido los trabajos desarrollados por Judd⁽²³⁾ y G.S. Ofelt^(24,25) permiten entender y explicar las transiciones ópticas de las tierras raras, e identificar y caracterizar los niveles de energía a partir de los espectros de absorción y de emisión. De manera similar es posible estudiar los mecanismos de relajación no-radiativos que presentan los iones TR^{3+} contenidos en materiales sólidos que son producidos por decaimientos multifonónicos^(23,29-31) y/o por mecanismos de interacción entre dos o más iones lantánidos⁽³¹⁻³⁵⁾.

2.1 NIVELES DE ENERGÍA DE LOS IONES TR^{3+}

Como se mencionó anteriormente, los espectros de absorción y de emisión de los iones Lantánidos trivalentes incorporados a sistemas sólidos, consisten en gran cantidad de bandas angostas y pronunciadas producto de las transiciones entre estados de configuración $4f$. De los resultados del capítulo anterior se tiene que el conjunto complejo de niveles de energía de un ión ópticamente activo es el resultado de las interacciones a las que se encuentra sometido; así, la estructura de los niveles de energía para un ión TR^{3+} incorporado a un sistema sólido es producto de la interacción coulombiana entre sus electrones, el acoplamiento espin-órbita y la interacción del ion TR^{3+} con el medio que los rodea, a través del campo cristalino. La estruc-

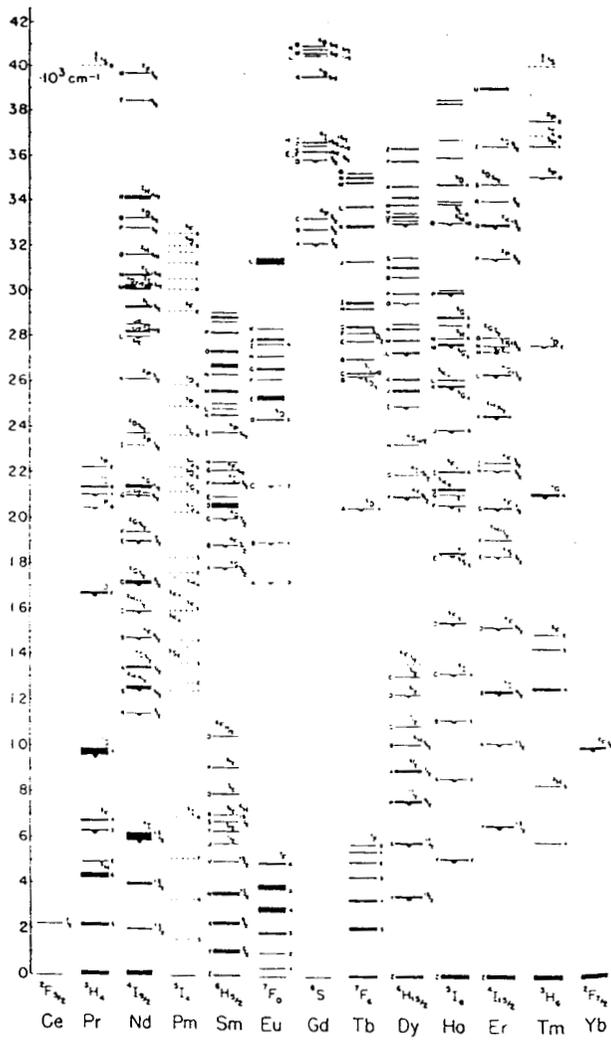


Figura 2.2 Diagrama de niveles de energía para los iones de Lantanidos trivalentes.

tura de niveles de energía puede ser entendida en términos de estas interacciones mediante los métodos de operadores tensoriales desarrollados por Racah y Judd⁽³⁶⁾. El Hamiltoniano que determina la distribuciones de niveles de energía está dado por la ec. 1.131

$$\hat{H}_0 = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{sp} + \hat{V}_{cc}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) + \hat{V}_{cc} \quad (2.1)$$

La interacción del ion TR^{3+} con los elementos de la red que lo rodea está representada por el término **campo cristalino** \hat{V}_{cc} como^(14,38)

$$\hat{V}_{cc} = \sum_{q,k,i} B_q^k [C_q^k]_i \quad (2.2)$$

donde B_q^k son los parámetros del campo cristalino, los términos C_q^k son los operadores tensoriales esféricos, la suma se lleva a cabo sobre todos los electrones de la capa $4f$. La forma exacta de los parámetros B_q^k depende de la distancia de separación entre el ion R^{3+} y sus vecinos, y es fuertemente dependiente naturaleza del sitio de simetría en que se encuentra el ion R^{3+} .

Para los iones de Tierras Raras en los materiales considerados en este trabajo, los diferentes términos de hamiltoniano del sistema satisfacen la condición : $\hat{H}_{cc} < \hat{H}_{sp} < \hat{H}_{col}$ con energías características típicas de $\simeq 100 \text{ cm}^{-1}$, 1000 cm^{-1} y 10000 cm^{-1} respectivamente. El diagrama de la figura 2.3 muestra los efectos de las distintas contibuciones del Hamiltonino total del sistema.

Dada la imposibilidad de resolver de manera exacta la ecuación de Schrodinger para sistemas de más de un electrón, es necesario hacer una serie de aproximaciones que permitan encontrar su solución . Tales aproximaciones dan lugar a la solución de la ecuación de Schrodinger en los distintos esquemas⁽¹⁴⁾.

- **Aproximación de Campo Central.** Esta primera aproximación es válida para átomos ligeros y consiste en asumir que la interacción coulombiana puede ser substituida por un potencial con simetría radial tomado de manera que incluya, en promedio, los efectos de apantallamiento que sobre cada electrón producen los electrones restantes. Así mismo

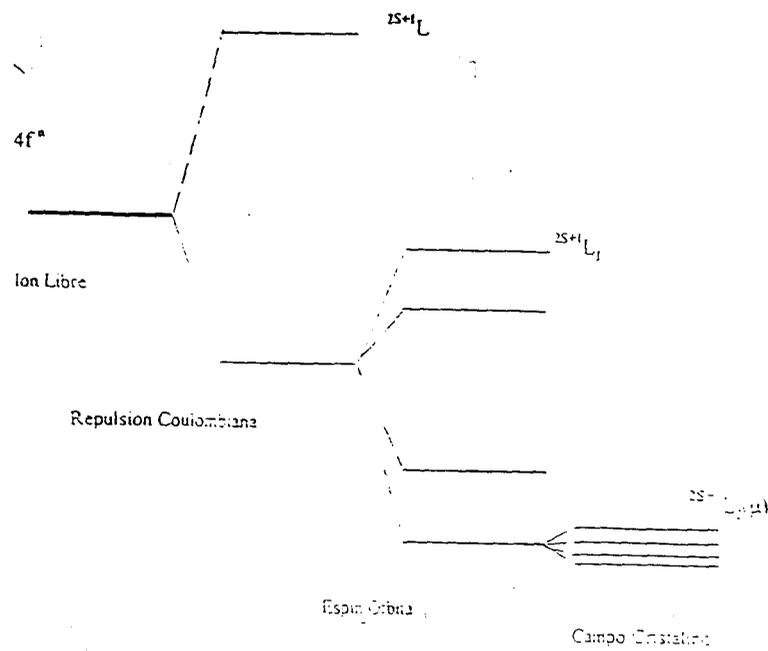


Figura 2.3 Desdoblamiento de los niveles de energía de los iones de TR^{3+} debido a las diferentes contribuciones del Hamiltoniano.

se considera que el término correspondiente a la interacción espin-órbita es despreciable.

El Hamiltoniano para el sistema en esta aproximación se escribe como:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_i) \right] \quad (2.3)$$

las soluciones a la ec. de Schrodinger correspondiente son funciones de onda del tipo hidrogenoide las cuales sólo dependen de los números cuánticos n y l .

- **Aproximación de Russel-Sanders.** En esta aproximación la interacción electrostática entre los electrones es considerada en su forma explícita $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$, despreciando aún el término correspondiente a la interacción espin-órbita. El Hamiltoniano para el sistema se expresará de la siguiente forma⁽¹⁴⁾

$$\hat{H}_{RS} = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col}$$

$$\hat{H}_{RS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

este Hamiltoniano conmuta con los operadores momento angular L^2 , con el spin S^2 , con el momento angular total J^2 y con las componentes z de estos momentos angulares. En estas condiciones los números cuánticos asociados a los operadores L , S , J , M_L , M_S y M_J resultan ser "buenos" números cuánticos para describir los estados del sistema. Sin embargo, solo 4 de ellos son independientes, siendo usualmente escogidos los números cuánticos L , S , M_L y M_S . Tomando en cuenta únicamente la interacción coulombiana de los electrones, ésta es únicamente capaz de separar los estados del sistema para diferentes valores del momento angular L . La simetría esférica del Hamiltoniano de la ec. 2.4 tiene como consecuencia que los niveles de energía no dependan de M_L , ni de M_S esta situación permite que los estados del sistema se especifiquen por la notación ^{2S+1}L .

- **Espin-órbita como perturbación al esquema de Russel-Sanders.** La siguiente etapa de aproximación considera la interacción espin-órbita $\hat{H}_{sp} = \sum_i \zeta_i(r) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i)$ como una pequeña perturbación al Hamiltoniano de la ec 2.4. El hamiltoniano en estas condi-

ciones es de la forma⁽¹⁴⁾

$$\hat{H} = \hat{H}_{RS} + \hat{H}_{so} \quad (2.5)$$

Las correcciones a los niveles de energía originados por el término \hat{H}_{so} las podemos determinar utilizando los métodos de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Los resultados más importantes que se obtienen en este esquema los podemos resumir de la siguiente manera: genera un rompimiento de la degeneración de los estados ^{2S+1}L produciendo estados con degeneración $2J + 1$. los niveles de energía son aún independientes del número cuántico M_J y el hecho de que esta aproximación mezcla estados de diversos valores de L y S pero con el mismo valor de J , tienen en consecuencia que L y S ya no puedan ser considerados como "buenos" números cuánticos para especificar los estados del sistema.

- **Acoplamiento Intermedio.** En este esquema las contribución de las interacción espin-órbita y electrostática son del mismo orden, por lo que ninguno de los dos términos puede ser despreciado. Las correcciones al esquema de Russell-Sanders, se obtienen considerando simultáneamente dichos términos. El Hamiltoniano del sistema se puede escribir como

$$\hat{H}_{INT} = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{so} \quad (2.6)$$

este Hamiltoniano tiene la propiedad de que conmuta con los operadores J^2 y M_J pero no conmuta con L , S , M_L y M_S , lo que hace que J y M_J sean los números cuánticos adecuados para describir los estados del sistema, los cuales en este acoplamiento no son estados puros del acoplamiento LS ni son estados puros del acoplamiento jj y los podemos expresar como

$$\gamma^4 f^n [S, L] J = \sum_{\gamma SL} C(\gamma SL) |\gamma^4 f^n SLJ\rangle \quad (2.7)$$

donde γ representa cualquier otro número cuántico necesario para identificar el estado y $C(\gamma SL)$ son coeficientes que dependen de magnitud de la interacción espin-órbita y de la interacción coulombiana.

Finalmente al considerar la interacción con el campo cristalino se observan resultados importantes en la distribución de estados del sistema, entre los cuales se pueden resaltar dos efectos: El campo cristalino remueve parte de la degeneración $2J + 1$ de los multipletes $^{2S+1}L_J$ produciendo estados nuevos llamados niveles Stark, los cuales son denotados como $^{2S+1}L_J(\mu)$ donde μ es un número cuántico asociado con la simetría del campo cristalino. El segundo resultado que se obtiene de la consideración del campo cristalino es que este da origen a una mezcla de estados con el mismo valor de μ pero con diferentes valores de J . Como consecuencia J ya no puede ser considerado como un "buen" número cuántico y los estados del sistema se pueden expresar en la forma

$$|\gamma 4f^n [S, L, J] \mu\rangle = \sum_{\gamma SL} C(\gamma SLJJ_z) |\gamma 4f^n SLJJ_z\rangle \quad (2.8)$$

donde los coeficientes $C(\gamma SLJJ_z)$ dependen de la magnitud del campo cristalino y de las magnitudes de las otras interacciones. Aunque S, L y J son utilizados para denotar los estados del sistema se entiende que μ es un buen número cuántico y los restantes números cuánticos del lado izquierdo (S, L y J) únicamente representan el multiplete dominante en la combinación lineal.

El procedimiento mencionado arriba en la práctica es mucho más complicado por la dificultad de calcular o estimar la magnitud del campo cristalino y las funciones de onda radiales. Mas aún sólo es posible realizarlos dichos cálculos si la simetría del sitio donde se encuentra el ion TR^{3+} está bien definido. En materiales vítreos por ejemplo, las variaciones de la magnitud del campo cristalino y de la simetría que hay de "sitio" a "sitio" da origen a anchuras inhomogéneas de las bandas y generalmente no es posible realizar un análisis de la estructura de niveles Stark^(37,38). En materiales donde es posible realizar este cálculo, a menudo es factible adicionar las contribuciones de efectos relativistas o de tres cuerpos para obtener mejores ajustes a los datos experimentales.

2.2 MECANISMOS DE TRANSICIONES.

Las transiciones entre los estados responsables de los espectros ópticos de absorción-emisión del los iones TR^{3+} , incorporados en una matriz sólida pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos. Frecuentemente estos mecanismos se clasifican como procesos radiativos y procesos no-radiativos, mientras que los primeros involucran la absorción o la emisión de radiación electromagnética, los segundos involucran un intercambio de energía con la red que los contiene y/o con otros iones presentes en el sistema.

Dentro de los mecanismos más comunes para las transiciones radiativas en los iones de tierras raras trivalentes se encuentran las transiciones dipolares eléctricas forzadas; mientras que para las transiciones no-radiativas los procesos más comunes son del tipo multifonónicos.

En cuanto a las transiciones radiativas, las probabilidades de transición están dadas en términos de la regla de oro de Fermi (ec. 1.15), la cual se expresa en función del elemento de matriz asociado a la transición entre los estados inicial y final.

$$M_{if} = \langle \Psi_f | \hat{H}_1 | \Psi_i \rangle \quad (2.9)$$

si se considerara que estas son de naturaleza dipolares eléctricas el elemento de matriz involucrado en la transición es de la forma

$$M_{ed} = \langle \Psi_f | \hat{P} | \Psi_i \rangle \quad (2.10)$$

donde $|\Psi_f\rangle$ es la función de onda del estado final, \hat{P} es el operador dipolo eléctrico y $|\Psi_i\rangle$ es la función de onda del estado inicial. El operador dipolo eléctrico conecta estados con paridad distinta. En el caso de iones libres de TR^{3+} las transiciones estados de la configuración $4f^n$, el elemento de matriz en la ec. 2.10 es cero ya que ambos estados tienen la misma paridad y la transición se dice que es prohibida.

Como se mencionó previamente, Van Veleck propuso que las transiciones observadas en las sales de tierras raras eran debidas a transiciones dipolares eléctricas forzadas. El propuso que las componentes impares del campo cristalino mezcla estados de paridad distinta dentro de estados $4f^n$ (configuraciones mezcladas). En 1962 Judd⁽²³⁾ y G.S. Ofelt⁽²⁴⁾ desarrollaron de

manera independiente modelos fenomenológicos similares y cuantificaron estas interacciones. Ellos consideraron que la acción del campo eléctrico es mezclar estados de paridad opuesta entre los estados de la configuración fundamental, dando como resultado, elementos de matriz distintos de cero entre componentes de distinta paridad que aparecen en la mezcla. Unas descripciones detalladas de los trabajos de la teoría de Judd-Ofelt se encuentran en las referencias (23,34,38,39) y aquí sólo se presentará un breve resumen.

La aproximación realizada por Judd-Ofelt es sencillamente la aplicación de la teoría de perturbaciones, tomando los términos impares del Hamiltoniano del campo cristalino \hat{V}_c , como una perturbación la cual provoca una mezcla de estados con paridad opuesta a los estados iniciales $4f^n$. Usando la aproximación la teoría de perturbaciones a primer orden los nuevos estados están dados por

$$|\psi_A\rangle = |\phi_A\rangle - \sum_B \frac{\langle \phi_B | \hat{V}_c | \phi_A \rangle}{E_A - E_B} |\phi_B\rangle \quad (2.11)$$

donde $|\phi_B\rangle$ y E_B son las funciones de onda y la energía de los estados que provienen de la configuración $4f^{n-1}5d$, $|\phi_A\rangle$ y E_A son la función de onda y la energía de un estado que proviene de la configuración $4f^n$ y la sumatoria es sobre todos los estados de la configuración que tienen paridad opuesta a la configuración $4f^n$.

El elemento de matriz dipolar eléctrico 2.10 puede escribirse en términos de las funciones de onda 2.11 donde los estados inicial $|\Psi_I\rangle$ y final $|\Psi_F\rangle$ están dados por la sustitución $|\phi_A\rangle \rightarrow |\phi_I\rangle$ y $|\phi_B\rangle \rightarrow |\phi_F\rangle$ es decir:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_F | \hat{P} | \Psi_I \rangle &= \langle \Psi_F | \hat{P} | \Psi_I \rangle - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | \hat{V}_c | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | \hat{P} | \Phi_F \rangle}{E_F - E_B} - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | \hat{P} | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | \hat{V}_c | \Phi_F \rangle}{E_I - E_B} \\ &\quad - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | \hat{V}_c | \Phi_I \rangle}{E_I - E_B} \sum_B \frac{\langle \Phi_F | \hat{V}_c | \Phi_B \rangle}{E_F - E_B} \langle \Phi_B | \hat{P} | \Phi_B \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

esta expresión puede ser simplificada como

$$\langle \Psi_F | \hat{P} | \Psi_I \rangle = - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | \hat{V}_c | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | \hat{P} | \Phi_F \rangle}{E_F - E_B} - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | \hat{P} | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | \hat{V}_c | \Phi_F \rangle}{E_I - E_B} \quad (2.13)$$

donde los elementos de matriz formados por los estados de la misma paridad son iguales a cero.

La contribución principal de Judd-Ofelt radica en la simplificación de esta expresión. A partir de dos suposiciones:

1. Los estados $4f^{n-1}5d$ y $4f^{n-1}5g$ los cuales se mezclan con la configuración $4f^n$ se consideran completamente degenerados.
2. La diferencia de energía entre los estados originados de las configuraciones mayores $4f^{n-1}5d$ y $4f^{n-1}$ y de los estados que provienen de la configuración $4f^n$ son aproximadamente iguales ie. $E_I - E_B \simeq E_F - E_B$.

La primera suposición permite el uso de la cerradura para simplificar la sumatoria sobre B, mientras que la segunda permite que los dos términos en la ec 2.12 puedan ser combinados en un solo término. La ecuación resultante puede ser aun más simplificada si se suma sobre todos los niveles Stark de los multipletes superiores e inferiores. El resultado usualmente se escribe en términos de la magnitud de dipolo eléctrico para las transiciones de multiplete a multiplete S_{ed} , es proporcional al cuadrado del elemento de matriz y puede ser escrita como

$$S_{ed}([S, L]J, [S', L']J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle [S, L]J || U^t || [S', L']J' \rangle|^2 \quad (2.14)$$

El resultado principal de la teoría de Judd-Ofelt consiste en que las intensidades de las bandas de absorción se pueden expresar en términos de tipos de coeficientes. Siendo uno de ellos los elementos de matriz doblemente reducidos $\langle [S, L]J || U^t || [S', L']J' \rangle$ los cuales dependen sólo de las funciones de onda angulares y son considerados usualmente independientes del material donde se encuentra incorporado los iones TR^{3+} y han sido tabulados por Carnall, Crosswite y Crosswite . Los otros son las funciones de onda radiales y otros factores, las cuales dependen explícitamente del potencial de interacción del ión TR^{3+} con sus alrededores, dada la dificultad de conocer la interacción de manera explícita, conviene mejor trabajarlos como parámetros fenomenológicos por ajustar de manera experimental. Estos parámetros son conocidos como

parámetros de Judd-Ofelt y se denotan como Ω_t 's (Ω_2, Ω_4 y Ω_6). Estos parámetros a su vez dependen de dos contribuciones; los parámetros del Campo Cristalino B_q^k (dados por la ec 2.2) los cuales contienen la dependencia de la vecindad en la que se encuentra el ion TR^{3+} y la contribución de las integrales de las funciones radiales, las cuales se relacionan con la Covalencia entre el ion TR^{3+} y los iones ligando de la matriz sólida⁽³⁸⁾.

Por otra parte se tiene que la probabilidad para la transición dipolar eléctrica del multiplete $[[S, L]J\rangle$ al multiplete $[[S', L']J'\rangle$, está relacionada con la magnitud de intensidad de línea y puede ser escrita como

$$A[[S, L]J\rangle, [[S', L']J'\rangle] = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda_p^3} \chi_{cd} S_{cd} [[S, L]J\rangle | [[S', L']J'\rangle] \quad (2.15)$$

con $\chi_{cd} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$, donde n es el índice de refracción, e es la carga del electrón, λ_p es la longitud de onda de la transición y χ_{cd} es la corrección local del campo en el multiplete inicial

El tiempo de vida media radiativo τ_{rad} de un multiplete $[[S, L]J\rangle$ está relacionado con la razón de decaimiento a través de

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{[S', L']J'} A[[S, L]J\rangle, [[S', L']J'\rangle] \quad (2.16)$$

donde la sumatoria se realiza sobre todos los multipletes de baja energía. Es posible definir una razón de ramificación (BR) para una transición dipolar eléctrica del multiplete $[[S, L]J\rangle$ al multiplete $[[S', L']J'\rangle$ como

$$\beta[[S, L]J\rangle, [[S', L']J'\rangle] = A[[S, L]J\rangle, [[S', L']J'\rangle] \tau_{rad} \quad (2.17)$$

La razón BR para una transición es una medida de la intensidad relativa de una transición a la intensidad total de todas las transiciones originadas en un multiplete dado.

Otra cantidad importante es la magnitud de la constante de oscilador " f " de una transición la cual puede escribirse como

$$f[[S, L]J\rangle, [[S', L']J'\rangle] = \frac{8\pi m\nu}{3h(2J+1)c^2n^2} \chi_{cd} S_{cd} [[S, L]J\rangle | [[S', L']J'\rangle] \quad (2.18)$$

donde m es la masa del electrón, ν es la frecuencia de la transición.

Los parámetros de Judd-Ofelt para una combinación específica de TR^{3+} - Red, son determinados mediante un ajuste experimental en el cálculo de la magnitud de la f de oscilador para las transiciones del multiplete del estado base al multiplete del estado excitado, utilizando la ecuación 2.18. La magnitud de la f de oscilador de la transición de multiplete a multiplete se determina del espectro de absorción mediante la expresión

$$f[[S, L]J], [[S', L']J'] = \frac{mC}{\pi\epsilon^2N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.19)$$

donde N es la concentración de iones TR^{3+} en la muestra, $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción a la frecuencia ν y la integral se realiza sobre todo el rango de frecuencias de la transición.

Una vez que los parámetros de Judd-Ofelt han sido determinados a partir del procedimiento de ajuste es posible determinar los tiempos de vidas medias radiativos de los estados excitados y las magnitudes de las f de oscilador de las transiciones.

2.3 TRANSICIONES NO RADIATIVAS : DECAIMIEN- TOS MULTIFONÓNICOS

Los iones de Lantánidos trivalentes TR^{3+} incorporados a sistemas sólidos pueden sufrir transiciones desde sus estados excitados de manera radiativa o por medio de mecanismos que involucran la interacción del ion R^{3+} con la red que lo contiene, a través del intercambio de uno o más fonones. La acción del campo cristalino sobre el ión desdobra los niveles en una estructura fina y agrupa líneas muy cercanas entre sí, dentro de los multipletes originados por efecto Stark del campo cristalino, ocurren transiciones muy rápidas que involucran una pequeña cantidad de fonones. La separación de éstos son del orden de energías fonónicas ($\Delta\kappa T$). A temperatura ambiente la razón de decaimiento para las transiciones intra multiplete son del orden de $10^{12} S^{-1}$, debido a lo anterior el rápido equilibrio térmico los niveles Stark de un multiplete dado permite estudiar las comparativamente lentas transiciones entre multipletes sin tomar en cuenta las transiciones intramultipletes.

Empíricamente se tiene que las razones de decaimiento multifonónica dependen de la tem-

peratura de la muestra y de la separación en energía de los multipletes^(26,30,31,34), además, la razón de un decaimiento multifonónica es comparable con la razones de decaimiento medida experimentalmente y con la radiativa predicha por la teoría da Judd-Ofelt. En ausencia de cualquier otra interacción los tiempos de vida media medidos y predichos están relacionados por

$$\frac{1}{\tau_{mca}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{mp} \quad (2.20)$$

donde W_{mp} es la razón de decaimiento multifonónica. Se encuentra que las probabilidades de decaimiento multifonónicas para diferentes transiciones en una matriz sólida dada dependen exponencialmente de la diferencia de energía entre los multipletes superiores e inferiores. Esta relación es conocida como **Ley Gap** (LG) y está dada por

$$W_{mp} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.21)$$

donde C y α son constantes que dependen de la naturaleza de la matriz y ΔE es la diferencia de energía entre el multipletes involucrados en la transición.

Cuando las constantes C y α son conocidas para un material dado, esta ley puede ser utilizada para determinar la razón de transiciones multifonónicas que se llevan a cabo en dicho material. Es importante mencionar que la **LG** es válida sólo para los casos en los cuales la transición involucra un gran número de fonones⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

Capítulo 3

TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS SÓLIDOS.

Los sistemas luminiscentes se pueden clasificar en dos categorías:

1. Sistemas en los cuales la absorción y emisión de la radiación electromagnética ocurren en el mismo "centro ópticamente activo".
2. Sistemas en los cuales la absorción de radiación electromagnética ocurre en un centro sensor (S) y la emisión ocurre en otro centro diferente i.e., en el activador (A) del sistema.

En los sistemas del tipo 2 desde que se crean los estados excitados electrónicos por medio de absorción de radiación electromagnética, la energía puede viajar dentro del material de un centro ópticamente activo a otro hasta que la energía es disipada en forma emisión de radiación electromagnética. A ese proceso se le conoce en la literatura con el nombre de **transferencia de energía**.^(10,13,50) Este tipo de fenómenos ocurren en un gran número de materiales diferentes bajo condiciones físicas diversas y constituyen un tema de investigación importante en los últimos años; esto es debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas como de convertidores de luz invisible en luz visible y a la búsqueda nuevos materiales que puedan ser utilizados para producir radiación tipo láser, etc.

El tipo de procesos que se estudian en este trabajo son aquellos que **no involucran** como parte del mecanismo básico de transferencia de energía el movimiento de portadores de carga

del sistema, de esta manera se puede decir que el tipo de procesos que se presentan en los materiales estudiados en este trabajo, se clasifican en procesos **radiativos** y **no-radiativos**. Las características principales de estos mecanismos de transferencia de energía, se describirán a continuación.

3.1 MECANISMO RADIATIVO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.

El mecanismo **radiativo** de transferencia de energía consiste básicamente en que un centro sensor (S), buen absorvedor de la radiación electromagnética incidente sobre la muestra, emite un fotón de energía $h\nu$ que es reabsorbido por los activadores (A) presentes en el sistema. En este tipo de procesos la luminiscencia del sistema correspondiente puede ser descrita en términos del modelo de la figura 3.1:^(10,43,44,45)

1. En la primera etapa se tiene la excitación del sensor. Al incidir luz sobre el sistema, la absorción de ésta por los sensores se encarga de llevar a los iones S a estados superiores de su espectro de energía, con lo cual se produce la condición de excitación indispensable para que un proceso luminiscente pueda ocurrir.
2. En la segunda etapa, la transferencia de energía $S \rightarrow A$: Al regresar al estado base los iones S, emiten radiación electromagnética de energía $h\nu$, la cual puede ser reabsorbida por los iones A con una cierta probabilidad W_{SA} . La reabsorción por parte de los iones A del sistema de la luz emitida por los iones S al regresar al estado base ocasiona que los activadores pasen a un estado excitado de su espectro de energía.
3. En la tercera etapa, la relajación de los activadores. Al regresar los iones A a su estado base se observa la emisión de luz por parte de estos iones.

De acuerdo a este modelo las propiedades ópticas de este tipo de sistemas, dependen fundamentalmente de la presencia simultánea de los iones S y A en cada muestra. En este caso, la luminiscencia se produce en los dos centros ópticamente activos (S y A) operando en cascada.^(10,48) Dado que el mecanismo radiativo de transferencia de energía involucra la reabsorción de radiación electromagnética la forma de la muestra resulta ser muy importante y es, de hecho,

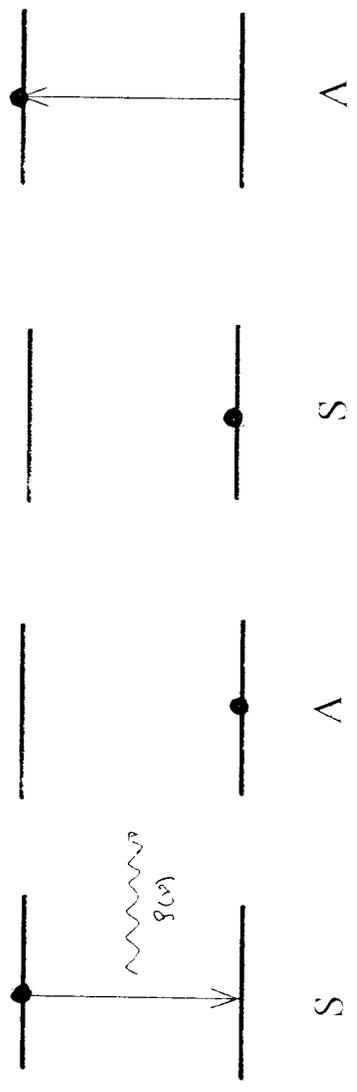


Figura 3.1 Diagrama utilizado para explicar los procesos radiativos de transferencia de energía

determinante para la eficiencia que pueden llegar a tener este tipo de procesos. En este sentido, dado que la emisión de los iones S en el sistema no tienen una dirección privilegiada, es de esperarse que la eficiencia de este tipo de procesos de transferencia de energía sea mayor en muestras de forma esférica que en el caso de muestras en forma de una película delgada.

