

✓ **PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES METÁLICOS TRIVALENTES
DEL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS INCORPORADOS EN
SOLIDOS CRISTALINOS Y AMORFOS**

TESIS QUE PRESENTA:

✓ **M. en C. Rebeca Sosa Fonseca**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS

ASESOR: ANTONIO MUÑOZ FLORES

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

México D.F. Mayo 6, 2002

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de éste trabajo, en el Laboratorio de Espectroscopía Magnetóptica, del Depto. de Física, he tenido la satisfacción de trabajar con un excelente grupo de personas. Sin su apoyo, sin su ánimo y sin su asistencia; mi estancia en la UAM-I no habría sido tan benéfica y provechosa como lo ha sido. En primera instancia, quiero expresar mi gratitud especialmente al Dr. Antonio Muñoz Flores como principal director del presente trabajo. Su constante atención, la dirección que le dio a mi trabajo, la experiencia que obtuve al trabajar en un gran número de sus proyectos, y simplemente el trato cordial que me brindó, ha sido invaluable.

Agradezco también al Dr. Julio Rubio Oca la supervisión y las discusiones de los resultados del presente trabajo; así como el apoyo que siempre me ha dado.

Es importante destacar también la contribución del Dr. Roger Ronald Petrin, de la Universidad Estatal de Oklahoma, U.S.A., por sus amplias discusiones y por el desarrollo del programa del tratamiento de los datos; durante su estancia en el Laboratorio de Espectroscopía de la UAM-I.

Quiero agradecer también la colaboración del Dr. Rogelio Rodríguez y al Fís. Mario Flores del área de Polímeros del Departamento de Física, quienes se ocuparon de la síntesis y preparación de las muestras de polímeros dopados con lantánidos trivalentes.

Finalmente, hago un reconocimiento al Sr. Miguel Vázquez Villa, por su constante e incondicional asistencia técnica.

Este trabajo fue apoyado parcialmente por CONACyT mediante el Proyecto No. ; además de haberme otorgado la Beca de Doctorado durante el periodo 1993-1997.

DEDICADA A:

A Mónica y a Alberto
los motores de mi vida.

A Ranulfo y a Irene
en eterno agradecimiento por otorgarme la vida.

A mis hermanos
por su cariño y su incondicional apoyo.

“Si resulta que mi mejor esfuerzo
no es suficiente ...
al menos no tendré que mirar atrás
y decir que tuve miedo de intentarlo”.

CONTENIDO

— INTRODUCCIÓN	4
— CAPÍTULO 1.- CONCEPTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	9
1.1 Modelos espectroscópicos	10
1.2 Absorción y Emisión de Radiación	14
1.3 Reglas de Selección	32
1.4 Coeficientes de Einstein. Ecuación Fundamental de la Absorción	37
— CAPÍTULO 2.- ÁTOMOS Y IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES	50
2.1 Configuración Electrónica	51
2.2 Propiedades Electrónicas y Espectros de Iones Lantánidos Trivalentes	58
2.3 Tierras Raras Trivalentes en Sólidos	58
— CAPÍTULO 3.- TEORÍA DE JUDD – OFELT Y TRANSICIONES ELECTRONICAS	64
3.1 Transiciones Radiativas. Teoría de Judd-Ofelt	64
3.2 Transiciones No-Radiativas. Decaimiento Multifonónico	68
3.3 Decaimiento No-Radiativo. Transferencia de Energía ion-ion, ion-red	71
— CAPÍTULO 4.- MATERIALES Y TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	
4.1 Preparación de Materiales	77
4.2 Espectros de Absorción	78
4.3 Espectros de Emisión	81
4.4 Tiempos de Vida Media y Espectroscopía de Tiempos Resueltos	82

—	CAPÍTULO 5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	85
	5.1 Propiedades Fluorescentes del PMMA:PAAc	87
	5.2 Propiedades Espectroscópicas del ion Er^{3+} y del ion Nd^{3+} en PMMA:PAAc	88
	5.2.1 Propiedades Fisicoquímicas del PMMA:PAAc: Er^{3+} y del PMMA:PAAc: Nd^{3+}	88
	5.2.2 Espectros de Absorción	90
	5.2.3 Parámetros de Judd-Ofelt y Propiedades Fluorescentes del PMMA:PAAc: Er^{3+} y del PMMA:PAAc: Nd^{3+}	91
	5.3 Propiedades Espectroscópicas del ion Eu^{3+} en PMMA:PAAc	95
	5.2.1 Propiedades Fisicoquímicas del PMMA:PAAc: Eu^{3+}	95
	5.2.2 Espectros de Absorción PMMA:PAAc: Eu^{3+}	96
	5.2.3 Parámetros de Judd-Ofelt y Propiedades Fluorescentes del PMMA:PAAc: Eu^{3+}	96
—	CONCLUSIONES	98
—	APENDICE. Programa para calculo de los parámetros de Judd-Ofelt.	102
—	REFERENCIAS	104

INTRODUCCIÓN

El entendimiento de los procesos luminiscentes que ocurren en los materiales sólidos con iones del grupo de las tierras raras (TR^{3+}) incorporados, es una parte importante en el desarrollo de materiales o dispositivos ópticos. Cuando a un sólido - cristal, vidrio o polímero- se le incorporan iones lantánidos trivalentes, como también se conoce al grupo de las tierras raras, estos les pueden proporcionar propiedades ópticas invaluable para su aplicación tecnológica. Algunos de estos materiales han tenido importantes aplicaciones tecnológicas, como son las guías de onda óptica, las fibras amplificadoras, los dispositivos de almacenamiento de información óptica y los láseres de estado sólido de banda estrecha. La luminiscencia que exhiben estos materiales hace posible entender y conocer, entre otros fenómenos, el comportamiento de los convertidores de frecuencia y otros procesos que dependen de las interacciones ópticas ion-ion y de las interacciones del ion lantánido con sus alrededores, [1-14].

En particular, los polímeros luminiscentes se han hecho atractivos debido a sus diversas aplicaciones tecnológicas como son, el desarrollo de los diodos emisores de luz y la fabricación de láseres con base orgánica. Los materiales poliméricos dopados con tierras raras trivalentes proporcionan alternativas de peso ligero y bajo costo con respecto a los vidrios o a los sistemas vidrio-cerámica, además de proporcionar la misma eficiencia luminiscente, [1-10].

Existen pocos trabajos en la literatura sobre las propiedades ópticas básicas de sistemas poliméricos cuando estos son activados con iones lantánidos trivalentes. Por la importancia que tienen estos materiales, quisimos investigar acerca de la naturaleza de la luminiscencia auto-activada y los mecanismos de transferencia de energía observadas en este tipo de materiales. En este trabajo se presenta un estudio experimental sistemático sobre los efectos ópticos de iones lantánidos trivalentes Eu^{3+} , Er^{3+} y Nd^{3+} , incorporados a distintas concentraciones en copolímeros de

polimetil metacrilato y poliácido acrílico, PMMA:PAAc. El trabajo que aquí se presenta, consistió fundamentalmente de:

- El estudio y la caracterización, en forma sistemática, de las propiedades ópticas (espectros de absorción, de emisión, y de excitación) de copolímeros de PMMA:PAAc, contaminados con impurezas de iones lantánidos trivalentes, Eu^{3+} , Nd^{3+} y Er^{3+} , del grupo de las tierras raras. Esta caracterización se llevó a cabo como función de i) la concentración de iones de tierras raras trivalentes, para lo cual se prepararon muestras con concentraciones de: 0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% y 3% mol, del ion lantánido; y ii) la temperatura, en el intervalo de 70 K hasta 300 K.
- Estimación de los parámetros de Judd- Ofelt: intensidades de oscilador, probabilidades de transición y los “branching ratios”.
- Análisis y la caracterización de los mecanismos de la transferencia de energía que se observan en estos materiales por medio de las técnicas de espectroscopia LASER de estados excitados, o de tiempos resueltos.

En algunos trabajos recientes se han estudiado algunas de las propiedades ópticas de polímeros dopados con tierras raras trivalentes; sin embargo, el papel que juega la emisión intrínseca del material y la transferencia de energía matriz-ion, que se observa en este tipo de materiales no había sido caracterizado, hasta la realización de este trabajo. Por otro lado, dadas las propiedades espectroscópicas del Eu^{3+} y de Er^{3+} , que son bien conocidas, es posible usarlos como “sondas ópticas” para entender el comportamiento óptico de los polímeros, como se ha hecho en sistemas cristalinos y en vidrios, [11 - 14].

El copolímero de PMMA:PAAc, contaminado con iones lantánidos trivalentes, muestra los espectros característicos del ion lantánido en el estado sólido bajo una excitación de UV. Los espectros de absorción de este copolímero con los distintos lantánidos muestran los espectros (de absorción y de emisión) característicos de cada ion lantánido libre; además de la banda intrínseca del material. En los espectros de emisión se observa una banda ancha similar al espectro del polímero sólo, y “huecos” en las frecuencias donde absorbe el ion lantánido respectivo, lo cual sugiere la existencia de un mecanismo de transferencia de energía de la matriz del copolímero al ion lantánido.

Ahora bien, para hacer una mejor caracterización óptica de los materiales, es importante obtener resultados cuantitativos que nos permitan esclarecer los procesos luminiscentes que en el material pueden estar ocurriendo. Una de las teorías utilizada con mayor frecuencia para estos efectos, es la teoría de Judd y de Ofelt, [15, 16]; la cual nos permite determinar, con buena precisión, cantidades luminiscentes importantes como, las intensidades de oscilador, las probabilidades de emisión espontánea, etc, hasta de ser posible, la eficiencia óptica. En ese sentido, la mayor contribución de este trabajo, ha sido el implementar esta teoría en el proceso para realizar una caracterización más completa de las propiedades ópticas de materiales.

Los espectros de absorción y de emisión de los lantánidos trivalentes están constituidos por un gran número de bandas en la región UV-VIS-NIR; las cuales corresponden principalmente a transiciones intraconfiguracionales entre estados $4f^n$, predominando las de tipo dipolar eléctrico. Dichos espectros, dependen críticamente de la composición química de la matriz en la que se encuentran inmersos. La estructura que los rodea, las electronegatividades de los iones, sus energías de ionización, las valencias y sus radios iónicos, son determinantes en las intensidades de las bandas de absorción y de emisión. Esto hace posible utilizar a los lantánidos como "sondas ópticas", para analizar las propiedades fluorescentes y discutir la estructura local de diversos materiales. De entre los distintos iones lantánidos, el Eu^{3+} es el más utilizado para tal efecto, [11-12].

Los mecanismos físicos relacionados con las transiciones $4f \rightarrow 4f$, características de las TR^{3+} , han sido objeto de un considerable número de estudios. Se sabe que para un ion libre las transiciones de tipo dipolar eléctrico entre estados de la misma configuración son estrictamente prohibidas por las reglas de paridad de Laporte, [15-18]. Los espectros ópticos producidos por estas transiciones son fundamentalmente de tipo dipolar eléctrico. Las transiciones de tipo dipolar eléctrico requieren de un cambio de paridad entre el estado inicial y el estado final de la transición; es por eso que las transiciones entre estados de la misma paridad pertenecientes a la configuración $4f^n$, son prohibidas. Sin embargo, si el ion ocupa un sitio no centro simétrico en la matriz, los términos impares del campo cristalino, estático o dinámico, mezcla estados de distinta paridad en los estados originales pertenecientes a la configuración $4f^n$, haciendo posibles las transiciones dipolares eléctricas, [12-16]. En consecuencia, el espectro observado en cristales, en vidrios y en polímeros surge de interacciones no-centro-simétricas que conducen a un mezclado de estados de paridad opuesta. El modelo más popular para cuantificar y describir las propiedades ópticas de las

transiciones electrónicas en los iones pertenecientes a la serie de los lantánidos trivalentes, es la Teoría de Judd-Ofelt, [15, 16]. En esta teoría la constante de oscilador f asociada a la intensidad de una banda de absorción se encuentra expresada en términos de tres parámetros fenomenológicos Ω^λ y tres elementos de matriz de operadores tensoriales reducidos U^λ en la forma, [18 - 24]:

$$f = 1.09 * 10^{11} \sigma (2J + 1)^{-1} \sum_{\lambda} \Omega^\lambda \cdot \varphi_i U^\lambda \varphi_f \quad (1)$$

Donde σ representa el baricentro de la banda de absorción en cm^{-1} . Los parámetros Ω^λ contienen todas las intensidades de campo cristalino (A_{cp}), la energía promedio de separación entre las dos configuraciones de paridad opuesta (Δ_{av}) y las integrales radiales. Por otro lado, los elementos de matriz reducidos del operador tensorial U^λ , para el Eu^{3+} , Nd^{3+} y Er^{3+} , están calculados por Carnall y Weber, [18-24]; los cuales usualmente, se consideran independientes de la matriz. Hasta ahora, la teoría de Judd-Ofelt ha sido aplicada y comprobada satisfactoriamente en muchos sistemas contaminados con los iones lantánidos de las tierras raras trivalentes.

A partir de esta teoría es posible estimar el valor de la constante de oscilador Ec. (1) de cada una de las transiciones observadas y comparar dicha estimación con el correspondiente valor experimental obtenido a partir de la expresión

$$f = 4.31 * 10^{-9} \int \epsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (2)$$

donde la cantidad 4.31×10^{-9} corresponde a $2.303 \text{ mc}^2 \times 10^3 / N\pi e^2$ y ϵ es la absorptividad molar a la energía $\sigma(\text{cm}^{-1})$.

La Teoría de Judd-Ofelt es una de las herramientas más útiles para obtener resultados cuantitativos sobre el comportamiento óptico de diversos materiales. De hecho, una vez que se han obtenido los parámetros Ω^λ 's a partir de los espectros de absorción y el índice de refracción del material, es posible obtener varias propiedades ópticas muy importantes, como son: las probabilidades de transición radiativa, las intensidades de oscilador, los "branching ratios" y las probabilidades de emisión espontánea radiativa, para las transiciones dipolares eléctricas típicas de los iones lantánidos trivalentes; esto permite establecer las bases para la optimización de las

propiedades ópticas del material en función de sus posibles aplicaciones tecnológicas. La probabilidad de emisión espontánea se puede determinar a partir de la expresión, [15-18]:

$$A[(S',L')J';(S,L)J] = \frac{64\pi^4}{3h(2J'+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} \quad (3)$$

En donde S_{ed} , es la intensidad de línea, que esta expresada por:

$$S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega^\lambda [S,L]J U^\lambda [S',L']J'{}^2 \quad (4)$$

Para su presentación esta tesis está dividida en cinco capítulos, en el primero se presenta un resumen de las ideas fundamentales de la teoría de la estructura atómica y su relación con la espectroscopia. En el capítulo dos, se proporcionan los conocimientos básicos requeridos para el entendimiento de las propiedades ópticas de los iones de tierras raras incorporados en materiales de estado sólido. Después de esa presentación en la que se muestra el origen de la estructura de los niveles de energía de los estados responsables de los espectros ópticas, se discuten los mecanismos responsables para transiciones entre dichos estados (capitulo tres). Estos mecanismos incluyen el decaimiento radiativo debido a las transiciones dipolares eléctricas, decaimiento multifonónico no-radiativo, y la transferencia de energía ion-ion no-radiativo.

En el capítulo cuatro, se presentan las técnicas experimentales utilizadas para las mediciones de este estudio; y en el capítulo cinco, se presentan los resultados obtenidos y se hace un análisis. Al final, se presenta un resumen de las principales conclusiones obtenidas del análisis y se sugieren algunas líneas de investigación que podrían ser de gran interés dentro del campo de las propiedades ópticas de materiales sólidos.

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

La espectroscopía como campo de investigación ha contribuido, en mucho, a nuestro conocimiento de la naturaleza de los fenómenos tanto físicos como químicos dentro de la materia; no sólo de nuestra planeta sino también del Sol, del espacio interestelar y de las estrellas más lejanas. La espectroscopía se utiliza fundamentalmente para la identidad, la estructura y el ambiente de los átomos y/o las moléculas, por medio del análisis de la radiación emitida o absorbida por ellos. La radiación que proviene del centro emisor o absorbedor, forma un espectro que esta constituido por bandas o líneas discretas y cada línea, banda o conjunto de bandas es característico del ion o molécula particular. Los procesos de absorción y emisión óptica que se presentan en materiales que contienen iones metálicos ópticamente activos, se deben básicamente a la interacción de la luz que incide sobre ellos. En este capítulo presentamos los conceptos básicos de la espectroscopía y los principales aspectos teóricos basándose en un tratamiento semiclassical, 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 de los iones ópticamente activos.

1.1 MODELOS ESPECTROSCÓPICOS

Desde el descubrimiento de las líneas oscuras en el espectro solar y las líneas de emisión en el espectro de las flamas, los arcos y las chispas, los físicos del Siglo XIX, consideraron a la espectroscopía como una herramienta muy poderosa para la realización de análisis químicos y físicos, cuantitativos. La espectroscopía experimental se comenzó a estudiar desde la mitad del S. XIX. Entonces ya se había observado que tanto el espectro de emisión como el espectro de absorción, del átomo de hidrógeno y de los átomos en general, están constituidos por líneas o bandas estrechas en frecuencias (o longitudes de onda) características. Algunos átomos tienen espectros muy complicados comparados con el del átomo de hidrógeno que es, relativamente, el más simple. En esa época el problema experimental era el de correlacionar las distintas líneas y bandas observadas en los espectros con la naturaleza química de la sustancia emisora, tarea que no fue nada fácil aún después del surgimiento de la mecánica cuántica; sin embargo hoy en día se cuenta ya con los espectros característicos de cada elemento que existe en la naturaleza y que forman la tabla periódica. Fue descubierto entonces, que las longitudes de onda presentes en un espectro atómico caen dentro de determinados conjuntos llamados series espectrales. La primera de estas series espectrales fue encontrada por Balmer en 1885, una ecuación empírica para explicar el arreglo regular espacial entre líneas del espectro de emisión del átomo de hidrógeno, [25, 29, 30],

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1.1)$$

en donde ν es el número de onda de una línea particular, R es la constante de Rydberg y $n = 3, 4, 5, \dots$. Posteriormente se encontraron teóricamente, series similares para átomos más complejos, las cuales llevan el nombre de acuerdo a sus descubridores:

SERIES	m	N
Lyman	1	2, 3, ...
Balmer	2	3, 4, ...
Paschen	3	4, 5, ...
Brackett	4	5, 6, ...
Pfund	5	6, 7, ...

TABLA 1.1.1 Series espectrales

El tratamiento cuantitativo de los datos espectroscópicos se hizo posible hasta después del desarrollo de la Mecánica Cuántica, a finales del Siglo XIX y principios del S. XX. La espectroscopía atómica fue, de hecho, la primera que proporcionó evidencias directas experimentales, a partir de las cuales se derivaron los distintos postulados de la Mecánica Cuántica. En 1900, Planck, en su estudio de la radiación del cuerpo negro, encontró que las leyes de la radiación no se podían explicar con bases puramente termodinámicas. Planck planteó la hipótesis de que la absorción y la emisión de energía por la materia no se podían efectuar de manera continua, sino en forma de “cuantos” finitos de energía, $E = h\nu$ ($h = 6.625 \times 10^{-34}$ Joule-seg, cte. de Planck).

Con su teoría atómica Bohr, 1913, obtuvo un espectacular logro para explicar el origen de las líneas espectrales. Para explicar el hecho de que el átomo de hidrógeno emite sólo en ciertas frecuencias -características, Bohr postuló que, en los átomos, los electrones ocupan estados o niveles con ciertos valores de energía (o de frecuencias) bien definidos. La causa de que un átomo emita luz es que el electrón, estando en un nivel de energía superior E_s , cae a un estado de energía inferior E_i , de tal manera que:

$$E_s - E_i = \Delta E = h\nu \quad (1.1.2)$$

en donde E_s y E_i son los niveles de energía superior e inferior, respectivamente. En esta forma cuando ocurre dicha transición electrónica, se emite un fotón de energía $h\nu$. Inversamente, el átomo puede absorber un fotón e ir desde el estado electrónico base a un estado de energía mayor. Bohr (1913) desarrollo un modelo teórico para el espectro del átomo de hidrógeno, en el cual pudo derivar la constante de Rydberg cuyo resultado fue, [25, 29 – 33],

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} (\text{cm}^{-1}), \quad (1.1.3)$$

sustituyendo m_e , la masa del electrón, e la carga eléctrica, c la velocidad de la luz y h la constante de Planck, el resultado es de 1.097×10^7 (cm^{-1}).

Hubo otras modificaciones al trabajo sobre la estructura atómica de Bohr hasta que Schrödinger (1926), incorporando las propiedades de onda y de partícula de la radiación electromagnética y el principio de incertidumbre de Heisenberg, desarrolló la forma teórica de la Mecánica Cuántica tal y como la conocemos hasta ahora, para describir el comportamiento de los sistemas microscópicos.

A partir de entonces se han hecho diversos desarrollos teóricos con la finalidad de buscar la solución de la ecuación de Schrödinger aplicada a diversos sistemas particulares. Por ejemplo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, aplicada al átomo de hidrógeno esta dada por:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E + V)\Psi = 0 \quad (1.1.4)$$

en donde m es la masa del electrón $V = -e^2/r$ es la energía potencial debida a la interacción electrostática y r es la distancia entre el electrón y el núcleo. Ψ , es la función de onda total, que describe la probabilidad de que un electrón se encuentre en cierto estado. Usualmente, es conveniente expresar la función de onda total Ψ en coordenadas polares; ya que ésta se puede expresar matemáticamente como un producto de la parte radial R y la parte angular Y , así

$$\Psi = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad \text{o también} \quad \Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

De manera que la ecuación de Schrödinger en coordenadas polares, es

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\theta} \right) \right) + \frac{1}{r^2 \sin\phi} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E + V)\Psi = 0 \quad (1.1.5)$$

Esta ecuación es la ecuación diferencial de la función de onda Ψ , del electrón en un átomo de hidrógeno; la cual, bajo ciertas condiciones, especifica totalmente del comportamiento del electrón. El desarrollo para la solución de esta ecuación se encuentra en varios libros de Mecánica Cuántica o de la Teoría de la estructura atómica (Ver [25, 27 y 29], por ejemplo), y no es el caso de exponerla aquí. Lo que sí es importante mencionar aquí es que al resolver la Ec. (1.1.5), resulta que se requieren cuatro números cuánticos, incluyendo el del espín para describir al electrón en un átomo de hidrógeno, en lugar del único número cuántico de la teoría de Bohr.

Para la nomenclatura utilizada en este campo, es suficiente considerar los cuatro números cuánticos fundamentales denominados usualmente por n , l , m_l , y m_s ; estos son, a saber, los números cuánticos principal, azimutal, magnético y de espín. El número cuántico principal n , como su nombre lo indica, es el índice principal de la energía de un electrón y n toma todos los valores enteros desde la unidad al infinito (en cuyo caso, el electrón se ha removido del átomo, quedando éste ionizado). Para los otros números cuánticos tenemos:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$$

$$m_s = \pm 1/2$$

y aquellos electrones con $l = 0, 1, 2, 3, 4$ son conocidos por las letras s, p, d, f, g , respectivamente. En este esquema la configuración, en el estado base, de los electrones es caracterizada por un coeficiente que identifica a la capa o nivel energético; una letra, que identifica una subcapa o un subnivel y un superíndice que identifica el número de electrones contenidos en la capa o subcapa. De esta manera el átomo de hidrógeno en su estado base está representado por el símbolo $1s^1$, o simplemente $1s$; y a esta se le conoce como *configuración atómica*. Cuando hay más de un solo electrón los números cuánticos atómicos están definidos por:

$$L = \sum l_i \quad M_l = \sum (m_l)_i \quad S = \sum m_s$$

Y la *multiplicidad de espín*

$$m = 2S + 1$$

en donde L representa ahora el momento magnético total (con $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ y se representan por las letras S, P, D, F, G, ..., respectivamente). J es un vector que especifica la dirección que mantiene el momento angular total y el momento angular de espín y está dado por $J = S + L$, [25,27,29 - 33].

1.2 ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE RADIACIÓN

El interés fundamental en esta parte, será la de dar la descripción teórica de la interacción de un sistema atómico con un campo de radiación electromagnética, capaz de generar transiciones electrónicas y que conduce a una absorción o emisión de luz. El desarrollo semiclásico es el más exitoso para describir los procesos de interacción radiación materia. Desde este punto de vista, es posible considerar al campo electromagnético desde la perspectiva clásica, interaccionando con el movimiento de una partícula cuantizada (el electrón o los electrones). En esta forma iniciamos con una descripción de la radiación electromagnética escribiendo las ecuaciones de Maxwell en el vacío, en unidades gaussianas, [25, 26 y 27],

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.2.1.a)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi \mathbf{j}}{c} \quad (1.2.1.b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \rho \quad (1.2.1.c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.2.1.d)$$

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

$$\mathbf{F} = q \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right] \quad (1.2.2)$$

\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:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.2.3)$$

en donde \mathbf{A} representa al vector potencial magnético. Incorporando estas relaciones en la Ec. (1.2.1.a), tenemos.

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

de donde podemos obtener la expresión,

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \quad \text{o también,} \quad \mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

En esta forma, se puede escribir la fuerza de Lorentz en términos de los potenciales ϕ y \mathbf{A} como sigue,

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

La componente en x de esta fuerza se puede escribir, de la siguiente manera,

$$F_x = q \left[-\frac{\partial}{\partial x} \left(\phi - \frac{1}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \right) - \frac{1}{c} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial v_x} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \right) \right] \quad (1.2.6)$$

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

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

en donde,

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

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

$$L = T - U$$

$$L = T - q\phi + \frac{q}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} \quad (1.2.7)$$

De donde se obtiene el Hamiltoniano, sabiendo que:

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

en donde q representa las coordenadas generalizadas de la partícula y p su momento generalizado. Se obtiene entonces,

$$H = \frac{1}{2m} \left(p - \frac{q}{c} A \right)^2 + q\phi \quad (1.2.8)$$

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 dependiente del tiempo:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.2.9)$$

en donde Ψ es la función de onda y H es el operador hamiltoniano que está descrito en la Ec. (1.2.8). Si aplicamos las relaciones cuánticas para las coordenadas cartesianas,

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar \quad (1.2.10)$$

los otros pares de coordenadas y momentos conmutan, por lo que su paréntesis de Poisson son cero; y para cualquier función $F(r)$ que se pueda expresar en serie, se tiene,

$$[f(r), p_x] = f(r)p_x - p_x f(r) = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(r) \quad (1.2.11)$$

La Ec. (1.2.8), la podemos escribir de la siguiente manera,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \frac{q}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\phi + V \quad (1.2.12)$$

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 el sitio de la impureza cuando esta inmersa en un material cristalino, por la presencia de los elementos de la red que lo contiene. Así, considerando las Ecs. (1.2.9), (1.2.10) y (1.2.11) tenemos:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{ie\hbar}{2mc} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + e\phi + V \right] \Psi \quad (1.2.13)$$

Esta es la ecuación de onda de Schrödinger para el movimiento de una partícula de masa m y desde ahora vamos a tomar la carga $q = e$ la carga del electrón, perturbada por un campo electromagnético descrito por los potenciales \mathbf{A} y ϕ .

