

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE IONES
DE Eu^{2+} EN MONOCRISTALES DE $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$
POR MEDIO DE LA TECNICA DE ESPECTROSCOPIA LASER
DE TIEMPOS RESUELTOS"

TESIS QUE PRESENTA

REBECA SOSA FONSECA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN FISICA

AGOSTO DE 1993

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE FISICA

Dedicada a: Monica y Alberto

*Por su apoyo a: Ranulfo Posa Ortega e
Frene Fonseca Rodriguez*

A mis hermanos y a mis sobrinos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fué realizado en el laboratorio de espectroscopía del Area de Física Molecular, Departamento de Física UAM-I; bajo la dirección de los profres. Dr. Julio Rubio Oca y Dr. Antonio Muñoz Flores a quienes agradezco su constante atención, y discusiones de los resultados del presente trabajo. Así como también les expreso mi gratitud por su apoyo y el trato cordial que me brindaron y que es una muestra de la gran calidad humana que los caracteriza.

Hago un reconocimiento al Fis. Joel Chavoya, por habernos diseñado el programa utilizado para la descomposición (en curvas gaussianas) de los espectros de tiempos resueltos.

También agradezco a los Sres. Ignacio Camarillo y Miguel Vazquez Villa por su constante apoyo técnico. Y también a la Srita. G. Villagrán por su participación en el trabajo de mecanografía del presente.

Finalmente, hago un reconocimiento al Sr. Ricardo Guerrero quién nos proporcionó las muestras cristalinas estudiadas; así como también a la M. en C. Cristina Garza por la determinación de las concentraciones de las impurezas divalentes en los sistemas estudiados, ambos del Instituto de Física de la UNAM.

Este trabajo fué apoyado parcialmente por CONACyT, bajo los convenios No. 2115-30307 y 1577-E9208.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE IONES DE Eu^{2+} EN
MONOCRISTALES DE $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ POR MEDIO DE LA TECNICA DE
ESPECTROSCOPIA LASER DE TIEMPOS RESUELTOS

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

CAPITULO I.1 TRATAMIENTO SEMICLASICO SOBRE LA INTERACCION DE LA
RADIACION CON LA MATERIA.

I.2.- PROBABILIDAD DE TRANSICION Y REGLAS DE SELECCION

I.2.- ABSORCION Y EMISION

I.3.- CARACTERISTICAS LUMINISCENTES DEL ION DE Eu^{2+}

CAPITULO II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1.- ABSORCION OPTICA

II.2.- FOTOLUMINISCENCIA

II.3.a.- DETERMINACION DE LAS "VIDAS MEDIAS" DE LOS
ESTADOS EXCITADOS

II.3.b.- DETERMINACION DE LAS VIDAS MEDIAS DE LA EMISION
DEL ION Eu^{2+} EN EL SISTEMA $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ Y EN EL
SISTEMA $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$

II.4.- ESPECTROSCOPIA DE ESTADOS EXCITADOS Y TIEMPOS
RESUELTOS

CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

CAPITULO IV. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Por muchos años, la "transparencia" y el arreglo cristalino simple que presentan los monocristales de halogenuros alcalinos han permitido estudiar una gran cantidad de fenómenos que se observan cuando éstos son contaminados con impurezas metálicas monovalentes (M^+), divalentes (M^{++}), etc. En particular, dado que las propiedades ópticas de estos materiales han mostrado ser altamente sensibles no sólo a la presencia de impurezas metálicas sino también a su estado de agregación, es posible utilizar también a estos materiales como "modelos simples" para estudiar diversos procesos físicos como los de agregación, coloración y los daños por radiación ionizante que ocurren cuando las sustancias sólidas son expuestas a la radiación electromagnética.

Así mismo, gracias a la gran cantidad de información que es posible obtener a través del estudio de las propiedades ópticas de este tipo de materiales, se han podido caracterizar dichas propiedades como función de la concentración de impurezas, de su distribución en la red cristalina correspondiente y de su historia térmica. En este sentido, los halogenuros alcalinos han servido durante los últimos años como buenos sistemas "prototipo" y como referencia para el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas deseadas. En particular, se sabe que al contaminar con iones divalentes (M^{2+}) una red cristalina de

halogenuro alcalino estos entran por lo general, en forma sustitucional en la posición del catión de la red correspondiente. Con el objeto de preservar la neutralidad eléctrica de la red se generan en ella diversos mecanismos de compensación de carga. De entre ellos la creación de una vacante de catión es el defecto que con mayor frecuencia se presenta en este tipo de sistemas. Dicha vacante puede ocupar diferentes posiciones en la red cristalina; en particular se ha detectado en forma preponderante en posición de primero o segundo vecino alrededor del ion M^{2+} con lo que se genera un complejo impureza-vacante (I-V), con carácter dipolar eléctrico.

Se ha encontrado experimentalmente, que la concentración de impurezas que es posible mantener disueltas en un cristal en forma de complejos (I-V) simples, es una función creciente de la temperatura^(1 y 2), (ver Figura 1). Esto significa que cuando se contamina un sistema con un número fijo de átomos impureza, digamos n_i^* , el estado de agregación-precipitación de estos átomos depende de la temperatura de la muestra. Si el cristal se lleva a una cierta temperatura T^* o aún por arriba de esta (cercana a su temperatura de fusión), entonces se puede establecer por difusión una distribución uniforme de los iones impureza M^{2+} , dependiendo del límite de solubilidad de la impureza en el cristal. En el caso límite en el que un halogenuro alcalino que se ha contaminado con una concentración muy baja de impurezas M^{2+} es llevado a temperaturas cercanas a las de fusión del sistema, todas las impurezas estarán disueltas en forma de complejos (I-V) simples. Este último resultado ha sido probado repetidamente en el caso en el que los contaminantes son de un mismo tipo. Sin embargo, experimentos recientes diseñados para estudiar las propiedades ópticas de los H. A. que han sido contaminados con más de un tipo diferente de impurezas M^{2+} han puesto de manifiesto que el problema, en este caso, es bastante más

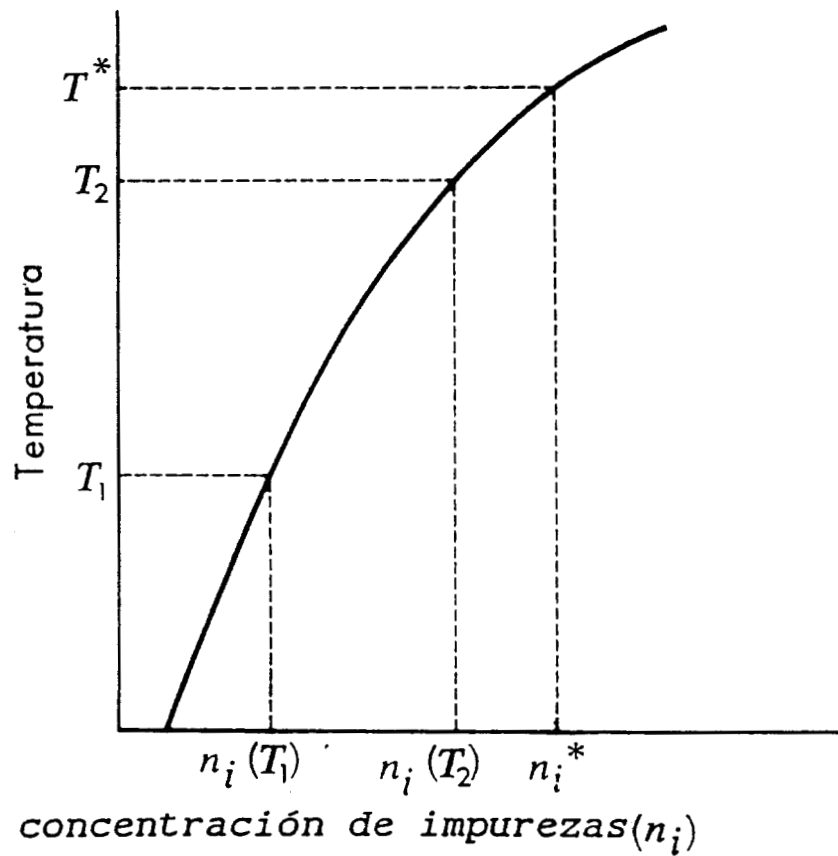


Figura 1.- Equilibrio de Concentraciones de Átomos Impureza en un sólido como función de la temperatura.

este caso, es bastante más complejo. En particular, en sistemas de H. A. doblemente contaminados con ciertos tipos de impurezas M^{2+} , se ha observado una fuerte tendencia por parte de ellas para formar "parejas" dentro de la red cristalina correspondiente. En la literatura^(3,4) también se han analizado algunas de las consecuencias que dicho "apareamiento" tiene sobre las propiedades ópticas de este tipo de sistemas y los resultados no han podido ser menos importantes. Por ejemplo, se ha observado que cuando la red de NaCl es contaminada con muy pequeñas trazas de impurezas de Eu^{2+} y Mn^{2+} ocurre un muy eficiente proceso de transferencia de energía $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$. Se ha podido establecer, a partir de la teoría de Dexter^(5,6) y de un modelo de dos niveles, el tipo de mecanismo de interacción que origina dicha transferencia de energía, y que la alta eficiencia con que dicho proceso ocurre en este sistema únicamente puede ser explicado si se admite que, como parte del mecanismo para compensar las deformaciones elásticas que se introducen en la red cristalina por la presencia de las impurezas de europio y de manganeso, estas tienden a formar "parejas".

De esta forma, dado que el radio iónico del Eu^{2+} (1.09 Å) es ligeramente mayor al radio iónico del Na^+ (0.97 Å) al cual sustituye en la red del NaCl mientras que el del Mn^{2+} (0.8 Å) es ligeramente menor, cuando estos iones se acoplan a través del Cl^- , estos se pueden "acomodar" perfectamente dentro del espacio disponible en este tipo de cristales (cuyo parámetro de red es 5.56 Å). De acuerdo con este resultado "apareamientos" similares se podrían esperar entre cualquier pareja de impurezas M^{2+} en la que la semisuma de sus radios iónicos tuviera una buena concordancia con el radio iónico del catión de la red del H. A. correspondiente. Los experimentos realizados⁽⁴⁾ en los sistemas NaCl, NaBr y NaI doblemente contaminados con impurezas M^{2+} han mostrado la validez de estas ideas al utilizarlas para explicar la

alta eficiencia y los mecanismos de la transferencia de energía $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$, $\text{Sn} \rightarrow \text{Mn}$, $\text{Pb} \rightarrow \text{Mn}^{(3)}$ que se observa en todos estos casos. Este último resultado ha sido muy importante ya que permite iniciar con el estudio y la caracterización de los procesos que originan que en muchos sistemas de estado sólido, las impurezas no presenten una distribución uniforme dentro de la red cristalina correspondiente. Más aún, dada la importancia que tiene el hecho de poder predecir si en un sistema es posible esperar (o no) dicho apareamiento entre impurezas y en vista de las diversas aplicaciones tecnológicas que puedan tener estos resultados en, por ejemplo, el diseño y preparación de dispositivos ópticos eficientes y medios activos de radiación laser, resulta clara la necesidad de continuar con este tipo de experimentos para lograr establecer la validez del Criterio del Radio Iónico mencionado anteriormente.

Dentro de este contexto se ha desarrollado el presente trabajo de investigación. Aquí se presentan los resultados de un estudio sistemático de las propiedades ópticas del sistema monocristalino de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$. La selección de este sistema se realizó en base a que: (i) las propiedades ópticas del $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ya han sido reportadas previamente⁽⁵⁻¹¹⁾. (ii) De acuerdo con el criterio del radio iónico⁽⁴⁾ es posible esperar cierta tendencia al apareamiento por parte de los iones de Ba^{2+} y Eu^{2+} en la red de KCl y a que (iii) recientemente han sido publicados⁽¹²⁾ los resultados de un estudio espectroscópico sobre las propiedades ópticas del Eu^{2+} al ser utilizado como "sonda" para seguir los procesos de agregación de iones de Ba^{2+} en el sistema $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$.

En esta tesis se presentan los resultados de los primeros experimentos de tiempo resuelto que se realizan en el Laboratorio

de Espectroscopía magneto-óptica del Departamento de Física de la UAM-Iztapalapa. A partir de ellos, fué posible obtener nueva evidencia experimental que soporta la validez del criterio del radio iónico y que promueve un mejor entendimiento del grado de "apareamiento" que se presenta entre las impurezas M^{2+} en la red del $KCl:Ba, Eu$.

El contenido de este trabajo es el siguiente: En el primer capítulo se presenta la teoría básica de los fenómenos de absorción y emisión junto con las principales características ópticas del ion de Eu^{2+} . En el Capítulo II se describen las técnicas experimentales utilizadas en el sistema estudiado; y en el Capítulo III Se presentan los resultados obtenidos discutiéndolos en términos de los antecedentes. Finalmente se presentan las principales conclusiones, así como algunas sugerencias para otros estudios.

C A P I T U L O I

Dentro de las propiedades físicas que caracterizan a los materiales, las propiedades ópticas constituyen una categoría de estudio muy amplia en la cual se incluye desde el color de los sólidos, el origen de la transparencia de algunos materiales y la opacidad de otros, hasta el entendimiento físico de procesos como la operación de un laser de estado sólido. En todos los casos hay un concepto fundamental que los unifica y es de gran ayuda en la interpretación de los diferentes fenómenos, este es que la mayoría de las propiedades ópticas son el resultado de la interacción de la radiación electromagnética con los electrones del material. En este sentido, iniciamos el presente trabajo con un estudio sobre los efectos que produce la incidencia de luz de cierta frecuencia que es capaz de producir transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía en un sistema atómico.

I.- TRATAMIENTO SEMICLASICO SOBRE LA INTERACCION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA CON LA MATERIA.

El tratamiento semiclásico que se manéja en esta sección esta basado en que el movimiento de la partícula está cuantizado y el campo electromagnético es observado desde la perspectiva clásica. Así, las ecuaciones de Maxwell en el vacío para la radiación electromagnética, en unidades Gaussianas, son⁽¹³⁾:

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad \dots 1a$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi \mathbf{j}}{c} \quad \dots 1b$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \rho \quad \dots 1c$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \dots 1d$$

Y la fuerza total ejercida sobre una carga q debida al campo electromagnético externo es:

$$\mathbf{F} = q \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right] \quad \dots 2$$

$\mathbf{E}$ no es el gradiente de una función escalar ya que $\nabla \times \mathbf{E} \neq 0$; pero como $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, entonces $\mathbf{B}$ se puede representar como el rotacional de un vector:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \dots (3)$$

en donde $\mathbf{A}$ es el vector potencial magnético. Entonces de la Ec. (1a)

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla \times \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right]$$

entonces podemos expresar

$$\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi$$

o bien

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \dots (4)$$

En términos de los potenciales ϕ y $\mathbf{A}$, la fuerza de Lorentz, Ec. (2) se puede escribir⁽¹⁴⁾:

$$\mathbf{F} = q \left[-\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{A}) \right] \quad \dots (5)$$

Esta expresión se puede reescribir en forma más conveniente si analizamos el caso de una componente, digamos x .

$$(\nabla\phi)_x = \frac{\partial\phi}{\partial x}$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{A})_x &= v_y \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - v_z \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \\ &= v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} - v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} - v_y \frac{\partial A_x}{\partial y} - v_z \frac{\partial A_x}{\partial z} \end{aligned}$$

Ahora, la derivada total respecto al tiempo de A_x esta dada por:

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial A_x}{\partial z} \right)$$

Así que la componente en x de $\mathbf{v} \times \nabla \mathbf{A}$, se puede escribir como:

$$(\mathbf{v} \times \nabla \mathbf{A})_x = \frac{\partial}{\partial x} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - \frac{dA_x}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial t}$$

Por lo tanto la fuerza F_x la podemos escribir:

$$F_x = q \left[- \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi - \frac{1}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \right) - \frac{1}{c} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial v_x} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \right) \right] \quad \dots (6)$$

Como el potencial ϕ es independiente de la velocidad esta ecuación la podemos escribir como:

$$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{d}{dt} \frac{\partial U}{\partial v_x}$$

en donde

$$U = q\phi - \frac{q}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}$$

siendo U el potencial generalizado. De aquí, tenemos que el lagrangiano del sistema es:

$$L = T - U$$

$$L = T - q\phi + \frac{q}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} \quad \dots (7)$$

De donde se obtiene el Hamiltoniano, sabiendo que⁽²⁾:

$$H = \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{q}} - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$$

en donde $\mathbf{q}$ representa las coordenadas generalizadas de la partícula y $\mathbf{p}$ su momento generalizado. Se tiene entonces:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi \quad \dots(8)$$

Por otra parte, dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica, la dinámica de una partícula con carga q que se encuentra en presencia de un campo electromagnético se describe por la ecuación de Schrödinger⁽³⁾ dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \dots(9)$$

en donde Ψ es la función de onda y $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano que está descrito en la ecuación (8). Si aplicamos las relaciones cuánticas para las coordenadas cartesianas

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar \quad \dots(10)$$

los otros pares de coordenadas y momentos conmutan, por lo tanto sus paréntesis de Poisson son cero; y para cualquier función $f(\mathbf{r})$ que se pueda expresar en serie:

$$[f(r), p_x] = f(r)p_x - p_x f(r) = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(r) \quad \dots (11)$$

La ecuación (8) la podemos reescribir de la siguiente manera:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \frac{q}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\phi + V \quad \dots (12)$$

en donde se incluye un potencial V , para tomar en cuenta las contribuciones a la energía del sistema debidas a algún potencial adicional, como lo es el "campo cristalino" que se produce en la posición de la impureza divalente, por la presencia de los elementos de la red que lo contiene. Así, considerando las ecuaciones (9), (10) y (11) tenemos^(15,16):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{iq\hbar}{2mc} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\phi + V \right] \Psi \quad (13)$$

Esta es la ecuación de onda de Schrödinger para el movimiento de una partícula de masa m y carga q , perturbada por un campo electromagnético descrito por los potenciales $\mathbf{A}$ y ϕ .

Ahora, para obtener una descripción de la absorción y de la emisión estimulada de radiación en presencia de un campo externo, debemos especificar primero dicho campo. Así que discutiremos aquí algunas de sus propiedades y sus soluciones para una onda plana. Las ecuaciones del campo (1.a, 1.b, 1.c y 1.d), se pueden reducir a ecuaciones más simples considerando únicamente un

vector y una función escalar, en lugar de dos vectores. De hecho, ya tenemos las ecuaciones (3) y (4) que nos describen los campos magnético y eléctrico en función de un potencial vectorial $\mathbf{A}$ y un potencial escalar ϕ . Ahora, la ecuación de onda para $\mathbf{A}$ se deduce sustituyendo en la ecuación 1.b, las expresiones (3) y (4);

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad \dots (14)$$

usando la propiedad $\nabla \times \nabla \times \mathbf{F} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{F}) - \nabla^2 \mathbf{F}$ y reagrupando términos, tenemos

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} + \nabla \left[\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad \dots (15)$$

Ahora bien, lo que tenemos en consideración son partículas (electrones) en un medio (el sólido cristalino) por lo que $v \ll c$, entonces es razonable usar las ecuaciones bajo la norma de Coulomb, con lo cual se tiene el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \dots (16.a)$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \dots (16.b)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad \dots (16.c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

...(16.d)

De lo anterior sabemos que debemos obtener las soluciones de la ec. (16.d) para $\mathbf{A}$. En muchas aplicaciones prácticas nos interesamos únicamente en dos tipos de campos externos: ondas planas monocromáticas y superposiciones incoherentes de ondas planas con diferentes frecuencias⁽¹⁷⁾.

Estos casos son de particular interés cuando se considera una transición desde un estado inicial (k) definido hasta un grupo de estados finales (l) distribuidos en forma continua o que están ligeramente espaciados. Dicha transición se llevará a cabo en presencia de la radiación monocromática de frecuencia definida ω , de tal manera que se conserve la energía: $|E_l - E_k| = \hbar\omega$ (k y l denotan los estados inicial y final, respectivamente).

Así entonces, las soluciones de onda plana monocromática de 16.d para $\mathbf{A}$ son de la forma:

$$\mathbf{A} = 2\mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha)$$

$$= \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \text{c.c.} \quad \dots(17)$$

en donde c.c. se refiere al conjugado complejo, ya que $2\mathbf{A}_0$ es un vector complejo constante que describe la intensidad y la polarización; y $\mathbf{k}$ es el vector de propagación. $\mathbf{A}_0$ es perpendicular a $\mathbf{k}$ y $k c = \omega$. Las soluciones físicas corresponden a la parte real de la ec. 17; de donde el potencial vectorial, los

campos eléctrico y magnético están descritos por:⁽¹⁷⁾

$$\mathbf{A} = \text{Re } 2\mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \dots (18)$$

$$\mathbf{E} = \text{Re } 2ik\mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \dots (19)$$

$$\mathbf{H} = \text{Re } 2i \mathbf{k} \times \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \dots (20)$$

El vector de Poynting^(13,18) $\mathbf{S} = (c/4\pi) \mathbf{E} \times \mathbf{H}$, se encuentra en la dirección de $\mathbf{k}$. Promediado sobre un periodo $2\pi/\omega$ de la oscilación su magnitud es:

$$\langle |\mathbf{S}| \rangle = \frac{\omega^2}{2\pi c} |\mathbf{A}_0|^2 \quad \dots (21)$$

en donde $|\mathbf{A}_0|^2 = \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^*$. La cantidad dada en la Ec. 21 no es más que la intensidad del haz en erg/cm², la cual se denota por I . También podemos introducir el número de cuantos por unidad de area por unidad de tiempo, $N = \frac{I}{\hbar\omega}$, de lo cual resulta

$$|\mathbf{A}_0|^2 = \frac{2\pi\hbar c}{\omega} N \quad \dots (22)$$

La polarización del haz se puede especificar como sigue. El vector complejo $\mathbf{A}_0$ tiene una magnitud cuadrada compleja $\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0$, que es un escalar y tiene una fase de 2θ , esto es

$$\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0 = |\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0| \exp 2i\theta \quad \dots (23)$$

Si definimos un nuevo vector complejo C_0 por

$$A_0 = C_0 \exp i\theta \quad \dots(24)$$

notamos que C_0^2 es real si se iguala a $|A_0 \cdot A_0|$, mientras que $|A_0|^2 = A_0 \cdot A_0^* = C_0 \cdot C_0^* = |C_0|^2$. Si descomponemos a C_0 en su parte real y su parte imaginaria

$$C_0 = c_1 + ic_2 \quad \dots(25)$$

vemos que $c_1 \cdot c_2 = 0$ dado que C_0^2 es real. Podemos seleccionar c_1 a lo largo del eje x, y a c_2 a lo largo del eje $\pm y$; y a k , el vector de propagación, a lo largo del eje z.

El potencial vectorial está dado, entonces por:

$$A = 2 \operatorname{Re} C_0 \exp i(k \cdot r - \omega t + \theta) \quad \dots(26)$$

$$A = 2|c_1| \operatorname{icos}(k \cdot r - \omega t + \theta) \pm 2|c_2| \operatorname{jsen}(k \cdot r - \omega t + \theta) \dots(27)$$

De lo anterior se puede ver que

$$\frac{A_x^2}{4c_1^2} + \frac{A_y^2}{4c_2^2} = 1 \quad \dots(28)$$

La ecuación (28) muestra que cuando $|c_1| = |c_2|$, la radiación es circularmente polarizada. Si c_1 o c_2 es cero, la radiación tiene polarización plana; mientras que si $0 \neq |c_1| \neq |c_2| \neq 0$, el haz tiene polarización elíptica. Como la luz polarizada elípticamente se puede considerar como una superposición de luz polarizada circular y plana, se omite el último caso.

Así para la luz con polarización circular y plana C_0 tiene la forma:

$$C_0 = \sqrt{|C_0|^2} P = \sqrt{|A_0|^2} P = |A_0| P \quad \dots(29)$$

en donde $|A_0|$ está definido como $\sqrt{|A_0|^2}$ y P es un vector complejo que especifica la polarización¹⁷,

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} (i \pm ij) \quad \text{polarización circular} \quad \dots(30)$$

$$P = i \quad \text{o} \quad \pm ij \quad \text{polarización plana en x o en y} \quad \dots(31)$$

Una vez que hemos obtenido una expresión específica para el campo externo A , ahora sí podremos calcular las transiciones del sistema mecánico cuántico en presencia de éste.

I.1 PROBABILIDAD DE TRANSICION PARA LA ABSORCION Y LA EMISION, Y REGLAS DE SELECCION

Si regresamos a la ecuación (13) para calcular la probabilidad de una transición entre estados estacionarios que produce el potencial vectorial A , podemos ver que se le puede considerar a éste como una pequeña perturbación. Si estimamos la razón que hay entre el segundo término y el primero y la razón entre el cuarto término y el segundo, de la ec. 13, vemos que estos cocientes son proporcionales a qA/cp , siendo p el momento de la partícula. Dicha cantidad es del orden de 10^{-2} , para longitudes de onda en el rango del visible, lo cual justifica el tratamiento por medio de la Teoría de Perturbaciones. De hecho puede verse de la ecuación (22) que si la intensidad de luz que incide sobre un sistema es pequeña, es posible despreciar el término en A^2 . Por otra parte, del análisis de las propiedades del campo, el tercer término $(\nabla \cdot A)$ y el segundo (ϕ) del lado derecho de la ecuación 13, son cero^(15,16,18).

Así entonces, usando la Teoría de Perturbaciones a primer orden podemos reescribir a la ecuación (13) como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \Psi \quad \dots (32)$$

en donde

$$\hat{H}_0 = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad ; \quad \hat{H}_1 = \frac{iq\hbar}{mc} A \cdot \nabla \quad \dots (33)$$

Cuando no hay perturbación, se tiene:

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(0)}$$

y su solución, que es una superposición de ondas monocromáticas, está dada por:

$$\psi^{(0)} = \sum_k c_k e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x) \quad \dots (34)$$

en donde las φ_k son las eigenfunciones de $\hat{H}_0$ y E_k los correspondientes eigenvalores y

$$c_k = \int \varphi_k^*(x) \psi^{(0)}(x, t=0) dx$$

Para el problema perturbado, tenemos:

$$\psi = \sum_k c_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x)$$

sustituyendo en la ecuación (32), resulta

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x) = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \hat{H}_1 \varphi_k(x) \quad (35)$$

multiplicando por φ_1^* , e integrando sobre todo el espacio

$$i\hbar \dot{C}_1 e^{-iE_1 t/\hbar} = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \langle 1 | \hat{H}_1 | k \rangle$$

La frecuencia angular de Bohr esta definida como:

$$\omega_{1k} \equiv \frac{E_1 - E_k}{\hbar} \quad \dots (36)$$

$$\dot{C}_1 = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) e^{i\omega_{1k} t} \langle 1 | \hat{H}_1 | k \rangle \quad \dots (37)$$

en donde

$$\langle 1 | \hat{H}_1 | k \rangle = \int \varphi_1^* \hat{H}_1 \varphi_k d\tau$$

Ahora, integrando la ecuación (37) respecto al tiempo se tiene:

$$C_1^{(1)}(t) = C_1(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{1k}t'} \langle 1 | \hat{H}_1 | k \rangle dt' \dots (38)$$

en donde

$$C_1(0) = \int \varphi_1^*(x) \varphi_k(x) dx = \delta_{1k} = \begin{cases} 0 & 1 \neq k \\ 1 & 1 = k \end{cases}$$

entonces

$$C_1^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{1k}t'} \langle 1 | \hat{H}_1 | k \rangle dt'$$

Para la solución de las ecuaciones integrales (38), se hace un desarrollo perturbativo de los coeficientes C 's.

$$C_{1k}(t) = C_{1k}(0) + C_{1k}^{(1)}(t) + C_{1k}^{(2)}(t) + \dots$$

sustituyendo en la ecuación (38) y tomando sólo el coeficiente a primer orden, tenemos:

$$c_1^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{1k}t'} \langle 1 | \hat{H}_1(t) | k \rangle dt' \quad \dots (39)$$

considerando que $\hat{H}_1 = \frac{iq\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla$ y que el potencial vectorial es:

$$\mathbf{A} = 2|C_0| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta)$$

$$= C_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta) + C_0^* \exp -i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta)$$

entonces

$$c_1^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{1k}t'} \frac{iq\hbar}{mc} \langle 1 | \mathbf{A} \cdot \nabla | k \rangle dt' \quad \dots (40)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{1k}t'} \frac{q\hbar}{mc} \left[\int \varphi_1^* C_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta) \cdot \nabla \varphi_k d^3\mathbf{r} + \right.$$

$$\left. \int \varphi_1^* C_0^* \exp -i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta) \cdot \nabla \varphi_k d^3\mathbf{r} \right] dt'$$

$$= \frac{1}{\hbar} \int \varphi_1^* C_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\theta \cdot \nabla} \varphi_k d^3\mathbf{r} \left[\int_0^t e^{i(\omega_{1k} - \omega)t'} \frac{q\hbar}{mc} dt' \right] +$$

$$\frac{1}{\hbar} \int \varphi_1^* c_0^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\theta \cdot \nabla} \varphi_k d^3\mathbf{r} \left[\int_0^t e^{i(\omega_{1k} + \omega)t'} \frac{q\hbar}{mc} dt' \right]$$

$$c_1^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} - \omega)t} - 1}{\omega_{1k} - \omega} \right] e^{i\theta} \left[\frac{iq\hbar}{mc} \int \varphi_1^* c_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \cdot \nabla} \varphi_k d^3\mathbf{r} \right]$$

$$- \frac{1}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} + \omega)t} - 1}{\omega_{1k} + \omega} \right] e^{-i\theta} \left[\frac{iq\hbar}{mc} \int \varphi_1^* c_0^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \cdot \nabla} \varphi_k d^3\mathbf{r} \right]$$

Si sabemos que $c_0 = |A_0|P$; $c_0^* = |A_0|P^*$ y además definimos las siguientes cantidades:

$$T'_{1k} = \frac{iq\hbar}{mc} |A_0| \int \varphi_1^* e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} P \cdot \nabla \varphi_k d^3\mathbf{r} \quad \dots (41)$$

$$T''_{1k} = \frac{iq\hbar}{mc} |A_0| \int \varphi_1^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} P^* \cdot \nabla \varphi_k d^3\mathbf{r} \quad \dots (42)$$

finalmente los coeficientes de la ecuación (40) resultan:

$$c_1^{(1)}(t) = - \frac{T'_{1k}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} - \omega)t} - 1}{\omega_{1k} - \omega} \right] e^{i\theta} - \frac{T''_{1k}}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} + \omega)t} - 1}{\omega_{1k} + \omega} \right] e^{-i\theta} \dots (43)$$

De esta manera la probabilidad de que ocurra una transición apreciable es únicamente cuando $\omega_{1k} = \pm \omega$; esto significa que:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_k + \hbar\omega \\ &= E_k - \hbar\omega \end{aligned} \quad (44)$$

La primera condición corresponde a la absorción de un cuanto del campo de radiación y el segundo a la emisión estimulada. La conservación de la energía entre la partícula y el campo se satisface con la ecuación (44). Cuando $\omega_{1k} = \omega$, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado 1 con mayor energía es proporcional a $|T'_{1k}|^2$. Cuando $\omega_{1k} = -\omega$, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de menor energía es proporcional a $|T''_{1k}|^2$.