Tomando en cuenta las ideas anteriores se puede decir en resumen, que un proceso radiativo de transferencia de energía se observará en un sistema si se satisfacen las siguientes condiciones:

1. Se requiere que el espectro de emisión de los iones S presentes en el sistema, traslape el espectro de absorción de los activadores.
2. Es necesario que los iones activadores del sistema sean "buenos" absorbedores de radiación electromagnética en la región del espectro en donde se presenten las emisiones de los iones S.

Estas condiciones se muestran de manera esquemática en la figura 3.2.

Cuando un sistema presenta un mecanismo de transferencia de energía radiativo su luminiscencia presenta características muy peculiares que permiten identificarlo. Estas características son debidas principalmente a que estos procesos involucran la reabsorción de radiación electromagnética por parte de los activadores presentes en el sistema, lo que hace que la emisión asociada a los iones S de la muestra posea las siguientes características particulares

1. "La emisión S del sistema" presenta una estructura (huecos) en las posiciones en las cuales el espectro de absorción de los iones activadores del sistema muestra máximos relativos. De manera similar, la emisión de los iones S presenta máximos en las posiciones donde el espectro de absorción de los activadores del sistema presenta mínimos relativos^(13,45) (fig.3.3). De esta manera, una medida de la "eficiencia" η en este tipo de procesos de transferencia, se puede obtener si se compara el valor del área (I_T) asociada a los huecos que aparecen en el espectro de emisión de los sensores del sistema, con el valor del área (I_0) relacionada a esta emisión en la ausencia de los iones activadores, de manera que:

2.

$$\eta = \frac{I_T}{I_0} \quad (3.1)$$

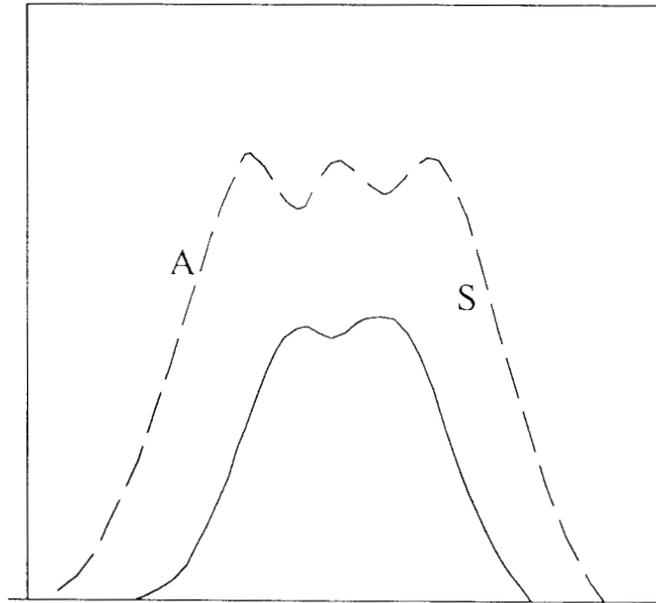


Figura 3.3 Correlación entre la emisión de los sensores (—) y la absorción de los activadores (---).

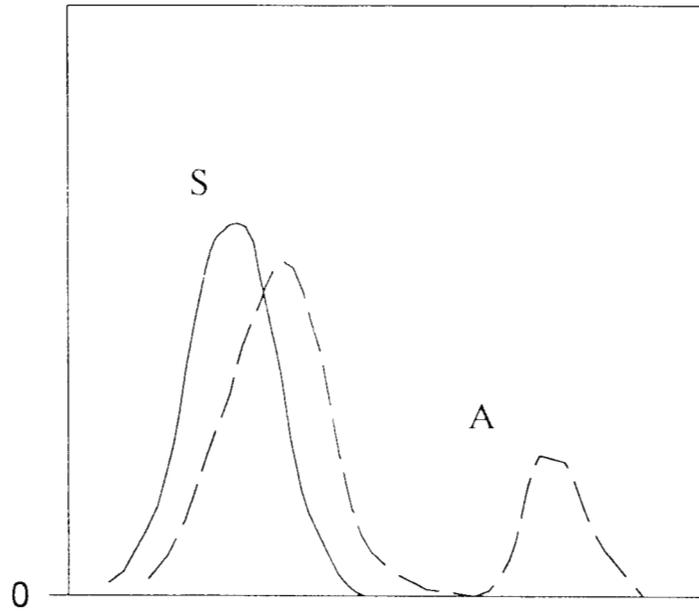


Figura 3.2 Condiciones que se requien satisfacer para llevaser a cabo un proceso radiativo de transferencia de energía $S \rightarrow A$.

3. La emisión de iones sensores del sistema posee las mismas características (en cuanto a tiempo de vida media del estado excitado, posición y ancho de las bandas de emisión) que presenta la emisión de los iones S en ausencia de los activadores en el sistema cristalino.⁽¹³⁾

La probabilidad de efectuar una transferencia de energía de este tipo entre un ion S y un activador A, que se encuentran separados por una distancia R está dada por⁽⁴⁵⁾

$$W_{SA}(R) = \frac{Q_A}{4\pi R^2 \tau_S} \int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad (3.2)$$

donde Q_A es la sección transversal de absorción de los iones, τ_S es el tiempo de vida media del estado excitado del ion S, $g_S(\nu)$ es la forma normalizada del espectro de emisión del ion S y $g_A(\nu)$ la forma normalizada del espectro de absorción del ion activador A

3.2 MECANISMO NO RADIATIVO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.

3.2.1 PROCESO RESONANTE

Cuando los mecanismos para la transferencia de energía son **no radiativos**, la eficiencia del proceso depende críticamente de la coincidencia que puede existir entre los niveles de energía de los iones S y A. En un caso como éste, es por medio de un **proceso resonante** que se puede transferir la energía de excitación del ion S al ion A. Dado que éste es el tipo de procesos se presentan en los sistemas que se estudian en este trabajo, se describen a continuación sus principales características.

En el modelo que comúnmente se emplea para describir los procesos no radiativos de transferencia de energía, tanto el sensor como el activador del sistema se encuentran caracterizados por **dos niveles de energía** tal y como se ilustra en la figura 3.4.

En una primera aproximación al problema, se considerarán sistemas que presentan concentraciones tanto de iones S como A que son lo suficientemente bajas para que la probabilidad de que ocurra migración de energía sea despreciable. De esta manera, dos de los estados del sistema completo S-A resultan de interés para la discusión:

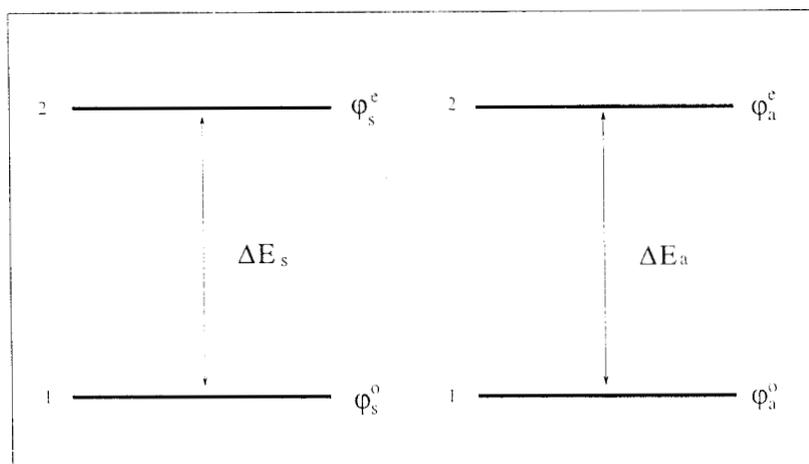


Figura 3.4 Niveles de energía de los iones S y A para la transferencia de energía no radiativa ΔE_s ΔE_a .

1. El estado I donde el ión S está en el estado excitado de energía (descrito por la función de onda φ_S^e) y el ión A en su estado base (al que le corresponde la función φ_A^o).
2. El estado F en el que el ion S ha regresado a su estado base φ_S^o y el ion A se encuentra ahora en el estado excitado descrito por la función de onda φ_A^e .

De acuerdo con este modelo un proceso de transferencia de energía S \rightarrow A es el que se encarga de llevar al sistema completo (S-A) del estado "I" al estado "F" al producir, con una probabilidad W_{SA} , la transición I \rightarrow F.

Con base a la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, dicha probabilidad está dada por la ec 1.15 ^(10.13)

$$W_{SA} = \frac{2\pi}{h^2} \left| \langle \Psi_f | \hat{H}_1 | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (3.3)$$

donde \hat{H}_1 representa el Hamiltoniano de interacción entre los iones S y A que, es capaz de producir las transiciones I - F descritas anteriormente. En la última ecuación, Ψ_f y Ψ_i representan las funciones de onda de cada uno de los estados de energía del sistema S-A involucrados en la transición las cuales quedan dadas, en términos de las funciones de onda de cada uno de los iones S y A por :

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \varphi_S^e(r_1) \varphi_A^o(r_2) - \varphi_S^e(r_2) \varphi_A^o(r_1) \right\} \quad (3.4)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \varphi_S^o(r_1) \varphi_A^e(r_2) - \varphi_S^o(r_2) \varphi_A^e(r_1) \right\} \quad (3.5)$$

De la relación 3.3 resulta clara la necesidad de conocer de que tipo es la interacción H_1 entre los elementos del sistema S-A, que es capaz de producir la transferencia de energía. Dicha interacción puede ser de dos tipos principalmente: de tipo **electrostático** o de **intercambio** (10).

INTERACCIÓN DE TIPO MULTIPOLAR

Si se considera que la interacción entre los electrones de cada uno de los iones S y A del sistema es del tipo Coulombiano el Hamiltoniano de interacción H_1 toma la forma

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.6)$$

donde las sumas corren sobre la distribución de electrones de cada uno de los iones del sistema.

Resulta conveniente desarrollar en serie de Taylor el Hamiltoniano H_1 en torno del valor R de la separación que hay entre los dos iones en la red sólida. En este caso, la interacción entre los iones S y A toma la forma ^(9,46):

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{kR^3} \left\{ \vec{r}_s \cdot \vec{r}_a - \frac{3 \left(\vec{r}_s \cdot \vec{R} \right) \left(\vec{r}_a \cdot \vec{R} \right)}{R^2} \right\} + \vartheta \left(\frac{1}{R} \right) \quad (3.7)$$

donde el primer término (que es proporcional a R^{-3}) representa una interacción de tipo Dipolo-Dipolo entre los elementos S y A del sistema y donde los términos $\vartheta \left(\frac{1}{R} \right)$, de orden superior en $\frac{1}{R}$ se asocian con interacciones del tipo Dipolo-Cuadrupolo, Cuadrupolo-Cuadrupolo, etc. En la ecuación 3.7 los vectores \vec{r}_s y \vec{r}_a están definidos en términos de la posición que guardan (con respecto de su núcleo) los electrones de cada uno de los iones S y A del sistema, de manera que:

$$\begin{aligned} \vec{r}_s &= \sum_m \vec{r}_{sm} \\ \vec{r}_a &= \sum_n \vec{r}_{an} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Por otra parte, si las características del sistema que se estudia son las adecuadas para que exista un "traslape considerable" entre las nubes electrónicas de los iones S y A la interacción entre ellos puede ser del tipo de intercambio, con lo que el Hamiltoniano H_1 de la ecuación 3.3 toma la forma ⁽⁴⁶⁾:

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j \quad (3.9)$$

en la que J_{ij} representa a la integral del sistema⁽¹⁰⁾

En cualquiera de estos casos, una vez que se conoce la forma del Hamiltoniano \hat{H}_1 se puede calcular la probabilidad W_{sa} con la que ocurre el proceso de transferencia de energía, si es que se conocen explícitamente las funciones de onda φ_S y φ_A de los iones S y A del sistema. En este sentido, es necesario decir algo sobre la **normalización** de las funciones de onda Ψ_I y Ψ_F que describen los estados I y F del sistema S-A involucrados en la Transferencia de Energía.

Debido a la interacción que hay entre cada uno de los iones del sistema con los elementos de la red que los contiene existe una indeterminación medida por el valor de ρ_E en la ecuación 3.3 en los estados de energía de cada uno de estos iones. En este sentido, Dexter ha propuesto la siguiente técnica para la normalización de las funciones de onda del sistema⁽⁴⁷⁾.

i) Se propone que resulta conveniente normalizar las funciones de onda φ_S^e y φ_A^e de los estados iniciales de los iones S y A de la forma usual o introducir las nuevas funciones $P_S^e(w_S^e)$ y $P_A^e(w_A^e)$ para "medir" la probabilidad de encontrar a los iones S y A en los estados de energía w_S^e y w_A^e , respectivamente.

De esta manera se tiene que:

$$\int |\varphi_S^e|^2 d\tau = \int |\varphi_A^e|^2 d\tau = 1 \quad (3.10)$$

$$\int P_S^e(w_S^e) dw_S^e = \int P_A^e(w_A^e) dw_A^e = 1 \quad (3.11)$$

ii) Se propone además, que en el estado final Ψ_F del sistema S-A las funciones de onda que describen los estados en que se encuentran cada uno de los iones S y A están normalizadas para que la probabilidad de encontrar a cada uno de los iones en los estados finales de energía w_S^o y w_A^e sea proporcional al número total de posibilidades que existen para cada uno de estos estados, de manera que :

$$\frac{1}{\Delta w_S} \int_w^{w+\Delta w} dw_S^e \int |\varphi_S^e|^2 d\tau = \frac{1}{\Delta w_A} \int dw_A^e \int |\varphi_A^e|^2 d\tau = 1 \quad (3.12)$$

De esta forma, si la energía del sistema en el estado Ψ_I es $E_I = w_S^e - w_S^o$, mientras que en el estado Ψ_F es $E_F = w_A^e - w_A^o$, la probabilidad con que puede ocurrir la Transferencia de Energía S- A está dada por

$$W_{sa} = 2\pi \sum_I \sum_F (g_S g_A)^{-1} \int dw_A^e \int dw_S^o \int dw_A^o P_S^e \int dw_S^e P_S^e |\langle H_1(w_S^e, w_A^e; w_S^o, w_A^o) \rangle_{IF}|^2 \delta[(w_S^e - w_S^o) - (w_A^e - w_A^o)] \quad (3.13)$$

donde la función delta indica que la transferencia de energía se produce (de acuerdo con el modelo de la figura 3.4 a un valor fijo de la energía del sistema, para la que se tiene que $E_I = E_F$. La suma sobre los estados I y F hace explícita (en la ecuación 3.13) la necesidad de tomar en cuenta que puede haber más de una configuración energética del sistema que contribuye a la transferencia de energía detectada experimentalmente. En la ecuación 3.13, g_S y g_A representan las degeneraciones de los estados finales de energía de los iones S y A respectivamente, y aparecen en esta ecuación al considerar la normalización de Dexter para las funciones de onda del sistema ⁽⁴⁷⁾.

Integrando sobre los estados finales w_S^o del sensor y tomando en cuenta el hecho de que $E = w_S^e - w_S^o = w_A^e - w_A^o$ se tiene que:

$$W_{sa} = 2\pi \sum_I \sum_F (g_S g_A)^{-1} \int dw_A^e \int dw_S^o \int dw_A^o P_S^o \int dw_S^e P_S^e | \langle H_1(w_S^e, w_A^o; w_S^o - E, w_A^e - E) \rangle_{IF} |^2 \quad (3.14)$$

A partir de esta expresión se puede calcular la probabilidad W_{sa} si se sustituye la expresión de \hat{H}_1 que determina el tipo de interacción que produce la transferencia de energía. Por ejemplo, en el caso en que la interacción entre los iones S y A es electrostática del tipo Dipolo-Dipolo, la probabilidad W_{sa} toma la forma

$$W_{sa} = 2\pi \sum_I \sum_F \frac{e^4}{k^2 R^6} (g_S g_A)^{-1} \int dE \int dw_A^o P_S^o \int dw_S^e P_S^e | \langle \vec{r}_S \rangle \cdot \langle \vec{r}_A \rangle - \frac{3}{R^2} \left(\langle \vec{r}_S \rangle \cdot \vec{R} \right) \left(\langle \vec{r}_A \rangle \cdot \vec{R} \right) |^2 \quad (3.15)$$

donde \hat{H}_1 se ha tomado como el primer término del desarrollo 3.7 para la interacción electrostática entre los iones S y A del sistema.

Al promediar el valor de W_{sa} con respecto a todas las posibles orientaciones del vector \vec{R} se tiene

$$W_{sa}(dd) = \frac{4\pi e^4}{3\hbar k^2 R^6} (g_S g_A)^{-1} \sum_I \sum_F \int dE \left\{ \int dw_S^e P_S^e | \langle \vec{r}_S \rangle |^2 \right\} \int dw_A^o P_S^o | \langle \vec{r}_A \rangle |^2 \quad (3.16)$$

la cual es una expresión para W_{sa} que se obtiene al sustituir en la ecuación 3.15 el "valor

promedio”, respecto a todas las orientaciones posibles del vector \vec{R} del sistema, del elemento de matriz del Hamiltoniano \hat{H}_1 dado por la ecuación⁽⁴⁷⁾

$$\text{Prom}|\langle \vec{r}_S \rangle \cdot \langle \vec{r}_A \rangle - \frac{3}{R^2} \left(\langle \vec{r}_S \rangle \cdot \vec{R} \right) \left(\langle \vec{r}_A \rangle \cdot \vec{R} \right)|^2 = \frac{2}{3} |\langle \vec{r}_S \rangle|^2 |\langle \vec{r}_A \rangle|^2 \quad (3.17)$$

De los resultados anteriores es claro que el cálculo de la probabilidad W_{sa} a partir de expresiones como la dada por la ecuación 3.16 dependerá de un conocimiento explícito de las Funciones de Onda asociadas con los iones S y A. Dada la dificultad que se tiene para poder cumplir con este requisito, el valor final de W_{sa} dependerá de que resulte o no posible el relacionar la expresión 3.16 con cantidades que puedan ser determinadas como resultado de un experimento en el laboratorio ⁽⁵²⁾. En este sentido, la teoría sobre los procesos de transferencia de energía desarrollada por Forster y Dexter permite, en efecto, relacionar a la probabilidad W_{sa} con los resultados obtenidos de los experimentos asociados con este tipo de fenómenos, si se hacen las siguientes identificaciones:

i) La forma del espectro de emisión permite determinar la forma de la función de probabilidad $A_{21} = A(E)$ para esta transición.

ii) En este caso, el tiempo intrínseco τ_0 de vida media de la emisión del sistema estará definido mediante

$$\tau_0^{-1} = \int A(E) dE \quad (3.18)$$

Si $f_S(E)$ representa la forma normalizada del espectro de emisión del ion sensor del sistema, se tiene que ⁽⁴⁷⁾:

$$\tau_0^{-1} = \int f_S(E) dE = \int A(E) dE \quad (3.19)$$

iii) Análogamente, si el parámetro "Q" especifica el valor del área bajo la curva del espectro de absorción (ec.1.87) del activador del sistema, se tiene que:

$$Q = \int \sigma(E) dE \quad (3.20)$$

con lo que la forma normalizada ($F_A(E)$) de dicho espectro (de absorción) queda definida,

de manera que se satisface la siguiente igualdad:

$$Q = \int F_A(E) dE = \int \sigma(E) dE \quad (3.21)$$

Las consideraciones anteriores permiten obtener una expresión para los elementos de matriz de la ecuación 3.16, en términos de las formas normalizadas de los espectros de emisión y de absorción del sistema.

En efecto, a partir de las ecuaciones 1.137 y 3.19 que definen los parámetros $A(E)$ (la probabilidad de emisión espontánea del sistema) y $f_S(E)$ (la forma normalizada del espectro de emisión del ion S del sistema) se tiene para la emisión del sensor S del sistema ⁽⁴⁷⁾ :

$$A(E) = \frac{4e^4\omega^3}{3\hbar C^3} \left[\left(\frac{E_c}{E_0} \right)^2 n^3 \right] |M|^2 = \frac{f_S(E)}{\tau_0} \quad (3.22)$$

expresión que, en términos de la normalización de Dexter para las Funciones de Onda φ_s^e y φ_s^c del sensor, toma la forma

$$A(E) = \frac{4e^4\omega^3}{3\hbar C^3 g_S} \left[\left(\frac{E_c}{E_0} \right)^2 n^3 \right] \int dw_S^e P_S^e |\langle \vec{r}_S \rangle|^2 = \frac{f_S(E)}{\tau_0} \quad (3.23)$$

Esta expresión permite evaluar el elemento de matriz $\langle \vec{r}_s \rangle$ asociado con esta transición, a partir de la información sobre $f_S(E)$ y τ_0 que pueden ser obtenida en el laboratorio de manera que

$$\sum_I \sum_F \int dw_S^e P_S^e \langle \vec{r}_S \rangle = \frac{3\hbar C^3 g_S}{4e^4\omega^3 \tau_0} \left(\frac{E_c}{E_0} \right)^2 \frac{f_S(E)}{n^3} \quad (3.24)$$

donde las sumas se incluyen para tomar en cuenta las contribuciones de todos los estados i y f entre los que ocurre la transición.

De manera análoga, se pueden analizar las principales características del espectro de absorción en términos de los parámetros B_{12} y σ_ν de la función normalizada $F_A(E)$ definidos por las ecuaciones 1.47, 1.86 y 3.21 respectivamente. Si se sigue entonces el procedimiento anterior se obtiene:

$$\sigma(E) = Q F_A(E) \quad (3.25)$$

$$\sigma(E) = \frac{h\nu}{v} B_{12} g(E) \quad (3.26)$$

$$\sigma(E) = \frac{h\nu n}{vC} \left\{ \frac{4\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle n | \vec{r}_a | k \rangle|^2 \right\} g(E) \quad (3.27)$$

$$= \frac{n\omega}{3\hbar C} \left\{ \frac{4\pi e^2}{g_A} \left(\frac{E_c}{E_0} \right)^2 \int dw_A^o P_A^o |\langle \vec{r}_{ij} \rangle|^2 \right\} \quad (3.28)$$

donde se ha considerado en este caso, la normalización propuesta por Dexter para las funciones de onda φ_A^o y φ_A^o del ion activador del sistema⁽⁴⁷⁾

$$\sum_I \sum_F \int dw_A^o P_A^o |\langle \vec{r}_{ij} \rangle|^2 = \frac{3\hbar C^3 g_S}{4e^4 \omega^3 \tau_0} \left(\frac{E_c}{E_0} \right) Q_A F_A(E) \quad (3.29)$$

Sustituyendo las formas para los elementos de matriz $\langle \vec{r}_S \rangle$ (del sensor) y $\langle \vec{r}_A \rangle$ (del activador) que se obtienen a partir de las ecuaciones 3.24 y 3.29, respectivamente, en la ecuación 3.16 para W_{SA} se obtiene que :

$$W_{SA}(dd) = \frac{4\pi e^4}{3\hbar k^2 R^6} (g_S g_A)^{-1} \int dE \left[\frac{3\hbar C^3 g_S}{4e^2 \omega^3} \left(\frac{E_c}{E_0} \right)^2 \frac{f_S(E)}{n^3} \frac{1}{\tau_{0S}} \right] \left[\frac{3\hbar C g_A}{4e^2 \omega} \left(\frac{E_c}{E_0} \right) Q_A F_A(E) \right]$$

ie.

$$W_{SA}(dd) = \frac{3\hbar^4 C^4}{4\pi k^2 R^6 n^4} \left(\frac{1}{\tau_s} \right) Q_A \left(\frac{E_0}{E_c} \right)^2 \int \frac{f_S(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (3.30)$$

Este resultado permite calcular la probabilidad $W_{SA}(dd)$ directamente de los resultados experimentales, siempre y cuando sea posible determinar los valores de Q_A , $f_S(E)$, $F_A(E)$ y τ_s para el sistema que se esté estudiando. En la práctica, las "curvas" $F_A(E)$ y f_S se obtienen a partir de la forma de los espectros de absorción del activador y de emisión del sensor, respectivamente, la integral de traslape $\Omega = \int \frac{f_S(E) F_A(E)}{E^4} dE$ entre dichos espectros se realiza numéricamente. Dado que el valor de "E" en el denominador de la última ecuación es prácticamente constante en el intervalo de integración, normalmente se toma como igual a su valor en el centro de la región de integración por lo que es posible factorizarlo de la integral en la ecuación 3.30 para obtener ^(46,47)

$$W_{SA}(dd) = \frac{3\hbar^4 C^4}{4\pi k^2 R^6 n^4 \tau_s} Q_A \left(\frac{E_0}{E_c} \right)^2 \frac{1}{E^4} \int f_S(E) F_A(E) dE \quad (3.31)$$

De manera análoga a la forma en que se derivó esta última ecuación se pueden calcular las contribuciones a W_{SA} debidas a los demás términos del desarrollo 3.7. En el caso en que la interacción S-A que favorece la transferencia de energía sea del tipo Dipolo-Cuadripolo, Dexter ha derivado para la probabilidad $W_{SA}(dq)$ el siguiente resultado:

$$W_{SA}(dq) = \frac{135\alpha\pi\hbar^4 C^4}{4n^6 R^8 \tau_{STA}} \frac{g_A^o g_S^e}{g_S^o g_A^e} \left(\frac{E_o}{k^{\frac{1}{2}} E_c} \right)^4 \int \frac{f_S(E) F_A(E) dE}{E^8} \quad (3.32)$$

donde $\alpha = 1.266$ es una constante que aparece cuando el Hamiltoniano de interacción $\hat{H}_1(dq)$ se promedia sobre todas las posibles direcciones del vector \vec{R} ⁽¹³⁾

A partir de las ecuaciones 3.31 y 3.32 es posible obtener una relación entre $W_{SA}(dd)$ y $W_{SA}(qq)$ de manera que ⁽⁴⁶⁾

$$W_{SA}(dq) = \left(\frac{\lambda}{R_{SA}} \right)^2 \left(\frac{f_q}{f_d} \right) W_{SA}(dd) \quad (3.33)$$

y siguiendo un procedimiento similar al anterior, es posible obtener también la relación que hay entre $W_{SA}(dd)$ y $W_{SA}(qq)$ de manera que

$$W_{SA}(dq) = \left(\frac{\lambda}{R_{SA}} \right)^4 \left(\frac{f_q}{f_d} \right)^2 W_{SA}(dd) \quad (3.34)$$

donde λ es la longitud de onda correspondiente a la emisión del sensor, f_q y f_d son las constantes de oscilador asociadas con las Transiciones Cuadripolares y Dipolares Eléctricas del activador, respectivamente ⁽⁴⁶⁾.

INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO.

Si en lugar de que el Hamiltoniano \hat{H}_1 tenga la forma 3.6 se considera un caso en el que la interacción que produce la transferencia de energía es del tipo de **intercambio**, la probabilidad de que dicho proceso pueda ocurrir, estará dada por la ecuación 3.3 y el Hamiltoniano de interacción S-A tendrá la forma

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$$

El estudio de este tipo de procesos es muy difícil, debido a que el cálculo final de la probabilidad W_{SA} de que estos ocurran, depende directamente del valor de la "Integral de traslape" entre las nubes electrónicas del sensor y del activador que interaccionan. Por lo tanto, es necesario tener un conocimiento muy preciso de la forma que tienen las funciones de onda que describen el estado en que se encuentran cada uno de estos iones.

Aunque no es posible satisfacer este requerimiento, en la práctica si se puede obtener una estimación del valor de W_{SA}^{int} , si se considera la siguiente expresión, derivada por Dornauf y Heber suponiendo funciones de onda de átomo hidrogenoide para cada uno de los iones S y A del sistema, de manera que ^(44,46) :

$$W_{SA}^{int} = \frac{1}{\tau_S} \exp \left(\delta \left[1 - \frac{R_{SA}}{R_0} \right] \right) \quad (3.35)$$

donde

$$\delta = \frac{2R_0}{L} \quad (3.36)$$

$$\exp \delta = \frac{2\pi}{\hbar} \tau_S^0 k^2 \Omega \quad (3.37)$$

En las ecuaciones anteriores R_0 corresponde al valor del radio crítico de interacción S-A en el sistema, L es un parámetro que representa el **radio de Bohr promedio efectivo** para los estados base y excitado de los iones S y A y "k" es una constante que depende del **traslape** espacial que existe entre las funciones de onda electrónicas de las impurezas del sistema ⁽⁴⁶⁾. Dexter ⁽⁴⁴⁾ ha logrado estimar el orden de magnitud de un término de este tipo para dos iones S y A que se encuentran separados a una distancia 4\AA , obteniendo (para W_{SA}^{int}) valores $\sim 10^{10}$ - $\sim 10^{11}$ por lo que, cuando la distancia de interacción S-A es lo suficientemente pequeña, no se puede descartar la posibilidad de que un proceso de transferencia de energía pueda ser producido por una interacción de intercambio entre los iones S y A del sistema.

Finalmente, para que un sistema sólido conteniendo impurezas de centros ópticamente ac-

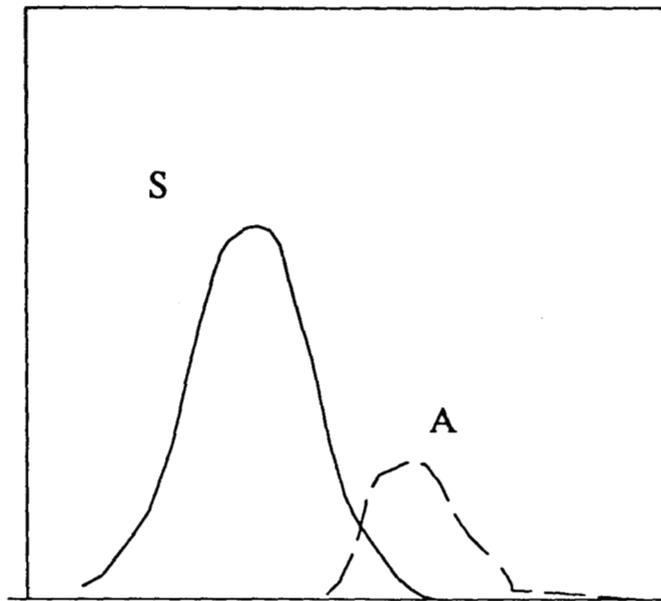


Figura 3.5 Condiciones que se requieren satisfacer para llevarse a cabo un proceso no radiativo de transferencia de energía entre los iones S y A.

tivos presente un proceso no radiativo de transferencia de energía, las especies S y A del sistema deben de poseer las siguientes características ^(10,13):

1. Es necesario que el ion S del sistema resulte ser un buen absorbedor de radiación en alguna región del espectro electromagnético.
2. Debe existir una región de traslape entre los espectros de emisión del ion S y de absorción del ion A, con el objeto de garantizar la existencia de una buena coincidencia entre los niveles de energía de los iones ópticamente activos del sistema.
3. La distancia entre los iones S y A del sistema debe ser pequeña para que la transferencia de energía entre ellos sea posible.