Ahora bien, 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. Aquí discutiremos algunas de sus propiedades y sus soluciones para una onda plana. Las ecuaciones del campo (1.2.a, 1.2.b, 1.2.c y 1.2.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 (1.2.3) y (1.2.4) que nos describen los campos magnético y eléctrico en función de un potencial vectorial \mathbf{A} y un potencial escalar ϕ . La ecuación de onda para \mathbf{A} , se deduce sustituyendo en la ecuación (1.2.b), las expresiones (1.2.3) y (1.2.4), así que,

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \phi + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (1.2.14)$$

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

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} + \nabla \left[\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (1.2.15)$$

Ahora bien, lo que tenemos en consideración son partículas (electrones) en un medio (el sólido cristalino o amorfo) 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:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.2.16.a)$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (1.2.16.b)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.2.16.c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (1.2.16.d)$$

Aquí, debemos especificar el campo, es decir debemos obtener las soluciones de la Ec. (1.2.16.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.

Estos casos son de 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 cuya frecuencia es ω , de tal manera que se conserve la energía $E_l - E_k = \hbar\omega$.

Entonces, las soluciones para una onda plana monocromática de la Ec. (1.2.16.d) para el campo \mathbf{A} , son de la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= 2\mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) \\ &= \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + c.c. \end{aligned} \quad (1.2.17)$$

en donde c.c. se refiere al complejo conjugado, 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 $k = \omega/c$. Las soluciones físicas corresponden a la parte real de la Ec. (1.2.17); de donde el potencial vectorial, el campo eléctrico y el campo magnético están descritos por:

$$\mathbf{A} = \text{Re } 2\mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.2.18)$$

$$\mathbf{E} = \text{Re } 2ik\mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.2.19)$$

$$\mathbf{H} = \text{Re } 2i\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.2.20)$$

-

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

$$\langle S \rangle = \frac{\omega^2}{2\pi c} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* \quad (1.2.21)$$

en donde $\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* = \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^*$. Esta cantidad dada en la Ec. (1.2.21) es la intensidad del haz en erg/cm^2 , la cual se denota por I . También podemos introducir el número de cuantos por unidad de área por unidad de tiempo, $N = \frac{I}{\hbar\omega}$, de lo cual resulta,

$$\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* = \frac{2\pi\hbar c}{\omega} N \quad (1.2.22)$$

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 , es decir,

$$\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* = \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0 \exp 2i\theta \quad (1.2.23)$$

Si definimos un nuevo vector complejo \mathbf{C}_0 por,

$$\mathbf{A}_0 = C_0 \exp i\theta \quad (1.2.24)$$

C_0^2 es real si se iguala a $\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0$, mientras que $\mathbf{A}_0^2 = \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* = C_0 \cdot C_0^* = C_0^2$. Si descomponemos a C_0 en su parte real y su parte imaginaria,

$$C_0 = c_1 + ic_2 \quad (1.2.25)$$

vemos que $c_1 \cdot c_2 = 0$ dado que C_0^2 es real. Se puede seleccionar c_1 a lo largo del eje X, y a c_2 a lo largo del eje $\pm Y$; y a \mathbf{k} , el vector de propagación, a lo largo del eje z.

Entonces, el potencial vectorial está dado por:

$$\mathbf{A} = 2 \operatorname{Re} C_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta) \quad (1.2.26)$$

$$\mathbf{A} = 2c_1 i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta) \pm 2c_2 j \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \theta) \quad (1.2.27)$$

De lo anterior se puede ver que,

$$\frac{A_x^2}{4c_1^2} = \frac{A_y^2}{4c_2^2} = 1 \quad (1.2.28)$$

la ecuación (1.2.28), muestra que cuando $c_1 = c_2$, la radiación esta polarizada circularmente. 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. Cuando la luz esta polarizada elípticamente, se puede considerar como una superposición de luz polarizada circular y luz plana.

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

$$C_0 = \frac{C_0^2}{C_0} \mathbf{P} = \frac{A_0^2}{A_0} \mathbf{P} = A_0 \mathbf{P} \quad (1.2.29)$$

en donde \mathbf{A}_0 , está definido como A_0^2 y \mathbf{P} es un vector complejo que especifica la polarización,

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2}(\mathbf{i} \pm i\mathbf{j}) \quad \text{polarización circular} \quad (1.2.30)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{i} \quad \text{o} \quad \mathbf{P} = \pm i\mathbf{j} \quad \text{polarización plana en } x, \text{ o en } y \quad (1.2.31)$$

Una vez que ya se tiene una expresión específica para el campo externo \mathbf{A} , es posible calcular las transiciones del sistema mecánico cuántico, en presencia de éste.

- La dinámica de un electrón con carga e , que interactúa con un campo electromagnético está descrito por la ecuación de Schrödinger, [25-33], dependiente del tiempo, de tal manera que:

$$\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.2.32)$$

en donde Ψ es la función de onda y \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema, el cual está dado por la ecuación (1.2.12)

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + e\phi + V$$

en donde m y \mathbf{p} son la masa y el momento de la partícula; \mathbf{A} y ϕ son los potenciales que describen el campo electromagnético; y V el potencial de interacción (campo cristalino) que se produce en la posición de la impureza, por la presencia de los elementos en una red cristalina. De esta manera la ecuación de Schrödinger que hay que resolver es (1.2.13), que está dada por, [25 - 33],

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{ie\hbar}{2mc} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + e\phi + V \right] \Psi$$

Para determinar la probabilidad de que una transición ocurra, entre estados estacionarios que produce el potencial \mathbf{A} , se puede considerar a éste como una pequeña perturbación. Si la intensidad de la

luz que incide sobre un sistema es pequeña, es posible despreciar el término en A^2 . Por otra parte, de las propiedades del campo, el tercer término ($\nabla \cdot A$) y el término en ϕ , del lado derecho de la ecuación (1.2.13), son cero. Por lo que podemos reescribir la Ec. (1.2.12) como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1 \right) \Psi \quad (1.2.33)$$

En donde:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad ; \quad \hat{H}_1 = \frac{ie\hbar}{mc} A \cdot \nabla \quad (1.2.34)$$

Cuando no hay perturbación, se tiene:

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

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

$$\Psi^{(0)} = \sum_{\kappa} C_{\kappa} e^{-iE_{\kappa}t/\hbar} \varphi_{\kappa}(x) \quad (1.2.35)$$

en donde las φ_{κ} son las eigenfunciones de H_0 ; y E_{κ} los correspondientes eigenvalores; y las C_{κ} están dadas por:

$$C_{\kappa} = \int \varphi_{\kappa}^*(x) \Psi^{(0)}(x, t=0) dx$$

Para el problema perturbado, tenemos:

$$\Psi = \sum_{\kappa} C_{\kappa}(t) e^{-iE_{\kappa}t/\hbar} \varphi_{\kappa}(x)$$

sustituyendo en la Ec. (1.2.33), resulta:

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(t) = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \hat{H}_1 \varphi_k(t) \quad (1.2.36)$$

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

$$i\hbar \dot{C}_l e^{-iE_l t/\hbar} = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \int \varphi_l^* \hat{H}_1 \varphi_k$$

Si usamos la frecuencia angular de Bohr definida como $\omega_{lk} \equiv E_l - E_k/\hbar$, C_l se puede escribir:

$$\dot{C}_l = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) e^{i\omega_{lk} t} \int \varphi_l^* \hat{H}_1 \varphi_k \quad (1.2.37)$$

En donde

$$\int \varphi_l^* \hat{H}_1 \varphi_k = \int \varphi_l^* \hat{H} \varphi_k d\tau$$

Ahora, integrando la Ecuación (1.2.37) respecto al tiempo se tiene:

$$C_l^{(1)}(t) = C_l(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{lk} t'} \int \varphi_l^* \hat{H}_1 \varphi_k \quad (1.2.38)$$

en donde

$$C_l(0) = \int \varphi_l^*(x) \varphi_k(x) dx = \delta_{lk} = \begin{cases} 0 & l \neq k \\ 1 & l = k \end{cases}$$

por lo tanto

$$C_l^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{lk} t'} \int \varphi_l^* \hat{H}_1 \varphi_k dt'$$

Para la solución de las Ecuaciones integrales (1.2.38), se hace un desarrollo perturbativo de los coeficientes C 's.

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

Sustituyendo en la Ecuación (1.2.38) y tomando sólo el coeficiente a primer orden, tenemos:

$$C_l^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int e^{i\omega_l t'} \hat{H}_1(t') k dt' \quad (1.2.39)$$

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

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

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

$$C_l^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int e^{i\omega_l t'} \frac{ie\hbar}{mc} A \cdot \nabla k dt' \quad (1.2.40)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \int e^{i\omega_l t'} \frac{ie\hbar}{mc} \left[\int \varphi_l^* C_0 \exp i(k \cdot r - \omega t + \theta) \cdot \nabla \varphi_k d^3 r + \int \varphi_l^* C_0^* \exp -i(k \cdot r - \omega t + \theta) \cdot \nabla \varphi_k d^3 r \right] dt'$$

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

$$C_l^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_k - \omega)t} - 1}{\omega_k - \omega} \right) e^{i\theta} \frac{ie\hbar}{mc} \int \varphi_l^* C_0 e^{ik \cdot r} \cdot \nabla \varphi_k d^3 r$$

$$-\frac{1}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_k + \omega)t} - 1}{\omega_k + \omega} \right) e^{-i\theta} \frac{ie\hbar}{mc} \int \varphi_l^* C_0 e^{-ik \cdot r} \cdot \nabla \varphi_k d^3r \quad (1.2.41)$$

Si sabemos que $C_0 = A_0 P$; $\dot{C}_0 = A_0 \dot{C} P^*$ y definimos las siguientes cantidades:

$$T_{lk}^+ = \frac{ie\hbar}{mc} A_0 \int \varphi_l^* e^{ik \cdot r} P \cdot \nabla \varphi_k d^3r \quad (1.2.42)$$

$$T_{lk}^- = \frac{ie\hbar}{mc} A_0 \int \varphi_l^* e^{-ik \cdot r} P \cdot \nabla \varphi_k d^3r \quad (1.2.43)$$

Los coeficientes de la Ec. (1.2.39) resultan:

$$C_l^+(t) = -\frac{T_{lk}^+}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_k - \omega)t} - 1}{\omega_k - \omega} \right) e^{i\theta} - \frac{T_{lk}^-}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_k + \omega)t} - 1}{\omega_k + \omega} \right) e^{-i\theta}$$

En esta forma, la probabilidad de que ocurra una transición apreciable es únicamente cuando $\omega_{lk} = \pm \omega$; lo cual significa que, [25-33]:

$$E_l = E_k + \hbar\omega \quad (1.2.44)$$

o

$$E_l = E_k - \hbar\omega$$

la primera ecuación corresponde a la absorción de un cuanto del campo de radiación y el segundo a la emisión espontánea. Esto es una consecuencia de la conservación de la energía entre la partícula y el campo. Cuando $\omega_{lk} = +\omega$, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado l con mayor energía es proporcional a $|T_{lk}^+|^2$. Cuando $\omega_{lk} = -\omega$, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado k de menor energía es proporcional a $|T_{lk}^-|^2$.

Hemos 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 espontánea de un cuanto. Si ahora suponemos que ese grupo de estados se encuentra en un rango de energía pequeño comparado con $\hbar \omega$, entonces solamente una de las dos relaciones $\omega_{lk} = \pm \omega$ se satisface. En consecuencia 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, [27],

$$W_{lk} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_1) A_{lk}^2 \quad (1.2.45)$$

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

$$\begin{aligned} \rho(E_1) &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp d\Omega}{dE} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp d\Omega}{v dp} \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2}{v} d\Omega \end{aligned} \quad (1.2.46)$$

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

Para la absorción, la probabilidad de transición viene siendo (sustituyendo a q por $-e$, y $e > 0$, es la magnitud de la carga del electrón) por lo que,

$$W = \frac{e^2}{(2\pi\hbar c)^2} v A_0^2 \int U_l^* e^{ik \cdot r} \mathbf{P} \cdot \nabla U_k d\tau^2 V d\Omega \quad (1.2.47)$$

En la Ec. (1.2.47) \mathbf{P} es la dirección de la polarización de \mathbf{A} , definida en las Ecs. (1.2.29, 1.2.30, 1.2.31). El estado final U_l será asintóticamente, una onda plana $V^{-1/2} e^{ik_l \cdot r}$ así que la dependencia en la normalización volumétrica se cancela. El factor se puede expresar por la Ec. (1.2.22) en términos del número de cuantos incidentes N por cm^2 , por segundo. La sección diferencial eficaz por absorción de radiación es entonces, [25 - 33]:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{e^2}{(2\pi\hbar c)} v \int U_{ik}^* e^{ik \cdot r} P \cdot \nabla U_k d\tau^2 \quad (1.2.48)$$

En donde U_{ik} está normalizado ahora para una amplitud unitaria a una distancia grande del átomo. La ecuación (1.2.48) viene siendo la sección transversal para el efecto fotoeléctrico, en donde el fotoelectrón es impulsado desde el átomo en la dirección θ y φ respecto al haz incidente.

Una expresión similar se puede obtener para la emisión. 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 , espaciadas muy estrechamente alrededor de una frecuencia promedio ω . Así en lugar de la Ec. (1.2.17) tendremos ahora:

$$\mathbf{A} = \text{Re } 2 \sum_i \mathbf{C}_i \exp i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t + \theta_i) \quad (1.2.49)$$

Y los campos serían:

$$\mathbf{A} = 2 \text{Re } \sum_i \mathbf{A}_i \exp i(\theta_i - \omega_i t) \quad \mathbf{A}_i = \mathbf{C}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1.2.50a)$$

$$\mathbf{E} = 2 \text{Re } \sum_i \mathbf{E}_i \exp i(\theta_i - \omega_i t) \quad \mathbf{E}_i = i\mathbf{k}_i \mathbf{C}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1.2.50b)$$

$$\mathbf{H} = 2 \text{Re } \sum_i \mathbf{H}_i \exp i(\theta_i - \omega_i t) \quad \mathbf{H}_i = i\mathbf{k}_i \times \mathbf{C}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1.2.50c)$$

Dado que las diferentes ω_i (y por lo tanto las \mathbf{k}_i) no difieren mucho entre ellas conforme se acercan a ω . entonces se puede sustituir a \mathbf{C}_i , $\mathbf{k}_i \mathbf{C}_i$ y $\mathbf{k}_i \times \mathbf{C}_i$, en las Ecs. 1.2.50a, 1.2.50b, 1.2.50c, por sus

valores promedio C_0 , $\mathbf{k}_0 C_0$ y $\mathbf{k}_0 \times C_0$, C_0 , kC_0 y $k \times C_0$, respectivamente. El factor $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ se puede reemplazar por $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ya que se usan únicamente valores moderados de \mathbf{r} . Por otro lado $e^{-i\omega t}$, no puede ser igual a $e^{i\omega t}$ ya que entonces se tendría que usar grandes valores de t . En consecuencia, los campos externos no-monocromáticos están descritos por:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= 2 \operatorname{Re} \mathbf{A}_0 R(t) & \mathbf{A}_0 &= C_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{E} &= 2 \operatorname{Re} \mathbf{E}_0 R(t) & \mathbf{E}_0 &= i\mathbf{k} C_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{H} &= 2 \operatorname{Re} \mathbf{H}_0 R(t) & \mathbf{H}_0 &= i\mathbf{k} \times C_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.2.51)$$

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

Y el vector de Poynting estará dado entonces por,

$$\frac{c}{2\pi} \operatorname{Re} \left\{ [\mathbf{E}_0 \times \mathbf{H}_0] R^2(t) + [\mathbf{E}_0 \times \mathbf{H}_0^*] R(t)^2 \right\} \quad (1.2.52)$$

De manera que para obtener la intensidad, se promedia esto en el tiempo, [25 - 33],

$$R^2 = \sum e^{i(\theta_i + \theta_j)} e^{i(\omega_i + \omega_j)t} \quad (1.2.53a)$$

$$R^2 = \sum e^{i(\theta_i - \theta_j)} e^{-i(\omega_i - \omega_j)t} \quad (1.2.53b)$$

Si se promedia sobre un intervalo suficientemente grande, entonces,

$$e^{i(\omega_i + \omega_j)t} = 0 \quad (1.2.53c)$$

$$e^{-i(\omega_i - \omega_j)t} = 0 \quad (1.2.53d)$$

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

$$I = \frac{C}{2\pi} k^2 C_0^2 \sum_i l \quad (1.2.54a)$$

En donde la suma \sum_i 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. (1.2.54a), tenemos:

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi C} C_0^2 n(\omega) \quad (1.2.54b)$$

Introduciendo el número de cuantos incidentes por unidad de área (cm^2), por unidad de tiempo y por unidad de frecuencia, tenemos:

$$N(\omega) = \frac{I(\omega)}{\hbar\omega} \quad (1.2.54c)$$

Y en analogía con la Ec. (1.2.22), tenemos:

$$C_0^2 n(\omega) = \frac{2\pi\hbar c}{\omega} N(\omega) \quad (1.2.54d)$$

Nuevamente suponemos polarización plana o circular, entonces C_0 tiene la forma (1.2.29). Si repetimos el cálculo por perturbaciones (1.2.32 - 1.2.43) y utilizamos la expresión para A dada por la Ec.(1.2.51), se obtiene,

$$C_1^l(t) = -\frac{T_{lk}}{\hbar} \sum_i \left(\frac{e^{i(\omega_k - \omega_i)t} - 1}{\omega_k - \omega_i} \right) e^{i\theta_i} - \frac{T_{lk}}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_k + \omega_i)t} - 1}{\omega_k + \omega_i} \right) e^{-i\theta_i} \quad (1.2.55)$$

en donde los elementos de matriz de la transición T'_{ik} y T''_{ik} son como en (1.2.41 y 1.2.42) con A_0 sustituida por C_0 . Nuevamente el exponente periódico permite que una transición ocurra sólo si $\omega_k = \pm \omega_j$; i.e., sólo si ω_k está incluida en el rango de frecuencias $\Delta\omega$ en la suma. El signo más se refiere a la absorción mientras que el signo menos se refiere a una 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, [25-33]:

$$C_1^1(t)^2 = \frac{T_{ik}^{\prime 2}}{\hbar^2} \sum_{ij} e^{i(\theta_i - \theta_j)} \left(\frac{e^{i(\omega_k - \omega_i)t} - 1}{\omega_k - \omega_i} \right) \left(\frac{e^{-i(\omega_k - \omega_j)t} - 1}{\omega_k + \omega_j} \right) \quad (1.2.56)$$

La ecuación (1.2.56) se satisface bajo la suposición de que el campo externo sea un haz no-monocromático e incoherente, promediando por ejemplo, sobre las fases θ_i y θ_j . Si la radiación fue emitida originalmente por un gran número de átomos que radian en forma independiente, que es el caso usual, entonces se satisface en forma general. Sin embargo para la 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 [23-26]:

$$C_1^1(t)^2 = \frac{T_{ik}^{\prime 2}}{\hbar^2} \sum_{ij} \frac{2}{(\omega_k - \omega_i)^2} [1 - \cos(\omega_k - \omega_i)t] \quad (1.2.57a)$$

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

$$2 \int n(\omega_i) d\omega_i \left[\frac{1 - \cos(\omega_k - \omega_i)t}{(\omega_k - \omega_i)^2} \right] \quad (1.2.57b)$$

la cantidad entre paréntesis tiene un pico muy pronunciado en $\omega_i = \omega_k$ y tiende rápidamente a cero al alejarse de este punto. Como suponemos que el punto ω_k está dentro de la región de integración, podemos evaluar $n(\omega_i)$ en ese punto, y obtener para (1.2.57b) lo siguiente:

$$n(\omega_{lk}) \int \frac{2}{\omega^2} (1 - \cos \omega t) d\omega \quad (1.2.57c)$$

$$\omega = \omega_i - \omega_{lk}$$

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 absorción está dada por,

$$W = \frac{(2\pi e)^2 \hbar}{m^2 c \omega_{lk}} N(\omega_{lk}) \int U_i^* e^{ik \cdot r} \mathbf{P} \cdot \nabla U_k d\tau^2 \quad (1.2.58)$$

en donde hemos usado la E. (1.2.54d). 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 EMISIÓN de radiación es semejante a la Ec. (1.2.58), excepto que ω_{lk} es remplazada por ω_{kl} y la integral se reemplaza por:

$$\int U_i^* e^{-ik \cdot r} \mathbf{P} \cdot \nabla U_k d\tau \quad (1.2.59)$$

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 $\mathbf{P} \cdot \nabla e^{-ik \cdot r} = 0$, puesto que el vector de polarización \mathbf{P} es perpendicular al vector \mathbf{k} . Esto da como resultado una probabilidad de transición por unidad de tiempo expresada por, [31 - 33],

$$W = \frac{(2\pi e)^2 \hbar}{m^2 c \omega_{lk}} N(\omega_{lk}) \int U_i^* e^{ik \cdot r} \mathbf{P} \cdot \nabla U_k d\tau^2 \quad (1.2.60)$$

Se puede ver que la Ec. (1.2.60) es la misma que la Ec. (1.2.58), las probabilidades de transición 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.

1.3 REGLAS DE SELECCIÓN

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 determinado 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 el Ec. (1.2.58) o en la Ec. (1.2.60) sea cero, para estados l y k particulares; sin embargo, se puede hacer una expansión de la exponencial en una serie de potencias como expresamos a continuación, [31 - 34]:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2!}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (1.3.1)$$

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 se puede considerar lo siguiente,

$$ka = \frac{\omega}{c} a = a \frac{\Delta E}{\hbar c} \leq \frac{a}{a_0} \frac{e^2}{2\hbar c} \cong \frac{1}{300} \quad (1.3.2)$$

Aquí se está suponiendo que la energía en la transición óptica $\Delta E < 1$ Rydberg $= e^2/2a_0$, y los radios del átomo a 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,

$$\begin{aligned}
\int U_i^* \nabla_A U_k d\tau &= \frac{i}{\hbar} \int U_i^* p_A U_k d\tau \\
&= \frac{i}{\hbar} (p_A)_{ik} \\
&= \frac{mi}{\hbar} \frac{d}{dt} (r_A)_{ik} \\
&= -\frac{m}{\hbar} \omega_{ik} (r_A)_{ik}
\end{aligned}
\tag{1.3.3}$$

El subíndice A, indica la componente en la dirección de polarización de A; por ejemplo $r_A = \mathbf{P} \cdot \mathbf{r}$. Para una polarización circular, la Ec (1.2.63) es proporcional a $(x \pm iy)_{ik}$, mientras que para una polarización plana a lo largo del eje z la Ec. (1.2.63) es proporcional a Z_{ik} . A la aproximación anterior se le conoce como APROXIMACIÓN DIPOLAR ELÉCTRICA, [31 - 34].

La probabilidad por unidad de tiempo, en el caso de una aproximación dipolar eléctrica, esta dada por,

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar c} \omega_{ik} N(\omega_{ik}) (r_A)_{ik}^2
\tag{1.3.4}$$

Si escribimos $r_{ik}^2 = \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{ik}$, podemos definir una probabilidad de transición que es un promedio de la Ec (1.3.4) para los tres tipos de polarización; circular izquierda y derecha en el plano xy , y plana a lo largo del eje z .

$$W_{av} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} \omega_{ik} N(\omega_{ik}) (r)_{ik}^2
\tag{1.3.5}$$

Claramente, esta cantidad tiene las dimensiones correctas: $\frac{e^2}{\hbar c}$, es la constante de estructura fina, $\omega N(\omega)$ es un número por cm^2 , por segundo; y $|\mathbf{r}|^2$ es una área.

Las transiciones para las cuales se da la probabilidad anterior, en forma precisa, son las llamadas dipolares eléctricas ya que $(e\mathbf{r})$ es el operador que representa el dipolo eléctrico del átomo. Si el elemento de matriz dipolar $(\mathbf{r})_{lk}$ es cero, se dice que la transición es prohibida. Si la integral no-aproximada en la Ec. (1.2.58) y/o la Ec. (1.2.60) se anula, se dice que la transición es estrictamente prohibida. En ninguna instancia se puede concluir que la transición no pueda ocurrir. Si la transición dipolar es prohibida, entonces se deben tomar más términos expansión de $e^{ik\cdot\mathbf{r}}$. Si la transición es estrictamente prohibida debemos tomar ordenes más altos en la teoría de perturbaciones y se debe incluir el término despreciado $e^2A^2/2mc^2$, lo cual conduciría a una emisión simultanea 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 una serie; en la cual el primer término es proporcional al cuadrado de la intensidad dipolar eléctrica o al momento de transición para los dos estados involucrados, $[R_{kl}(e\mathbf{r})]^2$, en donde, [31 - 34]:

$$R_{kl}(e\mathbf{r})^2 = R_{kl}(ex)^2 + R_{kl}(ey)^2 + R_{kl}(ez)^2 \quad (1.3.6)$$

$$R_{kl}(ex) = \int \Psi_k ex \Psi_l d\tau$$

Con expresiones semejantes para las componentes y y z. Obviamente R_{kl} tiene las dimensiones de un momento dipolar eléctrico. Por analogía con la expresión mecánico-ondulatoria $\int \Psi_k^2 x d\tau$ para el valor de expectación de x en el estado estacionario k , se puede interpretar a $\int \Psi_k ex \Psi_l d\tau$ 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_{kl} , esto es,

$$R_{kl}^2 = ex_{kl}^2 + ey_{kl}^2 + ez_{kl}^2 \quad (1.3.7)$$

Para una transición en la cual R_{kl} es distinto de cero, se dice que la transición es "permitida" y es la llamada transición dipolar eléctrica. Si R_{kl} 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 radia. 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, ϕ . Las funciones Θ y Φ para cualquier campo central eléctrico son idénticas a la del átomo de 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 $\Theta\Phi$ de donde tenemos que, [31 - 34]:

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

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

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 resulta:

$$\Delta l = \pm 1 \tag{1.3.8}$$

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 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 $(-1)^{\sum l}$ y es par o impar conforme la suma algebraica $\sum l$ 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, aun cuando la

configuración mezclada hace posible 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*. Así, Las transiciones dipolares eléctricas 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,

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (1.3.9)$$

Con $J = 0$, 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, pero es algo que se toma en cuenta más adelante. Finalmente, como L y S , también son buenos números cuánticos, existen adicionalmente las reglas de selección [23-26],

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{con } L = 0 \text{ es una transición prohibida.}$$

y

$$\Delta S = 0 \quad \text{regla de selección de espín} \quad (1.3.10)$$

Estas ecuaciones se conocen como las reglas de selección de transiciones permitidas; las cuales establecen, que la condición necesaria para que un átomo en un estado excitado pueda emitir radiación, es que la integral (1-3.6) sea distinta de cero ya que la intensidad de la radiación es proporcional a ella. De manera que cuando la integral es finita, las transiciones son permitidas; mientras que, cuando es cero, las transiciones son prohibidas.