Se ha obtenido la probabilidad de transición por unidad de tiempo para transiciones hacia un grupo de estados finales distribuidos en forma continua o muy cercanos del sistema electrónico. La transición será entonces o una absorción, o una emisión estimulada de un cuanto. Si ahora suponemos que ese

grupo de estados se encuentran en un rango de energía pequeño comparado con $\hbar\omega$, entonces solamente una de las dos relaciones $\omega = (\pm) \omega$ se satisface. Por lo tanto la probabilidad por unidad de tiempo W para que ocurra la transición, hacia este grupo de estados finales está dada por la regla de oro de Fermi^(15,18),

$$W_{1k} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_1) |A_{1k}|^2 \quad \dots(45)$$

en donde $\rho(E_1)$ es la densidad de estados en esta región y A_{1k} es T'_{1k} ó T''_{1k} , dependiendo de si se está considerando una absorción o una emisión. Aquí $\hbar k_1 = p$ es el momento del electrón que ha sido impulsado hacia el continuo o al conjunto de estados cercanamente espaciados en energía. Los estados finales se aproximan a ondas planas para distancias lejanas de la vecindad de la perturbación, así que:

$$\begin{aligned} \rho(E_1) &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp d\Omega}{dE} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp d\Omega}{\hbar dp} \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2}{\hbar} d\Omega \quad \dots(46) \end{aligned}$$

$d\Omega$ es el ángulo sólido dentro del cual el electrón es impulsado con momento p , y V es el volumen de cuantización.

Para la absorción, la probabilidad de transición viene siendo (sustituyendo a q por $-e$, siendo $e > 0$ la magnitud absoluta de la carga electrónica):

$$W = \frac{e^2}{(2\pi\hbar c)^2} \omega |A_0|^2 \left| \int U_1^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{P}\cdot\mathbf{v} U_k d\tau \right|^2 V d\Omega \dots (47)$$

En (47) $\mathbf{P}$ es la dirección de la polarización de $\mathbf{A}$ (de las ecs. 29, 30 y 31). El momento $\mathbf{p}$ es igual a $m\mathbf{v}$. El estado final U_1 será asintóticamente, una onda plana $V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}}$ así que la dependencia en la normalización volumétrica en (47) se cancela. El factor $|A_0|^2$ se puede expresar por la ecuación (22) en términos del número de cuantos incidentes N por cm^2 , por segundo. La sección diferencial (eficáz) por absorción de radiación es entonces:¹⁵

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{e^2}{(2\pi\hbar c)} \frac{\omega}{\omega} \left| \int U_{1k}^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{P}\cdot\mathbf{v} U_k d\tau \right|^2 \dots (48)$$

en donde U_{1k} esta normalizado ahora para una amplitud unitaria a una distancia grande del átomo. La ecuación (48) viene siendo la sección transversal para el efecto fotoeléctrico, en donde el fotoelectrón es impulsado desde el átomo en la dirección θ, φ respecto al haz incidente.

Una expresión similar se puede obtener para la emisión de la radiación. Sólo que, en muchas aplicaciones prácticas, la emisión va acompañada de una transición a un estado final que es discreto.

Por otra parte, para campos externos no- monocromáticos, para que ocurra una transición a un estado final que se encuentra en un espectro discreto, debemos demandar que la radiación incidente cubra un intervalo de frecuencias lo suficientemente ancho para que se satisfaga la conservación de la energía. Esto permite suponer que la radiación consiste de varias componentes de frecuencias (*incoherentes*) i , muy cerradas espacialmente alrededor de una frecuencia promedio ω . Así, en lugar de la ecuación (17) tendríamos ahora:

$$A = \text{Re } 2 \sum_i C_i \exp i(k_i \cdot r - \omega_i t + \theta_i) \quad (49)$$

Y los campos serían:

$$A = 2 \text{ Re } \sum_i A_i \exp i(\theta_i - \omega_i t) \quad A_i = C_i e^{ik_i \cdot r} \quad \dots (50a)$$

$$E = 2 \text{ Re } \sum_i E_i \exp i(\theta_i - \omega_i t) \quad E_i = ik_i C_i e^{ik_i \cdot r} \quad \dots (50.b)$$

$$H = 2 \text{ Re } \sum_i H_i \exp i(\theta_i - \omega_i t) \quad H_i = ik_i \times C_i e^{ik_i \cdot r} \quad \dots (50.c)$$

Dado que las diferentes ω_i (y por lo tanto las k_i) no difieren mucho entre ellas conforme se acercan a ω , entonces se puede sustituir a C_i , $k_i C_i$, y $k_i \times C_i$ en las ecuaciones 50.a, 50.b y 50.c por sus valores promedio C_0 , kC_0 , y $k \times C_0$, respectivamente. El factor $e^{ik_i \cdot r}$ se puede remplazar también por $e^{ik \cdot r}$ ya que usaremos únicamente valores moderados de r . (Por otro lado $e^{-i\omega_i t}$ no puede ser igual a $e^{-i\omega t}$ ya que entonces se tendría que usar grandes valores de t). Por lo tanto, los campos para campos externos no-monocromáticos están descritos por:

$$A = 2\text{Re } A_o R(t)$$

$$A_o = C_o e^{ik \cdot r}$$

$$E = 2\text{Re } E_o R(t)$$

$$E_o = i k C_o e^{ik \cdot r} \quad \dots (51)$$

$$H = 2\text{Re } H_o R(t)$$

$$H_o = i k \times C_o e^{ik \cdot r}$$

$$R(t) = \sum_i \exp i(\theta_i - \omega_i t)$$

El vector de Poynting es:

$$\frac{C}{2\pi} \text{Re} \{ [E_o \times H_o] R^2(t) + [E_o \times H_o^*] |R(t)|^2 \} \quad \dots (52)$$

para obtener la intensidad, promediamos esto en el tiempo,

$$\langle R^2 \rangle = \sum e^{i(\theta_i + \theta_j)} \langle e^{i(\omega_i + \omega_j)t} \rangle \quad \dots (53.a)$$

$$\langle |R|^2 \rangle = \sum e^{i(\theta_i - \theta_j)} \langle e^{-i(\omega_i - \omega_j)t} \rangle \quad \dots (53.b)$$

Si se promedia sobre un intervalo suficientemente grande;

$$\langle e^{-i(\omega_i + \omega_j)t} \rangle = 0 \quad \dots (53.c)$$

$$\langle e^{-i(\omega_i - \omega_j)t} \rangle = \delta_{ij} \quad \dots (53.d)$$

Entonces la magnitud del promedio del vector de Poynting por unidad de tiempo, que es la intensidad, resulta:

$$I = \frac{c}{2\pi} k^2 |C_0|^2 \sum_i 1 \quad \dots (54.a)$$

En donde la suma $\sum_i 1$ es el número de las i componentes que constituyen al haz incidente. Esto se puede escribir como $n(\omega)\Delta\omega$, en donde $n(\omega)$ es el número de componentes por unidad de frecuencia, y $\Delta\omega$ es el ancho de frecuencias del haz externo. Análogamente, escribimos la intensidad como $I(\omega)\Delta\omega$, en donde $I(\omega)$ es la intensidad de la radiación incidente por unidad de frecuencia. De la ec. (54.a), tenemos:

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi c} |C_0|^2 n(\omega) \quad \dots (54.b)$$

Introduciendo el número de cuantos incidentes por cm^2 , por segundo, por unidad de frecuencia;

$$N(\omega) = \frac{I(\omega)}{\hbar\omega} \quad \dots (54.c)$$

finalmente en analogía con la ecuación (22), tenemos:

$$|C_0|^2 n(\omega) = \frac{2\pi\hbar c}{\omega} N(\omega) \quad \dots(54.d)$$

Nuevamente suponemos polarización plana o circular, entonces C_0 tiene la forma (29). Si repetimos el cálculo por perturbaciones (32)-(43) y utilizamos la expresión para A dada por (51), obtenemos:

$$C_1^{(1)}(t) = - \frac{T'_{1k}}{\hbar} \sum_i \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} - \omega_1)t} - 1}{\omega_{1k} - \omega_1} \right] e^{i\theta_1} \\ - \frac{T''_{1k}}{\hbar} \sum_i \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} + \omega_1)t} - 1}{\omega_{1k} + \omega_1} \right] e^{-i\theta_1} \dots(55)$$

en donde los elementos de matriz de la transición T'_{1k} y T''_{1k} son como en (41) y (42) con $\vec{A}_0$ sustituida por $\vec{C}_0$. Otra vez, el exponente periódico permite que una transición ocurra sólo si $\omega_{1k} = \omega_1^\pm$, i.e., sólo si ω_{1k} está incluida en el rango de frecuencias $\Delta\omega$ en la suma. El signo mas se refiere a la absorción mientras que el signo menos se refiere a la emisión.

Para obtener la probabilidad de transición, suponemos que el intervalo de frecuencias $\Delta\omega$ es lo suficientemente estrecho de tal manera que solamente uno de los dos procesos se lleva a cabo. Si consideramos el caso de la absorción obtenemos:

$$|c_1^{(1)}(t)|^2 = \frac{|T'_{1k}|^2}{\hbar^2} \sum_{i,j} e^{i(\theta_i - \theta_j)} \left[\frac{e^{i(\omega_{1k} - \omega_i)t} - 1}{\omega_{1k} - \omega_j} \right] \left[\frac{e^{-i(\omega_{1k} - \omega_j)t} - 1}{\omega_{1k} - \omega_j} \right] \dots (56)$$

La ecuación (56) se satisface bajo la suposición de que el campo externo es un haz no-monocromático e incoherente, promediando por ejemplo, sobre las fases θ_i , θ_j . Si la radiación fué emitida originalmente por un gran número de átomos que radían en forma independiente, que es el caso usual, entonces se satisface en forma más general. Sin embargo para luz tipo laser y semejantemente para la radiación coherente, esto no sería correcto. Tomando la fase promedio se mantienen solamente los términos $i = j$ y entonces se tiene:

$$|c_1^{(1)}(t)|^2 = \frac{|T'_{1k}|^2}{\hbar^2} \sum_i \frac{2}{(\omega_{1k} - \omega_i)^2} [1 - \cos(\omega_{1k} - \omega_i)t] \dots (57.a)$$

La suma $\sum_i$ se puede reemplazar por $\int n(\omega_i) d\omega_i$ cuando $n(\omega)$ es el número de compontes por unidad de frecuencia. Y la suma es:

$$2 \int n(\omega_i) d\omega_i \left[\frac{1 - \cos(\omega_{1k} - \omega_i)t}{(\omega_{1k} - \omega_i)^2} \right] \dots (57.b)$$

la cantidad entre paréntesis tiene un pico muy pronunciado en $\omega_1 = \omega_{1k}$ y tiende rápidamente a cero al alejarse de este punto. Como suponemos que el punto ω_{1k} esta dentro de la región de integración, podemos evaluar $n(\omega_1)$ en ese punto, y obtener para (57.b) lo siguiente:

$$n(\omega_{1k}) \int d\omega \frac{2}{\omega^2} (1 - \cos \omega t) \quad \dots (57.c)$$

$$\omega = \omega_1 - \omega_{1k}$$

Aunque únicamente la región $\omega \approx 0$, que se encuentra en el rango de integración contribuye significativamente, se puede suponer que la integral se expande desde $-\infty$ a $+\infty$. Lo cual nos permite evaluar la integral por integración de contorno cuyo resultado es $2\pi t$. Entonces, la probabilidad de transición por unidad de tiempo, para un proceso de ABSORCION está dada por⁷

$$W = \frac{(2\pi e)^2 \hbar}{m^2 c \omega_{1k}} N(\omega_{1k}) \left| \int U_1^* e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{P} \cdot \nabla U_k d\tau \right|^2 \quad \dots (58)$$

en donde hemos usado la ec. 54.d. El número de cuantos incidentes se puede reemplazar por la intensidad por unidad de frecuencia, $N(\omega) = \frac{I(\omega)}{\hbar\omega}$; como el resultado no contiene $\hbar$ se obtiene de esta manera una expresión cuasi-clásica.

La probabilidad de transición por unidad de tiempo por EMISION de radiación es la misma que (58) excepto que ω_{lk} es reemplazada por ω_{kl} y la integral se reemplaza por:

$$\int U_l^* e^{-ik \cdot r} P \cdot \nabla U_k d\tau \quad \dots (59)$$

Aquí se pueden intercambiar los niveles k y l lo cual tiene la ventaja de que otra vez l denota el estado de energía más alto, y k el estado de energía más bajo. Podemos, entonces, integrar por partes. Ahora $P \cdot \nabla e^{-ik \cdot r} = 0$ puesto que el vector de polarización P es perpendicular al vector de propagación k . Esto da como resultado una probabilidad de transición por unidad de tiempo dada por:

$$W = \frac{(2\pi e)^2 \hbar}{m^2 c \omega_{lk}} N(\omega_{lk}) \left| -\int U_l e^{-ik \cdot r} P \cdot \nabla U_k^* d\tau \right|^2 \quad \dots (60)$$

Se puede ver que (60) es la misma que (58); las probabilidades de transiciones inversas entre cualquier par de estados bajo la influencia del mismo campo de radiación son las mismas. Esto es un ejemplo del "principio de balanceo detallado", que es de fundamental importancia en la mecánica estadística.

Ya hemos visto que la perturbación produce una cierta probabilidad de encontrar al electrón en un estado ψ_l , distinto al estado inicial ψ_k . Sin embargo el que una transición ocurra o no esta determinada por ciertas reglas llamadas reglas de

selección que a continuación vamos a discutir brevemente.

Puede suceder que el elemento de matriz dipolar $\langle l|r|k \rangle$ en (58) o (60) sea cero, para estados l y k particulares; sin embargo, la exponencial se puede expandir en una serie de potencias como expresamos a continuación:

$$\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2!} (i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (61)$$

Veamos el caso en el que sólo nos quedamos con el primer término de tal manera que nos lleve a una integral que no se anule. Esto sucede si observamos que la razón entre dos términos sucesivos es $O(ka)$, en donde a es una medida del radio del átomo. Ahora, para las transiciones ópticas,

$$ka = \frac{\omega}{c} a = a \frac{\Delta E}{\hbar c} \leq \frac{a}{a_0} \frac{e^2}{2\hbar c} \approx \frac{1}{300} \quad \dots (62)$$

Aquí se supone que la energía en la transición óptica $\Delta E < 1$ Rydberg $= e^2/2a_0$, y los radios del átomo $a \approx a_0$. Por lo tanto, $ka \ll 1$. Para Rayos-X, ΔE es más grande por un factor de Z^2 y a es más pequeño por un factor de Z . De donde $k \approx Z/300$, pero para Z grandes el resultado $ka \ll 1$ ya no es tan válido. Entonces, si reemplazamos $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ por 1, la integral importante viene siendo^{7,18}

$$\int U_l^* \nabla_A U_k d\tau = \frac{i}{\hbar} \int U_l^* p_A U_k d\tau$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i}{\hbar} (p_A)_{1k} \\
&= \frac{mi}{\hbar} \frac{d}{dt} (r_A)_{1k} \\
&= - \frac{m}{\hbar} \omega_{1k} (r_A)_{1k} \quad \dots (63)
\end{aligned}$$

El subíndice A, indica la componente en la dirección de polarización de A; por ejemplo $r_A = P \cdot r$. Para una polarización circular, la ec. (63) es proporcional a $(x \pm iy)_{1k}$, mientras que para una polarización plana a lo largo del eje z la ec. (63) es proporcional a Z_{1k} . A la aproximación anterior se le conoce como APROXIMACION DIPOLAR ELECTRICA.

La probabilidad por unidad de tiempo, al caso de una aproximación dipolar, está dada por:

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar c} \omega_{1k} N(\omega_{1k}) \left| (r_A)_{1k} \right|^2 \quad \dots (64)$$

Si escribimos $|r_{1k}|^2 = r_{1k} \cdot r_{1k}^*$, podemos definir una probabilidad de transición que es un promedio de (64) para los tres tipos de polarización; circular izquierda y derecha en el plano xy; y plana a lo largo del eje z.

$$W_{av} = \frac{4\pi^2 e^2}{3 \hbar c} \omega_{1k} N(\omega_{1k}) \left| (r)_{1k} \right|^2 \quad \dots (65)$$

Obviamente, esta cantidad tiene las dimensiones correctas: $e^2/\hbar c$ es la constante de estructura fina, $\omega N(\omega)$ es un número por cm^2 , por seg; y $|r|^2$ es una area.

Las transiciones para las cuales se da en forma precisa la probabilidad anterior, son las llamadas transiciones dipolares eléctricas ya que (er) es el operador que representa el dipolo eléctrico del átomo. Si el elemento de matriz dipolar $(r)_{lk}$ es cero, se dice que la transición es prohibida. Si la integral no-aproximada en (58) y/o (60) se anula, se dice que la transición es estrictamente prohibida. En ninguna instancia se puede concluir que la transición no puede ocurrir. Si la transición dipolar es prohibida, entonces se deben tomar más términos en la expansión de $e^{ik \cdot r}$. Si la transición es estrictamente prohibida debemos tomar ordenes más altos en la teoría de perturbaciones y se debe incluir el término despreciado $e^2 A^2 / 2mc^2$ lo cual conduciría a una emisión simultánea de dos fotones.

Al hacer la expansión de la interacción entre el electrón y el campo electromagnético como una serie de potencias la probabilidad de transición también se puede expresar, como ya vimos, como una serie; de la cual el primer término es proporcional al cuadrado de la intensidad dipolar eléctrica o al momento de transición para los dos estados involucrados, $|R_{kl}(er)|^2$, en donde:

$$|R_{kl}(er)|^2 = |R_{kl}(ex)|^2 + |R_{kl}(ey)|^2 + |R_{kl}(ez)|^2 \quad (66)$$

y

$$R_{k1}(ex) = \int \psi_k ex \psi_1 d\tau$$

con expresiones similares para las componentes y y z. Obviamente R_{k1} tiene las dimensiones de un momento dipolar eléctrico. Por analogía con la expresión mecánica-ondulatoria $\int \psi_k^2 x d\tau$ para el valor de expectación de x en el estado estacionario k, se puede interpretar a $\int \psi_k ex \psi_1 d\tau$ como el valor de expectación para el dipolo evaluado para los estados mezclados k y l. Esta integral se escribe con frecuencia en la forma $|ex_{k1}|$, esto es^{17,18}

$$|R_{k1}|^2 = |ex_{k1}|^2 + |ey_{k1}|^2 + |ez_{k1}|^2 \quad \dots (67)$$

Para una transición en la cual R_{k1} es distinto de cero, se dice que la transición es "permitida" y es la llamada transición dipolar eléctrica. Si R_{k1} se anula, uno puede tener interés por el siguiente término de la expansión, el cual corresponde a las transiciones dipolar-magnética y cuadripolar-eléctrica; y así sucesivamente para órdenes superiores.

Con el fin de aclarar más las reglas que determinan cuando una transición es permitida, mencionaremos aquí brevemente cada una de ellas y sólo con referencia a la componente x; las mismas consideraciones se hacen para las otras dos componentes. Primero, es claro que cuando $k = l$ la integral $\int \psi_k^2 x d\tau$ es idénticamente cero, ya que ψ^2 no cambia de signo cuando $x \rightarrow -x$, y por lo tanto

las contribuciones positiva y negativa se cancelan. Esto confirma que un átomo en un estado estacionario no radía. Segundo, expresando $x = r \sin\theta\cos\phi$ y $\psi = R \Theta \Phi$, la integral se puede expresar como el producto de tres integrales, cada una involucrando sólo una de las variables r , θ y ϕ . Las funciones Θ y Φ para cualquier campo central electrónico son idénticas a la del hidrógeno. Estas tienen la propiedad de que $\Theta \Phi \rightarrow (-1)^l \Theta \Phi$ bajo una inversión de las coordenadas; esto es, $x \rightarrow -x$, etc., que en coordenadas polares corresponde a $r, \theta, \phi \rightarrow r, \pi-\theta, \pi + \phi$. Como r , y en consecuencia $R(r)$, no cambia por la inversión, el efecto en ψ está determinado por $\Theta \Phi$ y tenemos:

$$\psi \rightarrow + \psi \quad \text{para } l \text{ par}$$

$$\psi \rightarrow - \psi \quad \text{para } l \text{ impar}$$

Por el argumento anterior la integral $\int \psi_k x \psi_l d\tau$, debe anularse a menos que el producto $\psi_k \psi_l$ cambie de signo en la inversión. Esto requiere que ψ_k o ψ_l tengan l impar; en otras palabras, sus valores de l deben diferir por 1,3,5,... . De hecho la integral Θ se anula excepto cuando la diferencia es 1; y entonces la primera regla de selección viene siendo

$$\Delta l = \pm 1 \quad \dots (68)$$

Esta regla se generaliza cuando se introduce el concepto de paridad. Se dice que un término tiene paridad par o impar, si su función de onda no cambia o si cambia de signo respectivamente, bajo una inversión. La función de onda para varios electrones independientes es simplemente el producto de las funciones individuales; y por lo tanto la paridad está determinada por

$-1)^{\sum \ell}$ y es par o impar conforme la suma algebraica $\sum \ell$ sea par o impar. Obviamente, todos los términos surgen de una configuración dada que tenga la misma paridad. Sin embargo, la paridad de un término está bien definida, aún cuando la configuración mezclada hace imposible definir las ℓ 's de los electrones individuales. Las transiciones son entonces gobernadas por la regla de selección de ℓ , llamada regla general de Laporte. Las transiciones dipolares electricas ocurren sólo entre términos de paridad opuesta.

Por otra parte, sabemos bien que el valor de J de cualquier nivel también está bien definido, y hay también una regla de selección correspondiente:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad \dots (69)$$

con $J = 0 \rightarrow$ es una transición prohibida.

Esta regla no se puede derivar de las funciones de onda de Schrödinger, ya que aquí no se incluyó al espín. Finalmente, como L y S también son buenos números cuánticos, existen adicionalmente las reglas de selección:

$$\Delta L = 0, \pm 1 ; \quad \text{con } L = 0 \rightarrow L = 0 \text{ es prohibida}$$

y

$$\Delta S = 0 \qquad \text{(Regla de selección de Espín) } \dots (70)$$

Para finalizar con este desarrollo teórico, es conveniente definir a la absorción y la emisión óptica en términos de los coeficientes de Einstein. Como sabemos, la intensidad de una línea espectral no solamente depende de la probabilidad intrínseca de la transición que se trata sino también de la población del nivel inicial, y es posible expresar a la primera en términos de dichos coeficientes.

En la figura 1, se muestra un sistema de dos niveles de energía E_1 y E_2 , cuyas poblaciones son, respectivamente N_1 y N_2 (átomos/cm³). Bajo este modelo, existen tres procesos radiativos posibles que relacionan a dos niveles. El primero, consiste en que si un átomo se encuentra en el nivel 2 puede sufrir espontáneamente una transición al nivel 1 con una emisión de energía $h\nu_{12}$; la probabilidad de este evento por unidad de tiempo está expresado por el coeficiente A_{21} . En donde el número de dichas transiciones por segundo por cm³ es $A_{21}N_2$.

La segunda posibilidad es que, en presencia de la radiación cuya densidad es $\rho(\nu_{12})$ de una frecuencia apropiada, un átomo en el nivel 1 puede ser excitado al nivel 2 con una absorción de energía $h\nu_{12}$; la probabilidad de este evento se escribe como $B_{12}\rho$, y entonces el número de dichas transiciones es $B_{12}N_1\rho$ (seg⁻¹cm⁻³).

Finalmente, un átomo que se encuentre en el estado 2 bajo la presencia de la radiación $\rho(\nu_{12})$ puede sufrir una transición inducida al nivel 1 con una emisión de energía $h\nu_{12}$. La probabilidad de que esto ocurra se expresa por $B_{21}\rho$, y esto da origen a $B_{21}N_2\rho$ número de transiciones adicionales hacia el

estado inferior ($\text{seg}^{-1}\text{cm}^{-3}$). Este último proceso es el más obvio de los tres. En efecto esta es una absorción negativa, dado que la radiación emitida tiene la misma dirección y fase que la radiación estimulada.

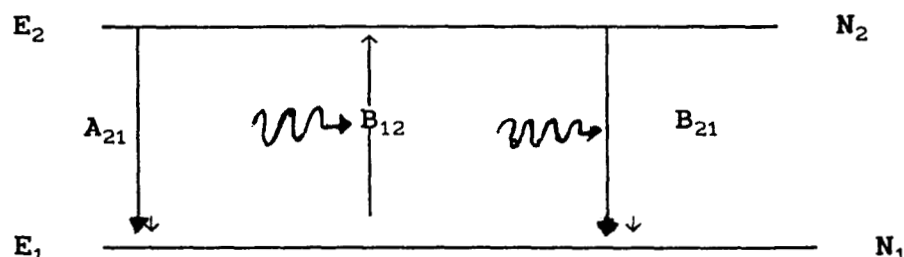


Fig. I.1.- Esquema de los coeficientes de probabilidad de Einstein. N_1 y N_2 son las densidades de población de los niveles E_1 y E_2 , respectivamente. La frecuencia ν_{12} , está dada por $h\nu_{12} = E_2 - E_1$.

Para las transiciones de tipo dipolar eléctrica, los coeficientes de Einstein son proporcionales al cuadrado de la intensidad dipolar eléctrica $|R_{k1}(\text{er})|^2$, definida en el párrafo anterior. Las relaciones entre los tres coeficientes de Einstein está dada como sigue: supongase que se tiene un conjunto de átomos encerrados en una cavidad de cuerpo negro a temperatura T . Entonces la relación entre las poblaciones N_2/N_1 y la densidad de la radiación $\rho(\nu_{12})$ están dadas por la fórmula de Boltzmann y la fórmula de Planck, respectivamente. En el equilibrio, la razón a la cual los átomos pasan al nivel 2 debe ser igual a la razón a la cual salen de él. Por el principio de balanceo detallado esta igualdad se debe satisfacer, en forma separada, tanto para

procesos de colisión y/o procesos radiativos, como para transiciones hacia y desde todos los otros niveles en forma individual. En particular, la razón de transiciones radiativas al nivel 2 desde el nivel 1 debe ser igual a la razón del nivel 2 al nivel 1. Por lo tanto^{9,20}

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) \quad \dots(71)$$

y reagrupando términos

$$\begin{aligned} \rho(\nu_{12}) &= \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}(N_1/N_2) - B_{21}} \\ &= \frac{I(\omega_{1k})}{c} = \frac{\hbar \omega N(\omega_{1k})}{c} \quad \dots(72) \end{aligned}$$

Por la ecuación de Boltzmann

$$N_1/N_2 = g_1/g_2 e^{h\nu/kT}$$

en donde $E_2 - E_1$ es igual a $h\nu$ omitiendo por conveniencia el subíndice en ν . Entonces²⁰

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12}(g_1/g_2)e^{h\nu/kT} - B_{21}} \quad \dots(73)$$

ecuación idéntica a la de Planck. Para una T arbitraria si y sólo

si:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \quad \dots (74)$$

o bien

$$A_{k1} = \frac{\hbar \omega_{k1}^3}{\pi^2 c^3} B_{k1} \quad \dots (75)$$

Comparando la ecuación (72) con (65) se ve que la ecuación (75) se satisface para la aproximación dipolar.

Por otra parte, si se desprecia la emisión inducida, la vida media τ de un átomo en un estado excitado se puede determinar facilmente en términos del coeficiente A de Einstein. Si sólo es posible que ocurra una transición desde el nivel 2 , entonces²⁰

$$\tau_2 = \frac{1}{A_{21}} \quad \dots (76)$$

y se tiene una expresión más general si desde el nivel 2 se pueden producir transiciones a distintos niveles de menor energía:

$$\tau_2 = \frac{1}{\sum_j A_{2j}}$$

En este caso se debe conocer la razón de intensidades de emisión entre nivel y nivel, o bien los valores relativos de A para determinar cualquier valor absoluto de A a partir de τ .

A partir de la expresión dada en la ecuación (74) o (75) se observa que para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T, es necesario considerar la existencia de los procesos de "emisión estimulada" cuya probabilidad está dada en términos del coeficiente B_{12} de Einstein. En la ecuación (74) o (75) se ha identificado al coeficiente A_{21} con el valor de $(\tau_0)^{-1}$; en donde τ_0 corresponde al valor intrínseco del tiempo de vida media del ion considerado en su estado excitado?

De esta forma, aunque a partir de un modelo muy simple como el de la Figura I.1 ha sido posible encontrar la relación que hay entre los Coeficientes de Einstein, es importante mencionar que el cálculo final del valor de dichos coeficientes requiere del conocimiento explícito de las "Funciones de Onda" asociadas con el sistema atómico considerado. Sin embargo, es importante observar también que aún sin conocer el valor preciso de estos parámetros es posible entender de manera cualitativa las principales características de un proceso luminiscente.

En dicho modelo (el de dos niveles, Fig. I.1), no se ha tomado en cuenta ningún tipo de interacción entre el ion absorbedor y el medio que lo contiene. Es razonable entonces pensar que este modelo resulte válido para el estudio de los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas gaseosos,

pero que puede no resultar del todo útil para modelar algunas características importantes de los fenómenos que se observan, cuando el centro "ópticamente activo" se encuentra incorporado en la red de un sólido cristalino.

Así, es necesario modificar el modelo de la Figura I.1, con el objetivo de poder estudiar las principales consecuencias que tiene sobre la absorción y la emisión de radiación electromagnética; considerando el hecho de tomar en cuenta la interacción entre el átomo o molécula considerado y la red cristalina que lo contiene.

En este sentido, al comparar los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética de un sistema cristalino 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 LINEAS 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. (ii) En la mayoría de los casos de interés 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 a la segunda i.e. se observa en el sistema un CORRIMIENTO STOKES⁽²⁰⁾.

La Figura I.2 muestra un "Diagrama Configuracional"⁽²⁰⁾ que trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos.

