

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Óptica y Estructura de la Materia



TESIS DOCTORAL

**Obtención y análisis de los espectros de luminiscencia de
iones de tierras raras en solución sólida**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Luis Hernández Neira

Madrid, 2015

José Luis Hernández Neira

1
TP
1984
179



* 5 3 0 9 8 6 7 0 1 6 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-031483-4

OBTENCION Y ANALISIS DE LOS ESPECTROS DE LUMINISCENCIA DE IONES
DE TIERRAS RARAS EN SOLUCION SOLIDA

Departamento de Optica y Estructura de la Materia
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 179/84

© José Luis Hernández Neira
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-20380-1984

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Óptica y Estructura de la Materia

**"OBTENCION Y ANALISIS DE LOS ESPECTROS DE LUMINISCENCIA
DE IONES DE TIERRAS RARAS EN SOLUCION SOLIDA"**

MEMORIA

de Tesis presentada por el Licenciado en Ciencias Físicas

José Luis HERNANDEZ NEIRA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Madrid, 1982

El trabajo -1977 a 1982- que se recoge en esta Memoria ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo de la Armada (CIDA) y del Instituto de Optica "Daza de Valdés" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Hago patente mi reconocimiento a sus directores, el hoy Exmo. Sr. Contralmirante Ingeniero D. Carlos Dahl Bonnet y sucesor en el cargo Ilmo. Sr. Capitán de Navío Ingeniero D. José Angel Cerrolaza Asenjo del CIDA, y a los Ilmos. Srs. Doctores D. Antonio Hidalgo Gadea y D. Antonio Corróns Rodríguez del Instituto de Optica, al permitirme utilizar, sin reservas, todos los medios personales y materiales de que disponían. Quedo en deuda, asimismo, con los Doctores J. Rifé, A. Perales y A. Martín del CIDA por su inestimable ayuda en el montaje y manipulación de instrumentos (Catodoluminiscencia), así como por la preparación y suministro de muestras. Igualmente agradezco la valiosa contribución de la Dra M. J. Otero de la Gándara, del Instituto de Optica, en el campo de la Termoluminiscencia.

Redactado el borrador de la Tesis, me cumple el honor de destacar la amable acogida que al mismo dispensó el Profesor, Catedrático y Jefe del Departamento de Optica y Estructura de la Materia de la Universidad Complutense, D. Armando Durán Miranda, al dignarse revisarlo y actuar como ponente del Tribunal.

Espacio aparte dedico, como homenaje y ofrenda, al Director de la Tesis, Profesor de Investigación del CSIC, D. Salvador Terol Alonso, a quien rindo aquí mi más profunda gratitud por la sugerencia del Tema, por su competente orientación, por la amplia formación adquirida a su lado, por su interés y esfuerzo personal, y por el entusiasmo que supo infundirme en todo momento.

I N D I C E

	pag.
i INTRODUCCION HISTORICA	1
Antecedentes generales sobre la importancia científica y tecnológica de las Tierras Raras	1
ii LUMINISCENCIA DE TIERRAS RARAS: ANALISIS ESPECTROSCOPI CO Y SU INTERPRETACION (BOSQUEJO BIBLIOGRAFICO)	5
iii PROPOSITOS	8
I <u>EQUIPO INSTRUMENTAL</u>	10
Ideas preliminares sobre luminiscencia, sus métodos de medida y medios disponibles	10
I.1. <u>FOTOLUMINISCENCIA</u>	13
I.1.1. <u>Instrumento</u>	13
I.1.2. <u>Corrección de espectros</u>	14
I.1.2.1. <u>Espectros de excitación</u>	15
I.1.2.2. <u>Espectros de emisión</u>	21
I.2. <u>CATODOLUMINISCENCIA</u>	30
I.2.1. <u>El tubo de rayos catódicos</u>	33
I.2.1.1. <u>Descripción</u>	36
I.2.1.2. <u>Alimentación eléctrica</u>	39
I.2.1.3. <u>Consideraciones sobre la estabilidad y prepa ración de la pantalla</u>	40
I.2.1.4. <u>Justificación de componentes y funcionamien- to del tubo</u>	42
I.2.2. <u>Medidas de catodoluminiscencia</u>	44