1.4 COEFICIENTES DE EINSTEIN. ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA ABSORCIÓN

Para finalizar esta presentación teórica, es importante tener en cuenta la definición de la absorción y la emisión en términos de los coeficientes de Einstein. Físicamente, 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 parámetros.

Consideremos un sistema de dos niveles de energía E_1 y E_2 , cuyas poblaciones son respectivamente N_1 y N_2 (átomos/cm³), como se muestra en la Figura 1.4.1. Bajo este modelo, existen tres procesos radiativos posibles que relacionan a estos 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 $A_{21}N_2$, [31- 33].

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 que ocurra este evento se escribe como $B_{12}\rho$, y entonces el número de dichas transiciones es $B_{12}N_1\rho$ (seg⁻¹cm⁻³).

Un último mecanismo es que si un átomo que se encuentra 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 $B_{21}N_2\rho$ (seg⁻¹cm⁻³), que es el número de transiciones adicionales hacia el estado inferior (seg⁻¹cm⁻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.

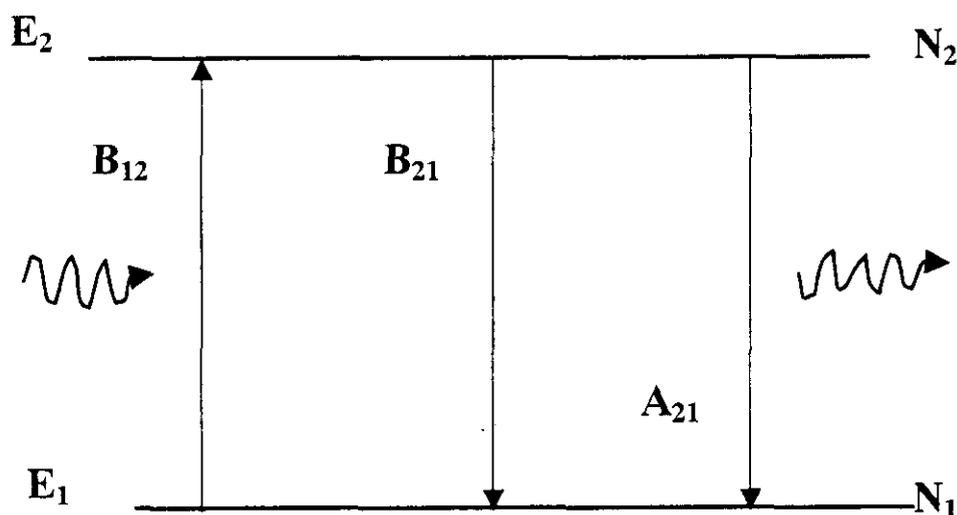


Figura I.2.1. - Modelo de dos niveles para los coeficientes de Einstein. N_1 y N_2 son las poblaciones de los niveles E_1 y E_2 , respectivamente. La frecuencia ν_{12} está dada por $h\nu_{12} = E_2 - E_1$.

Para las transiciones de tipo dipolar eléctrica, los coeficientes de tipo dipolar eléctrica, los coeficientes de Einstein son proporcionales al cuadrado de la intensidad dipolar eléctrica $R_{\mu}(er)^2$, definida en el párrafo anterior. La relación entre los tres coeficientes de Einstein está dada como sigue: supóngase 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 o 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. De donde, [31 - 33],

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) \quad (1.4.1)$$

Y reagrupando términos,

$$\begin{aligned} \rho(\nu_{12}) &= \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \\ &= \frac{I(\omega_{lk})}{c} = \frac{\hbar\omega N(\omega_{lk})}{c} \end{aligned} \quad (1.4.2)$$

Por la ecuación de Boltzmann

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

en donde $E_2 - E_1$, es igual a $h\nu$ omitiendo por conveniencia el subíndice en un. De tal manera que la densidad de la radiación resulta;

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{g_1}{g_2}\right)e^{h\nu/kT} - B_{21}} \quad (1.4.3)$$

que es una ecuación idéntica a la de Planck. Para una T arbitraria si sólo si:

$$\begin{aligned} g_1 B_{12} &= g_2 B_{21} \\ A_{21} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \end{aligned} \quad (1.4.4)$$

o bien

$$A_{kl} = \frac{\hbar\omega_{kl}^3}{\pi^2 c^3} B_{kl} \quad (1.4.5)$$

Comparando las Ecuaciones (1.4.2) y (1.3.5) se puede ver que la Ecuación (1.4.5) 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 fácilmente en términos del coeficiente A de Einstein. Si sólo es posible que ocurra una transición desde el nivel 2, entonces, [32,33]:

$$\tau_2 = \frac{1}{A_{21}} = \frac{1}{W_{kl}} \quad (1.4.6)$$

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

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

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 (1.4.4) o (1.4.5) 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 (1.4.4) o (1.4.5) se identifica 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, [32,33].

De esta forma, aunque a partir de un modelo muy simple como el de la Figura 1.4.1, es posible encontrar la relación que hay entre los coeficientes de Einstein. Es importante mencionar aquí, que el cálculo final del valor de dichos coeficientes requiere del conocimiento explícito de las Funciones de Onda asociadas con el sistema atómico en consideración. Sin embargo, es importante observar también que aún sin conocer el valor preciso de éstos parámetros es posible entender de manera cualitativa las principales características de un proceso luminiscente.

En dicho modelo, no se ha tomado en cuenta ningún tipo de interacción entre el ion absorbedor y el medio que lo contienen. 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.

Es necesario entonces, modificar el modelo anterior con el objeto 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 en cuestión 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 “líneas” estrechas asociadas con transiciones que ocurren entre estados con energías bien definidas sino de “bandas”, cuyo ancho es el resultado de la interacción entre el ion y los elementos de la red que lo contiene. (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 tal manera que la primera, se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto a la segunda; a este corrimiento se le conoce como un *corrimiento Stokes*, [32,33].

Figura 1.4.2.- Diagrama Configuracional.

En la Figura 1.4.2, se muestra lo que se conoce como “Diagrama Configuracional”, el cual trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos. Este tipo de esquemas fue introducido por Von Hippel [], para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la Figura 1.4.2, el eje vertical representa el 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 extensa, la coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones, vecinos al centro óptico; mientras que para un centro óptico cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos más cercanos al ion en cuestión. En esta forma los procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética que se observan en un sólido cristalino se pueden entender apoyándose en la Figura 1.4.2, de la siguiente manera: 1) Al haber una absorción de radiación electromagnética el ion pasa del punto “A” (del estado base) al punto “B”, de un estado excitado. La transición $A \rightarrow B$ en la Figura 1.4.2, se representa en la figura por medio de una línea vertical. 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 []. 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 desde el 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 sus 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 los contiene. 39 El “centro” sufre entonces una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) desde el punto “C” al punto “D”, detectándose entonces la emisión de radiación electromagnética por parte del sistema. La diferencia de energías entre las radiaciones que son absorbidas y emitidas por el sólido cristalino corresponde al Corrimiento Stokes que se observa experimentalmente en este tipo de sistemas, [32,33].

Finalmente, 4) el sistema regresa a su estado de mínima energía (al 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, el modelo como el descrito en la Figura 1.4.2 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 la temperatura, en este tipo de fenómenos, y 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 Figura 1.4.2 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.

ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA ABSORCIÓN

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 se puede cuantificar en términos de los coeficientes de Einstein descritos anteriormente, dado que el cambio en la densidad de energía ρ_ν del haz incidente satisface la ecuación, [32,33]:

$$\begin{aligned} \left(- \frac{d\rho_\nu}{dt} \right) &= n_1 W_{12} h\nu g(\nu) - n_2 W_{21} h\nu g(\nu) + n_2 A h\nu g(\nu) \\ &= h\nu (B_{12} n_1 - B_{21} n_2) \rho_\nu g(\nu) + \frac{n_2}{\tau_0} h\nu g(\nu) \end{aligned} \quad (1.4.7)$$

en donde se identifican las siguientes cantidades: ρ_ν : es la densidad de energía por unidad de frecuencia y por unidad de área de la radiación electromagnética incidente. n_1, n_2 : son el número de centros “ópticamente activos” en el estado base en el estado excitado, respectivamente. $g(\nu)$: es la

función de distribución espectral de la radiación incidente. W_{21} : es la probabilidad (por unidad de tiempo) de emisión estimulada: $= B_{21}\rho_\nu$. A , es la probabilidad de emisión espontánea de un "cuanto" de radiación electromagnética y es igual a $1/\tau_0$.

La Ecuación (1.4.7) describe como varía 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 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 es despreciable.

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 1.4.7, toma la siguiente forma:

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2) \rho_\nu g(\nu) dx \quad (1.4.8)$$

la cual puede reescribirse como:

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{v} \left(\frac{g_2}{g_1} n_1 - n_2 \right) B_{21} \rho_\nu g(\nu) dx \quad (1.4.9)$$

Es conveniente observar el problema en términos de un sistema de dos niveles como el que se describe en la Figura 1.4.3. En este modelo, si las poblaciones n_1 y n_2 de los niveles (1) y (2) están relacionados por las probabilidades de transición P_{12} y P_{21} , respectivamente, entre dichos estados, "en ausencia de radiación electromagnética", se satisfacen las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= n_2 P_{21} - n_1 P_{12} \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_1 P_{12} - n_2 P_{21} \\ N &= n_1(t) + n_2(t) \end{aligned} \quad (1.4.10)$$

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

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad (1.4.11)$$

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 :

$$\frac{n_1^e}{n_2^e} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.4.12)$$

De donde se obtiene,

$$\begin{aligned} n_1^e &= \frac{N}{1 + e^{-\Delta E/kT}} = \frac{NP_{21}}{P_{12} + P_{21}} = NP_{21}\tau \\ n_2^e &= N - n_1^e = \frac{Ne^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} = NP_{12}\tau \\ n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e &= \left(P_{21} - \frac{g_1}{g_2} P_{12} \right) N\tau \end{aligned} \quad (1.4.13)$$

Los resultados anteriores; los cuales 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 forma,

$$n_1 = \frac{N(P_{21} + W_{21})}{(P_{12} + W_{12}) + (P_{21} + W_{21})} \quad (1.4.14)$$

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

De tal manera que,

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{1 + (1 + \frac{g_1}{g_2}) W_{12} \tau} \quad (1.4.15)$$

En donde n_1 , n_2 y τ , están dados por las ecuaciones (1.4.13)

Sustituyendo en esta última ecuación a W_{12} por $B_{12}\rho_\nu$, se obtiene finalmente,

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{1 + (1 + \frac{g_1}{g_2}) B_{12} \rho_\nu \tau} \quad (1.4.16)$$

Este resultado se puede analizar en dos casos límite importantes: (a) cuando $B_{12}\rho_\nu\tau \lll 1$; y (b) cuando $B_{12}\rho_\nu\tau \ggg 1$.

En el caso en que la intensidad del haz de excitación es lo suficientemente baja ($B_{12}\rho_\nu \lll 1$), la ecuación (1.4.16) toma la forma, [32,33]:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \equiv n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \quad (1.4.17)$$

De tal manera que cuando este resultado se sustituye en la ecuación 1.4.9 se obtiene:

$$-\frac{1}{\rho_\nu} \frac{d\rho_\nu}{dt} = \frac{h\nu}{\nu} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2)g(\nu)$$

$$= \frac{h\nu}{\nu} \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \quad (1.4.18)$$

Esta ecuación se puede integrar directamente, de manera que:

$$\rho_\nu(x) = \rho_\nu(0) e^{-k_\nu x} \quad (1.4.19)$$

donde:

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

$$= \frac{h\nu}{\nu} \left(\frac{1}{\tau_0} \frac{\nu^3}{8\pi h \nu^3} \right) \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \quad (1.4.20)$$

Esto es:

$$k_\nu = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{c^3}{8\pi h} \right) \left(\frac{\lambda^2}{c^2} \right) \left(n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e \right) g(\nu) \quad (1.4.21)$$

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 absorción del sistema*, al ser integrado sobre el ancho de la curva de absorción implica que:

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n_1^e \left(1 - \frac{g_2}{g_1} \frac{n_2^e}{n_1^e} \right) \quad (1.4.22)$$

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

$$\int k_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n_1^e \quad (1.4.23)$$

La expresión (1.4.23) se conoce como la “*FORMULA FUNDAMENTAL DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN*”, [25, 26]

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 (1.4.16) toma la forma:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{(1 + \frac{g_1}{g_2}) B_{12} \rho_\nu \tau} \quad (1.4.24)$$

resultado que, al ser sustituido en la ecuación (1.4.9) hace que el resultado sea:

$$-d\rho_\nu = \frac{h\nu}{\nu} \left(\frac{n_1^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e}{(1 + \frac{g_1}{g_2}) \tau} \right) g(\nu) dx \quad (1.4.25)$$

con la cual se predice una disminución lineal (monótona) en la intensidad del haz que pasa a través de la muestra; esto corresponde a la “saturación” del espectro de absorción, [32,33], esto es,

$$\sigma(\nu) = \frac{k_\nu}{n_1} \quad (1.4.26)$$

De tal manera que, en términos de la ecuación 1.4.23 se tiene que,

$$\int \sigma_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_0} \quad (1.4.27)$$

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 (1.4.7), que en términos generales 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.

-

CAPITULO 2

IONES Y ÁTOMOS LANTÁNIDOS TRIVALENTES

Los iones lantánidos, del grupo de las tierras raras, cuya configuración electrónica es $4f^N$, muestran una espectroscopía muy característica debido al hecho de que la capa $4f$ está bien blindada, por las dos últimas capas, de sus alrededores. Esta configuración electrónica genera en los sólidos propiedades ópticas muy interesantes, que no se pueden observar con otros iones metálicos. Esto a su vez, conduce a muchas y diversas aplicaciones tecnológicas importantes como son: la fabricación de fósforos químicos utilizados en televisión a color, en la fabricación de lasers, en la fabricación de detectores de radiación, convertidores ópticos de luz no visible en luz visible, dispositivos opto-electrónicos, fibras ópticas, memorias ópticas, etc. [1-14]

Si observamos el espectro óptico, ya sea de absorción o de emisión, de un ion lantánido cuando es incorporado a distintas matrices sólidas, nos encontramos inmediatamente con un gran número de líneas o bandas, en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético. Dichas bandas corresponden a las transiciones intraconfiguracionales características de ese ion. Las bandas son estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene; las vidas medias son largas y la alta densidad de niveles de energía que poseen hacen que presenten absorciones y excitaciones en un amplio rango del espectro electromagnético. Sus intensidades relativas de emisión varían fuertemente; indicando ciertas reglas de selección, las cuales están reflejadas en la estimación de los branching ratio, definido como la razón de una transición radiativa específica desde un nivel dado entre la suma de todas las transiciones radiativas desde ese nivel. En este sentido, los trabajos desarrollados por Judd, [15] y Ofelt, [16] permiten entender y explicar las transiciones ópticas de las tierras raras; además de identificar y caracterizar los niveles de energía a partir de los espectros de absorción y de emisión. En forma paralela, es posible estudiar los mecanismos de relajación no radiativos que presentan los iones La^{3+} introducidos en materiales sólidos que son producidos por decaimientos multifonónicos y/o por mecanismos de interacción entre dos o más iones lantánidos; así como los efectos ópticos producidos por la interacción ion-red. En este contexto, se ha desarrollado el presente trabajo, cuyo interés fundamental es el estudio y caracterización de los iones lantánidos trivalentes (La^{3+}) cuando son incorporados a sistemas sólidos amorfos. A continuación presentamos sus aspectos más generales.

2.1. - CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y NIVELES DE ENERGÍA DE LOS IONES LANTÁNIDOS.

Históricamente a los lantánidos se les había llamado "tierras raras" debido a que se creía que estos elementos estaban distribuidos en la naturaleza de manera esporádica. En realidad existe cierta abundancia de ellos en la corteza terrestre (ver Tabla 2.1.1); aunque existen únicamente unos cuantos minerales, la mayor parte del contenido metálico de éstos, están constituidos por tierras raras. Su química es única y se han tenido muchas dificultades para hacer la separación. Este comportamiento está relacionado con su configuración electrónica. Las tierras raras están caracterizadas por el llenado progresivo de las capas 4f o 5f de su configuración electrónica; lo cual los divide en dos grupos, cada uno de catorce elementos: los lantánidos y los actínidos. La serie de los lantánidos está asociada con el llenado de la capa 4f, comienza con el Cerio (Z=58) y termina con el Lutecio (Z=71); mientras que la serie de los actínidos, están asociados con el llenado de la capa 5f, comienza con el Torio (Z=90) y termina con el laurencio (Z=103).

TABLA 2.1.1.- Abundancia de los elementos en rocas ígneas de la corteza terrestre.

Símbolo	Número Atómico	Abundancia (g/ton. Métric.)	Símbolo	Numero Atómico	Abundancia (g/ton. métric.)
Sc	21	5.0	Be	4	6.0
Y	39	28.1	B	5	3.0
La	57	18.3	N	7	46.3
Ce	58	46.1	Co	27	23.0
Pr	59	5.53	Cu	27	70.0
Nd	60	23.9	Ga	31	15.0
Pm	61	0.0	Ge	32	7.0
Sm	62	6.47	As	33	5.0
Eu	63	1.06	Br	35	1.62
Gd	64	6.36	Mo	42	15.0
Tb	65	0.91	Ag	47	0.10
Dy	66	4.47	Cd	48	0.15
Ho	67	1.15	Sn	50	40.0
Er	68	2.47	Sb	51	1.00
Tm	69	0.20	I	53	0.10
Yb	70	2.66	Pb	82	16.0
Lu	71	0.75	Bi	83	0.20

Los elementos pertenecientes al grupo de los lantánidos se agrupan de acuerdo a su número atómico que van desde el Cerio cuyo número atómico es 58 hasta el Lutecio de número atómico 71. Los Lantánidos poseen una configuración electrónica igual a la del Xenón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) con dos o tres electrones externos ($6s^2$ o $5d6s^2$), adicionando en forma consecutiva la capa 4f según el número de electrones respectivamente.

Los átomos de los Lantánidos o tierras raras, se ionizan removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización se remueve el último electrón de la capa $6s^2$ y para la forma trivalente se ioniza uno de los electrones de la capa 4f en forma consecutiva para cada lantánido, respectivamente. En la Tabla 2.1.2, se muestra la configuración electrónica para los lantánidos en sus distintas etapas de ionización, [17].

TABLA 2.1.2.- Configuración electrónica de los átomos y iones lantánidos.

Número Atómico	Símbolo	Lantánido	Átomo I	Ion TR ⁺ II	Ion TR ²⁺ III	Ion TR ³⁺ IV
58	Ce	Cerio	$4f^2 5p^6 6s^2$ (1G_4)	$4f^2 5d6s$ ($^2G_{7/2}$)	$4f^2$ (3H_4)	$4f$ ($^2F_{5/2}$)
59	Pr	Praseodimi	$4f^3 5p^6 6s^2$ ($^4I_{9/2}$)	$4f^3 6s$ (5I_4)	$4f^3$ ($^4I_{9/2}$)	$4f^2$ (3H_4)
		o				
60	Nd	Neodimio	$4f^4 5p^6 6s^2$ (5I_4)	$4f^4 6s$ ($^6I_{7/2}$)	$4f^4$ (5I_4)	$4f^3$ ($^4I_{9/2}$)
61	Pm	Promecio	$4f^5 5p^6 6s^2$ ($^6H_{5/2}$)	$4f^5 6s$ (7H_2)	$4f^5$ ($^6H_{5/2}$)	$4f^4$ (5I_4)
62	Sm	Samario	$4f^6 5p^6 6s^2$ (7F_0)	$4f^6 6s$ ($^8F_{1/2}$)	$4f^6$ (7F_0)	$4f^5$ ($^6H_{5/2}$)
63	Eu	Europio	$4f^7 5p^6 6s^2$ ($^8S_{7/2}$)	$4f^7 6s$ (9S_4)	$4f^7$ ($^8S_{7/2}$)	$4f^6$ (7F_0)
64	Gd	Gadolinio	$4f^7 5d6s^2$ (9D_2)	$4f^7 5d6s$ ($^{10}D_{5/2}$)	$4f^7 5d$ (9D_2)	$4f^7$ ($^8S_{7/2}$)
65	Tb	Terbio	$4f^8 5p^6 6s^2$ ($^6H_{15/2}$)	$4f^8 6s$ (7H_8)	$4f^8$ ($^6H_{15/2}$)	$4f^7$ (7F_6)
66	Dy	Disprobio	$4f^9 5p^6 6s^2$ (5I_8)	$4f^9 6s$ ($^6I_{17/2}$)	$4f^9$ (5I_8)	$4f^8$ ($^6H_{15/2}$)
67	Ho	Holmio	$4f^{10} 5p^6 6s^2$ ($^4I_{15/2}$)	$4f^{10} 6s$ (5I_8)	$4f^{10}$ ($^4I_{15/2}$)	$4f^9$ (5I_8)
68	Er	Erbio	$4f^{11} 5p^6 6s^2$ (3H_6)	$4f^{11} 6s$ ($^4H_{13/2}$)	$4f^{11}$ (3H_6)	$4f^{10}$ ($^4I_{15/2}$)
69	Tm	Tulio	$4f^{12} 5p^6 6s^2$ ($^2F_{7/2}$)	$4f^{12} 6s$ (3F_4)	$4f^{12}$ ($^2F_{7/2}$)	$4f^{11}$ (3H_6)
70	Yb	Iterbio	$4f^{13} 5p^6 6s^2$ (1S_0)	$4f^{13} 6s$ ($^2S_{1/2}$)	$4f^{13}$ (1S_0)	$4f^{12}$ ($^2F_{7/2}$)
71	Lu	Lutecio	$4f^{14} 5d6s^2$ ($^2D_{3/2}$)	$4f^{14} 6s$ (1S_0)	$4f^{14} 6s$ ($^2S_{3/2}$)	$4f^{13}$ (1S_0)

* Entre paréntesis está la nomenclatura del término que designa al estado base.

Los iones lantánidos presentan el efecto de contracción que consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. La contracción de las funciones de onda de los estados $4f$ provoca que estos orbitales estén protegidos de las interacciones con fuerzas exteriores, por los electrones de los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$. Esta es la razón por la cual las propiedades ópticas de los iones lantánidos trivalentes son afectadas solo ligeramente por los alrededores, y permanecen prácticamente constantes cuando son incorporados como impurezas en todos sus compuestos.

Como se puede ver, en la Tabla (2.1.2), en los átomos neutros hay dos o tres electrones fuera del núcleo f^N de la configuración normal, por lo que se esperaría un *primer* espectro, muy complejo. Sin embargo, los espectros de las tierras raras ionizadas normalmente involucran configuraciones *relativamente simples*, especialmente cuando el átomo ha sido ionizado lo suficiente para dejar una configuración estable, con no más de un electrón no equivalente fuera del núcleo f^N , como es el caso de las tierras raras doble y triplemente ionizadas. En general, el tratamiento teórico se hace para configuraciones que no tienen más de dos electrones fuera del núcleo f^N . En esa forma, para estudiar la estructura de los niveles de energía de las distintas configuraciones electrónicas, primero se examinan las propiedades de las interacciones electrostáticas que están separadas por los distintos términos y después se consideran las interacciones espín-órbita; las cuales dan origen a la estructura fina de los distintos términos.

Para un átomo de N electrones, con una carga nuclear Ze el Hamiltoniano no relativista se puede escribir como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1.1)$$

suponiendo que la masa nuclear sea infinita. El primer término en el Hamiltoniano es la suma de las energías cinéticas de todos los electrones, el segundo es la energía potencial de todos los electrones en el campo del núcleo y el último término es la energía potencial repulsiva de Coulomb de las interacciones entre pares de electrones. No es posible encontrar soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger, para sistemas con más de un electrón, por lo que se acude a realizar ciertas aproximaciones. El método de aproximación más común para resolver la ecuación de Schrödinger, para átomos complejos es la *aproximación de campo central* [17, 18, 25, 32 y 33]. En esta aproximación, se supone que cada electrón se mueve *independientemente* en el campo del núcleo y se

construye un campo central del promedio de los campos de potencial esféricos de cada uno de los otros electrones. Se puede decir entonces que cada electrón se mueve en un potencial *esféricamente simétrico* $-U(r_i)/e$. El Hamiltoniano H_{cf} para el campo central sería entonces:

$$H_{cf} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (2.1.2)$$

la diferencia $H - H_{cf}$, se puede ahora tratar como un potencial perturbativo

$$H - H_{cf} = V = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1.3)$$

la ecuación de Schrödinger para el campo central es,

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \Psi = E_{cf} \Psi, \quad (2.1.4)$$

la cual se puede separar para elegir una solución de tal manera que,

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \varphi_i(a^i) \quad \text{y} \quad E_{cf} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.1.5)$$

Cada electrón se mueve en el campo central $U(r_i)$ lo cual hace que se satisfagan ecuaciones del tipo

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \varphi(a^i) = E(a^i) \varphi(a^i), \quad (2.1.6)$$

en donde (a_i) representa un conjunto de números cuánticos (nlm_i) que satisfacen el estado de movimiento de un solo electrón en el campo central. La ecuación (2.1.6) difiere de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno sólo por el remplazo de la energía potencial de Coulomb $-e^2/r$ por la función de energía potencial $U(r)$ del campo central. En este caso, también es posible hacer una separación de variables introduciendo coordenadas polares (θ, ϕ, r) y separar las eigenfunciones de un

electrón en su parte *angular* y en su parte *radial*. Las soluciones resultantes normalizadas para los estados base se pueden escribir entonces como:

$$\varphi(a^i) = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (2.1.7)$$

La función radial $R_{nl}(r)$ depende de la función de la energía potencial $U(r)$, del campo central; mientras que los armónicos esféricos Y_{lm_l} están definidos por,

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.1.8)$$

y

$$P_l^m(w) = \frac{(1-w^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{m+1}}{dw^{m+1}} (w^2 - 1)^l \quad (2.1.9)$$

La parte angular de la eigenfunción de un electrón es idéntica a la eigenfunción para el átomo de hidrógeno y se puede evaluar numéricamente de manera exacta; en contraste con la parte radial, ésta se puede evaluar sólo aproximadamente y depende de la forma del campo central.