La figura 3.5 muestra esquemáticamente las condiciones resumidas anteriormente, los cuales favorecen la ocurrencia de un proceso resonante de transferencia de energía. A diferencia de lo que se observa para la transferencia radiativa de energía, en el caso de un mecanismo resonante el proceso no requiere que el activador posea transiciones ópticas permitidas. Esta última observación hace explícito el hecho de que es posible observar transferencia de energía aún en el caso en que las transiciones ópticas del activador del sistema sean fuertemente prohibidas. En un caso como éste, la transferencia de energía no depende tampoco de la forma geométrica de cada muestra y la manera más simple en que se puede identificar este tipo de procesos resulta cuando se puede resolver, en el espectro de excitación de la luz emitida por el activador, el espectro de excitación del sensor del sistema.

En el caso de un proceso resonante no se observa estructura en el espectro de emisión del sensor, que pueda ser correlacionada con las absorciones del activador del sistema. Esto se debe a que, el ion S transfiere su energía al ion A sin que el proceso involucre la reabsorción de luz por parte de los activadores del sistema.

3.3 TRANSFERENCIA DE ENERGIA ASISTIDA TERMICAMENTE.

Aunque el mecanismo resonante de transferencia de energía es el más importante para este trabajo no es la única posibilidad para que un proceso no radiativo de este tipo pueda ser observado. De hecho, con base en el modelo que se ha discutido hasta ahora (figura 3.4), el

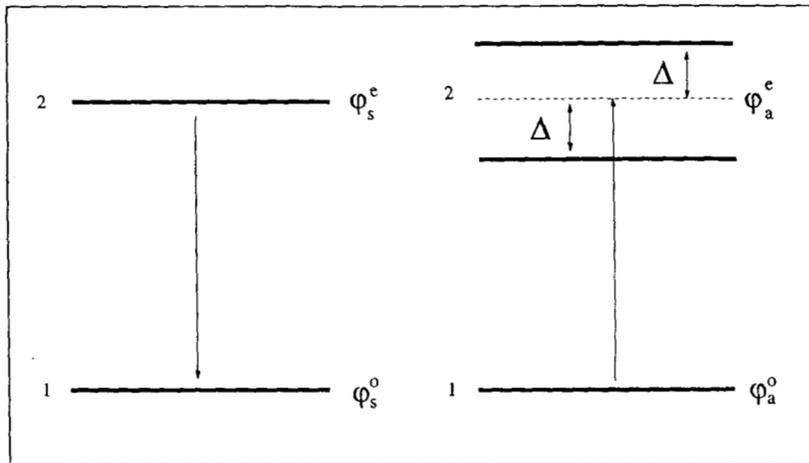


Figura 3.6 Diagrama de niveles de energía para la transferencia de energía no resonante.

mecanismo resonante de transferencia de energía resulta críticamente dependiente del hecho de que exista una **buena coincidencia** entre los niveles de energía del sensor y del activador, respectivamente. Existen sistemas en los que la coincidencia entre los niveles de energía de las iones impurezas del sistema no resulta ser "lo suficientemente buena" para que el proceso de transferencia de energía puede ser observado (figura 3.6). Sin embargo, en algunos de estos casos, al cambiar la temperatura de la muestra se modifica también la separación entre los niveles de energía del sistema, de manera que es posible suplir térmicamente la diferencia de energías entre los niveles de los iones S y A y favorecer con esto que (en la nueva condición a la temperatura T) se alcance una condición adecuada en la que pueda ser observado un proceso de transferencia de energía. A este tipo de procesos se les conoce como **procesos térmicamente estimulados** y resultan importantes al estudiar las propiedades ópticas de iones luminiscentes en sólidos cristalinos y amorfos. Sin embargo, este tipo de procesos resultan de menor interés en este trabajo, por lo que aquí solo se cita en forma resumida.

3.4 MECANISMOS DE MIGRACIÓN DE ENERGÍA

Hasta ahora en el estudio del mecanismo resonante de transferencia de energía, sólo se ha considerado sistemas en los que la baja concentración de los iones S y A impide la interacción de iones de la misma especie. Sin embargo, es conocido en la literatura, de que las propiedades ópticas de los sólidos son fuertemente dependientes del estado de agregación, de la distribución y de la concentración de los iones ópticamente activos presentes en el sistema.

Para estudiar como afecta la distribución y la concentración de los iones ópticamente activos a los procesos luminiscentes en los sólidos y en particular, a los procesos de transferencia de energía, se pueden considerar las siguientes situaciones^(46,48): En la primera se analiza la transferencia de energía S→A (en ausencia de transferencia de energía S→S), desde el punto de vista de lo que sucede con la luminiscencia de los iones S, en la segunda situación se considera que la probabilidad de transferencia de energía S→S es considerablemente mayor que S→A y finalmente se analiza el caso en que la probabilidad de transferencia de energía S→S es comparable con la S→A

3.4.1 TRANSFERENCIA DIRECTA S→A.

Supóngase que se ilumina una muestra que ha sido contaminada con impurezas luminiscentes con luz de muy baja intensidad, de manera que el número de iones S excitados al tiempo $t = 0$ resulta ser pequeño respecto del número total que de estas impurezas se encuentran incorporados en el sistema ; y que la excitación se realiza de tal forma que la distribución de los iones S excitados en la muestra es uniforme ⁽⁴⁸⁾.

Si en estas condiciones $\phi(\vec{r}, t)$ denota la probabilidad de encontrar a uno de los iones S excitados en la posición \vec{r} al tiempo t en ausencia de activadores; y si resulta poco probable que en el sistema ocurran procesos de transferencia de energía S → S los iones S excitados relajarán su estado de energía en la forma dada por

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (3.38)$$

donde τ_0 representa el tiempo de vida media intrínseco de los iones S en su estado excitado.

La situación anterior se modifica cuando en el sistema se han incorporado adicionalmente los iones A. En un caso como éste los sensores que interactúan con los iones A del sistema tienen caminos adicionales para su desexcitación . Estos se presentan porque entonces existe también la posibilidad de que ocurra un proceso de transferencia de energía S → A. Si se denota entonces por $W(R_n)$ a la probabilidad con que ocurre la transferencia de energía entre los iones S y A que se encuentran separados por una distancia R_n la probabilidad $\phi(\vec{r}, t)$ estará dada por:

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \sum_{n=1}^{N_a V} \exp(-W(R_n)t) \quad (3.39)$$

con $N_a V$ el número total de iones A del sistema.

Si entonces se supone que los iones S y A se encuentran **uniformemente distribuidos** en el volumen de la muestra que se está estudiando, la probabilidad $\phi(t)$ de encontrar a alguno de los sensores en su estado excitado, estará dada por

$$\phi(t) = \int \phi(\vec{r}, t) dr^3 \quad (3.40)$$

donde la integral se realiza sobre el volumen de la muestra. Para realizar la última integral es

necesario conocer la dependencia espacial R_n de las probabilidades $W(R_n)$. Sin embargo, de los resultados derivados anteriormente se sabe que estas probabilidades dependen de R de la forma:

$$W(R_n) = CR^{-s} \quad (3.41)$$

si la interacción entre S y A es de tipo electrostático, donde "C" es una constante (que no depende explícitamente de R) y "s" es un parámetro que permite identificar el tipo de interacción (Dipolo-Dipolo, Dipolo-Cuadrupolo, etc.) que existe entre las impurezas del sistema⁽⁴⁸⁾.

Al sustituir este resultado en la ecuación 3.39 se obtiene ⁽¹⁷⁾ para $\phi(t)$:

$$\phi(t) = \phi_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) N_A R_0^3 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{s}} \right] \quad (3.42)$$

donde Γ es la función Gamma, ϕ_0 denota la intensidad de la emisión de los iones S al tiempo $t = 0$ (en el que se ha interrumpido la excitación del sistema) y donde R_0 corresponde a la **distancia crítica de interacción** entre los iones S y A del sistema, definida como aquella para la cual la probabilidad con que puede ocurrir a la transferencia de energía S→A es igual a la probabilidad de desexcitación espontánea de los sensores del sistema ⁽⁴⁸⁾.

De la ecuación 3.42 se puede ver que, en el caso en que ocurra una transferencia de energía S→A, la intensidad de la luz emitida por los iones S ya no seguirá un decaimiento exponencial simple como el que predice la ecuación 3.38.

Aunque el comportamiento que predice la ecuación para la luminiscencia S del sistema es muy complicado, aún es posible obtener valiosa información sobre las características de este proceso, si se consideran aquellos casos en que se satisface que $t \ll \tau_0$. En este caso, la ecuación 3.42 toma la forma⁽⁴⁸⁾

$$\phi(t) = \phi_0 \left[1 + \alpha t^{\frac{3}{s}} \right] \quad (3.43)$$

donde

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) N_A R_0^3 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{s}} \quad (3.44)$$

El último resultado es útil cuando se trata de averiguar de que tipo es la interacción que interviene en el proceso de transferencia de energía (i.e. cuando no se sabe cual es el valor del parámetro s de la ecuación 3.43)

Así, la ecuación 3.43 describe como es la luminiscencia "S" del sistema en los primeros instantes después de que la excitación del sistema ha sido interrumpida. A medida que el tiempo pasa, el número de sensores del sistema que permanecen en el estado excitado (que tienen asociado un ion A a una distancia $R_0 > R$) disminuye, en función de la transferencia de energía $S \rightarrow A$ y de su desexcitación espontánea.

En esta situación, cada vez es más importante (en comparación con el proceso de transferencia de energía) el mecanismo de desexcitación de los iones S que involucra la emisión espontánea de radiación electromagnética. Así, en el límite en que $t \gg \tau_0$ en la ecuación 3.47 se puede desprestigiar el término que contiene a la fracción $\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\frac{3}{s}} \left(\frac{3}{s} < 1\right)$ con respecto del término $\left(\frac{t}{\tau_0}\right)$. Con esto se obtiene que para tiempos muy largos el mecanismo más importante es nuevamente la desexcitación espontánea de los sensores del sistema ⁽⁴⁸⁾.

Este tipo de procesos (en los que una transferencia de energía "multipolar" se encuentra operando en el sistema) se caracterizan entonces por una variación **no exponencial** de la probabilidad $\phi(t)$ para tiempos muy cortos mientras que, a tiempos largos se observa en la curva de la evolución de la intensidad de la emisión de los iones S del sistema como función del tiempo, un decaimiento puramente exponencial que, como ya se dijo, corresponde a la desexcitación espontánea de los sensores que no tienen asociado un ion A al cual transferirle su energía.

3.4.2 DIFUSIÓN RÁPIDA

Por otra parte si en el sistema que se estudia además se observa transferencia de energía del tipo S - S, la energía de excitación del sistema puede migrar a través de las impurezas del sistema al transferirse de sensor en sensor (directamente) hasta que, finalmente, uno de los iones S (al que llega la energía después de haber migrado por el sistema) se encuentra en una situación que favorece la transferencia de energía $S \rightarrow A$. En una situación como ésta, si la distancia promedio entre los sensores del sistema es pequeña (con respecto de la distancia S-A) y la probabilidad de transferencia de energía $S \rightarrow S$ es muy grande, la migración de la energía

en el sistema puede ser muy rápida, lo que produce que la luminiscencia del ión S decaiga en forma **puramente exponencial**, con un tiempo de vida media τ dado por⁽⁴⁸⁾

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + W_{SS} > \frac{1}{\tau_0} \quad (3.45)$$

3.4.3 DIFUSIÓN LENTA.

Si por el contrario, la migración de la energía en el sistema resulta ser muy lenta (pero comparable con la probabilidad de decaimiento espontáneo de los iones S) la desexcitación del sistema se lleva a cabo a través de ambos tipos de procesos. Así, aquellos iones que se encuentren originalmente en una situación que favorece la transferencia de energía S-A se desexcitarán por medio de un **mecanismo directo** (ecuación 3.42) mientras que aquellos que se encuentran separados de un ion A a distancias $R > R_0$ tienen como posibilidades para su desexcitación la emisión espontánea y / o la transferencia de energía S→S (que origina la difusión de la energía en la muestra). En una situación como ésta, la probabilidad $\phi(t)$ debe satisfacer la ecuación de difusión ⁽⁴⁸⁾

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(\vec{r}, t) - \sum v(\vec{r} - \vec{r}_N) - \frac{1}{\tau_0} \phi(\vec{r}, t) \quad (3.46)$$

donde D representa el coeficiente de difusión de la energía en el sistema y $v(\vec{r} - \vec{r}_N)$ a la probabilidad de transferencia directa S→A entre un sensor en \vec{r} y un activador en \vec{r}_N .

Si en este caso la concentración de activadores en el sistema resulta ser lo suficientemente baja para que la transferencia directa S→A sea poco importante, los sensores que no se encuentran en condiciones de transferir su energía a los iones A del sistema mantienen como mecanismos posibles para su desexcitación tanto la emisión espontánea como la difusión S—S de energía. De esta forma, la vida media de un ion S en su estado excitado satisface la relación ⁽⁴⁸⁾.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_D} \quad (3.47)$$

donde τ_D^{-1} es la probabilidad de que el ion S relaje del estado excitado de energía por medio de

un proceso difusivo. En la literatura se ha derivado una forma explícita para τ_D en el caso en que la concentración de los iones A del sistema es pequeña y en la que la interacción S-A sea del tipo Dipolo-Dipolo. El resultado es que en un caso como éste, τ_D^{-1} está dada por ⁽⁴⁸⁾:

$$\frac{1}{\tau_D} = 4\pi N_A D \rho \quad (3.48)$$

donde ρ es una "longitud" definida por⁽⁴⁸⁾:

$$\rho = 0.68 \left(\frac{C}{D} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.49)$$

y donde la forma 3.48 para τ_D resulta válida en el caso en que

$$d \ll \rho \ll a \quad (3.50)$$

con " d " la distancia Sensor-Sensor y " a " la distancia Sensor-Activador en el sistema.

Por otra parte, Yokuta et al , han derivado para el caso en que la transferencia de energía S-A que ocurre en un sistema dado depende de un proceso de difusión lenta de energía, la solución general de la ecuación 3.46 en el caso en que la interacción S-A resulta ser del tipo Dipolo-Dipolo. el resultado al que han llegado estos autores es que ⁽⁴⁸⁾:

$$\phi(t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp \left[-\frac{4}{3} \pi^3 N_A (Ct)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1 + 10.87x + 15.50x^2}{1 + 8.743} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (3.51)$$

con

$$x = DC^{\frac{1}{3}} t^{\frac{2}{3}}$$

En esta expresión es posible observar que la evolución de $\phi(t)$ es **no exponencial**, sin embargo se puede mostrar que para tiempos cortos ($t \ll C^{\frac{1}{2}} D^{-\frac{3}{2}}$) la ecuación anterior se reduce a la ec. 3.42, lo que implica que a esos tiempos el fenómeno de difusión de energía no es relevante, en cambio para tiempos largos ($t \rightarrow \infty$) $\phi(t)$ tiende a un comportamiento exponencial, caracterizado por un tiempo de deacimientto τ mas corto que el tiempo de vida media característico τ_0 dado las ecs. 3.47 y 3.48.

Para resumir, se puede decir que si la concentración de las impurezas incorporadas en el

sistema no resulta ser lo suficientemente baja para que los procesos de transferencia de energía $S \rightarrow S$ resulten despreciables, es posible observar diferentes mecanismos difusivos de transferencia de energía, lo que ocasiona que la dependencia temporal en la intensidad de la luz emitida por los iones S del sistema varíe dependiendo de la naturaleza del proceso que se vea involucrado en la luminiscencia del sistema.

El problema que entonces se presenta, radica en la posibilidad de distinguir el tipo de proceso que se ve involucrado en cada caso. Esto se puede lograr si se analizan los resultados de un experimento que trate de seguir la evolución temporal de la intensidad de la emisión de los iones S del sistema y tratando de ajustar su comportamiento a las ecuaciones 3.42, 3.45 y 3.51. De manera más concreta: En el caso de que un proceso de transferencia de energía directa $S \rightarrow A$ sea observado en un sistema sólido contaminado con impurezas ópticamente activas, se espera que la gráfica de $\ln \phi(t)$ vs t siga un comportamiento **no lineal** a tiempos muy cortos y que, a tiempos largos, sea posible ajustar los datos experimentales a una línea recta cuya pendiente resulte ser igual al valor de τ_{0s}^{-1} . De la misma forma, se espera que si un proceso de **difusión rápida** opera en el sistema la evolución temporal en la intensidad de la luz emitida por los sensores del sistema siga, en este caso, un comportamiento **puramente exponencial**, cuya pendiente revele una vida media para los iones S del sistema **menor** que la que se observa en el caso en que el mecanismo de desexcitación del sistema resulta ser la emisión espontánea de radiación electromagnética. Finalmente, si se trata de un proceso de difusión lenta, la ecuación 3.51 predice el comportamiento de $\phi(t)$ a tiempos cortos como **no exponencial**, mientras que para tiempos largos tiende a una forma **exponencial** con un tiempo de decaimiento τ menor al tiempo característico τ_0 .

Chapter 4

AUTOEFECTOS INDUCIDOS POR LUZ LASER.

Se ha mencionado anteriormente que el interés de este trabajo es estudiar las propiedades ópticas de sistemas sólidos contaminados con impurezas de iones Lantánidos trivalentes. En esta sección se propone estudiar los **efectos autoinducidos por luz láser** en una matriz vítrea contaminada con iones de Tierras Raras ($MV : TR^{3+}$), haciendo especial énfasis en el estudio de los cambios en el índice de refracción.

Los orígenes de los cambios de índice de refracción pueden ser asociados a diferentes tipos de mecanismos tales como: efectos térmicos (lentes térmicas)^(49,50), autoenfocamiento⁽⁵¹⁾ y efecto Keer⁽⁵⁰⁾. El primer mecanismo está relacionado con la microestructura del material, con sus propiedades térmicas y se caracteriza por tener respuestas temporales lentas (del orden de unos cuantos segundos). El último mecanismo está relacionado directamente con las propiedades atómicas del material y se caracteriza por que su respuesta temporal es del orden de nanosegundos o menos⁽⁵⁰⁾.

Resultados de estudios previos en diversos sistemas sólidos, acerca del umbral para el daño óptico como función de la potencia, indican que los efectos que se observan a potencias moderadas ($\sim 10^4 \text{ Wcm}^2$) tienen su origen fundamentalmente en los efectos térmicos y que a potencias altas ($> 10^6 \text{ Wcm}^2$) los efectos no lineales tales como el efecto Keer se vuelven predominantes⁽⁵⁰⁾.

En particular en este trabajo se estudiará los efectos inducidos por luz láser en vidrios de óxidos metálicos bajo el régimen de excitación continua y utilizando potencias moderadas. Bajo estas condiciones de excitación es de esperar que los efectos inducidos estén asociados básicamente a mecanismos térmicos. Siendo ésta la razón por la cual se dará un breve resumen de ellas.

4.1 EFECTOS TÉRMICOS SOBRE EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

Durante el tiempo que la matriz vítrea contaminada con iones trivalentes de Tierras Raras ($MV : TR^{3+}$) se encuentra expuesta a la radiación electromagnética, se ve sometida simultáneamente a un calentamiento continuo, el cual es debido a varios factores entre los que se encuentran⁽⁵²⁾:

I) la absorción de radiación por parte de los iones TR^{3+} presentes en el material, genera un calentamiento por medio de los corrimientos de Stokes que ocurren en las transiciones a sus estados excitados, así como también debidas a pérdidas por transiciones no radiativas entre sus diferentes niveles de energía al estado base, etc.

II) La absorción de luz por parte de los elementos de la matriz sólida puede ocasionar un aumento en la temperatura, sobre todo en la sección transversal del material sobre la cual incide debido al valor finito de la conductividad térmica del material, contribuyendo de esta manera a que se presenten gradientes de temperatura dentro de la matriz sólida⁽⁵³⁾.

III) la forma del perfil del haz de excitación. La no uniformidad del bombeo óptico sobre $MV : TR^{3+}$ ocasiona una distribución no uniforme de temperaturas.

La absorción de radiación electromagnética en medios materiales genera una distribución radial de temperaturas dentro de ellos, que modifican en sus propiedades ópticas⁽⁵³⁻⁵⁶⁾. Dicha distribución de temperatura da origen a una modulación en el índice de refracción lo que ocasiona que la radiación incidente sufra distorsiones a su paso a través de ellos, este cambio en el índice de refracción es el reflejo de la dependencia $n(T)$.

Los cambios en el índice de refracción de los materiales debidos a variaciones de la temperatura por la absorción de luz se conocen como distorsiones **termo-ópticas** y pueden ser expresados como^(52,57)

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (4.1)$$

donde n_0 es el índice de refracción característico del material, ΔT la variación de la temperatura.

En este sentido se tiene que el cambio en la temperatura de un material expuesto a una fuente de calor $Q(\vec{r}, t)$ está regido por la ec. de difusión de calor

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -4\pi Q(\vec{r}, t) \quad (4.2)$$

donde D es la difusividad térmica del material.

Para un haz de luz láser de distribución gaussiana que incide sobre un medio el calor generado es proporcional al cuadrado del campo eléctrico, a saber

$$Q(\vec{r}, t) = PA \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad (4.3)$$

donde P es la potencia del haz, A es la absorbancia del medio, w es el radio del haz de excitación dentro de la muestra. En términos de este resultado la ec.4.2 puede ser reescrita como

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -4\pi PA \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad (4.4)$$

Carslaw y Jeager⁽⁵⁸⁾ obtienen que una fuente de calor localizada en la posición r' al tiempo t'

$$G(r : r', t') = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left[\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (4.5)$$

produce un aumento en la temperatura en una posición r medido desde el centro del haz y al tiempo t está dado por⁽⁵⁹⁾

$$\Delta T(\vec{r}, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(\vec{r}, t') G(r : r', t') dr' dt' \quad (4.6)$$

$$\Delta T(\vec{r}, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(\vec{r}, t') \left(\frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left[\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \right) dr' dt' \quad (4.7)$$

donde ρ y c_p son la densidad y el calor específico del medio, I_0 es una función Bessel modificada

κ conductividad térmica del material, D la difusividad térmica dada por^(49,50)

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (4.8)$$

Asumiendo la condición de que el medio en el cual se propaga el haz de luz láser es de dimensiones infinitas es posible obtener una solución para la ec 4.7 con lo cual el aumento en la temperatura debido a la absorción de la radiación de luz láser está dado por⁽⁵⁹⁾:

$$\Delta T(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\kappa} PA \left[E_i\left(\frac{2r^2}{w^2}\right) - E_i\left(\left(\frac{-1}{1 + \frac{2t}{t_c}}\right) \frac{2r^2}{w^2}\right) \right] \quad (4.9)$$

donde κ , P , A , w y r son los factores definidos anteriormente. E_i denota las funciones exponenciales integrales⁽⁵⁹⁾, t_c es la constante de tiempo característico del material que depende del calor específico, de la densidad del material y está dado por^(49,50)

$$t_c = w^2 \rho c_p / 4D \quad (4.10)$$

Esta variación en la temperatura del material genera un cambio en el índice de refracción del mismo creando una situación tal que una "lente" de origen térmico es inducida en el material. Este fenómeno es conocido en la literatura como **lente térmica** (thermal lensing) y fue observado por primera vez por Gordon y colaboradores^(49,60) en 1965.

Gordon y colaboradores⁽⁴⁹⁾ estimaron la distancia focal de la lente inducida térmicamente por la variación de la temperatura en el medio material, debido a la absorción de radiación láser, la cual está dada por:

$$f(t) = f_0 \left[1 + \left(\frac{t_c}{2t} \right) \right] \quad (4.11)$$

donde f_0 es

$$f_0 = \frac{\pi w^2 \kappa}{2.303 \rho \left(\frac{dn}{dT} \right)} \quad (4.12)$$

dependiendo del signo de $\left(\frac{dn}{dT} \right)$ la lente térmica puede ser positiva o negativa. En los líquidos y gases la distancia focal de la lente térmica siempre es negativa, en cambio para materiales vítreos generalmente es positiva.

Para determinar la magnitud de efecto de la lente térmica se utiliza un haz de luz láser de 5 mW de potencia como referencia, focalizándolo en la misma región en la que se encuentra el haz de excitación^(61,62). Observando el cambio de divergencia del haz de prueba se determina las características de dicho efecto. La divergencia de este haz se mide en términos del cambio relativo entre el estado inicial y el estacionario en la intensidad del haz de prueba transmitido, este cambio se define como⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾

$$\frac{\Delta I}{I_\infty} = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \quad (4.13)$$

donde I_0 es la intensidad del haz de prueba transmitido en ausencia del haz de excitación ($t = 0$). I_∞ es el valor estacionario al que tiende la intensidad del haz de prueba transmitido después de que la excitación fue encendida. En vista que para un haz gaussiano la intensidad de energía es proporcional al inverso del cuadrado de su radio ($I \propto 1/w^2$)⁽⁵⁸⁾ la ecuación 4.13 se puede expresar en términos de semi-ancho del haz quedando de la siguiente forma

$$\frac{\Delta I}{I_\infty} = \frac{w^2(\infty) - w^2(0)}{w^2(\infty)} \quad (4.14)$$

Por otra parte para la configuración experimental de la figura 4.1 es posible determinar el cambio relativo en el centro del haz de prueba transmitido a partir del análisis de rayos, de las matrices de transferencia y asumiendo que el haz de prueba tiene una distribución gaussiana de energía. En este sentido se puede observar de la figura mencionada arriba, que la lente L enfoca el haz a un radio $w = w_0$ en la posición $z = 0$. El radio complejo del haz en ese punto es

$$q_0 = i\pi w_0^2/\lambda = iz_0 \quad (4.15)$$

donde z_0 es la distancia conofocal o parámetro de Raleigh, λ es la longitud de onda del haz de referencia.

De manera similar en z_1 , posición donde se encuentra la lente L el radio complejo q_1 satisface

$$\frac{1}{q_1} = \frac{1}{R_1(z_1)} - \frac{i\lambda}{\pi w_1^2(z_1)} \quad (4.16)$$

donde $R_1(z_1)$ y $w_1^2(z_1)$ es el radio de curvatura y semi-ancho del haz en esa posición. La

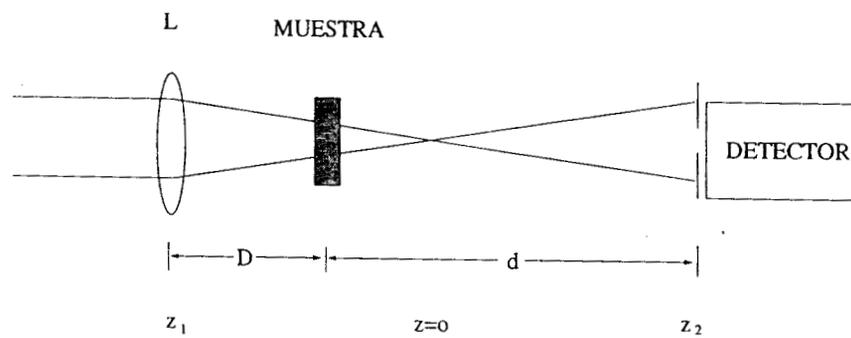


Figura 4.1 Ubicacion de la muestra respecto al lente de enfocamiento del haz excitación.

propagación del haz desde la posición $z = z_1$ hasta $z = 0$, el radio complejo cambia de $q_1 = z_1 + iz_0$ a $q_0 = iz_0$

Así en la posición $z = z_2$ (en la ubicación del detector) el radio complejo está definido como⁽⁵⁸⁾

$$\frac{1}{q_2} = \frac{1}{R_2(z_2)} - \frac{i\lambda}{\pi w_2^2(z_2)} \quad (4.17)$$

La propagación del haz justo antes de la lente L hasta el detector está dada por⁽⁵⁸⁾

$$q_2 = \frac{Aq_1 + B}{Cq_1 + D} \quad (4.18)$$

donde A , B , C y D son los elementos de la matriz de transferencia, que describe la propagación a través de los elementos ópticos contenidos entre los puntos. En este trayecto el haz pasa primeramente por la lente de enfocamiento L (de distancia focal F), después viaja una distancia D hasta la muestra, a continuación pasa a través de ella, la cual funciona como una "lente" de distancia focal $f(t)$ dada por la ec. 4.11, para que finalmente se propague una distancia d antes de llegar al detector.

Para construir la matriz de transferencia que describe la propagación del haz de referencia desde la posición z_1 hasta la posición z_2 , se hará uso del resultado ya conocido, que es el paso de un haz a través de una lente de distancia focal f_1 tiene asociada una matriz de transferencia⁽⁵⁸⁾

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

y de manera análoga la propagación a lo largo de una distancia d_1 a través de un medio homogéneo se describe por⁽⁵⁸⁾:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

La matriz de transferencia correspondiente a la propagación del haz de referencia desde el punto z_1 a hasta z_2 se construye a partir de las matrices de transferencia para cada elemento en el orden inverso a la propagación⁽⁵⁸⁾.