I.2.2.1.	<u>Espectrorradiómetro de bajas luminancias:</u> <u>Diseño y construcción</u>	486
I.2.2.2.	Sensibilidad espectral relativa; determina- ción	511
II.	<u>INTERACCION "CRISTAL BASE : ION ACTIVADOR" ..</u> Planteamiento del problema: métodos de cálcu lo	544
II.1.	Potencial de interacción	577
II.2.	Funciones de onda de los subniveles de un ión en el seno de un cristal	611
II.3.	Elementos de matriz de la energía de interac ción	633
II.4.	El modelo de carga puntual	766
II.5.	Reglas de Selección	811
II.6.	Programa de cálculo	855
III.	<u>RESULTADOS Y SU INTERPRETACION</u>	933
III.1.	Análisis de los espectros del ión Samario (3+) como activador	933
A.	Espectro de emisión del SrS:Sm ³⁺	944
B.	Espectro de emisión del La ₂ O ₃ :Sm ³⁺	1165
C.	Espectro de emisión del LaOCl:Sm ³⁺	1400
III.2.	Análisis de los espectros del ión Europio (2+ y 3+) como activador	1541
A.	Espectro de emisión del SrS:Eu ²⁺	1541
B.	Espectro de emisión del La ₂ O ₃ :Eu ³⁺	1583
C.	Espectro de emisión del LaOCl:Eu ³⁺	1731

III.3.	Análisis de los espectros del ión Cerio (3+) como activador	185
A.	Espectro de emisión del SrS:Ce ³⁺	187
B.	Espectro de emisión del CaS:Ce ³⁺	197
C.	Espectro de emisión del BaS:Ce ³⁺	202
III.3.1.	Observaciones generales sobre la luminiscencia de los sulfuros alcalinotérreos	207
III.3.2.	Estado actual del problema. Estructura de fonones	209
IV.	<u>LUMINOFOROS SENSIBLES AL INFRARROJO DEL TIPO MeS:Ce,Sm</u>	215
IV.1.	Estimulación óptica	225
IV.2.	Estimulación térmica (Termoluminiscencia) ..	236
IV.2.1.	Cinética del proceso	236
IV.2.2.	Métodos de determinación de la energía de activación de las trampas (E) y del parámetro s	237
IV.2.3.	Curvas de Termoluminiscencia	241
IV.3.	Discusión de resultados	256
V.	RESÚMEN Y CONCLUSIONES	268
VI.	BIBLIOGRAFIA	281

i INTRODUCCION HISTORICA

Antecedentes generales sobre la importancia científica y tecnológica de las Tierras Raras.

Los llamados "lantánidos", en número de 15, constituyen, como es sabido, una apiñada familia de elementos químicos de transición interna (4f) con los números atómicos 57 al 71 (del Lantano al Lutecio), muy estrechamente emparentados por sus propiedades químicas y, tradicionalmente, situados en el mismo lugar de la tabla periódica que el cabeza de serie (Lantano). Tales elementos, históricamente vulgarizados con la denominación de "Tierras Raras" (TR), no son propiamente "raros" porque escaseen, ya que, de hecho, abundan más que el Plomo, Estaño, Cinc y otros metales de interés técnico considerados nada raros en la vida corriente, sino porque se hallan muy dispersos en forma de óxidos y oxisales ("tierras") y en concentraciones cuya explotación, hasta hace poco más de tres décadas, no resultaba económica.

La descriptiva de los lantánidos fué siempre sobria, en relación con la de otros elementos. En química general bastaba con decir que aquel íntimo parentesco iónico era debido a la común identidad de la capa electrónica cortical (5s, 5p), y en textos especializados se describía prolijamente la separación laboriosa de los mismos -lentos procesos de cristalización fraccionada-, obteniéndose TR inevitablemente contaminadas con otras TR. En publicaciones avanzadas, recogidas por Spedding y Daane (1), comenzaban a investigarse sus propiedades físicas tales como el paramagnetismo, espectros atómicos y las bandas de absorción de sus iones coloreados en disolución acuosa.

