

UNIVERSIDAD DE SONORA  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION EN FISICA (DIF-US)

EFFECTO DE LA SIMETRIA DEL CAMPO CRISTALINO SOBRE  
IONES DE  $Eu^{2+}$  EN CRISTALES DE  $NaCl$

**TESIS**

QUE PRESENTA

CARLOS RUVALCABA CORNEJO

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

Hermosillo, Sonora; 31 de Mayo del 2002.

## **DEDICATORIA**

Primeramente se la dedico a mi madre que aunque físicamente ya no está conmigo vive en mi corazón. También a mi padre por su valioso apoyo.

A mi hija Saira Guadalupe Ruvalcaba Manzo que habrá de comprender mi entretenida labor académico-científica.

A mis hermanos, que han estado en todo momento compartiendo conmigo: mis triunfos y mis fracasos; penas y alegrías y, espero que esta unión siga igual por muchos años.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director de tesis, Dr. en Ciencias (Física), Raúl Pérez Salas quien siendo una persona tan ocupada ha dedicado su constante y valiosa colaboración para la culminación del presente trabajo.

A los miembros del Comité Revisor de Tesis: Dr. Germán Campoy Güereña , Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos y Dr Raúl Aceves Torres.

Agradezco a la Universidad de Sonora y al Centro de Investigación en Física por su apoyo económico para poder asistir a los Congresos Nacionales durante el Programa de Maestría

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología ( **CONACYT** ) por el apoyo económico brindado durante el período Septiembre 1998-Agosto 2000, tiempo suficiente para llevar a cabo el Programa de Maestría en Ciencias (Física).

Agradezco a todos los que hicieron posible con su apoyo y su confianza que yo llegara a estos momentos tan importantes de mi vida : La defensa del trabajo de tesis intitulado “*Efecto de la simetría del campo cristalino sobre iones de  $Eu^{2+}$  en cristales de NaCl*” para la obtención del grado de Maestro en Ciencias (Física).

# INDICE

## INTRODUCCION

### **CAPITULO I: CONCEPTOS BASICOS EN EL ESTUDIO DE IONES TIPO $d$**

- I-1 Términos espectroscópicos. Notación espectroscópica
- I-2 Aproximación de campo cristalino
- I-3 El desdoblamiento del nivel de energía de un ion tipo  $d$  debido a un campo cristalino octaédrico
- I-4 Reducción de la simetría del sitio de red ocupado por un ion tipo  $d$
- I-5 Formación de las bandas de emisión y absorción debidas a iones de impurezas en los cristales
- I-6 Antecedentes acerca de las bandas de emisión de un ion tipo  $d$ : el  $Eu^{2+}$  en cristales de  $NaCl$

### **CAPITULO II: TECNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES, Y ASPECTOS IMPORTANTES DEL EQUIPO UTILIZADO**

- II-1 Técnica de absorción óptica
- II-2 Técnica de fotoluminiscencia
- II-3 Técnica de luminiscencia pulsada
- II-4 Obtención de los cristales de  $NaCl: Eu^{2+}$
- II-5 Tratamiento de las muestras previo a las mediciones

### **CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION**

- III-1 Absorción
- III-2 Emisión y excitación
- III-3 Decaimiento de la luminiscencia
- III-4 Discusión de resultados
- III-5 Conclusiones

### **APENDICES:**

- APENDICE A: Términos espectroscópicos correspondientes a las configuraciones electrónicas  $(nl)^q$  para las subcapas  $l = 0, 1, 2, 3$
- APENDICE B: Obtención del  $H_{cris}$  de un ion  $d$  en un campo cristalino de simetría octaédrica
- APENDICE C: Cálculo de los eigenvalores y eigenfunciones del hamiltoniano de un ion tipo  $d$  en un entorno octaédrico
- APENDICE D: Desdoblamiento del nivel  $d^l$  en campos cristalinos de diferente simetría

### **REFERENCIAS**

# INTRODUCCION

Las transiciones electrónicas de un ion (impureza ópticamente activa) dentro de una red cristalina son modificadas debido a la simetría finita de los entornos a éste. Hace ya varias décadas, casos generalizados de iones fueron estudiados por algunos autores; en particular los iones  $d^f$  y  $f^f$  han sido estudiados con mucho interés debido a la amplia gama de posibles aplicaciones. Entre los iones  $d^f$  se encuentran los metales de transición y estados excitados de otros como son las tierras raras y, entre los iones  $f^f$  se encuentran los lantánidos y los actínidos. Los electrones de estos iones que ocupan los orbitales  $d$  y  $f$  se denominan electrones  $d$  y  $f$ , respectivamente. Para el estudio de las transiciones electrónicas hechas por este tipo de iones es muy apropiado basarse en la teoría de campo cristalino (TCC).

Un ion de tierras raras de gran interés desde las últimas tres décadas es el europio divalente ( $Eu^{2+}$ ). El  $Eu^{2+}$  es considerado como un ion que contiene un electrón  $d$  cuando se encuentra en su estado excitado.

El presente trabajo está encaminado a estudiar los espectros de absorción de  $Eu^{2+}$  en cristales de  $NaCl:Eu^{2+}$  y su objetivo es identificar el tipo de simetría del sitio de red cristalina ocupado por el  $Eu^{2+}$  basándose en la predicción la TCC sobre electrones  $d$  con diferentes tratamientos térmicos previamente realizados.

El hecho de haber escogido al  $NaCl$  como anfitrión se debe a que éste permite que la mayoría de las emisiones del  $Eu^{2+}$  sean identificadas y aún más, que dichas emisiones estén asociadas a los diferentes tipos de fases precipitadas de  $Eu^{2+}$  conocidas.

Dicho trabajo ha sido titulado *efecto de la simetría del campo cristalino sobre iones de  $Eu^{2+}$  en cristales de  $NaCl$*  y su contenido consta de tres capítulos. El capítulo I se ha dedicado, por una parte, al estudio de un ion central tipo  $d$  en la simetría de un campo cristalino con la finalidad de obtener sus niveles de energía y por otra, a revisar algunos antecedentes conocidos e importantes sobre la matriz de  $NaCl:Eu^{2+}$ .

En el capítulo II se hace una descripción de las técnicas experimentales (absorción óptica y luminiscencia) y del tratamiento térmico que se les dio a las muestras de  $NaCl:Eu^{2+}$  previo a las mediciones.

En el capítulo III, presentamos los resultados obtenidos referentes a las medidas de

absorción y emisión, y a la vida media de la luminiscencia de las cantidades de  $Eu^{2+}$  que persisten en la matriz cristalina  $NaCl:Eu^{2+}$ . De estos resultados hicimos una discusión y sacamos las conclusiones más relevantes apoyándonos en la predicción que hace la teoría de campo cristalino sobre electrones  $d$  y en los antecedentes que se tienen.

# CAPITULO I

## CONCEPTOS BASICOS EN EL ESTUDIO DE IONES TIPO *d*

En este capítulo se presentan conceptos básicos de la mecánica cuántica y la espectroscopia en el tratamiento de orbitales dentro de los sistemas atómicos o iónicos y se estudia el caso del ion central tipo *d* dentro de un arreglo de iones coordinados con cargas negativas, con la finalidad de obtener sus niveles de energía. Luego se usa el modelo de la coordenada configuracional para explicar las bandas de emisión y absorción de un ion dentro de una matriz cristalina. Finalmente, se dan algunos antecedentes acerca del sistema cristalino *NaCl* con iones de  $Eu^{2+}$ .

### I-1 TERMINOS ESPECTROSCOPICOS. NOTACION ESPECTROSCOPICA

Es muy conocido que para átomos hidrogenoides, los orbitales se nombran según el valor del número cuántico orbital *l* de acuerdo con el esquema siguiente:

$$l : 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \dots$$

$$\text{nombre del orbital : } s \ p \ d \ f \ g \ h \ i \dots$$

En la ecuación de Schrödinger:

$$H_o \ | \ n, l, m \rangle = E_n \ | \ n, l, m \rangle \quad , \quad (\text{I-1})$$

$$H_o = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{I-2})$$

es el hamiltoniano de un electrón de masa  $m_e$  sometido al campo central del núcleo,  $E_n$  es la energía de un orbital atómico con un electrón en la capa electrónica *n*, el número cuántico principal, el cual cumple la restricción  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , y  $\{ | \ h, l, m \rangle \}$  es el conjunto de  $2l + 1$  vectores de estado de un electrón. Como la energía de un orbital atómico depende sólo de *n*, y de la restricción  $-l \leq m \leq l$ , entonces podemos decir que la degeneración de cada nivel ocupado con un electrón *s* es 1, la del *p* es 3, la del *d* es 5, y así sucesivamente.

Por otra parte para átomos multielectrónicos, la espectroscopía define una nomenclatura de acuerdo al número cuántico orbital total  $L$ , en forma muy similar pero, ahora se denota con letras mayúsculas como se indica a continuación:

L:	0	1	2	3	4	5	6,...
Denominación del estado:	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i> ...

Si bien los desdoblamientos de los niveles de un átomo multielectrónico son los mismos que en el átomo hidrogenoide, la presencia de más de un electrón en un átomo altera considerablemente las energías de los orbitales: ahora la energía de un orbital atómico depende de la pareja  $(n,l)$  que define la capa electrónica. Para aquellos electrones que pertenecen a una cierta capa, el estado cuántico asociado a cada uno de ellos se distinguirá por la orientación del spin  $m_s$  cuyos valores son  $|m_s| \leq s=1/2$ . La forma en que los electrones se distribuyen entre los diferentes orbitales de un átomo es su *configuración electrónica*. Podemos resumir cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la *subcapa* ocupada y agregando un superíndice para indicar el número de electrones  $q$  que hay en dicha subcapa. Bajo el efecto de un potencial perturbativo, la degeneración de cada configuración electrónica es parcialmente removida dando lugar a un conjunto de niveles llamados términos espectroscópicos. Su uso es tan común en espectroscopía, en teoría de grupos, en artículos y revistas de divulgación científica, etc., que bien vale la pena describir su notación. Los términos espectroscópicos se denotan como  $^{(2S+1)}L$ , siendo  $S$  el número cuántico de spin total y  $L$  el momento angular correspondiente al valor que puede tomar el número cuántico orbital total. Para cada término espectroscópico aparecen tantos niveles distintos como valores del número cuántico del momento angular total,  $J$ , se permitan. Dichos niveles son denotados por  $^{(2S+1)}L_J$ .

En el apéndice A se muestran los términos espectroscópicos correspondientes a las configuraciones electrónicas  $(nl)^q$  para las subcapas  $l=0,1,2,3$  [Sutton, 1975].

## I-2 LA APROXIMACION DE CAMPO CRISTALINO

Consideremos un ion libre que consta de  $N$  electrones y de carga nuclear  $Ze$ . El hamiltoniano que describe el movimiento de los electrones, considerando el núcleo fijo y despreciando correcciones relativistas, viene dado por:



$$H_{total} = H_o + H_{e-e} + H_{so}$$

$$H_{total} = H_o + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{so} \quad (I-3)$$

siendo  $H_o = \sum_{i=1}^v \left( \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$ . Los términos  $H_{e-e}$  y  $H_{so}$  representan la interacción electrón-electrón y el acoplamiento spin-órbita, respectivamente.

Por otra parte la descripción más sencilla de un cristal iónico es la de que un arreglo de iones de la red, considerados como cargas puntuales, producen una distribución de potencial electrostático  $V(r, \theta, \phi)$  sobre un ion central [Di Bartolo, 1968]. Así pues el efecto que produce el cristal sobre dicho ion puede describirse añadiendo al hamiltoniano, ec. (I-3), el potencial de un campo cristalino  $H_{cris}$  que suele expresarse de la forma:

$$H_{cris} = \sum_{i=1} e V_i(r, \theta, \phi) \quad (I-4)$$

donde  $V_i(r, \theta, \phi)$  representa el potencial debido a cualquiera de los *iones vecinos* al ion central. Por consiguiente, el hamiltoniano del ion central es:

$$\begin{aligned} H &= H_{total} + H_{cris} \\ H &= H_o + H_{e-e} + H_{so} + H_{cris} \end{aligned} \quad (I-5)$$

Para aplicar la teoría de campo cristalino a la situación que corresponde a la ecuación (I-5) se puede estudiar uno de los tres casos siguientes:

$$H_{cris} < H_{so}, \text{ para iones de tierras raras}$$

$$H_{so} < H_{cris} < H_{ee}, \text{ para los metales de transición de la primera serie}$$

$$H_{cris} > H_{ee}, \text{ para los metales de transición de la segunda y tercera series}$$

En cada uno de estos casos se considera la importancia relativa del orden de magnitud de  $H_{cris}$ ,  $H_{so}$  y  $H_{e-e}$ . Cualquiera que sea el caso a estudiar, estos términos son de un orden de magnitud pequeño comparado con el de  $H_o$ . En la siguiente sección estudiaremos el primer caso aplicado a una situación particular de interés en el trabajo que nos ocupa [Di Bartolo, 1968; Ballhausen, 1962].

### I-3 EL DESDOBLAMIENTO DEL NIVEL DE ENERGIA DE UN ION $d$ DEBIDO A UN UN CAMPO CRISTALINO OCTAEDRICO

Definimos a un *ion tipo  $d$*  como aquel que contiene electrones ocupando el orbital  $d$ . Algunos ejemplos de un ion tipo  $d$  son los metales de transición y los estados excitados de otros tales como son las *tierras raras divalentes y trivalentes* [Hüfner , 1978].