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f(t)} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & D \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{F} & 1 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

De las ec. 4.17, 4.18 y 4.21 se tiene que el semi-ancho de haz de referencia en la posición del detector satisface la relación:

$$\frac{-\lambda}{\pi w_2^2} = \text{Im} \left[\frac{1}{q_2} \right] \quad (4.22)$$

de donde se obtiene

$$\frac{\pi w_2^2}{\lambda} = -\text{Im} \left[\frac{Cq_1 + D}{Aq_1 + B} \right] \quad (4.23)$$

El cambio de divergencia del haz de referencia en la posición del detector puede ser expresado en términos de las ecs 4.14 y 4.23 quedando en la forma⁽⁶¹⁻⁶⁵⁾

$$\frac{\Delta I}{I_\infty} = \frac{w^2(\infty) - w^2(0)}{w^2(\infty)} = \frac{\text{Im} \left[\frac{C_\infty q_1 + D_\infty}{A_\infty q_1 + B_\infty} \right] - \text{Im} \left[\frac{C_0 q_1 + D_0}{A_0 q_1 + B_0} \right]}{\text{Im} \left[\frac{C_0 q_1 + D_0}{A_0 q_1 + B_0} \right]} \quad (4.24)$$

donde A_0, B_0, C_0 y D_0 son los elementos de la matriz de transferencia (ec.4.21) para $t = 0$, para este tiempo el valor de la distancia focal de la lente inducida $f(0) = \infty$, correspondiendo a la situación de ausencia del haz de excitación y por ende de LT. De manera similar $A_\infty, B_\infty, C_\infty$ y D_∞ son los valores a que tienden los elementos de la matriz cuando el efecto de la lente térmica alcanza su estado estacionario, para este tiempo la distancia focal es $f(\infty) = f_0$ dado por la ec 4.11

Al desarrollar la ec. 4.24 se obtiene la expresión para el cambio relativo del centro del haz de referencia transmitido entre el estado inicial y el estacionario

$$\frac{\Delta I}{I_\infty} = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} = 1 + \Theta + 4\Theta^2 \quad (4.25)$$

siendo Θ un factor adimensional, el cual para la configuración experimental descrita en la figura 4.1 toma la forma

$$\Theta = 2 \frac{(F - D)d}{[(D + d - F)f_0]} \quad (4.26)$$

donde D, d, F son las cantidades definidas anteriormente y referidas en el diagrama experimental y f_0 el valor estacionario de la distancia focal de la lente térmica dada por la ec 4.12

De manera análoga el cambio relativo en la intensidad del centro del haz de prueba transmitido en su etapa transitoria está dado por:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I(t) - I(0)}{I(0)} = \Theta \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)^{-1} + \Theta^2 \left[4 \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)\right]^{-1} \quad (4.27)$$

donde Θ es el parámetro adicional definido anteriormente. Whinnery⁽⁶¹⁾ en uno de sus trabajos obtiene que Θ es proporcional al corrimiento de fase $\Delta\phi$ entre un rayo que viaja por el centro de la lente térmica ($r = 0$) y otro que viaja a una distancia igual al semiancho del haz de excitación i.e. $r = w$. En base a este resultado el parámetro Θ es conocido en la literatura como una medida de la magnitud del efecto de LT.

t_c es el tiempo de respuesta característico del material definido por la ec.6.3

$$t_c = w^2 \rho c_p / 4D \quad (4.28)$$

el cual depende básicamente de las propiedades térmicas del material.

A manera de resumen se puede decir que, las características del cambio en el índice de refracción debido al efecto de LT inducido por la absorción de luz láser está determinado por los valores de t_c y Θ ⁽⁶¹⁻⁶³⁾. Estos factores pueden ser determinados a partir de realizar un ajuste del comportamiento experimental de la evolución temporal del centro del haz de referencia transmitido $I(t)$ a su comportamiento teórico predicho por la ec 6.2 considerando a t_c y Θ como parámetros libres a determinar.

Capítulo 5

TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

5.1 ESPECTROS DE ABSORCION.

Los espectros de absorción óptica de las muestras estudiadas en este trabajo fueron tomados usando un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo $\lambda-5$, cuyo diagrama se muestra en la fig.5.1. Este aparato está equipado con dos lámparas (fuentes de excitación), una de Tugsteno-Halógeno y otra de Deuterio, lo que permite que éste equipo pueda ser empleado para determinar en el intervalo de 190 a 900 nm, el espectro de absorción de los sólidos cristalinos que han sido contaminados con pequeñas trazas de impurezas metálicas divalentes (del tipo de las tierras raras).

Este equipo cuenta con un juego de filtros (FW) montados sobre un soporte circular (controlado por un motor de pasos) y de un brazo en el que se encuentra fijo un espejo 100% reflejante M_2 y en el que también se ha practicado una perforación. De esta manera, al moverse de forma sincronizada el sistema de filtros y el brazo, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que finalmente incide sobre la muestra que se está estudiando.

Así se selecciona la radiación de incidencia proporcionada por la lámpara de halógeno, el brazo se coloca como se muestra en la figura, el cual por un lado bloquea la radiación que proviene de la lámpara de Deuterio (DL), mientras que, la que proviene de la lámpara de halógeno (HL) se refleja en el espejo M_2 (colocado en el brazo) en dirección de otro espejo 100% reflejante M_1 haciendo que la luz pase por el orificio del brazo e incidiendo finalmente sobre alguno de los filtros colocados en FW. Cuando el brazo M_2 se levanta, la radiación de

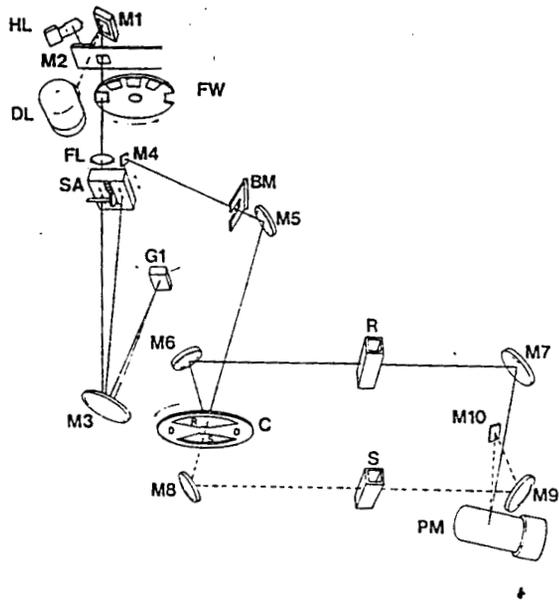


Figura 5.1 Diagrama del espectrofotómetro de absorción λ -5.

la lámpara de Deuterio (DL) incide sobre el espejo M_1 , de donde es reflejada para incidir finalmente sobre alguno de los filtros de FW después de pasar a través del orificio del brazo.

Después de que la radiación seleccionada (de la lámpara HL o DL, respectivamente) pasa a través de alguno de los filtros de FW, se enfoca por medio de la lente FL para que pase a través de la ventana SA. Entonces es colimada y reflejada por el espejo M_3 para que incida sobre la rejilla de reflexión G_1 . Aquí se produce la dispersión del haz y con esto, la formación de un espectro.

La posición de la rejilla de reflexión permite seleccionar la parte del espectro que se refleja nuevamente sobre M_3 , para pasar nuevamente a través de una de las ventanas en SA. Con esto, se elige (finalmente) un haz de luz monocromático. El haz monocromático pasa entonces a través de SA y se refleja en M_4 y M_5 , respectivamente. El haz incidente sobre un disco C, sobre el cual se ha hecho un orificio S y se ha colocado un espejo 100% reflejante R. Cuando el disco C está en una posición tal que el haz que proviene de M_5 incide sobre su superficie R, se refleja este hacia el espejo M_6 con lo que se obtiene un haz de referencia. Por otra parte, cuando el haz de M_5 incide sobre el disco C cuando éste se encuentra en una posición tal que permite su paso a través del orificio S, el haz incide sobre el espejo M_8 para obtener así el haz de la muestra. Los haces (de referencia y de la muestra) pasan a través de las rejillas de referencia y de la muestra respectivamente, y son reflejados por los espejos M_7 y M_9 respectivamente. De esta manera el haz de referencia es reflejado directamente sobre el elemento detector del equipo (un tubo fotomultiplicador), mientras que el haz de muestreo se refleja primero sobre el espejo M_{10} y después incide sobre el fotomultiplicador PM.

Cabe señalar que el camino óptico recorrido por los dos haces resulta ser el mismo, con lo que se garantiza la óptima detección de los espectros de absorción. La señal detectada por el fotomultiplicador, es procesada por medio de una microcomputadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde al valor de la densidad óptica (O.D) de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente definida por:

$$O.D = \ln \left(\frac{I_0}{I_r} \right) \quad (5.1)$$

con:

$$\alpha = 2.303 \left\{ \frac{O.D}{\Delta X (cm)} \right\} \quad (5.2)$$

donde α es el coeficiente de absorción.

5.2 ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA.

Para obtener los espectros de emisión de cada sistema analizado se usaron dos "fluorómetros" Perkin-Elmer modelos 650-10S (equipado con una lámpara de Xenón de emisión continua de 150 W) y un LS-5 (equipado con una lámpara pulsada de Xenón de 10 W y 10 microsegundos de ancho de pulso), respectivamente. El contar con estos equipos permitió caracterizar adecuadamente las propiedades ópticas de los sistemas estudiados.

En la Fig.5.2 se muestra un esquema que permite describir el principio básico del sistema LS-5. La luz de excitación en este sistema proviene de una lámpara de Xenón pulsada de 10 W. La cual es colimada por el espejo M_1 y la refleja hacia la entrada de un monocromador, que se emplea para seleccionar la longitud de onda de la luz que incide sobre la muestra. La luz de excitación seleccionada por el monocromador incide sobre un "divisor de haz" de tal manera que, aunque la mayor parte de la luz pasa a través de él para incidir sobre la muestra, después de ser reflejada por los espejos M_2 y M_3 , una pequeña fracción es reflejada por el divisor de haz para ser empleada como referencia por el sistema de detección. Para asegurar que, independientemente de la respuesta espectral del fotomultiplicador de referencia, la señal (de referencia) esté relacionada con la intensidad de la luz con la que se está excitando a la muestra, dicho haz se hace incidir sobre una celda que contiene un colorante (rodamina 101) que absorbe en la región de 230-630 nm y que fluoresce alrededor de los 650 nm, con una eficiencia cuántica constante. Como consecuencia de la desexcitación, la muestra emite radiación electromagnética. Esta es enfocada por los espejos M_4 y M_5 a la entrada de un segundo monocromador que permite determinar la longitud de onda de esta radiación, la cual es detectada por medio de un segundo tubo fotomultiplicador. Dado que en este equipo se puede controlar independientemente la operación de los monocromadores de "excitación" y de "emisión", se pudieron obtener los espectros de emisión y excitación de cada uno de los sistemas

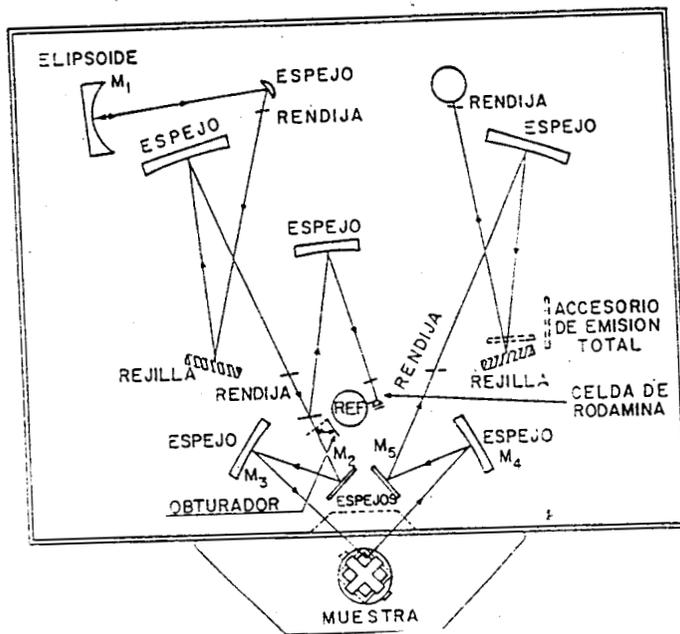


Figura 5.2 Diagrama del fluoreometro LS-5.

que se estudiaron en este trabajo.

Las características y el principio de operación del fluorómetro 650-10S son similares a las descritas anteriormente.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE VIDAS MEDIAS Y TIEMPOS RESUELTOS DE LA LUMINISCENCIA.

Para la determinación de la vida media radiativa de una transición electrónica de algún sistema luminiscente, se requiere contar con una fuente de excitación pulsada de longitud de onda resonante a la absorción del material, así mismo es necesario poder obtener (graficar) la evolución temporal de la señal luminiscente.

Para un decaimiento puramente exponencial la dependencia de la señal luminiscente con el tiempo viene dada por

$$I = I_0 \exp -\frac{\tau}{t} \quad (5.3)$$

siendo τ la vida media de la señal luminiscente. El valor experimental de la vida media se obtiene graficando el logaritmo natural de la intensidad de la señal luminiscente contra el tiempo, resultando una recta cuya pendiente es el inverso del valor de la vida media.

En general la forma del decaimiento de la señal luminiscente puede proporcionar información sobre la presencia de procesos de transferencia de energía, así como también la contribución de varios centros emisores la banda de emisión observada. En este último caso, cada tipo de centro emisor posee un τ_i característico y la señal luminiscente estará dada por

$$I = I_0 \exp -\sum_i \frac{\tau_i}{t} \quad (5.4)$$

cuyo comportamiento será no exponencial.

Para analizar la luminiscencia en estos casos es recomendable recurrir a la espectroscopía de tiempos resueltos, la cual consiste en obtener la emisión del sistema como función de la longitud de onda para diferentes tiempos posteriores al pulso de excitación. Mediante la espectroscopía

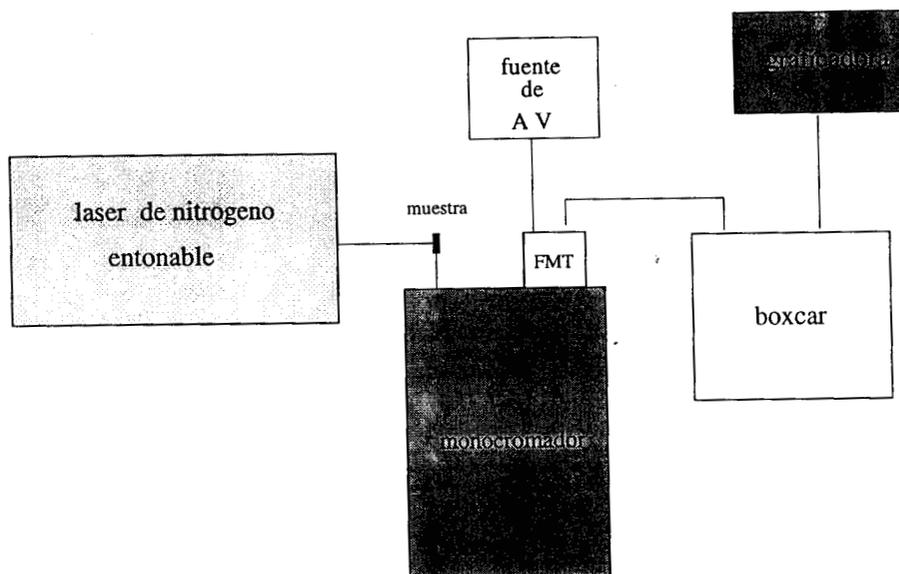


Figura 5.3 Arreglo experimental utilizado en la determinación de tiempos de vida media y en la espectroscopía de tiempos resueltos.

de tiempos resueltos se obtiene la evolución temporal de la banda de emisión compuesta, a partir de la cual es posible determinar por ejemplo, el número de centros diferentes que existen en el material.

El arreglo experimental utilizado para la determinación de los tiempos de vida media de la emisión de los sistemas estudiados y la espectroscopía de los tiempos resueltos es mostrado en la figura 5.3. En este caso se usó como fuente de excitación un láser pulsado de nitrógeno entonable marca EGG modelo 2100. Se utilizaron los colorantes Coumarine 440, 460, 480 y 503 marca Exciton, para lograr la excitación de los sistemas sólidos analizados en este trabajo. Según esta figura la luz emitida por la muestra como producto de la desexcitación electrónica, es detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu Modelo R943-03; después de que ha sido seleccionada por medio de un monocromador de 0.45 m de distancia focal con la configuración de Czerny-Turner. Así, la señal que proviene del tubo fotomultiplicador es procesada por un módulo integrador sistema promediador (Boxcar) EGG/PAR modelo 162.

5.4 EXPERIMENTOS AUTOINDUCIDOS POR LUZ LASER.

Los experimentos de exposición a luz laser se llevaron a cabo utilizando el diagrama mostrado en la figura 5.4. Este arreglo experimental fue montado en una mesa holográfica. Se utilizó como fuente de excitación un laser de Argon marca Laser Ionics modelo 1400 de 5 Watts de potencia, sus diferentes líneas laser permitieron realizar los experimentos para las distintas condiciones de excitación. Como referencia se utilizó un laser de HeNe de 10 mW de potencia, el cual fue focalizado junto con el haz de excitación dentro de la muestra, mediante una lente de 10 cm de distancia focal.

Con objeto de poder observar la evolución temporal de la intensidad $I(t)$ del haz de prueba, el haz de excitación transmitido fue filtrado utilizando un filtro interferencial. El cambio en señal de referencia fue detectado usando un fotomultiplicador marca Hamamatsu modelo R943-03. Posteriormente la señal fue procesada por un sistema promediador Boxcar marca EGG/Par modelo 162.

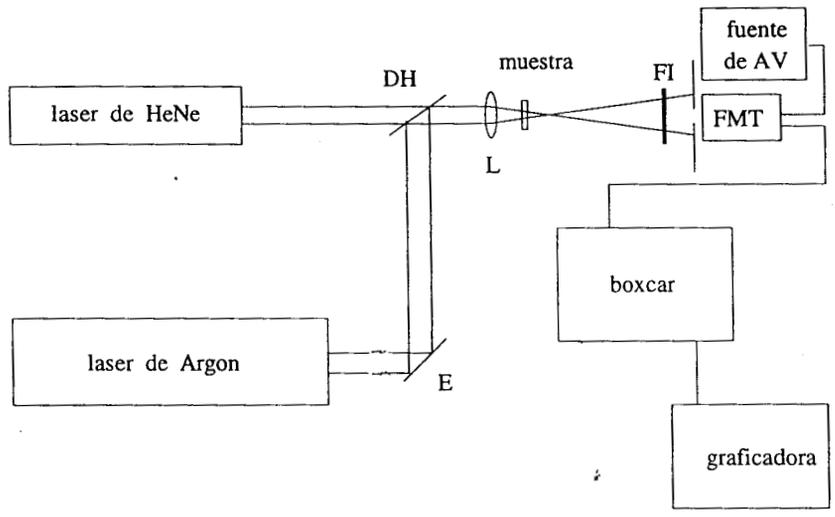


Figura 5.4 Distribucion del equipo empleado en los experimentos de absorcion de luz laser.

Capítulo 6

RESULTADOS.

6.1 PROPIEDADES LUMINISCENTES DE Tb^{3+} Y Eu^{3+} EN SISTEMAS POLICRISTALINOS.

El interés en esta sección es presentar los resultados del estudio sistemático de las propiedades ópticas de los compuestos de Tantalatos de Terbio ($TbTa_3O_9$), de Europio ($EuTa_3O_9$) y del proceso de transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ que se lleva a cabo en la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$. Por esta razón, se dará un breve resumen de las propiedades ópticas de Europio y del Terbio en su estado trivalente

La figura 6.1 muestra el diagrama de niveles de energía asociados a la configuración electrónica $4f^n$ para los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} . Para el ión Eu^{3+} las emisiones observadas cuando es excitado con luz $\geq 17300 \text{ cm}^{-1}$ proviene esencialmente del nivel 5D_0 , aunque es posible observar emisiones desde los niveles 5D_2 y 5D_1 cuando se excita con luz de energías $\geq 21500 \text{ cm}^{-1}$ (excitando directamente nivel al D_2) o excitando en energías $\geq 19100 \text{ cm}^{-1}$ (para la emisión desde 5D_1). Sin embargo, estas emisiones son generalmente más débiles que las observadas desde el nivel D_0 .

Las emisiones más intensas que se observan en sistemas sólidos corresponden a las transiciones desde el estado 5D_0 a los multipletes 7F_2 y 7F_1 , la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ posee un intensidad ligeramante moderada, en cambio las emisiones desde 5D_0 a los estados 7F_3 y 7F_0 son débiles⁽⁶⁶⁾.

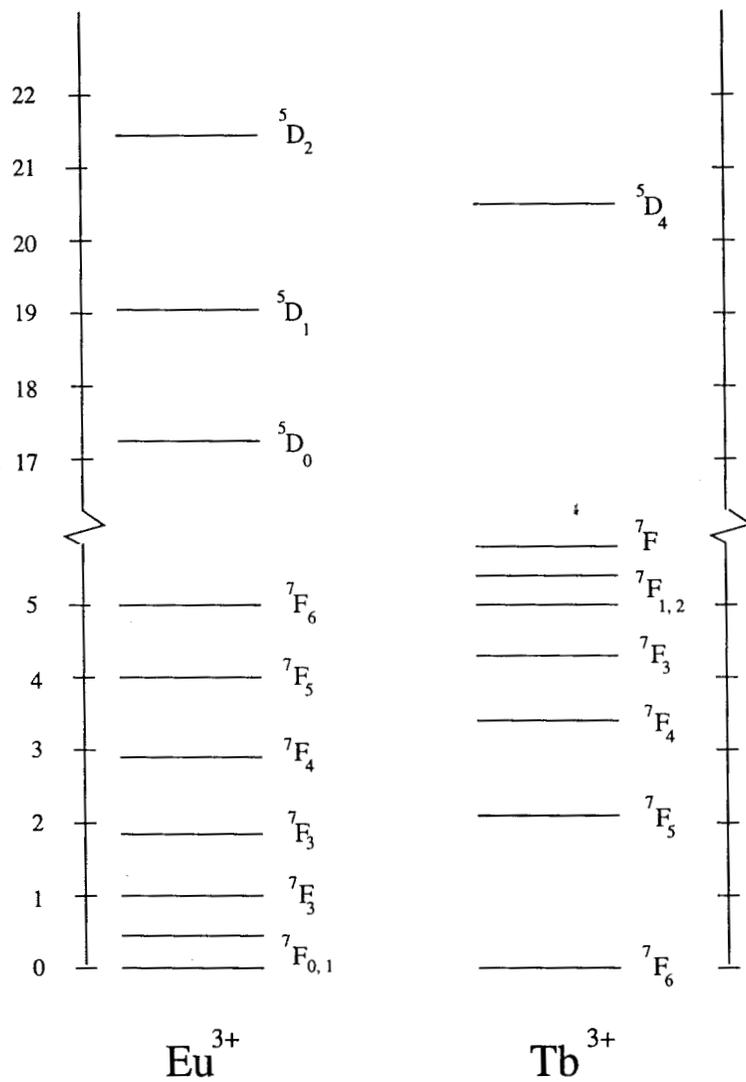


Figura 6.1 Diagrama de niveles de energía para los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} .

Por otra parte las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ son de carácter dipolar eléctrico, por lo que las transiciones radiativas correspondientes son fuertemente sensibles a los efectos del campo Cristalino donde se encuentra el ión Eu^{3+} , en cambio la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ es de carácter dipolar magnético, lo que hace que las transiciones radiativas sean poco sensibles a los alrededores. En base a estas características se tiene que: las intensidades relativas de las emisiones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ son muy sensitivas a la naturaleza de los alrededores en que se encuentra el ión Eu^{3+} , lo que revela el carácter **hipersensible** de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2^{(38)}$. La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, es una transición prohibida, y sólo se observa en sistemas de baja **simetría** y con intensidades bastante bajas^(38,66).

Para un ión Terbio en estado trivalente, la emisión que se observa cuando se excita con luz de energías $\geq 20400 \text{ cm}^{-1}$ proviene básicamente desde el nivel 5D_4 a los diferentes subniveles del estado base 7F_J con $J = (0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ y } 6)$ la emisión más intensa se presenta en la región de 540 - 550 nm, asociada a la transición del estado 5D_4 al subnivel 7F_5 , seguidas de las emisiones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,4,3}$ las cuales son emisiones menos intensas; las emisiones más debiles corresponden a las transiciones del estado 5D_4 a los niveles ${}^7F_{1,0}$. Las intensidades relativas de las emisiones correspondientes a las transiciones del estado 5D_4 a los diferentes subniveles 7F_J del estado base del ión Tb^{3+} son ligeramente sensibles a los naturaleza de los iones a los cuales se encuentra ligado, pero no presenta transiciones hipersensibles como el Eu^{3+} ⁽⁶⁶⁾.

6.1.1 SISTEMA $TbTa_3O_9$.

La figura 6.2 muestra el espectro de emisión a temperatura ambiente de $TbTa_3O_9$ en la región de 500 a 750 nm; excitando con luz de 488 nm en el regimen de excitación continua, puede observarse tres bandas de emisión localizadas al rededor de 545 nm, 584 nm y 621 sobrepuestas en una emisión de fondo. Las posiciones de estas tres bandas permiten identificarlas como producto de las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ del ión Tb^{3+} presentes en el sistema.

La figura 6.3 presenta los resultados del experimento de tiempos resueltos a temperatura ambiente para la emisión de una muestra de $TbTa_3O_9$ excitando en 488 nm y con pulsos de 10 μseg . Los tiempos de espera para observar la emisión correspondiente son $t_d = 30, 70 \text{ y } 120 \mu\text{seg}$, esta figura muestra como la emisión de fondo observada bajo condiciones de excitación

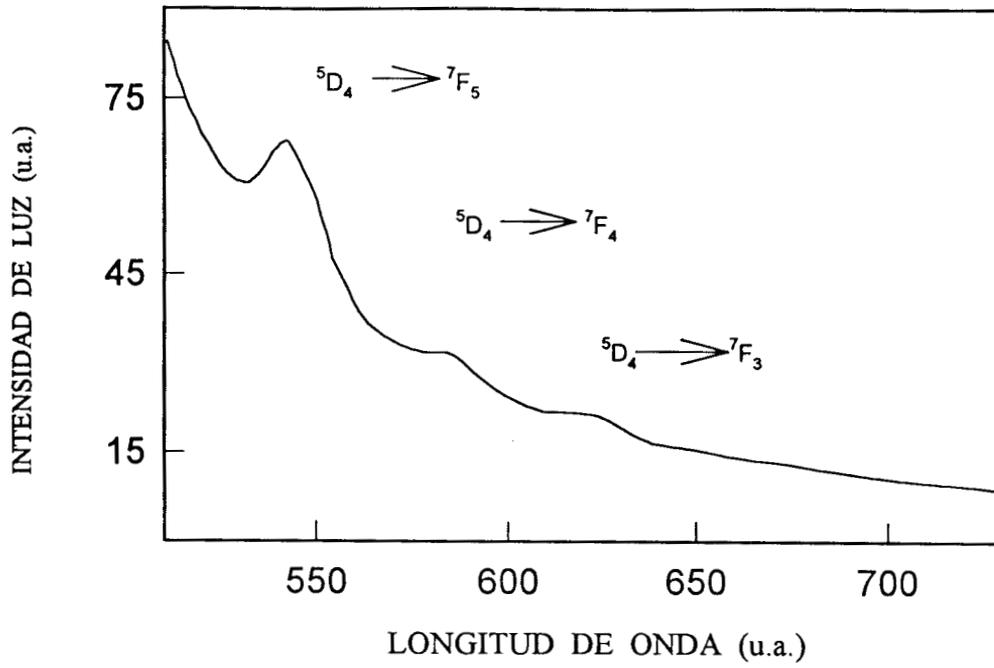


Figura 6.2 Emisión de TbTa_3O_9 a $T=300$ K excitando en 488 nm.

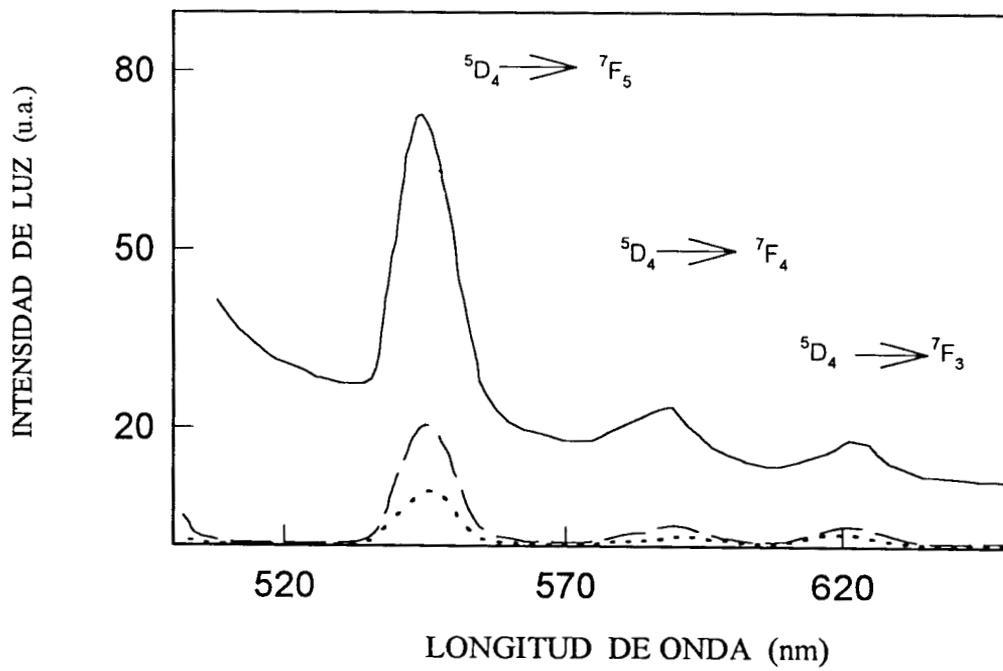


Figura 6.3 Emisión de TbTa_3O_9 a $T=300$ K excitando en 488 nm

para $t_d = 30$ (—), 70 (---) y 120 (. . . .) μseg .

continua desaparece para tiempos mayores o iguales a $70 \mu\text{seg}$ después de que se llevó a cabo la excitación.