Hasta aquí las variables de espín en la eigenfunción de un electrón, no están consideradas. El número cuántico m_s , para un electrón puede tomar los valores $\pm 1/2$, que corresponden a las dos orientaciones posibles, a lo largo del eje z. Introduciendo una coordenada de espín σ , la cual puede ser igual a $\pm 1/2$, y una función de espín $\delta(m_s, \sigma)$ que satisface la relación de ortonormalidad,

$$\sum_{\sigma} \delta(m_s, \sigma) \delta(m'_s, \sigma) = \delta(m_s, m'_s)$$

La eigenfunción de un electrón definida en la Ec. 2.1.7, se convierte en

$$\varphi(nlm_l m_s) = \delta(m_s, \sigma) r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (2.1.10)$$

Las soluciones de la Ec. 2.1.4, incluyendo al espín, se puede escribir ahora como

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \varphi(\alpha^i), \quad (2.1.11)$$

en donde α^i representa los números cuánticos del electrón i -ésimo. Claramente, esta solución de la Ec. 2.1.4 no es única, dado que se pueden obtener otras soluciones por permutaciones de las coordenadas de cualesquiera de los N electrones. Para satisfacer el principio de exclusión de Pauli, debemos elegir una combinación lineal de estas soluciones de tal manera que la función de onda resultante sean siempre antisimétricas con respecto a la permutación simultánea de las coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones. La solución antisimétrica resultante de la ecuación de onda del campo central se puede escribir entonces como:

$$\Psi = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^p P \varphi_1(\alpha^1) \varphi_2(\alpha^2) \dots \varphi_N(\alpha^N), \quad (2.1.12)$$

en donde P representa una permutación de los electrones y p es la paridad de la permutación, extendiendo la suma por sobre todas las permutaciones de las coordenadas del electrón N . Esta ecuación se puede escribir de manera equivalente, en forma de determinantes como:

$$\Psi = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(\alpha^1) & \varphi_2(\alpha^1) & \dots & \varphi_N(\alpha^1) \\ \varphi_1(\alpha^2) & \varphi_2(\alpha^2) & \dots & \varphi_N(\alpha^2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\alpha^N) & \varphi_2(\alpha^N) & \dots & \varphi_N(\alpha^N) \end{vmatrix} \quad (2.1.13)$$

Cada uno de los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger del campo central, Ec. 2.1.4, corresponde a la energía de una configuración electrónica particular; la cual está definida en términos de los números cuánticos $(n_1, l_1)(n_2, l_2) \dots (n_N, l_N)$.

Una vez que se ha resuelto el problema de campo central y se ha obtenido adecuadamente un conjunto de funciones de onda antisimetrizadas, de orden cero; se pueden usar estas funciones de onda para calcular los elementos de matriz de perturbaciones adicionales en las cuales se tenga interés, siempre obteniendo nuestros resultados en términos de los productos de las partes integral radial por su correspondiente parte angular. Las partes angulares se pueden calcular de manera exacta por el método

de teoría de grupos y/o por el método tensorial; evaluando las integrales radiales por la solución de la ecuación de onda radial, o bien dejándolas como parámetros a ser determinados experimentalmente.

El cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano se facilita, si se define un conjunto completo (i.e. una base) de estados, en cierto esquema de acoplamiento bien definido. Normalmente se hace una aproximación considerando únicamente el conjunto de estados de la configuración particular bajo estudio. En estas aproximaciones se desprecian las interacciones entre las distintas configuraciones y no siempre sería una aproximación válida. Normalmente se elige usar un esquema de acoplamiento particular, el cual es lo más cercano posible al acoplamiento físico de la configuración en estudio. Algunas veces ninguno de los esquemas de acoplamiento bien definidos se aproxima a la situación física real; sin embargo, todavía se pueden calcular los elementos de matriz del Hamiltoniano perturbado, en términos de las bases de los estados en algún esquema de acoplamiento bien definido; y posteriormente, hacer una transformación para acercarse más al esquema de acoplamiento real.

Un esquema de acoplamiento que se usa con bastante frecuencia es el de Russell-Saunders (llamado también LS). En este esquema de acoplamiento, el momento angular orbital de los electrones se acoplan vectorialmente para dar un momento angular orbital total resultante L y los espines se acoplan para dar un espín total, S . Estos momentos angulares resultantes, el orbital y el de espín, se acoplan entonces para dar un momento angular total J . En este esquema los números L y S son los que definen el término de la configuración en cuestión. En algunas configuraciones habrá más de un término que tenga los mismos valores de L y de S ; habrá entonces que introducir números cuánticos adicionales, τ , para distinguir estos términos. Es importante hacer notar aquí que al determinar todos los posibles términos de una configuración, sólo se necesita considerar el acoplamiento de aquellos electrones que no están en las capas cerradas (o completas) puesto que la suma del momento angular de los electrones en las capas cerradas siempre sumará cero. De esta forma, la base de un estado con una cierta configuración se puede especificar por sus números cuánticos $\tau SLJM$ y se escribe como $\Psi(\tau SLJM)$. Usualmente los elementos de matriz se pueden escribir en la forma $(\tau SLJM | H_p | \tau' S' L' J' M')$, en donde H_p es el término perturbativo del Hamiltoniano bajo estudio. [17, 18, 25, 32 y 33].

2.2 ESPECTROS ATÓMICOS DE IONES LANTANIDOS EN CRISTALES Y SOLUCIONES.

La incorporación de iones trivalentes, del grupo de las tierras raras, en materiales cristalinos y amorfos, han tenido un creciente desarrollo durante las últimas décadas. Sus propiedades ópticas han sido estudiadas ampliamente debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Excelentes trabajos de revisión sobre las propiedades ópticas de las tierras raras trivalentes se pueden encontrar en [5-8]. Los primeros investigadores en este campo de la física, especialmente Becquerel, observaron que a bajas temperaturas, el espectro de absorción óptica de sales de tierras raras está constituido por numerosas bandas estrechas (líneas). Posteriormente, hubo un gran progreso en el entendimiento acerca del origen de estas bandas de transiciones radiativas, gracias al desarrollo de la teoría del campo cristalino realizado por H. Bethe, H. A. Kramers por ejemplo, y por J. H. Van Vleck, que fue quien propuso que dichas transiciones se debían a un mecanismo de tipo dipolar forzado y las cuales ocurren entre estados de la configuración $4f^n$, (amplias discusiones de este primer trabajo se pueden ver en [6] y [8]). Como se vio anteriormente, para un ion libre las transiciones radiativas dentro de una misma configuración son prohibidas, dado que los estados inicial y final tienen la misma paridad. Van Vleck propuso que dichas transiciones se podían volver permitidas al introducir el ion dentro de un material, debido a su interacción con el campo eléctrico local producido por los iones ligandos que lo rodean.

Un análisis detallado de los espectros y los mecanismos de relajación en una gran variedad de materiales dopados con tierras raras, fue desarrollado posteriormente. Se identificaron y se caracterizaron los niveles de energía y las transiciones observadas en los espectros de absorción y de emisión, [17, 18]. En 1963, Judd y Ofelt [15 y 16] desarrollaron un modelo fenomenológico que describe estas transiciones radiativas. En forma paralela, también se estudiaron y se identificaron distintos mecanismos de relajación, incluyendo la relajación multifonónica, [12, 13, 14, 18 y 33] y las interacciones no-radiativas entre dos o más iones. En el siguiente capítulo de este trabajo, se exponen algunos de los resultados más importantes acerca de los distintos mecanismos de relajación.

La estructura de los niveles de energía surge en primera instancia de tres interacciones: la repulsión Coulombiana entre los electrones del ion en cuestión, el acoplamiento espín-órbita; y el campo eléctrico debido a los ligandos que rodean al ion, dentro de un material. El Hamiltoniano completo para los electrones ópticamente activos dentro de un material, se escribe como:

$$H = H_0 + H_{Coul} + H_{SO} + H_{SCF} \quad (2.2.1)$$

Como antes, H_0 contiene los términos de la energía cinética y la energía potencial para cada uno de los electrones $4f$, y describe la interacción de cada electrón ópticamente activo con el núcleo del ion, el cual se considera esféricamente simétrico,

$$H_0 = \sum_{i=1}^n -\frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{Z_{eff} e^2}{r_i} \quad (2.2.2)$$

donde e es la carga del electrón, Z_{eff} es el potencial efectivo debido al núcleo y a los electrones cerca del núcleo, i se refiere a los electrones ópticamente activos, $4f$; p_i , r_i y m_i son el operador del momento, el operador de posición y la masa del i -ésimo electrón, respectivamente. La suma se realiza sobre todos los electrones ópticamente activos. Este término nos da la independencia de los orbitales atómicos del electrón $4f$, los cuales constituyen la *configuración electrónica* $(4f)^N$.

La energía de interacción (repulsión) Coulombiana entre los electrones $4f$ está dada por el término:

$$H_{Coul} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2.3)$$

En donde r_{ij} es el operador de posición entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón. H_C desdobla el estado de configuración $(4f)^N$, en un número de estados de diferente energía, cada uno de los cuales está caracterizado por los valores de L y de S . A estos se les conoce como los *términos LS*. En particular, si el número (N) de electrones $4f$ es muy grande, entonces puede haber más de un estado con los mismos valores de L y de S , y para estos se debe usar una etiqueta adicional (γ).

La siguiente interacción que se toma en cuenta, es el acoplamiento espín-órbita, que tiene la forma:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) s_i \cdot l_i \quad (2.2.4)$$

donde $\xi(r_{ij})$ es la intensidad de acoplamiento espín-órbita y s_i y l_i son los operadores de espín y del momento angular orbital para el i -ésimo electrón, respectivamente. Como H_{SO} conmuta con J , los eigenestados de H_{SO} están etiquetados por J , y M_J . Si suponemos que los elementos de matriz de son

mucho más pequeños que la separación entre términos, entonces podemos despreciar el mezclado de los diferentes términos LS . En esta aproximación (conocida como la aproximación de Russell-Saunders), H_{SO} se puede escribir como $\zeta L \cdot S$, y esta desdobra cada término en cierto número de estados, cada uno de los cuales está caracterizado por los números cuánticos SLJ . Estos son los multipletes J y la separación entre ellos debe estar de acuerdo con la regla del intervalo de Landé. Cada uno de los niveles SLJ tiene una degeneración $(2J + 1)$ y estos estados (o subestados) están caracterizados por los valores de M_J . Los eigenestados resultantes del acoplamiento intermedio $|f^N \{ \gamma SL \} J\rangle$, se pueden escribir en términos de los estados de Russell-Saunders $|f^N \gamma SLJ\rangle$

$$f^N \{ \gamma' S' L' \} J' \rangle = \sum c(\gamma SL) f^N \gamma SLJ \rangle \quad (2.2.5)$$

los coeficientes c , generalmente se obtienen diagonalizando por computadora de la matriz $H_C + H_{SO}$. La designación $\{ \gamma S' L' \}$ para el estado de acoplamiento intermedio en la Ec. (2.2.5). Usualmente es la que corresponde al estado de Russell-Saunders de mayor contribución. En la Figura 2.2.1 (diagrama de Dieke) se muestran los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes en $LaCl_3$, y los estados están marcados de acuerdo a los valores de $S'L'J'$ en la forma $^{2S'+1}L'J'$.

Finalmente, la interacción con los iones de la matriz, que rodean al ion lantánido (el campo cristalino estático) es de la forma:

$$H_{SCF} = \sum_{q,k,i} B_q^k [C_q^k]_i \quad (2.2.6)$$

donde las B_q^k son los parámetros del campo cristalino estático, las C_q^k son los operadores tensoriales esféricos y nuevamente la suma es sobre los electrones ópticamente activos (4f). La forma exacta del campo cristalino, en el que están presentes los operadores C_q^k y los valores de B_q^k 's, está determinado por la simetría del sitio del ion lantánido en la red y la intensidad de la interacción con los ligandos que lo rodean. Para iones lantánidos en materiales cristalinos $H_{SCF} < H_{SO} < H_{Coul}$ con energías de $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ y $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Los efectos de estas interacciones se muestran en el diagrama de la Figura 2.2.2. Es importante hacer notar aquí, que ésta aproximación ignora cualquier configuración de mezclado, efectos de muchos cuerpos o efectos relativistas.

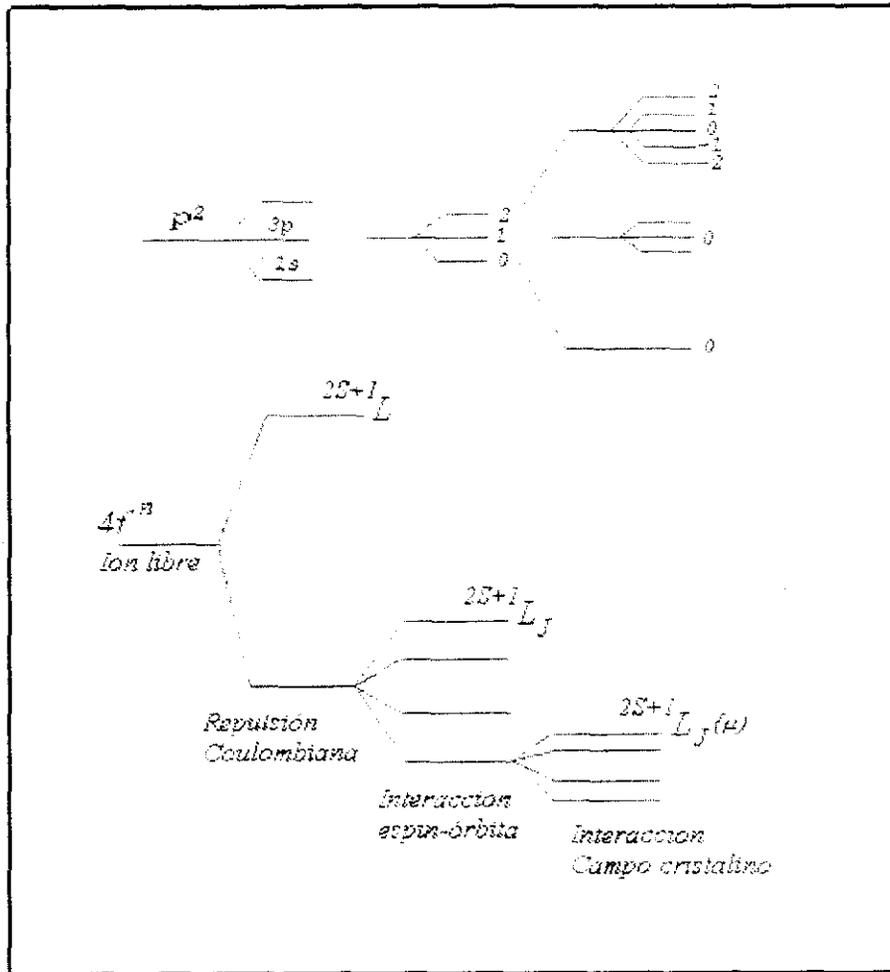


Figura 2.2.2.- Diagrama del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes, TR^{3+} , debido a las diferentes contribuciones del Hamiltoniano.

Como sabemos no es posible resolver, de manera exacta, la ecuación de Schrödinger para sistemas de más de un electrón; lo que se hace con frecuencia es una serie de aproximaciones que permitan encontrar su solución. Primero se hace la aproximación del campo central, combinando H_0 y H_{Coul} en un solo potencial central efectivo, considerando la repulsión Coulombiana como una pequeña perturbación. Esto genera los estados que hemos caracterizado por los números cuánticos S , L , M_S , y M_L en donde la energía del estado depende únicamente de L . Usando la notación espectroscópica estos estados son los términos llamados ^{2S+1}L .

La aplicación a estos estados de la siguiente interacción, el acoplamiento espín-órbita, tiene dos resultados importantes. El primero es que, parte de la degeneración de los distintos términos ^{2S+1}L se aumenta, produciendo estados que están degenerados $2J + 1$. Estos estados son los llamados multipletes $^{2S+1}L_J$ (las energías son independientes del número cuántico J_2). Estos son los conocidos estados acoplados LS o de Russell-Saunders. El segundo resultado de aplicar la interacción espín-órbita es que esta mezcla estados con diferentes valores de S y L pero que tienen el mismo valor de J . El resultado de este mezclado- J es que S y L ya no son "buenos" números cuánticos. Los estados de espín-órbita acoplados de esta forma son combinaciones lineales de los estados de Russell-Saunders y se expresan de la forma, [17, 18]:

$$\gamma 4 f^n [S, L] J = \sum_{SL} C(\gamma SL) \gamma 4 f^n SLJ \quad (2.2.7)$$

donde γ representa a otros números cuánticos cualesquiera, necesarios para identificar el estado y las $C(\gamma SL)$ son coeficientes que dependen de la intensidad de las interacciones de espín-órbita y Coulombiana. Esto es lo que se llama el esquema de acoplamiento intermedio, dado que las funciones de onda resultantes ya no son ni puros estados acoplados LS ni puros estados acoplados jj . La notación $[S, L]$ del lado izquierdo se usa para recordar que, aunque se usa todavía S y L para denotar los estados, estos ya no son buenos números cuánticos y en lugar de ello representan el término ^{2S+1}L dominante en la combinación lineal.

El siguiente paso es considerar la interacción con el campo cristalino estático y al igual que en el caso del acoplamiento espín-órbita, también se observan dos efectos. El primero es que, el campo cristalino estático remueve parte de la degeneración $2J+1$ de los multipletes $^{2S+1}L_J$, generando estados de campo cristalino, también llamados niveles Stark; los cuales, con frecuencia son representados por $^{2S+1}L_J(\mu)$ en donde μ es un número cuántico asociado con la simetría del campo cristalino (por ejemplo, una representación irreducible). El segundo efecto debido al campo cristalino estático es que éste causa mezcla de estados con el mismo valor de μ pero tiene distintos valores de J . En consecuencia J ya no es un buen número cuántico y el resultado final son estados de la forma:

$$\gamma 4 f^n [S, L, J] \mu = \sum_{SL} C(\gamma SLJ J_2) \gamma 4 f^n SLJ J_2 \quad (2.2.8)$$

donde las $C(\gamma SLJJ_2)$, dependen de la intensidad del campo cristalino, además de las interacciones anteriores. Nuevamente, aunque aquí se usan todavía S , L , y J para identificar los estados, se entiende que solamente μ es un buen número cuántico; y los otros números cuánticos del lado izquierdo de la ecuación (S , L y J) simplemente representan el multiplete dominante en la combinación lineal.

Ahora bien, en la práctica, el procedimiento anterior se lleva a cabo por comparación con el experimento; ya que, hasta el momento, cálculos de primeros principios (ab initio) de los niveles de energía son complicados por la dificultad de calcular tanto el campo cristalino real como las funciones de onda radial. Y, por otra parte, estos cálculos se pueden hacer únicamente para aquellos materiales en donde la simetría del sitio del ion lantánido está bien definida. En materiales vítreos, por ejemplo, las variaciones de sitio a sitio de la intensidad del campo cristalino estático y la simetría, provocan un ensanchamiento homogéneo en las bandas y generalmente no es posible hacer un análisis detallado de la estructura de los niveles Stark. En materiales en donde es posible hacer el cálculo, las intensidades de las interacciones bosquejadas anteriormente son parametrizadas y se determinan por un buen ajuste de los datos experimentales, obteniendo los eigenvalores (las energías de estado) y los eigenvectores (las funciones de onda eléctricas) del sistema.

CAPITULO 3

TEORÍA DE JUDD- OFELT.

Los espectros ópticos de un sistema lantánido-cristal (o matriz) son consecuencia de las transiciones entre los estados del ion; Las cuales a su vez, dependen de la probabilidad de la transición y de la densidad de población de los electrones. Dependiendo de las interacciones ion-ion o ion-red, un ion paramagnético excitado, en un cristal o en una matriz de vidrio o polímero, puede relajar por una combinación de diversos procesos radiativos o no-radiativos. En general, es posible considerar que los mecanismos más dominantes en materiales dopados con tierras raras trivalentes son tres: (i) las transiciones de tipo dipolar eléctrica forzada, (ii) las transiciones multifonónicas y (iii) la transferencia de energía no-radiativa. Estos mecanismos se pueden distinguir entre dos categorías: procesos radiativos y procesos no-radiativos. La primera involucra la absorción o la emisión de un fotón, por conservación de energía y producir el espectro de absorción o de emisión observado; mientras que el último proceso, involucra ya sea el intercambio de energía con la red del material (host) o bien la transferencia de energía a otros iones en el sistema. Una manera de cuantificar las probalbilidades de transición fue desarrollada por Judd y por Ofelt, en 1963, de manera independiente. En este capítulo nos vamos a referir a esta teoría.

3.1 TRANSICIONES RADIATIVAS. TEORIA DE JUDD-OFELT

Consideremos primero las transiciones radiativas de tipo dipolar eléctrico entre un par de estados electrónicos. La probabilidad de que se efectúe dicha transición, esta gobernada por la regla de oro de Fermi e involucra el elemento de matriz que contiene el operador del dipolo eléctrico. La matriz dipolar eléctrica se puede escribir de la siguiente manera

$$M_{de} = \Psi_F P \Psi_I \quad (3.1.1)$$

donde Ψ_F es la función de onda del estado final, P es el operador dipolar eléctrico y Ψ_I es la función de onda del estado inicial. El operador dipolar eléctrico relaciona estados con paridad opuesta. En el caso de

las transiciones entre estados derivadas en la sección 2.2, el elemento de matriz en la Ecuación (3.1.1) es cero y se dice que la transición es prohibida dado que ambos estados surgen de la configuración $4f^n$ y por lo tanto tienen la misma paridad.

Como se mencionó anteriormente, Van Vleck sugirió que las transiciones ópticas observadas en materiales dopados con lantánidos trivalentes eran debidas a transiciones dipolares eléctricas forzadas. Vleck notó que las componentes de simetría impar del campo cristalino mezclan estados de paridad opuesta dentro de los estados $4f^n$ (configuración mezclada). Este mezclado, ignorado en el cálculo anterior, de los niveles de energía y de las funciones de onda, proporciona los estados inicial y final con ciertas componentes de paridad opuesta haciendo que la razón de transición sea distinta de cero. En 1962, B. R. Judd y G. S. Ofelt desarrollaron, de manera independiente, modelos fenomenológicos muy similares para explicar y cuantificar esta interacción. Descripciones detalladas de la teoría de Judd-Ofelt se pueden encontrar en, [12 - 16]; sólo por brevedad, aquí daremos un esquema de los aspectos más relevantes.

La aproximación realizada en la teoría de Judd-Ofelt es una aplicación directa de la teoría de perturbaciones. Los términos de orden impar, del Hamiltoniano correspondiente al campo cristalino (designados por V_{CF}), se usan como el agente perturbativo que causa el "mezclado" de estados con paridad opuesta los estados iniciales $4f^n$. Usando la teoría de perturbaciones a primer orden el nuevo estado esta dado por:

$$|\Psi_A\rangle = |\Phi_A\rangle - \sum_B \frac{\langle \Phi_B | V_{CF} | \Phi_A \rangle}{E_A - E_B} |\Phi_B\rangle \quad (3.1.2)$$

donde $|\Phi_B\rangle$ y E_B son la función de onda y la energía de un estado que proviene de una configuración más alta, $|\Phi_A\rangle$ y E_A son la función de onda y la energía de un estado que proviene de la configuración $4f^n$ y la suma se realiza sobre todos los estados que provienen desde la configuración más alta y que tiene paridad opuesta a aquellos de la configuración $4f^n$.

El elemento de matriz dipolar eléctrico, se puede escribir usando los estados como se describieron en la Ecuación (3.1.2); con $|\Psi_I\rangle$ como el estado inicial, en donde $|\Phi_A\rangle \rightarrow |\Phi_I\rangle$ y $|\Psi_F\rangle$ como el estado final, en donde $|\Phi_B\rangle \rightarrow |\Phi_F\rangle$. Escribiendo el elemento de matriz dipolar eléctrico, usando estos estados resulta:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_F | P | \Psi_I \rangle = & \langle \Phi_F | P | \Phi_I \rangle - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | V_{CF} | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | P | \Phi_I \rangle}{E_F - E_B} - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | P | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | V_{CF} | \Phi_I \rangle}{E_I - E_B} \\ & + \sum_B \frac{\langle \Phi_B | V_{CF} | \Phi_I \rangle}{E_I - E_B} \sum_B \frac{\langle \Phi_F | V_{CF} | \Phi_B \rangle}{E_F - E_B} \langle \Phi_B | P | \Phi_B \rangle \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Esto se puede simplificar a:

$$\langle \Psi_F | P | \Psi_I \rangle = - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | V_{CF} | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | P | \Phi_I \rangle}{E_F - E_B} - \sum_B \frac{\langle \Phi_F | P | \Phi_B \rangle \langle \Phi_B | V_{CF} | \Phi_I \rangle}{E_I - E_B} \quad (3.1.4)$$

donde los elementos de matriz formados entre los estados de la misma paridad han sido igualados a cero. La contribución más relevante de la teoría de Judd y de Ofelt ha sido la simplificación de esta expresión.

En esta teoría, las principales hipótesis son: los estados que surgen de la configuración de paridad opuesta son degenerados; esto es, $E_1 = E_2 = E_B$; y las diferencias entre los estados que provienen de las configuraciones de energía superiores y los estados que surgen de la configuración $4f^n$ son casi iguales: $E_1 - E_B = E_F - E_B$. La primera hipótesis permite el uso de la cerradura para simplificar la suma sobre B; mientras que, la segunda permite que los dos términos de la Ecuación (3.1.4) se combinen en uno solo. La ecuación resultante se puede simplificar, sumando sobre todos los niveles Stark de los multipletes superiores e inferiores. El resultado, usualmente se escribe en términos de la intensidad de línea dipolar eléctrica para transiciones multiplete a multiplete, S_{ed} , la cual es proporcional al cuadrado del elemento de matriz y su expresión está dada por:

$$S_{ed}([S, L]J', [S', L']J'') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} [S, L]J U' [S', L']J''^2 \quad (3.1.5)$$

Usualmente se considera que los operadores tensoriales doblemente reducidos, $[S, L]J U' [S', L']J''$, son invariantes del material (del host) y están calculados y tabulados por Carnall, Crosswhite and Crosswhite, Ref. [58]. Todas las constantes, las integrales radiales y otros factores han sido incluidos dentro de los parámetros de Judd-Ofelt, las Ω_{λ} 's.