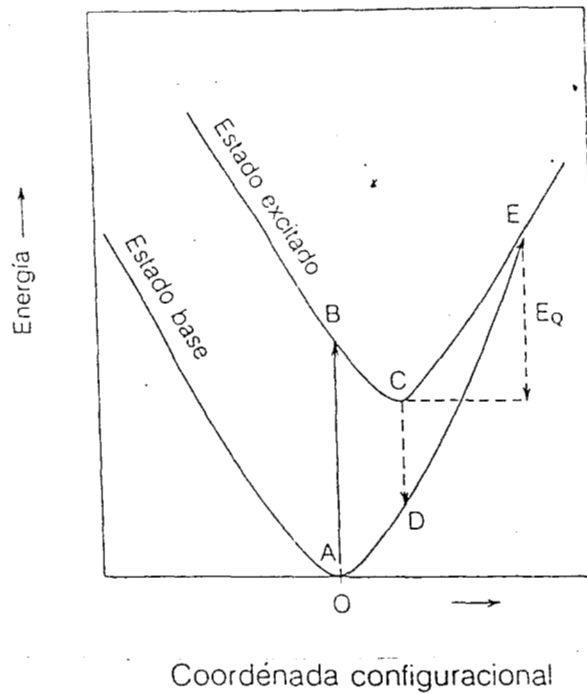


Fig. I.2.- Diagrama Configuracional que representa los procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética que se observa en un sólido cristalino.

Este tipo de esquemas fue introducido por von Hippel⁽²⁰⁾ para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la Figura I.2 el eje vertical corresponde al valor de la Energía Total del sistema mientras que la abscisa representa la "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 visualizados a partir de la Figura I.2 de la siguiente manera: 1. La absorción de radiación electromagnética lleva al ion del punto "A" (en el estado base) al punto "B" de un estado excitado. La transición $A \longrightarrow B$ en la Figura I.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⁽²⁰⁾. 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 ($E_B - E_C$) en forma de fonones a la red. Así, el sistema cambia 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 entonces una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) del punto "C" al punto "D" detectandose 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⁽²⁰⁾.

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) que nuevamente es el resultado del acoplamiento del ion con las vibraciones de la red que lo contiene, que permite que el sistema regrese a su "configuración" original.

De esta forma, un modelo simple como el descrito en la Figura I.2 permite estudiar las principales características de los procesos luminiscentes que se observan en los sólidos cristalinos, en los que es necesario que se tomen en cuenta los efectos que tiene, en este tipo de fenómenos, la interacción del ion con los elementos de la red que lo contiene.

Cabe mencionar que aunque la descripción de los procesos luminiscentes en términos del modelo descrito en la Fig. I.2 ha sido cualitativa, las ideas que se han discutido a partir del mismo resultan fundamentales para el estudio del tipo de procesos luminiscentes como el que se describe en este trabajo.

I.2.a.- FORMULA FUNDAMENTAL DE LA ABSORCION

En esta sección se presentan las ideas más importantes asociadas con la teoría de la absorción de radiación electromagnética por un sistema atómico y su relación con el experimento.

En general, cuando un haz de luz pasa a través de un medio absorbedor experimenta una disminución de su energía. Este fenómeno puede ser cuantificado en términos de los coeficientes de Einstein descritos anteriormente, dado que el cambio en la densidad de energía ρ_v del haz incidente satisface la ecuación⁽²⁰⁾.

$$\begin{aligned}
-\frac{d\rho_\nu}{dt} &= n_1 w_{12} h \nu g(\nu) - n_2 w_{21} h \nu g(\nu) + n_2 A h \nu g(\nu) \\
&= h \nu (B_{12} n_1 - B_{21} n_2) \rho_\nu g(\nu) + \frac{n_2}{\tau_0} h \nu g(\nu) \dots (77)
\end{aligned}$$

donde es posible hacer las siguientes identificaciones: ρ_ν = la densidad de energía por unidad de frecuencia y por unidad de área, de la radiación electromagnética incidente. n_1, n_2 = El número de "centros ópticamente activos" en el estado base y en el estado excitado, respectivamente. $g(\nu)$ = La función de distribución espectral de la radiación incidente. w_{21} = La probabilidad (por unidad de tiempo) de emisión estimulada $= B_{21} \rho_\nu$. A = La probabilidad de emisión espontánea de un "cuanto" de radiación electromagnética $= 1/\tau_0$.

La ecuación (77) describe entonces, como varia la energía de un haz de radiación electromagnética que pasa a través de una muestra dada. En un caso como este, el último término del lado derecho de la ecuación (77) corresponde a la emisión espontánea de radiación electromagnética y, dado que dicha emisión no se realiza en una dirección preferencial, su contribución a la energía que pasa a través de la muestra dada puede ser despreciada⁽¹⁾.

Si se toma en cuenta la distancia que un haz de radiación recorre dentro de la muestra en un tiempo dt ($dx = v dt$), la ecuación (77) toma la forma siguiente⁽²⁾:

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2) \rho_\nu g(\nu) dx \dots (78)$$

que puede reescribirse como:

$$- d\rho_\nu = \frac{h\nu}{\nu} \left(\frac{g_2}{g_1} n_1 - n_2 \right) B_{21} \rho_\nu g(\nu) dx \quad \dots(79)$$

Es conveniente visualizar el problema en términos de un sistema de dos niveles como el que se describe en la figura (3). En este modelo, si las poblaciones n_1 y n_2 de los niveles (1) y (2) están relacionados por las probabilidades P_{12} y P_{21} de transición entre dichos estados "en ausencia de radiación electromagnética", se satisfacen las siguientes igualdades(1):

$$\frac{dn_1}{dt} = n_2 P_{21} - n_1 P_{12}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 P_{12} - n_2 P_{21} \quad \dots(80)$$

$$N = n_1(t) + n_2(t)$$

donde N es el número total de iones en el sistema. En esta situación, es posible determinar los valores de n_1^e y n_2^e cuando el sistema alcanza el equilibrio termodinámico ya que entonces:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad \dots(81)$$

En el equilibrio, se satisface la siguiente relación entre las poblaciones n_1^e y n_2^e de los niveles E_1 y E_2 :

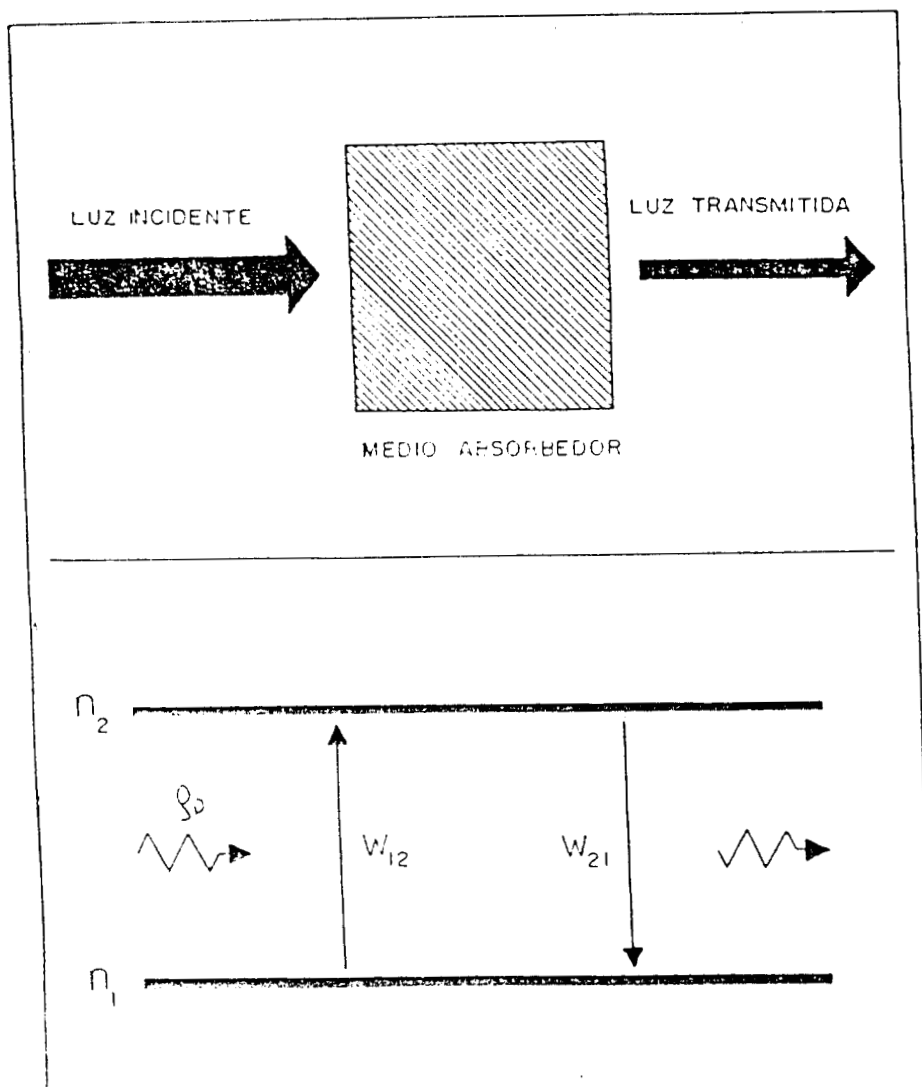


Fig. 1.3.- Sistema de dos niveles que se emplea para describir la absorción de radiación electromagnética por un sólido cristalino.

$$\frac{n_1^e}{n_2^e} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \dots (82)$$

de donde se obtiene que:

$$n_1^e = \frac{N}{1 + e^{-\Delta E/kT}} = \frac{N P_{21}}{P_{12} + P_{21}} = N P_{21} \tau$$

$$n_2^e = N - n_1^e = \frac{N e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} = N P_{12} \tau$$

$$n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e = (P_{21} - \frac{g_1}{g_2} P_{12}) \tau N \quad \dots (83)$$

Los resultados anteriores (que describen como es la distribución de los centros absorbedores en los niveles de energía del sistema, cuando este se encuentra aislado de su interacción con la radiación electromagnética) tienen que ser modificados en el caso en que la radiación electromagnética pasa a través de la muestra. En este caso, dado que las probabilidades w_{12} y w_{21} están asociadas con los procesos de absorción y de emisión de radiación, la distribución n_1 y n_2 de los átomos del sistema, se modifica de la siguiente manera():

$$n_1 = \frac{N(P_{21} + w_{21})}{(P_{12} + w_{12}) + (P_{21} + w_{21})}$$

$$n_2 = \frac{N(P_{12} + W_{12})}{(P_{12} + W_{12}) + (P_{21} + W_{21})} \quad \dots (84)$$

de tal manera que():

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{1 + (1 + g_1/g_2) W_{12} \tau} \quad \dots (85)$$

en donde n_1 , n_2 y τ , son dados por las ecuaciones (83):

Sustituyendo en esta última ecuación a w_{12} por $B_{12}\rho_v$ (de su definición) se obtiene finalmente que():

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{1 + (1 + g_1/g_2) B_{12} \rho_v \tau} \quad \dots (86)$$

Este resultado se puede analizar en dos casos límite importantes():

- a) cuando $B_{12}\rho_v\tau \ll 1$; y b) cuando $B_{12}\rho_v\tau \gg 1$.

En el caso en que la intensidad del haz de excitación es lo suficientemente baja ($B_{12}\rho_v\tau \ll 1$), la ecuación (86) toma la forma():

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \cong n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \quad \dots (87)$$

de tal manera que cuando este resultado se sustituye en la ecuación (79) se obtiene⁽⁴³⁾:

$$\begin{aligned} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{d\rho_\nu}{dt} &= \frac{h \nu}{v} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2) g(\nu) \\ &= \frac{h \nu}{v} \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \quad \dots (88) \end{aligned}$$

ecuación puede ser integrada directamente de manera que⁽⁴³⁾:

$$\rho_\nu(x) = \rho_\nu(0) e^{-k_\nu x} \quad \dots (89)$$

donde:

$$\begin{aligned} k_\nu &= \frac{h \nu}{v} B_{12} \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \\ &= \frac{h \nu}{v} \left[\frac{1}{\tau_0} \frac{v^3}{8\pi h \nu^3} \right] \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \quad \dots (90) \end{aligned}$$

esto es:

$$k_{\nu} = \frac{1}{\tau_0} \frac{c^2}{8\pi} \left(\frac{\lambda^2}{c^2} \right) \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \quad \dots (91)$$

donde, en esta última expresión se han hecho explícitas las siguientes identificaciones: $\nu = T^{-1}$; $c = \lambda T^{-1}$; $\nu = c \lambda^{-1}$.

Por otro lado, k_{ν} , conocido como el COEFICIENTE DE ABSORCION DEL SISTEMA, al ser integrado sobre el ancho de la curva de absorción implica que:

$$\int k_{\nu} d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n_1^e \left(1 - \frac{g_1}{g_2} \frac{n_2^e}{n_1^e} \right) \quad \dots (92)$$

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

$$\int k_{\nu} d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n_1^e \quad \dots (93)$$

La expresión (93) se conoce como la "FORMULA FUNDAMENTAL DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION"⁽¹⁾ y, como se ha visto, corresponde al caso límite en que el haz de excitación es de baja intensidad.

Por otra parte, en el límite en que la intensidad del haz que pasa a través de la muestra es lo suficientemente intenso para que se satisfaga la desigualdad $B_{12}\rho_{\nu}\tau \gg 1$, la ecuación (86) toma la forma⁽⁴³⁾:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \cong \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{(1 + g_1/g_2) B_{12} \rho_\nu \tau} \quad \dots (94)$$

resultado que, al ser sustituido en la ecuación (79) hace que esta tome la forma:

$$- d\rho_\nu = \frac{h \nu}{\nu} \left\{ \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{(1 + g_1/g_2) \tau} \right\} g(\nu) dx \quad \dots (95)$$

con la cual se predice una disminución lineal (monotónica) en la intensidad del haz que pasa a través de la muestra, correspondiendo esta situación a la "saturación" del espectro de absorción⁽⁴³⁾:

$$\sigma(\nu) = \frac{k_\nu}{n_1} \quad \dots (96)$$

de tal manera que, en términos de la ecuación (93) se tiene que:

$$\int \sigma_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_0} \quad \dots (97)$$

En resumen, se puede decir que al incidir radiación electromagnética sobre un sistema cristalino, parte de la energía de la radiación incidente es absorbida por la muestra. Esta absorción está descrita por la ecuación (77), que en términos de los resultados derivados anteriormente indica que la energía que es absorbida por la muestra durante este proceso se encarga de llevar a los centros ópticamente activos del sistema a un estado excitado de energía, con lo que se alcanza la condición necesaria (indispensable) para que sea posible observar el tipo de fenómenos luminiscentes descritos en la introducción de este trabajo. En lo que resta del trabajo se supone que la condición previa de excitación del sistema ya ha sido alcanzada; y entonces se procede a realizar el estudio de la luminiscencia.

I.3 PROPIEDADES OPTICAS DEL ION Eu^{2+} COMO IMPUREZA EN HALOGENUROS ALCALINOS. REVISION BIBLIOGRAFICA

Cuando se introduce cierta cantidad de iones impurezas en un monocristal de tipo halogenuro alcalino (h.a.) se modifican muchas de sus propiedades físicas, tales como su conductividad iónica, su resistencia a esfuerzos mecánicos, coloración inducida, etc. De hecho éstas propiedades dependen fuertemente del estado de agregación y/o precipitación de los iones dentro de la red. Debido a ello, el fenómeno de agregación-precipitación de iones impureza en cristales de tipo h.a. ha dado lugar a efectuar una gran cantidad de estudios en esta dirección. Así, para impurezas catiónicas divalentes se ha establecido ya, que la formación de dipolos aislados impureza-vacancia (I-V) no son los únicos posibles complejos que se pueden encontrar, sino que estos dipolos se involucran en un proceso de agregación que conduce a la formación de cúmulos (clusters) de dos o más de ellos que evolucionan en una o varias clases de precipitados dentro de la red cristalina. Durante los últimos años, se ha trabajado arduamente en estudios que tratan con este fenómeno por medio de diferentes técnicas tales como: la difracción de Rayos-x, Microscopía Electrónica, espectroscopía Raman y por análisis directo de los espectros de absorción y de emisión⁽¹³⁻³⁰⁾.

En los casos particulares de Pb^{2+} y Eu^{2+} como impurezas en monocristales de h.a., la presencia de precipitados en el cristal se pudo establecer directamente del análisis de los espectros de absorción y de emisión; ya que estos, como se ha reportado

(17-19) dependen cualitativamente de su estado de agregación-precipitación, así como de precipitados individuales de estos iones en la red.

Desafortunadamente, para otras impurezas catiónicas divalentes tales como Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , etc., no es posible detectar la presencia de precipitados en las muestras utilizadas a no ser que se utilicen técnicas sofisticadas y destructivas. De ahí que fué necesario implementar técnicas más sofisticadas que quizás no pudieran usarse rutinariamente como las ópticas; pero sí para obtener información adicional sobre el estado de la precipitación de la impureza en el cristal. Esta dificultad, se pudo evitar usando otro ión impureza como prueba, el cual se puede incorporar dentro de los agregados y/o los precipitados formados por la primera impureza, modificando su espectro óptico debido a los cambios en su ambiente cristalino local. La potencialidad de ésta técnica fué probada por García-Solé et al^(20,21) quienes llegaron a la conclusión de que el ión de Pb^{2+} es una buena prueba óptica para seguir los procesos de aglomerados que ocurren en el cristal de NaCl dopado con diferentes impurezas catiónicas divalentes tales como Cd^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} . Posteriormente Rubio y otros autores^(24,26,35y36) realizaron estudios sobre los procesos de agregación y/o precipitación de Sr^{2+} y Ba^{2+} , pero ahora usando iones de Eu^{2+} como una sonda óptica arrojando resultados que proporcionaron nueva información sobre el fenómeno de la precipitación de dichos iones dentro de la red cristalina.

Dado que el ion de Eu^{2+} y sus propiedades espectroscópicas han jugado un papel de fundamental importancia por su posible aplicación en diversos dispositivos ópticos, es necesario hacer ahora una breve reseña sobre las características luminiscentes de dicho átomo, ya conocidas y que son de gran utilidad para la

realización del presente estudio.

En general, el espectro óptico de las tierras raras es el más complicado comparado con el de los demás elementos. La razón de ello es que la capa 4f, que es una capa incompleta, produce un número muy grande de niveles y las transiciones entre ellos dan origen a un espectro de muchas líneas aparentemente sin ninguna regularidad. En particular el ion de europio divalente tiene una capa 4f semillena, la cual da origen a un estado base $^8S_{7/2}$. Estos electrones 4f están protegidos de los campos externos por otras dos capas electrónicas la 5s y la 5p con una extensión radial muy grande. Este hecho hace que el campo cristalino creado por las cargas de los ligandos de los alrededores interactúen muy debilmente con los electrones 4f y es por esto que muchas de las propiedades espectroscópicas de este ion como impureza en las redes cristalinas se pueden explicar a partir de consideraciones del ion libre. Así ha sido el caso para europio trivalente. Para el europio divalente fue Sagar y Spector⁽⁴⁹⁾ quienes hicieron una muy buena caracterización experimental del espectro observado ajustando muy bien a todas los multipletes de las configuraciones $4f^65d$, $4f^65s$ y $4f^66p$. Este trabajo fué de gran ayuda por hacer una mejor identificación del espectro de absorción del ion Eu^{2+} en cristales halogenuro-alcalinos; el cual consiste, generalmente de dos bandas anchas que se extienden desde el visible hasta la región ultravioleta del espectro electromagnético. Dada su propiedad significativa como material fosforescente, el europio divalente ha sido estudiado como impureza en cristales halogenuro-alcalinos, del tipo fluorita y otros⁽²⁶⁾.

El espectro de absorción de un ion de europio divalente está constituido usualmente por dos bandas anchas en la región UV del

espectro electromagnético. El origen de este espectro es debido a las transiciones desde el estado base $^8S_{7/2}$ de la configuración $4f^7$ a los estados de la configuración $4f^65d$, y dada la sensibilidad de la banda óptica a la estructura cristalina dichas transiciones son de tipo dipolar permitida.

Debido a las vibraciones térmicas de los iones vecinos, el cambio en el campo cristalino alrededor de la impureza de Eu^{2+} (y en otras tierras raras), produce un efecto de ensanchamiento en las líneas espectrales. Conforme la temperatura baja, el ancho de las bandas de absorción $4f^7 \rightarrow 4f^65d$, se reduce.

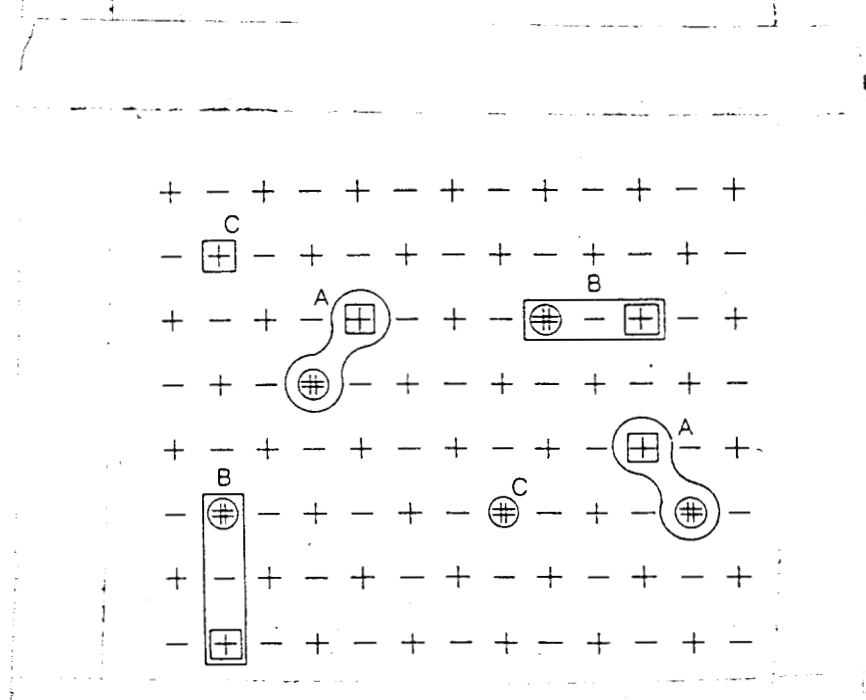


Fig. I.4.- algunas configuraciones posibles que pueden guardar la impureza divalente y la vacante catiónica asociada: a) configuración de primer vecino; b) de segundo vecino; c) impureza divalente y vacante aisladas.

Para precisar mejor el origen de las bandas de absorción del Eu^{2+} es importante tener en cuenta que cuando éste ion se agrega como una impureza en la red cristalina de un halogenuro alcalino, normalmente entra en forma sustitucional del catión anfitrión (Na^+ , K^+ , etc.); y se crea simultáneamente una vacante de catión que mantiene la neutralidad eléctrica del cristal. Esta vacante de ión positivo puede ocupar diferentes posiciones alrededor del ión impureza divalente. En el caso que nos ocupa, por estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se estableció claramente que la vacante se encuentra en la posición de primeros vecinos del ión Eu^{2+} , ejemplos de ello los podemos ver en la Fig. I.4⁽¹⁰⁾. De esta manera, el sitio de simetría ocupado por el ión europeo es, en principio, ortorrómbico del tipo C_{2v} . Sin embargo, el análisis por medio del modelo de superposición de los parámetros del campo cristalino, medidos por medio de la técnica de RPE llevó a Rubio y colaboradores^(17,45) (1980) a la conclusión de que el ión Eu^{2+} ocupa en los halogenuros alcalinos un sitio de naturaleza fundamentalmente cúbica, con una pequeña distorsión ortorrómbica. En estas circunstancias es de esperar que el nivel de energía $4f^65d$ se rompa en un doblete (E_g) y en un triplete (T_{2g}) tal como se ilustra en la Fig. I.5. Así entonces, las dos transiciones marcadas con una flecha entre el estado base y los estados E_g y T_{2g} , constituyen el origen de las bandas de absorción observadas experimentalmente. Cabe mencionar que la banda de absorción de mayor longitud de onda tiene en todos los casos una estructura de tipo "escalera", la cual es debida a las interacciones de Coulomb y de intercambio entre los electrones $4f$ y $5d$.

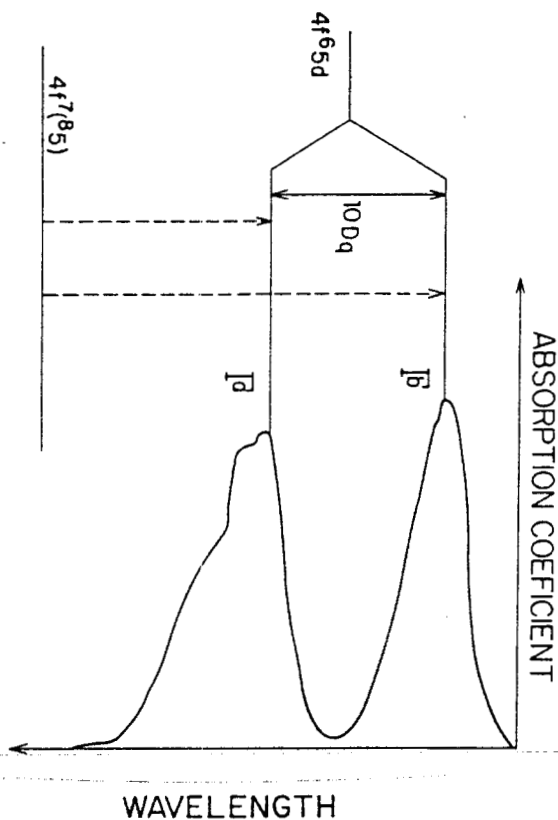


Fig. I.5.- Representación esquemática del origen de las dos bandas de absorción de Eu^{2+} en sólidos.

La separación entre las dos bandas es el llamado desdoblamiento $10 Dq$. El nivel (E_g) es el más bajo en energía para la coordinación 8 (estructura tipo fluorita); mientras que la T_{2g} es la de la estructura de la sal roca. Las transiciones de las componentes de Stark más bajas del estado base $^8S_{7/2}$ hacia ambos niveles es el origen del ancho de las bandas observadas y la posición de la longitud de onda de cada una depende del tipo de cristal. En la figura I.5, se muestra de una forma muy esquemática el espectro de absorción de doble banda del Eu^{2+} , para los casos de coordinación seis, ocho y doce^(10,11).

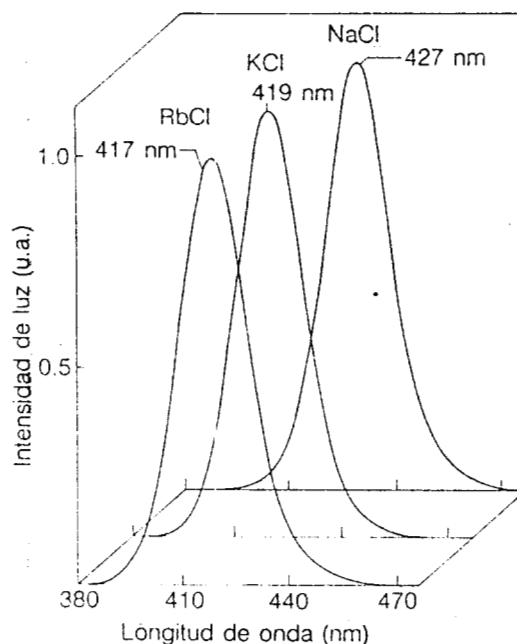


Fig. I.6.- Espectros de fotoluminiscencia del ión Eu^{2+} en cloruros alcalinos.

Ahora bién cuando a la muestra cristalina de halogenuro alcalino con impurezas de Eu^{2+} se le hace incidir radiación electromagnética cuya longitud de onda está en cualquiera de las dos bandas de absorción, se produce una luminiscencia intensa cuyo espectro se muestra en la Fig. I.6, para el caso de los cloruros alcalinos. Como se puede ver en esta figura, el espectro consiste de una banda ancha de emisión en la región azul del espectro electromagnético. Esta banda corresponde a la transición del estado excitado $4f^65d$ (T_{2g}) al estado base $^8S_{7/2}$. Es importante mencionar aquí que se obtiene el mismo tipo de luminiscencia si la luz de excitación que incide sobre la muestra tiene una longitud de onda que se encuentre ya sea en la banda de absorción de la región de longitudes de onda menores o bién en la

banda de absorción de la región de longitudes de onda mayores de la misma banda anterior. Este hecho llevo a Merkle y a Powell⁽⁵⁰⁾ (1978) a proponer que la desexcitación del nivel E_g se lleva a cabo de una manera no-radiativa, al nivel T_{2g} , Tal como se muestra en la Fig. I.7.

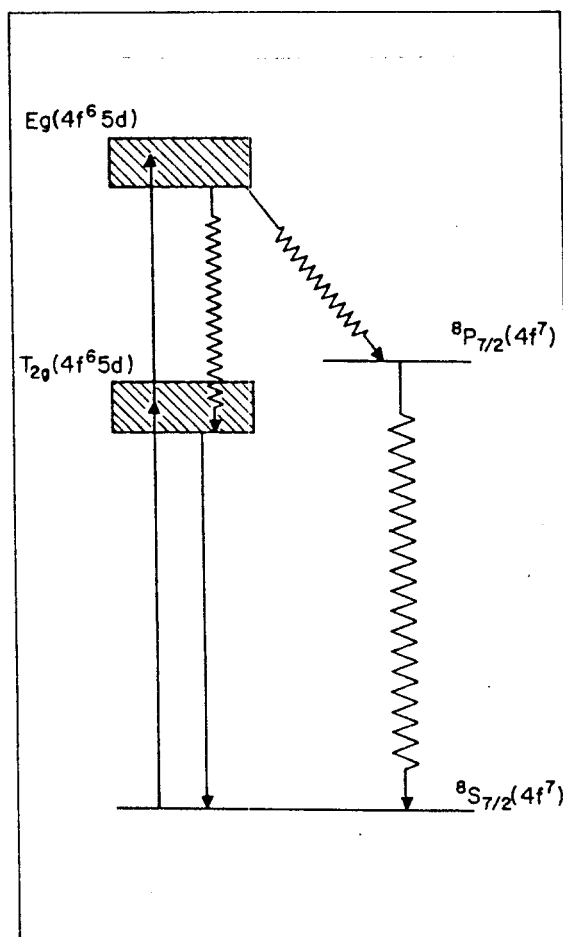


Fig. I.7.- Mecanismo de decaimiento del nivel excitado E_g de la configuración $4f^6 5d$. Los dos caminos mostrados son de naturaleza no-radiativa.