En la figura 6.4 se muestran los espectros de excitación a temperatura ambiente para diferentes tiempos de espera, de la emisión de 545 nm correspondiente a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, en el cual se puede resolver claramente la banda de excitación de la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ localizada alrededor de 480 nm, en la región baja ultravioleta es posible observar superpuestas las bandas de excitación asociadas a las transiciones principales desde el subnivel 7F_6 del estado base a los estados 5D_3 , ${}^5L_{10}$ y 5D_2 .

Por otra parte, la fluorescencia que se observa a temperatura ambiente cuando se excita en 230 nm es mostrada en la figura 6.5, la cual consiste en una banda ancha centrada en 455 nm y posee un tiempo de decaimiento del orden de $\tau \sim 4 \mu\text{seg}$. En esta misma figura se muestra la emisión para tiempos de espera $t_d = 10$ y $20 \mu\text{seg}$ posteriores al pulso de excitación. Dadas las características que presenta es posible identificarla como la emisión de fondo que se obtiene cuando se excita en 480 nm (ver figura 6.2). Emisiones con características similares han sido reportadas anteriormente ^(67,68) en los sistemas sólidos policristalinos NaTaO_3 y LiTaO_3 y ha sido asociada como una emisión intrínseca del grupo de los iones de Tantalio.

Los decaimientos de la luminiscencia de 545 nm correspondiente a la transición del nivel ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ para temperaturas de 10 y 300 K se muestran en las figuras 6.6. Como puede observarse, para ambas temperaturas los decaimientos son no exponenciales con tiempos característicos (valores de τ para tiempos largos) de $650 \mu\text{seg}$ a temperatura ambiente y $847 \mu\text{seg}$ a 11 K.

Dada la alta concentración de Terbio presente en el sistema, la no exponenciabilidad que presenta los decaimientos de la emisión puede ser atribuida a que un proceso de transferencia de energía resonante se lleva a cabo entre los iones de Tb^{3+} . En base a las características de los decaimientos de la luminiscencia del Terbio, se puede decir que un **proceso lento de migración de energía**⁽⁴⁸⁾ como el descrito en el Capítulo 3, debe estarse llevando a cabo entre los iones Tb^{3+} del sistema. Este proceso puede involucrar transiciones que conectan los componentes bajos del campo cristalino de los estados 5D_4 y 7F_6 . Aún más, a partir de que estas transiciones son de carácter cuadrupolar eléctricas permitidas (las cuales son independientes de la temperatura)⁽⁶⁹⁾, junto con la evidencia de que a bajas temperaturas se observe la migración

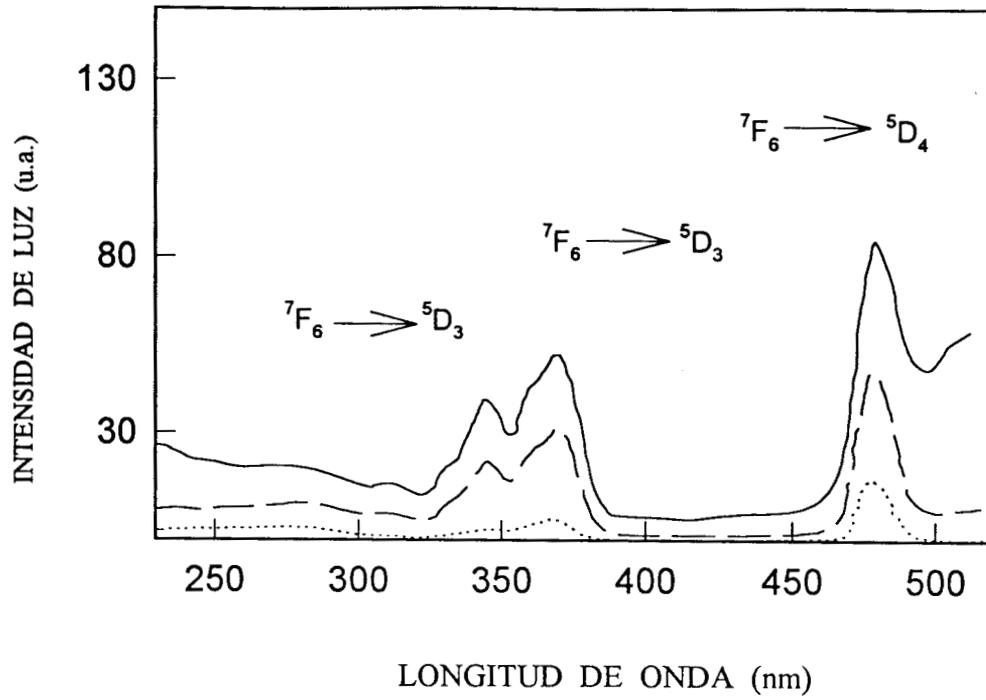


Figura 6.4 Espectro de excitación de TbTa_3O_9 , la emisión de 545 nm a $T=300\text{ K}$ para $t_d=30$ (—), 40 (- - -) y 100 (. . . .) μseg .

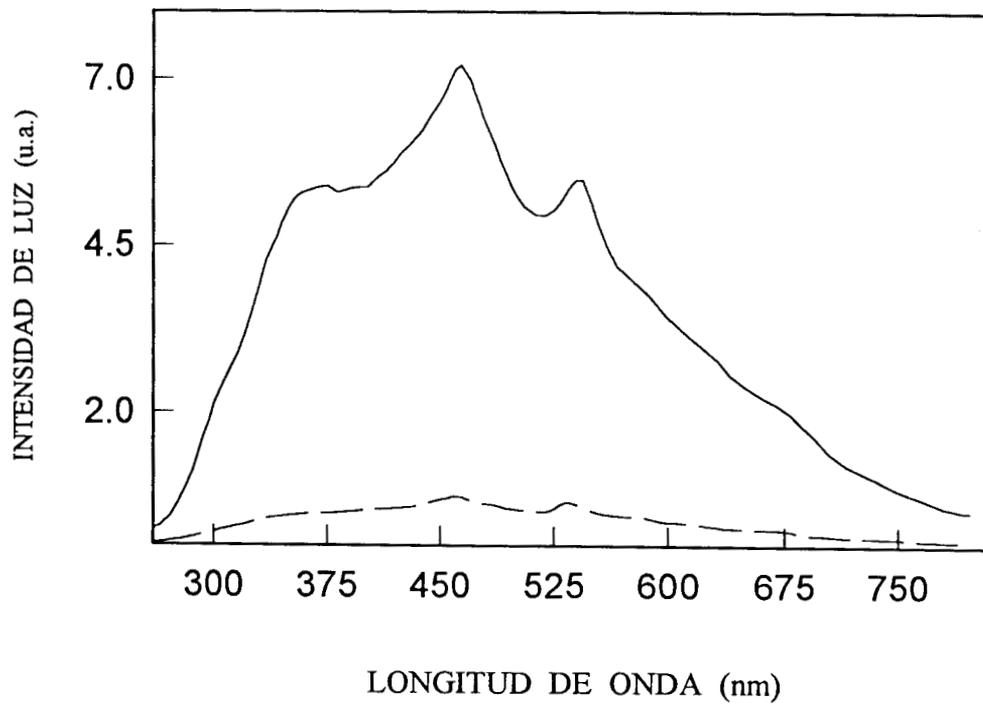


Figura 6.5 Emisión de TbTa_3O_9 para $t_d=10$ (—) y 20 (- - -) μseg a $T=300\text{ K}$ excitando en 230 nm.

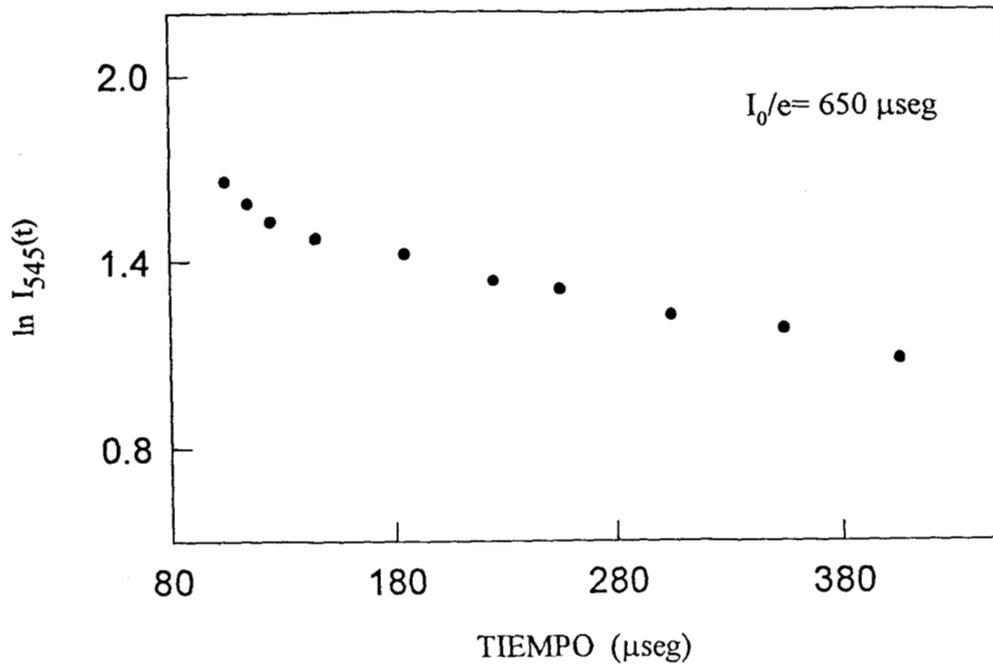


Figura 6.6a Decaimiento de la emisión de 545 nm de Tb^{3+} a $T=300$ K en el compuesto $TbTa_3O_9$ excitando al Tb^{3+} en 484 nm.

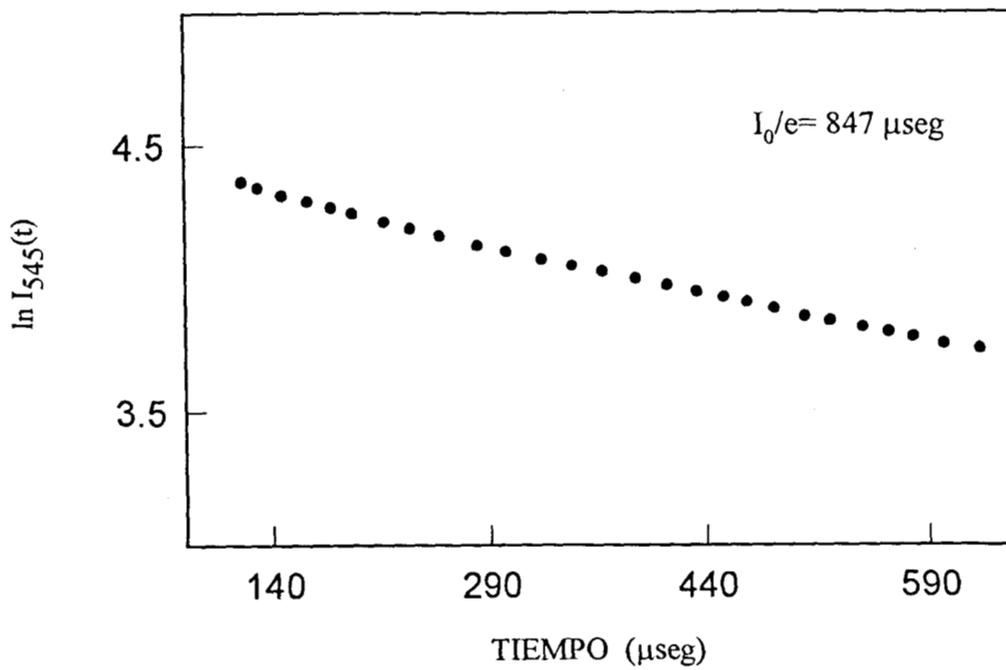


Figura 6.6b Decaimiento de la emisión en 545 nm de Tb^{3+} a $T=11$ K en el sistema $TbTa_3O_9$ en 484 nm.

de energía $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, es consistente con el hecho de que un mecanismo de interacción del tipo cuadrupolar eléctrico permitido, es el responsable del proceso de migración lento de energía que se observa en este sistema.

6.1.2 SISTEMA $EuTa_3O_9$.

En la figura 6.7 se presenta la emisión de una muestra de $EuTa_3O_9$ a temperatura ambiente excitando de manera resonante a la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_6$ en 393 nm y para diferentes tiempos de espera (t_d) posteriores al pulso de excitación. La emisión para $t_d = 20 \mu\text{seg}$ muestra la presencia de la emisión intrínseca de los iones de Ta , en la cual se encuentra sobrepuesta la emisión del Eu^{3+} que consta principalmente de tres bandas centradas al rededor de 590, 612 y 680 nm, producto de los decaimientos desde el estado 5D_0 a los subniveles 7F_1 , 7F_2 y 7F_4 del estado base. Puede apreciarse de esta figura que la emisión intrínseca desaparece para tiempos posteriores a 70 μseg .

La figura 6.8 muestra el espectro de excitación a 11K de la emisión de 689 nm que está asociada a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, en él se observa que consta de un conjunto de las bandas propias de excitación Eu^{3+} desde el subnivel 7F_0 del estado base, a los diferentes estados excitados de la configuración $4f^n$ y la presencia la banda de tranferencia de carga centrada alrededor de 320 nm.

La luminiscencia del Eu^{3+} presenta características particulares cuando se excita de manera resonante la transición del estado base 7F_6 al estado excitado 5D_2 como se observa en las figuras 6.9 y 6.10. A temperatura ambiente y a 11 K, los decaimientos de la emisión de 689 nm correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ tiene un comportamiento puramente exponencial y con valores de tiempos de vida media de $\tau = 18 \mu\text{seg}$ y $\tau = 1026 \mu\text{seg}$ respectivamente. La reducción tan drástica en el valor de la constante de decaimiento a temperatura ambiente respecto a bajas temperaturas puede ser asociado a que un **proceso rápido de migración de energía** (como el descrito en el capítulo 3) ocurre entre los iones $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+(48)}$. En trabajos anteriores se han reportado procesos de migración de energía en sistemas sólidos conteniendo altas concentraciones de Eu^{3+} con valores similares de tiempos de decaimientos⁽⁷⁰⁾. Dadas las características de la luminiscencia del ión Eu^{3+} a la temperatura de 11 K (aumento considerable

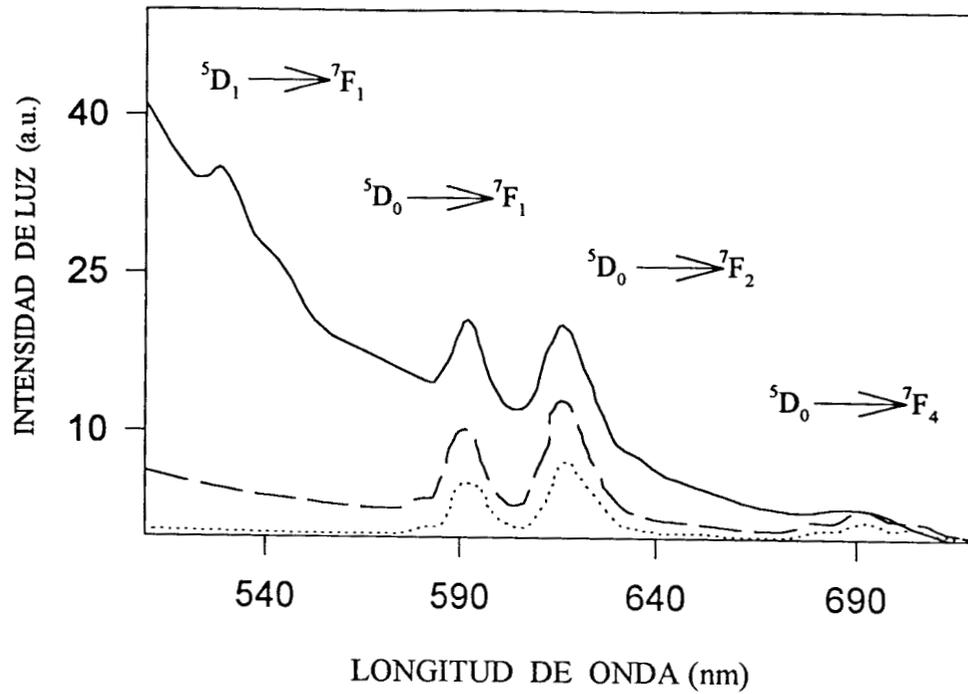


Figura 6.7 Emisión del sistema EuTa_3O_9 a $T=300\text{ K}$ excitando en 393 nm para $t_d = 10$ (—), 20 (---) y 30 (. . .) μseg .

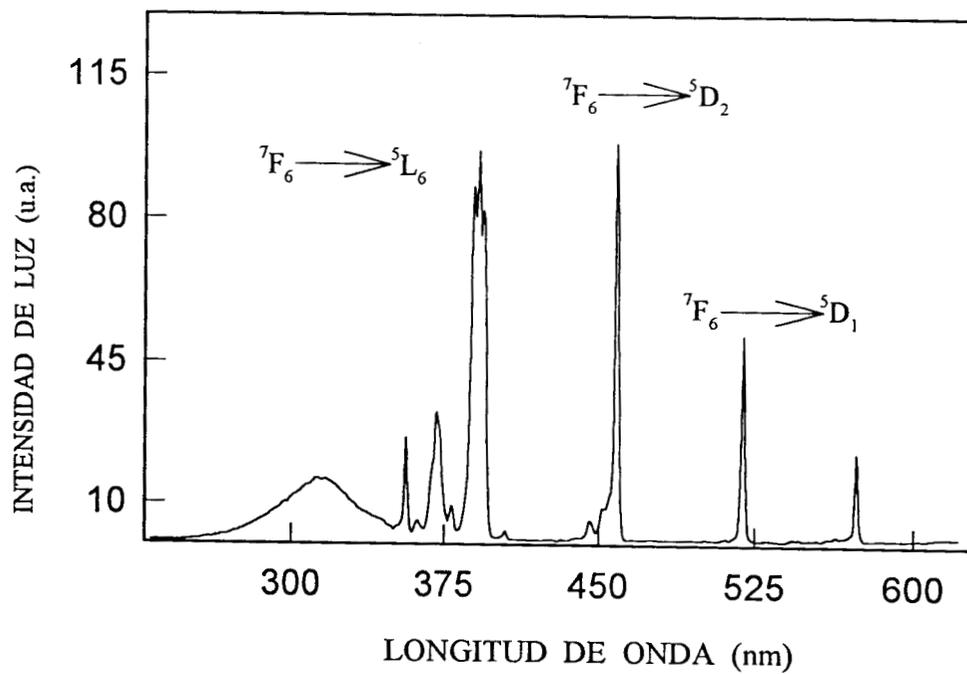


Figura 6.8 Espectro de excitación del Eu^{3+} en el sistema EuTa_3O_9 a $T=11\text{ K}$.

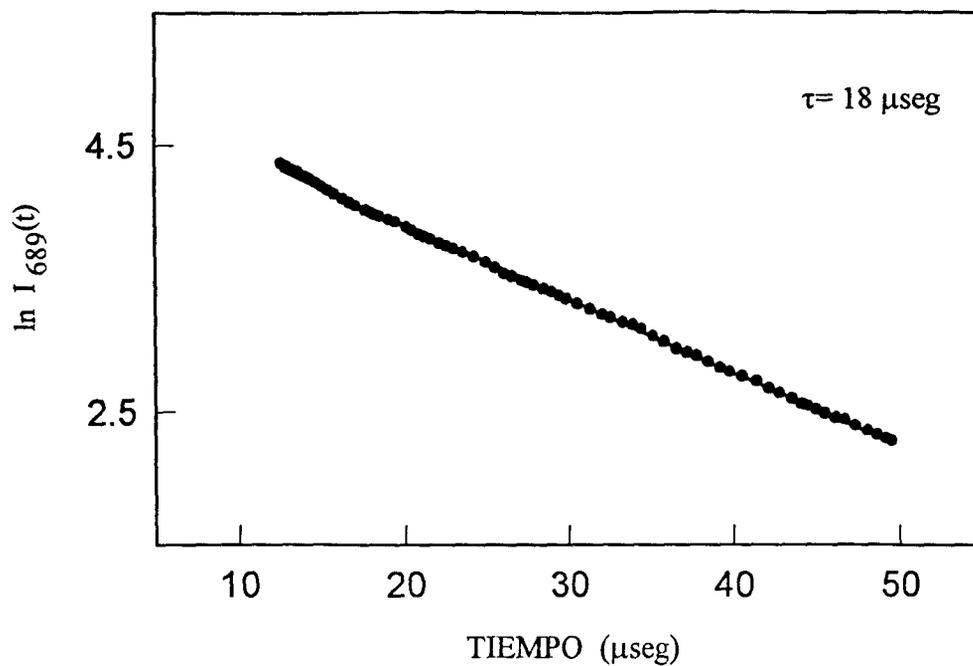


Figura 6.9 Decaimiento de la emisión de 689 nm de Eu^{3+} a $T = 300 \text{ K}$ en el sistema EuTa_3O_9 excitando en 459 nm.

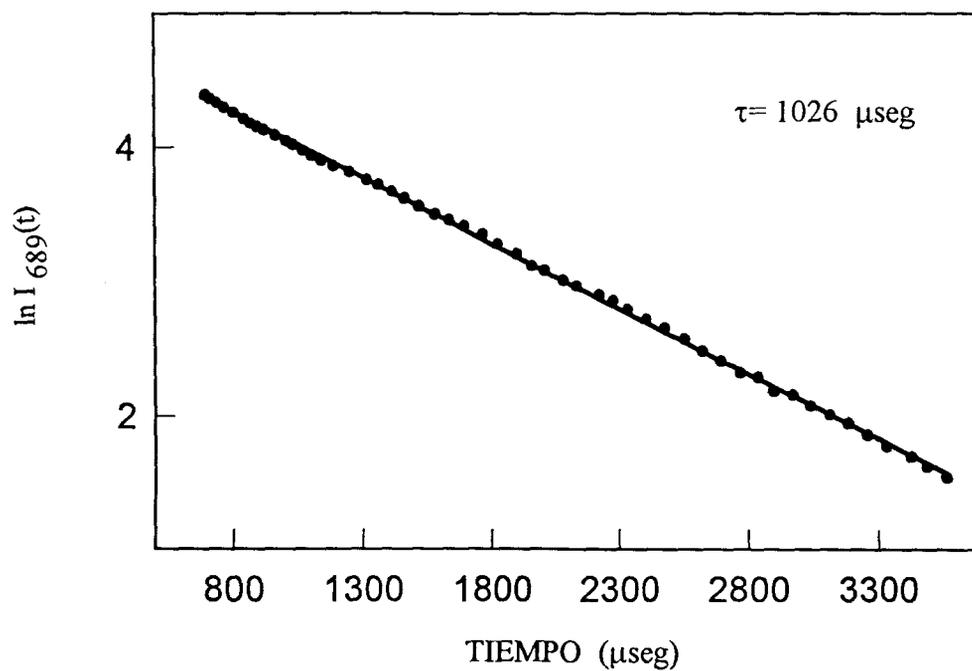


Figura 6.10 Decaimiento de la emisión en 689 nm de Eu^{3+} a $T = 11 \text{ K}$ en el sistema EuTa_3O_9 excitando en 459 nm.

en τ y el carácter simplemente exponencial) es posible inferir que el proceso de migración de energía $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ no está presente a esta temperatura. Este hecho sugiere que el mecanismo de migración de energía sea asistido térmicamente, de tal forma que involucre a la transición ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$. En este sentido se tiene que, a temperatura ambiente el estado 7F_1 se encuentra poblado debido a la energía térmica del sistema (ver fig 6.1) y al bajar a la temperatura a 11 K todos los iones permanecen en el estado base 7F_0 . A esta temperatura la transición ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ no puede llevarse a cabo inhibiendo así el proceso de migración de energía $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+(7)}$.

6.1.3 SOLUCIÓN SÓLIDA $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$.

En la figura 6.11 se presenta la emisión a la temperatura de 11 K de una muestra de $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$, excitando con pulsos de luz láser de 459 nm dentro de la banda de excitación asociada a la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$ del Eu^{3+} , este espectro consiste en un conjunto de emisiones producto de las transiciones desde el estado 5D_0 a los diferentes subniveles del estado base.

De la figura 6.12 se puede observar la emisión a 11 K de la misma muestra excitando de manera resonante la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ del ión Tb^{3+} en 484 nm, así mismo la figura 6.8 muestra que a esta longitud de onda de excitación, el Eu^{3+} no posee bandas propias de excitación. Como puede verse de las figuras 6.2 y 6.7, la lumiscencia mostrada en la figura 6.12 corresponde a emisiones asociadas tanto a los iones de Tb^{3+} como a los iones de Eu^{3+} . Las emisiones del Terbio se encuentran localizadas alrededor de 545 nm, 583 nm y 623 nm correspondientes a las transiciones del nivel 5D_4 a los multipletes del estado base 7F_J ($J = 5, 4, 3$) y las emisiones principales del ión Eu^{3+} se encuentran centradas en 590 nm, 612 nm y 680 nm y provienen de los decaimientos del estado 5D_0 a los diferentes subniveles 7F_J , (con $J = 0, 1, 2, 3$ y 4)

En la figura 6.13 se muestra el espectro de excitación a la temperatura de 11 K de la emisión de 689 nm del Eu^{3+} presente en el sistema, puede apreciarse de este espectro las bandas de excitación propias de ión Eu^{3+} y se distinguen adicionalmente bandas de excitación de las cuales se pueden mencionar principalmente las centradas alrededor de 480 nm, 370 nm y 355 nm. Por sus características espectroscópicas, estas últimas pueden ser identificadas como producto de las transiciones del estado base 7F_6 a los estados excitados 5D_4 , 5D_3 y 5D_2 de la configuración $4f^n$ del Tb^{3+} .

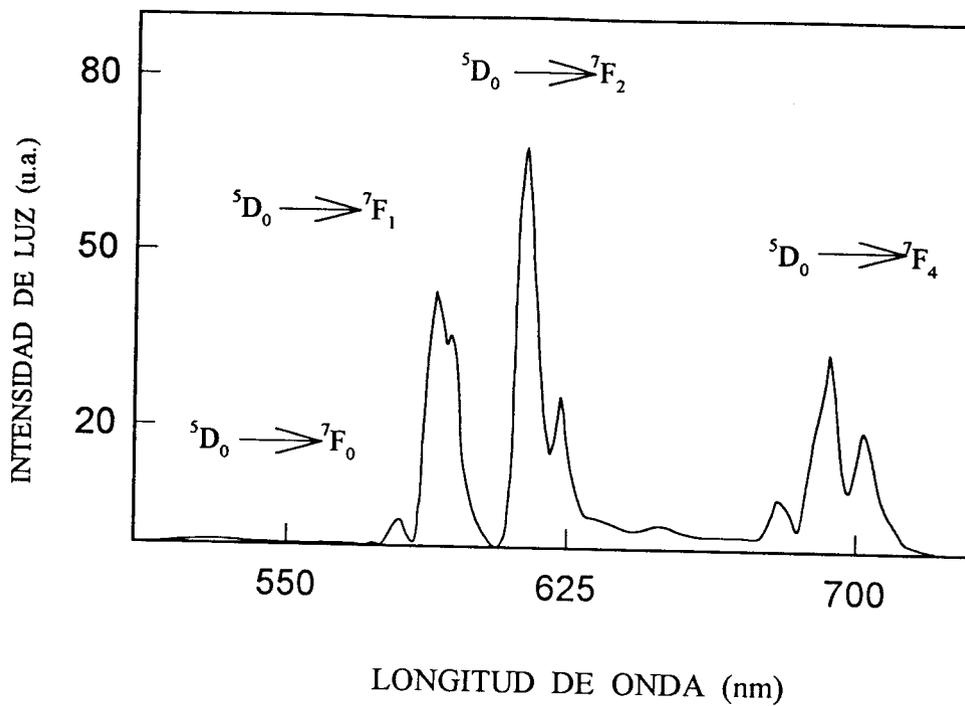


Figura 6.11 Espectro de emisóm de $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ a $T=11$ K excitando en 459 nm.

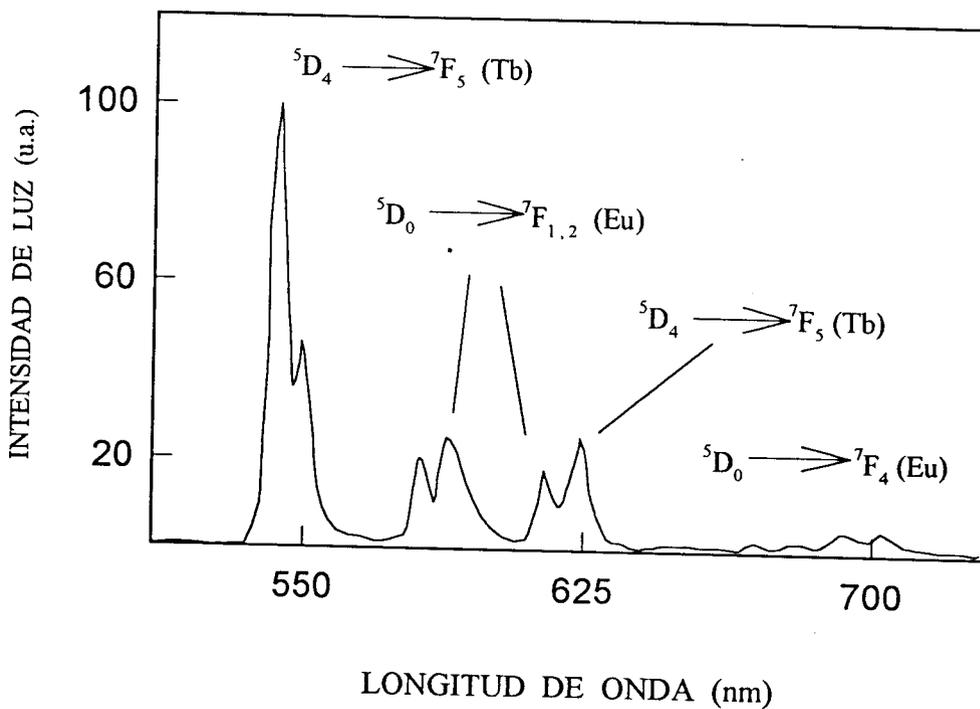


Figura 6.12 Emisión de $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ para $t_d=50$ μ seg a $T=11$ K excitando en 484 nm.