Ahora haremos un tratamiento importante de este tipo de ion. Para un ion tipo  $d$  ( $l=2$ ) inmerso en un cristal iónico su hamiltoniano, despreciando  $H_{e-e}$  y  $H_{so}$  en la ec. (I-5), viene dado como:

$$H=H_o+H_{cris} \quad (I-6)$$

El término,  $H_o$ , viene dado por la ecuación (I-2) y sus eigenestados son  $\{|n,l,m\rangle$ , siendo  $|m| \leq 2$  correspondientes al eigenvalor  $E_n = E_o$  ( con una degeneración orbital  $g = 5$ ), y el término  $H_{cris}$  es el hamiltoniano del campo cristalino que rodea al ion  $d$ . En esta sección obtendremos la forma explícita de  $H_{cris}$  para el caso específico en que los primeros vecinos (también llamados ligandos ) al ion  $d$  forman un arreglo octaédrico, como puede verse en la figura I.1

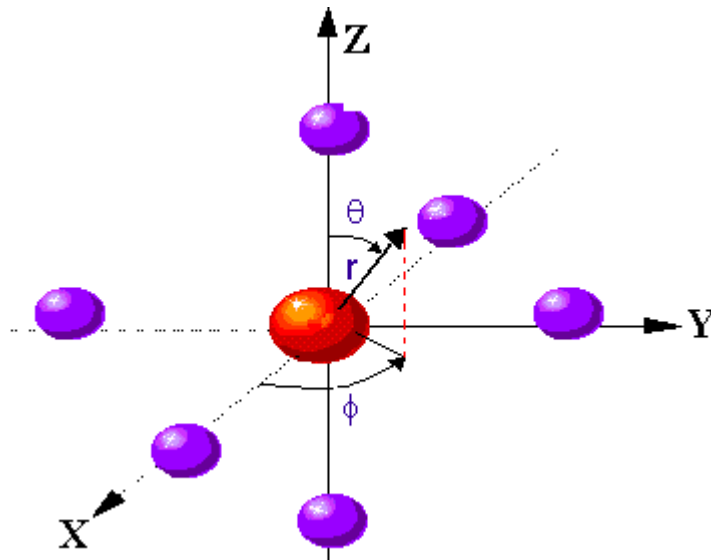


Figura I.1 Arreglo octaédrico de los iones ligandos (con carga  $-e$  y a una distancia  $a$  del ion tipo  $d$  centrado en el origen) que forma parte de un compuesto que cristaliza en una estructura de red *fcc*.

En la aproximación de campo cristalino la carga del entorno no penetra en la región ocupada por el ion central y por tanto, el potencial  $V_i(r, \theta, \phi)$  debido al  $i$ -ésimo ligando satisface la ecuación de Laplace. Considerar que los ligandos están sobre una esfera de radio  $a > r$ , siendo  $a$  la distancia del ion  $d$  a cada uno de los ligandos, nos permitirá expresar  $V_i(r, \theta, \phi)$  el potencial en el punto  $(r, \theta, \phi)$  como la expansión en armónicos esféricos siguiente [Jackson, 1975]:

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

[Jackson, 1975]. Usando el principio de superposición para los seis ligandos el potencial total es:

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

Y consecuentemente, el hamiltoniano  $H_{cris}$ , dado por la ecuación (I-4) resulta ser:

$$H_{cris} = 4e^2 \pi Z \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \cdot \frac{r^k}{a^{k+1}} \left( \sum_{i=1}^6 Y_k^{m*}(\theta_i, \phi_i) \right) Y_k^m(\theta, \phi) \quad (I-7)$$

La ecuación (I-7) consta de una infinidad de términos. Sin embargo, para el arreglo octaédrico de ligandos mostrado en la figura I.1, se puede demostrar que dicha ecuación se reduce a la expresión cerrada (Véase el apéndice B):

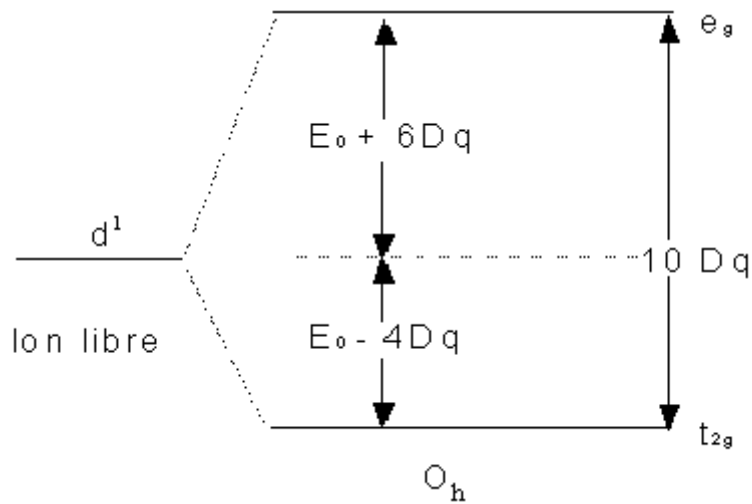
$$H_{cris} = \frac{24\pi Ze^2}{a} [Y_o^0]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} Dr^4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4) \right] \quad (I-8)$$

en donde  $D = (35Ze^2 / 4a^5)$  es el coeficiente que depende de la distancia interiónica  $a$ .

Ahora si aplicamos la teoría de perturbaciones estacionarias al ion  $d$ , puede demostrarse (véase en el apéndice C) que la degeneración quántuple del nivel  $d^l$  del ion libre, queda dividida en dos niveles de energía uno de  $+6Dq$  (doblemente degenerado) y otro de  $-4Dq$  (tríplemente degenerado) siendo  $q$  un parámetro positivo definido como:

$$q = 2/105 \langle n, l | r^4 | n, l \rangle \quad (I-9)$$

En espectroscopía, los niveles  $6Dq$  y  $-4Dq$  son denotados como  ${}^2D_{5/2}$  y  ${}^2D_{3/2}$ , respectivamente que corresponden a valores del número cuántico del momento angular total siguientes:  $J=l+s=5/2$  y  $J=l-s=3/2$ . Se puede observar en la figura I.2 que estos niveles están indicados con respecto al nivel  $d^1$  del ion libre; sin embargo, como la posición del nivel  $d^1$  no está definida en el *espectro* tampoco lo estará para los niveles  ${}^2D_{5/2}$  y  ${}^2D_{3/2}$ ,



**Figura I.2 Diagrama de niveles de energía de un ion tipo  $d$  inmerso en un campo cristalino octaédrico.**

La cantidad  $Dq$  tiene unidades de energía y se acostumbra expresarla en  $cm^{-1}$  [ $1\text{ cm}^{-1} = 10^{-7}\text{ nm}$ ]. La separación energética entre dichos niveles es  $10Dq$ . La cantidad  $10Dq$  constituye un parámetro importante para el estudio del *ion tipo  $d$*  y en particular del ion  $Eu^{2+}$  al que se aplicará este análisis.

#### **I-4 LA REDUCCION DE LA SIMETRIA DEL SITIO DE RED OCUPADO POR UN ION TIPO $d$**

En esta sección se utilizarán argumentos de la teoría de grupos con el fin de justificar cómo se reduce teóricamente la simetría de un ion tipo  $d$  cuando éste se encuentra en la región de un campo cristalino [Véanse Burns Gerald (1977) y el apéndice D]. Un *grupo* es una serie de elementos relacionados entre sí mediante ciertas reglas. En particular, nos interesa hablar sobre los grupos de simetría siguientes:  $O_h$  (octaédrico),  $C_{4v}$  (tetragonal) y  $C_{2v}$  (ortorrómbico). Cada uno

de estos grupos está formado por un conjunto de operaciones de simetría que se pueden llevar a cabo sobre un arreglo coordinado de iones que rodea a un ion central tipo  $d$ .

Supongamos ahora que el entorno del ion  $d$  de simetría  $O_h$  reduce su simetría hasta  $C_{4v}$ . Entonces esta simetría influirá sobre cada uno de los niveles del grupo  $O_h$ . Se puede mostrar que al pasar de  $O_h$  a  $C_{4v}$ , el desdoblamiento de los niveles  $E_g$  y  $T_{2g}$  corresponde al esquema siguiente:

$$E_g \rightarrow \{ A_1, B_1 \} \text{ y } T_{2g} \rightarrow \{ B_2, E_g \}$$

Finalmente, si reducimos la simetría del entorno cristalino hasta  $C_{2v}$ , tendremos el esquema de niveles siguiente:

$$\rightarrow \{ A_1, B_1 \} \text{ y } \rightarrow \{ B_2, A_1, B_1 \}$$

La información que relaciona el grupo  $O_h$  con sus subgrupos  $C_{4v}$  y  $C_{2v}$  ha sido resumida en la tabla I.1 [Cotton, 1964]

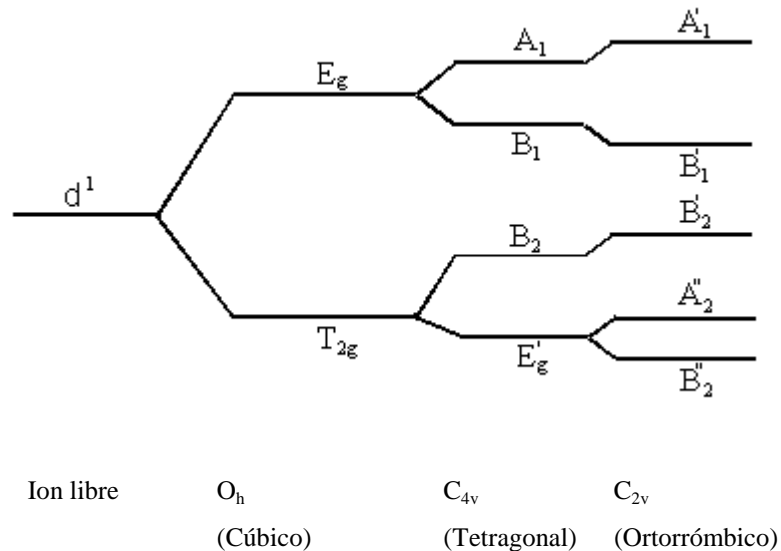
**Tabla I.1 El grado de degeneración que se asocia a cada uno de los grupos de simetría del ion  $d$ , indicado mediante sus representaciones irreducibles (símbolos de Mulliken)**

Grupo de simetría	Notación	Degeneración (g)	Representaciones irreducibles
Infinito	$O_\infty$	1	$D^l$
Cúbico	$O_h$	2	$E_g$ y $T_{2g}$
Tetragonal	$C_{4v}$	4	$A_1, B_1, B_2$ y $E_g$
Ortorrómico	$C_{2v}$	5	$A'_1, B'_1, B'_2, A''_1, B''_1$

Los símbolos A y B, E, T, con sus subíndices, que se observan en la tabla se refieren a las *representaciones irreducibles* de grupos unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales, respectivamente. Esta tabla muestra como se descomponen las representaciones del grupo  $O_h$  en las correspondientes a sus propios *subgrupos* ( $C_{4v}$  y  $C_{2v}$ ), cuando se reduce la simetría.; dicha tabla abarca únicamente las representaciones que se utilizan en el tratamiento de las simetrías más frecuentes en el entorno cristalino y su ion central. En los tratados especializados puede leerse que en un entorno octaédrico, el nivel  $d^l$  de un ion se ha desdoblado en dos conjuntos

llamándose  $E_g$  y  $T_{2g}$ ; en realidad, esta notación se basa en la forma como se comporta el orbital en cuestión bajo las operaciones de simetría del grupo  $O_h$ .

Este proceso de ir reduciendo la simetría del entorno desde  $O_h$  hasta  $C_{2v}$  se puede esquematizar mediante un diagrama de niveles como en la figura I.3.



**Figura I.3. Representación esquemática del desdoblamiento de niveles de un ion tipo  $d$  en diferentes sitios de simetrías.**

La figura I.3, en resumen, está indicando que el efecto de reducir la simetría  $O_h$  del ion a  $C_{4v}$  y  $C_{2v}$  da lugar a que se rompa la degeneración del doblete  $E_g$  y del triplete  $T_{2g}$ : el primero en dos niveles singulete y el segundo en un singulete y un doblete y, en tanto que pasar de  $O_h$  a  $C_{2v}$ , nos muestra sólo niveles singuletes no degenerados.

Hasta ahora hemos revisado, desde un punto de vista teórico, el problema de un ion tipo  $d$  inmerso en un sólido cristalino iónico. Mediante teoría de grupos, es posible apreciar el tipo de desdoblamiento de niveles del ion  $d$  que ocupa un sitio de simetría específico tal como se ha mostrado en la figura I.3. Sin embargo, los experimentos realizados sobre absorción y emisión en sólidos muestran que no es posible obtener espectros de niveles de energía discretos sino que resultan *bandas* de absorción y emisión de energía, tal como se explica en la siguiente sección.