Adicionalmente a las bandas anchas de emisión, también se han observado líneas angostas en el espectro de fluorescencia del ion de Eu^{2+} en los diferentes materiales receptores. Las transiciones de líneas estrechas son prohibidas y han sido asociadas a transiciones del tipo $4f \rightarrow 4f$. Hewes and Hoffman⁽⁵¹⁾, consideraron que la observación de estas líneas, además del espectro de banda ancha, es plausible si el campo cristalino en el sitio del Eu, es débil. Sin embargo, Blasse⁽⁵²⁾ estableció, que un campo cristalino débil no es suficiente condición para observar las líneas de emisión $4f \rightarrow 4f$ del ion de Eu^{2+} en los sólidos. Este investigador propuso que además de la condición anterior se debe tener el centro de gravedad de los niveles de las configuraciones $4f^65d$ del campo cristalino en una energía mayor que la del estado excitado $6P_1$ de la configuración $4f^7$. También en un diagrama de configuración de coordenadas, la diferencia entre las posiciones de equilibrio del estado base $4f^7$ y la componente mas baja $4f^65d$ debe ser mas pequeña de tal manera que el estado excitado $4f^7$ se pueda alimentar por los niveles más altos. Esta última condición es equivalente a un corrimiento de Stokes pequeño de la banda ancha de emisión, junto con una temperatura alta de templado. En la Fig. I.8, se muestra el diagrama de configuración de coordenadas para el ion de Eu^{2+} en NaCl y en KCl; y la ocurrencia de las transiciones tanto $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ (e_g , alta energía) como $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ (t_{2g} , baja energía), las cuales están dibujadas bajo las condiciones mencionadas anteriormente⁽¹¹⁾.

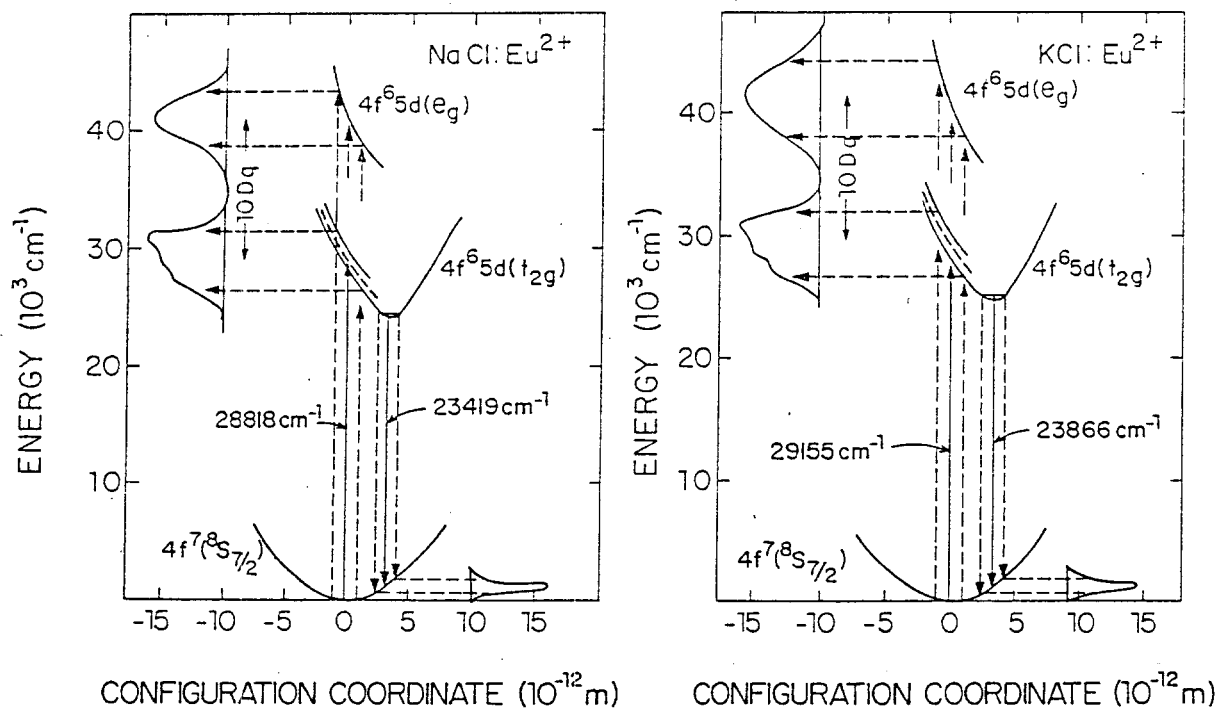


Fig. I.8.- Diagrama configuracional para el estado base y los estados excitados del ión de Eu^{2+} en NaCl y en KCl entre los cuales ocurren los procesos de absorción y emisión⁽¹¹⁾.

Ahora bien, conforme se fué avanzando en las investigaciones que tratan con las propiedades ópticas del ion de Eu^{2+} en los h. a. se encontró que tanto el espectro de absorción como el de emisión, son muy sensibles al estado de precipitación del ion de Eu^{2+} en la red (ver Fig. I.9 y Fig. I.11). Para el caso de NaCl dopado con Eu^{2+} , Rubio y colaboradores⁽¹¹⁾ observaron tres espectros de absorción cualitativamente diferentes dependiendo del envejecimiento de las muestras templadas (Fig. I.10). En esta figura se muestra el espectro para una muestra recién templada (I); una muestra envejecida dos años (IIa.) y una muestra envejecida seis años (IIb.). Estos dos últimos cristales fueron almacenados a temperatura ambiente y no se sometieron a

ningún tratamiento térmico previo después de haber sido crecidos hacia 6 años atrás, respectivamente. Por inspección de la figura I.10 se observa que una de las principales diferencias entre el espectro (I) y (II) es la posición de la banda de alta energía. En (II) esta banda tiene un pico en longitud de onda mayores y tiene una estructura bien resuelta aún a temperatura ambiente. También hay una diferencia entre ellos ya que el desdoblamiento $10 Dq$ de la configuración $4f^65d$ es mayor en el espectro (I), que en cualquiera de los dos espectros (II). Este hecho indica que el campo cristalino que actúa en el sitio del Eu en las muestras templadas es mayor que el del sitio ocupado por la impureza en los cristales envejecidos^(10,11).

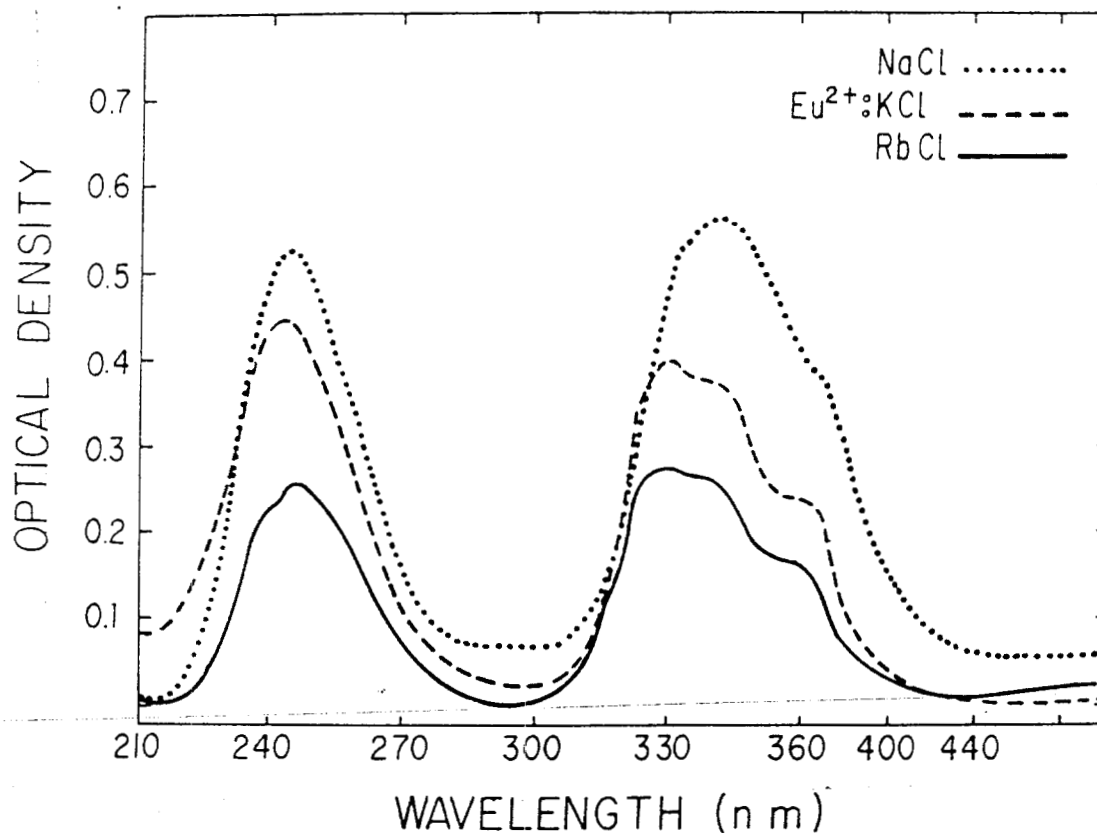


Fig. I.9.- Espectros de absorción óptica tomadas a temperatura ambiente para Eu²⁺ en la serie de los cloruros alcalinos.

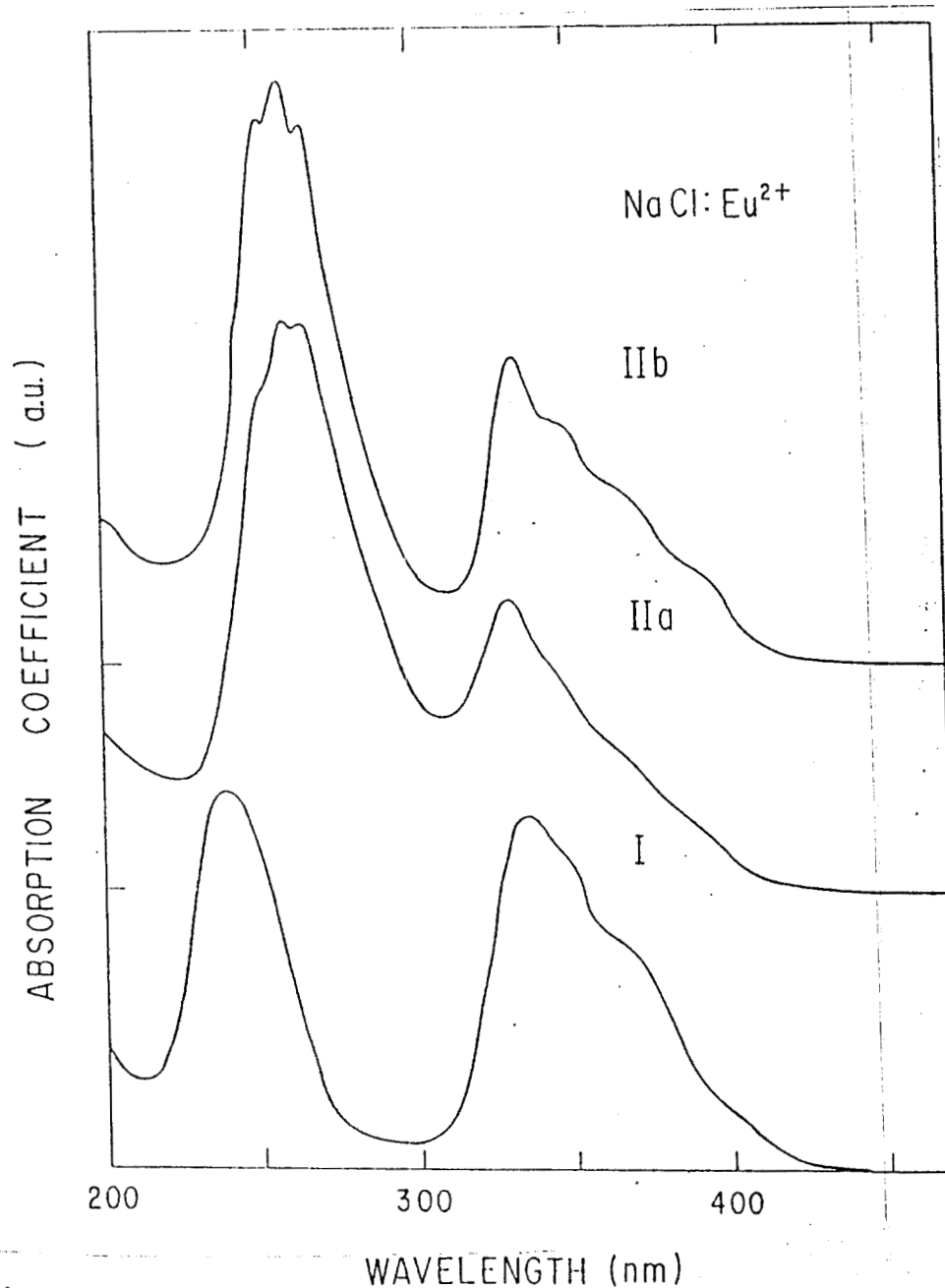


Fig. I.10.- Espectro de absorción óptica a temperatura ambiente de Eu^{2+} en NaCl con una concentración de impurezas de 600 ppm para una muestra recién templada (I), un cristal envejecido dos años (IIa); y una muestra envejecida seis años (IIb) (De López⁽¹⁷⁾ et al 1980).

Cuando el cristal envejecido es templado desde una temperatura de $\sim 500^{\circ}\text{C}$ hasta la temperatura ambiente, el espectro (II) se transforma en (I). La intensidad integrada del espectro (I) resultó ser la misma, dentro de un error experimental ($\sim 15\%$) que la medida previamente en (IIa) y (IIb) antes del tratamiento térmico. Este hecho indica que siempre están involucrados el mismo número de iones de Eu^{2+} y que el origen de las diferencias en el espectro (I) y (II) provienen de un cambio de los alrededores de los iones impureza. Después de almacenar los cristales templados a temperatura ambiente durante varios meses, el espectro (I) se convirtió en (IIa). Como las muestras empleadas se almacenaron durante largo tiempo a temperatura ambiente, se esperaba encontrar a la mayoría de las impurezas formado una fase precipitada⁽¹⁷⁾.

En la figura I.11 se muestra el espectro de emisión producido por una excitación de 350nm, de las mismas tres muestras cuyo espectro de absorción se mostró en la Fig. I.10. El espectro de emisión está constituido por 4 bandas cuyos máximos se encuentran en 410, 427, 439 y 485nm. La banda de emisión localizada en 427 es la más prominente en las muestras templadas y por lo tanto atribuidas a dipolos aislados, así como a los primeros productos de agregación: dímeros, trímeros, etc., (un dímero son dos dipolos I-V, un trímero son tres dipolos, etc.). Por otro lado, las bandas de fluorescencia cuyo pico se encuentra en 439nm y 485nm son las más dominantes en los cristales envejecidos (IIa) y (IIb), mientras que la que se encuentra en 410 aparece sólo en la más antigua (IIb). Del análisis del espectro de excitación de las bandas en 410, 439 y 485, se concluyó que el campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por la impureza de Eu en cada uno de los complejos responsables de estas emisiones fué el mismo^(17,11).

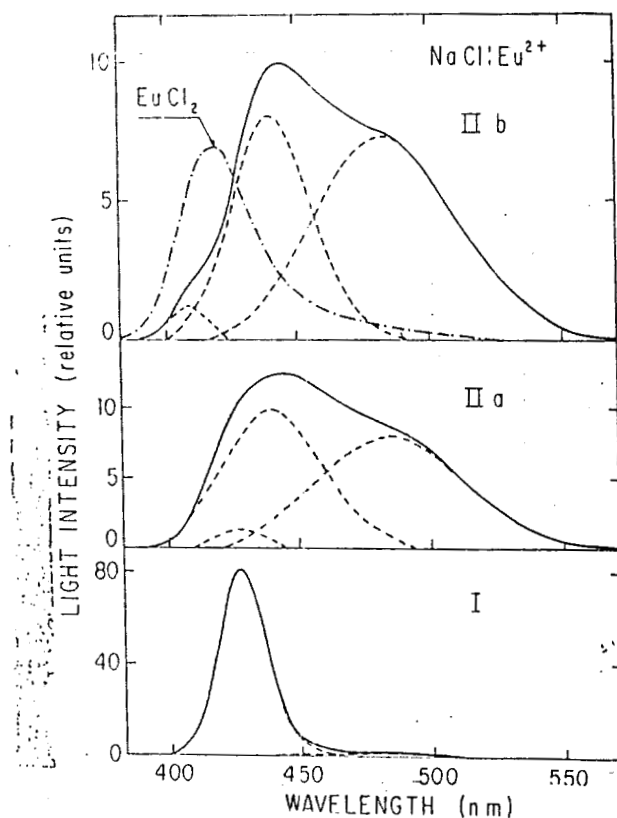


Fig. I.11.- Espectro de emisión de Eu^{2+} en NaCl, excitado a 350 nm de las mismas tres muestras cuyo espectro de absorción se presentó en la Fig. I.10. En líneas punteadas se muestra la descomposición del espectro en las bandas de emisión en 410, 427, 439 y 485. (De López^(11,17) et al 1980).

Por otra parte, el recocido (tratamiento térmico) de las muestras templadas en un rango de temperaturas (25-300°C) produjo el crecimiento de las bandas de emisión en 410, 439 y 485nm a expensas de la banda en 427nm observados inmediatamente después del templado. Las mediciones de microscopía electrónica realizados por Yacaman y Basset⁽³⁷⁾ en éstos mismos cristales, permitieron a Rubio y colaboradores asociar las bandas de emisión en 439nm y 485nm con precipitados metaestables del tipo EuCl_2 en zonas

planas paralelas a los planos $\{1,1,1\}$ y a los planos $\{3,1,0\}$ de la red de NaCl, respectivamente, mientras que la banda en 410nm fué asociada con la fase dihalura de EuCl_2 .

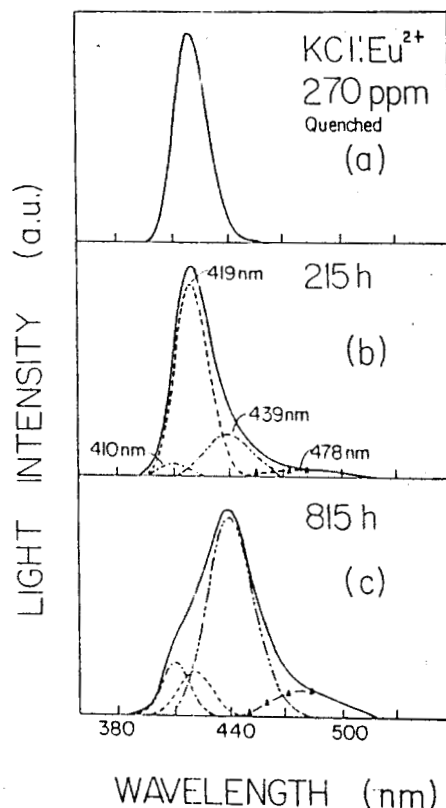


Fig. I.12.- Evolución del espectro de emisión del Eu^{2+} en KCl como función del tiempo de recocido (tratamiento térmico) a 200 °C. (De Rubio et al 1981).

Ahora bien, los resultados encontrados en haluros de potasio^(17,22,23,37 y 38), y de rubidio⁽⁴⁴⁾ sometidos a un tratamiento térmico a altas temperaturas y templadas producen precipitación del Eu en complejos cuyas estructuras parecen ser

diferentes a las que se nuclean a bajas temperaturas. En el caso particular del sistema KCl:EuCl_2 (17), se encontró que el envejecimiento a bajas temperaturas (entre 90 °C y 150 °C) de la muestra templada produce en el espectro de emisión una banda centrada en 427 nm; la cual crece a expensas de la banda característica de este sistema que se observa inmediatamente después del templado y cuyo pico está en 419 nm.

El análisis del espectro de excitación de las bandas en 419 y 427nm indicó que el campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por la impureza de Eu en el complejo responsable para la banda de 427 nm fué mayor que el del sitio ocupado por la impureza cuando ésta está dispersa dentro del cristal formando dipolos aislados; este último complejo viene siendo el responsable de la banda en 419nm. Con el objeto de obtener un mejor conocimiento de la naturaleza de la fase precipitada responsable de la banda en 427 nm, se analizó la intensidad de esta banda como función de la temperatura. Se verificó que la resolución térmica de la fase precipitada asociada con esta banda toma lugar en un rango estrecho de temperaturas (90°-150°C). Esta información condujo a Rubio et al. a asignar tentativamente a la fase precipitada responsable de la banda de emisión en 427 nm como la fase de Suzuki de los iones de Eu^{2+} en la red de KCl. Las evidencias a favor de esta asignación fueron: (1) la resolución térmica ocurrida en un rango pequeño de temperaturas que es un resultado similar al reportado previamente para la disolución de la fase de Suzuki de iones Cd^{2+} y Sr^{2+} en NaCl, y (2) que el valor del desdoblamiento 10 Dq medido en el espectro de excitación de la banda en 427 nm fué mayor que el medido en el espectro de excitación de la banda de emisión observada después del recocido (tratamiento térmico). Situación que se esperaba obtener para la fase precipitada de Suzuki.

De hecho, los cálculos teóricos que se realizaron en los

sistemas de NaCl-MnCl_2 y NaCl-CdCl_2 mostraron que en la fase de Suzuki, la distancia entre los iones es más pequeña que cuando la impureza está dispersada dentro de la red formando dipolos aislados. Por lo tanto se incrementa el campo cristalino en el sitio ocupado por la impureza divalente en la fase precipitada. Por medio de una serie de mediciones utilizando la técnica de microscopía electrónica llevadas a cabo por M.J. Yacamán⁽³⁷⁾, en las muestras en las cuales la banda de emisión en 427nm era la más prominente, revelaron un patrón que es característico de la fase de Suzuki apoyando por lo tanto la caracterización dada a ésta banda^(11,17).

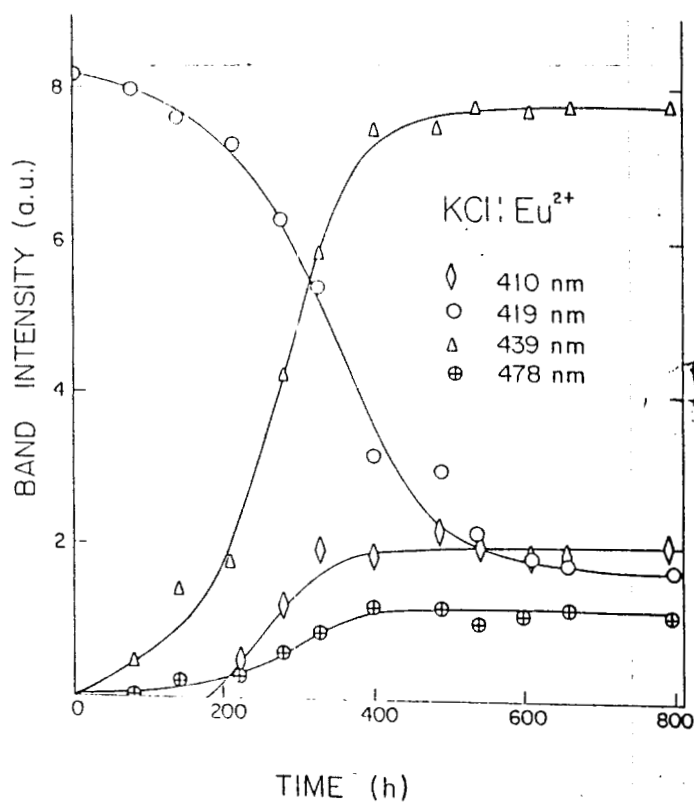


Fig. I.13.- Intensidad (area bajo la curva) de las bandas de emisión de Eu^{2+} en KCl (270 ppm) vs tiempo de envejecimiento de 200 °C. (De Rubio⁽¹⁷⁾ et al 1981).

Por otro lado, se estableció que el tratamiento térmico (recocido) a 200°C de muestras de KCl dopadas con Eu^{2+} , produce el crecimiento de tres bandas de emisión cuyos picos se encuentran en 410, 439 y 478 nm a expensas de la observada después del templado (i.e. la de 419). En la Fig. I.12 se muestra la evolución del espectro de emisión como función del tiempo de recocido a 200 °C. El análisis del espectro de excitación de estas tres bandas (Fig. I.14) revela que el desdoblamiento 10Dq medido para cada uno de ellas fué casi idéntico, indicando por lo tanto, que el campo cristalino en el sitio de Eu^{2+} en cada una de las fases precipitadas responsable de éstas emisiones era muy similar pero más pequeña que la que se indicó en el espectro de excitación de la banda en 427nm inducida por tratamiento térmico a bajas temperaturas (100°C).

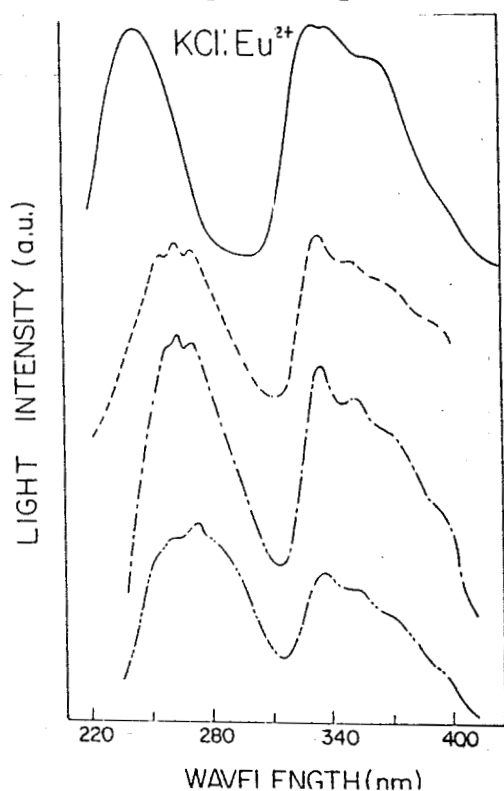


Fig. I.14.- Intensidad del espectro de excitación corregido para las bandas de emisión cuyo pico se encuentra en 419 (curva sólida), 439 (línea punteada), y 478 nm (curva doble punteada) en $\text{KCl:Eu}^{2+}(22)$.

Por otro lado, la resolución térmica de las fases precipitadas asociadas con las bandas de emisión en 410, 439 y 478 nm se encontró que ocurre en el mismo rango de temperaturas en la que ocurre la resolución térmica de los precipitados metaestables y estables de Eu responsables de las bandas de emisión en 410, 439 y 485 nm en NaCl. También, los valores medidos del desdoblamiento 10Dq del espectro de excitación de las bandas de emisión en 410, 439 y 485 nm en NaCl y los obtenidos del espectro de excitación de las bandas de emisión 410, 439 y 478 nm en KCl fueron muy similares. En vista de todas estas semejanzas Rubio et al. sugirieron que las fases de Eu precipitado responsables de las bandas de emisión en 439 y 478 nm en KCl son fases metaestables con una estructura similar a la del EuCl_2 en dos dimensiones; mientras que la banda en 410nm fué asignada a la fase dihalura EuCl_2 , estable. Resultados similares se obtuvieron en KBr, KI, RbCl y RbBr dopados con Eu^{2+} y se resumen en la tabla I (de la referencia 11), indicando la posición de los picos de la banda de emisión y su asociación con los diferentes tipos de precipitados en segunda fase de Eu^{2+} para cada red cristalina de h. a. ⁽²²⁾.

De los datos mencionados anteriormente, se puede concluir que el proceso de precipitación de Eu^{2+} que ocurre en las series de haluros de sodio son cualitativamente diferentes a aquellas que ocurren en los haluros de potasio y de rubidio. En particular en los haluros de sodio dopados con Eu hay evidencia experimental que sostiene que la nucleación de la fase de Suzuki no ocurre aún después de una gran variedad de tratamientos térmicos. Se ha verificado que el envejecimiento de muestras de haluros de sodio con Eu^{2+} en el rango de temperaturas (25 °C-300°C) únicamente produce la formación de fases metaestables y

estables de EuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); las estructuras de estas fases metaestables son muy idénticas a la fase estable dihalura. Estos resultados tienen buena concordancia con los cálculos teóricos de Sors and Lilley⁽⁵³⁾ que indican que se pueden producir la fase de Suzuki de iones catiónicos divalentes en los halogenuros alcalinos si se cumple que $r^{++}/r^+ < 1.2$ en donde r^{++} y r^+ son los radios iónicos de la impureza y el ion (catión) anfitrión, respectivamente. De hecho, el precipitado 6AXMCl_2 ($A = \text{Na}, \text{K}$), se ha observado experimentalmente en los sistemas de $\text{NaCl}/\text{MnCl}_2$, Na/CdCl_2 , LiF/MyF_2 , LiF/ZnF_2 y LiF/NiF_2 en donde los radios iónicos del ion impureza es pequeño. Sin embargo, para iones impureza divalentes con radio iónico grande tales como el del Sr^{2+} y Ba^{2+} ésta fase no se ha encontrado en la red anfitrión del NaCl ; aún después de someterlo a una gran variedad de tratamientos térmicos. En su lugar se han encontrado fases precipitadas dihaluras estables de SrCl_2 y BaCl_2 . Se debe hacer notar que el radio iónico del Sr^{2+} es igual que el del Eu^{2+} y para éste último ion no se ha encontrado la fase de Suzuki en las series de sodio en donde $r^{++}/r^+ > 1.2$. Sin embargo, parece que en las series del potasio y del rubidio en donde $r^{++}/r^+ < 1.2$ esta fase ya se ha producido por tratamientos térmicos adecuados.

CAPITULO II

II.- TECNICAS EXPERIMENTALES

Los monocristales de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ empleados en este trabajo se crecieron a partir del punto de fusión por el método de Czochralski, bajo una atmosfera controlada de argón. Estos crecimientos fueron realizados en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM por el Sr. Ricardo Guerrero. Los dopantes fueron BaCl_2 y EuCl_2 ; este último fué previamente reducido de europio trivalente $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la técnica usual. Para determinar la concentración de europio divalente se hicieron mediciones de los espectros de absorción óptica de las muestras contaminadas y después se siguió el procedimiento propuesto por Hernández et al.. Se encontró que la cantidad de europio fué de 10 ppm (partes por millon). La concentración de Ba^{2+} fué determinada por Cristina Garza en el Instituto de Física de la UNAM, por la técnica de Absorción Atómica y el resultado fué de 300 ppm.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (RT) después de someter las muestras a un severo "templado". Este tratamiento consistió en calentar las muestras a 850 °K durante 24 hrs. y posteriormente se templaron rapidamente en acetona. Cabe mencionar que, de acuerdo con Taylor et. al.⁽⁴⁶⁾ este procedimiento permite incorporar un máximo de impurezas disueltas en nuestras muestras.