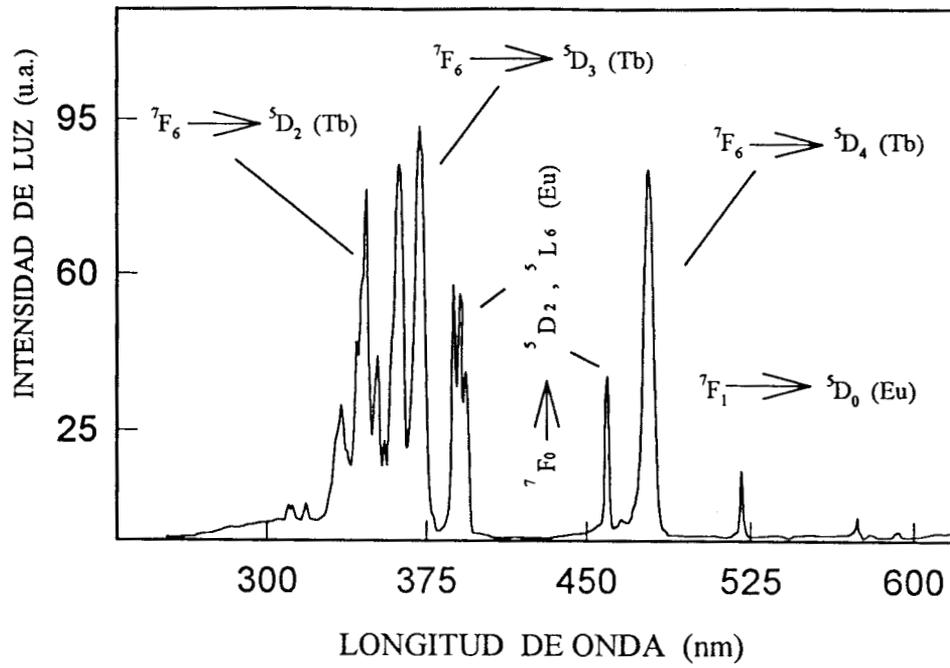


Figura 6.13 Espectro de excitación de la emisión de 690 nm de Eu³⁺ a T = 11 K en el sistema Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta₃O₉.

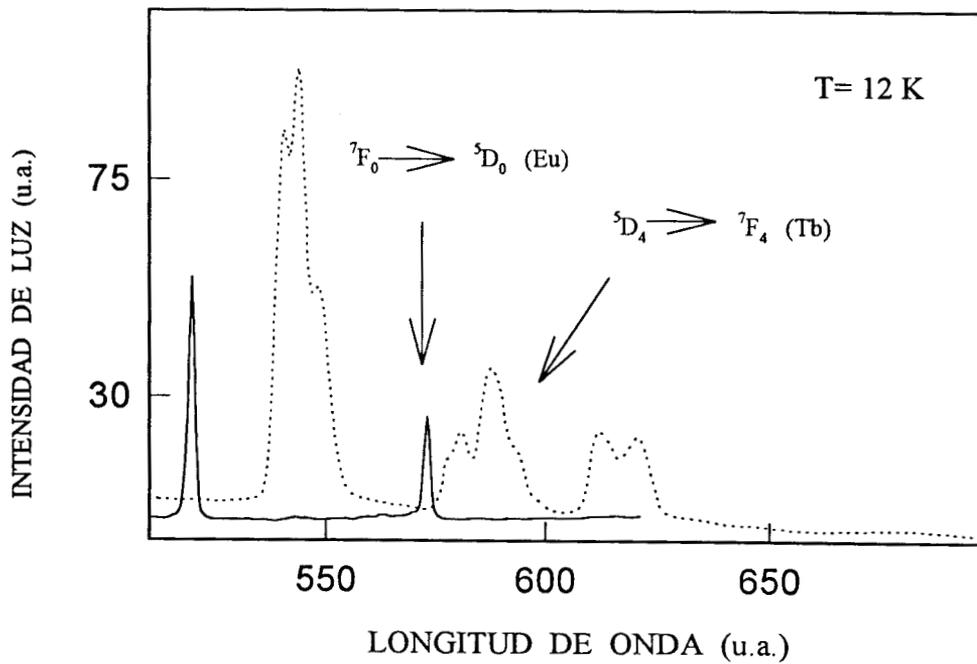


Figura 6.14 Sobreposición de la emisión de TbTa₃O₉ excitando en 488 nm con el espectro de excitación de la emisión de 689 nm EuTa₃O₉.

A partir del hecho de que al excitar a los iones de Tb^{3+} presentes en el sistema y se observe emisiones que pueden ser asociadas tanto a los iones de Terbio como a los de Europio, indica que un proceso de transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ se lleva a cabo en la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$. Debido a la lumiscencia que se presenta, al excitar con luz de 488 nm consiste sólo en emisiones producto de los decaimientos desde el nivel 5D_4 para el Tb^{3+} y del estado 5D_0 para el Eu^{3+} la excitación es transferida de manera no radiativa desde el nivel 5D_4 del Tb^{3+} al estado 5D_0 del Europio.

El proceso de transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ es de esperarse en el sistema $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ ya que la emisión del Tb^{3+} de la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ traslapa la banda de excitación del Eu^{3+} asociada a la transición $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ como se muestra en la figura 6.14. Por otro lado, debido al carácter dipolar magnético o cuadrupolar eléctrico de la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ para el ión Tb^{3+} ⁽⁶⁹⁾ y de que la transición $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ del Eu^{3+} es estrictamente prohibida, el proceso de transferencia de energía debe involucrar el acoplamiento de una transición vibracional dipolar eléctrica o cuadrupolar eléctrica para Tb^{3+} y una transición dipolar eléctrica para el ión Eu^{3+} ⁽⁶⁹⁾.

Los decaimientos a temperaturas ambiente y 11 K de la luminiscencia del Eu^{3+} en una muestra de $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ se presentan en las figuras 6.15 - 6.18, excitando de manera resonante a los iones Eu^{3+} (459 nm) y al Tb^{3+} (484 nm). De estas figuras puede observarse que para todas las condiciones de excitación los decaimientos de la luminiscencia no exhiben subidas (rise) y que poseen un carácter simplemente exponencial.

Los datos presentados en las figuras 6.15 - 6.18 muestran que los tiempos de vida media del Eu^{3+} son sistemáticamente más largos cuando se excita al Eu^{3+} vía la transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ en 484 nm, que cuando se excitaba directamente a la transición $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$ en 459 nm.

A temperatura ambiente y a 11 K los decaimientos de la luminiscencia del Tb^{3+} en el sistema $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ excitando en 484 nm, presenta comportamientos no exponenciales y los valores τ de decaimientos para tiempos largos, son similares a los mostrados en el sistema $TbTa_3O_9$ como puede apreciarse de las figuras 6.19 y 6.20.

En cuanto al comportamiento de los tiempos de vida media del ion Eu^{3+} para las diferentes condiciones de excitación, puede ser explicado si se considera que cuando los iones de Eu^{3+}

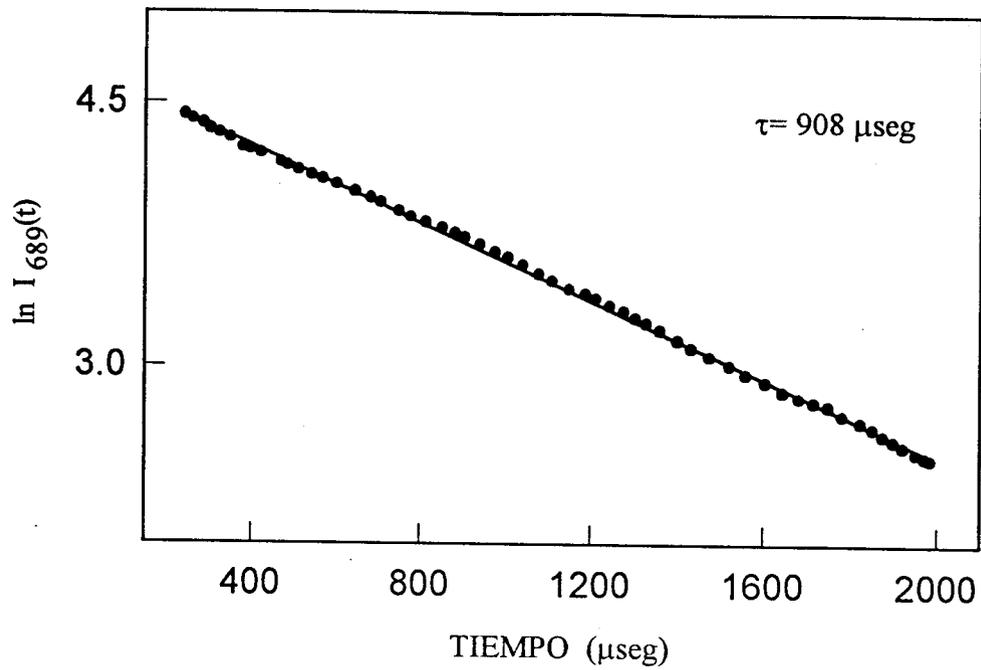


Figura 6.15 Decaimiento de la emisión de 689 nm de Eu^{3+} a $T = 300 \text{ K}$ en el compuesto $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ta}_3\text{O}_9$ excitando al Eu^{3+} en 459 nm.

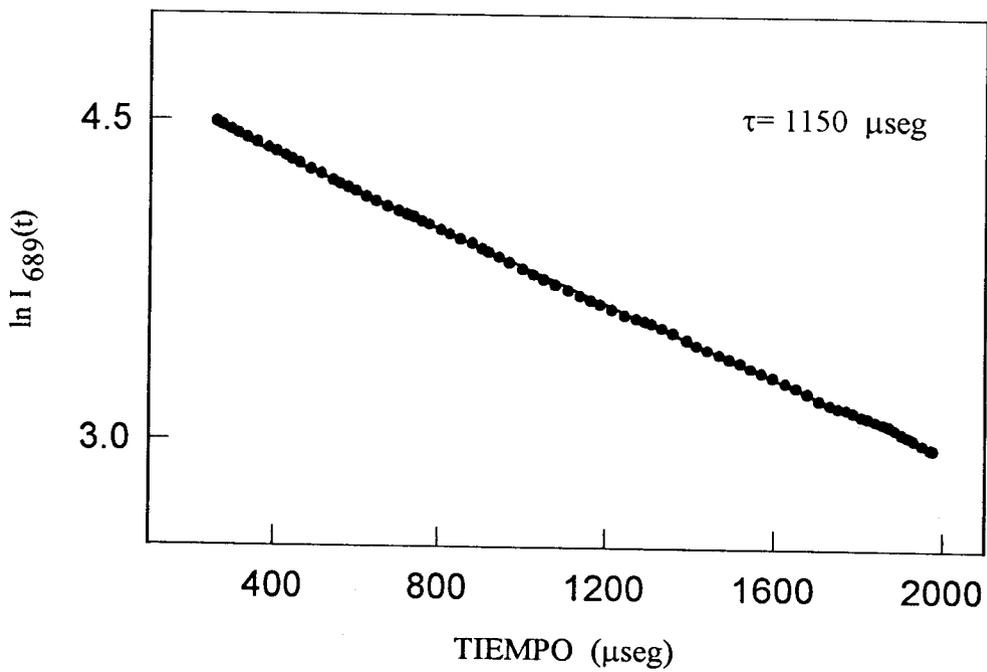


Figura 6.16 Decaimiento de la emisión en 689 nm de Eu^{3+} a $T = 11 \text{ K}$ en el sistema $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ta}_3\text{O}_9$ excitando al Eu^{3+} en 459 nm.

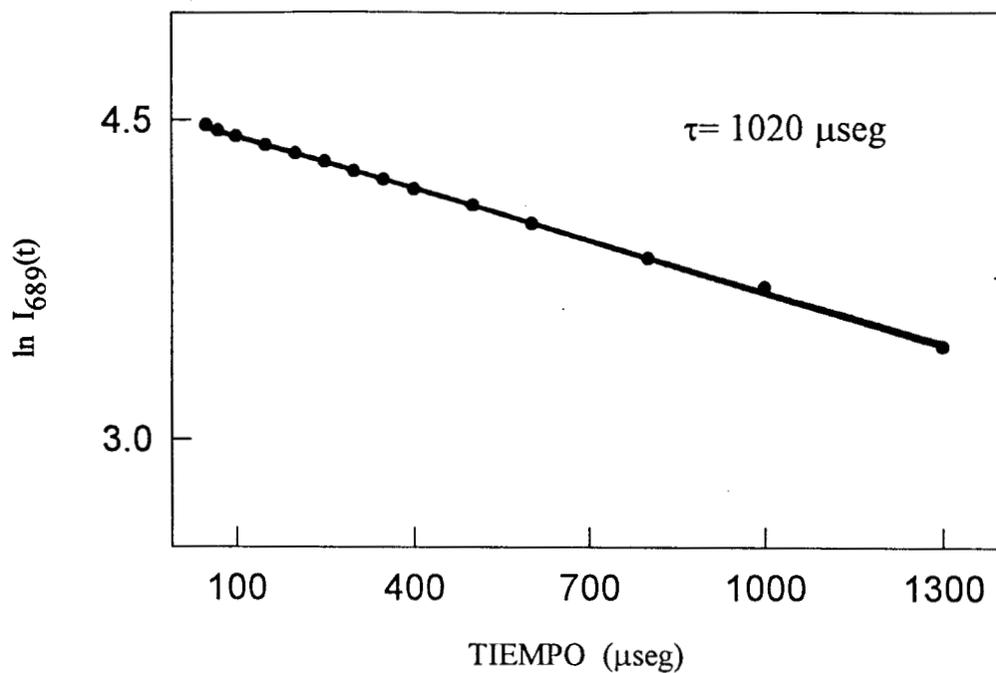


Figura 6.17 Decaimiento de la emisión de 689 nm de Eu^{3+} a $T = 300 \text{ K}$ en el compuesto $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ta}_3\text{O}_9$ excitando al Tb^{3+} en 484 nm.

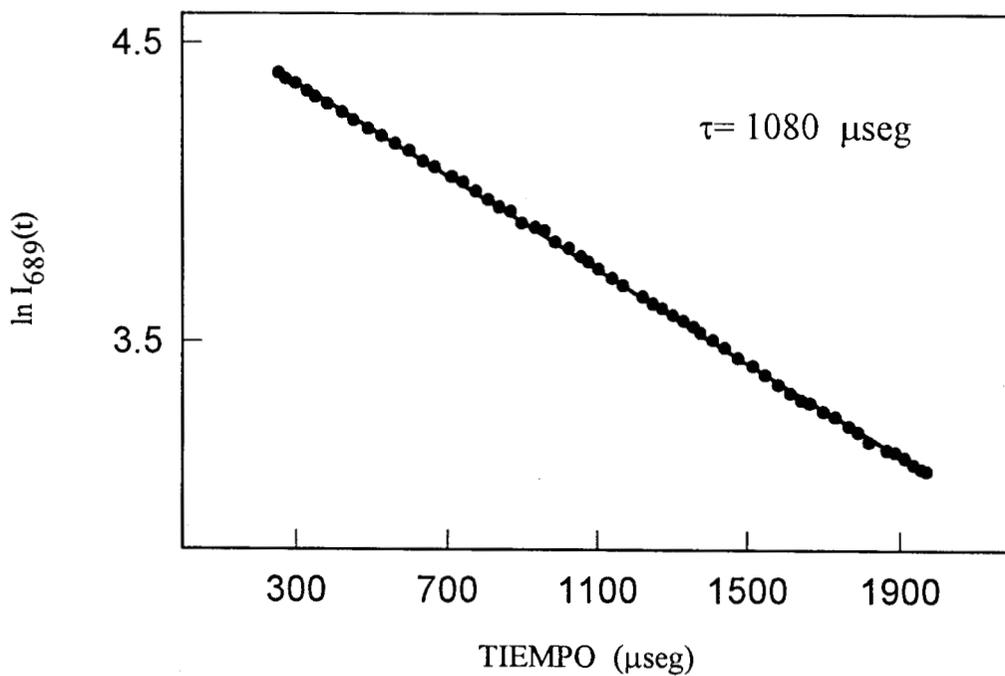


Figura 6.18 Decaimiento de la emisión en 689 nm de Eu^{3+} a $T = 11 \text{ K}$ en el sistema $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ta}_3\text{O}_9$ excitando al Tb^{3+} en 484 nm.

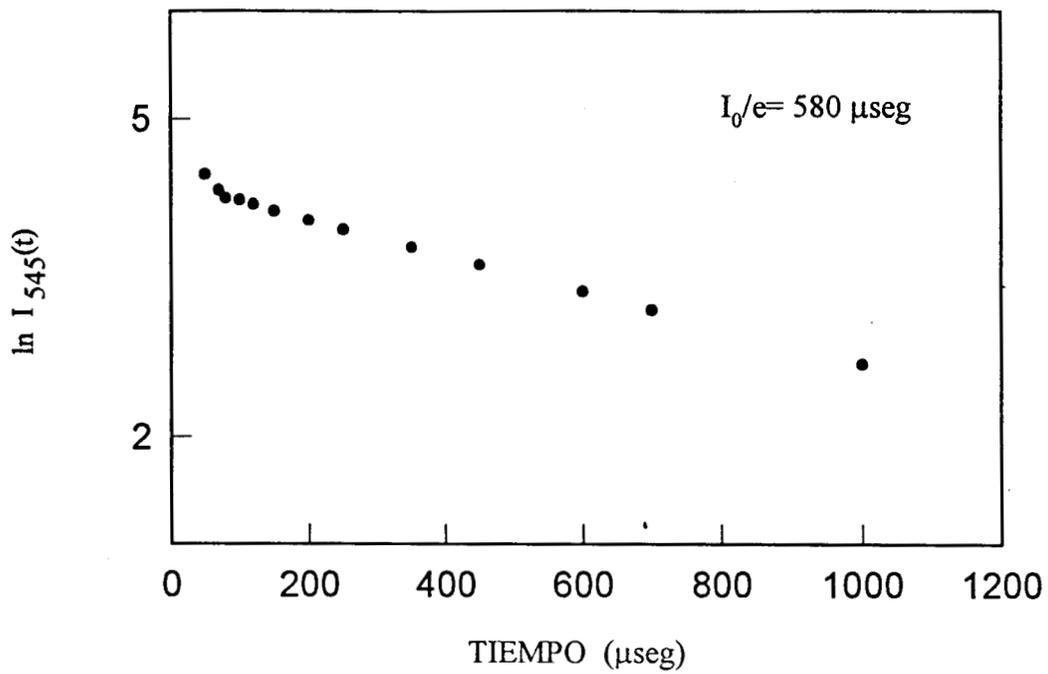


Figura 6.19 Decaimiento no exponencial de la emisión de 545 nm de Tb^{3+} a $T=300\text{ K}$ en el compuesto $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ta}_3\text{O}_9$ excitando en 484 nm.

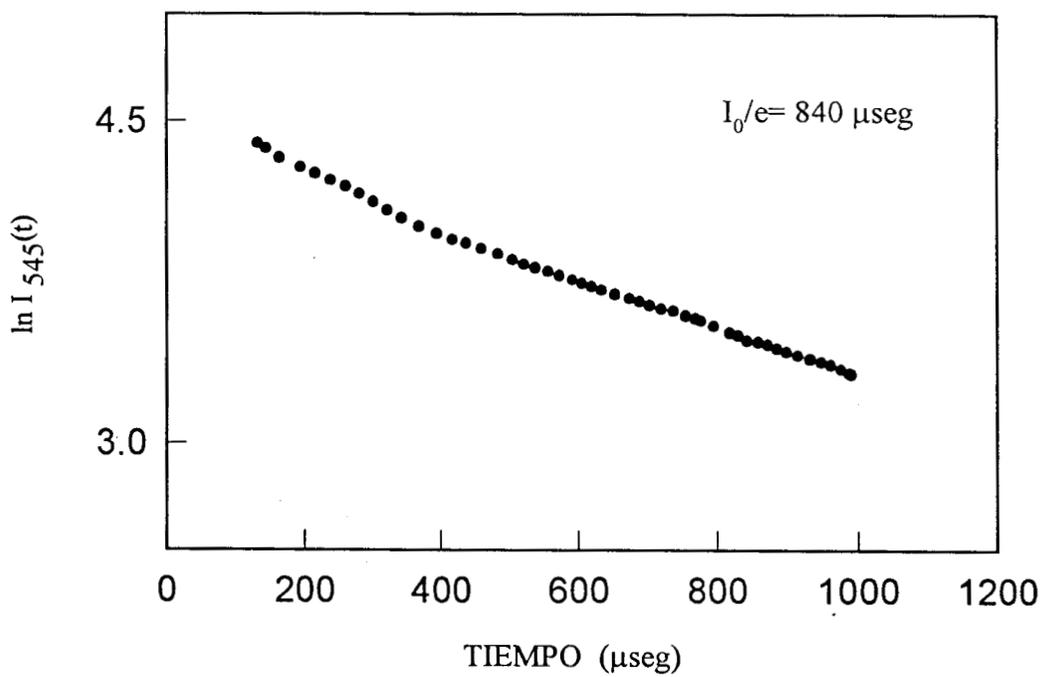


Figura 6.20 Decaimiento no exponencial de la emisión en 545 nm de Tb^{3+} a $T=11\text{ K}$ en el sistema $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ta}_3\text{O}_9$ excitando en 484 nm.

incorporados en sistemas sólidos ocupan sitios de baja simetría, la emisión correspondiente puede incluir emisiones asociadas a transiciones dipolares eléctricas, como lo son las que se observan desde el nivel 5D_0 a los subniveles ${}^7F_{0,2,4}$ del estado base, y cuyas intensidades relativas dependen del grado de asimetría de la vecindad en la que se encuentra el ión Eu^{3+} (37). Por otra parte, debido al carácter dipolar magnético de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ siempre es observada y su intensidad es independiente del sitio de simetría; en él se encuentra el Eu^{3+} . Es común en la literatura utilizar la razón

$$R = \frac{({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \quad (6.1)$$

de intensidades de las bandas de emisión asociadas a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referencia del grado de asimetría en que se encuentra Eu^{3+} dentro de la red sólida (37,71–73)

La tabla 6.1 muestra los valores obtenidos de la razón R para en los compuestos de $EuTa_3O_9$ y $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ bajo las diferentes condiciones de excitación.

sistema	$\lambda_{ex}(nm)$	R
$EuTa_3O_9$	459	1.4
$Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$	459	1.4
$Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$	484	1.2

El hecho de que la razón de fluorescencia R del ión Eu^{3+} tenga asociados valores diferentes cuando se excita de manera resonante al Europio con luz de 459 nm y en el caso en el cual se excita a través de la transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ (en 484 nm) en el compuesto $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$, es un indicio de que los iones de Eu^{3+} en este compuesto ocupan dos sitios diferentes; uno de ellos, es similar a la simetría que presenta en el compuesto $EuTa_3O_9$ y el otro, es un sitio de alta simetría en el cual los iones donores Tb^{3+} se encuentran en las vecindades del los iones aceptores Eu^{3+} .

Por otra parte, a partir de la información acerca de los decaimientos de la luminiscencia del ión Tb^{3+} se tiene que la presencia de los iones Eu^{3+} en el compuesto $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$, no

altera las propiedades ópticas del Terbio. Es razonable considerar a partir de esta evidencia que existen dos tipos de sitios cristalográficos para el ión Terbio, uno de los cuales corresponde a los Tb^{3+} que no se encuentran en posibilidades de transferir su energía al Europio, es decir aquellos que no son perturbados por la presencia de Eu^{3+} y por lo tanto su luminiscencia no se ve modificada.. El otro son los iones Tb^{3+} que se encuentran dentro de los complejos $Tb^{3+}-Eu^{3+}$, que son los que participan en el proceso de transferencia de energía y en consecuencia no contribuyen a la emisión de Tb^{3+} observada en el sistema bajo estudio.

6.2 SISTEMA ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃.

En los últimos años el estudio de las propiedades ópticas del Pr^{3+} incorporado a sistemas sólidos ha adquirido un gran interés, debido a la factibilidad que presentan para ser utilizados en la fabricación de láseres de estado sólido, aunado al hecho de que presentan otros efectos ópticos importantes, entre los que destacan la posibilidad de presentar el fenómeno de conversión de luz de baja energía en luz de alta energía (UP-CONVERSION) en más de una región del espectro electromagnético, sin embargo, en algunos sistemas el ión Pr^{3+} muestra tendencias a presentar con cierta facilidad pérdida de luminiscencia mediante procesos no radiativos^(73,78,85-87).

A partir de que el interés de esta sección es el de presentar un estudio de las propiedades ópticas de un material vítreo nuevo de óxidos metálicos de ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃ y de los efectos inducidos por absorción de radiación láser bajo diferentes condiciones de excitación se dará a continuación una breve descripción de las propiedades luminiscentes del ión Pr^{3+} .

La figura 6.21 muestra el diagrama de niveles de energía asociado a la configuración $4f^n$ para el ión Pr^{3+} . Las emisiones típicas que se observan en sistemas sólidos contaminados con iones de Pr^{3+} , cuando se excita de manera resonante a la transición $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, las emisiones provienen esencialmente del nivel 3P_0 a los diferentes subniveles de los estados 3F_J (con $J = 2,3,4$) y 3H_J (con $J=4,5$ y 6), adicionalmente es posible observar emisiones desde el estado 1D_2 a los distintos componentes del estado base 3H_J . Al excitar dentro de la banda de absorción de la transición $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, las emisiones más intensas que se observan en sistemas sólidos corresponden a las transiciones que van desde el estado 3P_0 a los estados 3F_2 y al 3H_5 (centradas alrededor de los 640 y 410 nm respectivamente), mientras que las menos intensas provienen desde el estado 1D_2

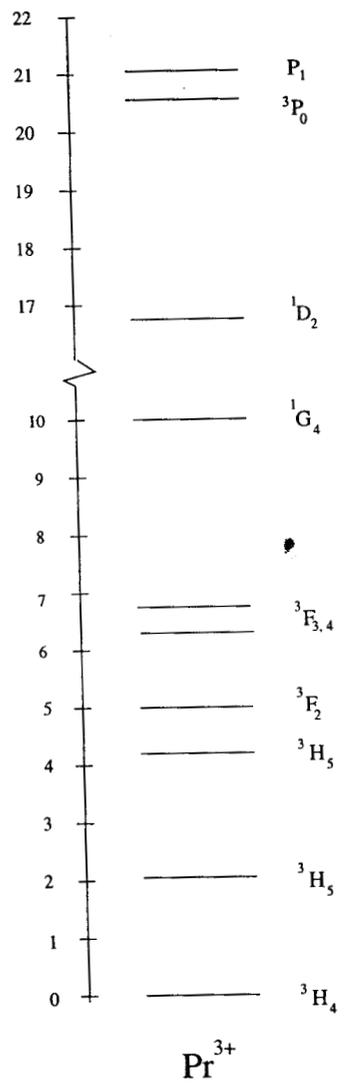


Figura 6.21 Diagrama de niveles de energía para el ión Pr^{3+} .

a los estados del multiplete 3H_J ubicadas en la región de los 660-680 nm.⁽⁷⁹⁾

6.2.1 PROPIEDADES ÓPTICAS DE ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃.

El vidrio estudiado en este trabajo es un material vítreo nuevo reportado recientemente⁽³⁾ elaborado a base de óxido de Cadmio y de composición es SiO₂ (40%), CdO (40%), ZnO (10%), Al₂O₃ (10%) :Pr₂O₃ (3%). Fue fabricado por Alejandro Clark en el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (CIFUS). Las dimensiones de la muestra utilizada en los experimentos son de 0.5 cm² de área y su espesor es de 0.211 cm. Sus caras fueron pulidas hasta alcanzar una transparencia óptima.

La figura 6.22 muestra el espectro de absorción a temperatura ambiente de una muestra del vidrio ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃ en la región de 400 nm a 650 nm. Puede observarse que consiste de un conjunto de bandas de absorción localizadas en la región de 400 a 500 nm, así mismo está presente una banda de intensidad menor localizada alrededor de los 580 nm. Las posiciones del conjunto de bandas localizadas en la región azul-verde del espectro electromagnético, permiten identificarlas como producto de las transiciones del estado base 3H_4 a los diferentes subniveles del estado excitado 3P_J (j=1, 2, 3), en cambio, la banda de absorción centrada alrededor de 580 nm puede ser asociada a la transición del estado base 3H_4 a estado excitado 1D_2 .

En la figura 6.23 se presenta la fluorescencia de vidrio en la región de 500 a 800 nm a temperatura ambiente, excitando de manera resonante a la transición $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ con luz de 488 nm. Este espectro consiste en un conjunto de bandas de emisión que por sus posiciones pueden ser identificadas a las transiciones del ión Pr³⁺ desde el nivel 3P_0 a los subniveles del estado base 3H_5 (527 nm), 3H_6 (607 nm), y del estado 3P_0 al nivel 3F_2 (642 nm), 3F_3 (715nm) y 3F_4 (730nm). Puede observarse también una banda de emisión de intensidad menor ubicada alrededor de 680 nm, la cual corresponde a las transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$.

Los decaimientos para distintas emisiones que se obtienen al excitar en 488 nm con pulsos de 10 ns, se muestran en las figuras 6.24-6.27. Los decaimientos tienen la característica de ser simplemente exponenciales y con valores de $\tau_1 = 1.7 \mu\text{seg}$ para la emisión de 527 nm, de $\tau_2 = 1.92 \mu\text{seg}$ para la emisión de 612 nm, el tiempo de vida media para la emisión de 642 es del orden de $\tau_3 = 1.85 \mu\text{seg}$ y la emisión alrededor de 730 nm posee un tiempo característico de decaimiento de $\tau_4 = 1.78 \mu\text{seg}$ ⁽⁷⁷⁾.