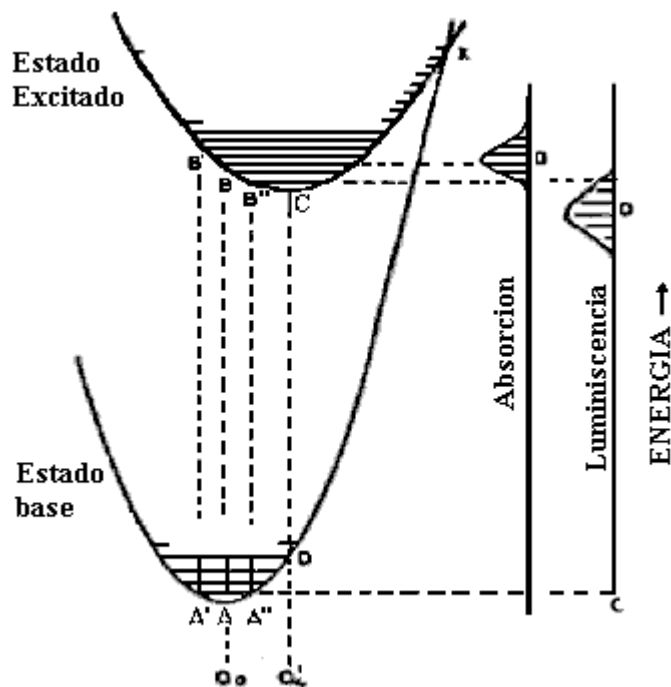
## **I-5 FORMACION DE LAS BANDAS DE EMISION Y ABSORCION DEBIDAS A IONES DE IMPUREZAS EN CRISTALES**

Para transiciones electrónicas dentro de un sólido es muy común encontrar bandas en lugar de líneas aisladas de absorción. El modelo de la coordenada configuracional es un modelo para explicar el *ancho* de bandas en sólidos que deberían corresponder a niveles discretos y consiste en lo siguiente. En la red de un sólido iónico principalmente se considera el movimiento vibracional de cada uno de los iones de impurezas (también referidos como *centros*).

Las transiciones electrónicas de cada centro ocurren al pasar del estado base a un estado excitado. Es común representar a estos dos estados electrónicos mediante un diagrama de potencial en donde tanto un estado como el otro consta de un conjunto de niveles vibracionales que en primera aproximación se sustituyen por los de un oscilador armónico, tal como viene mostrado en la figura I.4(a).

La figura I.4(a) indica las transiciones radiativas de un centro, procesos de absorción y emisión que ocurren entre dos niveles vibracionales A y B y C y D, respectivamente. Sin embargo, estos procesos abarcan el comportamiento dinámico de todos los centros presentes en el sólido y puede verse como un proceso colectivo de todos los centros o como la distribución de la probabilidad de transición de cada uno de ellos. Como las vibraciones de la red son azarosas éstas afectarán la posición relativa de cada centro, así que éstos harán transiciones radiativas diferentes entre sí dependiendo del valor que tome la coordenada configuracional.

Si el cristal (que contiene iones de impurezas) es enfriado a 0 K, sólo se presentarán transiciones electrónicas entre el nivel vibracional más bajo del estado base y el nivel vibracional más bajo del estado excitado, mientras que a mayor temperatura el acoplamiento vibracional origina que las transiciones electrónicas hechas por todos los centros formen *bandas* en el cristal en un rango continuo de valores de la energía [Ropp, 1990].



**Figura I.4. Diagrama de Coordinadas de Configuración. (a) Las curvas parabólicas representan los dos estados electrónicos de un centro entre los que ocurren la absorción y la emisión. (b) Las curvas sombreadas representan las bandas de absorción y emisión de todos los centros en el sólido.**

Antes de concluir la sección, haremos algunas observaciones referentes a las bandas que se forman en los sólidos. Cuando se hacen medidas de absorción y emisión, los resultados experimentales indican que las bandas se *ensanchan* conforme se va incrementando la temperatura. En una banda de absorción, el valor de la energía más probable de localizar en un centro define el *centro de gravedad* de dicha banda; en tanto que la aparición de las bandas de emisión dan lugar a la *luminiscencia*. Por otro lado, como la energía de absorción es mayor que la energía de emisión, hay un corrimiento entre las bandas de emisión y de absorción (conocido como *corrimiento de Stokes*) que se mide entre las posiciones de los máximos de dichas bandas, tal como se observa en la figura I.5(b).



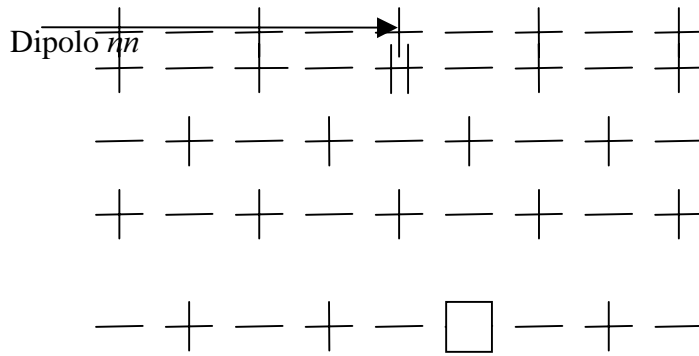
## I-6 ANTECEDENTES ACERCA DE LAS BANDAS DE EMISION DE UN ION TIPO $d$ : $Eu^{2+}$ EN CRISTALES DE $NaCl$

Es bien conocido que las absorciones y emisiones de halogenuros alcalinos que contienen iones  $Eu^{2+}$  son altamente sensitivas a los estados de agregación-precipitación de  $Eu^{2+}$  en dichos cristales. En particular, mucho se ha hecho para explicar los cambios observados en el espectro de emisión del sistema cristalino  $NaCl:Eu^{2+}$  en términos de la precipitación dinámica de los iones  $Eu^{2+}$  en  $NaCl$  principalmente como función de los tratamientos térmicos y la concentración de dopantes [Cordero *et al*, 1986; García *et al*, 1980; Capelletti *et al*, 1984]. Como resultado de esos estudios se sabe que el espectro de absorción en muestras cristalinas  $NaCl:Eu^{2+}$  tiene dos bandas anchas en la región ultravioleta del espectro. En los trabajos de López *et al* [1980], García *et al* [1980] y Capelletti *et al* [1984] entre otros, se considera que dichas bandas se deben a transiciones electrónicas del ion  $Eu^{2+}$  desde el estado base  $4f^7 (^8S_{7/2})$  a estados en la configuración  $4f^6 5d$ : las bandas de alta y baja energía se han asociado, respectivamente, a las componentes  $E_g$  y  $T_{2g}$  del grupo de simetría  $O_h$ . Las bandas presentan una fuerte estructura la cual, según Hernández *et al* [1980], es debida al desdoblamiento de cada uno de los estados de spin total S de las componentes  $E_g$  y  $T_{2g}$ .

Es importante señalar que diversos trabajos entre los citados anteriormente hacen notar que la introducción de  $Eu^{2+}$  en la red cristalina de  $NaCl$  da como resultado la formación de dipolos  $Eu^{2+} - V_c$ , siendo  $V_c$  la vacancia de catión, los cuales pueden encontrarse en forma aislada para bajas concentraciones o tratamientos térmicos fuertes.

El hecho de que los dipolos  $Eu^{2+} - V_c$  puedan moverse por la red junto con la interacción existente entre ellos, conduce a la agregación de los mismos pudiendo conseguirse la formación de complejos dipolares (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.) que por lo general modifican la simetría local del europio e incluso pueden llegar a la nucleación en el interior del cristal, de *fases precipitadas*.

Se ha encontrado que la vacancia  $V_c$  en torno a la impureza  $Eu^{2+}$  suele localizarse a primer vecino y que el dipolo  $Eu^{2+} - V_c$  está en la dirección [110] según el modelo de la figura I.5 [Rubio *et al*, 1980; García *et al*, 1980; Hernández *et al*, 1979].



**Figura I.5 Representación esquemática de un dipolo  $Eu^{2+} - V_c$  sobre un plano (100) en una red cristalina de  $NaCl$ .**

En su tesis doctoral, Muñoz Santiuste [1991] presenta una caracterización de la emisión de las fases precipitadas en una muestra de  $NaCl:Eu^{2+}$  identificando cuatro bandas 409, 430, 459 y 427 nm. Estas bandas con cuatro fases: la de 409 nm con una fase dihaluro estable ( $EuCl_2$ ), la de 430 y 459 nm con dos plaquetas metaestables intermedias y la de 427 nm con  $Eu^{2+}$  disuelto que aún queda en la matriz en forma de dipolos libres. En la literatura se reporta que el  $Eu^{2+}$  presente como impureza en cristales de  $NaCl$  forma diferentes fases precipitadas según las temperaturas de los tratamientos térmicos. Sin embargo, Muñoz Santiuste no muestra en sus resultados cómo están asociadas cada una de estas fases con algún tipo de simetría específico.

En otros trabajos en los que se han estudiado las fases precipitadas [López *et al*, 1986; García *et al*, 1980] si acaso se habla muy poco acerca del tipo de simetría de las bandas de emisión del  $Eu^{2+}$  que resultan. Es por ello que como parte del trabajo de tesis, en la sección III-4 discutiremos sobre las posibles simetrías que le corresponden a cada una de las bandas de emisión y utilizaremos a manera de comparación los resultados de Muñoz Santiuste.

## CAPITULO II

### TECNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES, Y ASPECTOS IMPORTANTES DEL EQUIPO UTILIZADO

Este capítulo se inicia con el estudio de las técnicas que utilizamos en este trabajo, que son: la técnica de *absorción óptica*, la de *fotoluminiscencia* y la de *luminiscencia pulsada*. Dentro de cada una de éstas se estudia un modelo para explicar el comportamiento de la luz en un proceso dado y enseguida se hace en cada una de ellas una breve descripción del equipo utilizado.

#### II-1 TECNICA DE ABSORCION OPTICA

Las propiedades ópticas de los sólidos quedan determinadas por la forma en que los electrones del material responden a la radiación incidente. Comencemos por describir el proceso de absorción que ocurrirá en el material, con el modelo siguiente. Sea  $I_0$  la intensidad de la luz que incide sobre una muestra de espesor  $x$  parcialmente transparente. La razón de decaimiento de la intensidad de la luz por cada segmento  $dx$  que recorre la luz al ser absorbida a razón de  $\alpha$  por unidad de longitud es

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (\text{II-1})$$

siendo  $\alpha$ , el coeficiente de absorción óptica, que se mide en  $\text{cm}^{-1}$ , una característica del material. Entonces, la intensidad de la luz transmitida  $I$  como función del espesor  $x$  viene dada por

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{II-2})$$

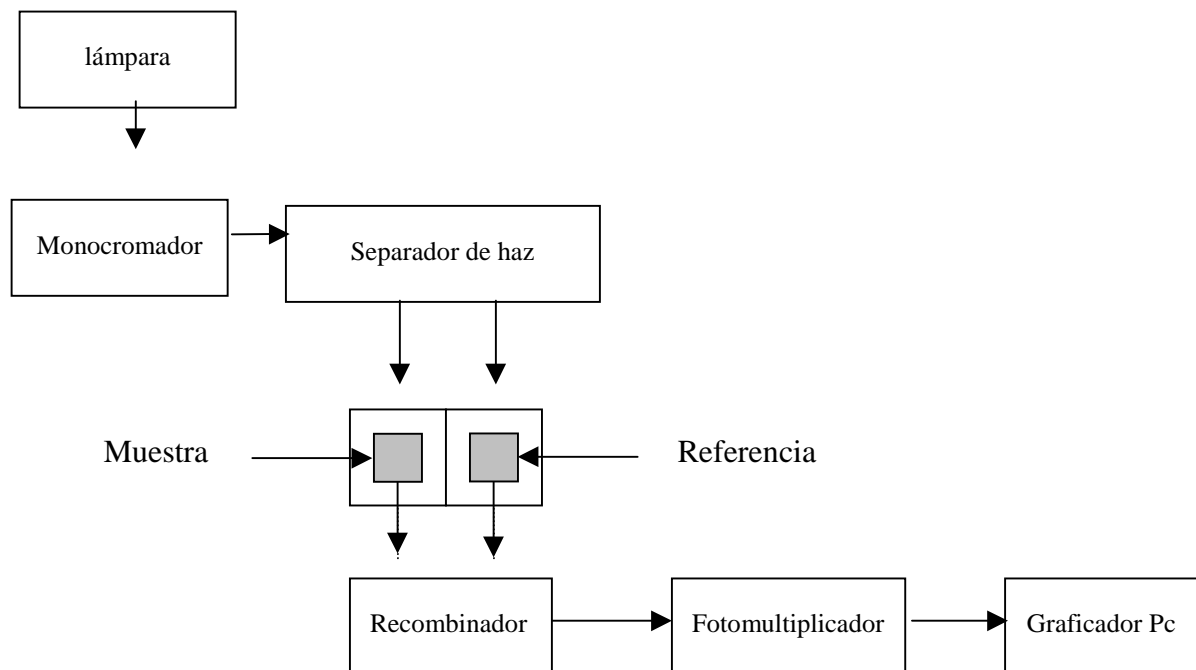
La densidad óptica  $DO$  de un material de espesor  $x$ , que se define como

$$DO = \log (I_0 / I) \quad (\text{II-3})$$

se mide directamente en los equipos de absorción de doble haz. Además, conociendo el espesor de la muestra, podemos determinar el valor numérico del *coeficiente de absorción*  $\alpha$  mediante la expresión:

$$\alpha = 2.30259 \frac{DO}{x} \quad (\text{II-4})$$

En particular, en los experimentos de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer  $\lambda 19$  con el cual medimos directamente la *DO* del material (Véase el arreglo experimental en la figura II.1).



**Figura II.1 Diagrama de bloques del espectrómetro  $\lambda 19$ .**

La representación esquemática de la figura II.1 consiste en lo siguiente. El espectrómetro  $\lambda 19$  es un equipo de absorción que opera en los rangos espectrales ultravioleta (UV), visible (VIS) e infrarrojo (NIR). El espectro de longitudes de onda en que trabaja el espectrómetro es cubierto por dos fuentes de radiación, una lámpara de deuterio (DL) para el ultravioleta cercano y una lámpara de halógeno (HL) para los rangos del visible e infrarrojo cercano.