Por los años 40 seguían sin llamar mayor atención las TR, lo que, sin duda, se explicaba por el alto coste de extracción y el poco interés técnico que ofrecían: fabricación de vidrios de "Didimio" (Praseodimio+Neodimio); camisetas de mecheros de gas para el alumbrado (Cerio); núcleos de carbones (Cerio) para proyectores de arco eléctrico (industria cinematográfica); aleaciones pi-

rofóricas (Hierro+Cerio); y algún que otro uso de menor difusión.

En 1960 había cambiado totalmente el panorama: la metalurgia conseguía aleaciones con pequeñas adiciones de TR de alta resistencia al calor y aceros de superior dureza (herramientas de corte); cerámica, vidrio óptico, catálisis, textiles, etc., introducen las TR en nuevos productos de relevante novedad. Pero con ser innumerables estas aplicaciones, destacan sobre ellas dos campos de singular relieve: la química nuclear y la física del estado sólido.

Para el químico nuclear la propiedad más importante de estos elementos es su alta sección eficaz de captura de neutrones térmicos. Esta particularidad exige que el material combustible de los reactores (Uranio o Torio) esté libre de TR, toda vez que la presencia de éstas, aún en el orden de partes por millón, afecta al rendimiento del reactor. Si se tiene en cuenta que la mayoría de los minerales de Uranio y Torio contienen TR, y que éstas se generan también como productos normales de fisión (envenenamiento progresivo), se comprenderá el interés esencial en disponer de métodos eficaces de extracción y separación de las TR -otros que los de cristalización fraccionada- en aquellos minerales, así como en los procesos de "reciclado" o regeneración de las barras de combustible nuclear parcialmente "quemadas".

Capítulo aparte ha sido el desarrollo de sólidos electrónicamente activos (semiconductores, fotoconductores, sensores de radiación, emisores electrónicos, luminóforos, cristales láser, etc) cuya producción y comercialización hizo posible uno de los avances más espectaculares de la moderna tecnología. Cristales de alta pureza (monocristales o polvo microcristalino constituido por óxidos, sulfuros, seleniuros, oxisales, etc.) son dopados o activados con mínimas cantidades de TR (menos de un átomo de TR por 100.000 átomos base) para obtener propiedades físicas de gran utilidad. Solo en Luminiscencia sería incontable el número de productos patentados, cuyo activador es una TR y cuyo prolífico grupo viene denominándose "Luminóforos (Phosphors) de TR de segunda generación".

Tal familia, nacida hace dos décadas y ampliada fecundamente en el curso de la última, consta de cristales que contienen iones de TR como activadores, o sensibilizadores, respondiendo con emisión de luz, según la especificidad del sistema escogido, al impacto de electrones, neutrones, fotones X y UV de distinta λ , y fotones IR, ofreciendo la más amplia variedad comercial de detectores, sensores, amplificadores, etc.. Citemos algunos ejemplos de aplicación luminiscente a los campos de la electrónica, rayos X, alumbrado, detección, pantallas de rayos catódicos, etc.:

1. Oxisulfuros de Lantano y Gadolinio dopados con Terbio -emisión verde- para la tecnología de rayos X como pantallas intensificadoras de la imagen radiológica (2).
2. Aluminato de Ytrio activado con Cerio -verde- en pantallas de tubos de rayos catódicos con muy rápida caída(3). La activación del Fosfato de Estroncio con Terbio -azul- produce caídas muy lentas (4).
3. Clorofosfato de Estroncio activado con Europio (5)-azul- y Vanadato de Ytrio activado con Disproxio (6)-amarillo- o Europio (7,8) -rojo- constituyen los materiales luminiscentes más recientes de las pantallas de la Televisión en color.
4. Fluoruro de Lantano doblemente activado con Yterbio y Erbio -verde- para la conversión de imágenes infrarrojas en visibles (9).
5. Pirofosfato de Estroncio activado con Europio - emisión UV- como emisor de luz de onda corta en lámparas de "luz negra" (10) y máquinas de fotocopiar (11).
6. Ioduro de Litio o Fluoruro Cálcico, activados con Europio -emisión UV- como cristales de centelleo para la detección de rayos γ , neutrones y otras partículas nucleares (12).