Las propiedades ópticas del sistema $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ fueron estudiadas a RT (temperatura ambiente) por medio de las técnicas de fotoluminiscencia y por la técnica de espectroscopía laser de tiempos resueltos, las cuales se describen brevemente en los siguientes incisos.

II.- 1 ABSORCION OPTICA

En los experimentos de absorción óptica, la fuente de excitación debe tener un espectro de emisión continuo sobre el rango de la longitud de onda relevante; el intervalo de longitud de onda en el que se estudió la absorción óptica de nuestras muestras corresponde a la región de 190 y 900 $\text{m}\mu$. Para nuestros experimentos de absorción óptica se empleo un espectrofotómetro de absorción UV-Visible, Perkin-Elmer Modelo λ -5. En la Fig. II.1 se muestra el diagrama del sistema óptico. Este aparato está equipado con dos lamparas, una de tungsteno-halógeno y otra de Deuterio, lo cual permite determinar el espectro de absorción, en un intervalo de 190 a 900 nm, en sólidos cristalinos. Este equipo cuenta con un juego de filtros (FW) montados sobre un soporte circular (controlado por medio de 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 en 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 esta 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 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.

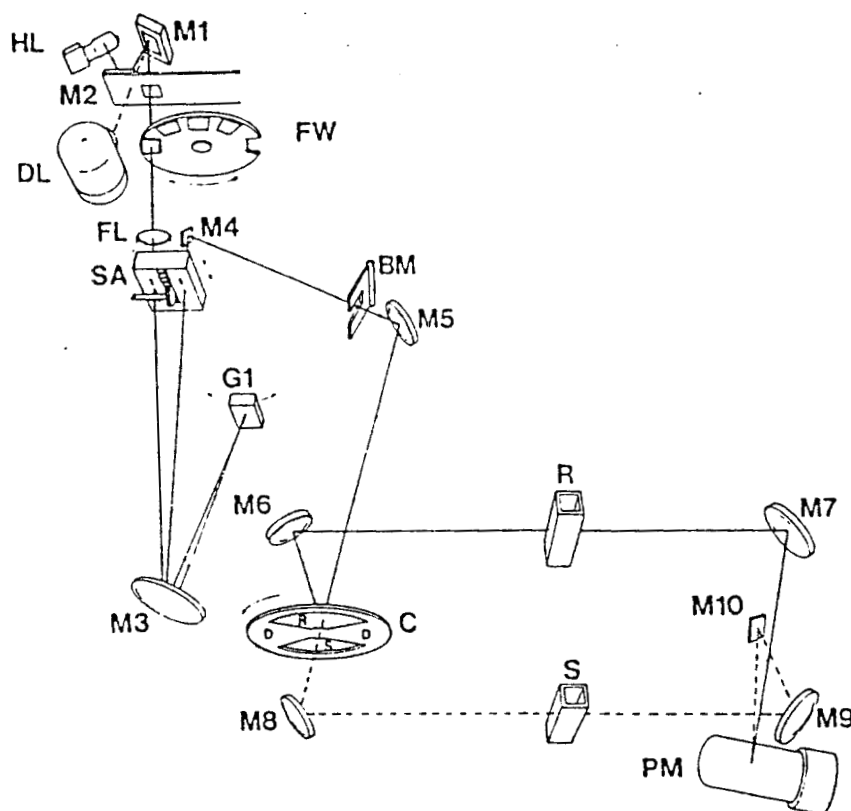


Figura II.1.- Diagrama del sistema óptica del espectrofotómetro de absorción Perkin-Helmer λ -5.

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 G1. Aquí se produce la dispersión del haz de luz 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 incide sobre un disco C sobre el que 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 éste 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 en el equipo λ -5, con lo que se garantiza la óptima detección de los espectros de absorción. La señal detectada por el fotomultiplicador, es procesada en el λ -5 por medio de una microcomputadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde el valor de la densidad óptica (O.D.) de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente definida por:

$$\text{O.D.} = \ln I_0/I_r$$

con $\alpha = 2.303 \text{ O.D.}/\Delta x(\text{cm})$

y $\alpha \equiv$ coeficiente de absorción

II.2 FOTOLUMINISCENCIA

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

En la Figura II.2 se muestra un esquema que permite describir el principio básico de operación del sistema LS-5. Como ya se mencionó la luz de excitación en este sistema proviene de una lámpara de Xenón pulsada de 10 W. La luz de esta lámpara 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 que se está excitando a la muestra, éste haz (el de referencia nuevamente) 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 de excitación de cada uno de los sistemas que se estudiaron en este trabajo.

Las características y el principio de operación del fluorómetro 650-10S son equivalentes a los descritos anteriormente.

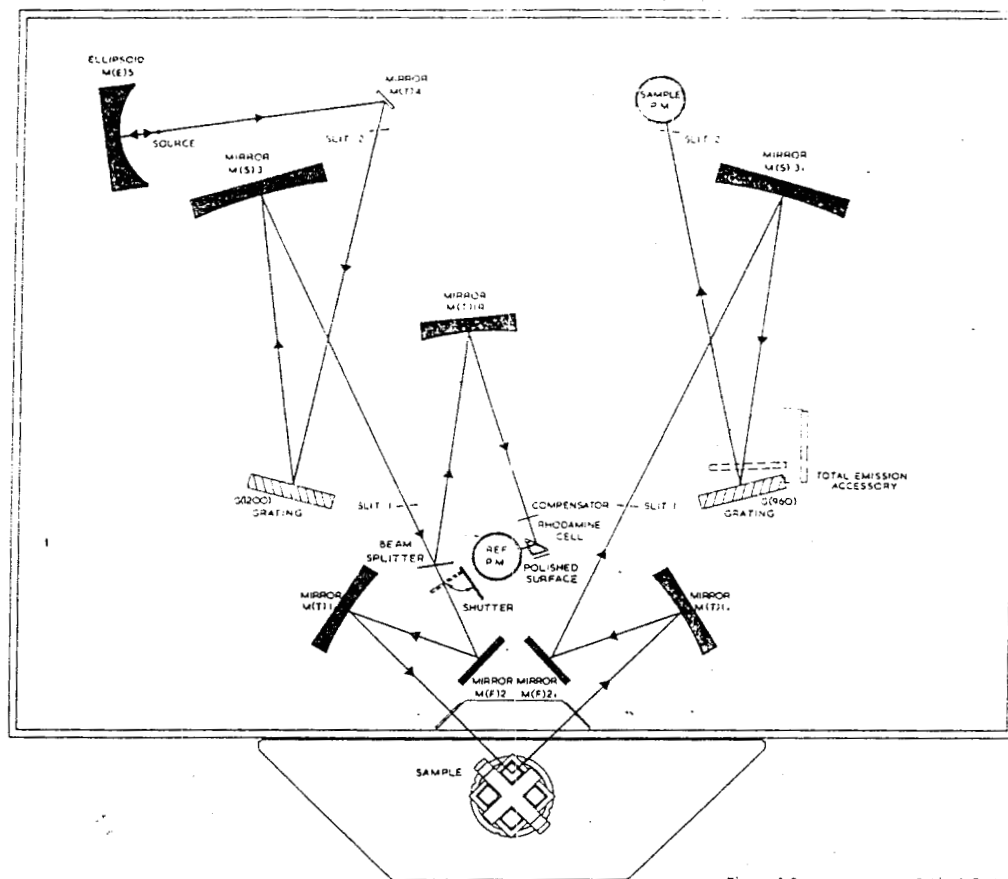


Figure 3.2 Optical System

Figura II.2.- Diagrama del Fluorómetro LS-5.

II.3.a DETERMINACION DE LAS "VIDAS MEDIAS" DE LOS ESTADOS EXCITADOS.

Cuando se estudian los procesos de Interacción radiación-materia en los sólidos cristalinos en ocasiones es muy importante el poder contar con información experimental sobre la "vida media" de las emisiones observadas, tanto fluorescentes como fosforescentes, que caracterizan a un sistema particular. Como parte de este trabajo, se determinaron los tiempos de vida media y la forma de los "decaimientos" como función del tiempo, de las emisiones del ion Eu^{2+} en el sistema $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+},\text{Eu}^{2+}$.

II.3.b DETERMINACION DE LA "VIDA MEDIA" DE LA EMISION DEL ION Eu^{2+} EN EL SISTEMA $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ Y $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+},\text{Eu}^{2+}$.

Para la determinación de la vida media de las emisiones de los iones de Eu^{2+} en KCl y $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$ se utilizó un sistema de detección y de medición como el que se muestra en la Figura II.3. En este caso la fuente de excitación fué un laser pulsado de nitrógeno EG and G-PAR modelo 2100 cuya longitud de onda de emisión ($\lambda = 337 \text{ nm}$) cae dentro de la región del espectro de absorción del Eu^{2+} en la banda de baja energía; hecho que nos permite observar los fenómenos de interés para este trabajo.

En el sistema de la Figura II.3, la luz emitida por la muestra, como producto de la desexcitación electrónica, es detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu Modelo R 943-03; 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 "PAR" modelo 165 conectado a un sistema promediador (BOXCAR) "PAR" modelo 162 y/o por medio de un osciloscópio Tektronix modelo Co 466, en cuyo caso se fotografía la señal que aparece en la pantalla del osciloscópio.

Cuando se realizan este tipo de mediciones es importante tratar de evitar posibles distorsiones de la señal en estudio. Dichas distorsiones se originan por la respuesta RC del sistema de medición. Donde la capacitancia C tiene una contribución muy importante en los cables y la resistencia R está asociada con la resistencia total del circuito (el cual está compuesto por la resistencia intrínseca de los cables de comunicación y por la resistencia interna del osciloscópio o la del boxcar).

Para determinar las condiciones óptimas de operación del equipo, es necesario estimar primero el valor de la "vida media" de la emisión que se intenta estudiar para (posteriormente) determinar en que condiciones es posible detectar el paso de una señal sin distorsión desde el detector hasta el equipo que la va a procesar. Así, en un circuito RC la señal que circula por el mismo satisface (para su evolución temporal) la relación:

$$I = I_0 e^{-t/RC}$$

endonde R y C son la resistencia y la capacitancia del circuito, respectivamente.

Si lo que se pretende entonces es que la señal detectada por el tubo fotomultiplicador llegue "sin deformación" al boxcar y/o al osciloscopio es necesario que el acoplamiento entre ambos sistemas satisfaga la relación:

$$RC < \frac{1}{5} \tau$$

en donde τ , es la vida media de la señal que se quiere estudiar. Si esto es así, entonces:

$$I = I_0 e^{-5t/\tau}$$

por lo que en $t = \tau$ se tiene que:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-5} < 0.01$$

con lo que se garantiza que la "pérdida" que se ha tenido por el paso de la señal desde el sistema de detección hasta el de medición, es menor al 1%.

II.3 ESPECTROSCOPIA LASER DE TIEMPOS RESUELTOS

En nuestro caso la discusión del "método de retardo" empleado en los experimentos de tiempo resuelto corresponde al caso de excitación por radiación resonante. Aunque resultó más conveniente emplear la emisión fundamental del laser de N_2 empleado como fuente de excitación, la técnica se puede extender a todo el espectro visible mediante el uso de "DYES" (colorantes) como fuente de excitación. En el caso de la espectroscopía laser de tiempos resueltos la alta intensidad que es posible obtener y la corta duración del pulso permiten una buena resolución temporal.

El esquema del sistema experimental empleado en este tipo de experimentos es basicamente el mismo utilizado para la determinación de la vida media de los estados excitados. En este caso, el pulso de excitación marca el inicio del experimento ($t=0$). El experimento de tiempos resueltos consiste entonces en "monitorear" el espectro de emisión de nuestras muestras como función del tiempo de "retraso" despues de la excitación. De manera más específica, se obtuvo el espectro de emisión de iones de Eu^{2+} en muestras templadas de $KCl:Ba^{2+}, Eu^{2+}$ después de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 y 2500 ns del pulso de excitación y los resultados se discuten en el siguiente capítulo.

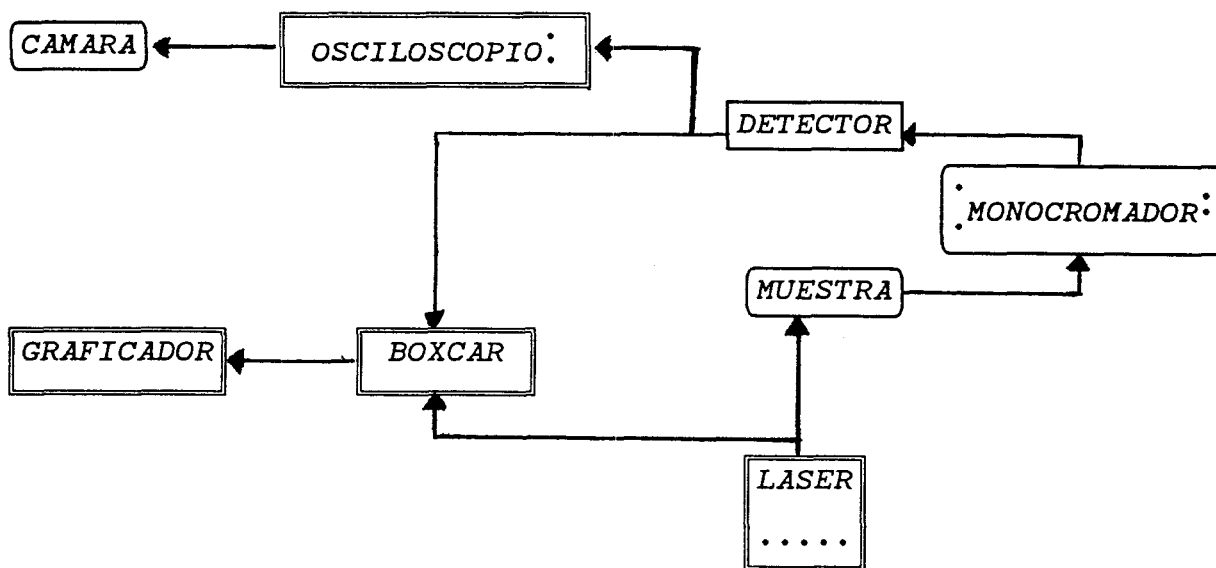


Figura II.3.- Arreglo esquemático para la medición de los espectros de tiempo resuelto y de la vidas medias .

Por otra parte, dado que son conocidas las características paramagnéticas de los iones de Eu^{2+} se empleó también la técnica de RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (R.P.E.) como técnica para obtener información sobre el estado de agregación en que se encontraban dichas impurezas en las muestras estudiadas. El poder contar con esta información, contribuyó de forma muy importante a la mejor comprensión de los mecanismos que intervienen en el proceso de agregación estudiado en este trabajo.

Para los experimentos de R.P.E. que se realizaron en este trabajo se utilizó un sistema Varian E-4 (banda x) dado que este equipo presenta las características de versatilidad y de facil manejo que lo hacen ideal para el tipo de estudios que aquí se necesitaban. En la Fig. II.4 se muestra un diagrama que describe (esquemáticamente) la distribución del equipo empleado en los experimentos de R.P.E. y su principio básico de operación no se detalla aquí dado que ya ha sido discutido anteriormente⁽⁴²⁾.

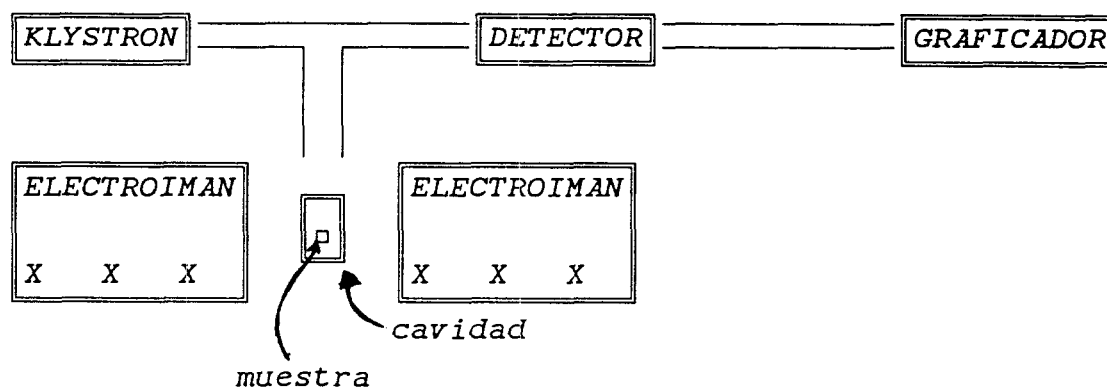


Fig. II.4.- Diagrama del equipo de EPR.

CAPITULO III

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Como se mencionó anteriormente, existen razones importantes para realizar experimentos que tengan como parte de sus objetivos el poder obtener información en cuanto a la validez que tiene el CRITERIO DEL RADIO IONICO propuesto por Rubio *et.al.*⁽⁴⁾ para predecir el apareamiento entre impurezas M^{2+} en monocristales de halogenuros alcalinos (H.A.).

Como también se ha dicho, en la literatura se encuentra reportada una gran cantidad de información experimental obtenida con el objetivo de avanzar en la solución de este problema mediante el estudio de las propiedades ópticas de este tipo de sistemas. En esta dirección, el tratar de obtener información en este sentido es más complicado cuando se usan sistemas de H.A. doblemente contaminados con iones M^{2+} , de los cuales unicamente una de las dos impurezas resulta ópticamente activa. En casos como este, es necesario recurrir a técnicas espectroscópicas distintas a las empleadas tradicionalmente en la literatura sobre este tipo de problemas^(4,38,39).

En este contexto, este capítulo presenta los resultados de un estudio sistemático de las propiedades ópticas de los sistemas monocristalinos de KCl:Eu^{2+} y $\text{KCl:Ba}^{2+},\text{Eu}^{2+}$ por medio de la técnica de espectroscopía laser de tiempos resueltos. Estos resultados se combinan con los obtenidos mediante el empleo de las técnicas de fotoluminiscencia UV-VISIBLE tradicionales (*i.e.* espectros de emisión y de excitación) para lograr un mejor conocimiento del rango de validez del Criterio del Radio Iónico mencionado anteriormente.

a) SISTEMA $\text{KCl:Ba}^{2+},\text{Eu}^{2+}$.

En las Figuras III.1, y III.2 se muestran los espectros de emisión y de excitación, respectivamente de una muestra "AG" de $\text{KCl:Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ que no ha sido sometida a ningún tratamiento térmico desde su obtención después del crecimiento. La emisión obtenida con una luz de excitación de $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$, muestra un máximo en 418.5 nm con un "semiancho a la mitad de la altura máxima" (FWHM) de 0.075 eV .

Después de haber sometido el cristal a un templado severo con acetona, se obtuvo el espectro de emisión a $300 \text{ }^\circ\text{K}$, que se muestra en la Figura III.3 con una $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$. La emisión muestra un máximo a 417 nm debida a la desexcitación de los iones de Eu^{2+} desde el nivel t_{2g} de la configuración $4f^65d$ al estado base $^8S_{7/2}^{(12)}$; con un semiancho (FWHM) de 0.074 eV . El espectro

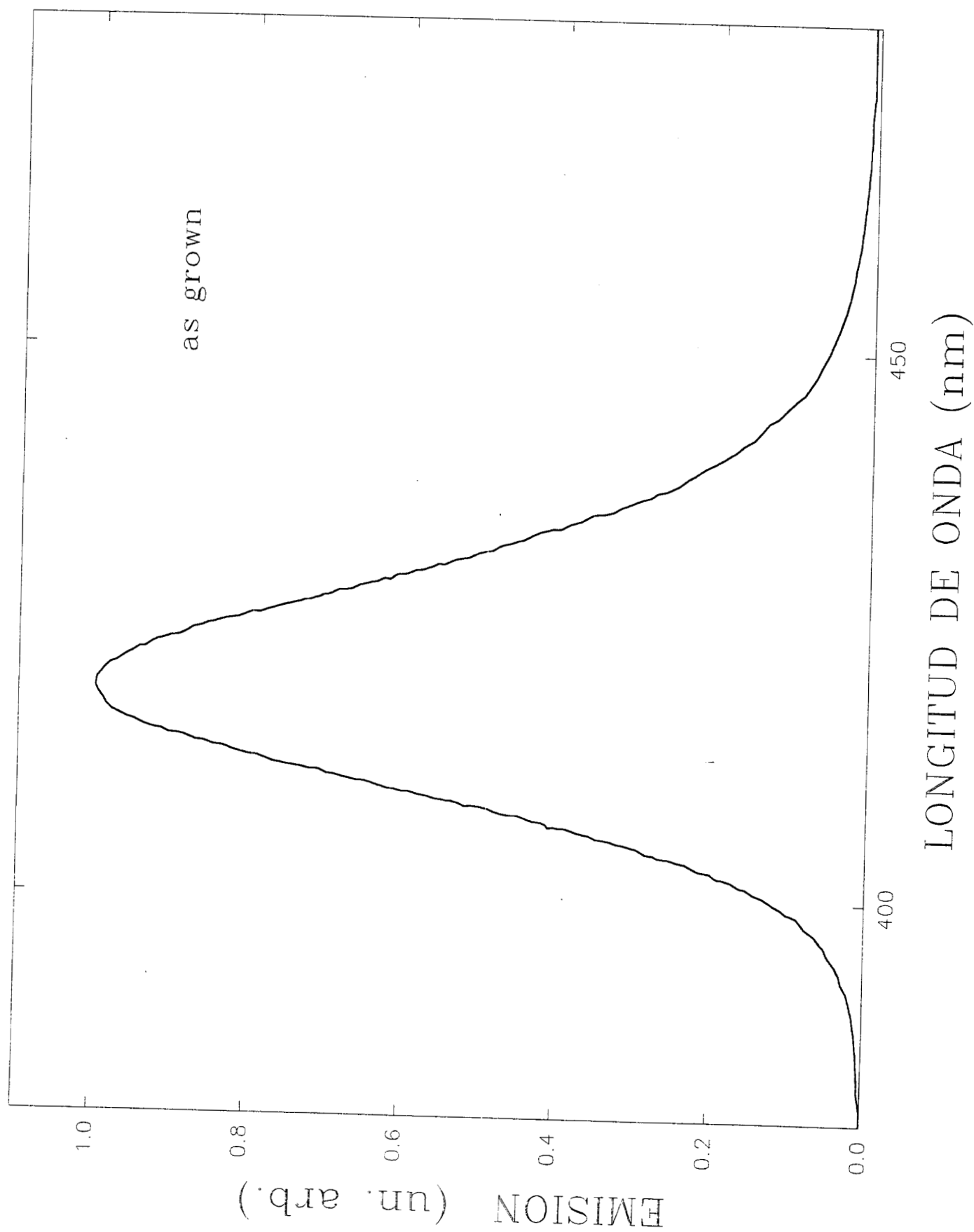


Figura III.1.1.- Espectro de Emisión del KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ ($\lambda_{exc} = 337\text{nm}$), sin tratamiento térmico "AG" (as-grown).

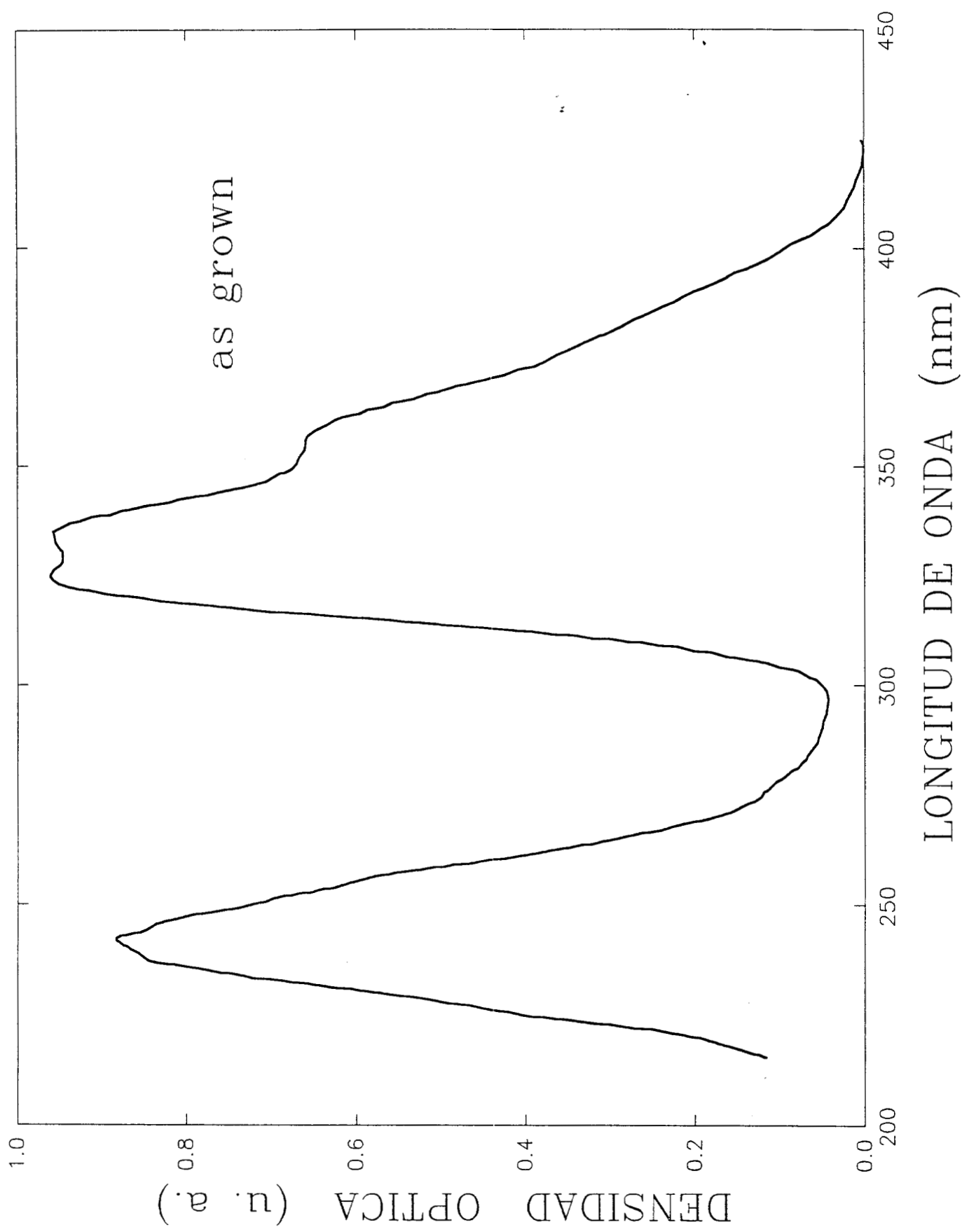


Figura III.2.- Espectro de Excitación del KCl:Ba²⁺Eu²⁺, sin tratamiento térmico "AG" (as-grown).

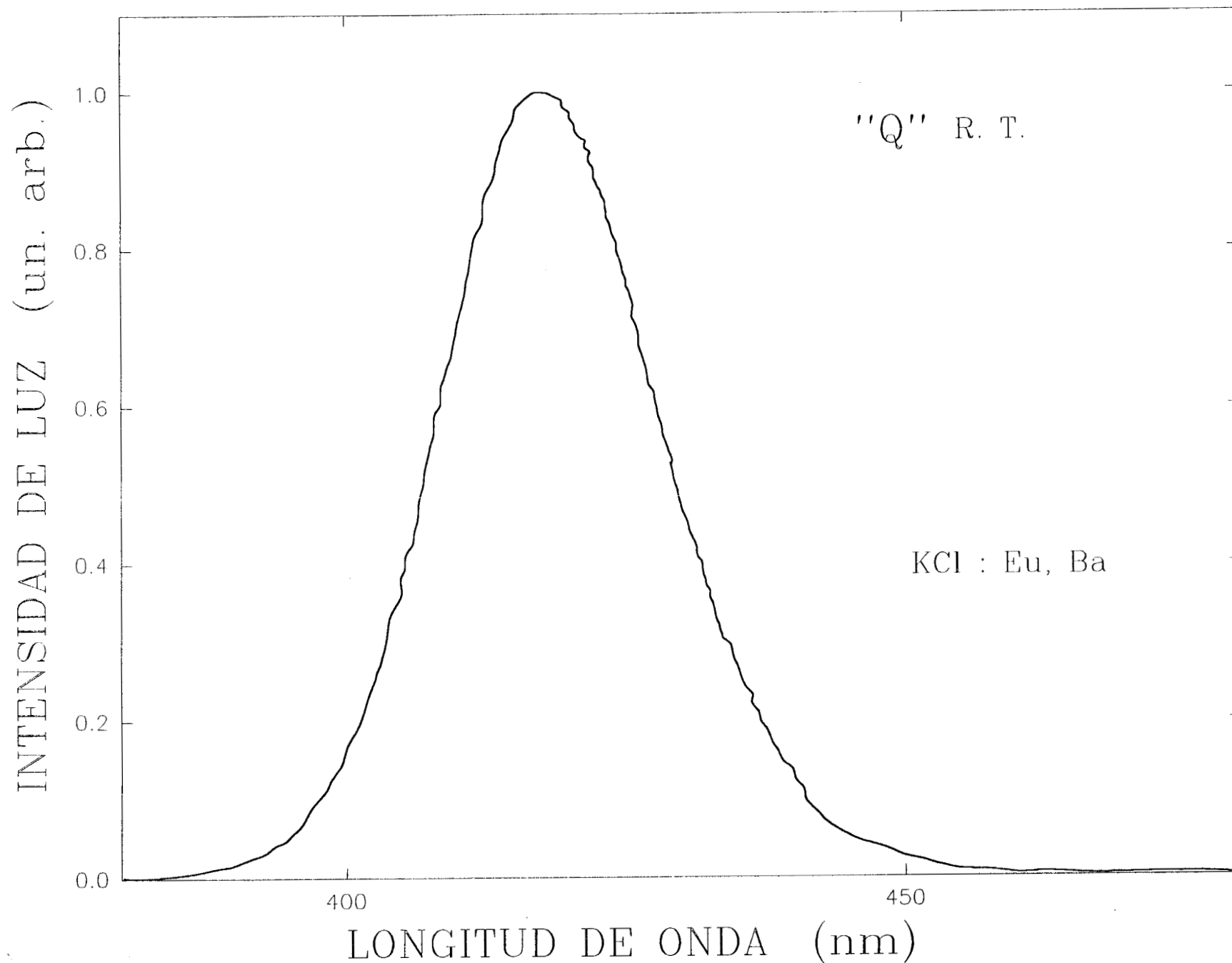


Figura III.3.- Espectro de Emisión ($\lambda_{exc} = 337\text{nm}$) tomado a temperatura ambiente (300°K) del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado en acetona "Q".

de excitación a temperatura ambiente de la emisión del Eu^{2+} mostrada en la Figura III.3, se muestra en la Figura III.4. Este espectro consiste de dos bandas anchas con estructura, las cuales se han asociado a las transiciones del estado base $4f^7(^8S_{7/2})$ del ion de Eu^{2+} a los estados en la configuración $4f^65d^{(12)}$. La separación entre estas dos bandas es una medida del llamado desdoblamiento del campo cristalino ($10Dq$) del orbital $5d$ en sus componentes t_{2g} y e_g . Los valores del desdoblamiento $10Dq$ calculado de los centros de gravedad de las dos bandas en el espectro de excitación de la banda de emisión para el sistema $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ es de 10678.26 cm^{-1} (para la muestra templada); que resulta ser menor al de la muestra templada de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ cuyo valor del $10Dq$ resultó ser de 11868 cm^{-1} (como se verá más adelante).

b) SISTEMA $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$.