## II-2 TECNICA DE FOTOLUMINISCENCIA

Consideremos un sistema de dos niveles: el estado base (1) refiriéndose a un nivel del estado base y el estado excitado (2) para referirse a otro nivel pero en el estado excitado. Sea  $N_i$  el número de centros que hay en la muestra. En el momento de excitar la muestra con luz proveniente de una fuente de energía, una fracción  $f$  del total de centros será llevado de (1) a (2) y, después ocurrirá una emisión estimulada de (2) a (1). Este proceso continuará hasta que se establezca la condición de equilibrio: un número de centros  $C_2$  en el estado excitado y,  $C_1$  en el estado base que lograron pasar del nivel (1) al nivel (2) tal que  $(C_1 + C_2) =$  número total de centros; es decir, cuando

$$fN_i = C_{12}$$

La brecha energética entre los niveles (1) y (2), es la energía de emisión,  $E_{\text{fotón}}$ , de centros que viene dada por la ecuación

$$E_{\text{fotón}} = hc/\lambda \quad (\text{II-5})$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la luz emitida y  $hc$  es una constante según el sistema de unidades utilizado [Si  $E_{\text{fotón}}$  se mide en  $\text{cm}^{-1}$  y  $\lambda$  se mide en  $\text{nm}$  entonces la constante  $hc$  vale  $10^{-7}$ ].

Por otra parte, la intensidad de emisión  $I$  debida a  $n$  fotones emitidos cada intervalo de tiempo  $t$  es

$$I = \frac{n}{t} \quad (\text{II-6})$$

El proceso de excitación-emisión que hemos descrito da lugar a la *fotoluminiscencia* y, en estas circunstancias se dice que la intensidad de emisión  $I$  alcanza el valor de *estado estacionario*.

En particular, el arreglo experimental de *fotoluminiscencia* que utilizamos se muestra en forma esquemática en la figura II.2 utilizando como fuente de excitación una lámpara de Xenón de 150 *watts*, conectado a una PC que permite la obtención, corrección y almacenamiento automático de los datos.

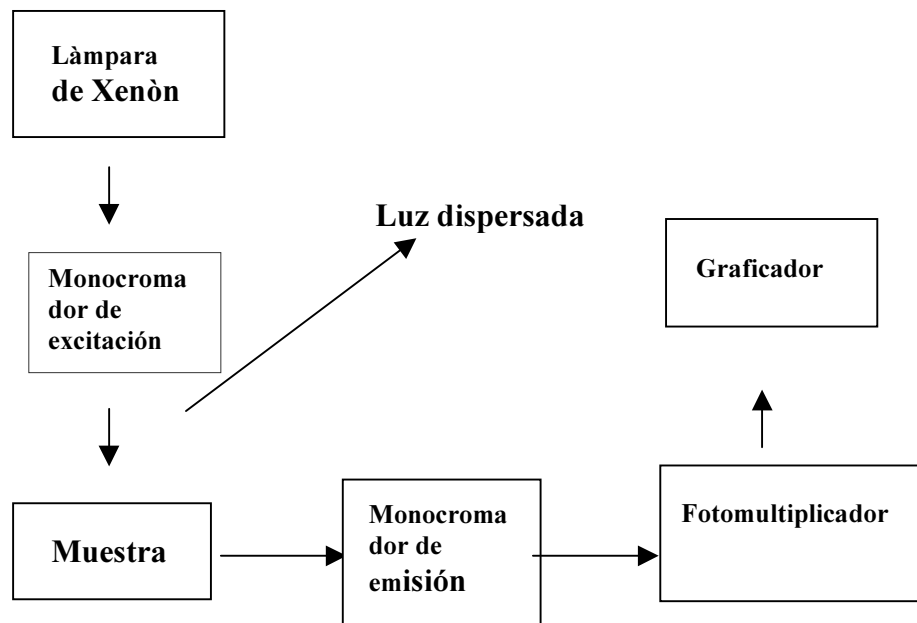


Figura II.2 Diagrama de bloques de Espectrofluorómetro para las medidas de fotoluminiscencia estacionaria

### II-3 TECNICA DE FOTOLUMINISCENCIA PULSADA

Ahora consideremos la *luminiscencia* que puede presentarse en un sólido, cuando éste recibe pulsos de luz durante un tiempo muy corto comparado con el tiempo en que se realice la medición. Bajo esta condición se dice que ocurre una *luminiscencia pulsada*, la cual puede explicarse considerando nuevamente un sistema de dos niveles en la forma siguiente. Sea  $n(t)$  el número de centros que ocupan el nivel superior al tiempo  $t$ . Entonces, la rapidez de decaimiento  $\frac{dn}{dt}$  es proporcional a  $n(t)$ : esto es:

$$\frac{dn}{dt} = -bn(t) \quad (\text{II-7})$$

donde  $b$  es una constante de proporcionalidad la cual será definida en función del tiempo de decaimiento del pulso luminiscente tal como se indica en la ecuación (II-10). Suponiendo que inicialmente hay  $n_0$  centros ocupando el nivel superior, entonces al tiempo  $t$  habrán

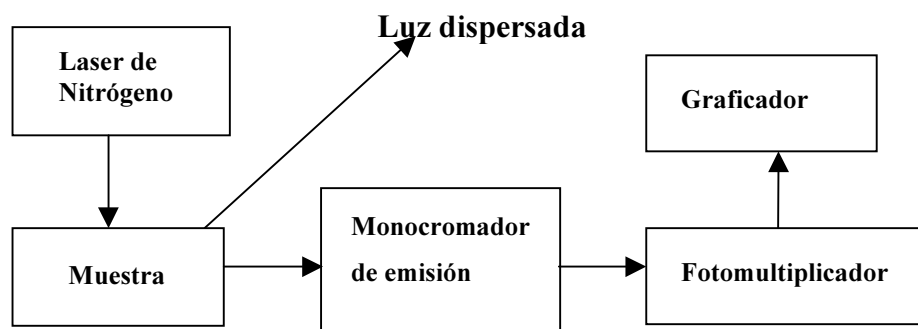
$$n(t) = n_0 \exp(-bt), \quad (\text{II-8})$$

centros. La intensidad de fotones emitidos al tiempo  $t$ , razón de disminución del número de centros que ocupan el nivel superior, viene dada por:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II-9})$$

$$I(t) = \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{II-10})$$

donde hemos definido la constante  $b$  como  $1/\tau$ , siendo  $\tau$  una característica del sistema electrónico llamada el *tiempo de decaimiento luminiscente*.



**Figura II.3 Arreglo para el decaimiento de la luminiscencia**

Para el estudio de las formas de decaimiento temporal de la luminiscencia se utilizó el equipo experimental descrito en la figura II.3. Como fuente de excitación se utilizó la emisión de  $337\text{nm}$  de un laser de  $\text{N}_2$  bombeado por descarga eléctrica que genera pulsos de  $3\text{ns}$  de duración, aproximadamente.

## II-4 OBTENCION DE LOS CRISTALES DE $NaCl : Eu^{2+}$

Si uno agrega  $EuCl_2$  al polvo de  $NaCl$ , el ion de impureza divalente  $Eu^{2+}$  entra en la red de  $NaCl$  sustitucionalmente durante el crecimiento del cristal y reemplaza iones de  $Na^+$  [García *et al*; 1979]. Los cristales que se utilizaron en este trabajo fueron crecidos en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la UNAM por medio de la técnica Czochralski. La concentración de impurezas de  $Eu^{2+}$  agregada al polvo de  $NaCl$  fue de 0.1 % (en peso). El bloque crecido estuvo guardado por más de dos años, tiempo en el cual desarrolló una coloración verde a partir de otra azul (lo cual indica que el material ha tenido transformaciones de fase formando algunos tipos de agregados o más aún algunos tipos de precipitados). El bloque cristalino así obtenido fue *clivado* obteniendo cuatro muestras cristalinas de  $NaCl : Eu^{2+}$  que son etiquetadas como muestra (1), (2), (3) y (4), cada una de dimensiones aproximadas de  $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$ .

Para calcular el numero de impurezas de  $Eu^{2+}$  ( $N_d$ ) en *partes por millón* (*ppm*) presente en cada una de estas muestras se utilizó el método de Hernández [Hernández *et al*, 1980] el cual relaciona el coeficiente de absorción  $\alpha_{max}$ , correspondiente a la posición del máximo de la banda de alta energía, con  $N_d$  mediante la ecuación

$$N_d(ppm) = A_o \alpha_{max}(cm^{-1})$$

en donde el valor de  $\alpha_{max}$  se calcula mediante la ecuación (II-4) y,  $A_o$  es la constante de *calibración* que corresponde a  $12.2 \pm 0.9$  en el  $NaCl$ . Por tanto, cuando la muestra (1) no ha sido templada, un cálculo estimado para el número de impurezas de  $Eu^{2+}$  resultó ser de 200 *ppm*.

## II-5 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS PREVIO A LAS MEDICIONES

Hemos calentado la muestra (1) en siete etapas hasta alcanzar la temperatura de  $600^\circ C$  con el fin de ir disolviendo por partes de acuerdo a su estabilidad térmica a los precipitados presentes en ésta. En cada etapa, enseguida, la muestra fue sometida a un enfriamiento rápido hasta llegar a la temperatura ambiente ( $30^\circ C$ ) con el fin de “congelar” los estados de agregación de impurezas que persisten después del calentamiento.



## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos referentes a la absorción, a la emisión y a la vida media de la luminiscencia de  $Eu^{2+}$  contenidas en cristales  $NaCl$ , en base a lo siguiente: el cristal de  $NaCl$  contiene una baja concentración de impurezas de  $Eu^{2+}$  ( $\sim 200$  ppm) y estuvo guardado por más de dos años a temperatura ambiente. También se hace una discusión apoyándose en la fundamentación teórica del ion  $d$  y en los antecedentes que se tienen sobre el ion  $Eu^{2+}$  tal como se revisaron en el capítulo I. Finalmente, se presentan las conclusiones más importantes que pueden inferirse de estos resultados.

#### III-1 ABSORCION

En la figura III.1 se indican los espectros de absorción de la muestra (1) de  $NaCl:Eu^{2+}$  sin un calentamiento previo (curva continua), y con un tratamiento térmico ( las curvas de trazos) como fue explicado en la sección II-5. Cada uno de los espectros consiste en dos bandas de absorción y se extiende de 200 a 440 nm aproximadamente. En relación al espectro de curva continua ( $T= 30^{\circ}C$ ) están los espectros de absorción obtenidos después de los tratamientos térmicos dados a 100, 240, 340, 390, 440, 540 y  $600^{\circ}C$ , respectivamente. A continuación presentamos algunas observaciones importantes debidas a los tratamientos térmicos:

*Ensanchamiento de las bandas.* Las bandas de cada espectro son levemente ensanchadas conforme se ha incrementado la temperatura del tratamiento.

*Estructura de las bandas.* Respecto al espectro de curva continua, la banda de alta energía pierde su estructura al ir desapareciendo los máximos relativos observados en la curva y, la banda de baja energía no cambia considerablemente su estructura con tales tratamientos.

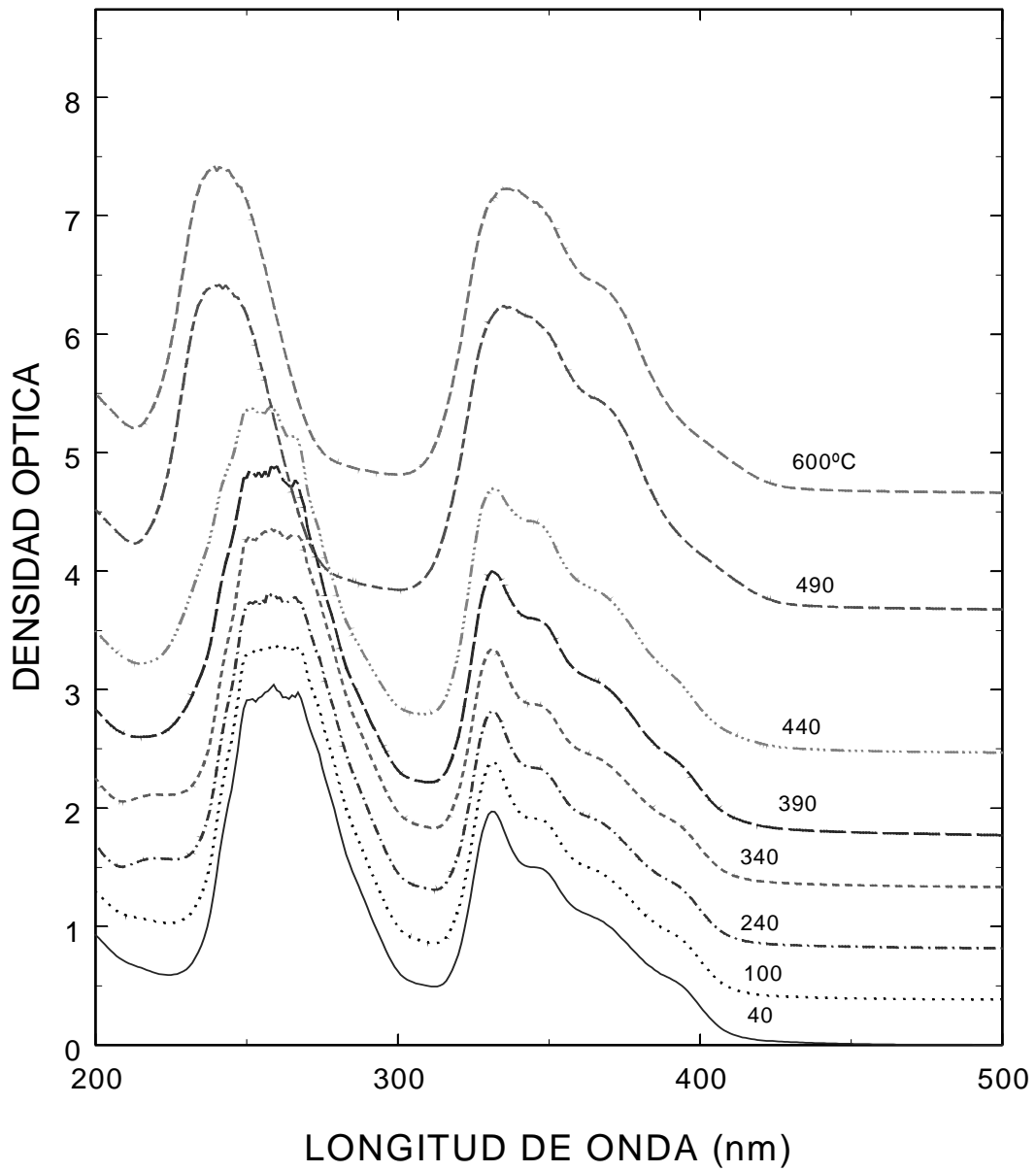


Figura III.1 Espectros de absorción óptica en  $NaCl: Eu^{2+}$ . Antes de los tratamientos térmicos ( curva continua) y tratamiento térmico (curva de trazos).