La razón de probabilidad para una transición dipolar eléctrica desde el multiplete $[S, L]J$ al multiplete $[S', L']J''$ está relacionado con la intensidad de línea y se puede escribir como:

$$A[[S, L]J, [S', L']J''] = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \chi_{ed} S_{ed} [[S, L]J, [S', L']J''] \quad (3.1.6)$$

en donde n es el índice de refracción, e es la carga del electrón, λ_p la longitud de onda de la transición, y χ_{ed} es la corrección del campo local para la tierra rara en el multiplete inicial, dado por

$$\chi_{ed} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (3.1.7)$$

La vida media radiativa desde un multiplete $[S, L]J$, τ_{rad} , está relacionado con el decaimiento radiativo a través de la expresión:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{[S', L']J'} A[[S, L]J, [S', L']J'] \quad (3.1.8)$$

En donde la suma es sobre todos los multipletes de energía inferiores. Se define un "branching ratio" para una transición dipolar eléctrica desde un multiplete $[S, L]J$ al multiplete $[S', L']J''$ como:

$$\beta[[S, L]J, [S', L']J''] = A[[S, L]J, [S', L']J''] \tau_{rad} \quad (3.1.9)$$

El branching ratio para una transición, es una medida relativa de la intensidad de una transición respecto a la intensidad total de todas las transiciones que provienen desde un multiplete dado. Una cantidad muy importante para este tipo de cálculos, es la intensidad de oscilador de una transición, la cual se puede escribir como:

$$f[[S, L]J, [S', L']J''] = \frac{8\pi m \nu}{3h(2J+1)e^2 n^2} \chi_{ed} S_{ed} [[S, L]J, [S', L']J''] \quad (3.1.10)$$

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

Los parámetros de Judd-Ofelt para una combinación ion lantánido/host se determinan ajustando las intensidades de oscilador experimentales, para transiciones desde el multiplete del estado base a los multipletes de los estados excitados. Las intensidades de oscilador experimentales se determinan a partir del espectro de absorción usando la relación

$$f([S, L]J, [S', L']J') = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.1.11)$$

donde N es la concentración de los iones lantánidos en la muestra, $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción a la frecuencia ν ; y la integral se calcula en el rango de frecuencia de la transición correspondiente. Una vez que se tienen los parámetros fenomenológicos de Judd-Ofelt, se determinan las intensidades de oscilador con la Ecuación (3.1.10). Con esta información se calculan las probabilidades de transición y las vidas medias de los estados excitados.

3.2 MECANISMO DE LAS TRANSICIONES NO-RADIATIVAS: DECAIMIENTO MULTIFONÓNICO

Un segundo mecanismo de decaimiento, para las transiciones que ocurren en los sistemas ion lantánido-host, involucra una interacción entre el ion lantánido y la red a través del intercambio de uno o más fonones. Pueden ocurrir transiciones muy rápidas involucrando un número muy pequeño de fonones de la red entre los niveles Stark del campo cristalino, dentro de un multiplete. Estas transiciones conducen a una distribución de Boltzmann de iones excitados dentro de un multiplete, y pueden contar en la medida experimental de los anchos de línea de las transiciones ópticas. Sin embargo, además de estos procesos, existen procesos multifonónicos que ocurren en la misma escala de tiempo que las transiciones radiativas. Estos procesos involucran un gran número de fonones de alta energía para asegurar la conservación de la energía en una transición entre un par de niveles Stark, desde dos multipletes distintos.

Aunque se ha estudiado ampliamente el decaimiento multifonónico en materiales dopados con lantánidos, no se ha desarrollado satisfactoriamente una teoría completa que describa la relajación multifonónica. Sin embargo, se ha establecido una aproximación general teórica y un modelo

fenomenológico, (ver por ejemplo [37]). El decaimiento multifonónico es posible a través de una interacción entre los estados electrónico-vibracionales del sistema ion lantánido-red. Estos estados se escriben como

$$|\Psi_{a,i,j,k...}\rangle = |\Psi_a\rangle |n_i n_j n_k \dots\rangle \quad (3.2.1)$$

donde $|\Psi_a\rangle$ es la función de onda electrónica, $|n_i n_j n_k \dots\rangle$ es la función de onda que describe la red y las n_i 's son los números de ocupación de los modos fonónicos de la red. El mecanismo de interacción es el campo cristalino dinámico, el cual se puede describir por un Hamiltoniano de la forma

$$H_{DCF} = \sum_i Q_i V_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_i Q_j V_{ij} + \dots \quad (3.2.2)$$

donde las Q_i 's son las coordenadas del modo normal y las $V_{i...}$'s son las intensidades de acoplamiento electrón-fonón. Las aproximaciones teóricas más comunes, involucran ya sea el uso de la teoría de perturbaciones de orden $n^{\text{ésimo}}$, y tomando el término de primer orden en la expansión del campo cristalino; o bien usando la teoría de perturbaciones a 1^{er} orden, con el término de orden $n^{\text{ésimo}}$ en la expansión del campo cristalino. En cualquier caso, hacer cálculos de primeros principios son difíciles; dado que no se conoce bien el acoplamiento exacto entre el ion lantánido y la red.

Empíricamente se ha encontrado, que las razones de relajación multifonónica dependen de la temperatura de la muestra y de la energía de separación entre los multipletes, [22]. Una razón de decaimiento multifonónico se determina comparando la vida media fluorescente, τ_{med} , medida, con la vida media radiativa, τ_{rad} , calculada con la teoría de Judd-Ofelt, como se describió anteriormente. En ausencia de cualquier otra interacción, la vida media radiativa (calculada) y la vida media experimental están relacionadas por

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + W_{\text{mp}} \quad (3.2.3)$$

donde W_{mp} es la razón de decaimiento multifonónico. También se ha encontrado experimentalmente que las razones de decaimiento multifonónico para diferentes transiciones en una matriz (host) dada, depende exponencialmente de la energía de separación (gap) de los multipletes superior e inferior. Esta relación se conoce como la *ley del gap de energía*; y está dada por

$$W_{np} = C \exp(-\alpha\Delta E) \quad (3.2.4)$$

donde C y α dependen del material de la matriz y ΔE es el gap de energía entre los multipletes superior e inferior involucradas en la transición.

Fenomenológicamente, la *ley del gap de energía* se puede entender usando un modelo fonónico de una sola frecuencia. Un gap de energía se puede puentear por n fonones de alta energía de frecuencia ω , así: $n = \Delta E / \hbar\omega$. Para que sea válido un cálculo por perturbación de orden $n^{\text{ésimo}}$, el término de orden $n^{\text{ésimo}}$, debe ser más pequeño que el término de orden $(n-1)^{\text{ésimo}}$:

$$\frac{W_n}{W_{n-1}} = \varepsilon \ll 1 \quad (3.2.5)$$

Si la razón entre W_n y W_{n-1} son casi constantes para toda n entonces

$$W_n = C\varepsilon^n \quad (3.2.6)$$

lo cual se puede escribir como

$$W_n = C \exp(-\alpha\Delta E) \quad (3.2.7)$$

Una vez que C y α se conocen para un host dado, se puede usar la *ley del gap de energía*, para determinar la razón de las transiciones multifonónicas en el material. Sin embargo, es importante notar que la ley del gap de energía es válida únicamente para casos en donde están involucrados un gran número de fonones. Para gaps pequeños de energía, en donde se necesitan uno o dos fonones de alta energía, ya no se satisface más dicha ley y puede sobrestimarse significativamente los razones de decaimiento.

3.3 DECAIMIENTO NO-RADIATIVO: TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ION-ION

Un tercer mecanismo responsable de las transiciones multiplete a multiplete en iones de tierras raras, es la transferencia de energía no-radiativa, (ver [35 - 59]). En este tipo de proceso, un ion en un estado excitado transfiere parte o toda su energía a otro ion cercano, el cual está originalmente ya sea en su estado base o en un estado excitado sin involucrar la emisión o la absorción de un fotón. En la Figura 3.3.1 se muestran tres ejemplos de los procesos de transferencia de energía. La Figura 3.3.1(a) muestra un ejemplo de la transferencia de energía desde un ion del tipo *S*, al que se le llama *sensor*, a un ion del tipo *A*, llamado *activador*. El ion *sensor* relaja a su estado base. En situaciones donde esto ocurre, tanto la intensidad de emisión fluorescente como la vida media de la fluorescencia medida del sensor se reducen (a este efecto se le llama "*templado luminiscente*") en presencia de los activadores. Si se observa luminiscencia de los activadores, a este tipo de proceso se le conoce como *luminiscencia sensibilizada* dado que la emisión es vista desde un tipo de ion que no es el que absorbe directamente la energía bombeada. Los primeros trabajos en este campo se pueden encontrar en la [63]. La Figura 3.3.1(b) muestra un segundo proceso de transferencia de energía; en el cual un ion *sensor* excitado relaja al estado base, transfiriendo su energía a otro ion *sensor*, el cual inicialmente se encontraba en el estado base. Este proceso no llega a producir "*templado luminiscente*", pero puede ser responsable de una migración de energía espacial; en la cual la energía se transfiere desde un lugar del cristal a otro. La transferencia de energía de este tipo, de largo alcance, se puede estudiar por espectroscopía laser de rejillas inducidas, [31, 42, 43, 59, 64 - 66]. El tercer tipo de proceso mostrado en la Figura 3.3.1(c) es un ejemplo de un proceso de transferencia de energía "*upconversion*" (conversión de luz); en el cual, dos iones en estados excitados interactúan, uno de los iones relaja a su estado base y el otro sube hasta un nivel de energía más alto. Este tipo de proceso puede, por ejemplo, convertir excitación infrarroja en emisión visible y es uno de los procesos que con frecuencia están presentes en los sistemas laser de "*upconversion*", [67, 68]. Los procesos representados en la Figura 3.3.1(a) y en la Figura 3.3.1(c) son procesos de transferencia de energía espectral dado que sus efectos se pueden detectar monitoreando los cambios en el contenido espectral de la emisión.

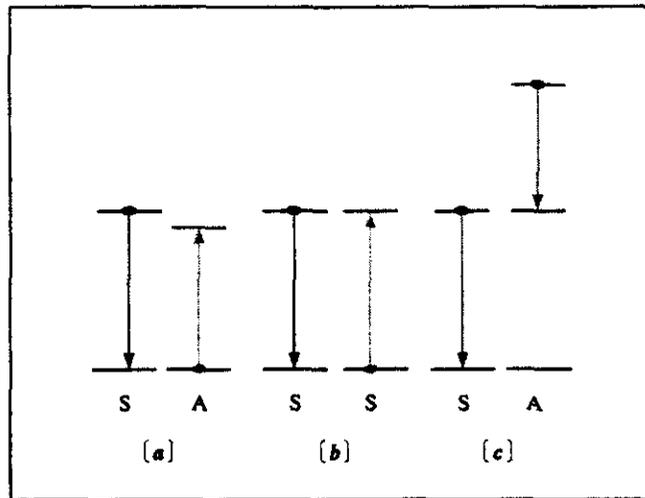


Figura 3.3.1. Ejemplos de Procesos de Transferencia de Energía. (a) Transferencia de Energía Sensor Activador (b) Transferencia de Energía Sensor Sensor (c) Transferencia de energía "upconversion".

El estudio de la transferencia de energía ha sido una parte extremadamente importante en el entendimiento de las propiedades ópticas de materiales dopados con tierras raras, (ver por ejemplo, [42, 43, 58, 59]). En esa dirección, se han desarrollado (y usado) dos aproximaciones matemáticas algo diferentes: una dinámica de ecuaciones macroscópicas y una aproximación de interacción microscópica, ion-ion. El esquema microscópico, en el cual se considera las interacciones de pares de iones, lo discutiremos enseguida por su importancia en nuestro trabajo. El otro modelo no se verá aquí por estar fuera del contexto de este trabajo, sin ser menos importante. De cualquier manera, la relación entre estos dos modelos matemáticos y las limitaciones de cada uno de ellos están discutidas en detalle en la [69, 70].

Como punto de partida para cualquier discusión del modelo microscópico para la transferencia de energía no-radiativa debemos referirnos al trabajo de Forster, [73] y a la continuación de este trabajo, realizada por Dexter, [74]. La teoría de Forster-dexter, proporciona un método muy simple para calcular la razón de transferencia de energía desde un ion sensor a un ion activado, con una separación espacial dada, usando el espectro de emisión observado y el de absorción de los iones involucrados. Aquí daremos un breve resumen del trabajo de Dexter.

Una razón de probabilidad para la transferencia de energía entre dos iones como se muestra en la Fig. 3.3.1(a) se puede escribir de la manera siguiente:

$$P_{sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \Psi_i | H_{ij} | \Psi_f \rangle^2 g_e \quad (3.3.1)$$

donde $|\Psi_i\rangle$ es la función de onda del estado inicial dado por:

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi(r_s, E_{se}), \Psi(r_a, E_{ag})\rangle \quad (3.3.2)$$

donde el ion sensor que se encuentra en r_s , en el estado excitado (energía = E_{se}) esta descrito por la función de onda $\Psi(r_s, E_{se})$; y el ion activador que se encuentra en r_a , en el estado base (energía = E_{ag}) está descrito por la función de onda $\Psi(r_a, E_{ag})$. La función de onda del estado final es

$$|\Psi_f\rangle = |\Psi(r_s, E_{sg}), \Psi(r_a, E_{ae})\rangle \quad (3.3.3)$$

donde el ion sensor que se encuentra en r_s , en el estado base (energía = E_{sb}) esta descrito por la función de onda $\Psi(r_s, E_{sb})$; y el ion activador que se encuentra en r_a , en el estado excitado (energía = E_{ae}) está descrito por la función de onda $\Psi(r_a, E_{ae})$. g_e es la densidad de estados del estado final y H_{ij} es el Hamiltoniano que describe la interacción entre los iones $i^{\text{ésimo}}$ y $j^{\text{ésimo}}$.

La forma de H_{ij} depende del tipo de interacción considerada, eléctrica dipolo-dipolo, eléctrica dipolo-cuadrupolo, de intercambio, etc. Por simplicidad, consideraremos únicamente la interacción dipolar eléctrica dipolo-dipolo, la cual está dada por:

$$H_{ij} = \left[r_s \cdot r_a - \frac{3(r_s \cdot R_{sa})(r_a \cdot R_{sa})}{R_{sa}^2} \right] \frac{e^2}{R_{sa}^3} \quad (3.3.4)$$

Donde R_{sa} es el vector que conecta a los dos iones. El elemento de matriz que involucra esta interacción se puede evaluar, usando los coeficientes de Einstein A y B, y relacionar a los espectros de absorción y de emisión observados. El resultado esta dado por:

$$P_{sa}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \frac{Q_a}{\tau_s R_{sa}^6} \left(\frac{E}{\epsilon E_c} \right)^4 \int \frac{f_s(E) F_a(E) dE}{E^4} \quad (3.3.5)$$

Donde Q_a es la intensidad de absorción dada por $Q_a = \int \alpha(E) dE$ donde $\alpha(E)$ es la sección transversal del activador a la energía E , f_s es el espectro de emisión normalizado del sensor, $F_a(E)$ es el espectro de absorción normalizado del activador, τ_s es la vida media radiativa del estado excitado del sensor (en ausencia del activador), E/E_c es la razón de la intensidad del campo eléctrico aplicado y la intensidad del campo eléctrico del cristal, y ϵ es la constante dieléctrica. Con frecuencia esto se escribe en términos de una distancia de interacción crítica, R_0 , como:

$$P_{sa}^{dd} = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{R_0}{R_{SA}} \right)^6 \quad (3.3.6)$$

Con

$$P_{sa}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \frac{Q_a}{\tau_s R_{sa}^6} \left(\frac{E}{\sqrt{\epsilon} E_c} \right)^4 \int \frac{f_s(E) F_a(E) dE}{E^4} \quad (3.3.7)$$

La distancia de interacción crítica es la distancia de separación entre un sensor y un activador que produce una transferencia de energía equivalente al decaimiento radiativo intrínseco radiativo del sensor. La importancia de esto es que la distancia de interacción crítica se puede determinar de los espectros medidos experimentalmente: del espectro de absorción del activador y del espectro de emisión del sensor.

Como se mencionó, el formalismo anterior describe la transferencia de energía entre un par de iones. La extensión a un sistema realista más realista, en el cual hay un gran número de iones sensores y activadores se pueden encontrar en el trabajo de Forster, [73] y de Inoukuti y Hirayama, [63]. En este modelo cada ion activador en el sistema contribuye al decaimiento del sensor. El tiempo del decaimiento observado, en ausencia de otros procesos de decaimiento, está dado por

$$\rho_s(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_s} - \frac{t}{\tau_s} \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^6 \right] \quad (3.3.8)$$

Donde R_i es la distancia del activador $i^{\text{ésimo}}$ y N es el número de activadores. Para determinar la razón de decaimiento promedio de todos los sensores en el sistema, se promedia sobre una distribución aleatoria de activadores, $\rho_a(R_i)$, de lo cual resulta

$$\bar{\rho}_s(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_s} - \frac{t}{\tau_s} \prod_{i=1}^N \int_V \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^6 \rho_a(R_i) dV \right] \quad (3.3.9)$$

Esto se puede evaluar en el límite $N \& V \rightarrow \infty$, tal que $N/V \rightarrow N_a$, la concentración de activadores. El decaimiento promedio en este límite está dado entonces por:

$$\bar{\rho}_s(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_s} - \frac{N_a}{N_0} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right] \quad (3.3.10)$$

Donde N_0 es la concentración crítica dada por: $N_0 = \frac{4\pi}{3} (R_0)^3$. Este tipo de decaimiento se conoce como *decaimiento estático o de Forster*.

Una de las condiciones en la derivación del decaimiento estático es que no ocurra interacción alguna entre iones sensores; es decir, no hay transferencia de energía sensor-sensor. Por otra parte aunque el desarrollo anterior se hizo para dos distintos tipos de iones, la teoría de Forster y Dexter se puede aplicar aunque los iones sean del mismo tipo. En este caso un ion "sensor" le transfiere su energía a otro ion "sensor". En muchos sistemas la concentración de iones sensores lo suficientemente grande para que ocurra la interacción sensor-sensor sea significativa. R_m , la distancia entre dos sensores se remplazará por R_{sa} en la Ecuación (3.3.6); que es pequeña, de tal manera que la razón de interacción para el proceso en la Fig. 3.3.1(b), es grande. Esto puede conducir a una migración espacial de energía en el estado excitado del sensor. Se han desarrollado una gran variedad de métodos para describir la migración de energía de sensor a sensor, incluyendo formalismos basados en resolver la ecuación de difusión [66], cálculo de camino aleatorio [67] y un modelo de ecuación maestra generalizada [68].

Diferentes formalismos se han desarrollado para tratar el caso más general en el que ambos procesos ocurran, la migración de energía y la transferencia de energía sensor-activador, (ver por ejemplo [69]). Con frecuencia estos modelos generan resultados en los cuales cada uno de los pasos de migración de energía (de los pasos de la transferencia de energía sensor-sensor) se trata usando la Ecuación (3.3.6). Sin embargo, cada uno de los modelos es encarado con limitaciones a la hora de aplicarlos, debido a las condiciones que se deben hacer; especialmente las hipótesis que están relacionadas con la distribución de iones en la matriz, y la posibilidad de que haya transferencia de energía desde los "activadores" a los "sensores", llamada "back

CAPITULO 4

PREPARACION DE MATERIALES Y TÉCNICAS ESPECTROSCOPICAS

4.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES.

Los monómeros de metil metacrilato (MMA) (Aldrich Chem. Co.) y de ácido acrílico (AAc) se mezclaron, recién destilados, usando como medio 1-butanol (Baker Chem. Co.). Como iniciador se usó el 2, 2'-azo bis isobutil de nitrilo (AIBN) en una relación molar 1:1000 respecto a los monómeros. Se agregó la sal (LaCl_3) a la mezcla anterior, bajo agitación hasta que se disolviera. La concentración de iones de Eu^{3+} y de Er^{3+} se varió desde 0.1 a 3% mol, respectivamente. En todas las muestras la relación molar de los monómeros fue 1:1. El total de la mezcla se mantuvo bajo condición de reflujo (a 75 °C) durante tres horas. Se tomo una muestra de cada una de estas soluciones poliméricas con el fin de determinar el tamaño de partícula del polímero, antes y después del procedimiento de secado. Después, la solución del polímero fue secada a 110 °C, bajo condiciones de presión reducida. La muestra resultante de copolímero ya seco fue termoformado a 120 °C, en condiciones de presión moderada para producir pequeños discos transparentes de 1.2 mm de espesor. Los tamaños de partícula del copolímero antes y después del secado se determinaron por dispersión de luz dinámica. Esta parte del trabajo fue realizada en colaboración con el Dr. Rogelio Rodríguez y el M. en C. Mario Flores, ambos del Area de Polímeros de la UAM- Iztapalapa.

Los índices de refracción de las muestras de copolímero con los iones de Eu^{3+} y de Er^{3+} , ya incorporado, se determinaron midiendo el índice de refracción de la solución del copolímero y el medio, con un refractómetro Abbe Milton Roy Modelo 3L. El índice de refracción se determinó a partir de la relación:

$$n_{\text{solución}} = \phi n_{\text{solvente}} + (1 - \phi) n_{\text{polímero}} \quad (4.1.1)$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica del solvente.

4.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Modelo Lambda-5, (ver Fig. 4.2.1). Este aparato está equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y otra de deuterio, ambas permiten obtener un espectro de absorción en un intervalo de 190 nm a 900 nm, en sólidos cristalinos y amorfos. El 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 encuentra una pequeña perforación. De tal manera que al moverse en forma sincronizada, el sistema de filtros y el brazo, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que incide finalmente sobre la muestra en estudio.

En este equipo, 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 algunos de los filtros de FW después de pasar a través del orificio del brazo.

Después de que la radiación seleccionada (de la lámpara de HL o DL, respectivamente) pasa a través de alguno de los filtros de FW, esta se enfoca por medio de la lente FL para que pase a través de

la ventana SA. Entonces es colimada y reflejada por el espejo M_3 para que incida sobre la rejilla de reflexión G_1 . Aquí se produce la dispersión del haz de luz y, con esto, la formación de un espectro.

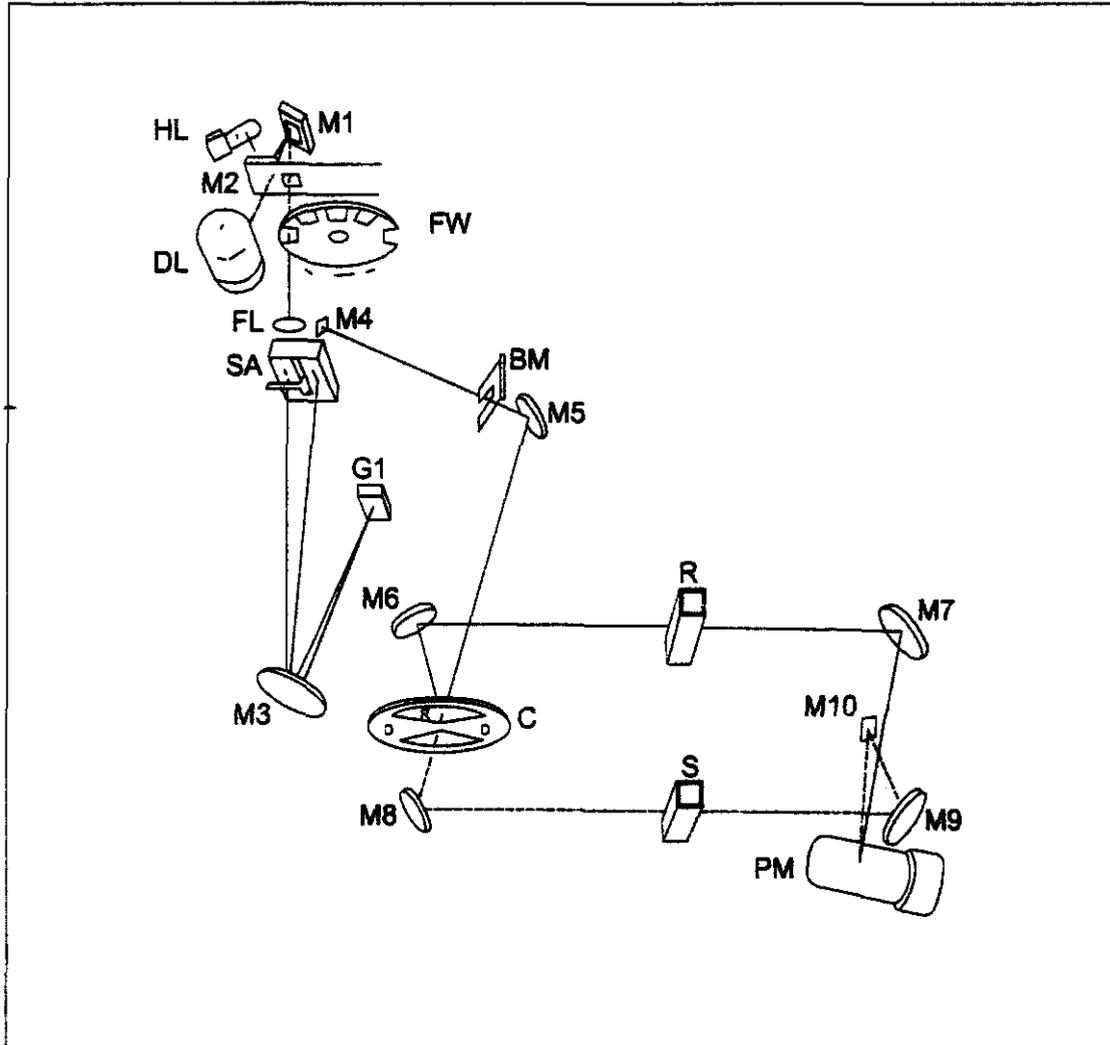


Figura 4.2.1.- Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro de absorción Perkin-Helmer, λ-5.

La posición de la rejilla de reflexión permite seleccionar la parte del espectro que se refleja nuevamente sobre M_3 , pasando nuevamente por una de las ventanas en SA. Con esto, se elige (finalmente) un haz de luz monocromático. El haz de luz monocromático pasa a través de SA y se refleja en M_4 y M_5 , respectivamente. El haz incide sobre un disco C en el cual se tiene 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 este 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 el haz de la muestra. Los haces (de referencia y el 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 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 micro computadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde al valor de la densidad óptica (O.D.) de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente definida por:

$$O.D. = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.2.1)$$

La cual proviene de la definición de transmitancia que esta definida como,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.2.2)$$

esta definición combinada con la ley de Beer-Lambert La cual establece que cuando un haz de luz monocromática incide en forma perpendicular a un medio absorbedor, la razón de la radiación absorbida por el medio de espesor b , es proporcional a la intensidad de la radiación; esto es,

$$-\frac{dI}{I} = \alpha db \quad (4.2.3)$$

De donde se obtiene, integrando y cambiando los logaritmos en base 10, en donde $I = I_0$, cuando $b = 0$, resulta,

$$2.303 \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha b \quad (4.2.4)$$

en donde la absorbancia, A , se define como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.2.5)$$

y el coeficiente de absorción, α , resulta,

$$\alpha = \frac{2.3030.D.}{\Delta x} (cm^{-1}) \quad (4.2.6)$$

4.3 ESPECTROS DE EMISIÓN

Para obtener los espectros de emisión de cada muestra, se utilizó un fluorómetro Perkin- Elmer LS-5, equipado con una lámpara pulsada de Xenón de 10W y 10 μ s de ancho de pulso. En la Figura 4.3.1 se muestra un esquema que permite describir el principio básico de operación del sistema LS-5. La luz de excitación de 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 se refleja 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, este haz (el de referencia nuevamente) se hace incidir sobre una celda que contiene un colorante (rodhamina 101) que absorbe en la región de 230nm a 630 nm y que fluoresce alrededor de los 650 nm, con una eficiencia cuántica constante.