La Figura III.5 muestra el espectro de emisión a RT de una muestra "Q" (templada) de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ($\sim 30 \text{ ppm}$). En el caso del espectro mostrado en esta figura la muestra fué excitada con luz de 337 nm , en la región de la banda de excitación de baja energía de los iones de Eu^{2+} en la red del KCl (Figura III.6). La emisión de este sistema se produce en la región de 380 a 480 nm y está compuesta por una sola banda con máximo a 419 nm y semiancho (FWHM) 0.070 eV . Del espectro de excitación (Figura III.6) se obtiene un valor para el $10 Dq$ de 11868 cm^{-1} , el cual es muy cercano al valor reportado previamente ($10 Dq = 11900 \text{ cm}^{-1}$) en muestras templadas de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ (40,44).

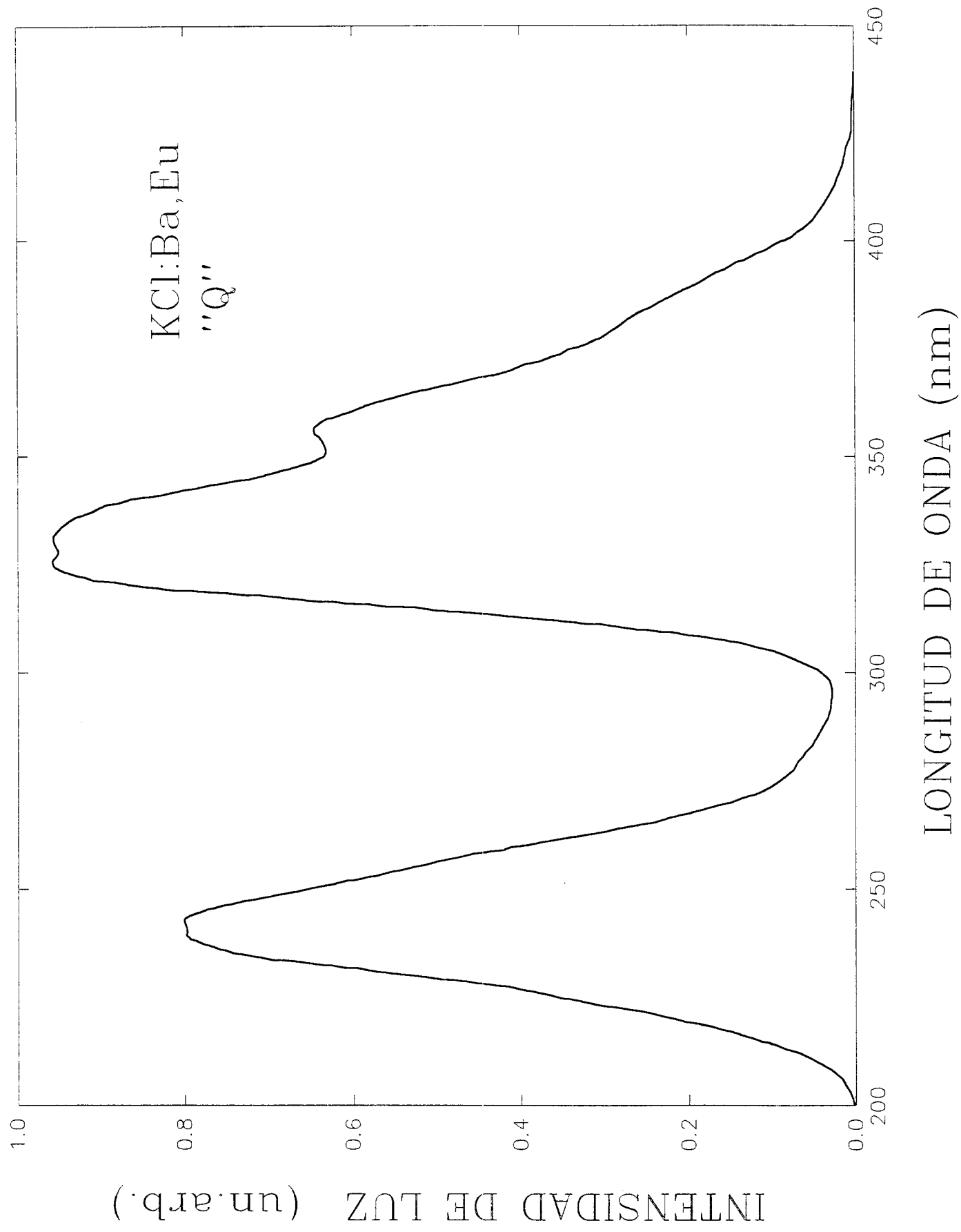


Figura III.4.- Espectro de excitación a RT del KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ templado "Q".

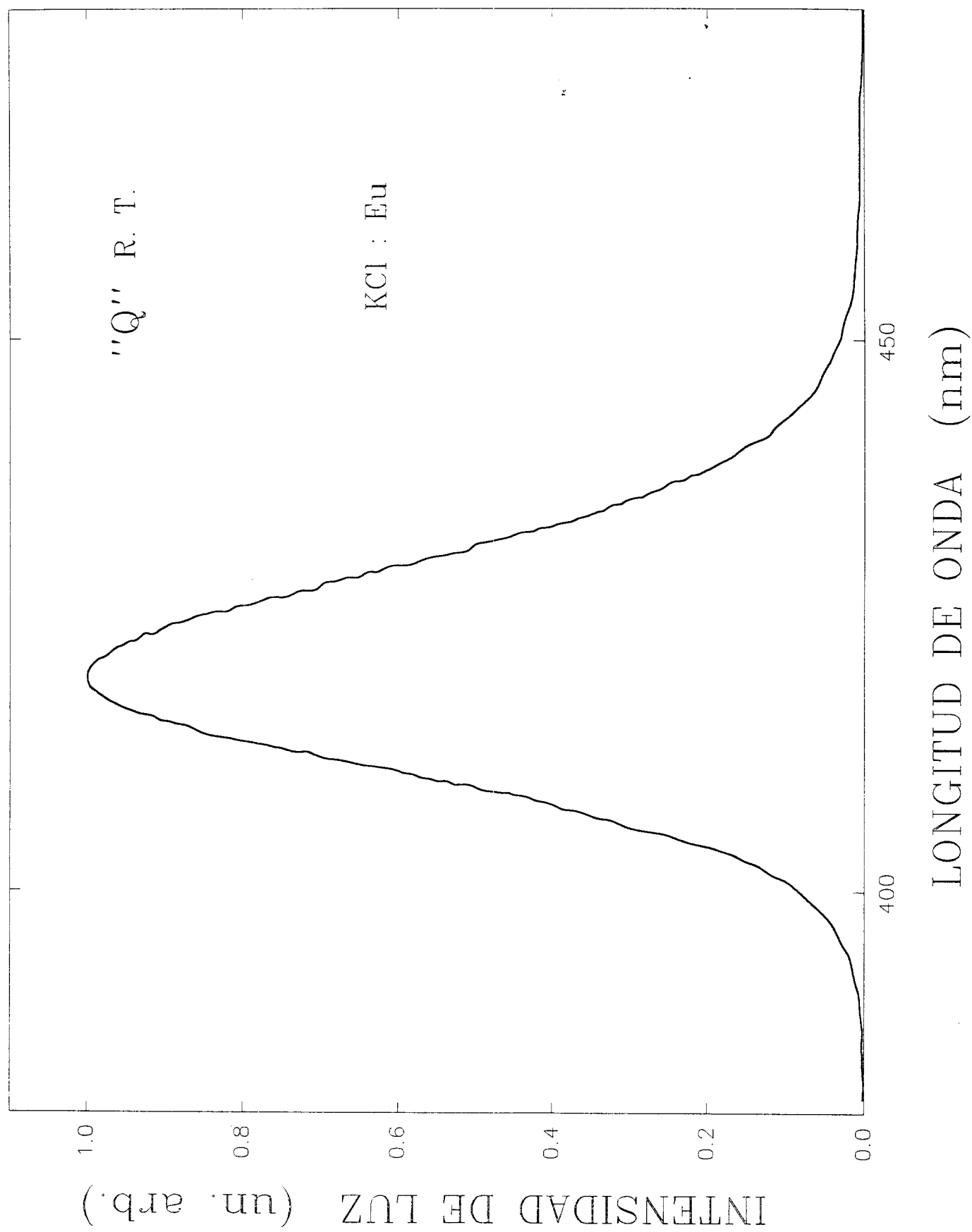


Figura III.5.- Espectro de Emisión de KCl:Eu²⁺ ($\lambda_{\text{exc}} = 337\text{nm}$).

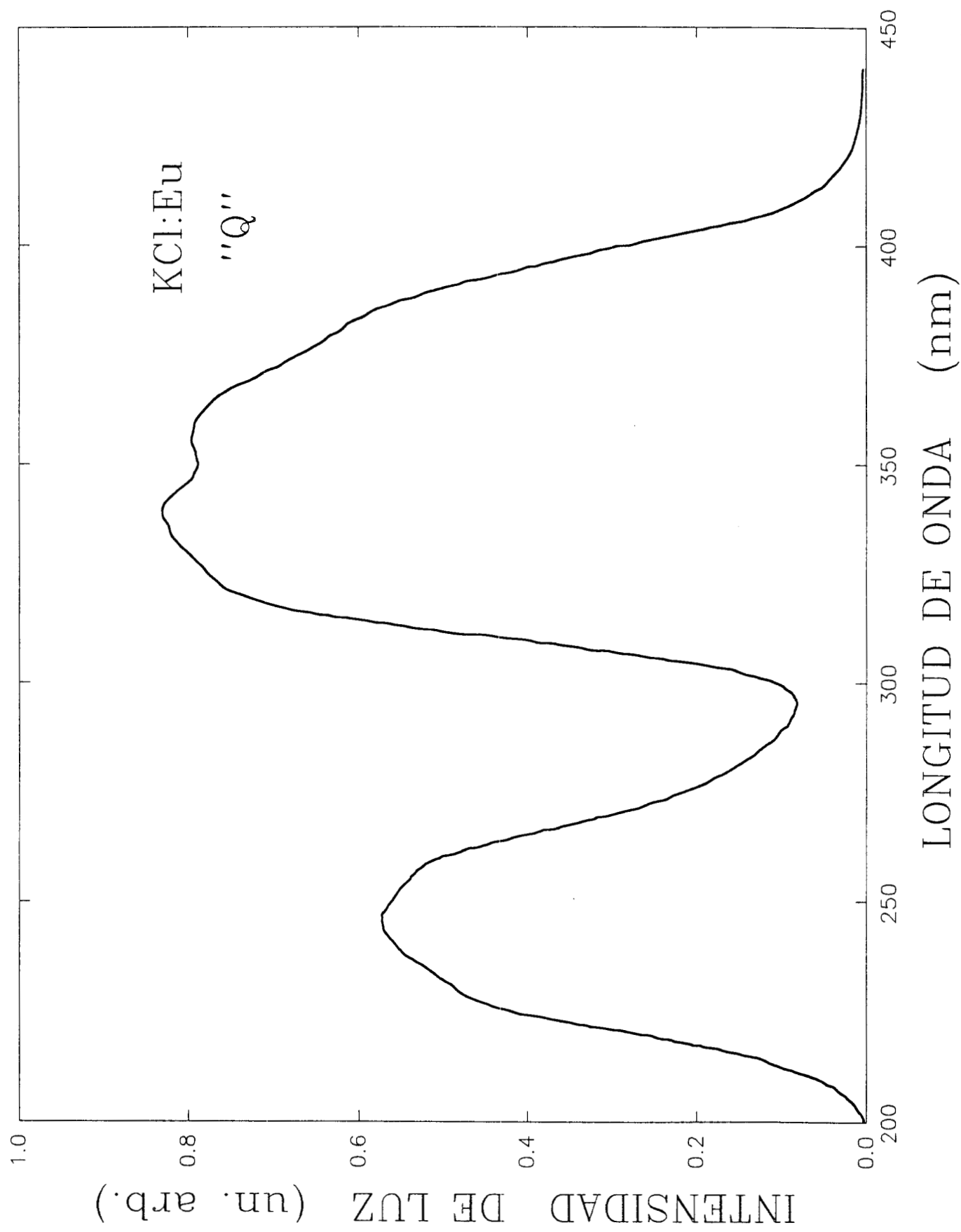


Figura III.6.- Espectro de Excitación de KCl:Eu²⁺.

Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con aquellos reportados previamente en la literatura^(5 y 6) y a partir de ellos es posible identificar el origen de esta emisión. Así, se ha podido concluir que esta se origina en los complejos (I-V) simples presentes en la red del KCl después del "templado" y corresponde a la transición $4f^65d(t_{2g}) \rightarrow 4f^7$ de los iones de europio del sistema.

Con el objeto de poder contar con información que posteriormente nos será útil para analizar las propiedades ópticas de las muestras doblemente contaminadas, se determinó también el tiempo de "vida media" de esta emisión empleando el sistema experimental descrito en el apartado II.3.b del capítulo anterior. De esta forma, se iluminó a la muestra con luz proveniente de un laser LN 120C de nitrógeno ($\lambda = 337$ nm) y se siguió la evolución de la intensidad de la luz de emisión de la banda en 419 nm en dos posiciones diferentes; i.e., en 440 y 410nm como función del tiempo. Con estas mediciones se obtuvo la gráfica de la Figura III.7 en donde se observa que la razón de intensidades I_{440}/I_{410} es prácticamente constante y que por lo tanto la vida media de la emisión en 419 nm no depende de la posición seleccionada dentro de ella. Por otra parte, también se observó un decaimiento exponencial a partir del cual fué posible determinar una vida media de $1.2 \mu s$, en buen acuerdo con la información reportada en la literatura previamente⁽³⁹⁾.

Las diferencias que se pueden apreciar en los espectros de emisión y excitación de las muestras templadas del $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ y de $KCl:Eu^{2+}$ sugieren la posibilidad de que la naturaleza del complejo que produce la emisión en 419 nm en el $KCl:Eu$ es diferente a aquel que origina la emisión de 417 nm en $KCl:Ba:Eu$, como consecuencia de una interacción Eu-Ba, en este último

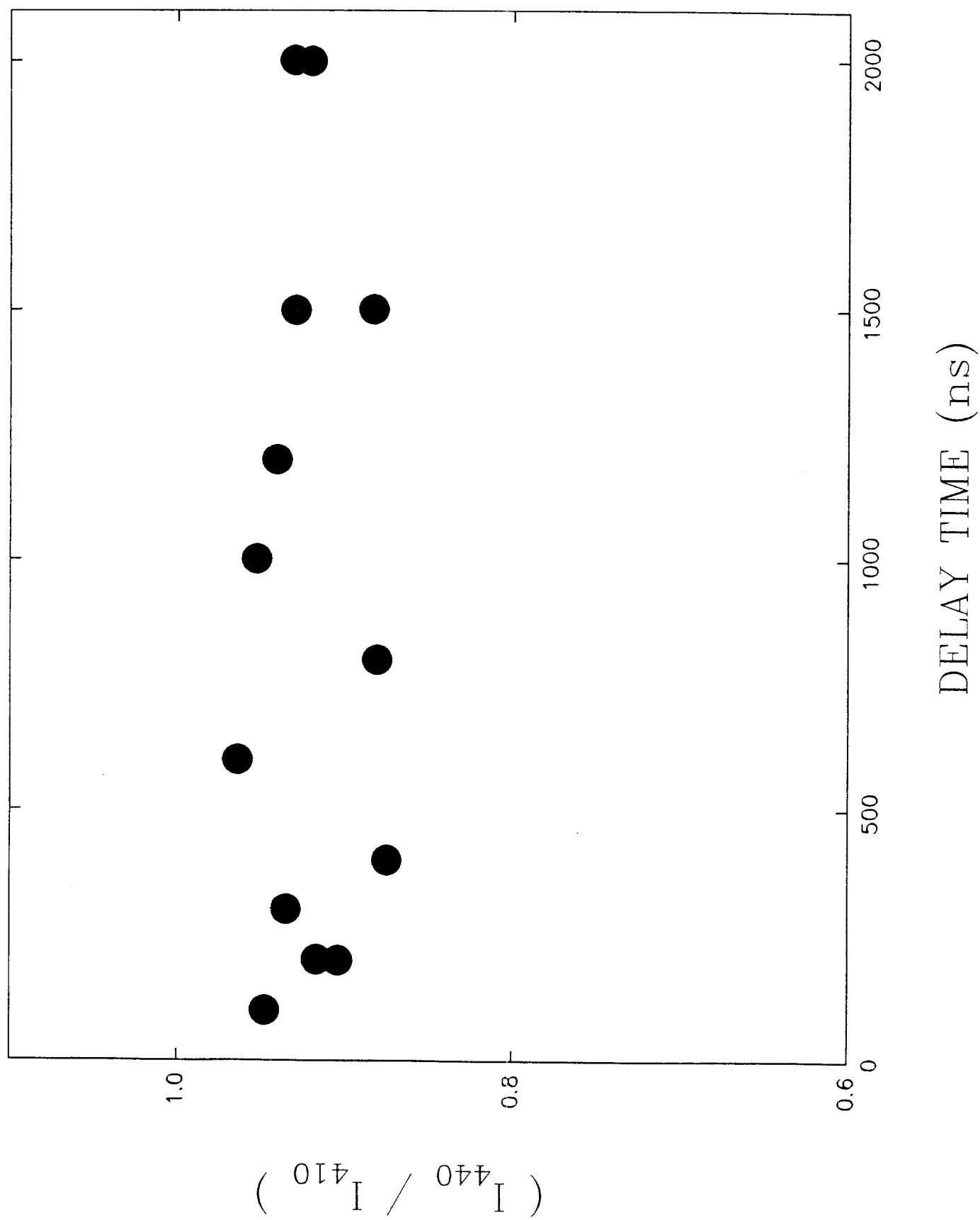


Figura III.7.- Mediciones para la Vida Media del Eu^{2+} (solo) en KCl.

sistema.

Hasta aquí, la información anterior sugiere que los iones de europio están siendo perturbados por la presencia de los iones de bario en muestras templadas de KCl:Ba:Eu. Como se indicó antes, la banda de emisión que presenta un pico en 417nm es muy similar al reportado previamente en muestras templadas de KCl:Eu, aunque la posición de su pico está corrido ligeramente hacia longitudes de onda más cortas (ver Figura III.3). El corrimiento en la posición del pico de esta banda puede ser el resultado de una pequeña diferencia entre el campo cristalino que actúa sobre el sitio del Eu^{2+} en cristales doblemente contaminados y aquellos sitios ocupados por los iones de europio en el KCl:Eu $^{2+}$.

En la Figura III.8, se muestra la curva del decaimiento de la luminiscencia en 417 nm. El decaimiento ocurre a lo largo de una línea exponencial con una vida media de 1.12 μs . Este valor, es muy cercano, pero más corto que el que se obtuvo previamente cuando la fluorescencia del Eu^{2+} fue estudiada con muestras de KCl:Eu $^{2+}$ (32). La Figura (recuadro) III.9, muestra como cambia el valor del tiempo de vida media como función de la longitud de onda de emisión del sistema. Las diferencias que se observaron en estos valores fueron obtenidos entre los lados de baja y alta-energía de la banda de 417 nm, indican que dicha emisión consiste de dos o más bandas que decaen con diferentes tiempos característicos. Otra evidencia de que existe una estructura oculta en la banda de emisión de los iones de Eu^{2+} en las muestras doblemente contaminadas, se puede obtener también a partir de los datos mostrados en la Figura III.10. Aquí se muestra la razón entre las intensidades I_{440}/I_{410} de la intensidad fluorescente medida en 410 y 440nm, como una función del tiempo después del pulso de excitación del laser. En

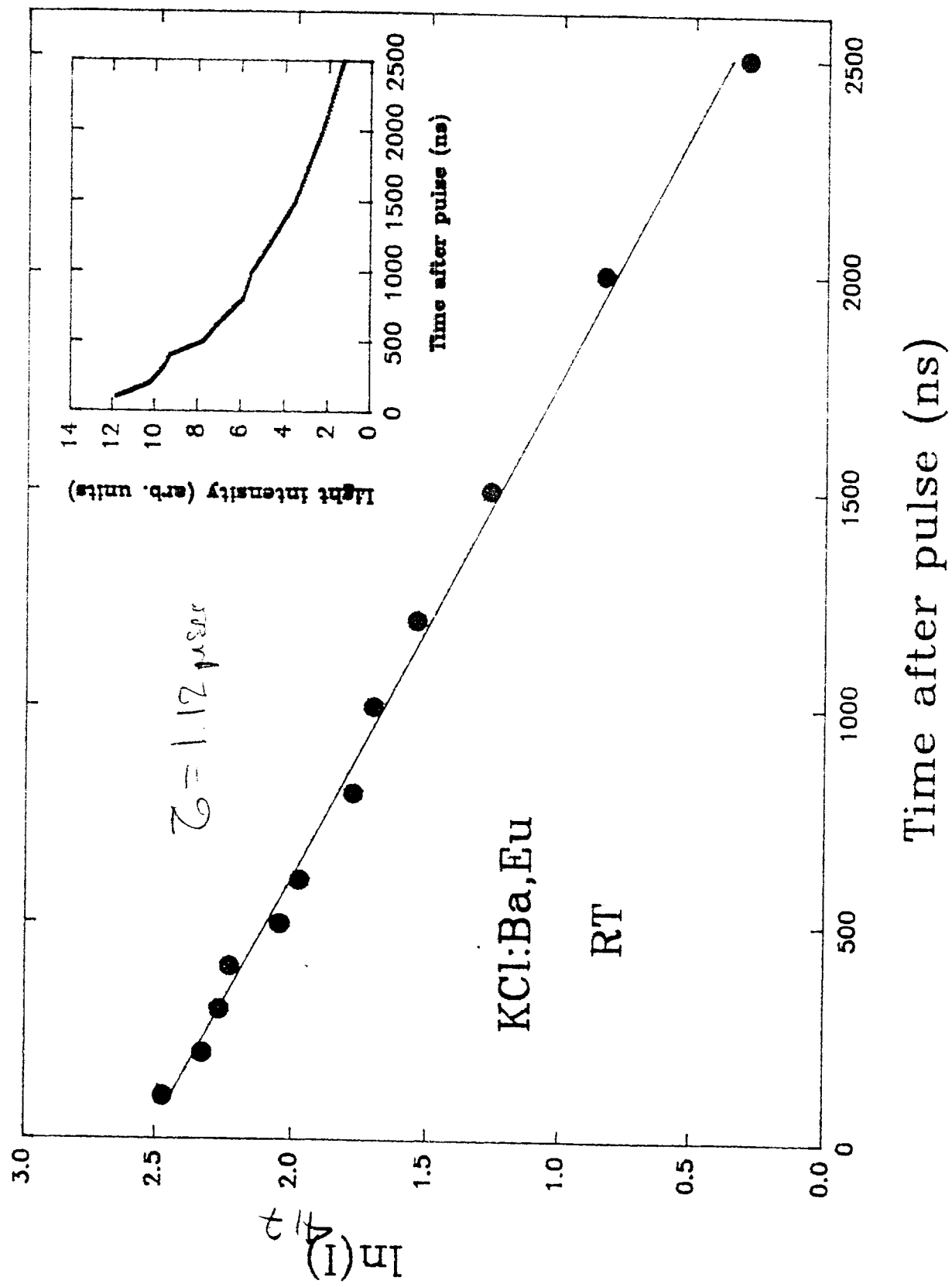


Figura III.8.- Curva de decaimiento de la luminiscencia en 417nm del KCl:Ba, Eu a R.T.

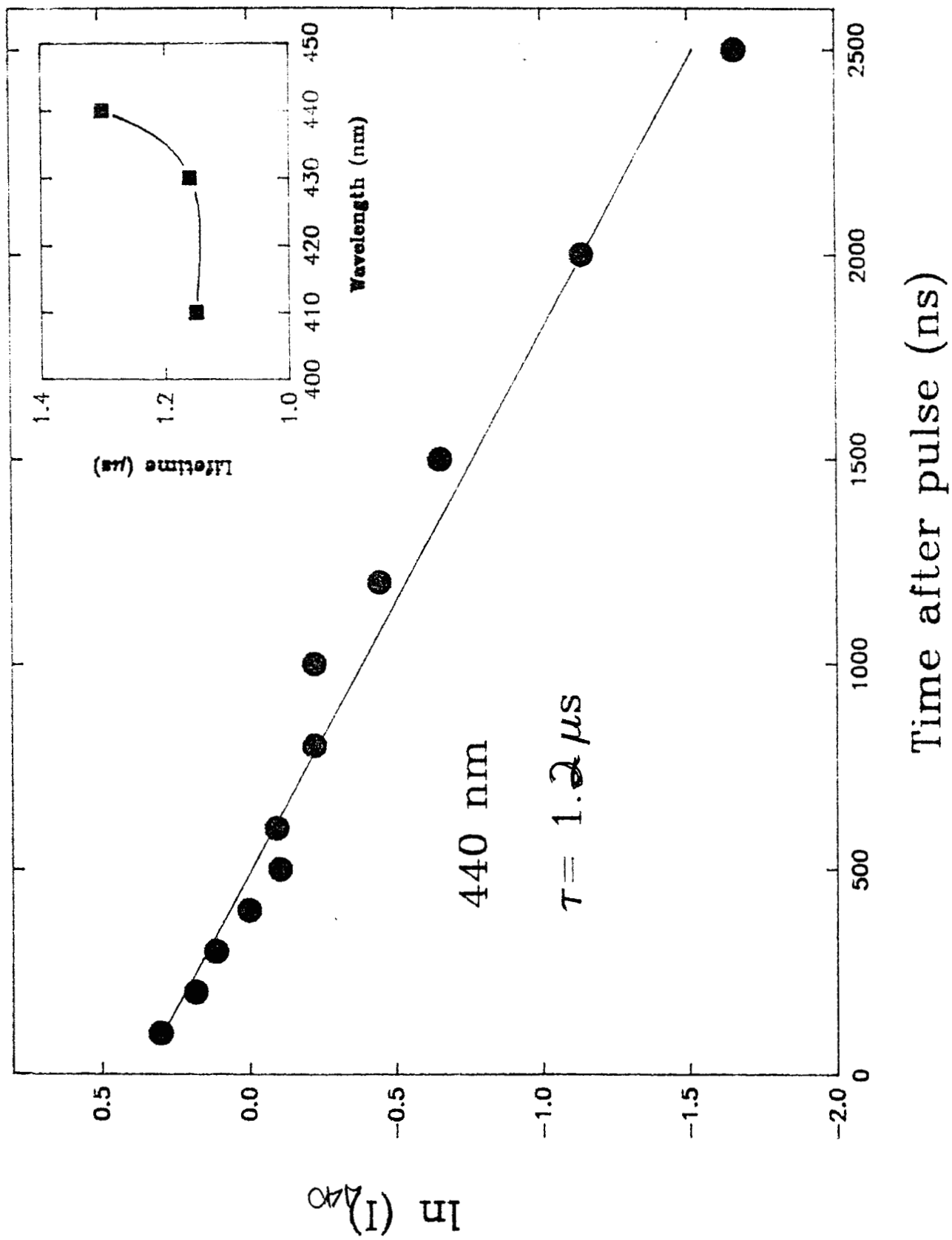


Figura III.9.- Vida Media como función de λ (nm) (recuadro).

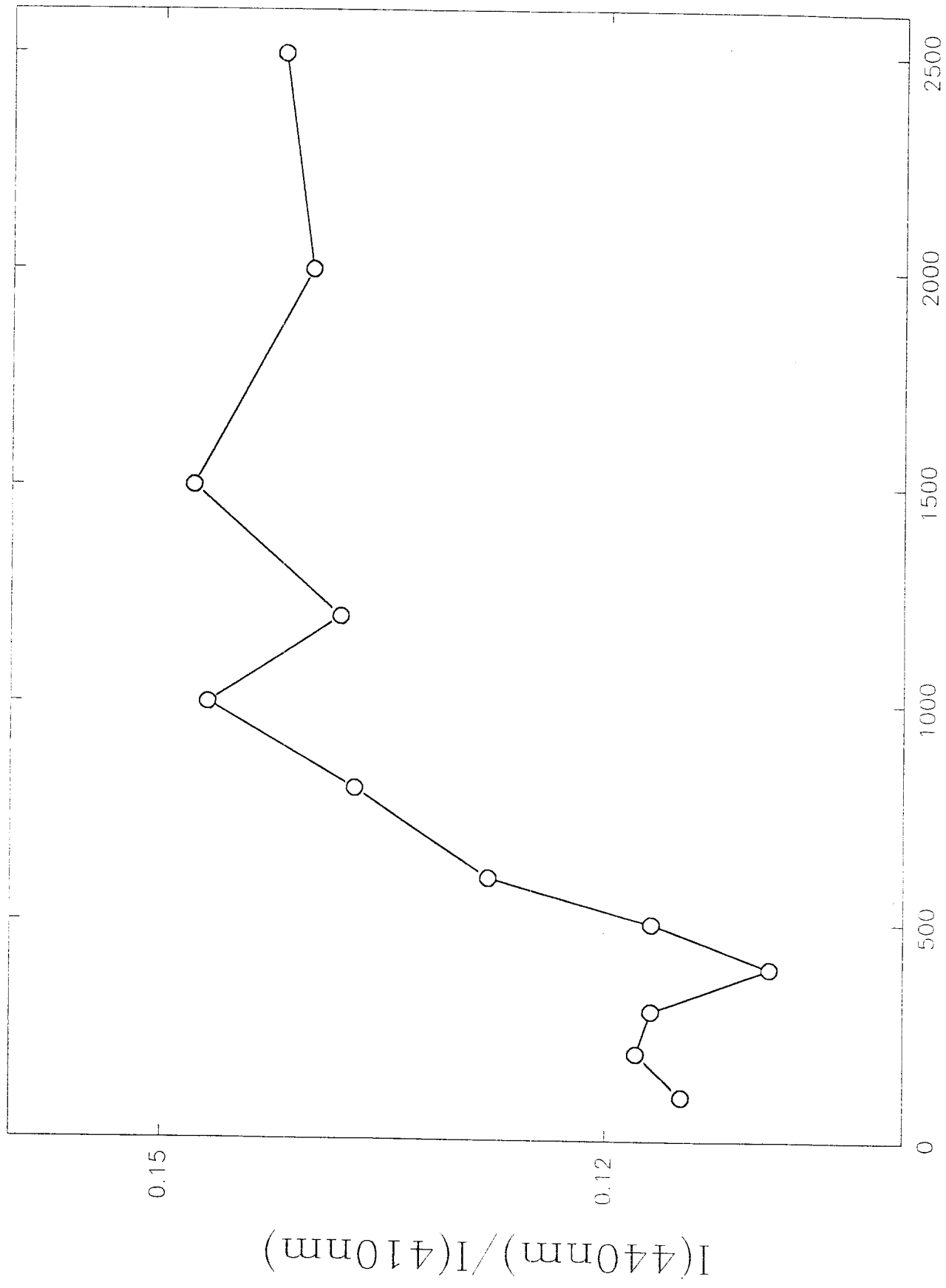


Figura III.10.- Razón entre intensidades de la emisión del KCl:Ba²⁺: Eu²⁺ (a) I_{440}/I_{410} como función del tiempo de retardo, a R.T.

general, hay un ligero incremento en estos cocientes de intensidad para tiempos cortos y un mayor incremento para tiempos largos. El incremento en los cocientes de intensidad a tiempos largos esta asociado con las diferencias en la vida media entre las diferentes bandas de emisión. De ésta misma figura, para el tiempo de retardo de 1000 nseg le corresponde la región con el tiempo en donde la componente de rápido decaimiento de la luminiscencia permanece predominantemente; y en donde la componente lenta comienza a aparecer.