*Area correspondiente al espectro del  $Eu^{2+}$ .* Cada uno de los espectros tiene una línea base la cual hemos trazado en forma aproximada para obtener el área de cada banda. El área correspondiente a cada espectro de absorción del  $Eu^{2+}$  es proporcional al número de tipos de agregados de  $Eu^{2+}$  que están presentes en la muestra de *NaCl*; el tamaño y el tipo de agregados de impurezas en la muestra cristalina depende de la temperatura del tratamiento térmico dado a la muestra [López *et al*, 1980]. Basándonos en los puntos de los espectros de absorción de la figura III.1, y aplicando el método del rectángulo, mediante un programa de computadora, calculamos el área bajo la curva de cada una de las bandas correspondientes a cada tratamiento térmico, obteniendo los resultados dados en la tabla III.1.

**Tabla III.1. Area de las bandas de absorción del  $Eu^{2+}$  de cada uno de los espectros de la figura III.1**

Valor de temperatura (°C)	Area de la banda de alta energía (u.arb)	Area de la banda de baja energía (u.arb)	Area Total (u.arb)
30	105.30	75.58	180.88
100	102.52	75.06	177.58
240	103.79	74.43	178.22
340	102.81	74.27	177.08
390	98.95	87.11	196.06
440	95.90	98.63	194.53
540	77.27	138.35	215.52
600	76.64	138.88	215.52

Puede observarse que conforme aumentamos la temperatura del tratamiento, ocurre una disminución del área de la banda de alta energía en tanto que el área de la de baja energía se va incrementando. Esta observación será retomada en la sección III.4 para poder asociar los tipos de agregados de  $Eu^{2+}$  con una simetría.

*Posición promedio de las bandas de absorción del  $Eu^{2+}$ .* También a partir de la línea base trazada a cada uno de los espectros de la figura III.1 podemos obtener el centro de gravedad de cada una de sus bandas como el nivel de energía promedio en éstas. La energía promedio de cada una de las bandas del espectro de absorción está dada por:

$$E_{prom} = \frac{\int E f(E) dE}{\int f(E) dE} = \frac{\int \frac{hc}{\lambda} f(\lambda) d\lambda}{\int f(\lambda) d\lambda}$$

siendo  $f(E)$  o  $f(\lambda)$  la densidad óptica, expresada en función de la energía o longitud de onda.

Utilizando los espectros de energía, obtenidos a partir de los espectros de longitud onda de la figura III.1, calculamos, mediante un programa de computadora, los centros de gravedad en cada uno de ellos, obteniendo los resultados dados en la tabla III.2. Esta tabla también incluye el cambio de energía  $\Delta E$  que hay entre dichas bandas.

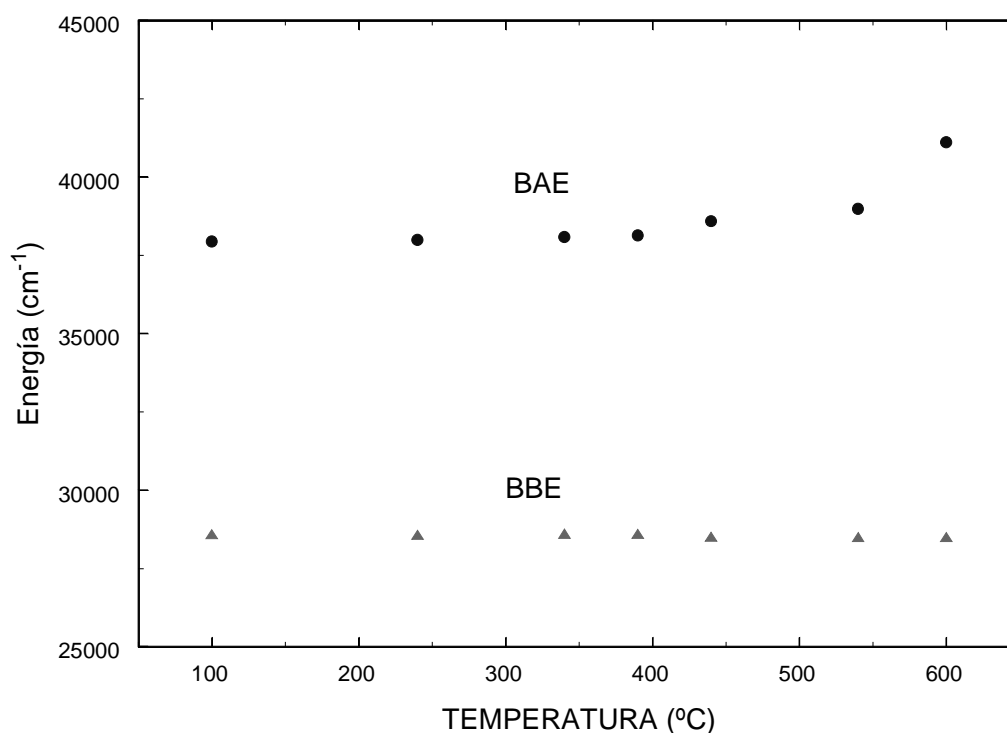
**Tabla III.2. Los centros de gravedad de cada uno de los espectros de energía correspondientes a la figura III.1, y su diferencia energética**

Temperatura (°C)	E <sub>alta</sub> (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>baja</sub> (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )
100	37944	28561	9383
240	37994	28545	9412
340	38085	28573	9512
390	38132	28568	9564
440	38594	28480	10114
540	38981	28467	10514
600	41105	28468	12637

A partir de ella podemos mostrar una gráfica de la energía promedio de las bandas en cada uno de los espectros de absorción en función de la temperatura del tratamiento tal como se ve en la figura III.2, donde es evidente que la posición del centro de gravedad de la banda de alta energía se corre hacia mayores energías fuertemente para los tratamientos mayores de 390°C mientras que la banda de baja energía no muestra cambios de posición considerables.

De acuerdo a la teoría de campo cristalino (TCC) podemos relacionar de alguna manera el diagrama de niveles para iones tipo  $d$  (figura I.3) con los niveles de energía promedio de cada espectro de absorción del  $Eu^{2+}$  presentados en la tabla III.2, tratando así de investigar el tipo de simetría que ocupa el  $Eu^{2+}$  dentro del cristal. Sin embargo, como se ha señalado anteriormente [Muñoz *et al*, 1991; Hernández *et al*, 1980; López *et al*, 1980], en cristales de  $NaCl$  envejecidos a

temperatura ambiente se ha detectado que el  $Eu^{2+}$  se encuentra en varias fases de agregados y, para cada una se identifica algún tipo de simetría alrededor del  $Eu^{2+}$ . Dada esta situación, el análisis que se hace de los espectros de absorción de las gráficas y tablas III.1 y III.2 por si solo no es información suficiente para la discusión de la simetría ya que seguramente es una suma de los espectros de absorción de todos los agregados presentes en la muestra. Por esta razón se hicieron medidas de luminiscencia. En las secciones siguientes haremos un análisis de los espectros de emisión estacionaria así como también mediante la técnica de decaimiento luminiscente con el fin de tener alguna información sobre los tipos de agregados de  $Eu^{2+}$  que persisten en la muestra después de cada uno de los tratamientos térmicos.



**Figura III.2** Gráfica de las bandas de energía correspondientes a los espectros de absorción como función de la temperatura del tratamiento térmico.

### III-2 EMISION Y EXCITACION

Para las temperaturas del tratamiento utilizadas en las medidas de absorción de la muestra de  $NaCl:Eu^{2+}$  templada a temperatura ambiente también se hicieron medidas de emisión estacionaria a diferentes longitudes de onda de excitación. En la figura III.3 presentamos algunos de los espectros de emisión obtenidos a una longitud de onda de excitación de  $350nm$ : hemos escogido esta longitud de onda de excitación porque, en principio, es común a todos los espectros de absorción y además porque ello permite comparar nuestros resultados con los de otros trabajos. Al excitar con  $350nm$  cada uno de los espectros muestra dos bandas de emisión superpuestas, localizadas en la región de  $400$  a  $530nm$ , una de  $400$  a  $440nm$  y otra entre  $440$  y  $530nm$ . Sin embargo, como ya lo mostró Muñoz-Santiuste [1991], la banda angosta de  $400$  a  $440nm$  seguramente contiene las componentes de  $410$ ,  $427$  y  $439nm$  y la banda ancha de  $440nm$  a  $530nm$  las componentes de  $459.3$ ,  $474$  y  $482.8 nm$  observadas por López *et al* [1980] y Capelletti *et al* [1984] a temperatura ambiente y por Pérez *et al* [1999] a baja temperatura (25K).

Es un hecho que cada banda del espectro observado está relacionada con un tipo de agregado de  $Eu^{2+}$  que está presente en la muestra cristalina: ya sea en el caso de que ésta haya sido calentada y enfriada rápidamente antes de la medición o bien, sin someterse a tratamiento térmico alguno. Para poder asociar las emisiones en cada uno de los espectros de la figura III-3 a un tipo de agregados de  $Eu^{2+}$  es importante tomar en cuenta los aspectos siguientes:

1. Los espectros de emisión fueron obtenidos a partir de una muestra de  $NaCl:Eu^{2+}$  que contiene una baja concentración de impurezas de  $Eu^{2+}$  ( $\sim 200ppm$ ).
2. Para cada uno de los tratamientos térmicos dados a la muestra, ésta fue sometida a un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente, con el fin de “congelar” los estados de agregación de impurezas que persisten después del calentamiento.
3. El tamaño y el tipo de agregados de impurezas en la muestra cristalina es función de la temperatura del tratamiento y de la temperatura de almacenamiento del cristal [López *et al*, 1980].

Además, en la gráfica de la figura III.3, se presentan los espectros con la intensidad  $I$  normalizada al máximo de la banda de alta energía ( $400$  a  $440 nm$ ) perteneciente al primer espectro (línea continua). La figura muestra que el área relativa correspondiente a la banda de

baja energía disminuye conforme aumentamos la temperatura del tratamiento. En relación a esto, López *et al* [1980] mostró que para el caso de bajas concentraciones de  $Eu^{2+}$ , las emisiones en 485 nm y 439 nm desaparecen para tratamientos a  $T \sim 250^\circ C$  y  $T \sim 400^\circ C$ , respectivamente y; también confirma estos mismos resultados para el caso de altas concentraciones de  $Eu^{2+}$  donde además obtiene que la emisión en 410 nm desaparece a  $T \sim 430^\circ$ . En ambos casos, observó que la emisión en 427 nm aumentó su intensidad, lo cual indica que las emisiones de 410, 439 y 485 nm son debidas a diferentes tipos de agregados de  $Eu^{2+}$  en el cristal de  $NaCl$  que se disocian al incrementar la temperatura del tratamiento. En la literatura se reporta que la banda de baja energía está asociada a diferentes fases, mientras que la banda de alta energía se asocia a la fase dispersa tales como dipolos libres o pequeños agregados.

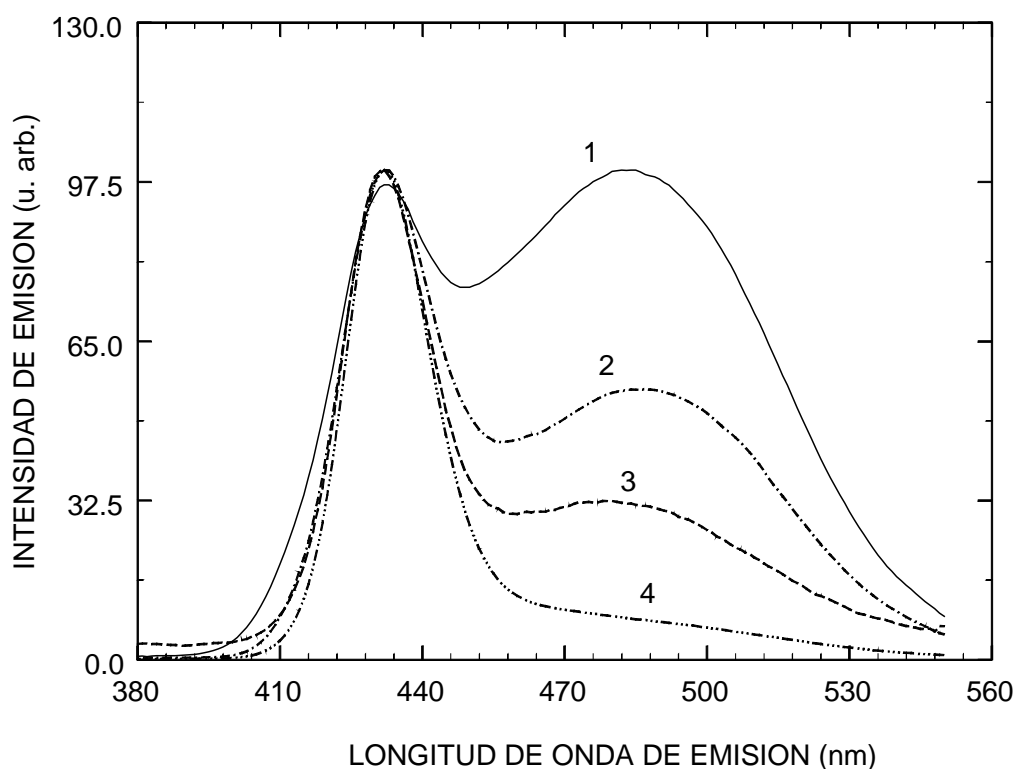


Figura III.3. Espectros de emisión de una muestra de  $NaCl:Eu^{2+}$  después del tratamiento térmico a 1) 100, 2) 390, 3) 440 y 4) 490°C.