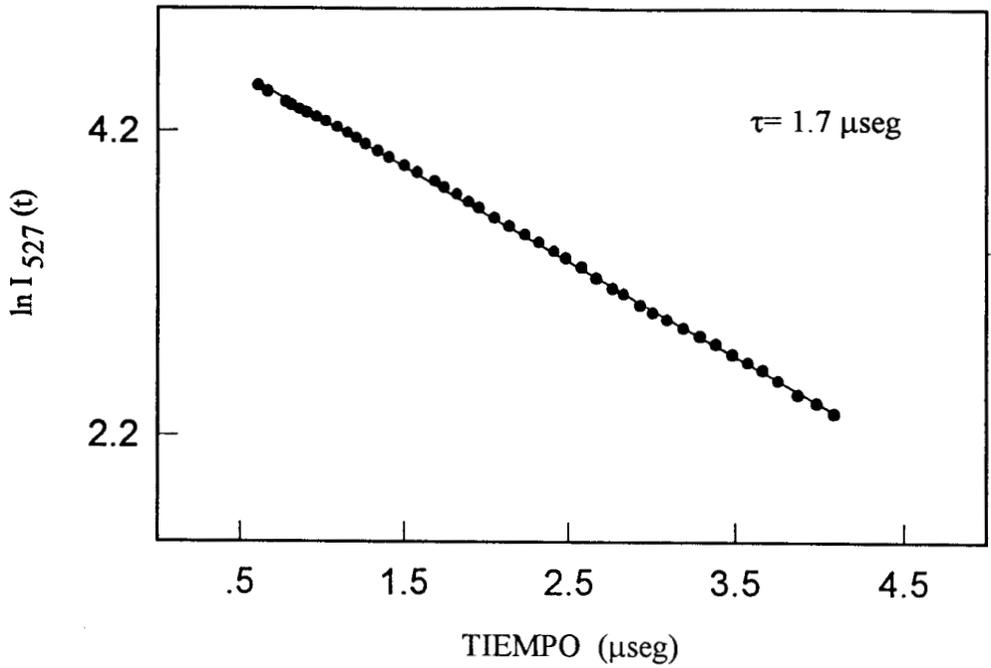


Figura 6.24 Decaimiento de la emisión de 527 nm a $T = 300 \text{ K}$ excitando en la transición ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ del ión Pr^{3+} .

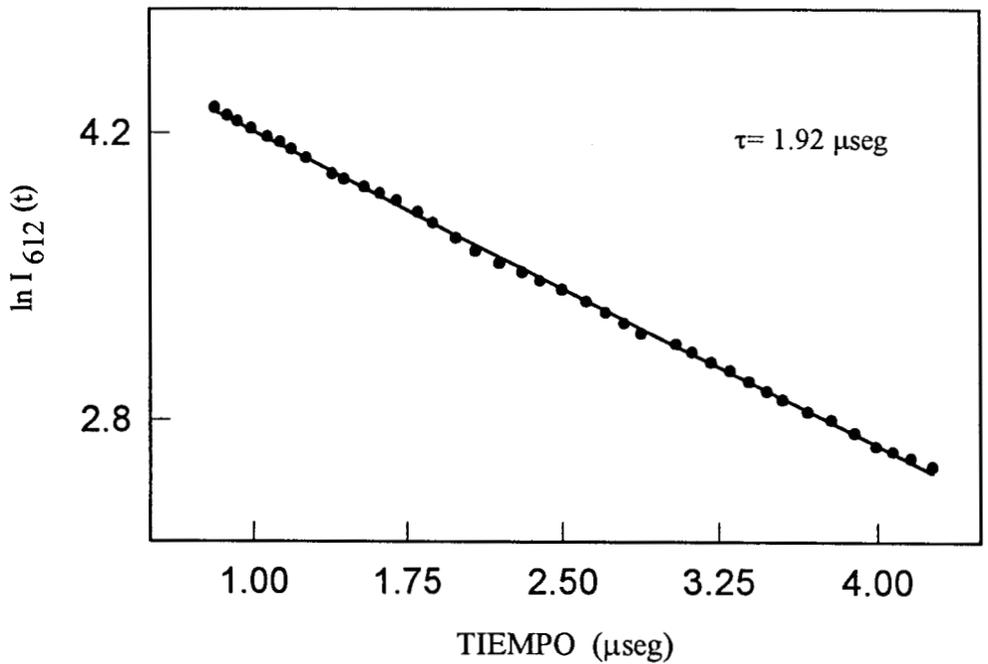


Figura 6.25 Decaimiento de la emisión del ión Pr^{3+} en 612 nm a $T = 300 \text{ K}$ un vidrio de $\text{CdO-ZnO-SiO}_2:\text{Pr}_2\text{O}_3$ excitando en 488 nm.

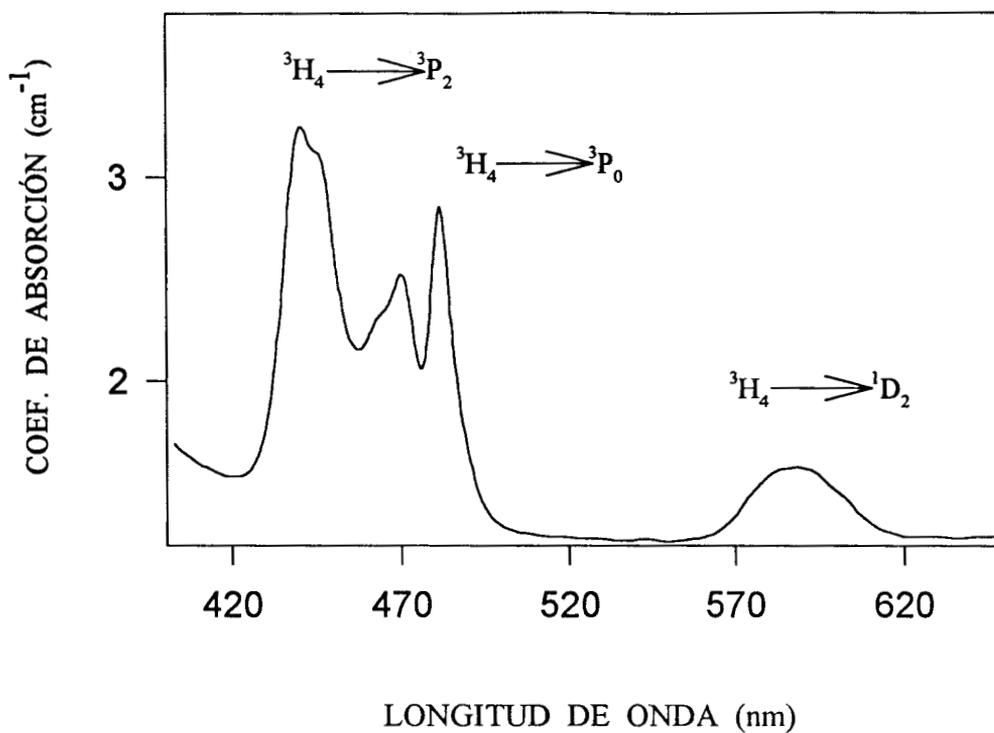


Figura 6.22 Espectro de absorción del Pr³⁺ en el vidrio SiO₂-CdO-ZnO a T= 300 K.

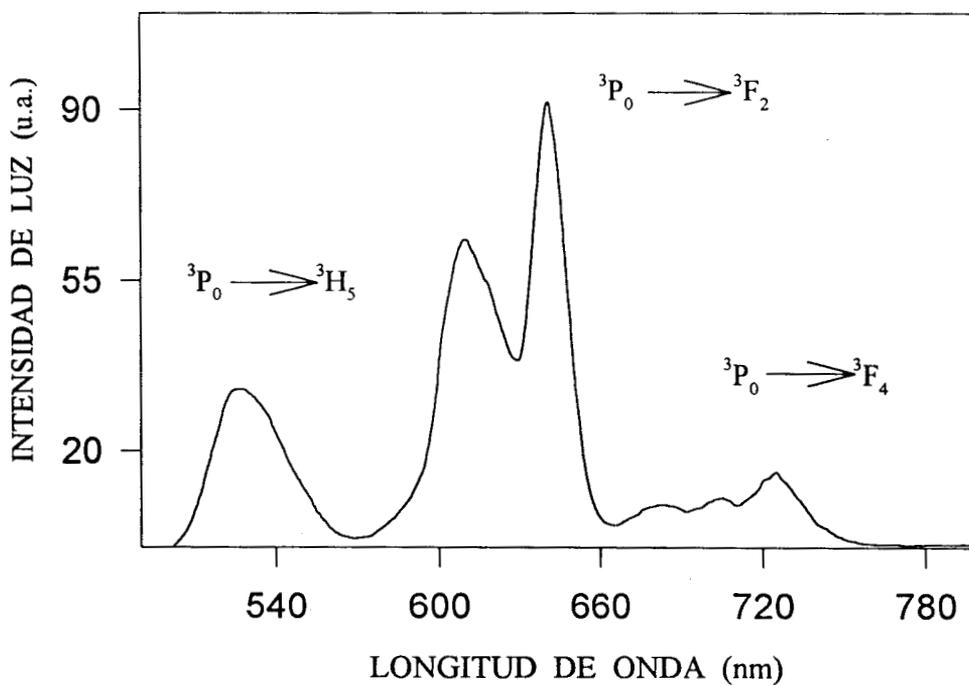


Figura 6.23 Emisión del Pr³⁺ en el vidrio SiO₂-CdO-ZnO a T= 300 K excitando en 488 nm.

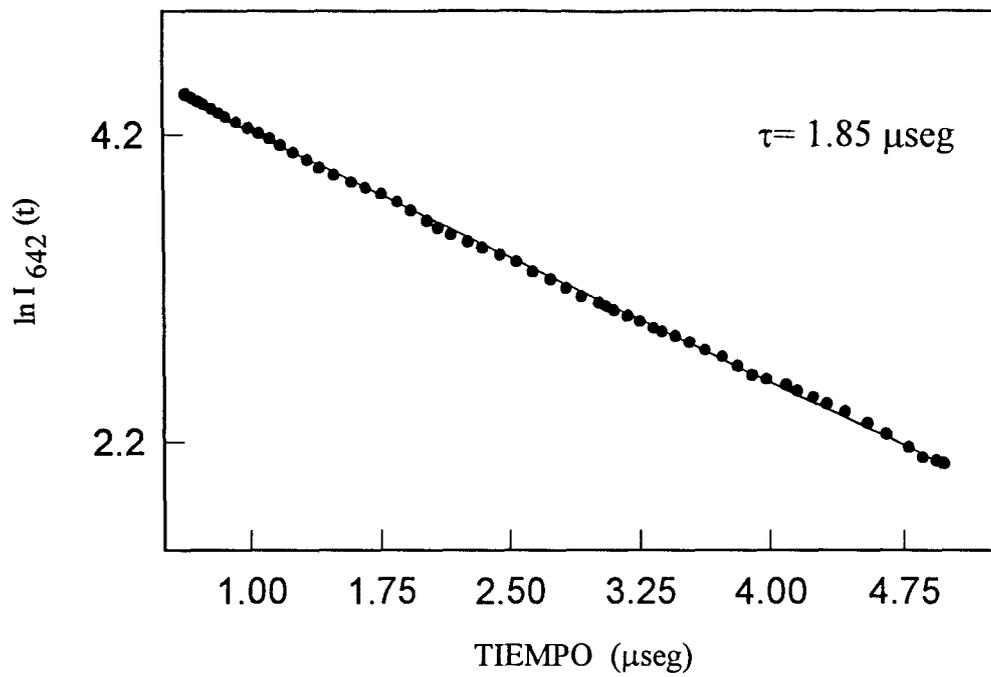


Figura 6.26 Decaimiento de la emisión del ión Pr^{3+} en 642 nm a $T = 300 \text{ K}$ en el vidrio $\text{CdO-ZnO-Si}_2\text{O}_3\text{:Pr}_2\text{O}_3$ excitando en 488 nm.

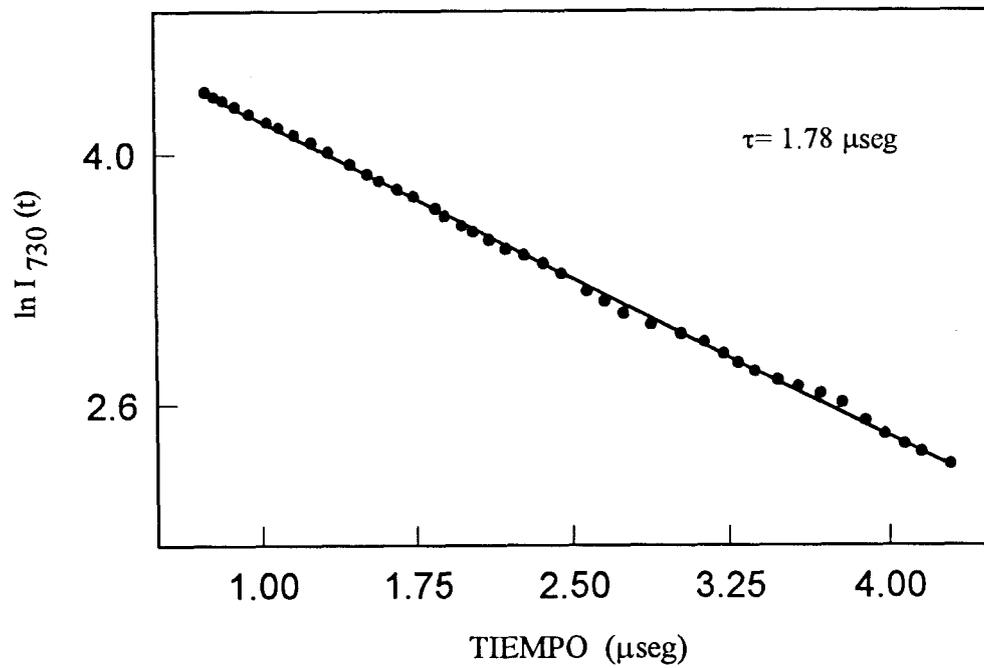


Figura 6.27 Decaimiento de la emisión del ión Pr^{3+} en 730 nm a $T = 300 \text{ K}$ un vidrio de $\text{CdO-ZnO-SiO}_2\text{:Pr}_2\text{O}_3$ excitando en 488 nm.

Es de resaltar que los valores para los tiempos de vida media τ_1 , τ_2 , τ_3 y τ_4 obtenidos en este trabajo son mucho más cortos que los reportados anteriormente en la literatura para otros sistemas sólidos con bajas concentraciones de Pr^{3+} (76,79). Este hecho junto con el carácter simplemente exponencial de los decaimientos puede ser interpretado en términos de que un proceso de migración rápida de energía $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ se lleva a cabo en este material. Para obtener evidencias de la ocurrencia de tal proceso, se realizó un estudio de los decaimientos de las emisiones del Pr^{3+} en una serie de vidrios de la misma composición pero en concentraciones menores de Pr^{3+} (2%, 1.5% y 1%). De los cuales se observó un comportamiento similar lo que sugiere la posibilidad de que el límite de solubilidad del Pr_2O_3 en este material sea menor al 1%. Sin embargo, en este punto cabe hacer la aclaración de que a concentraciones iguales o menores de 1%, la luminiscencia de Pr^{3+} se encontraba muy cercana a los límites de resolución del instrumental de detección utilizado. Por otra parte, en la literatura se encuentra reportada la tendencia que presenta el Pr^{3+} de exhibir procesos no radiativos aun en concentraciones que no pueden ser catalogadas como altas, en comparación con otros iones de Tierras Raras. (77,85)

6.2.2 EFECTOS AUTOINDUCIDOS POR LUZ LASER

Para el estudio de los efectos inducidos por luz láser en el vidrio de $\text{ZnO-CdO-SiO}_2:\text{Pr}_2\text{O}_3$ se utilizó el arreglo experimental de la figura 4.1 colocando la muestra justo antes del foco del haz de excitación. Con el objeto de comparar y entender los efectos ocasionados por la exposición de la muestra a la radiación láser se realizaron experimentos en distintas condiciones de excitación. A partir del espectro de absorción del Pr^{3+} en este material (ver figura 6.22) se seleccionaron las líneas de 488 nm del láser de Argón para excitar de manera resonante a la transición $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ del ión Pr^{3+} y para excitar fuera de resonancia se utilizó la línea de 514.5 nm de la misma fuente de excitación.

Con el objeto de determinar y caracterizar los efectos inducidos en el vidrio $\text{ZnO-CdO-SiO}_2:\text{Pr}_2\text{O}_3$, debido a la exposición de la luz láser, se utilizó como referencia un láser de HeNe de 5 mW de potencia. La manera de evaluar estos efectos es a través de la determinación de los cambios en la divergencia del haz de referencia mediante un detector colocado a una distancia lejana de la muestra

Los resultados de la evolución temporal de la intensidad $I(t)$ del centro del haz HeNe trans-

mitido, cuando se excita la muestra de vidrio de manera resonante utilizando la línea de 488 nm del láser de Argon y con una potencia de 50 mW son presentados en la figura 6.28a . De manera similar, la figura 6.28b muestra los resultados obtenidos bajo el régimen de excitación fuera de resonancia con la línea de 514.5 nm y una potencia de 500 mW. Como puede apreciarse en ambos casos la señal de referencia posee dos etapas bien definidas:

i) La primera se caracteriza porque la señal de referencia $I(t)$ sufre una drástica disminución de su intensidad inicial I_0 , justo después de encender el haz de excitación y se lleva a cabo durante unos cuantos segundos. La disminución brusca de la $I(t)$ es un indicio de un cambio en la divergencia del haz de HeNe utilizado como referencia, debido a su vez por el cambio en el índice de refracción del vidrio. A reserva de dar una discusión más amplia posteriormente se puede decir por el momento, que dadas las características temporales que presenta en esta etapa la variación en el índice de refracción del material vítreo, es posible asociarle un origen térmico.

ii) En la segunda etapa la intensidad del haz de HeNe va disminuyendo gradualmente hasta alcanzar un cierto valor de equilibrio, este proceso se lleva a cabo durante la exposición del vidrio a la luz láser de excitación por un tiempo del orden 75 minutos. Adicionalmente puede apreciarse en las figuras 6.28a y 6.28b que la señal de referencia ha alcanzado su valor estacionario, se interrumpe el haz de excitación y la intensidad de la señal de referencia aumenta de manera súbita, pero sin lograr alcanzar su valor inicial I_0 . Este hecho es un indicativo de que se ha llevado a cabo un cambio permanente en el índice de refracción del material

A manera de resumen se puede decir que los efectos ocasionados en el vidrio ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃ por exposición a luz láser, bajo los regímenes de excitación resonante en 488 nm con una potencia de 50 mW y fuera de resonancia en 514.5 nm utilizando potencia de 500 mW, consisten en inducir variaciones en el índice de refracción del material; uno se presenta al encender o apagar el haz de excitación y es de carácter transitorio, el otro se genera durante la exposición prolongada a luz láser y parece ser un cambio permanente.

Los cambios permanentes en el índice de refracción inducidos por luz láser., bajo condiciones de excitación resonante en sistemas sólidos contaminados con impurezas de iones de Lantánidos trivalentes, han sido reportados previamente en la literatura^(74,81-84). Sin embargo, hasta antes de este trabajo no se habían reportado cambios permanentes en el índice de refracción inducidos

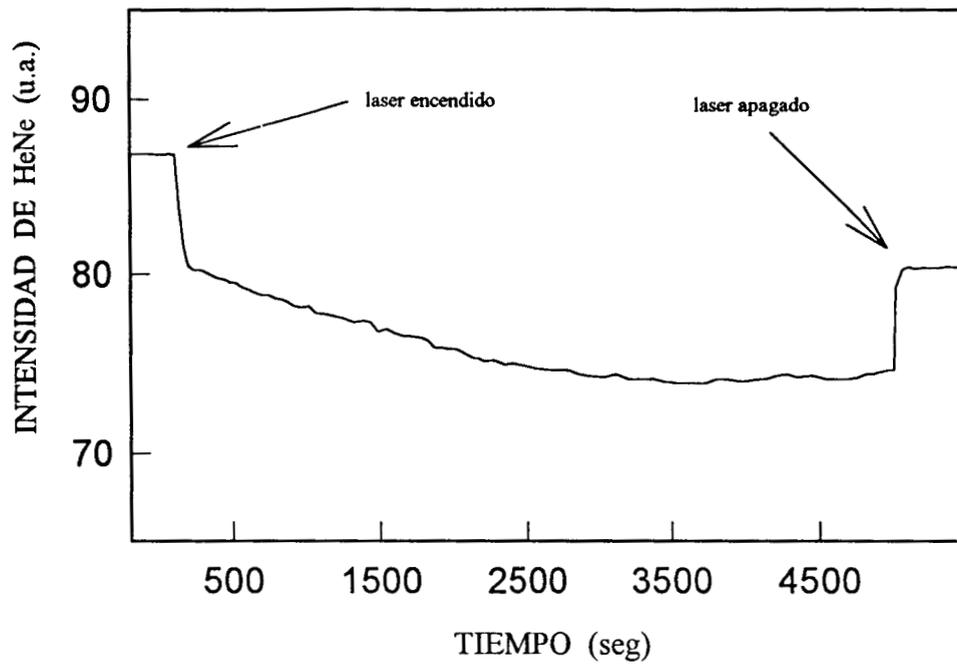


Figura 6.28a Evolución temporal de la intensidad del centro del haz de HeNe transmitido $I(t)$ bajo excitación resonante en 488 nm y a una potencia de 50 mW.

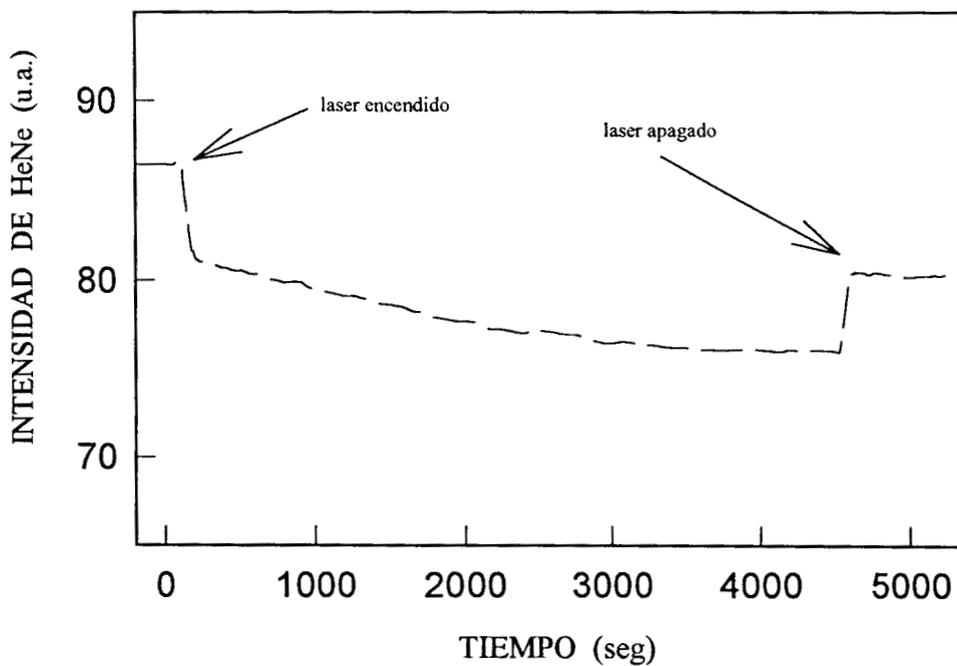


Figura 6.28b Evolución temporal de la intensidad del centro del haz de HeNe transmitido $I(t)$ bajo excitación no resonante en 514 nm y a una potencia de 500 mW.

inducidos en materiales sólidos inducidos por radiación láser bajo condiciones de excitación **fuera de resonancia**. Radicando en este punto la importancia de los resultados obtenidos en este trabajo.

Por otro lado, con el objeto de investigar el efecto de la potencia del haz de excitación, sobre los cambios inducidos en el índice de refracción del vidrio ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃ se llevó a cabo un experimento similar a los anteriores, excitando de manera resonante en 488 nm, pero utilizando una potencia de 500 mW, los resultados son mostrados en la figura 6.29 . Como puede observarse el comportamiento de la señal de referencia es diferente a los descritos anteriormente, en este caso decae rápidamente durante unos segundos al encender el haz de excitación, llegando a un valor estacionario en el cual se mantiene por un tiempo de aproximadamente 40 min., hasta interrumpir el haz de excitación, en este momento la señal de referencia aumenta bruscamente hasta recuperar su valor inicial I₀

A partir de estos resultados descritos en el párrafo anterior, se tiene que excitando de manera resonante y utilizando una potencia de 500 mW (10 veces mayor que el caso anterior), los cambios observados en el índice de refracción del vidrio son sólo de carácter transitorio y se presentan al encender y/o apagar el haz de excitación.

Por otra parte, se tiene que los cambios transitorios en el índice de refracción del material vítreo monitoreados a través de la señal de referencia, como lo muestran en las figuras 6.28a, 6.28b y 6.29 para las diferentes condiciones de excitación, pueden ser explicados en base a sus características temporales en términos de que una lente de origen térmico es inducida en el material vítreo, debido a la absorción de luz láser, este fenómeno es conocido en la literatura como **lente térmica (LT, thermal lensing)** y fue descrito en el capítulo 4. Uno de los resultados principales obtenidos es que debido al efecto de lente térmica, la evolución temporal de la señal de referencia debe seguir el comportamiento dado por la 4.25

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I(t) - I(0)}{I(0)} = \Theta \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)^{-1} + \Theta^2 \left[4 \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)\right]^{-1} \quad (6.2)$$

siendo

I₀ = I(0) es el valor de la intensidad del haz de referencia antes de encender el haz de excitación.

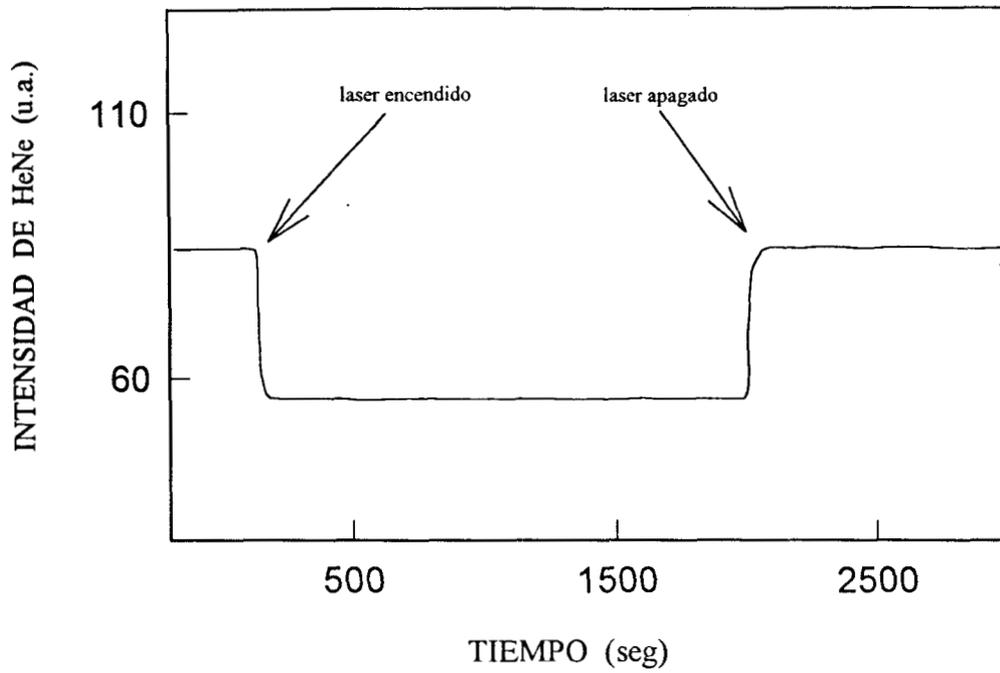


Figura 6.29 Evolución temporal de la intensidad del centro del haz de HeNe transmitido $I(t)$ bajo excitación resonante en 488 nm y a una potencia de 500 mW.

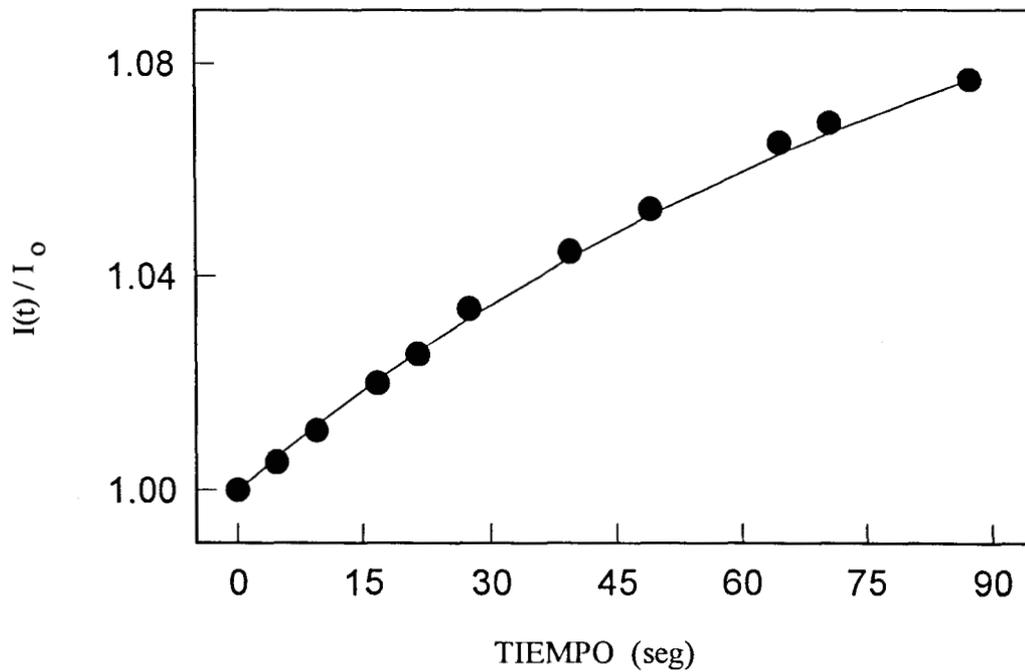


Figura 6.30 Ajuste teórico de la evolución temporal de la intensidad del centro del haz de HeNe transmitido $I(t)$ para excitación resonante en 488 nm y a una potencia de 50 mW.

en materiales sólidos por radiación láser bajo condiciones de excitación **fuera de resonancia**. Radicando en este punto la importancia de los resultados obtenidos en este trabajo.