De la Figura III.11 hasta la III.22 se presenta la evolución de la luz emitida para distintos tiempos de retardo; es decir, los espectros luminiscentes de tiempos resueltos de Eu^{2+} en muestras de $\text{KCl}:\text{Ba}:\text{Eu}$. Conforme el tiempo va evolucionando, se observa que la banda de emisión muestra una ligera variación en su pico hacia longitudes de onda más grandes.

Con el objeto de obtener información adicional se llevaron a cabo mediciones de EPR en forma paralela a las ópticas. La Figura III.23 muestra el espectro de EPR a temperatura ambiente en muestras templadas de $\text{KCl}:\text{Ba}:\text{Eu}$. Este espectro muestra la superposición de dos diferentes espectros. Estos son designados por I_1 e I_2 . El espectro I_1 , es debido a los iones de Eu^{2+} asociados con una vacancia catiónica a vecinos más cercanos formando los complejos dipolares (I-V) ⁽⁴⁴⁾. El espectro I_2 es un espectro complejo observado solamente en las muestras templadas de los cristales doblemente contaminados. Este espectro no se estudio con profundidad por no ser la finalidad del trabajo, pero por el hecho de que su observación se detecte únicamente en monocristales de KCl codopados con europio y bario, cabe la posibilidad de que este debe estar asociado con pequeños complejos de Ba-Eu presentes en estas muestras. Así mismo se

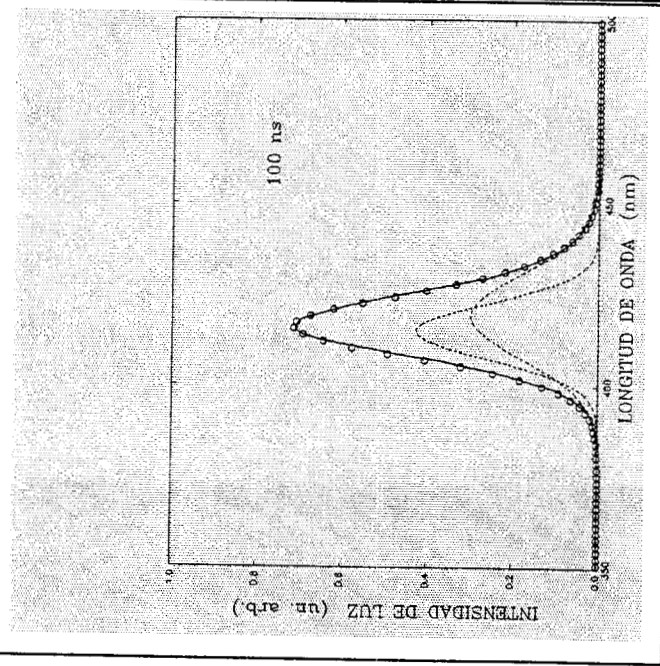


Figura 11.

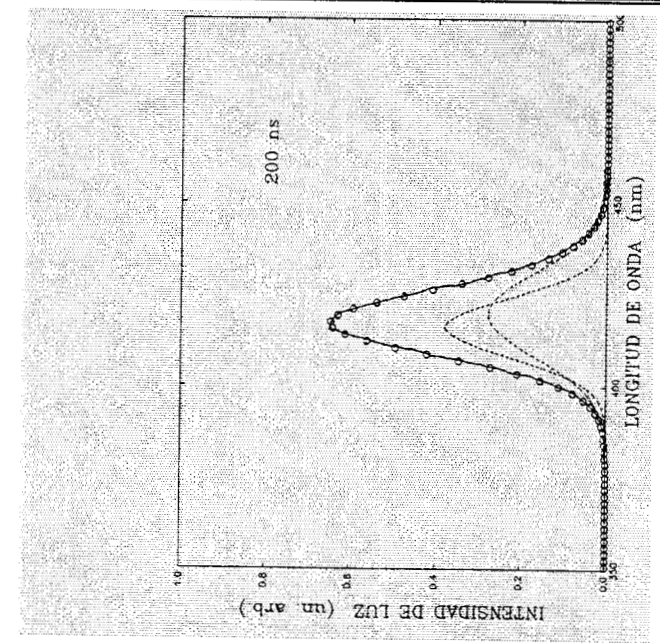


Figura 12.

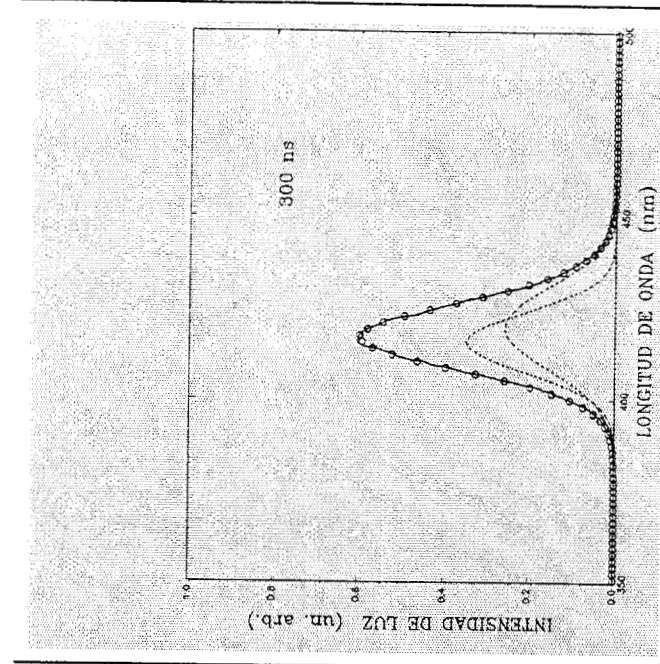


Figura 13.

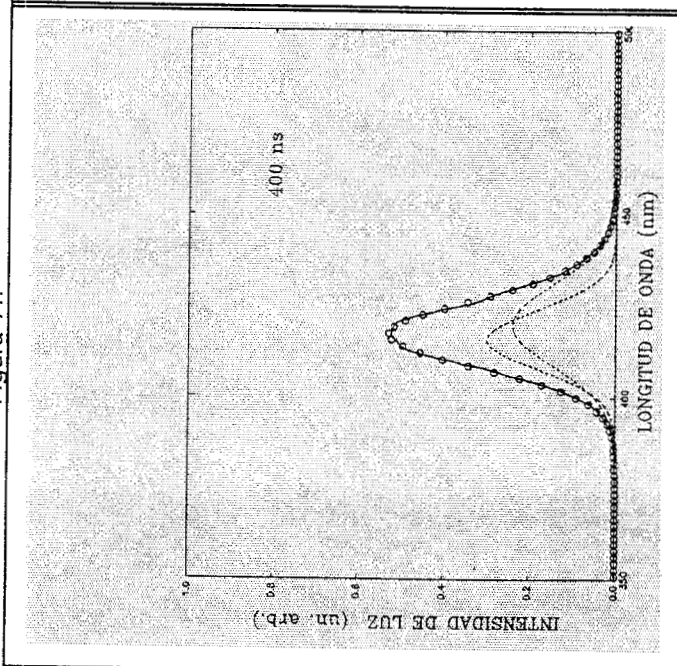


Figura 14.

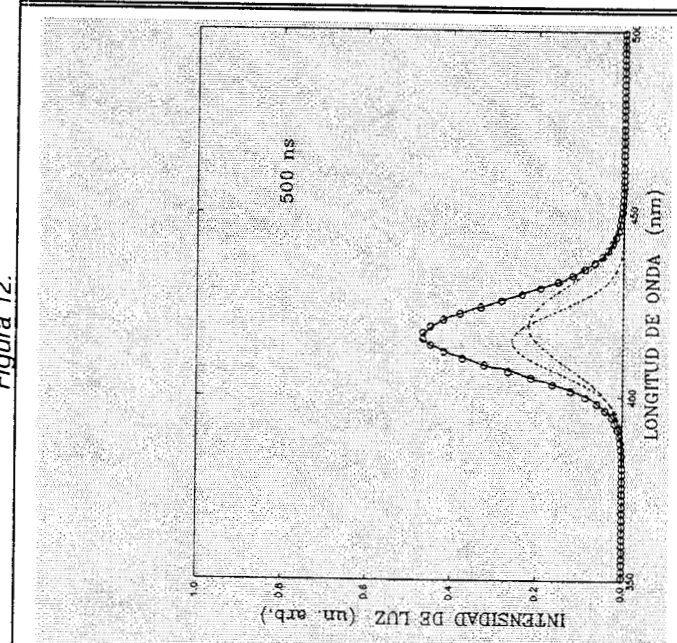


Figura 15.

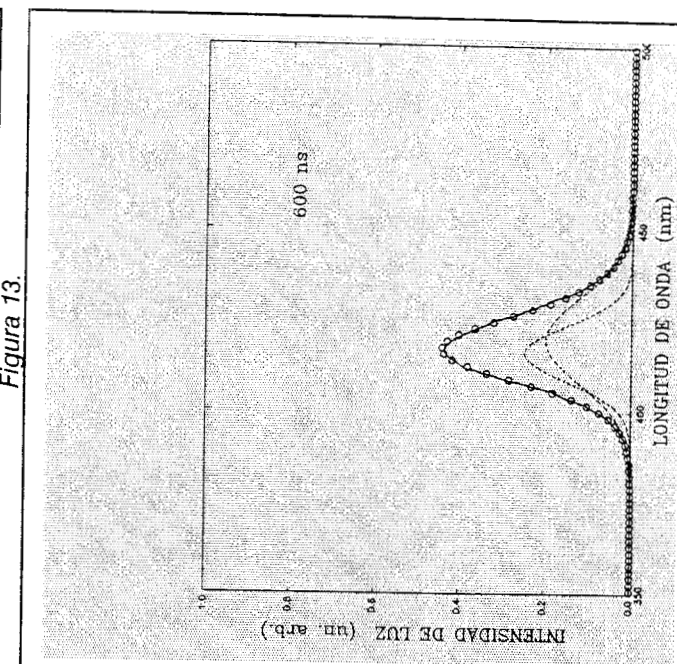


Figura 16.

Figura III.11. hasta Figura III.22.- Evolución de la emisión para diferentes tiempos de retardo ($\lambda_{exc} = 337\text{nm}$, laser).

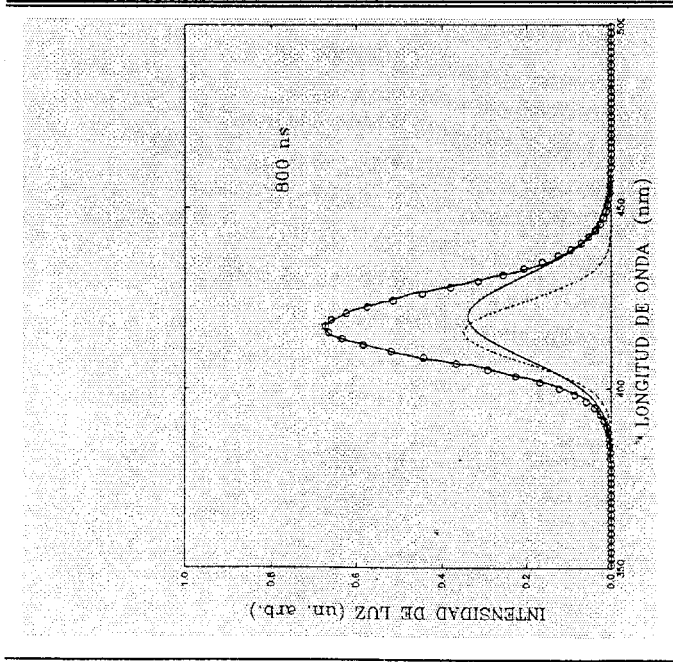


Figura 17.

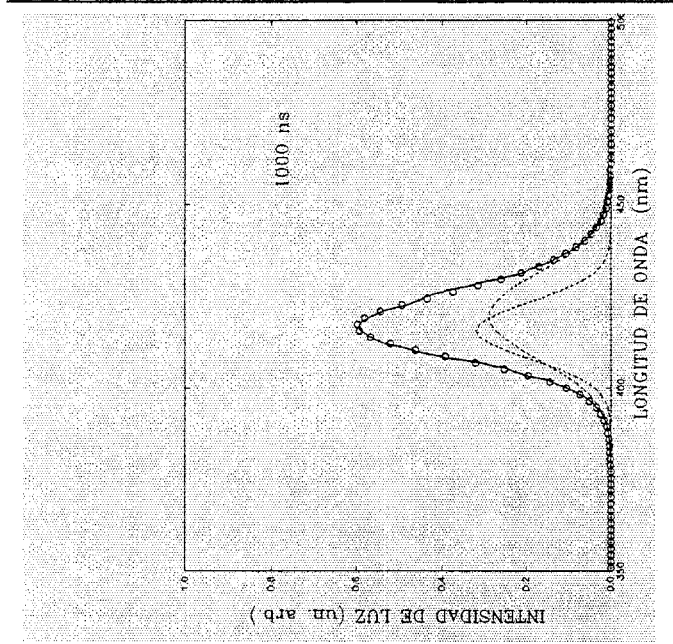


Figura 18.

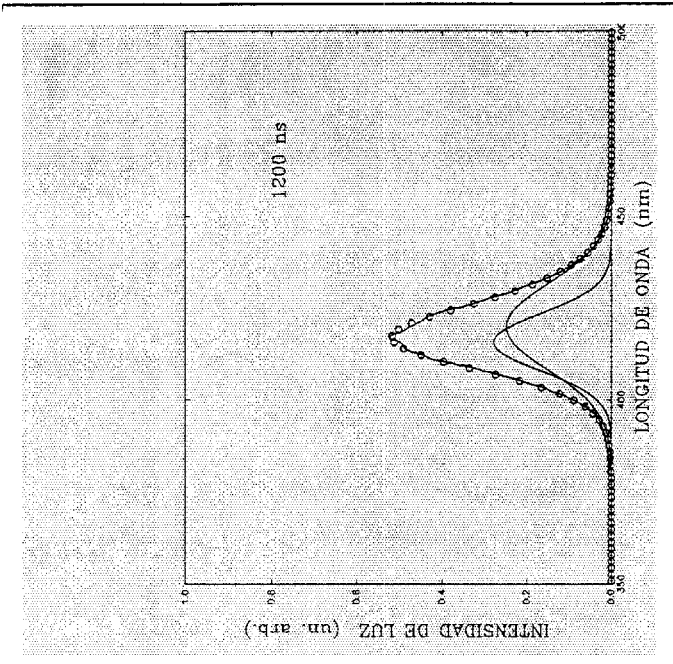


Figura 19.

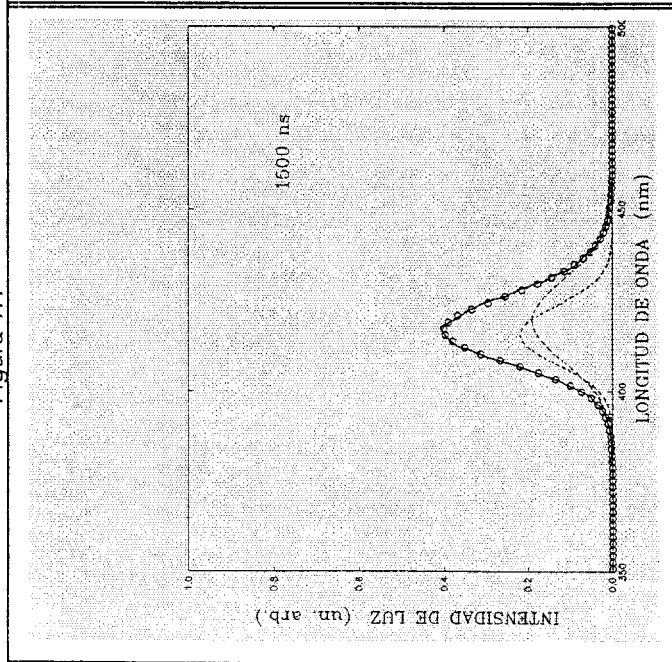


Figura 20.

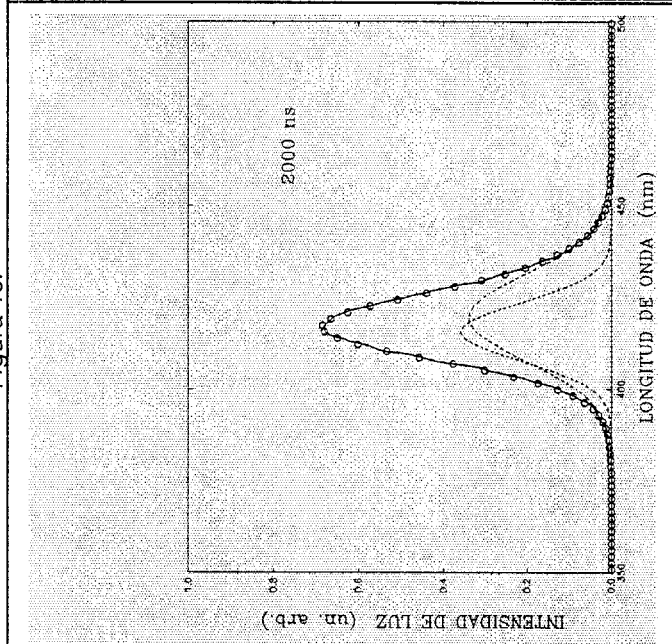


Figura 21.

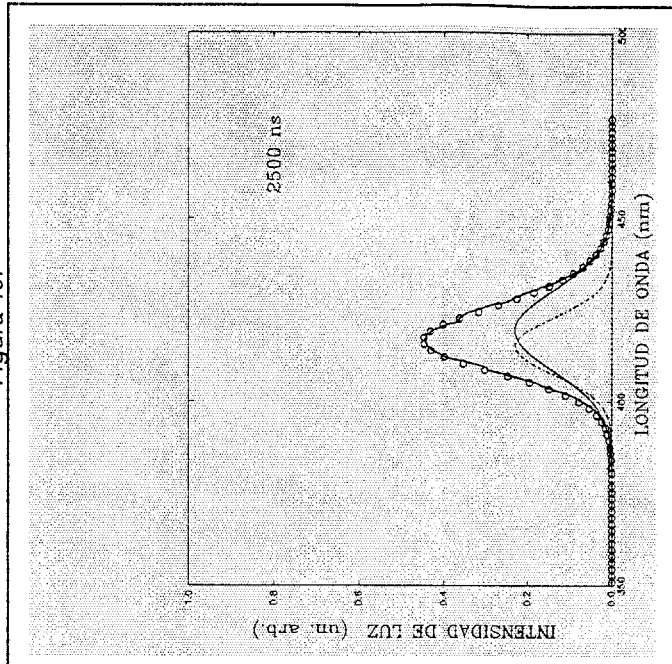


Figura 22.

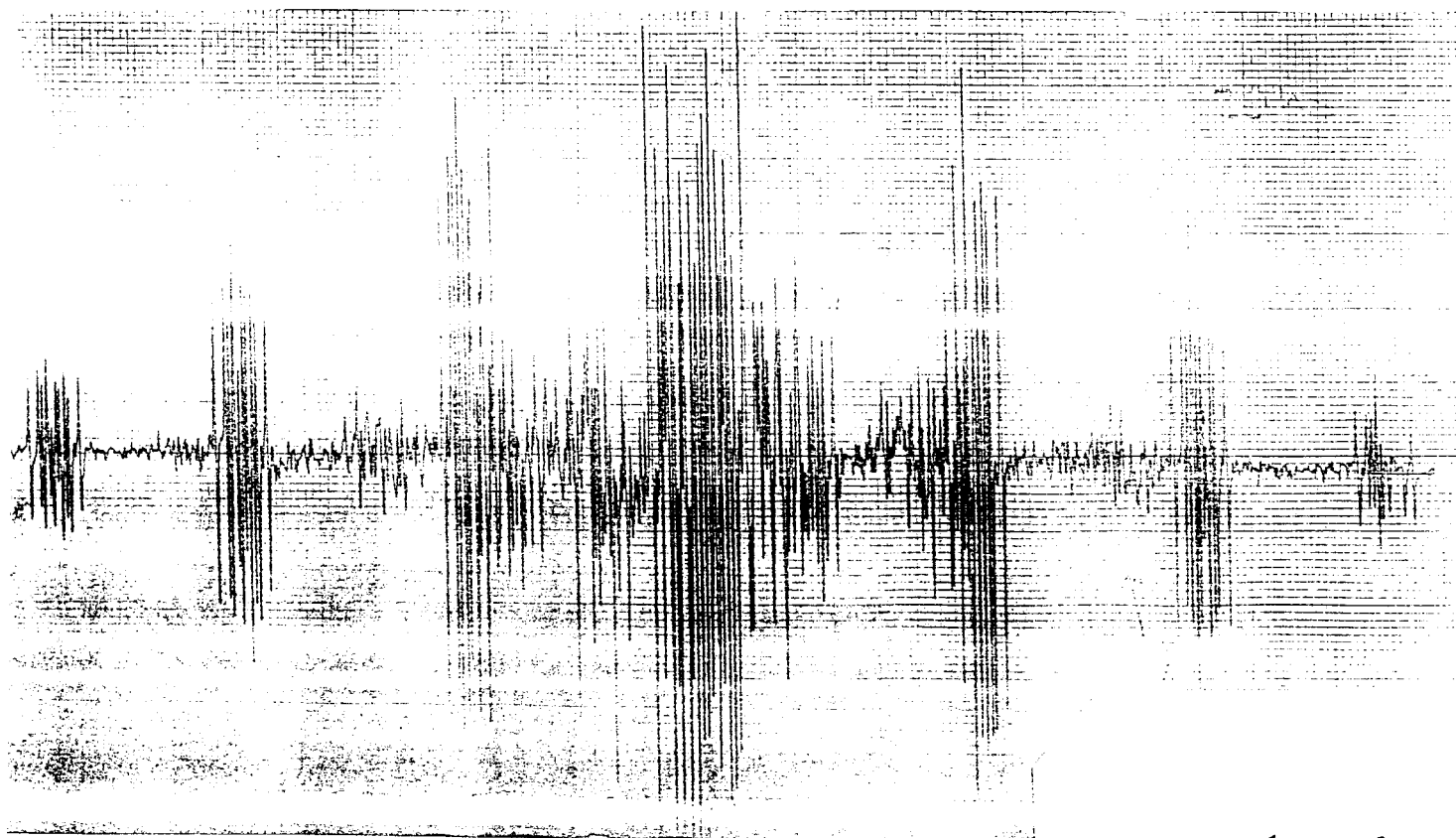
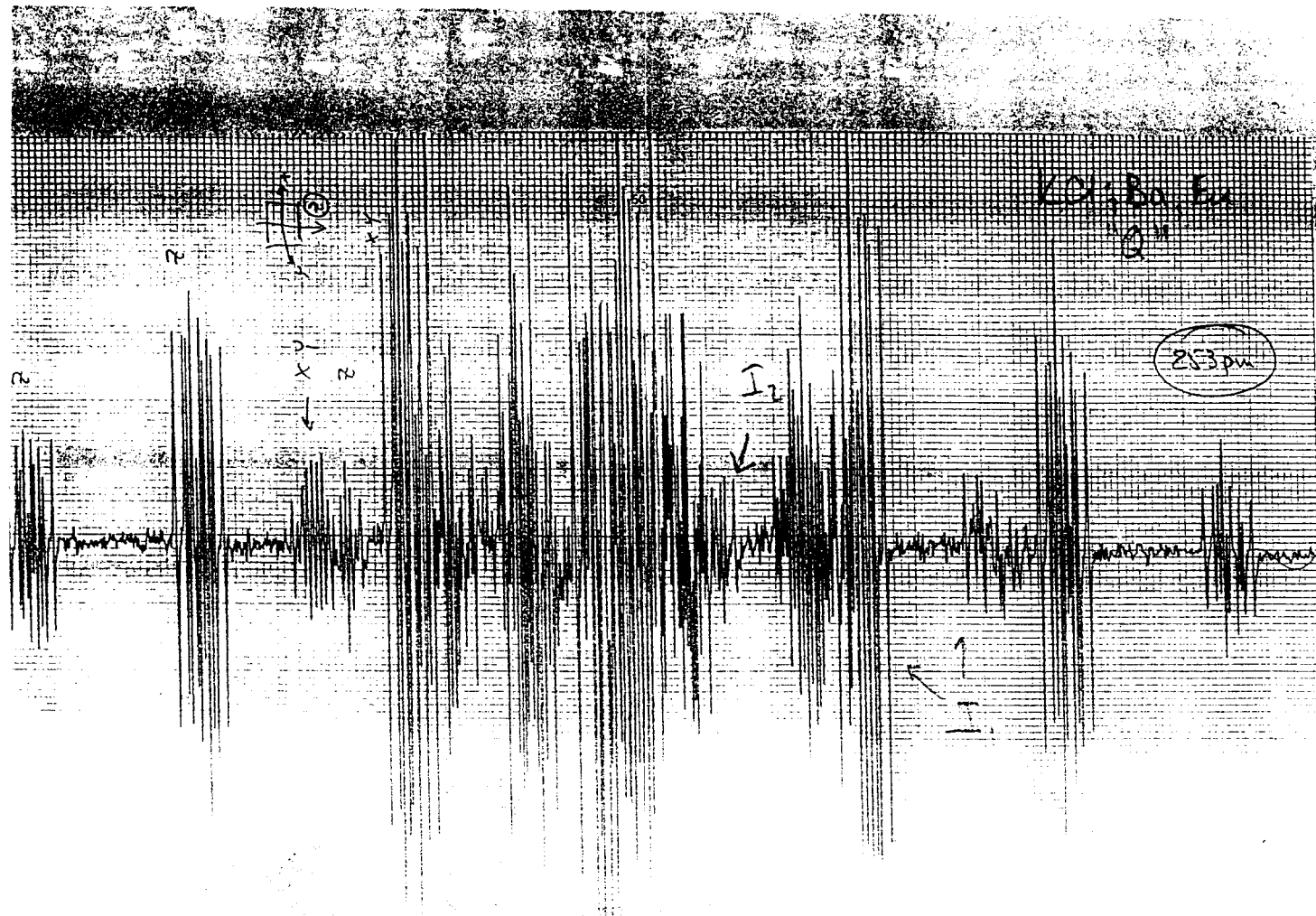


Figura III.23.- Espectros de EPR (a) para KCl:Ba, Eu templado en acetona.

encontró que la intensidad del espectro I_2 fue creciendo, mientras que el espectro I_1 disminuye como una función del tiempo de envejecimiento a RT. (Ver Figura III.24).

De los datos presentados en la Figura III.10 y de los espectros (Figs. III.11 a la III.22), se infiere que la banda de emisión del Eu^{2+} en muestras templadas de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ está compuesta de dos o más bandas, y muestran una buena correlación con el espectro de EPR; el cual revela, que adicionalmente al espectro asociado a los complejos Eu-vacancia catiónica existe un espectro adicional (espectro I_2) que se puede asociar con la presencia de complejos Ba-Eu.

Con todas estas indicaciones acerca de la posible estructura oculta de la banda cuyo pico se encuentra en 417nm, se hizo una decomposición de esta emisión en sólo dos bandas simétricas de tipo gaussiana cuyos picos se localizaron en 415nm y en 419nm, respectivamente. Para ello se utilizó un programa de computadora con el cual se podía cambiar la posición del pico, la intensidad y el ancho de banda de las bandas de emisión hasta obtener un buen ajuste (dentro del 5%) con el espectro experimental obtenido. En las Figuras 11-22 se muestra este ajuste, al espectro de emisión para $t_d=100, 200, 300, \dots$ nseg para el cual se usaron los parámetros dados en la tabla I.