En esta parte, podríamos, decir que nuestros resultados concuerdan dentro del error experimental con los reportados en la literatura. Sin embargo, no hay mucha claridad respecto a la simetría de los agregados que emiten en 439 y 485nm, sólo se menciona que estas emisiones provienen de plaqueta metaestables conteniendo dipolos  $Eu^{2+}-V_c$  en fases dihaluro que están orientadas en las direcciones [111] y [310].

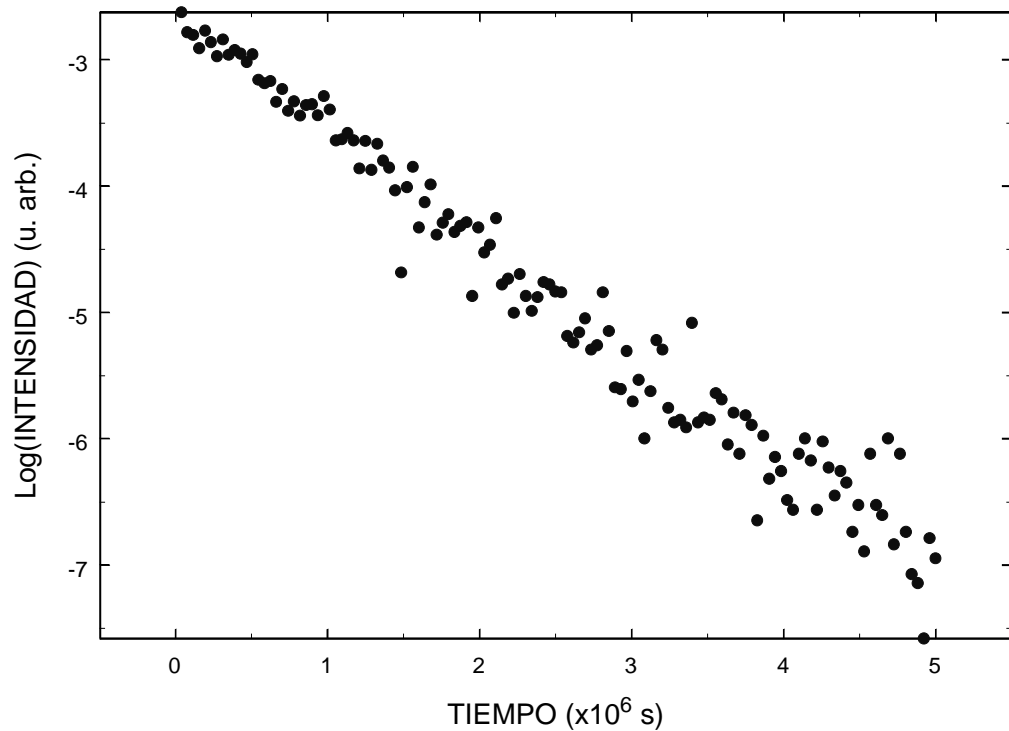
Sabemos que los espectros de excitación son similares a los espectros de absorción y que permiten, en algunos casos, separar los efectos de absorción de los centros emisores, sin embargo por razones de fallas técnicas en el equipo de luminiscencia no se pudieron obtener los espectros de excitación. Por otra parte, de acuerdo a lo encontrado en las referencias, no es fácil separar los espectros de excitación de las distintas bandas de emisión porque están demasiado sobrepuestas.

### III-3 DECAIMIENTO DE LA LUMINISCENCIA

Presentamos aquí los resultados de las medidas de decaimiento luminiscente y medidas espectrales con resolución temporal (luminiscencia pulsada), con el fin de corroborar el hecho de que los centros de  $Eu^{2+}$  tienen una interacción diferente con el entorno. Para medir el decaimiento de la luminiscencia, el cristal fue expuesto a pulsos de 500 ps de laser de 337 nm enviados al cristal con una frecuencia aproximada de 10 pulsos/seg. Por cada pulso de excitación se hace una medida de intensidad, esto significa que la intensidad de la luz emitida podría variar de acuerdo a la intensidad del pulso. Para el análisis de las medidas, la intensidad del pulso de excitación se ha considerado constante. De esta forma, ya que cada medida de intensidad corresponde a un solo pulso, la intensidad puede considerarse en forma relativa y de esta forma obtenemos el conjunto de medidas que representan el decaimiento de la emisión del cristal a una longitud de onda fija. Tomando en cuenta los resultados de luminiscencia reportados en la sección anterior, el monocromador de emisión se fijó en una longitud de onda correspondiente a la región espectral de la luminiscencia. Un caso particular de decaimiento luminiscente se presenta en escala semilogarítmica en la Figura III.4. Esta forma de presentarla es para hacer notar que el decaimiento de la intensidad es muy aproximadamente exponencial. Estas medidas corresponden a un cristal templado de 600°C a temperatura ambiente y una longitud de onda de emisión de 427 nm. La pendiente de la gráfica obtenida por ajuste de mínimos cuadrados resultó ser de 1.10  $\mu s$  coincidiendo dentro del error experimental con lo reportado por Muñoz-Santiuste [1991]. Las medidas de decaimiento de las emisiones tomadas entre 400 y 500 nm mostraron tiempos de vida

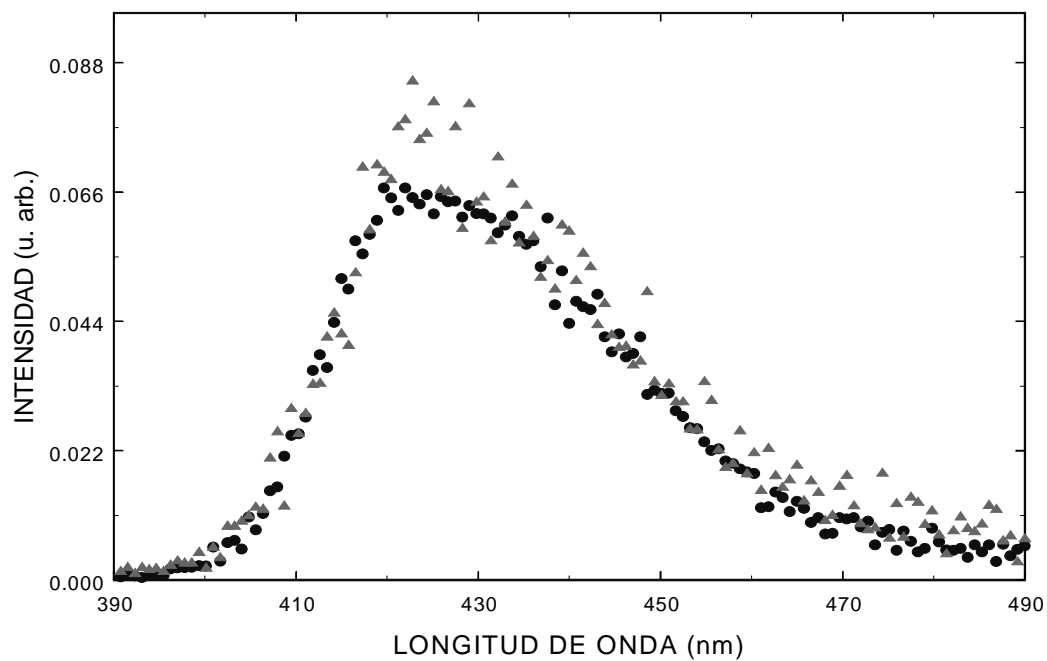


alrededor de  $0.85 \mu\text{s}$  para el cristal sin tratamientos térmicos.

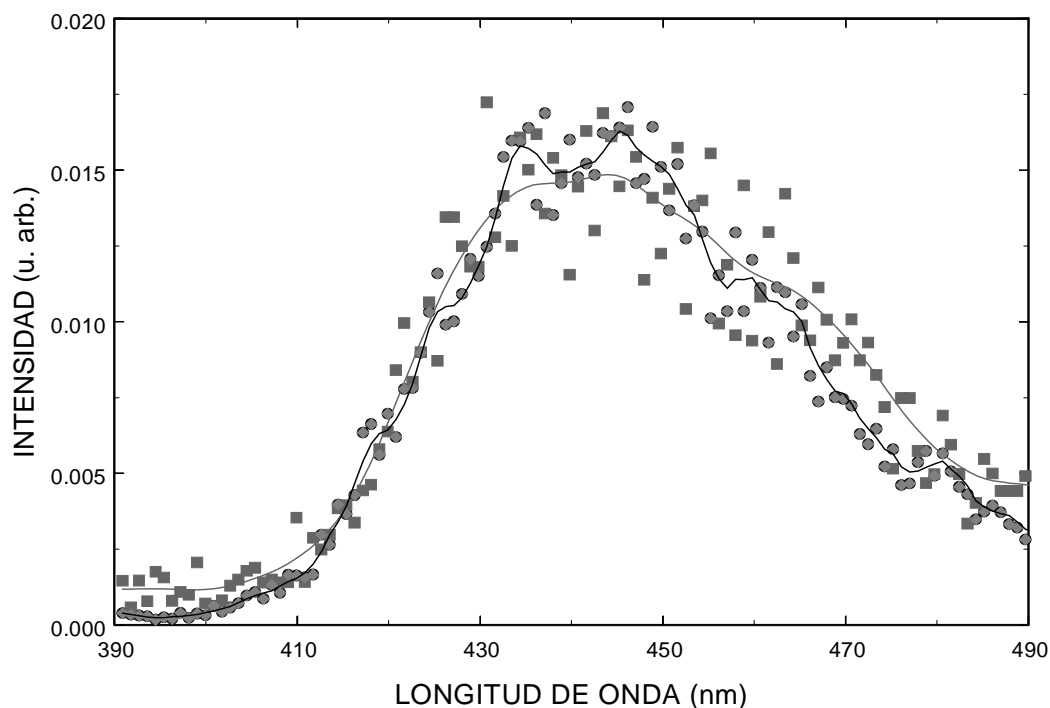


**Figura III.4. Variación de la intensidad de luz emitida en  $427\text{nm}$  como función del tiempo en un cristal recién templado de  $600^\circ\text{C}$ .**

Utilizando la técnica de resolución temporal se han obtenido los espectros de emisión en la región de  $390$  a  $490 \text{ nm}$ . Dos ejemplos típicos se presentan en las figuras III.5 y III.6. Las curvas de la figura III.5 corresponden al cristal recién templado y las de la figura III.6 al cristal sin tratamiento térmico. Tanto las curvas de la figura III.5 como las de la figura III.6 fueron tomadas con tiempos de retardo de  $100$  y  $1300 \text{ ns}$ . Podemos notar un comportamiento similar en ambas curvas de cada figura. En el caso del cristal recién templado domina la emisión de los dipolos libres, mientras que en el caso del cristal no calentado, dominan las emisiones de los agregados.



**Figura III.5.** Espectros de emisión de un cristal  $NaCl:Eu^{2+}$  templado desde  $600^{\circ}C$  a temperatura ambiente con resolución temporal de 100 (círculos) y  $1300ns$  (triángulos).



**Figura III.6** Espectros de emisión de un cristal  $NaCl:Eu^{2+}$  sin tratamiento térmico previo, con resolución temporal de 100 (círculos) y 1300 ns (rectángulos)

Estos resultados ponen en evidencia el hecho de que la interacción de los iones emisores ( $Eu^{2+}$ ) con sus primeros vecinos dentro de los agregados es menor que la de  $Eu^{2+}$  en dipolos libres.

### III-4 DISCUSION DE RESULTADOS

La forma de determinar si las absorciones observadas de los iones de  $Eu^{2+}$  en halogenuros alcalinos tipo  $NaCl$  corresponden a las estructuras de niveles predichas por la TCC es analizando el origen de los espectros tomando en cuenta las condiciones de los cristales en que estos espectros fueron medidos.