Por otro lado, con el objeto de investigar el efecto de la potencia del haz de excitación, sobre los cambios inducidos en el índice de refracción del vidrio ZnO-CdO-SiO₂:Pr₂O₃ se llevó a cabo un experimento similar a los anteriores, excitando de manera resonante en 488 nm, pero utilizando una potencia de 500 mW, los resultados son mostrados en la figura 6.29 . Como puede observarse el comportamiento de la señal de referencia es diferente a los descritos anteriormente, en este caso decae rápidamente durante unos segundos al encender el haz de excitación, llegando a un valor estacionario en el cual se mantiene por un tiempo de aproximadamente 40 min., hasta interrumpir el haz de excitación, en este momento la señal de referencia aumenta bruscamente hasta recuperar su valor inicial I₀.

A partir de estos resultados descritos en el párrafo anterior, se tiene que excitando de manera resonante y utilizando una potencia de 500 mW (10 veces mayor que el caso anterior), los cambios observados en el índice de refracción del vidrio son sólo de carácter transitorio y se presentan al encender y/o apagar el haz de excitación.

Por otra parte, se tiene que los cambios transitorios en el índice de refracción del material vítreo monitoreados a través de la señal de referencia, como lo muestran en las figuras 6.28a, 6.28b y 6.29 para las diferentes condiciones de excitación, pueden ser explicados en base a sus características temporales en términos de que una lente de origen térmico es inducida en el material vítreo, debido a la absorción de luz láser, este fenómeno es conocido en la literatura como **lente térmica (LT, thermal lensing)** y fue descrito en el capítulo 4. Uno de los resultados principales obtenidos es que debido al efecto de lente térmica, la evolución temporal de la señal de referencia debe seguir el comportamiento dado por la ecuación 4.25

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I(t) - I(0)}{I(0)} = \Theta \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)^{-1} + \Theta^2 \left[4 \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)\right]^{-1} \quad (6.2)$$

siendo

$I_0 = I(0)$ es el valor de la intensidad del haz de referencia antes de encender el haz de excitación.

$I(t)$ es el valor de la intensidad de referencia a un tiempo $t > 0$, posterior al encendido de la

fuente de excitación.

t_c es el tiempo de respuesta característico del material, el cual está dado por la ecuación 6.3

$$t_c = \frac{w^2}{4D} \quad (6.3)$$

siendo D la difusividad térmica del material.

Θ un factor adimensional cuyo valor es interpretado como una medida de la magnitud del efecto de LT.

En las figuras 6.30 - 6.32 se muestran los ajustes teóricos a la ec 4.25 de los datos experimentales del decaimiento transitorio de la intensidad de la señal de referencia, para cada una de las condiciones de excitación, en lo que se han tomado como parámetros de ajuste a t_c y Θ . La buena concordancia entre los ajustes teóricos y el comportamiento experimental confirman que el cambio transitorio en el índice de refracción del vidrio tiene asociado principalmente un origen térmico. Los resultados obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 6.2.

tabla 6.2

$\lambda_{ex} (nm)$	$P (mW)$	$\alpha (cm^{-1})$	t_c	Θ
488	50	1.5	293.7	0.2015
	500	1.5	28.75	0.6773
514	500	0.012	319.7	0.1815

A partir de las diferencias entre las constantes de tiempo t_c y entre las magnitudes del parámetro Θ , se tiene que el mecanismo mediante el cual se genera el efecto de LT son diferentes para los regímenes de excitación resonante y no resonante.

Para excitación no resonante, el efecto de LT es debido a absorción de radiación electromagnética por parte de los iones de la matriz vítrea, principalmente por los iones O^{-2} presentes en el sistema ZnO-CdO-SiO₂. La evolución temporal del efecto de TL está regido por las propiedades térmicas del material, es decir, su coeficiente de difusividad térmica.

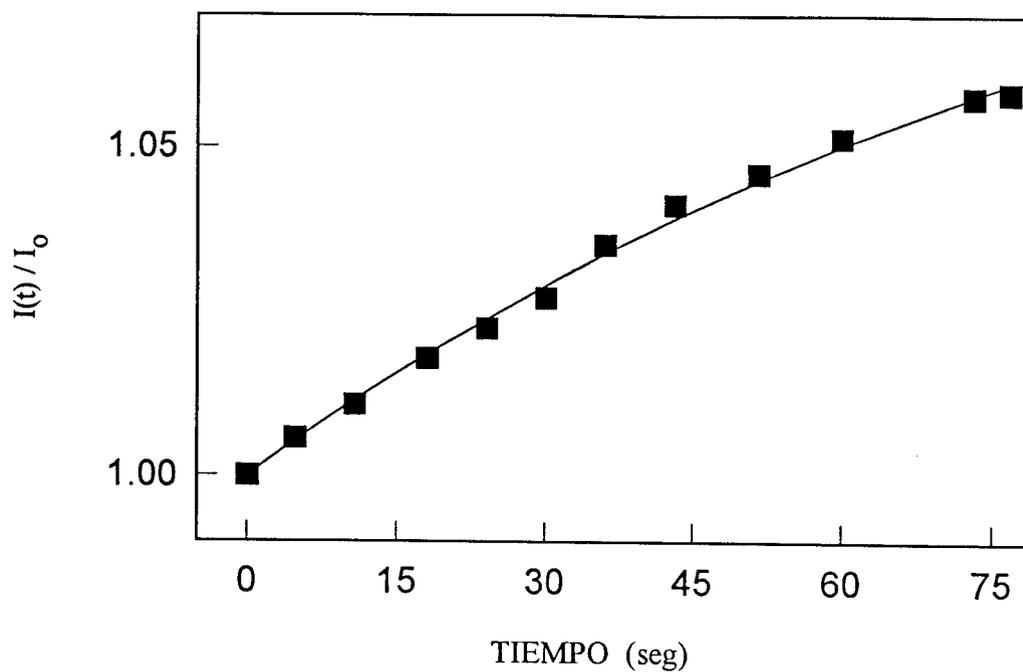


Figura 6.31 Ajuste teórico de la evolución temporal de la intensidad del centro del haz de HeNe transmitido $I(t)$ para excitación no resonante en 514 nm y a una potencia de 500 mW.

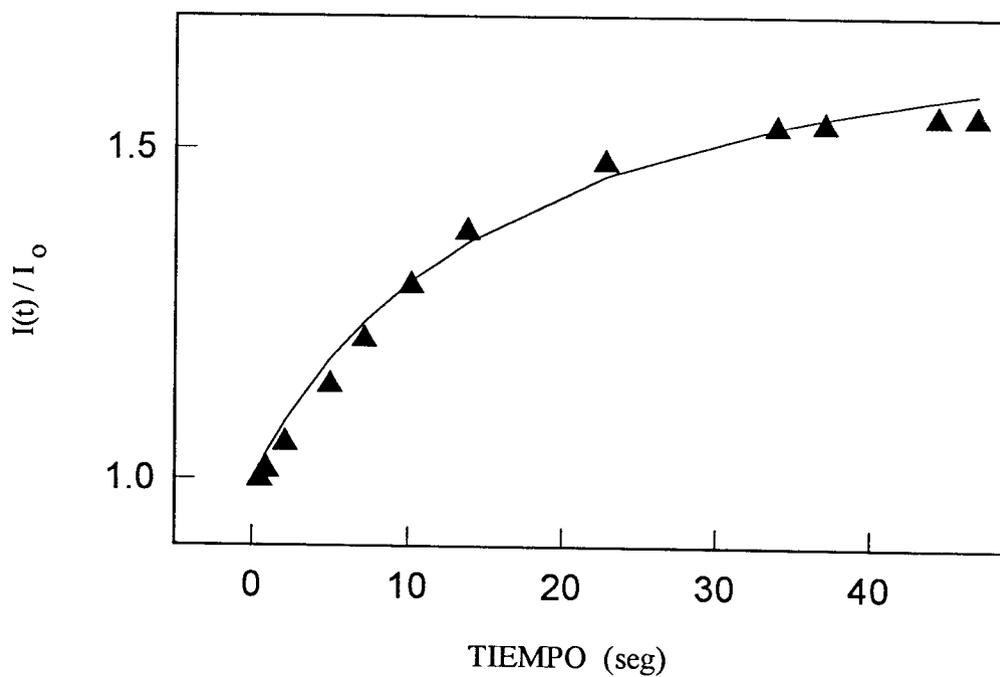


Figura 6.32 Ajuste teórico de la evolución temporal de la intensidad del centro del haz de HeNe transmitido $I(t)$ para excitación resonante en 488 nm y a una potencia de 500 mW.

Para excitación resonante la manera de depositar la energía en el material es a través de los procesos de decaimientos no radiativos que se llevan a cabo en los iones Pr^{3+} , después de que estos han pasado a estados excitados mediante la absorción de la radiación incidente, estos procesos no radiativos involucran la generación de vibraciones del ion Pr^{3+} , por medio de las cuales transfiere su energía a la red. Se han reportado en la literatura estudios en los cuales se muestran que en materiales vítreos contaminados con impurezas de iones de Lantánidos trivalentes (TR^{3+}) ocurren procesos de relajación no radiativos a través de la emisión de varios fonones de alta energía ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$) (81-83). En este sentido al excitar con luz láser de 488 nm, se obtienen principalmente las emisiones en 640 nm, la cual está asociada a la transición ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ del ión Pr^{3+} , lo que consecuentemente le sigue una transición no radiativa del estado 3F_2 al estado base 3H_4 . En vista de que los materiales vítreos de óxidos metálicos se caracterizan por poseer difusividades térmicas típicamente bajas, los fonones generados en estos decaimientos no radiativos permanecen localizados alrededor de los iones de Pr^{3+} . Este hecho puede producir un aumento local en la temperatura y en consecuencia un impacto mayor en el efecto de LT tal como se observa en los datos de la tabla 6.2.

Por otra parte, en cuanto a los cambios permanentes en el índice de refracción observados en las figuras 6.28a y 6.28 b, dado que estos requieren más de 50 min. en llevarse a cabo, no se puede decir que sean debidos a un origen térmico directo, sino que pudiera ser producto de la combinación entre el aumento local de la temperatura y la expansión térmica. El hecho de que al excitar de manera resonante en 488 nm y utilizando una potencia de 500 mW, no se observe un cambio permanente en el índice de refracción, puede ser debido a que la energía depositada es redistribuida en el material, mediante los procesos de migración de energía que ocurren entre los iones de Pr^{3+} , con ello se tiene una distribución más uniforme de temperaturas dentro del material, lo que inhibe cualquier cambio permanente en el índice de refracción del material vítreo.

CONCLUSIONES.

Se mencionó al inicio de este trabajo, que recientemente se había reportado en la literatura el estudio cristalografico de materiales ceramicos $LnTa_3O_9$ con $Ln = Tb, Eu$. Así mismo se detreminó que la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ ($0 \leq x \leq 1$) presenta un cambio de estructura como función de x ; es Tetragonal si $x \leq 0.5$, y es Ortorombica si $x \geq 0.5$.

Por otra parte se mencionó además, que el empleo de técnicas de espectroscopía óptica y laser de alta resolución (tiempos resueltos) han sido empleados con gran exito en el estudio de las propiedades opticas de materiales sólidos contaminados con impurezas de iones ópticamente activos, dichos estudios han resultado ser fundamentales para lograr un mejor entendimiento acerca de la estructura cristalina de dichos sistemas.

En este contexto se planteó realizar un estudio sistemático de las propiedades ópticas de los compuestos ceramicos $TbTa_3O_9$, $EuTa_3O_9$ y de la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ con el objetivo de estudiar los fenómenos de migración y transferencia de energía que se presentan en estos materiales y de obtener posibles evidencias que muestren correlación alguna con el cambio de estructura que presenta la solución sólida como función de la concentración relativa de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} . Así a partir de esta información poder lograr un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción radiación-materia y de la estructura cristalografica de este tipo de compuestos.

Los resultados principales de este estudio se resumen en lo siguiente:

- Se realizó un estudio de las propiedades ópticas de los iones trivalentes de Terbio y de Europio, en los sistemas policristalinos de $TbTa_3O_9$, $EuTa_3O_9$ y la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$.

- Para el sistema $TbTa_3O_9$ se caracterizaron las propiedades ópticas del ión Tb^{3+} (emisión, excitación y tiempos de vida media de los estados excitados) a temperatura ambiente y a 11 K. Se observó la presencia de un proceso lento de migración de energía $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ el cual está presente aún a bajas temperaturas. A partir de las características de decaimiento de la emisión asociada a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ fué posible identificar el mecanismo más probable mediante el cual ocurre el proceso lento de migración de energía $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$.

- En el sistema $EuTa_3O_9$ se estudió las propiedades ópticas del Eu^{3+} a temperatura ambiente y a bajas temperaturas (11 K). Se determinó que este sistema exhibe un proceso rápido de migración de energía $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, el cual es inhibido a bajas temperaturas. Se propuso un posible mecanismo de interacción entre los iones de Eu^{3+} que participan en el fenómeno de migración de energía.

-Se determinaron las propiedades ópticas de los iones trivalentes de Europio y de Terbio en la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$. A partir de éstas se determinó que un proceso de transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ocurre en este material, el cual está presente tanto a temperatura ambiente como a 11 K. Se propuso un mecanismo mediante el cual puede ser llevado a cabo este proceso de transferencia de energía. Por otra parte, se obtuvo evidencias de que se lleva a cabo un proceso de migración lento de energía entre los iones de Tb^{3+} del sistema, así como también de que existe un proceso de migración rápida de energía entre los iones de Eu^{3+} .

-Los resultados del estudio de las características espectroscópicas de la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$ revelan que el ión Eu^{3+} ocupa dos sitios cristalográficos diferentes, uno de los cuales es similar al observado en el sistema $EuTa_3O_9$ y el otro es un sitio de alta simetría en el cual los iones de Tb^{3+} se encuentran en las vecindades del Eu^{3+} . Este resultado corrige a los mostrados en estudios cristalográficos previos, en los cuales se afirma que en la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ para $x \leq 0.5$ posee una estructura tetragonal similar a la del sistema $TbTa_3O_9$ y para $x \geq 0.5$ es ortorómbica como la del $EuTa_3O_9$. La sustitución "directa" de un ión de Tb^{3+} por uno de Eu^{3+} no se da.

La importancia de este resultado radica en el hecho de que a través del estudio de las propiedades ópticas de la solución sólida $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$, es posible obtener información acerca de la estructura del material con una mayor precisión, que la obtenida por las técnicas

comunmente usadas en el estudio de los compuestos cerámicos de alta temperatura, como es la técnica de difracción de rayos X .

Por otra parte, también se mencionó que en la literatura se encuentra reportado la posibilidad de generar cambios permanentes en el índice de refracción de sistemas sólidos vítreos de óxidos metálicos contaminados con ciertas impurezas de Lantánidos trivalentes, **sólo** que estos cambios se han obtenido bajo condiciones de excitación continua y excitando de manera resonante a la absorción del ión impureza. Se ha propuesto en la literatura un modelo para explicar los cambios permanentes en el índice de refracción de estos materiales, en el que se considera que la variación en el índice de refracción es el reflejo de un cambio estructural de la matriz vítrea alrededor del ión impureza, una de las hipótesis en la que se sustenta este modelo es el hecho de que **sólo** es posible generar un cambio permanente en el índice de refracción de manera **resonante** a la absorción del ión Lantánido incorporado como impureza. En este contexto se planteo el objetivo de estudiar las propiedades ópticas de un nuevo material vítreo contaminado con impurezas de Pr^{3+} ; $\text{ZnO-CdO-SiO}_2 : \text{Pr}_2\text{O}_3$ y estudiar la posibilidad de encontrar evidencias que mostraran la factibilidad de generar cambios permanentes en índice de refracción, excitando de manera continua, dentro y fuera de resonancia a la absorción del Praseodimio presente en el vidrio. Los resultados al respecto se pueden resumir en:

-Se Realizó un estudio sistemático de las propiedades luminiscentes en la región visible del espectro electromagnético del ión Praseodimio trivalente, incorporado como impureza en un nuevo material vítreo, formado a base de óxidos de metales de transición ZnO-CdO-SiO_2 .

-Se llevó a cabo un estudio de los auto-efectos inducidos por luz láser y su relación con los cambios permanentes en el índice de refracción del material vítreo, en el régimen de excitación continua y bajo condiciones de excitación resonante y no resonantes a la absorción de los iones de Pr^{3+} presentes en el sistema. Determinándose para ambas condiciones de excitación que el efecto de lente térmica (thermal lensing) es el efecto predominante en los cambios transitorios del índice de refracción del sistema vítreo bajo estudio.

Se observó la presencia de cambios permanentes en el índice de refracción del vidrio, ocasionados por la exposición a la luz láser bajo los regímenes de excitación resonante y no resonante a la absorción del Pr^{3+} . Previamente han sido reportados cambios permanentes en el índice de refracción de vidrios de óxidos metálicos contaminados con impurezas de iones trivalentes del

grupo de las Tierras Raras, pero sólo se han observado cuando se excita de manera resonante a la absorción del ion impureza TR^{3+} presentes en la matriz vítrea.

Sin embargo, hasta antes de este trabajo no se habían reportado cambios permanentes en el índice de refracción en vidrios de óxidos metálicos provocados por la excitación con luz láser fuera de resonancia, a la absorción del ion Lantánido incorporado a estos sistemas. En este punto radica la contribución principal del trabajo aquí presentado, debido a que los resultados reportados anteriormente en la literatura acerca de los mecanismos mediante los cuales, ocurren los cambios permanentes en el índice de refracción de sistemas vítreos de óxidos metálicos contaminados con iones Lántanidos trivalentes TR^{3+} , se sustentan en un modelo que tienen como premisa la gestación de un cambio estructural en la red vítrea alrededor de los iones TR^{3+} , provocada por la generación de vibraciones locales de alta energía de la red, producto de decaimientos no radiativos posteriores a la excitación óptica resonante de los iones Lantánidos trivalentes presentes en estos sistemas.

En base a la evidencia presentada en este trabajo acerca de la generación de cambios permanentes en el índice de refracción de vidrios de óxidos metálicos, inducidos por luz láser dentro del régimen de excitación fuera de resonancia, se puede decir que es necesario revisar y reevaluar la información que se tiene hasta el momento en relación a este tema, así como también se requiere de realizar un estudio acerca de la dependencia de la concentración de los componentes de la matriz vítrea, el efecto de la concentración de Praseodimio y determinar los posibles efectos de la temperatura sobre los cambios permanentes inducidos por luz láser en estos materiales, con el objeto de entender y explicar la generación de dichos cambios, así como sus posibles aplicaciones tecnológicas.

Por otra parte, dado que la matriz vítrea estudiada en este trabajo ($ZnO-CdO-SiO_2 : Pr_2 O_3$) es un nuevo material, resulta interesante estudiar sus propiedades luminiscentes en otras regiones del espectro electromagnético. Enfocando principalmente este estudio a la región infraroja, en vista de existen antecedentes de que en otros sistemas sólidos contaminados con impurezas de Pr^{3+} pueden ser utilizados como medios activos láser y como convertidores de luz infraroja en visible (Up-Conversion) .

De manera similar resulta interesante llevar a cabo en un futuro estudios espectroscópicos de algunos otros iones trivalentes de Lantánidos incorporados a la matriz vítrea $ZnO-CdO-$

SiO_2 , entre estos iones los de mayor interés, en cuanto a sus propiedades ópticas son el Eu^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} . Consecuentemente, en base a dichos estudios se evaluaría la posibilidad de utilizarlos en dispositivos con posibles aplicaciones tecnológicas.

Bibliografía

- 1.- R. Sosa F., E. Alvarez R., M. Camacho, A. Muñoz F. and J. Rubio. O. J. Phys. Cond. Matter. 7 , 6561 (1995).
- 2.- M. E. Villafuerte- Castrejón, G. Muñoz, H.D. Sinclair, A. Muñoz and J. Rubio O. Ferroelectric Letters 21, 127 (1996).
- 3.- S.E. Paje, J. Llopis. M.E. Zayas, E. Rivera, A. Clark and J. Ma. Rincón. Appl. Phys. 54. 239 (1992).
- 4.- H. Goldstein. Classical Mechanics, Second De., Addison- Wesley Pub. Co.(1980).
- 5.- L. Y. Shiff. Quantum Mechanics, Third De. Mac Graw-Hill.(1968)
- 6.- D. L. Dexter. Theory of the Optical Properties of Imperfections Nonmetals, Solid State Phys. Vol (B). Academic Press. (19662).
- 7.- L. de la Peña. Introducción a la Mecánica Cuántica, CECSA.(1979).
- 8.- A. P. Thorne Spectrophysics, Champam and Science(1972).
- 9.- J. D. Jackson. Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons. Inc. (1975).
- 10.- Baldassare Di Bartolo. Optical Interactions in Solids, John Wiley and Sons. (1978).
- 11.- E. U. Condon and G. H. Shortley, Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press.(1953).
- 12.- A. J. Decker. Solid State Physics, McMillan Studente, De. (1976).
- 13.- C.K. Clifford and L.H. Shulman, Luminiscense in Solids State Physics Vol 5. Academic. Press.
- 14.- B. G. Wyboune, Spectroscopic Properties of Rare Earth Ions in Crystal. Interscience.(1965).
- 15.- J. Becquerel, Rodium 4, 238 (1929).
- 16.- H. Berthe and F. H. Spelding, Phys Rev. 12. 454 (1937).
- 17.- J. H. Van Veleck
- 18.- L. Ozawa, Journal Electron Soc. 126, 106 (1979).
- 19.- A. L. Schawlow, D. L. Wood and A. M. Clogston, Phys. Rev: Letters, 3, 271 (1959).
- 20.- L. F. Johnson, J. P. Remeika and J. F. Dillon, Appl. Phys. Letters 7, 127 (1975).
- 21.- M. Pobinson and D. P. Dover Appl. Phys. Letters 10. 167 (1967).
- 22.- A. J. Belvolo and W. A. Beker, Appl. Optics, 4, 531 (1965).
- 23.- B. R. Judd, Phys. Rev., 127, 785 (1962).

- 24.- G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1963).
- 25.- G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 38, 2171 (1963).
- 26.- L. A. Riseberg and M. J. Weber, Progres in Optics, Vol. 14, De Wolf.
- 27.- L. F. Jhonson and Nassau, Proc, IRE, 49, 1074 (1961).
- 28.- R. Reisfeld. Structure and Bounding, Vol 22, De. Spriger-Verlag (1975).
- 29.- H.W. Moos.,J. Lumin, 1, 106 (1970).
- 30.- M. J. Weber, Phys. Rev. B, 1, 262 (1967).
- 31.- T. Miyayawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. B 1. 2961 (1970).
- 32.- J. C. Wrigt, Topics in Applied Physics Vol. 15, De. Spriger- Verlag (1975).
- 33.- F. Azuel, Proc. IEEE 61, 758 (1978).
- 34.- R. Reisfield and C. K. Jorgensen, Laser and Excited States of Rare Earth, Springer-Verlag (1977).
- 35.- B. Di Bartolo. Energy Tranfer Processes in Condensed Matter, plenum, New York (1984).
- 36.- B. R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Mc. Graw-Hill, New York (1963).
- 37.- R. Reisfield, Structure and Bounding, Vol. 13, Ed. Spriger- Verlag (1973).
- 38.- R. D. Peacock, Structure and Bounding, Vol. 22, De. Spriger-Verlag (1975).
- 39.- L. R. Riseberg and H. W. Moos, Phys. Rev. 174. 429 (1968).
- 40.- T. Kusihida, S. Kinoshita. T. Yamada, Solid State Comm. 44, 282 (1989).
- 41.- J. Cruz, G. Giuliani and M. Van Drel, Opt. Lett. 15, 282 (1990).
- 42.- K. Palamo, S. Matthews, D. Capps, Advanced Solid State and Compac Blue-Green Laser Technical Digest, Optical Socciety of America, Vol. 2, 64 (1993).
- 43.- C. Bilbeu, S. A. Payne and H.T. Powell, Advanced Solid State and Compac Blue-Green Laser Technical Digest, Optical Socciety of America, Vol. 2, 64 (1993).
- 44.- L. D. Dexter. J. Chem Phys. 21, 836 (1953).
- 45.- Balsadare Di Bartolo "Energy Transfer in Condensed Matter" NATO ASI Series. (1988).
- 46.- R. Powell and G. Blass. "Energy Transfer in Concentrated Systems". Springer-Verlag (1980).
- 47.- D. L. Dexter. Phys Rev 101, 48 (1956).
- 48.- M. J. Weber. Phys Rev B 4, 2932 (1971).
- 49.- J. P. Gordon, R.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery. J. Appl. Phys. 363 (1965).
- 50.- A. Feldman. D. Horowitz and R. Waxler. IEEE J. Quantum Electron. vol. QE-9, 1054 (1971).
- 51.- M.G. Bosier and W. J. Sandle, opt. Cumm. 42, 371 (1980).
- 52.- N.E. Alekseev, V.P. Gapontsev, M.E. Zhabotinski, V.B. Kravchenko and Y.P. Rudnitskii. Laser Phosphate Glasses. Lawrence Livermore National Laboratory. (1983).
- 53.- J.D. Foster and L.M. Osterink. J. Appl. Phys. 41, 3656 (1970).
- 54.- R.Y. Chiao, E. Garmire and C. H. Townes. Phys. Rev. Letters, 13. 479 (1964).
- 55.- K.E. Rieckhoff, Appl. Phys. Letters, 9 87 (1966).
- 56.-J. R. Jasperse and P.D. Gianino, J. Appl. Phys. 43, 1686 (1972).
- 57.- W.D. St. John, B. Taheri, J.P. Wicksted and R.C. Powell, J. Opt. Soc. Am. B, 9, 610 (1992).

- 58.- H.S. Carslaw and J.C. Jeager "Conduction of Heat in Solids" Oxford (1973).
- 59.- E.A. Salech, M.C. Teich "Fundations of Photoincs" De. Wesley Interscience (1991).
- 60.- R.C.C. Leite, R.S. Moore and J.R. Whinnery. Appl. Phys. Letters, 5, 141 (1964).
- 61.- C. Hu and J.R. Whynnery, Appl. Opt. 12, 72 (1973).
- 62.- A. J. Twarowski and D.S. Kliger, J. Chem. Phys., 20, 253 (1977).
- 63.- J.R. Whynnery, Acc. Chem. Res. 7, 225 (1974).
- 64.- N.J. Dovichi and J. M. Harris, Anal. Chem. 52, 2338 (1980).
- 65.- F.M. Durville and R.C. Powell, Opt. Soc. Am. B. 4 1934 (1987).
- 66.- F.S. Richardson. Chem. Rev. 82, 541 (1982).
- 67.- A. Muñoz F., M.E. Villafuerte-Castrejón, J. Rubio O. and A.R. West. Solid State Commun. 75, 551 (1990).
- 68.- M.E. Villafuerte-Castrejón, J. Rubio O. Radiation Effects and Def. in Solids 124, 341 (1992).
- 69.- M. Bettinelli and C.D. Funt J. Phys: Condens Matter 2, 8417 (1990).
- 70.- R.B. Hunt Jr. and R.G. Pappalardo. J. Luminiscense 34, 133 (1985).
- 71.- M. Zahr, R. Olazcagua, C. Parent, G. Le Flem and P. Hagenmuller J. Non-Cryst. Solids. 69, 221 (1985).
- 72.- E. W. J.L. Oomen and A.M.A. Van Dongen J. Non-Cryst. Solids 111, 205 (1989).
- 73.- Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga and T. Izumitani J. Non-Cryst. Solid 169, 288 (1994).
- 74.- E.G. Behers and R. C. Powell. Opt. Soc. Am. 7, 1437 (1990).
- 75.- J. Neukum, N. Bodenschatz, and J. Heber. Phys. Rev. 50, 3536 (1994).
- 76.- A. Lorenzo, L.E. Bausá and J. García. Phys. Rev. 51, 16643 (1995).
- 77.- J.P.M. Van Vliet and G. Blasse. Chem. Phys. Letters 143, 221 (1988).
- 78.- M.A. Buñuel, R. Cases, M.A. Chamarro and R. Alcalá. Phys. and Chem. of Glasses 33, 16 (1996).
- 79.- N.J. Cockroft and K.M. Murdoch J. Lumin 6061, 891 (1995).
- 80.- P.M. Selzer, D.S. Hamilton, R. Flach and W.M. Yen. J. of Luminiscense 1213, 737 (1976).
- 81.- M. Malinowski, M.F. Joubert, R. Mahiou and B. Jacquier. J. de Physique 4, 541 (1994).
- 82.- Y. Zhao. Optics Letters 20, 566 (1995).
- 83.- F.M. Durville, E.G. Behrens and R.C. Powell. Phys. Rev. 34, 4213 (1986).
- 84.- E.G. Behrens, R.C. Powell and D.H. Blackburn. J. Opt. Soc. Am. 7, 1437 (1991).
- 85.- V.A. French, R.C. Powell, D.H. Blackburn and D.C. Cranmer. J. Appl. Phys. 69, 913 (1986).
- 86.- A. Muñoz F. , R.J. Reeves, B. Taheri, R.C. Powell, D.H. Blackburn and D.C. Cranmer. J. Chem. Phys. 98, 6083 (1993).