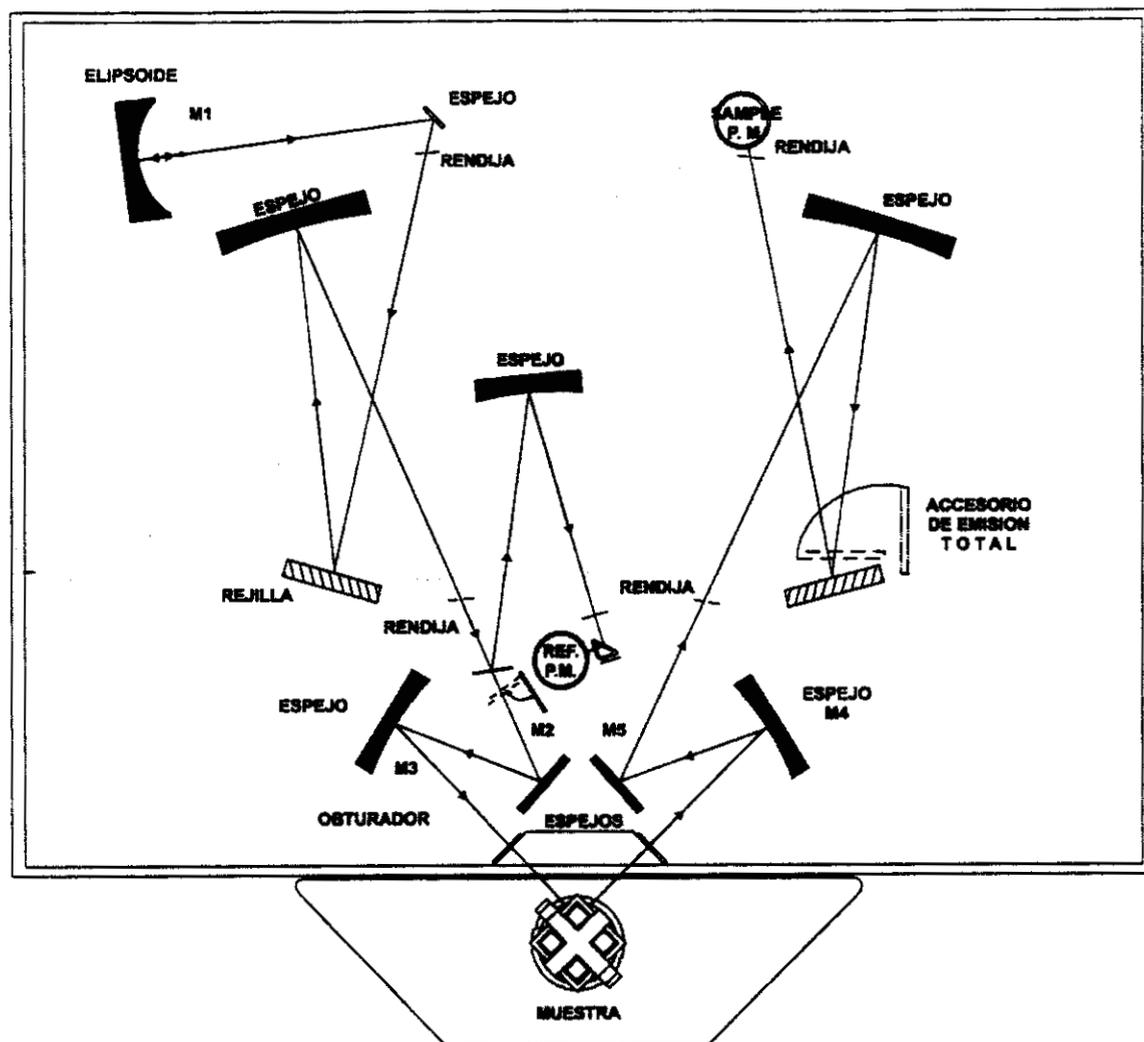


Figura 4.2.1.- Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro de absorción Perkin-Elmer, λ -5.

Como consecuencia de la desexcitación, la muestra emite radiación electromagnética en el rango del UV-VIS-IR. 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 un segundo tubo fotomultiplicador. Dado que en este equipo se puede controlar independientemente la operación de los monocromadores, el de excitación y el de emisión, se pueden obtener los espectros de emisión y de excitación, respectivamente, de cada uno de los sistemas que se estudiaron en este trabajo.

4.4 TIEMPOS DE VIDA MEDIA Y ESPECTROSCOPIA DE TIEMPOS RESUELTOS.

Cabe mencionar que cuando se estudian los procesos luminiscentes cuando un haz de luz incide sobre las muestras en estudio, es muy importante determinar el tiempo de decaimiento (“vida media”) de las emisiones observadas, tanto fluorescentes como fosforescentes; las cuales caracterizan a cada sistema particular. Para determinar los tiempos de decaimiento de la fluorescencia observada en los sistemas estudiados en este trabajo, se usó la técnica de espectroscopía de tiempos resueltos; la cual consiste en “monitorear” el espectro de emisión de la muestra como función del tiempo de retardo (tiempo de delay) después de la excitación (Ver Figura 4.2.2).

Para determinar la vida media de una transición radiativa observada en el sistema, es indispensable contar con una fuente de excitación pulsada con una longitud de onda resonante a la absorción del material; y así obtener la gráfica de la evolución temporal de la señal luminiscente.

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

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (4.4.1)$$

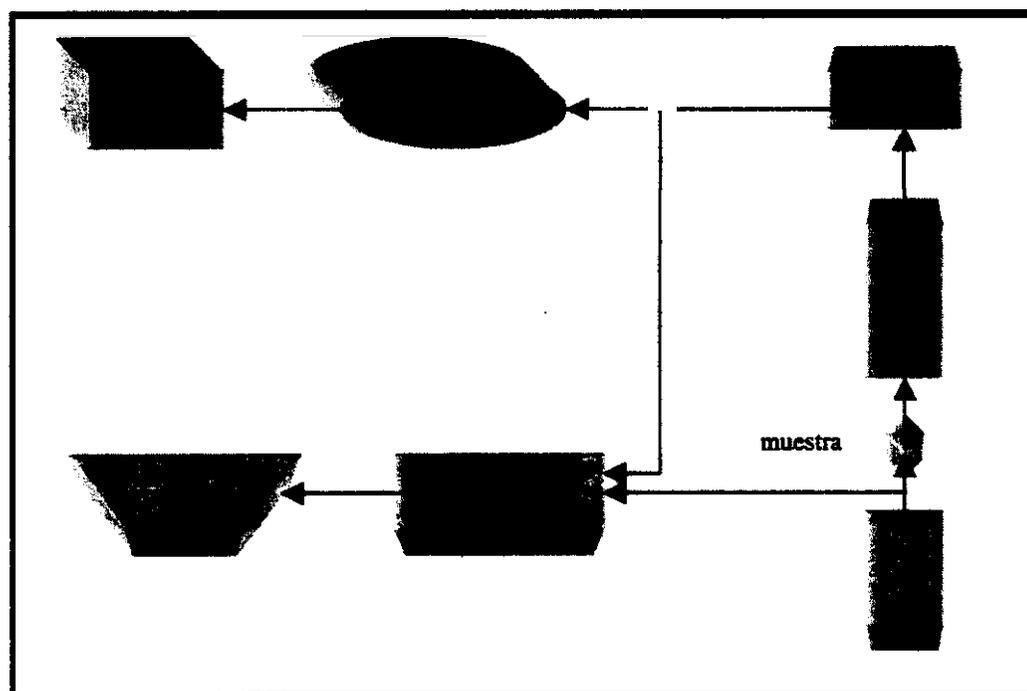
siendo τ la vida media de la señal luminiscente. El valor experimental de la vida media se obtiene graficando el logaritmo natural de la intensidad de la señal luminiscente contra el tiempo, resultando una línea recta cuya pendiente es el inverso del valor de la vida media.

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

$$I = I_0 \exp-\sum_i \left(\frac{\tau_i}{t}\right) \quad (4.4.2)$$

cuyo comportamiento será no exponencial.

Para analizar la luminiscencia en estos casos es recomendable recurrir a la espectroscopía de tiempos resueltos, la cual consiste en obtener la emisión del sistema como función de la longitud de onda para diferentes tiempos posteriores al pulso de excitación. Por medio de esta técnica se obtiene la evolución temporal de la banda de emisión compuesta, a partir de la cual es posible determinar, Por ejemplo, el número de los distintos centros emisores que existen en el material que se esta estudiando. El arreglo experimental utilizado para la determinación de la vida media de la emisión en los sistemas y la técnica de tiempos resueltos, es mostrado en la Figura 4.4.1. En este caso se usó como fuente de excitación un láser pulsado de argón entonable marca PAR modelo LN120C, excitando nuestras muestras con luz láser cuya longitud de onda es de 337 nm. De acuerdo al diagrama, la luz emitida por la muestra como efecto de la desexcitación electrónica, es detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu Modelo R943-03, después de que ha sido seleccionada por medio de un monocromador de 0.45 m de distancia focal con la configuración de Czerny-Turner. En esta forma, la señal que proviene del tubo fotomultiplicador es procesada por un módulo integrador promediador (BOXCAR) EGG/PAR Modelo 162.



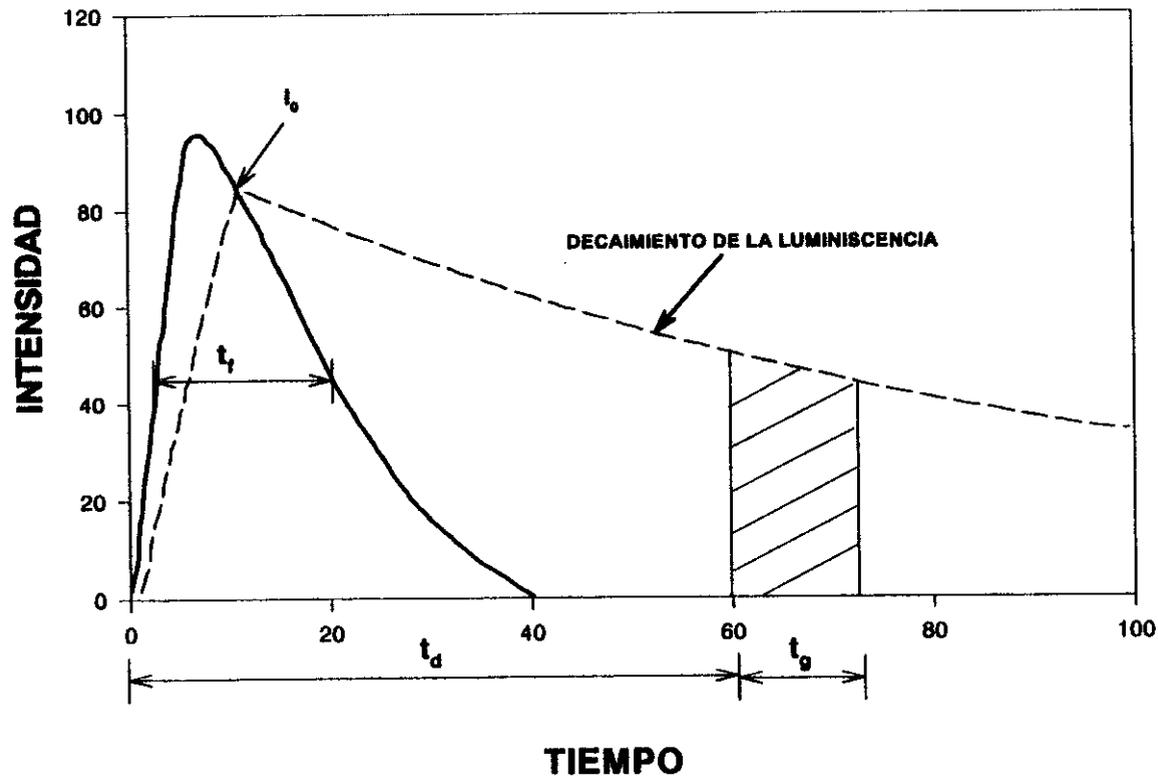


Figura 4.4.1.- Diagrama esquemático de los eventos que pueden ocurrir durante la excitación de una muestra con una lámpara de xenon pulsada en el modo de fosforescencia. t_f es el ancho de la banda a la mitad del máximo; t_d es el tiempo de espera antes de comenzar la observación de la emisión; t_g es el ancho de la ventana del detector.

Como se puede observar, el arreglo del sistema experimental empleado en este tipo de experimentos es básicamente el mismo que el que se utiliza para la determinación de la vida media de los estados excitados. En este caso, el pulso de excitación marca el inicio del experimento (esto es, para $t = 0$). Aunque resulta 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 intensidad y la duración corta del pulso, que es posible obtener, permiten una buena resolución temporal.

CAPITULO 5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

El estudio de los procesos de migración y de transferencia de energía que se observan en sólidos cristalinos y amorfos, es uno de los problemas fundamentales en la caracterización óptica de materiales. En años recientes, la luminiscencia en polímeros ha tenido un creciente interés, debido a sus potenciales aplicaciones en la tecnología óptica y de comunicaciones, que en ellos se han observado [1]. Sin embargo se han reportado sólo unos cuantos trabajos sobre las propiedades ópticas de ese tipo de sistemas, cuando han sido activados (ópticamente) con iones lantánidos trivalentes. De hecho los trabajos reportados han sido tan escasos, que no existe una caracterización óptica adecuada de este tipo de iones en polímeros, y aspectos tan básicos como el cambio en la densidad, el índice de refracción; así como el de la presencia de una emisión intrínseca del material, no han sido abordados hasta el presente trabajo. En ese sentido, el motivo principal de este trabajo es presentar un estudio detallado sobre los efectos que generan los iones de Eu^{3+} y Er^{3+} en las propiedades ópticas de copolímeros de polimetil metacrilato y poliácido acrílico, PMMA:PAAC, con el fin de obtener un mejor entendimiento sobre la naturaleza de la luminiscencia autoactivada y sobre los mecanismos de transferencia de energía que se observan en este tipo de sistemas. De manera específica, se sintetizaron muestras de copolímeros de PMMA:PAAC, activados ópticamente con Eu^{3+} y Er^{3+} , respectivamente. El trabajo experimental consistió fundamentalmente, en la determinación de las densidades, los índices de refracción, los espectros de absorción y de emisión UV-Visible y los tiempos de decaimiento de la fluorescencia. La información experimental combinada con los cálculos de la Teoría de Judd-Ofelt, fue utilizada para hacer la caracterización de estos nuevos materiales, como función del contenido de lantánido, respectivamente. En este contexto, en este capítulo nos referiremos a los resultados del sistema PMMA:PAAC, (puro) y a los sistemas PMMA:PAAC: Er^{3+} y PMMA:PAAC: Eu^{3+} y se hace un análisis de los efectos que se observan, sobre los procesos luminiscentes: i) la concentración de iones de Er^{3+} y Eu^{3+} , respectivamente y ii) la temperatura de la muestra, en un intervalo de 70 K a 300 K, para el caso del PMMA:PAAC: Er^{3+} .

5.1 PROPIEDADES FLUORESCENTES DEL PMMA:PAAc

La Figura 5.1.1, muestra el espectro de emisión del PMMA:PAAc (sin activar ópticamente), tomado a temperatura ambiente (RT); el cual consiste de una banda ancha cuyo rango es de 350 a 650 nm. Se puede observar que el máximo y el FWHM de dicha emisión dependen de la longitud de onda de la excitación. Aquí las longitudes de onda de la luz de excitación fueron 310 nm, 340 nm y 390 nm, con las cuales se tienen máximos en la luminiscencia de 377, 407 y 455, respectivamente. La banda de emisión de 450 nm y su espectro de excitación (inset) esta asociada al PMMA de acuerdo con la referencia [].

Se puede observar también, que la banda de emisión tiene una "estructura" debida a distintos centros emisores; para confirmar esto se llevaron a cabo varios experimentos de tiempos resueltos que se describen a continuación. En las Figuras 5.1.2 y 5.1.3, se muestran los resultados obtenidos con los experimentos de tiempos resueltos llevados a cabo a temperatura ambiente (RT) de esa emisión intrínseca y los valores obtenidos para el tiempo de decaimiento están dados en la Tabla 5.1.1. Como se puede ver la vida media del PMMA:PAAc blanco, presenta un decaimiento doblemente exponencial. Por un lado, excitando con un laser cuya longitud de onda es de 337 nm, obtuvimos un decaimiento rápido de la banda en 390 nm, que fue de 150 ns; y en fosforescencia, determinamos un decaimiento lento, medido en una longitud de onda de 450 nm, el resultado fue de 4.6 μ s. Los experimentos de tiempos resueltos realizados con luz laser de 337 nos indican que la banda de emisión intrínseca tiene una estructura (ver Figura 5.1.2) de lo que se desprende que se tienen distintos niveles de energía; esto es, existen distintos centros emisores en el PMMA:PAAc blanco. Fundamentalmente son dos centros emisores uno rápido y uno lento, característicos del material; de ahí que la gráfica de luminiscencia (ver Figura 5.1.1) se desplace hacia el rojo, con el cambio en la longitud de onda de excitación. Por otra parte, se tomo el espectro de emisión de una muestra de PAAc, Figura 5.1.3, en donde se puede observar una banda alrededor de 390 nm; la cual es característica de este polímero. De lo anterior, se infiere que el copolímero tiene una emisión intrínseca en todo el rango del visible; y que este material, en si mismo, es ópticamente activo.

29673.59	337	390 450 520	150 ns	4.56 μ s
25641.02	390	450 520	---	5.2 μ s
32258.06	310	380 390 450 520	--- ---	4.56 μ s

TABLA 5.5.1.- Tiempos de decaimiento de la emisión intrínseca del PMMA:PAAc, (sin dopar), usando la técnica de tiempos resueltos.

5.2 PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DEL ION Er^{3+} EN PMMA:PAAc.

5.2.1 Propiedades Fisicoquímicas del PMMA:PAAc: Er^{3+} .

Los iones metálicos en solución se enlazan químicamente al grupo carboxilo del PAAc, debido al carácter multivalente de los cationes. Los iones actúan como agentes de enlace, generando una malla de polímero con moléculas de PAAc, en donde los iones de La (lantánido) sirven como eslabones entre cadena y cadena del polímero. Las reacciones químicas entre el PAAc y el cloruro metálico (MCl_3) se puede escribir como: $MCl_3 + 3HA \rightarrow MA_3 + 3HCl$, en donde A representa el ácido polielectrolito. El AAC es un ejemplo de sustancia polielectrolita, la cual es una macromolécula que presenta grupos ionizables a lo largo de la cadena principal. El PAAc es un polímero de tipo carboxilo. El comportamiento químico de estas sustancias está determinado por el grupo funcional -COOH; el cual está constituido por un grupo carbonilo (C=O) y un hidroxilo (-OH). Este último es susceptible de reaccionar como consecuencia de la pérdida de H^+ o por sustitución de algún otro grupo.

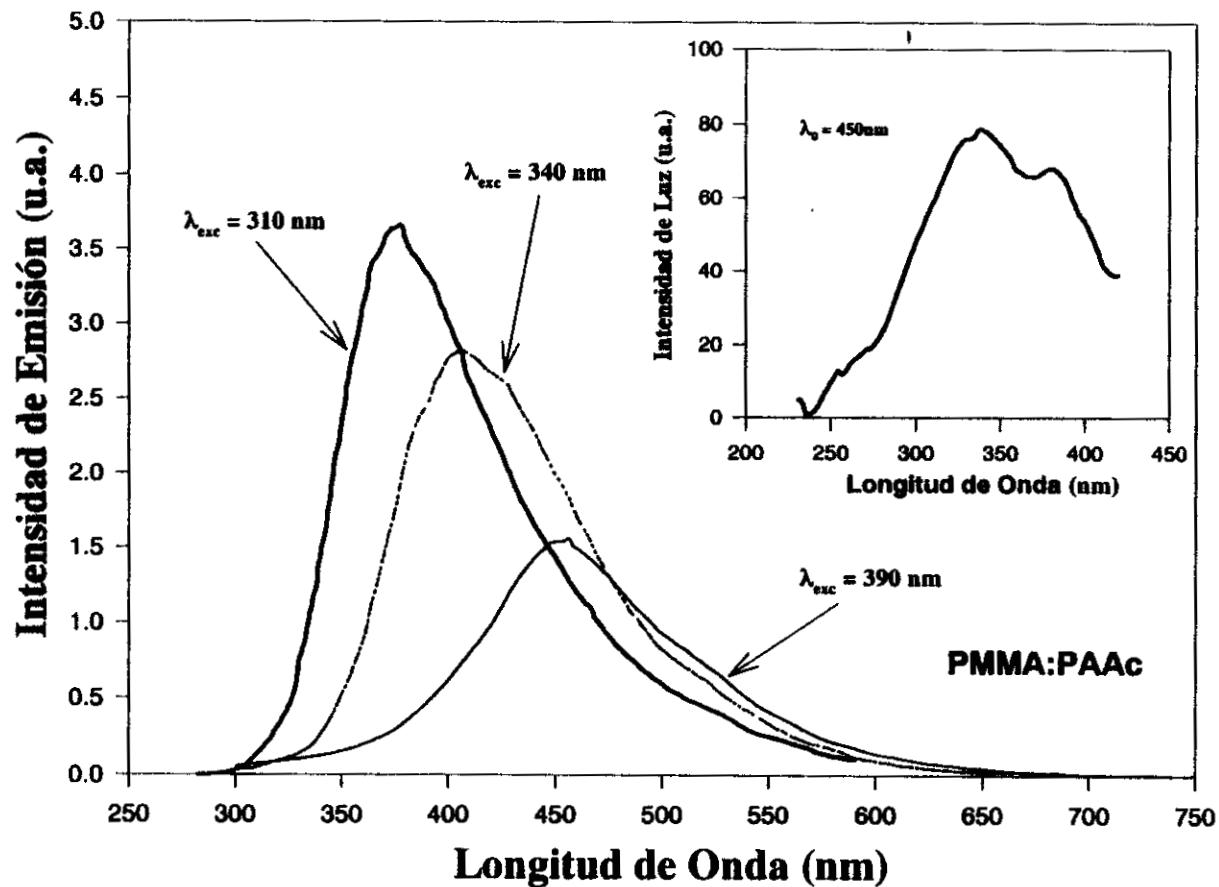


Figura 5.1.1.- Espectro de emisión característico del PMMA:PAAc, obtenido con varias longitudes de onda de excitación. En el recuadro se muestra el espectro de excitación en 450 nm.

Una de las principales características de este tipo de materiales poliméricos es que su morfología corresponde a una malla formada por un enlace químico entre materiales orgánico e inorgánico. Para producir la malla mencionada anteriormente, se requiere que en el proceso de gelación se lleve a cabo un "crosslinking" de las cadenas poliméricas con los iones metálicos; lo cual hace que la morfología de la cadena cambie debido a la reducción de los enlaces de hidrógeno en el PAAC. En esta forma, los materiales PMMA:PAAC:Eu³⁺ y PMMA:PAAC:Er³⁺ son sistemas en los que el ion metálico de lantánido está químicamente enlazado a la cadena polimérica. En este caso, los grupos -COOH del polímero de PAAC, es el que reacciona con la TR³⁺. Dado el carácter trivalente de los cationes, ellos actúan como agentes de enlace, produciendo una malla polimérica con las moléculas de PAAC, en donde los iones TR³⁺ funcionan como cadenas entre cadena y cádena. De acuerdo con Okamoto, Li and Hu una posible coordinación del compuesto PMMA:PAAC, para los iones de La³⁺ es:

En la Tabla 5.2.1, se dan los valores obtenidos para las propiedades fisicoquímicas, la densidad e el índice de refracción, del sistema PMMA:PAAC:Er³⁺; y en la Figura 5.2.1, se muestra gráficamente como cambia la densidad y el índice de refracción como función del contenido de Er³⁺, N(iones/cm³).

Como se puede ver, tanto el índice de refracción como la densidad aumentan como función de la concentración. Aquí la concentración más alta, viene siendo la concentración de saturación, dado que a partir de ahí ya no se pudieron incorporar mayor número de iones lantánidos trivalentes. De hecho, es posible pensar que para concentraciones mayores al 1% exista una formación de "agregados", en el sentido de que a partir de ahí, los iones de Er³⁺ (o de Eu³⁺) están más cercanos que para concentraciones menores. La variación tanto del índice de refracción como el de la densidad nos indican, que el hecho mismo de incorporar a los iones lantánidos, hace que se modifiquen las propiedades fundamentales, fisicoquímicas del copolímero. De hecho, el índice de refracción cambia debido al cambio de la densidad.

5. 2. 2 Espectros de Absorción del sistema PMMA:PAAc: Er³⁺

El espectro de absorción y las posiciones de algunos multipletes importantes para este sistema, se pueden observar en una región desde 350 nm (28571 cm⁻¹) hasta 700 nm (14286 cm⁻¹), en la Figura 5.2.2. La asignación de los valores de cada término para las distintas regiones de absorción está basada en el análisis del campo cristalino y en la asignación hecha por Carnall (Ref.) y Weber (Ref.) para los estados del Er³⁺ en LaF₃. El espectro de absorción esta constituido por varias líneas estrechas, las cuales están asociadas con transiciones que van desde el estado base ⁴I_{15/2}, a distintas componentes Stark del estado excitado de la configuración 4f¹² del Er³⁺. De lo anterior surge el diagrama parcial de niveles de energía del Er³⁺ en PMMA:PAAc, que se muestra en la Figura 5.2.3. La razón de que sea un diagrama parcial de niveles, es que existen algunas transiciones que tienen intensidades de oscilador extremadamente débiles y eso hace que la asignación de las líneas espectrales sea complicada.