El espectro de absorción de la figura III.1 muestra, para la mayoría de los tratamientos térmicos dos bandas muy separadas, una banda en la región de alta energía (entre 220 y 290 nm )

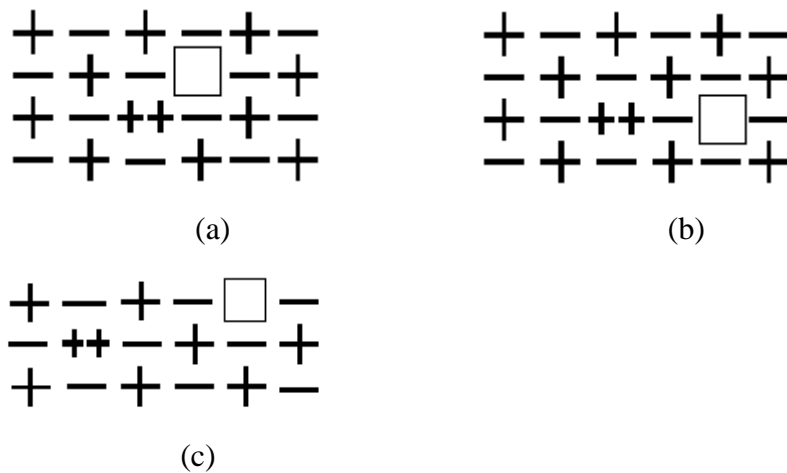
y una banda estructurada de baja energía (entre 300 y 400 nm). En la estructura de la banda de baja energía podemos apreciar más de 3 componentes intensas cuando el cristal contiene fases precipitadas y 3 cuando el cristal se ha calentado hasta 600°C. Así que en este último caso, por el lado de bajas energías, la forma del espectro pareciera deberse a la influencia de campo cristalino de una simetría  $C_{2v}$ .

Sin embargo, es importante señalar que el espectro de absorción en todos los casos es una superposición de espectros correspondientes a diferentes agregados de europio con simetrías diferentes. ¿Qué fases están presentes en cada espectro de absorción? Para contestar a esta pregunta es importante observar la relación entre los espectros de absorción y los de emisión para los distintos tratamientos térmicos. De acuerdo a los resultados vemos que para tratamientos térmicos desde los 390°C la banda de emisión de baja energía decrece mostrando que al menos dos fases, la de 439 y la de 485nm, se reducen en tamaño con el único efecto de cambio de área en las bandas de absorción correspondientes. Si no hay corrimiento de las bandas significa que las fases presentes en este intervalo de tratamientos térmicos tienen un espectro de absorción, hasta cierto punto, similar. Es para temperaturas mayores de 390°C que la mayoría de las fases precipitadas desaparecen transformándose en pequeños agregados y dipolos libres que tienen su emisión en 427nm. Esto confirma que los dipolos libres y pequeños agregados son los únicos centros absorbedores correspondientes a la banda de alta energía.

Después de conocer los espectros de emisión podemos asegurar que los espectros de absorción de la muestra calentada contienen las absorciones de las diferentes fases agregadas. Entonces el  $\Delta E$  que se reporta en la tabla III.2 no corresponde al  $10Dq$  de iones de una fase en particular sino que es un promedio de la superposición de los espectros de absorción de los agregados presentes en el cristal.

Para asociar a estos espectros algún tipo de simetría podemos considerar algunas orientaciones posibles de los dipolos libres y primeros productos de agregación (Ver figura III.7). En (a), presentamos la configuración alrededor del  $Eu^{2+}$  cuando éste se encuentra en un dipolo libre con la vacancia de catión  $V_c$  en la dirección [110]. La posición de la vacancia produce efectos repulsivos sobre los iones de  $Cl^-$  mientras que sobre los mismos el ion  $Eu^{2+}$  produce efectos atractivos mayores que los iones de  $Na^+$ . Esto provoca un desplazamiento de los iones de  $Cl^-$  hacia la impureza manteniendo una simetría de rotación y reflexión sobre el eje [110], correspondiendo esta configuración a una simetría  $C_{2v}$  [Rubio *et al*, 1980]. En (b), el dipolo libre

se encuentra en la dirección [100] y por efectos similares a los anteriores, la configuración presenta una simetría  $C_{4v}$  con el eje en la dirección [100]. En (c), la vacancia está más retirada de la impureza y el dipolo se encuentra en dirección [310] con una simetría menor que las anteriores. Refiriéndonos a una vacancia que se encuentre en la dirección [111], no mostrada en la figura, esta se encontraría más lejos que la anterior y tendría una simetría de tipo  $C_{2v}$ . La menor separación del dipolo se dá en los casos (a) y (b). Es de esperarse que cuando la vacancia se encuentra a distancias mayores a éstas, el efecto sobre la posición de los iones vecinos a la impureza se presentaría con menor intensidad.



**Figura III.7 Simetrías del defecto con el dipolo en varias orientaciones y diferentes separaciones entre la impureza y la vacancia de catión.**

Si la vacancia se aleja aún más de la impureza, entonces los efectos de ésta sobre la configuración de iones alrededor de la impureza resultarían ser menores y es de esperarse que las transiciones electrónicas obedezcan a la influencia de una simetría  $O_h$ .

Como consecuencia de lo anterior y en base a la TCC, esperamos que la fase de dipolos libres orientados en la dirección [110] tenga un espectro donde aparezcan cinco bandas sin estructura correspondiendo al rompimiento de la degeneración de los niveles  $E_g$  y  $T_{2g}$ . Para el caso de dipolos orientados en la dirección [100] esperaríamos observar 4 bandas sin estructura, dos de ellas provenientes de la degeneración del estado  $T_{2g}$ . Lo mismo esperaríamos para el caso de pequeños agregados como el que se presenta en la figura III.8.

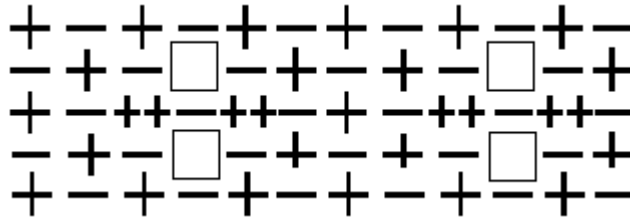
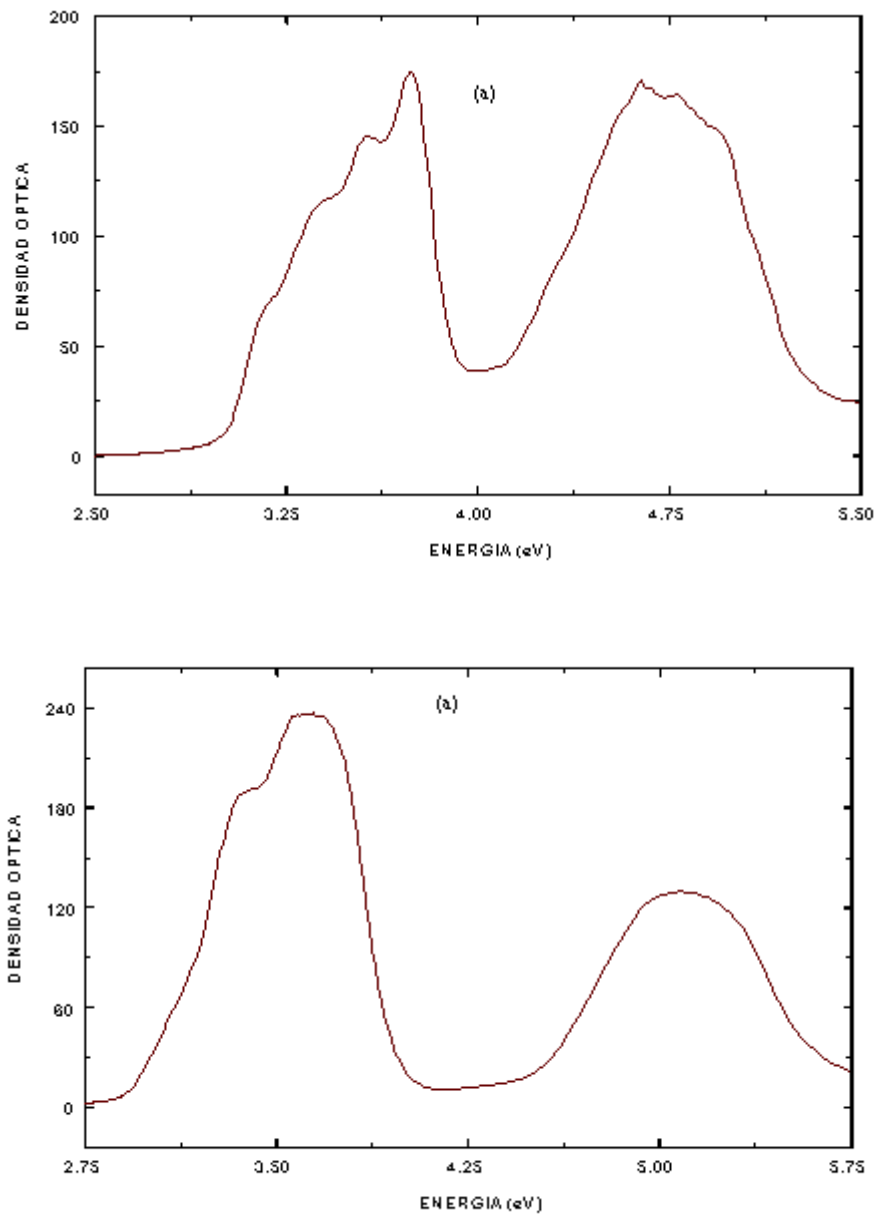


Figura III.8 Simetrías del ion  $\text{Eu}^{2+}$  en pequeños agregados de dipolos

Para comparar mejor el espectro con los niveles predichos por la TCC, consideramos necesario presentar dos espectros de absorción del cristal, uno sin calentamiento y el otro con tratamiento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , en una escala de energías tal como se muestra en las figuras III.9a y b, respectivamente. En estas gráficas podemos comparar el ancho energético de las bandas notando que la banda de alta energía es tan ancha como la de baja energía. En la figura III.9a la banda de baja energía presenta una estructura bien clara ya que se le distinguen de tres a cuatro bandas angostas sobrepuestas mientras que la de alta energía presenta una estructura de picos no muy clara; esta situación correspondiente a las fases agregadas, muestra que la separación entre las bandas de absorción anchas es menor, pero el número de componentes angostas en el espectro es mayor. Por otra parte, la figura III.9b muestra que la banda de baja energía tiene todavía estructura cuyas componentes están localizadas aproximadamente en  $3.10, 3.25, 3.65\text{ eV}$  (ó también,  $25000, 26200, 29435\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) mientras que la de alta energía está más suavizada promediando a  $5.10\text{ eV}$  ( $41128\text{ cm}^{-1}$ ). La separación energética entre los niveles de la banda de baja energía, y entre cada uno de éstos con el nivel de energía promedio de la banda de alta energía son  $0.15, 0.40, 0.55\text{ eV}$ , y  $2.0, 1.85, 1.45\text{ eV}$  respectivamente. Si descartamos aquellas bandas angostas de baja intensidad relativa en los espectros de absorción, podríamos considerar que los resultados observados para un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$ , corresponden a dipolos libres y pequeños agregados con simetría  $C_{2v}$ .



**Figura III.9** Espectros de absorción en escala de energías para el cristal:  
 a) sin tratamiento y b) para el cristal tratado térmicamente a 600°C.

Es importante señalar aquí que las diferencias energéticas entre las bandas anchas de alta y de baja energía bien podrían deberse a un cambio en la constante de red alrededor de la impureza ya que de la expresión para “ $D$ ” y “ $q$ ”, sección I-3, sabemos que el parámetro

$10Dq \propto \frac{1}{a^5}$  por lo que un aumento en el  $10Dq$  implica que el  $Eu^{2+}$  puede encontrarse a mayor distancia interiónica de sus vecinos más cercanos.

Según las referencias señaladas antes, el espectro de excitación de esta banda arroja un  $10Dq$  que es comparable con la que presente el polvo de  $EuCl_2$ , lo que les ha llevado a considerar que los agregados tengan la simetría del  $EuCl_2$  ó  $C_{4v}$ .

### III-5 CONCLUSIONES

De acuerdo con los espectros de emisión observados para los distintos tratamientos térmicos dados al cristal, estos tratamientos han permitido tener dipolos suficientemente separados y pequeños agregados de dipolos (dímeros o trímeros). Estos defectos presentan espectros de absorción muy parecidos por lo que se puede considerar que en ambos defectos los iones de  $Eu^{2+}$  están bajo el efecto de una misma simetría. Esta podría ser una simetría  $C_{2v}$ , pues los niveles predichos por la TCC para esta simetría parecieran identificarse con los espectros de absorción de estos defectos. Sin embargo, consideramos que en el caso del  $Eu^{2+}$ , la aplicación de otras condiciones experimentales, que no alteren la simetría, podrían llevar a una mejor separación de las componentes del espectro y tal vez permitirían hacer mejores precisiones.