Los resultados de la descomposición del espectro de emisión observado para cada tiempo, siguiendo el procedimiento mencionado arriba se presentan en la Figura III.25. Tanto el tiempo de vida media como la posición y semiancho de la banda cuyo máximo está en 419 nm son consistentes con las características de la emisión del Eu^{2+} en KCl lo que permite identificarla como producto de la

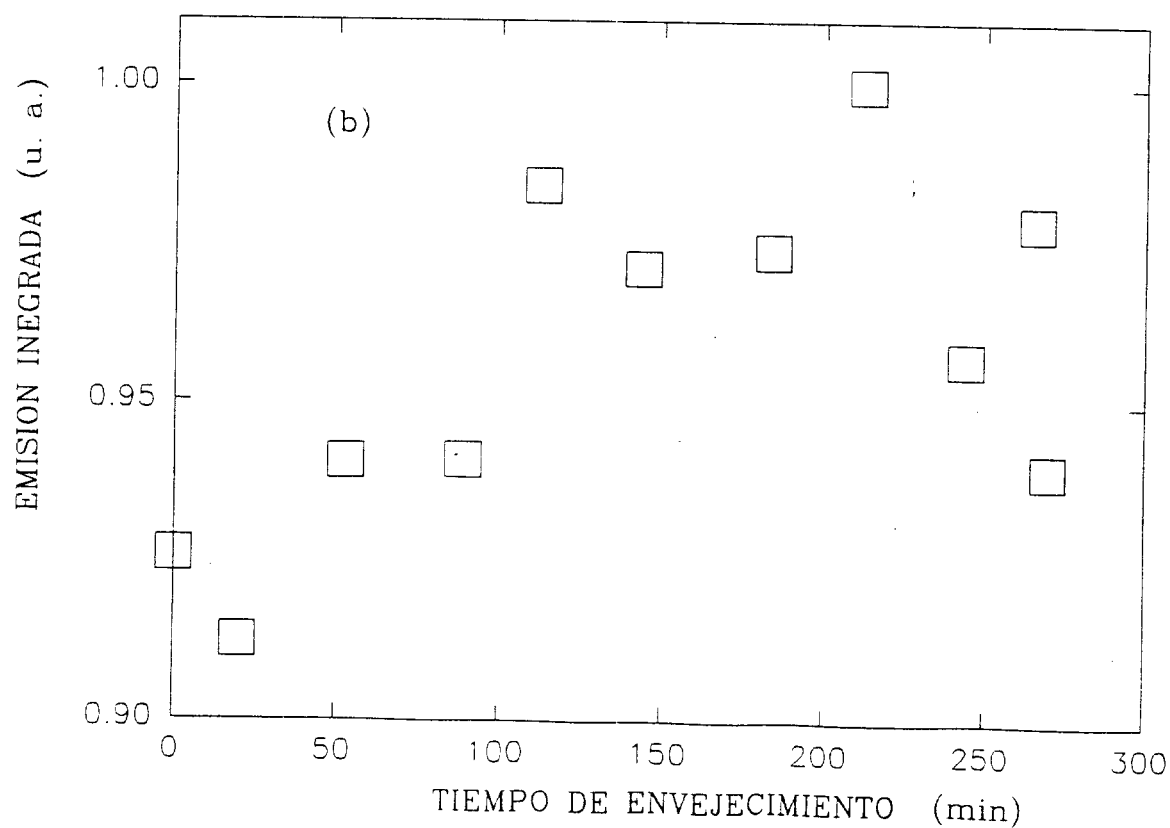
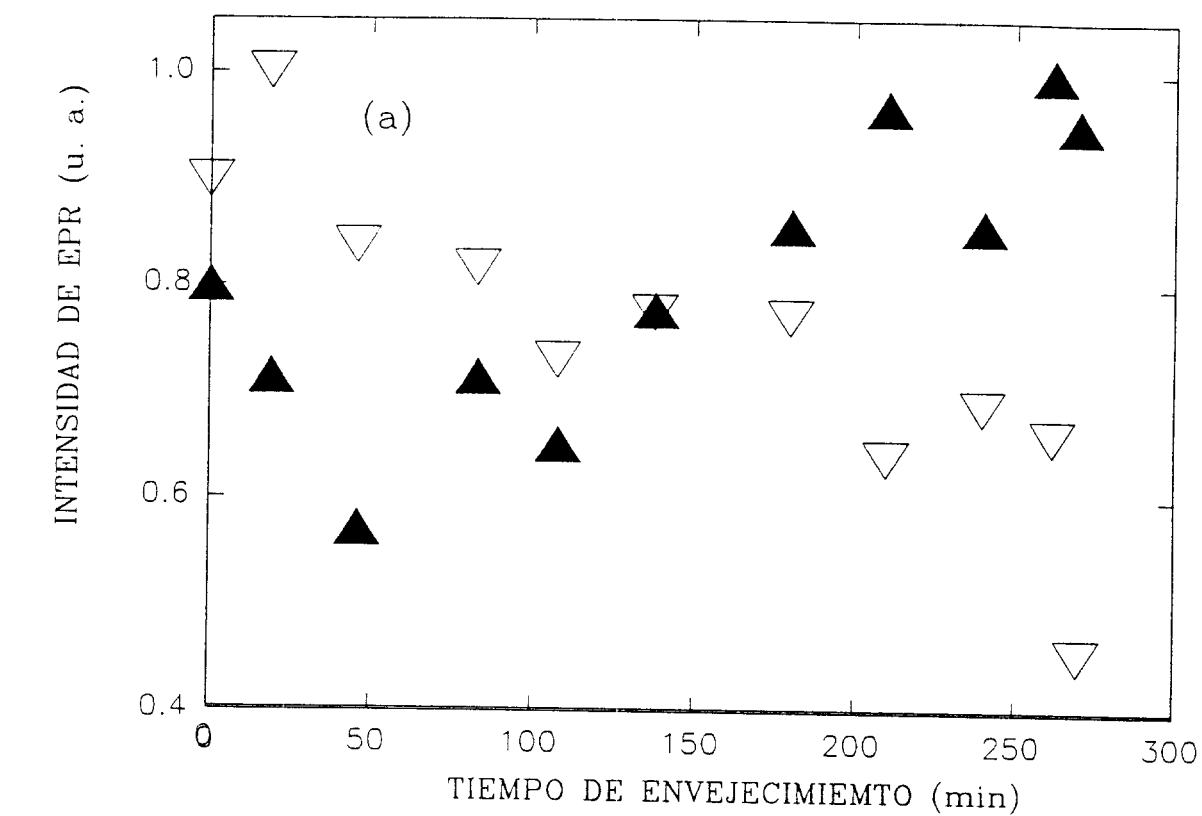


Figura III.24.- Gráficas de la variación de la intensidad I_1 (∇) e I_2 (Δ) en función del tiempo de envejecimiento.

PARAMETROS DE AJUSTE PARA LA EMISION A DISTINTOS td

td (microseg)	I(415) u.a.	FWHM (eV)	I(419)u.a.	FWHM (eV)
100	0.43	0.07019	0.3	0.09824
200	0.38	0.07019	0.28	0.09828
300	0.26	0.07019	0.35	0.09828
400	0.3	0.07019	0.239	0.09828
500	0.26	0.07019	0.22	0.08824
600	0.25	0.07019	0.2	0.09476
800	0.1842	0.07019	0.1789	0.09629
1000	0.1684	0.07019	0.1526	0.09529
1200	0.1474	0.07019	0.1311	0.1
1500	0.1158	0.07019	0.01	0.1
2000	0.072	0.07019	0.068	0.09476
2500	0.046	0.07019	0.046	0.09824

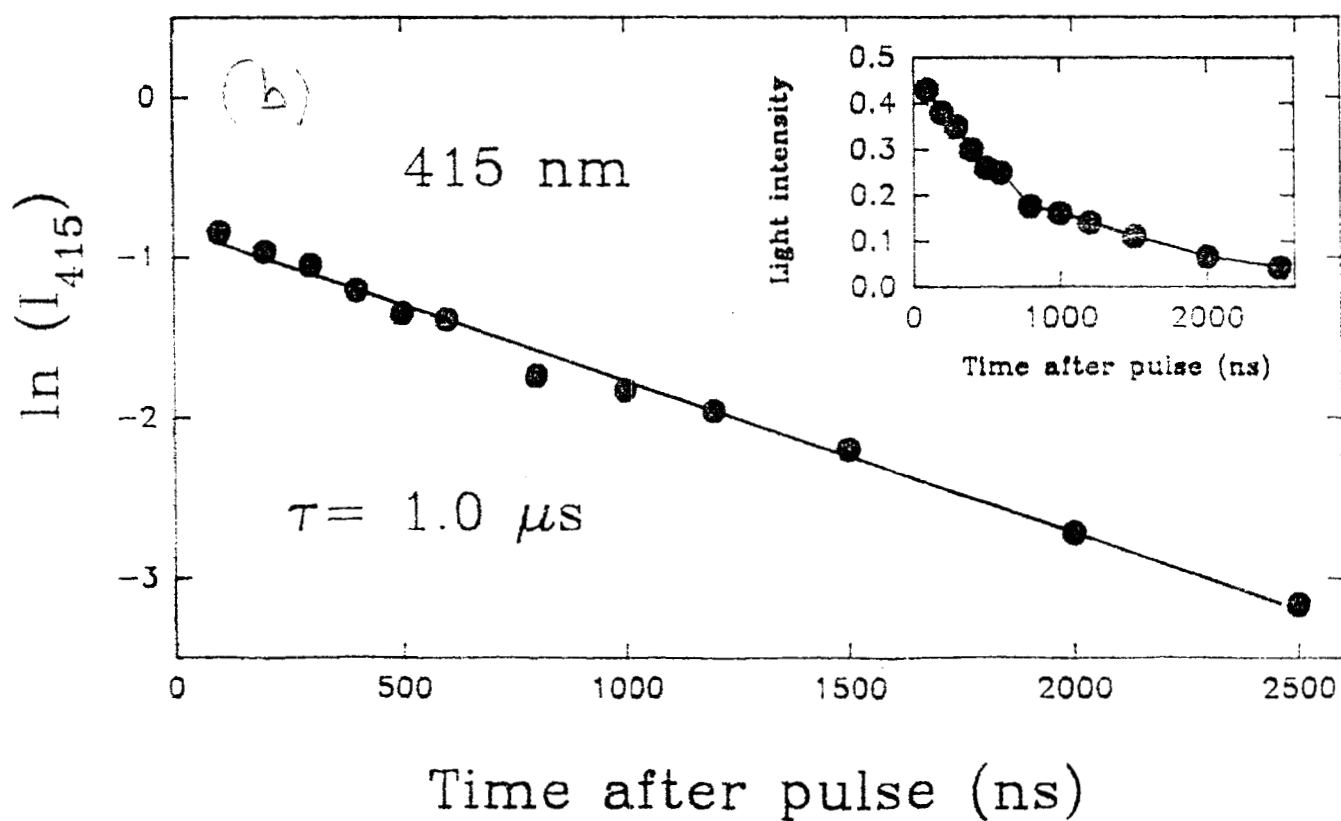
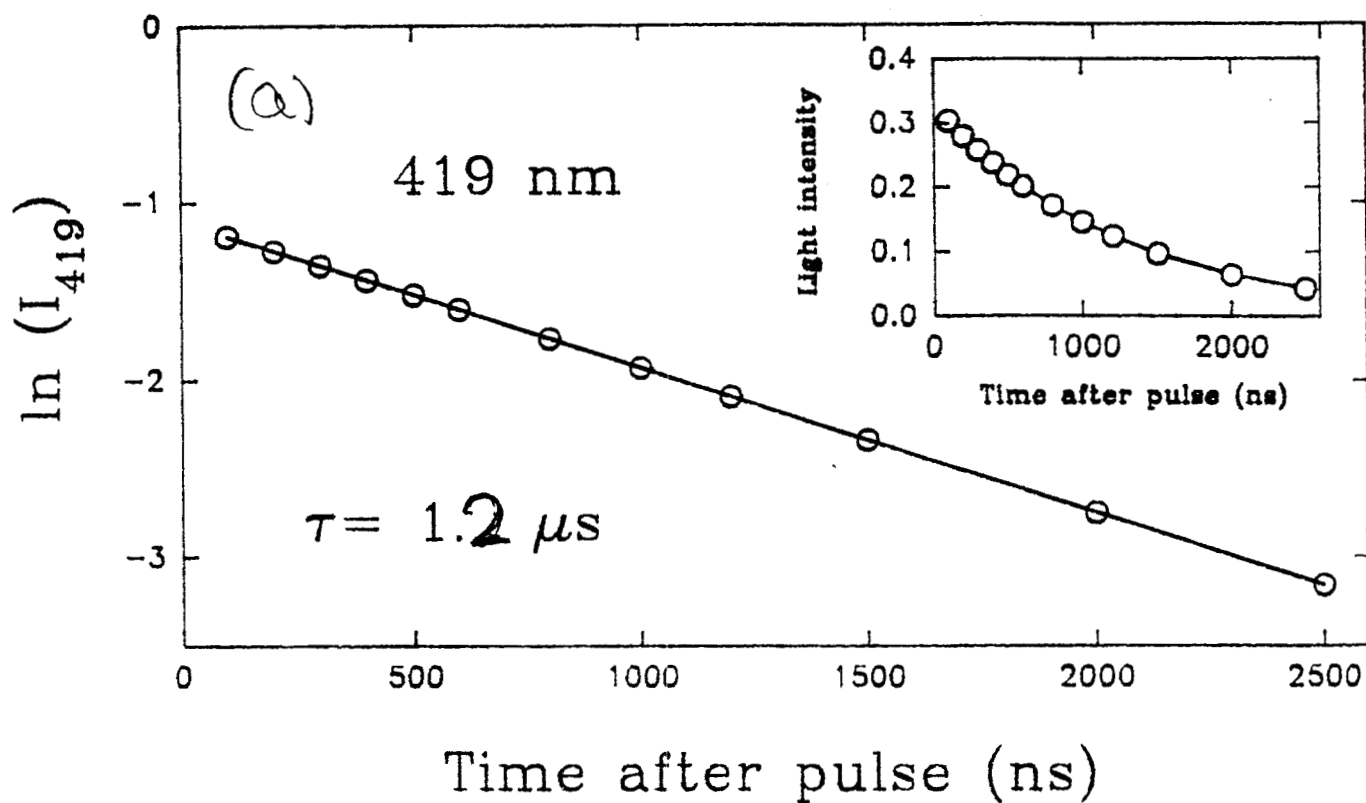


Figura III.25.- Evolución del espectro de emisión del KCl:Ba,Eu como función del td de la banda en 415 nm y de la banda en 419 nm.

emisión de los dipolos Eu^{2+} -vacancia, presentes en la muestra. Por otra parte, la presencia de la banda de emisión en 415 nm en cristales templados de $\text{KCl}:\text{Ba},\text{Eu}$ es el resultado de que el ion de europio se "ve" perturbado por la presencia de los iones de bario en la red del KCl . La intensidad de esta emisión y la baja concentración de los iones de Eu en nuestras muestras indica que los centros Ba-Eu se forman preferencialmente en este sistema. Si este tipo de centros son formados preferencialmente en KCl , entonces es posible que ocurra una interacción entre el europio y el bario aún para bajas concentraciones de ambos tipos de iones. Esta situación poco común esta en contraste al caso en donde se ha observado una distribución estadística de los iones de impureza metálica divalente en halogenuros alcalinos^(10y11). En nuestro caso, la asociación preferencial entre los iones de Eu^{2+} y Ba^{2+} en KCl se pueden explicar por la sugerencia de Rubio et al⁽⁴⁾, la cual establece que siempre que el radio promedio de las dos impurezas es casi idéntico al del catión de la red al cual sustituye, hay una fuerte tendencia a la formación de complejos; probablemente para reducir la deformación introducida en la red por la presencia de cada impureza aislada. Una vez que estos pequeños complejos se forman, se espera que estos sean muy estables en la red, en buena coincidencia con nuestras observaciones y características del espectro de emisión en nuestras muestras templadas.

CONCLUSIONES

En resumen, se ha realizado un estudio sistemático de las propiedades ópticas a temperatura ambiente de muestras templadas de KCl:Ba,Eu . Las conclusiones más importantes obtenidas a partir de los resultados de este trabajo son:

— Del análisis de las características espectroscópicas de los espectros de emisión y excitación de nuestras muestras doblemente contaminadas, por medio de las técnicas de fotoluminiscencia UV-visible y de espectroscopía laser de tiempos resueltos fué posible, por primera vez, identificar la estructura "oculta" de la banda de emisión de 417 nm (Fig. 5, Cap. III), característica de las muestras templadas de KCl:Ba,Eu . Dicha estructura se ha atribuido a distintos sitios del Eu^{2+} en la red del $\text{KCl:Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ que se presentan en éste sistema como resultado de la tendencia por parte de los iones de Ba^{2+} y Eu^{2+} para formar pequeños y muy estables complejos Ba-Eu en la red de KCl, aún despues de que éstas han sido sometidas al más severo "templado" a RT, i.e. despues de permanecer por 24 hrs. a 850 °K y templados después en acetona.

— Estos resultados estan en buena correlación con los obtenidos usando la técnica de R.P.E. De acuerdo con los resultados de estos experimentos, en la estructura del espectro de R.P.E. de nuestras muestras recién templadas es posible identificar "lineas" adicionales a las del espectro típico del KCl:Eu^{2+} (Espectro I_2 , Fig. III.23).

— Dado que las líneas del espectro I_2 se observan únicamente en muestras doblemente contaminadas de $\text{KCl}:\text{Ba},\text{Eu}$ se les ha asociado con aquellos sitios en los que los iones de Eu^{2+} se encuentran "perturbados" por la presencia de los iones de Ba^{2+} . De acuerdo con esta identificación, la presencia de iones de Ba^{2+} en la vecindad de los iones de Eu^{2+} modificaría el valor (y quizás la simetría) del campo cristalino en los sitios de éste último, haciendo posible la resolución del espectro I_2 .

— Esta identificación está en buena concordancia con la correlación que se observa en la evolución, como función del tiempo de envejecimiento a RT, de la intensidad integrada de emisión del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ y la intensidad de las líneas I_1 e I_2 del espectro de RPE.

— Todos estos resultados concuerdan con las ideas derivadas del "criterio del radio iónico" para predecir el "apareamiento" entre impurezas M^{2+} en la red de H. A.

— De acuerdo con este criterio, dado que el Ba^{2+} ($1.34 \text{ \AA}$) y el Eu^{2+} ($1.09 \text{ \AA}$) son ligeramente mayor y ligeramente menor, respectivamente, que el K^+ ($1.33 \text{ \AA}$) al cual sustituyen en la red del KCl , cuando estos iones se acoplan a través del Cl^- se ajustan muy bien dentro del espacio disponible (parámetro de red $6.28 \text{ \AA}$), en esta red cristalina.

En el sistema KCl:Ba,Eu, nuestros resultados muestran, por primera vez evidencia experimental sobre la tendencia del bario y del europio para formar pequeños agregados en la red del KCl despues de un severo templado. Dado el alto grado de traslape entre las emisiones que componen la banda de 417 nm, unicamente la espectroscopía de tiempos resueltos permitió obtener estos resultados de manera evidente. Se tiene de esta forma la posibilidad de estudiar por medio de esta técnica las propiedades ópticas de sistemas de H. A. doblemente contaminados con iones M^{2+} (por ejemplo NaCl:Sr,Eu) en los que, a partir del criterio del radio iónico, se pudiera esperar cierta tendencia por parte de las impurezas metálicas para formar "parejas". Como ya se mencionó, el poder continuar con este tipo de trabajos es muy importante en vista de la potencial aplicación de estas ideas para el diseño de materiales sólidos con propiedades ópticas específicas.

Finalmente es importante mencionar que el estudio de la luminiscencia de tiempos resueltos, aunque no es una técnica tradicional, resulta ser una técnica poderosa digna de explotarse sobre todo en sistemas en donde uno desea "resolver" la banda de emisión cuya "estructura" resulta estar constituida no sólo por una gaussiana o lorentziana; sino por otras componentes cuyo decaimiento es más rápido. Y con ello, también se puede determinar la evolución de las bandas de la emisión en estudios de procesos de agregación-precipitación.

R E F E R E N C I A S

1. G. C. Taylor, J. E. Strutt and E. Lilley, Phys. Stat. Sol., (a) 67, 263 (1981).
2. Barret, Nix, Tetelman, "Introduction to Engeniering of Materials Science".
3. Rubio O., J., Rev. Mex de Fis., 35, 4 552 (1989).
4. J. Rubio O., H. Murrieta, R.C. Powell and W.A. Sibley, Phys. Rev., B 31, 59 (1985).
5. Rubio Oca, J. "Procesos luminiscentes en sólidos", Ciencia, 37, 169 (1986).
6. Murrieta S., H., Hernández A. J.M. and Rubio O., J., "About the optical properties of the Eu-ion as an impurity in non-metalic crystals", Kimann, Vol. 5, 75 (1983).
7. Wolfenstine J.B., Fies, R.F. and Stoeber, T.G., "Lattice Defect Equilibrium in KCl:Eu⁺⁺", Phys. Stat. Sol., (a) 56, 355 (1979).
8. Stepien-Damm, J. and Dubiel, M., "Effect of Eu²⁺ Concentration on Lattice Parameter and Density of KCl Crystals", Phys. Stat. Sol., (a) 59, 743, (1980).
9. Yeung Y.Y. and D.J. Newman, "Local Distortion and Spin-Hamiltonian Parameters for Eu²⁺ Sites in the Alkali Halides", J. Phys. C: Solid State Phys., 21, 537 (1988).
10. Nicula, Al., Panau, O., and Giergiv, L.V., "Covalency and EPR by perfine structure constant of Eu²⁺ in crystals", Physics Letters, A Vol. 119, No. 2, 92 (1986).
11. Kalabukhov, N.P. and Kovalev, V.K. "Optical Properties of Europium-doped alkali halide crystals", Optics & Spect., (USA) 30, No. 1, 53 (1974).
12. H. Verdiguél G., J. Hernández A., C. Flores J., and H. Murrieta S. Phys. Rev., B 43, 2, 1781 (1991).
13. J.D. Jackson., "Classical Electrodynamics", Second Ed., John Wiley and Sons.

14. H. Goldstein., "Classical Mechanics", Second Ed., Addison Wesley Pub. Co.
15. Leonard I. Schiff, "Quantum Mechanics", 3^{ed} Ed. International Student.
16. De la Peña, L., "Introducción a la Mecánica Cuántica", Ed. CECSA.
17. Barrow, G. M., "Molecular Spectroscopy".
18. Bethe, Hans A., Jackiw, Roman W., "Intermediate Quantum Mechanics".
19. Muñoz Flores, A.F., Tesis Doctoral.
20. Di Bartolo, B., "Optical Interactions in Solids", John Wiley & Sons, Inc.
21. Dexter, D.L., "Absorption of Light by Atoms in Solids", Phys. Rev., 101, 1 48 (1956).
22. Heitler, Walter, "The Quantum Theory of Radiation", Third Edition, Oxford at the Clarendon Press.
23. Thorne, H.P., "Spectrophysics".
24. López, F.J., Murrieta S., H., Hernández A., J. and Rubio O., J., "Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals", Phys. Rev., B, 22, 12, 6428 (1980).
25. J.L. Pascual, L. Arizmendi, F. Jaque and Agullo-López F., J. Lumin, 17, 325 (1978).
26. L. Marculescu, Phys. Status. Solid., B 80, 265 (1977).
27. J. García-Solé, C. Zaldo, and F. Agulló-López, J. Lum., 24/25, 193 (1981).
28. J. García-Solé, C. Zaldo and F. Agulló-López, Phys. Rev., B 25 3050 (1982).
29. Rubio O., J., H. Murrieta S. and J. Hernández A., F.J. López., "Addendum to Optical Absorption...", Phys. Rev., B, 24, 8, 4847 (1981).
30. Aguilar G., M., Rubio., J., López, F.J., García-Solé, J. and Murrieta S., H., Solid State Comm., 44, 2, 141 (1982).

31. García-Solé, J., Aguilar G., M., Agulló-López F., H. Murrieta S. and J. Rubio O., Phys. Rev., B, 26, 6, 3320 (1982).
32. Rubio O., J., Flores, M.C., Murrieta S., H., and Hernández A., J., and Jaque F. López, F.J., Phys. Rev., B, 26, 4, 2199 (1982).
33. Carrillo H., E., García-Solé, J., Soullard, J. and Rubio, O., J., Japanese Journal of Applied Physics, 22, 5, L301 (1983).
34. Muñoz F., A., Cabrera B., E., Riveros R., H., Marco Patrón and Rubio O., J., Phys. Rev., B 31, 12, 8196 (1985).
35. Muñoz F., A., Galo, A., Patrón; M. and Rubio O. J., Phys. Rev., B, 32, 12, 8408 (1985).
36. Cassi, D., Manfredi, M., and Solzi, M., Short Notes, Phys. Stat. Sol., (b) 135, K143 (1986).
37. Cyvinski, R., Fava, R., Manfredi, M. and Mugenski, E., Phys. Stat. Sol., (b) 143, 433 (1987).
38. Rubio O., J., Muñoz F., A. and García M., J., Phys. Rev., B 36, 15, 8115 (1987-II).
39. Rubio O., J., Muñoz F., A., Zaldo, C., and Murrieta S., H., Solid, State Comm., 65, 4, 251 (1988).
40. Hernández A., J., Gory, W. K. and Rubio O., J., J. Chem. Phys., 72 (1), 198 (1980).
41. E. H. Orozco, A. A. Mendoza, H. Murrieta S. and J. Rubio O., J. Phys. C; Solid State phys., 20, 485 (1987).
42. M. José Yacamán and G.A. Basset, J. Appl. Phys., 47, 2313 (1976).
43. F. Cusso, J. García-Solé, H. Murrieta S., J. Rubio O. and F. J. López, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Matt.
44. J. Hernández, W.K. Cory and J. Rubio O., Jap. J. of Appl. Phys., 18, 3, 533 (1979).
45. J.E. Muñoz-Santiuste and J. García-Solé, Phys. Rev., B 38, 10874 (1988).
46. J.E. Muñoz-Santiuste, J. García-Solé and M. Manfredi, Phys. Rev., B 42, 11339 (1990).
47. A. F. Muñoz Flores. Tesis de Maestría (Octubre 1985).

48. C. Medrano, H. Murrieta S. and J. Rubio O., J. Lumin., **29**, 223 (1984).
49. J. García M., J. Hernández A., E. Carrillo H. and J. Rubio O., Phys. Rev., **B 21**, 5012 (1980).
50. D.L. Dexter, J. of Chem., Phys., **21**, 5, 836 (1953).
51. J. Sugar and N.J. Spector, Opt. Soc. Am., **64**, 1484 (1974).
52. L.D. Merkle, R.C. Powell, T.M. Wilson, J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 3103 (1978).
53. R.A. Hewes and M.V. Hoffman, J. Lumin., **3**, 261 (1971).
54. G. Blasse, Phys. Stat. Sol. **55b**, K131 (1973).
55. A.I. Sors and E. Lilley, Phys. Status. Solidi, **27a**, 469 (1975).

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

- Figura I.1.- Esquema de los coeficientes de probabilidad de Einstein.
- Figura I.2.- Diagrama Configuracional para los procesos de absorción y de emisión.
- Figura I.3.- Sistema de dos niveles para la absorción de radiación electromagnética, por un sólido cristalino.
- Figura I.4.- Algunas de las posibles configuraciones que pueden ocupar, la impureza divalente y la vacante catiónica asociadas (par I-V): a) Configuración a primer vecino, b) a segundo vecino y c) impureza divalente y vacante aisladas.
- Figura I.5.- Representación esquemática del origen de las dos bandas de absorción del Eu^{2+} , en sólidos.
- Figura I.6.- Espectro de fotoluminiscencia del ion Eu^{2+} en la serie de los cloruros alcalinos.
- Figura I.7.- Mecanismo de decaimiento del nivel excitado E_g de la configuración $4f^65d$. Los dos mecanismos mostrados son de naturaleza no-radiativa y se representan por la línea ondulada.
- Figura I.8.- Diagrama Configuracional para los estados base y excitados del ion Eu^{2+} en NaCl y KCl entre los cuales ocurren los procesos de absorción y emisión.

Figura I.9.- Espectros de absorción óptica a RT, para el Eu^{2+} en la serie de los cloruros alcalinos.

Figura I.10.- Espectros de absorción óptica a temperatura ambiente de Eu^{2+} en NaCl con una concentración de impurezas de 600 ppm para una muestra recién templada (I) en cristal envejecido dos años (IIa); y una muestra envejecida 6 años (IIb) (de López et. al. 1980).

Figura I.11.- Espectro de emisión de Eu^{2+} en NaCl, excitado a 350nm de las mismas tres muestras cuyo espectro de absorción se presentó en la Fig. 8. Se muestra en líneas punteadas la descomposición del espectro en las bandas de emisión en 410, 427, 429 y 485. (de López et. al. 1980).

Figura I.12.- Evolución del espectro de emisión del Eu^{2+} en KCl como función del tiempo de recocido (tratamiento térmico) en 200°C. (de Rubio et. al. 1981).

Figura I.13.- Intensidad (área bajo la curva), de las bandas de emisión de Eu^{2+} en KCl (270 ppm) vs. tiempo de envejecimiento a 200°C. (de Rubio et. al. 1981).

Figura I.14.- Intensidad del espectro de excitación corregido para las bandas de emisión cuyo pico se encuentra en 419 (curva sólida), 439 (líneas punteadas; y 478 nm (curva doble punteada)) en KCl: Eu^{2+} . (de Rubio et. al. 1981).

CAPITULO II.

Figura II.1.- Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro Perkin Elmer, Modelo λ -5.

Figura II.2.- Diagrama del Fluorómetro LS-5.

Figura II.3.- Arreglo esquemático para la medición de los espectros de tiempos resueltos y de las vidas medias.

Figura II.4.- Diagrama del equipo de E.P.R.

CAPITULO III.

Figura III.1.- Espectro de Emisión del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 337\text{nm}$), sin tratamiento térmico "AG" (as-grown).

Figura III.2.- Espectro de Excitación del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, sin tratamiento térmico "AG" (as-grown).

Figura III.3.- Espectro de Emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 337\text{nm}$) tomado a temperatura ambiente (300°K) del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado en acetona "Q".

Figura III.4.- Espectro de excitación a RT del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado "Q".

Figura III.5.- Espectro de Emisión de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 337\text{nm}$).

Figura III.6.- Espectro de Excitación de KCl:Eu^{2+} .

Figura III.7.- Mediciones para la Vida Media del Eu^{2+} (solo) en KCl .

Figura III.8.- Curva de decaimiento de la luminiscencia en 417nm del KCl:Ba, Eu a R.T.

Figura III.9.- Vida Media como función de $\lambda(\text{nm})$ (recuadro).

Figura III.10.- Razón entre intensidades de la emisión del $\text{KCl:Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ (a) I_{440}/I_{410} como función del tiempo de retardo, a R.T.

Figura III.11. hasta Figura III.22.- Evolución de la emisión para diferentes tiempos de retardo ($\lambda_{\text{exc}} = 337\text{nm}$, laser).

Figura III.23.- Espectros de EPR (a) para KCl:Ba, Eu templado en acetona.

Figura III.24.- Gráficas de la variación de la intensidad I_1 (∇) e I_2 (Δ) en función del tiempo de envejecimiento.

Figura III.25.- Evolución del espectro de emisión del KCl:Ba, Eu como función del td de la banda en 415 nm y de la banda en 419 nm.