5. 2. 3 Parámetros de Judd-Ofelt y Propiedades Fluorescentes del PMMA:PAAc: Er³⁺

En la Figura 5.2.4, se muestra el espectro de emisión (a RT) característico de una muestra (2.5% mol) de PMMA:PAAc dopado con Er³⁺, excitado a 270 nm (línea superior). En la misma figura está sobrepuesto el espectro de absorción característico del erbio, de la misma muestra (línea delgada). La intensidad de los espectros fue ajustada con el fin de hacer la comparación de sus formas. Esta figura demuestra claramente un mecanismo de transferencia de energía radiativa del polímero hacia los iones de Er³⁺; como lo muestran las bandas de reabsorción sobre el espectro de emisión del copolímero PMMA:PAAc no dopado. Como se puede ver las bandas de reabsorción en el espectro en el espectro de la luminiscencia intrínseca aparecen justo en las longitudes de onda de las bandas de absorción del Er³⁺. En esta misma figura se muestra el espectro de emisión de la misma

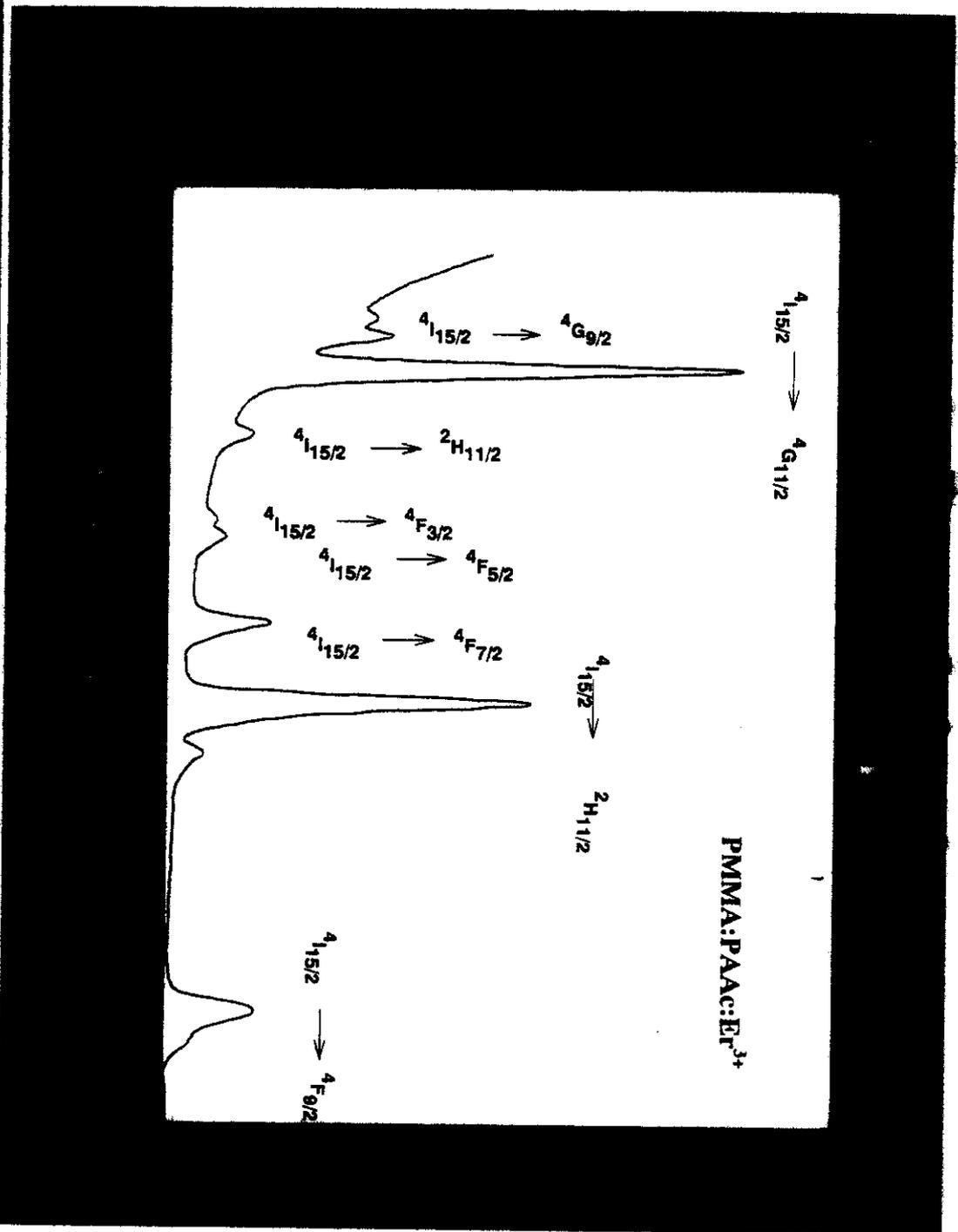


Figura 5.2.2. - Espectro de absorción del PMMA:PAAC:Er³⁺, aquí se muestran y se identifican las transiciones típicas del Er³⁺.

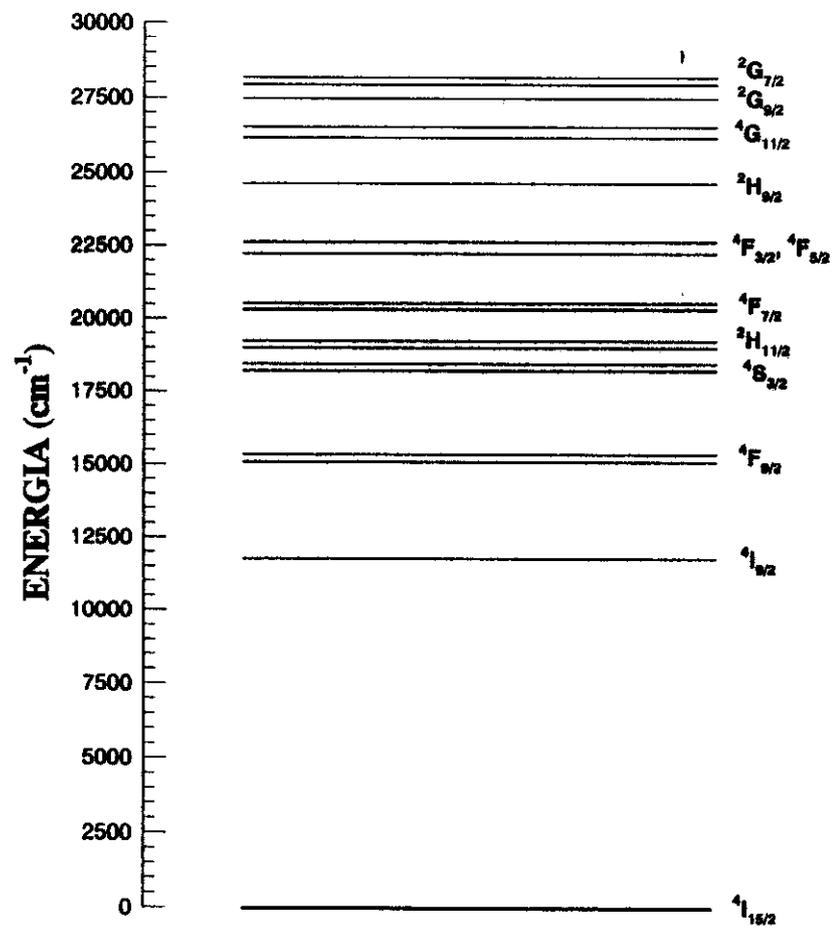


Figura 5.2.3.- Diagrama de niveles de energía del Er³⁺ en PMMA:PAAc.

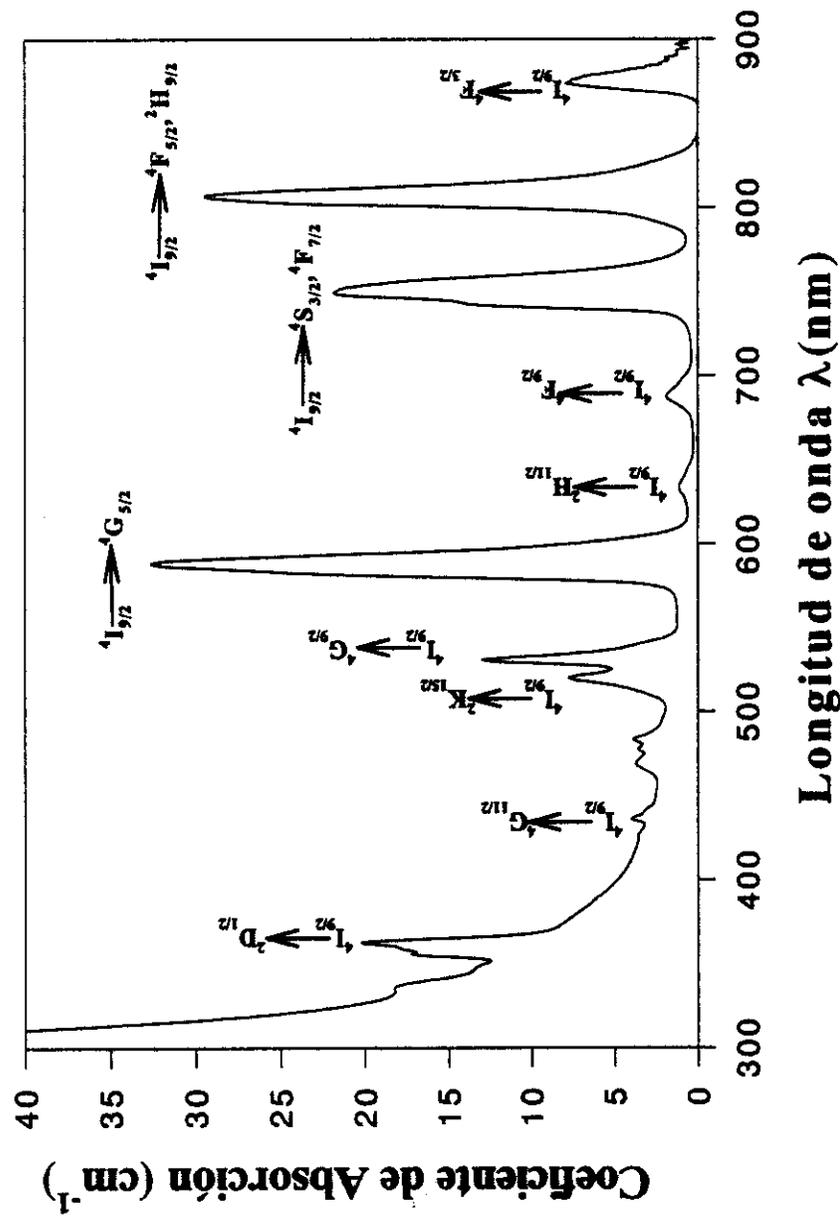


Figura 5.2.4.- Espectro de absorción del PMMA:PAAC:Nd³⁺, se identifican las transiciones características del Nd³⁺.

muestra, obtenido con una luz de excitación de 488 nm. Esta emisión corresponde a las transiciones radiativas desde los niveles $^4I_{9/2}$ al estado base $^4I_{15/2}$, de los iones de Er^{3+} . Bajo una luz de excitación UV-Visible, no se detectó ninguna luz de emisión que se pudiera asociar con los iones de Er^{3+} , en el rango de 400-850 nm; dentro de la resolución de nuestro arreglo experimental. Es posible relacionar este comportamiento con procesos de relajación no-radiativos, como resultado de las interacciones red - ion, en nuestra muestra.

Con el fin de entender las propiedades de los estados excitados del Er^{3+} en el copolímero PMMA:PAAc, se aplicó la teoría de Judd-Ofelt. Como ya se mencionó, esta teoría establece que las probabilidades de las transiciones dipolares eléctricas forzadas se pueden expresar como combinaciones lineales de los parámetros Ω_t ($t = 2, 4, 6$) y los elementos de matriz reducidos; que para este cálculo se usaron los de Carnall y Weber. Los resultados obtenidos para las intensidades de oscilador de las transiciones que provienen del estado base, las determinadas experimentalmente (Ecuación 3.1.11) y las calculadas a partir del análisis de Judd-Ofelt (Ecuación 3.1.10) se muestran en la Tabla 5.2.1, para las distintas concentraciones. Estos cálculos se determinaron con un programa (ver Apéndice A) proporcionado por el Dr. R. Petrin. Con ese mismo programa se determinaron los parámetros de Judd-Ofelt, Figura 5.2.5, Ω_t 's; también como función de la concentración del sistema PMMA:PAAc: Er^{3+} . Se puede observar que arriba del 1% los parámetros Ω_t no cambian; lo que significa que el sitio que ocupa el ion lantánido después del 1%, es el mismo.

En la Figura 5.2.6 se muestra el espectro de emisión del PMMA:PAAc: Er^{3+} (2.5%) a distintas temperaturas y en la Figura 5.2.7 se muestra la emisión integrada como función de la temperatura. El inset muestra la dependencia como función de la temperatura, de esa emisión integrada normalizada con respecto a la intensidad de la luz de emisión a $\lambda = 430$ nm.

Es importante mencionar, a partir de lo anterior, que el mecanismo de transferencia radiativa polímero $\rightarrow Er^{3+}$, depende de la temperatura; por lo que es posible que existan procesos no-radiativos asistidos térmicamente.

5.3 PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DEL ION Eu^{3+} EN PMMA:PAAc

5.3.1 Propiedades Fisicoquímicas del PMMA:PAAc: Eu^{3+}

La manera en que se incorpora el Eu^{3+} viene siendo prácticamente la misma que para el Er^{3+} . El ion actúa como agente de enlace entre moléculas de PAAc generando una malla polimérica. En forma análoga, se puede ver de la Tabla 5.3.1 y de la gráfica 5.3.1 que los valores obtenidos para la densidad y el índice de refracción tienen un aumento como función de la concentración (pero no los mismos). Aquí también se puede ver que el índice de refracción cambia debido al cambio en la densidad.

5.3.2 Espectros de Absorción

En la Figura 5.3.2 se muestra el espectro de absorción característico del sistema PMMA:PAAcEu³⁺ (3% mol). Este espectro consiste de varias líneas estrechas, las cuales están asociadas con transiciones del estado base $7F_0$ a diversos estados excitados que corresponden a las diferentes componentes Stark de la configuración $4f_6$ del ion Eu^{3+} . El rango y las posiciones de los multipletes más importantes se pueden observar en una región de 350 nm a 600 nm (28571 cm^{-1} – 16667 cm^{-1}). Aquí también para hacer la asignación de los valores de cada término, fue considerado el análisis de campo cristalino, así como la asignación hecha por Carnall (ref.), para los estados del Eu^{3+} en LaF_3 . De las bandas del espectro de absorción y del espectro de emisión se pudo construir el diagrama de niveles de energía característico del sistema PMMA:PAAc:Eu³⁺, y se muestra en la Figura 5.3.3; si este se compara con el diagrama de niveles del Eu^{3+} incorporado en cristales y en vidrios, se puede ver que es muy similar.

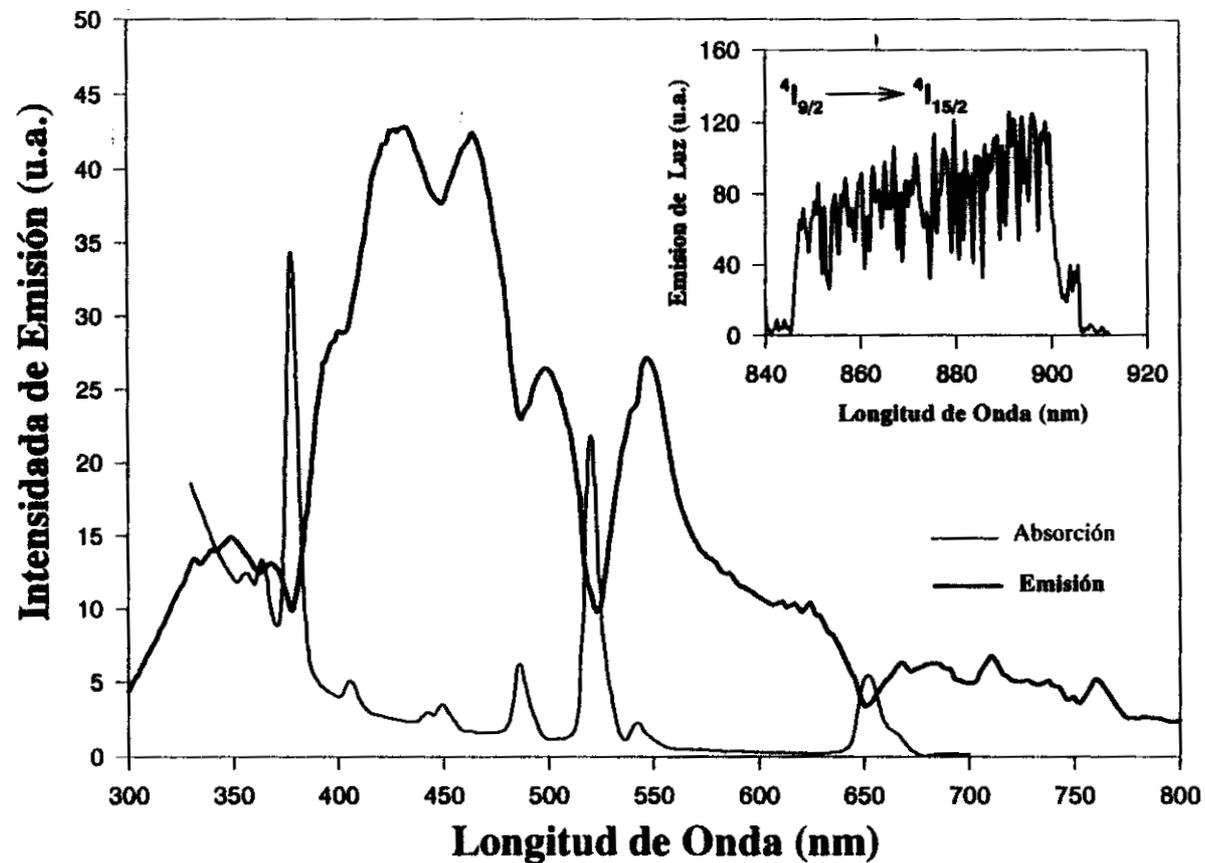


Figura 5.2.5.- Espectro fotoluminiscente característico de las muestras del copolímero PMMA:PAAc:Er³⁺ ((3% mol), obtenido para una longitud de onda de excitación en 390 nm. Este se compara con el espectro de absorción de los iones de Er³⁺. En el recuadro se muestra el espectro de emisión del erbio en la región 840-920 nm.

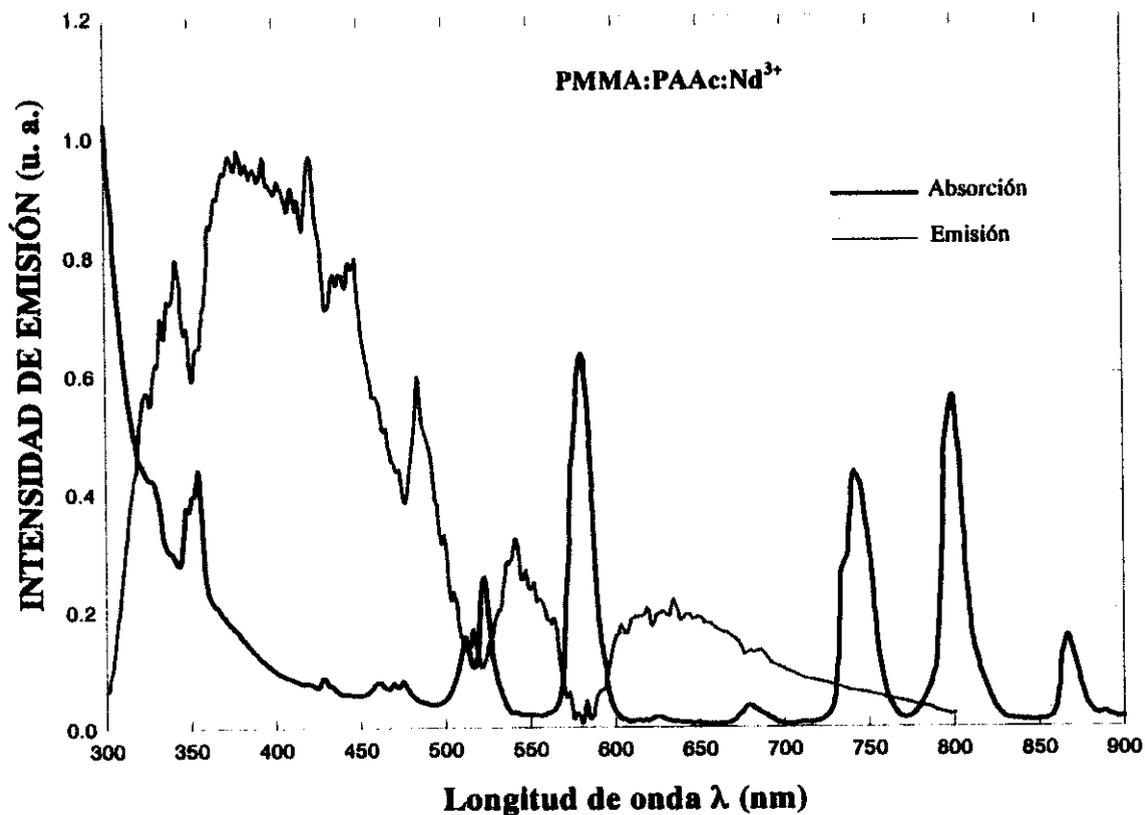


Figura 5.2.6.- Espectro de emisión de las muestras del copolímero PMMA:PAAc:Nd³⁺ (3% mol), obtenido a una longitud de onda de excitación de 270 nm. Este se compara con el espectro de absorción de los iones de Nd³⁺. La transferencia de energía de la matriz a los iones de Nd³⁺, es evidente por las bandas de reabsorción (huecos).

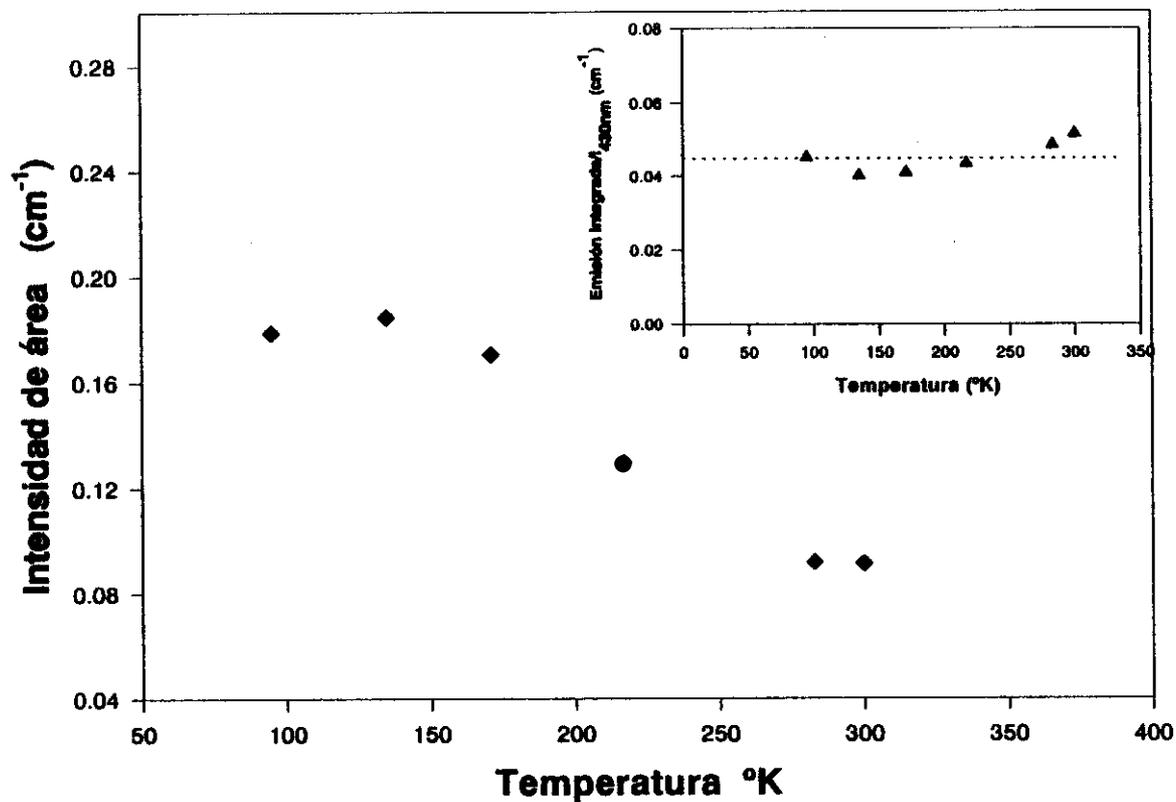


Figura 5.2.7.- Emisión integrada como función de la temperatura para una muestra de PMMA:PAAc:Er³⁺. En el recuadro se muestra la dependencia, como función de la temperatura, de la emisión integrada normalizada con respecto a la intensidad de luz de emisión a $\lambda_{em} = 430 \text{ nm}$.

5. 3. 3 Parámetros de Judd-Ofelt y Propiedades Fluorescentes del PMMA:PAAc:Eu³⁺

En la Figura 5.3.4 se muestra el espectro de emisión a RT de una muestra de PMMA:PAAc:Eu³⁺ (3%mol), obtenido con una luz de excitación en 260 nm (línea superior). Al contrario que en el caso del Er³⁺, aquí si pudimos observar, en el rango de 500nm a 800 nm, bandas muy intensas del ion de europio, que corresponden a transiciones radiativas desde el estado excitado 5D0 a los niveles inferiores 7F1 y 7F0; mientras que la banda ancha de emisión en el azul cuyo máximo se encuentra en 440 nm, aproximadamente, está asociada con la matriz del copolímero PMMA:PAAc. En la misma figura está sobrepuesto el espectro de absorción característico, de la misma muestra (espectro inferior). Aquí también se ajustó la intensidad de los espectros con el fin de comparar sus formas. Nuevamente se demuestra claramente la existencia de un mecanismo de transferencia de energía radiativa de la matriz a los iones de Eu³⁺; dadas las bandas de reabsorción que aparecen en el espectro de emisión del copolímero PMMA:PAAc. Como se puede ver las bandas de reabsorción en el espectro de la luminiscencia intrínseca, aparecen justo en las longitudes de onda de las bandas de absorción del ion Eu³⁺.

Dado que si fue posible observar la emisión característica de los iones de Eu³⁺, se llevaron a cabo también varios experimentos de tiempos resueltos para determinar la vida media de dicha emisión. En la Figura 5.3.5 se puede ver la dependencia con la concentración de la constante de tiempo característico, asociado con las curvas de la luminiscencia del europio, desde el estado excitado 5D0, al nivel inferior 7F2 (; que corresponde a la banda de emisión del europio en 616 nm. Como se esperaba las propiedades ópticas del ion de Eu³⁺, resultan ser sensibles a los alrededores en el que este ion se encuentra en la matriz. Se observa una reducción de la vida media de la emisión del europio para concentraciones muy altas de estos iones (> 1%). Este comportamiento se puede asociar con mecanismos de relajación resonantes entre los iones de Eu, que son similares a aquellos que se han observado para la emisión del europio en sistemas con concentraciones muy altas (Reisfeld (Struct and Bonding, Vol22). El acortamiento de la vida media puede significar dos cosas: i) que hay un cambio en el número de coordinación; esto es, un cambio de estructura, lo cual no ocurre aquí, dado que como veremos más adelante tanto los "rates" como los parámetros de Judd-Ofelt son constantes. O bien ii) que ocurre un proceso de transferencia de energía (migración) de Eu → Eu, polímero → Eu, alguna de ellas o ambas.

Con el fin de tener una mayor profundidad sobre la influencia del entorno específico del europio en las propiedades ópticas y las transiciones responsables de las bandas observadas tanto del espectro de absorción como las de la fluorescencia, estas fueron analizadas basándose en la teoría de Judd-Ofelt. En este caso los parámetros de Judd-Ofelt se determinaron, usando los elementos de matriz de Carnall (), y los valores experimentales de las intensidades de oscilador (Ecuación 3.1.119 las cuales están reportadas en la Tabla 5.3.2. Los valores obtenidos para las Ω_t 's ($t = 2, 4, 6$) se muestran en la Figura 5.3.6, como función de la concentración. Se puede ver que a partir de concentraciones mayores al 1%, estos parámetros son prácticamente constantes; lo cual nos indica que para esas concentraciones, no hay diferencias significativas en el cambio local de los iones de Eu observado en nuestras muestras.