# APENDICES

## APENDICE A

TABLA DE TERMINOS ESPECTROSCOPICOS CORRESPONDIENTES A LAS CONFIGURACIONES ELECTRONICAS  $(nl)^q$  PARA LAS SUBCAPAS  $l=0,1,2,3$

**Tabla A. Términos espectroscópicos para las configuraciones electrónicas  $(nl)^q$  para las subcapas  $l = 0, 1, 2, 3$**

$S$	$^2S$			
$p p^5$	$^2P$			
$p^2 p^4$	$^1S, ^1\Delta$	$^3P$		
$p^3$	$^2P, ^2\Delta$		$^4S$	
$d, d^9$	$^2D$			
$d^2, d^8$	$^1S, ^1\Delta, ^1G$	$^3P, ^3F$		
$d^3, d^7$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$		$^4P, ^4F$	
$d^4, d^6$	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$		$^5D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I$		$^4P, ^4D, ^4F, ^4G$	$^6S$
$F, f^3$	$^2F$			
$F^2, f^2$	$^1S, ^1D, ^1G, ^1I$	$^3P, ^3F, ^3H$		
$f^3, f^1$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L,$	$^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I$		
$f^4, f^0$	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^1K, ^1L, ^1N$	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^3I, ^3K, ^3L,$	$^5S, ^5D, ^5F, ^5G, ^5I$	
		$^3M$		
$f^5, f^9$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L, ^2M, ^2N, ^2O$	$^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4H, ^4I, ^4K,$	$^6P, ^6F, ^6H$	
		$^4L, ^4M$		
$f^6, f^8$	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^1K, ^1L, ^1M, ^1N, ^1Q$	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^3I, ^3K, ^3L,$	$^5S, ^5P, ^5D, ^5F, ^5G, ^7F$	
		$^3M, ^3N, ^3O$	$^5H, ^5I, ^5K, ^5L$	
$f^7$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L, ^2M, ^2N, ^2O, ^2Q$	$^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4H, ^4I, ^4K,$	$^6P, ^6D, ^6F, ^6G$	$^8S$
		$^4L, ^4M, ^4N$	$^6H, ^6I$	

## APENDICE B

### OBTENCION DE $H_{cris}$ DE UN ION $d$ EN UN CAMPO CRISTALINO DE SIMETRIA OCTAEDRICA

Al aplicar la condición triangular, que en nuestro caso particular se expresa mediante las desigualdades  $l_1 + l_2 \geq 4$  y  $k \leq 4$ , la ecuación (I-7) queda reescrita como [Hüfner, 1978] :

$$H_{cris} = 4e^2 \pi Z \sum_{k=0}^{k=4} \sum_{m=-k}^k \frac{1}{2k+1} \cdot \frac{r^k}{a^{k+1}} \left( \sum_{i=1}^6 Y_k^{m'*}(\theta_i, \phi_i) \right) Y_k^{m'}(\theta, \phi) \quad (B-1)$$

Además es un hecho que cualquier elemento de matriz  $\langle n_1, l_1, m_1 | H_{cris} | n_2, l_2, m_2 \rangle$ , en donde los subíndices 1 y 2 se utilizan para distinguir dos eigenestados cualesquiera de  $H_o$ , debe ser real con lo que los términos con  $k=3, l$  también deben omitirse.

Ahora, al desarrollar la sumatoria  $\sum Y_k^{m'*}(\theta, \phi)$  para cada uno de los valores de  $k$  permitidos resulta lo siguiente. Con  $k=0$ , la sumatoria es diferente de cero, con  $k=2$ , ésta vale cero, y con  $k=4$  ésta vale cero cuando  $m' = 1, 2, 3, -3, -2, -1$ , y es diferente de cero si  $m' = 4, 0, -4$ . Tomando en cuenta todas estas condiciones, la ecuación (B-1) tendrá la forma cerrada siguiente:

$$H_{cris} = \frac{24\pi Z e^2}{a} [Y_o^o]^2 + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} D r^4 \left[ Y_4^o + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{-4} + Y_4^4) \right].$$

## APENDICE C

### CALCULO DE LOS EIGENVALORES Y EIGENFUNCIONES DEL HAMILTONIANO DE UN ION TIPO $d$ EN UN ENTORNO OCTAEDRICO

El Hamiltoniano del campo cristalino octaédrico de un ion tipo  $d$ , ecuación (I-8):

$$H_{cris} = \frac{24\pi Ze^2}{a} [Y_0^o] + \frac{4\sqrt{\pi}}{15} Dr^4 \left[ Y_4^o + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (B-1)$$

es la perturbación que afecta al ion tipo  $d$ . El término constante que aparece en la ec. (C-1), o sea con  $l=0$  presenta simetría esférica y por tanto no puede causar un desdoblamiento de niveles; dicho término será omitido de la expresión de  $H_{cris}$  en los cálculos que realizamos enseguida.

Apliquemos ahora la teoría de perturbaciones a este sistema degenerado. Hacer una corrección a primer orden a la energía consiste en calcular los elementos de matriz de  $H_{cris}$ , el cual conecta estados  $|n_1, l_1, m_1\rangle$  y  $|n_2, l_2, m_2\rangle$  como sigue:

$$\langle n_1, l_1 = 2, m_1 | H_{cris} | n_2, l_2 = 2, m_2 \rangle = \frac{4\sqrt{\pi}}{15} D \frac{105}{2} q \langle l_1 = 2, m_1 | \left[ Y_4^o + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] | l_2 = 2, m_2 \rangle \quad (C-1)$$

en donde:

$$q = 2/105 \langle n_1, l_1 | r^4 | n_2, l_2 \rangle$$

Notemos que la parte pendiente por calcular en la ec. (C-1), depende de los armónicos esféricos. Para lograrlo es necesario utilizar la relación de armónicos esféricos [Cohen, 1977]:

$$\langle l_1, m_1 | Y_k^m | l_2, m_2 \rangle = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2k+1)}} (l_1, l_2; 0, 0 | l, 0) (l_1, l_2; -m_1, m_2 | k, -m) \quad (C-2)$$

esta relación es valida si se cumplen las condiciones siguientes:

$$(l_1 + l_2 - k) = \text{número par y,}$$

$$-m_1 + m_2 = -m'$$

En la ecuación (C-1),  $l_1 = 2 = l_2$  corresponde a  $-2 \leq m_1 \leq 2$  y  $-2 \leq m_2 \leq 2$ ; así también,  $k = 4$  corresponde a  $m' = 4, 0, -4$ . Para que se cumpla la condición  $-m_1 + m_2 = -m'$ , sólo se deben

considerar las ternas  $[m_1, m_2, m']$  siguientes:  $[2, 2, 0]$ ,  $[2, -2, 4]$ ,  $[1, 1, 0]$ ,  $[0, 0, 0]$ ,  $[-1, 1, 0]$ ,  $[-2, 2, 4]$ ,  $[-2, -2, 0]$ . En este caso particular la ecuación (C-2) es reescrita como:

$$\langle 2, m_1 | Y_4^{m'} | 2, m_2 \rangle = \frac{5}{6\sqrt{\pi}} \langle 2, 2; 0, 0 | 4, 0 \rangle \langle 2, 2; -m_1, m_2 | 4, -m' \rangle \quad (C-3).$$

Los números  $\langle 2, 2; -m_1, m_2 | 4, -m' \rangle$ , que aparecen en la ecuación (C-3) son los coeficientes de Clebsch-Gordan (c.C-G). Una vez que se haya calculado el c.C-G para cada una de las ternas  $[m_1, m_2, m']$ , se sustituye en la ecuación (C-3) obteniéndose los resultados siguientes:

$$\langle 2, 2 | Y_4^0 | 2, 2 \rangle = \frac{1}{14\sqrt{\pi}} = \langle 2, -2 | Y_4^0 | 2, -2 \rangle,$$

$$\langle 2, -2 | Y_4^{-4} | 2, 2 \rangle = \sqrt{\frac{5}{14\pi}} = \langle 2, 2 | Y_4^4 | 2, -2 \rangle,$$

$$\langle 2, 1 | Y_4^0 | 2, 1 \rangle = \frac{2}{7\sqrt{\pi}} = \langle 2, -1 | Y_4^0 | 2, -1 \rangle,$$

$$\langle 2, 0 | Y_4^0 | 2, 0 \rangle = \frac{3}{7\sqrt{\pi}}$$

A su vez, sustituyendo estos números en la ecuación (C-1) para los elementos de matriz de  $H_{cris}$  obtendremos su representación matricial siguiente:

$$[H_{cris}] = \begin{bmatrix} Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Dq & 5Dq & 0 & 0 & 0 \\ 5Dq & Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6Dq \end{bmatrix}$$

De donde podemos obtener los cinco eigenvalores de  $H_{cris}$ : el  $6Dq$  (doblemente degenerado) y, el  $-4Dq$  (tríplemente degenerado). Finalmente podemos encontrar los eigenestados de  $H_{cris}$ , los cuales serán denotados por:  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ . Estos eigenestados vienen dados por:

$$\left. \begin{aligned} d_{z^2} &= |n_k, 2, 0\rangle \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_k, 2, 2\rangle + |n_k, 2, -2\rangle] \end{aligned} \right\} \text{Para el } 6Dq$$

y,

$$\left. \begin{aligned}
 d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |n_k, 2, 2\rangle - |n_k, 2, -2\rangle \right] \\
 d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |n_k, 2, 1\rangle + |n_k, 2, -1\rangle \right] \\
 d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |n_k, 2, 1\rangle - |n_k, 2, -1\rangle \right]
 \end{aligned} \right\} \text{para el } -4Dq$$

## APENDICE D

### DESDOBLAMIENTO DEL NIVEL $d^l$ EN CAMPOS CRISTALINOS DE DIFERENTE SIMETRIA

En la sección I-4 hemos considerado los grupos de simetría *cúbico* ( $O_h$ ), *tetragonal* ( $C_{4v}$ ) y *ortorrómbica* ( $C_{2v}$ ) con el fin de aplicarlo al estudio de los iones tipo  $d$  que pueden estar sujetos a un entorno cristalino de tales simetrías.

En particular, para explicar *la reducción de la simetría* del ion  $d$  debido a estos tipos de simetrías se considera la representación de cada uno de estos grupos tomando como base el conjunto de funciones de ondas del ion libre  $d$ :

$$\{\psi(d_{z^2}), \psi(d_{x^2-y^2}), \psi(d_{xy}), \psi(d_{xz}), \psi(d_{yz})\}$$

donde los subíndices polinómicos que hemos agregado al orbital  $d$  se usan para indicar la forma en la que dicho conjunto se transforma bajo las operaciones de simetría de cada uno de los grupos anteriormente mencionados.

A continuación presentamos las tablas de caracteres de la representación de los grupos siguientes:  $O_h$ ,  $C_{4v}$  y  $C_{2v}$ .

$O_h$	E	$E^*$	$3C_2$	$6C_4$	$(6C_4)^*$	$(6C_2)^*$	$8C_3$	$(8C_3)^*$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1	1	1
E	2	2	2	0	0	0	-1	-1
$T_1$	3	3	-1	1	1	-1	0	0
$T_2$	3	3	-1	-1	-1	1	0	0

$C_{4v}$	E	$2 C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	1	-1
$B_2$	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v^*(xz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

## REFERENCIAS

- Ballhausen C. J.; *Introduction to ligand field theory*; McGraw-Hill (1962).
- Brown Frederick C., *Física de los Sólidos*; Editorial Reverté (1970).
- Burns Gerald; *Introduction to group theory with applications*; Academic Press (1977).
- C. Harris Daniel y D. Bertolucci Michael; *Symmetry and Spectroscopy*; Dover publications (1978) pág. 228.
- Capelletti R. and Manfredi M; *The Role of  $Eu^{2+}$  Aggregation on Optical Absorption, Emission, Luminescence Time Decay, and ITC Plots in  $NaCl:Eu^{2+}$* ; *Phys. Stat. Sol.(a)* 86 (1984).
- Carrillo H.E., Orozco M.E., Rubio O.J. Murrieta S. H.; *Cryst. Latt. Def. And Amorph. Materials*; 16, 241 (1987).
- Condon E. U. and Odabasi Halis; *Atomic Structure*; Cambridge University Press (1980).
- Cohen C.-Tannoudji; *Quantum Mechanics –V 2*; John Wiley & Sons (1977).
- Cordero Borbón A. E., Cano Corona O., Clavel Hernández A., Orozco E.; *X-ray diffraction study of the origin of the 410 nm emission in Eu-doped NaCl*; *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 7113-7120 .
- Cotton F. A.; *Chemical applications of group theory*. Interscience; New York (1964).
- Cywinski R. and Manfredi M.; *Aggregation Processes in the  $NaCl:Eu^{2+}$  System Induced by High-Temperature Annealing*; *Phys. Stat. Sol.(a)* 112 (1989).
- Di Bartolo B.; *Optical Interactions in Solids*; John Wiley (1968).
- García, M. J., Hernández A. J., Carrillo H.E. , Rubio O.J.; *Dissolution of a secondary europium phase in monocrystalline sodium chloride*; *Phys. Rev. B*, 21, 5012 (1980).
- Goldberg P.; *Luminescence of Inorganic Solids*; Academic Press (1966).
- Heine V.; *Group Theory in Quantum Mechanics*; Pergamon Press (1980).
- Hernández A.J. , Cory W.K. and Rubio O. Julio; *Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides*; *J. Chem. Phys.*, 128 (1980).
- Hüfner S.; *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*; Ed. Academic Press (1978).
- Jackson J. D.; *Classical Electrodynamics*; second edition; John Wiley & Sons. (1976).
- López F. J. , Murrieta S. H. , Hernández A. J. , Rubio O. J.; *Optical absorption and Luminescence investigations of the precipitated phases of  $Eu^{2+}$  in NaCl and KCl single crystals*; *Phys. Rev. B.*, 22 , 6428 (1980).



Medrano Pérez C. Del C. R.; *Estudio de las fases precipitadas de  $\text{Eu}^{2+}$  en monocristales de RbCl y RbBr utilizando las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia*; Tesis Doctoral, UNAM. (1983).

Muñoz Santiuste J. E.; *Extinción de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en haluros alcalinos inducida por precipitación*; Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. (1991).

Pérez Salas R. , Aceves T. R. , Píters T. , Rodríguez M: R. y Barboza Flores M.; *Estudio de los espectros de emisión a baja temperatura de cristales de  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$*  ; Informe técnico, CIFUS (Mayo 1999)

Ropp R.C.; *Studies in Inorganic Chemistry (12)*; Elsevier (1991).

Rubio O. J., Ruiz C.-Mejía, Osegura V. U., and Murrieta S. H.; *Analysis of the spin-Hamiltonian parameters for  $\text{Eu}^{2+}$  in alkali halides*; Chem. Phys. 73 (1980).

Sutton D.; *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*; Editorial Reverté (1975).