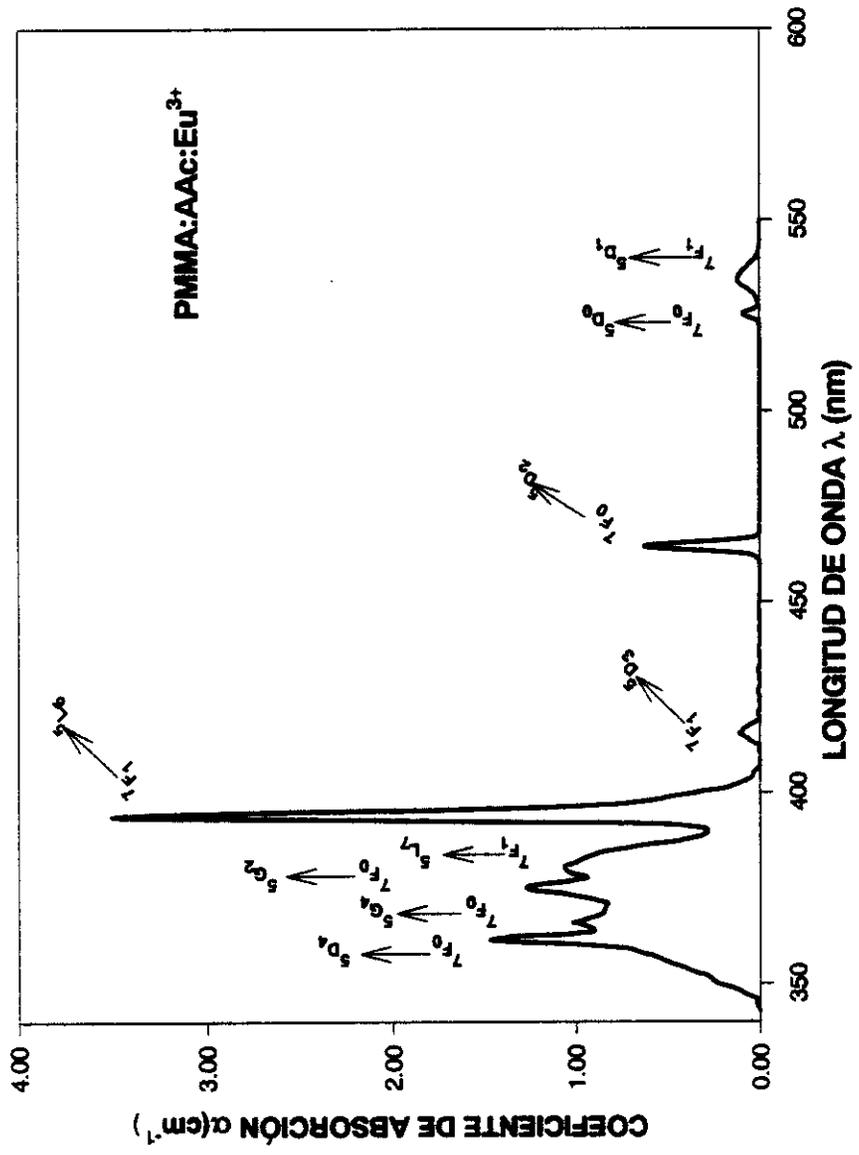


Figura 5.3.2.- Espectro de absorción del PMMA:PAAc:Eu³⁺, se identifican las transiciones características del Eu³⁺.

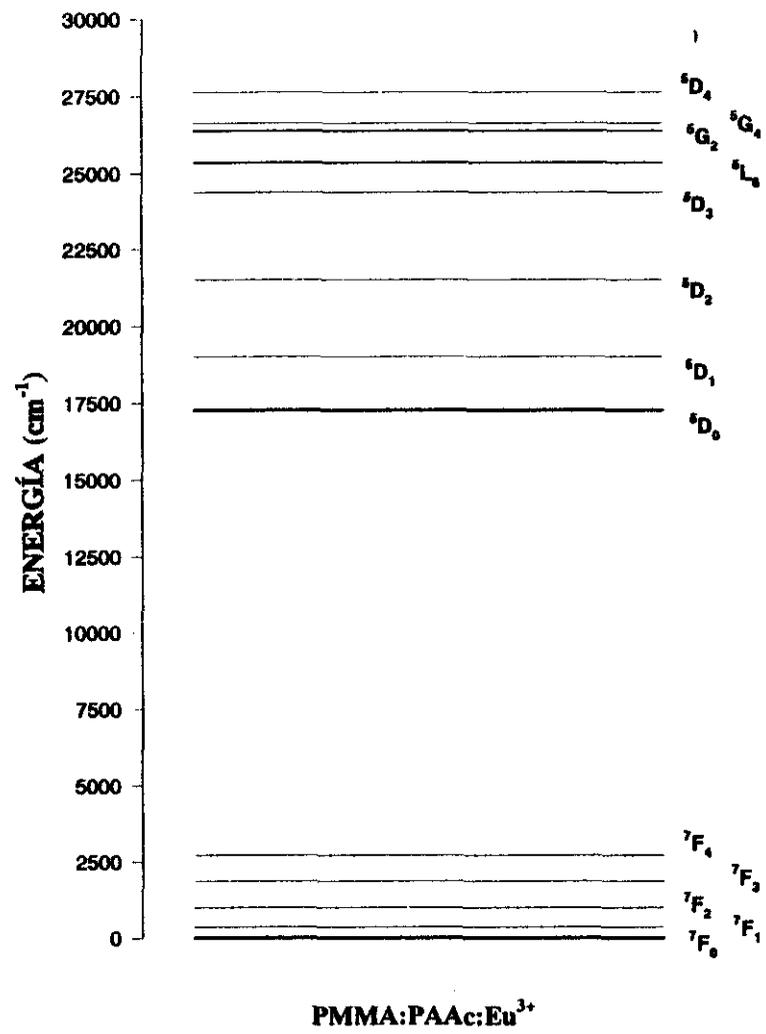


Figura 5.3.3.- Diagrama de niveles de energía del europio en el copolímero PMMA:PAAc.

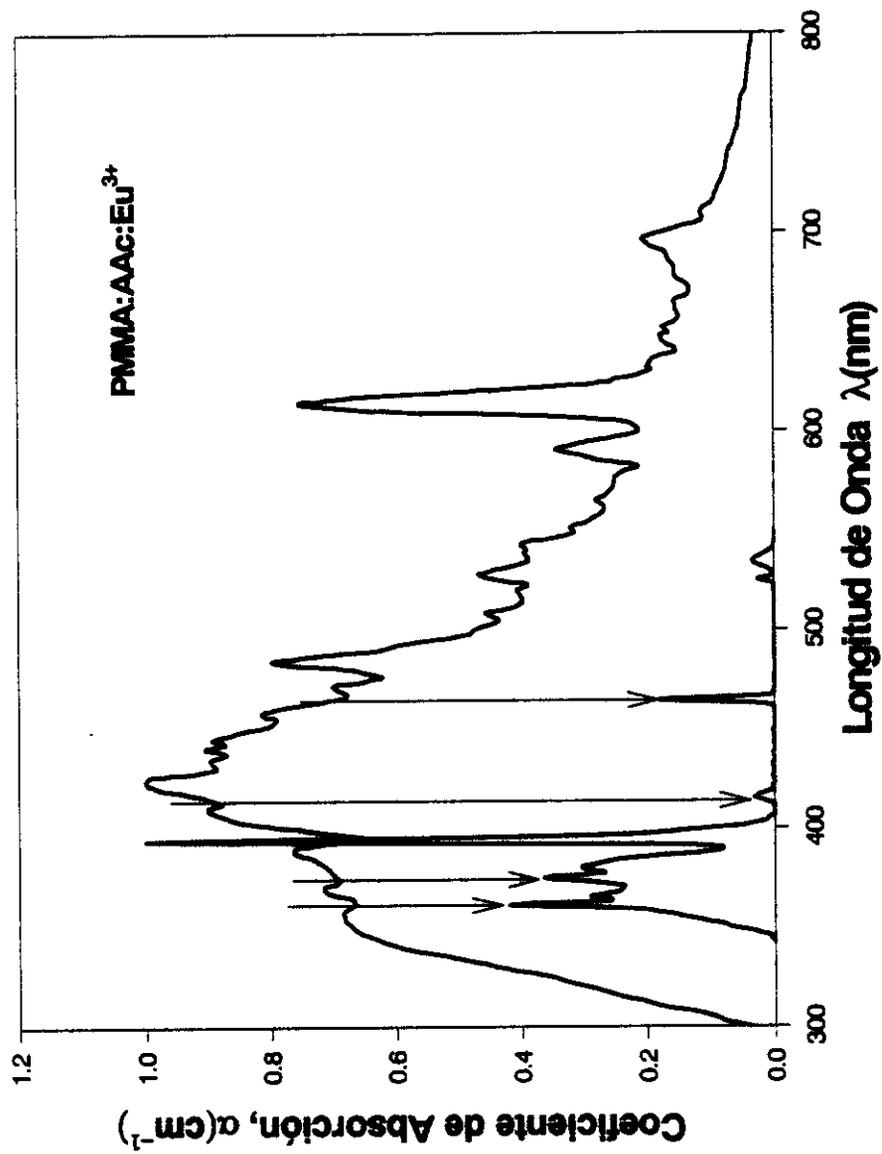


Figura 5.3.4.- Espectro de emisión del PMMA:PAAc:Eu³⁺ y su correspondiente espectro de absorción. Las flechas indican que hay un mecanismo de transferencia de energía.

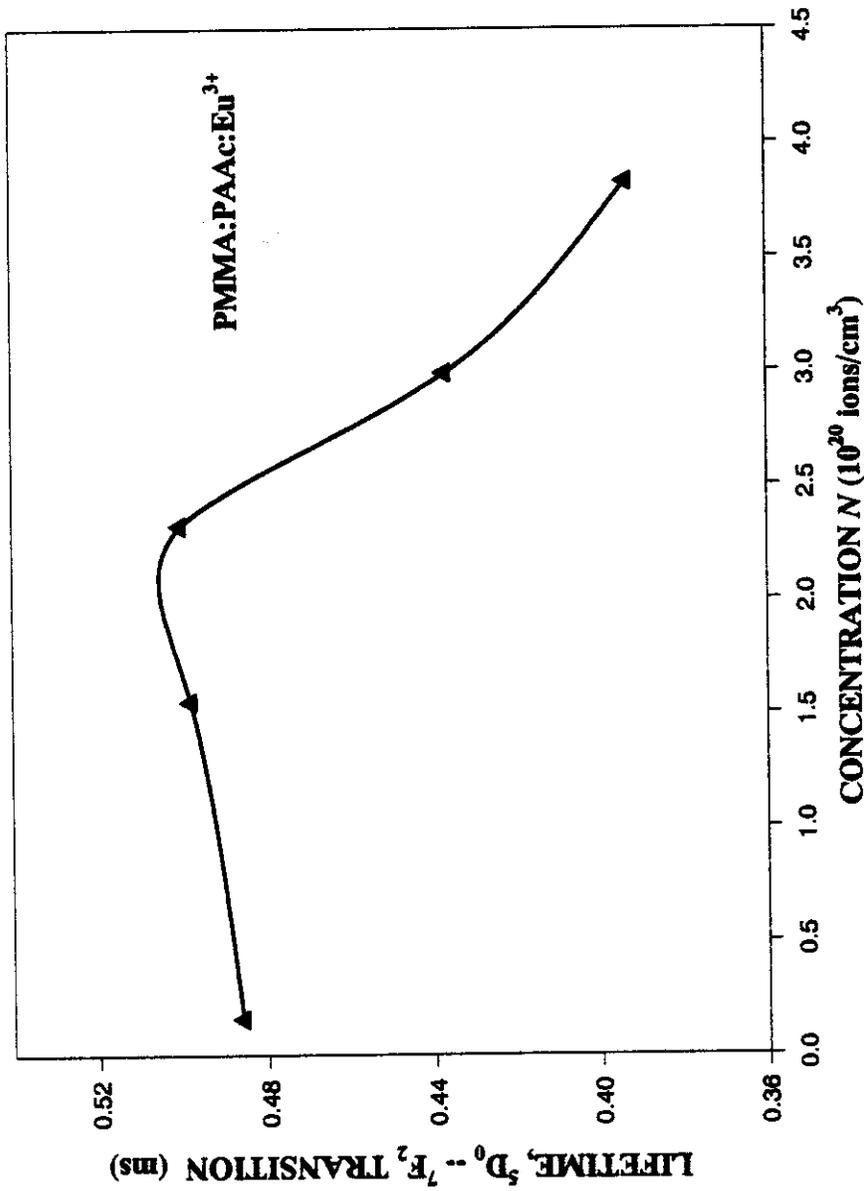


Figura 5.3.5.- Dependencia de la vida media de la banda de emisión, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm), del europio, como función de la concentración.

CONCLUSIONES

De los resultados mostrados en el capítulo anterior tenemos, respecto a las propiedades fluorescentes del PMMA:PAAc (polímero sin dopar),

- Bajo una excitación en el UV, se observa una banda de emisión en el rango de 350 – 650 nm, a temperatura ambiente (RT), cuyo máximo y FWHM (full width at half maximum) son dependientes de la longitud de onda de excitación. Y se observa que esta banda de emisión tiene “estructura”.
- La vida media en fosforescencia (obtenida por espectroscopía de tiempos resueltos), presenta un decaimiento doblemente exponencial: un decaimiento rápido, 50 ns, y 250 ns y uno lento de 5.5ns.
- Debido a la estructura que se observa en la banda de emisión y por el doble decaimiento se piensa, entonces, que se tienen distintos niveles de energía; es decir, existen distintos centros emisores. Fundamentalmente son dos centros emisores uno rápido y uno lento, propios del material.
- En consecuencia tenemos un material “base”, el copolímero de PMMA:PAAc, que es ópticamente activo.

En cuanto a las propiedades fluorescentes del PMMA:PAAc:Er³⁺, del PMMA:PAAc:Nd³⁺, y del PMMA:PAAc:Eu³⁺, tenemos las siguientes conclusiones,

- Hay un aumento ligero en el índice de refracción con la variación de la concentración.
- También se observa un aumento de la densidad con el aumento de la concentración. Hay una saturación y posible formación de “agregados”.
- Los dos efectos anteriores significan que el ion lantánido es el que modifica las propiedades fundamentales fisicoquímicas del polímero; de hecho, el índice de refracción cambia debido al cambio en la densidad.
- El copolímero del PMMA:PAAc, modifica su espectro de absorción, mostrando la estructura de bandas características del ión trivalente, Er³⁺, Nd³⁺ o del Eu³⁺, identificadas completamente, respectivamente.
- En los espectros de emisión del PMMA:PAAc:Er³⁺ y del PMMA:PAAc:Nd³⁺, se observan huecos justo en las posiciones de las bandas de absorción del lantánido trivalente; los cuales son típicos de un mecanismo de reabsorción de luz. Esto es una evidencia de que hay un mecanismo de transferencia de energía radiativa polímero—TR3+; la cual, además, depende de la temperatura. La posible razón de esto es que pueden existir procesos de transferencia no – radiativos, asistidos térmicamente.

- En los experimentos hechos con PMMA.PAAc:Er³⁺. se observa que hay un aumento en la emisión integrada con la disminución de la temperatura; lo cual significa que hay un aumento en el número de fotones emitidos, esto puede significar dos cosas:
 - Puede ser que haya mecanismos de desexcitación no radiativos que se desactivan al bajar la temperatura.
 - O bien puede ser que el ion trivalente ya no absorba la emisión que recibe del polímero, a alta temperatura; es decir, disminuye la transferencia de energía radiativa.

- Finalmente, por traslape que se observa de los espectros de absorción y de emisión y a partir de los parámetros de Judd – Ofelt, se puede decir que el ion trivalente está distribuido de manera uniforme en toda la red. Se puede observar que por arriba del 1%, los parámetros Ω_λ 's no cambian con la concentración, por lo que es posible pensar que el sitio que ocupa el ion lantánido en la matriz del polímero, es el mismo en todas las concentraciones. Aunque los valores de las Ω_λ 's si cambian con el ion lantánido, de manera consistente con la teoría.

- Se observa una reducción de la vida media de la emisión del europio para concentraciones muy altas de estos iones (> 1%). El acortamiento de la vida media puede significar dos cosas: i) que hay un cambio en el número de coordinación; esto es, un cambio de estructura, lo cual no ocurre aquí, dado que como veremos más adelante tanto los como los parámetros de Judd-Ofelt son constantes. O bien ii) que ocurre un mecanismo de migración de energía de Eu → Eu, polímero → Eu, alguna de ellas o ambas.

APENDICE

A continuación se dan los listados de los programas de los dos programas de cómputo utilizados en este trabajo. Ambos están escritos en BASIC, el JOREV.EXE, es el que calcula los parámetros de Judd-Ofelt, 2, 4 y 6 y las intensidades de oscilador cuyo autor es M. D. Shinn y fue revisado y actualizado por el Dr. Roger R. Petrin, ambos de la Universidad Estatal de Oklahoma, U. S. A. En este programa se introduce un archivo en forma de listado (una matriz⁹ en donde se proporciona al programa, las intensidades de oscilador obtenidas experimentalmente, la longitud de onda del multiplete en cuestión, el índice de refracción y los elementos de matriz doblemente reducidos (las U's, U_2 , U_4 y U_6 , para los lantánidos) correspondientes a cada transición. La salida del programa es un archivo, en forma de lista de los parámetros de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 y Ω_6) en el primer renglón; después en columnas, nos da las longitudes de onda del multiplete en cuestión, la intensidad de oscilador experimental de cada uno de ellos, la intensidad de oscilador calculada por el programa y la diferencia entre la experimental y la calculada. En el último renglón nos proporciona la suma de los cuadrados de estas diferencias con el cual se determina la bondad del ajuste, el *rms* estadístico.

El segundo, es un programa para el cálculo de las probabilidades de transición, entre los distintos multipletes del material dopado con tierras raras., cuyo autor es el Dr. Roger R. Petrin. En este segundo programa se incluye la información obtenida con el primero. Dentro de este mismo programa es posible generar los archivos necesarios para ser usados por él. En los que se incluye:

- Un archivo en donde se hace una lista de todos los posibles multipletes y su orden de aparición en los fluoruros de lantánidos trivalentes, LaF₃.
- Un archivo en forma de listado de todos los posibles multipletes y sus energías conforme aparecen en el material de interés.
- Un archivo, en forma de listado también, de las longitudes de onda de cada transición y sus índices de refracción para cada transición en una combinación RE-matriz, dada.
- Y un archivo que contiene los elementos de matriz doblemente reducidos, las U's, U_2 , U_4 y U_6 .

La salida de cada programa se puede enviar a un archivo para un uso futuro.

REFERENCIAS

1. Yuliang Li and Jun Ouyang, *J. Macromol., Sci.-Chem*, **A24**, 227 (1987).
2. Yoshiyuki Okamoto, *J. Macromol., Sci.-Chem*, **A24**, 455 (1987).
3. P. Rajagopalan, A.T. Tsatsas and W.M. Risen Jr., *J. Polym. Science*, **34**, 151 (1996).
4. Y. Okamoto, Y. Ueba, N.F. Dzhanibekov and E. Banks, *Macromol.* **14**, 17-22 (1981).
5. Q. J. Zhang, P. Wang, X. F. Sun, Y. Zhai, P. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 407 (1998).
6. U. Lemmer, A. Ochse, M. Deussen, R. F. Mahrt, E. O. Göbel, H. Bässler, P. Haring Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, *Synthetic Metals*, **78**, 289-293 (1996).
7. N. A. Bakr, A. F. Mansour, M. Hammam, *J. of Appl. Pol. Science*, **74**, 3316-3323 (1999).
8. Qijin Zhang, *J. of Pol. Science, B:Pol. Phys.*, **35**, 101-106 (1997).
9. Jianrong Feng, Mitchell A. Winnik, Alex Siemiarczuk, *J. of Pol. Sci.*, **36**, 1115 (1998).
10. M.E. Fragalà, G. Compagnini, A. Licciardello, O. Puglish, *J. of Pol. Sci.*, **36**, 655 (1998).
11. MRS Bulletin; Photonic Applications of rare-Earth-Doped Materials, september 1999, Vol. 24, No. 9.
12. R. D. Peacock, in: *Structure and Bonding*, Vol. 22 (Springer-Verlag, New York, 1975) pp. 83-122.
13. R. Reisfeld, in: *Structure and Bonding*, Vol. 22, (Springer-Verlag, New York, 1975) pp.123-175.
14. R. Reisfeld, in: *Structure and Bonding*, Vol. 13, (Springer-Verlag, New York, 1973) pp. 53-98.
15. B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
16. G. S. Ofelt, *J. Chem Phys.*, **37**, 511 (1962).
17. Brian G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers John Wiley & Sons, (Inc., New York, London, Sydney 1965).
18. G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience, New York, 1968)
19. M. J. Weber, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4774.
20. W.T. Carnall, P.R. Fieldsand K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4412 (1968).
21. W.T. Carnall, P.R. Fieldsand K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4424 (1968).

22. W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4450 (1968).
23. M. J. Weber, in *Optical Properties of ions in Crystals*, edited by H. M. Crosswhite and H.W. Moss (Interscience, New York, 1967), p. 467.
24. M. J. Weber, *Phys. Rev.* **157**, 262 (1967).
25. Edward Uhler Condon and George Hiram Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, (Cambridge at the University Press, 1970).
26. H. Goldstein. *Classical Mechanics*, Second Ed. Addison- Wesley Pub. Co., (1980).
27. L.Y. Shiff, *Quantum Mechanics*, Third Ed. Mc Graw- Hill, (1968).
28. A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Science (1972).
29. Robert D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Univ. California Press.) Vol I y Vol II.
30. John C Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, (Mc Graw-Hill Book Company), Vol. I y Vol. II.
31. Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press (New York, 1983).
32. B. Di Bartolo, *Energy Transfer Processes in Condensed Matter* (Plenum, New York, 1984).
33. Di Bartolo Baldassare, *Optical Interactions in Solids*, Ed. Wiley (1968).
34. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929).
35. L.G. DeShazer, G. H. Dieke, *J. Chem Phys.*, **38**, 2190 (1963)
36. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Optics*, **2**, 675 (1963).
37. William F. Krupke, *Phys. Rev.*, **145**, 325 (1966).
38. William F. Krupke, John B. Gruber, *Phys. Rev.*, **139**, A2008, (1965).
39. H. W. Moos, *J. Lumin.*, **1**, 106 (1970).
40. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
41. Eugene V. Uhlmann, Michael C. Weinberg, Norbert J. Kreidi, Lori L. Burgner, Raymond Zanoni, Kenneth H. Church, *J. Non-Crys. Solids*, **178**, 15-22 (1994).
42. S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, (New York, 1978).
43. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Laser and Excited States of Rare Earths*, (Berlin, Springer-Verlag, 1977).

44. C.G. Levey, *J. of Lumin.*, **45**, 168-171 (1990).
45. W. Xu, G. Chen, J.R. Peterson, *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 56-60 (1994).
46. G. Cormier, J.A. Capobianco, C. A. Morrison, A. Montiel, *Phys. Rev.*, **B**, **48**, 16290 (1993).
47. Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *J. Non-Crystalline Solids*, **169**, 288-294 (1994).
48. Xiaochun Li, Terence A. King, Fotini Pallikari-Viras, *J. Non-Crystalline Solids*, **170**, 243-249 (1994).
49. Yutaka Nagasawa, Sean A. Passino, Taiha Joo, Graham R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4840 (1997).
50. L. Tsou, X. MA, J.A. Sauer, M. Hara, *J. of Polymer Science*, **36**, 1235-1245 (1998).
51. M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse, *J. of Lumin.*, **37**, 9-20 (1987).
52. J. A. Capobianco, P.P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo, *Phys. Rev.*, **42**, 5936 (1990).
53. R. Reisfeld, N. Lieblich, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1467-1476 (1973).
54. M. Zahir, R. Olazcuaga, C. Parent, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *J. Non-Crystalline Solids*, **69**, 221-229 (1985).
55. Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *J. Non-Crystalline Solids*, **169**, 288-294 (1994).
56. M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *J. of Lumin.*, **65**, 227-245 (1995).
57. N. V. Gaponenko, A. V. Mudryi, O.V. Sergeev, V. E. Borisenko, E. A. Stepanova, A. S. Baran, A. I. Rat'ko, J. C. Pivin, J. F. McGilp, *Spectrochimica Acta Part A*, **54**, 2177-2182 (1998).
58. H. M. Crosswhite, H.W. Moos, **Optical Properties of Ions in Crystals**, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc. (New York, 1967)
59. J. N. Demas, **Excited State Lifetime Measurements**, Academic Press (New York, London, 1983)
60. Leyla Tatar, H. Yilmaz Kaptan, *J. of Polymer Science B: Polymer Physics*, **35**, 2195-2211 (1997).
61. Khader A. Al-Hassan, , *J. of Polymer Science B: Polymer Physics*, **33**, 725-730 (1995).
62. Michael S. Kent, Matthew Tirrell, Timothy P. Lodge, , *J. of Polymer Science B: Polymer Physics*, **32**, 1927-1941 (1994).

63. M. Inoki, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1978 (1965).
64. C. M. Lawson, R.C. Powell, W.K. Zwicker, *Phys. Rev. B* **26**, 4836 (1982).
65. J.K. Tyminski, R. C. Powell, W.K. Zwicker, *Phys. Rev. B* **29**, 6074 (1984).
66. R. C. Powell, S. A. Payne, L.L. Chase, G. D. Wilke, *Phys. Rev.*, B **41**, 8593 (1990).
67. R. M. Macfarlane, F. Tong, A. J. Silversmith, W. Length, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1300 (1988).
68. W. Length, R. M. Macfarlane, *J. Lumin.* **45**, 346 (1990).
69. J. B. Gruber, M. E. Hills, R. M. Macfarlane, C. A. Morrison, G. A. Torner, G. J. Quarles, G. J. Kuitz and L. Esterowitz, *Phys. Rev. B* **40**, 9464 (1989).
70. J. B. Gruber, M. E. Hills, M. D. Seltzer, S. B. Stevens, C. A. Morrison, G. A. Torner and M. R. Kokta, *J. Appl. Phys.* **69**, 8183 (1991).
71. W. J. C. Grant, *Phys. Rev. B* **4**, 648 (1971).
72. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
73. T. Forster, *Ann. Phys. (liepzig)* **2**, 55 (1948).
74. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
75. H. B. Rosenstock, *Phys. Rev.* **187**, 1166 (1969).
76. V. M. Kenkre, *Phys. Rev. B* **18**, 4064 (1978).
77. M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 779 (1967).
78. H. Hu, J. Saniger, J. García-Alejandre and V. M. Castaño, *Mat. Lett.* **12**, 281 (1991).