Estos hechos, determinantes de una demanda de TR sin precedentes, impulsan la creación y desarrollo de laboratorios químicos de TR, con la investigación, adopción y perfeccionamiento de métodos masivos de extracción de las mismas, con subsiguiente se-

paración entre sí, a favor de su abaratamiento comercial. Se asienta esta industria en la disponibilidad de grandes cantidades de TR acumuladas como subproductos de beneficiar Uranio, Torio y otros elementos nucleares, es decir, en concentrados sobre los que ya podían aplicarse ventajosamente métodos de extracción y separación. Tales procesos, empleando la técnica de resinas de cambio iónico desarrollada por la firma americana "Ames Laboratory", permiten hoy adquirir TR individuales con certificados de pureza de 4 nueves (4N= 99,99%), es decir, conteniendo trazas residuales de otras TR en concentración no superior a una parte por 10.000 ; si bien las exigencias de la moderna industria electrónica (Luminiscencia, Semiconductores) respecto del grado de pureza es de partes por millón (ppm) o menos.

ii LUMINISCENCIA DE TIERRAS RARAS: ANALISIS ESPECTROSCOPICO Y SU INTERPRETACION (BOSQUEJO BIBLIOGRAFICO).

El número de trabajos publicados en las últimas décadas sobre nuevos luminóforos de TR en solución sólida es prácticamente indeterminable. Destaca en ellos, por lo común, la investigación netamente empírica guiada por la intuición científica antes que la aplicación de nociones preconcebidas de cómo se asocian los elementos para producir materiales luminiscentes. Claro que hoy es tan enorme la actividad registrada en la preparación de compuestos de condiciones específicas (color, rendimiento, estabilidad, etc.) impulsada por la competencia industrial, el interés militar o las necesidades típicamente instrumentales, que, solo por acumulación de datos, es posible ya, en cierto modo, predecir algunas propiedades. Todo ello subraya, explícitamente, que a la zaga de una ingente y meritoria labor experimental iba quedando la interpretación teórica.

Las primeras preguntas que se formula el principiante de hoy, al acometer seriamente el estudio de la Luminiscencia, son: ¿Cómo puede saberse si, en un nuevo preparado, habrá emisión luminiscente o no?. ¿Cómo puede cambiar el color -espectro de emisión- de un mismo activador al cambiar el cristal anfitrión, red base o matriz, donde se aloja aquel como huésped?. ¿Cómo puede predecirse el rendimiento energético de conversión (relación de la energía luminosa emitida a la energía excitante)?. ¿Cómo prever o regular la respuesta óptima de un luminóforo a una determinada causa excitante (fotones UV, rayos catódicos, rayos X, partículas α , etc.)?...

Mientras los químicos de estado sólido atienden sistemáticamente a la naturaleza química y estructural del compuesto base, al que incorporan el activador barajando radios iónicos, índices de coordinación, constitución electrónica, grados de pureza del cristal y del activador, métodos de síntesis y cristalización, etc., los físicos, a la vista de tantos productos técnicos, tratan de conocer, primero, sus propiedades ópticas, tales como los espectros de absorción, excitación y emisión luminiscentes, foto-estimulación y termoluminiscencia, e intentan luego interpretar teóricamente el

fenómeno partiendo de hipotéticos modelos de configuración sobre los que desarrollar los cálculos pertinentes. La avalancha de incesante información (mayoritariamente experimental) permite espiigar, con relativa facilidad, las aportaciones teóricas. He aquí una breve reseña histórica de las más relevantes:

Los primeros cálculos datan, quizás, de 1925. El autor es Hund (13), quien partiendo de los datos de susceptibilidad paramagnética de cristales inorgánicos de TR, a la temperatura ordinaria, formula la hipótesis de que dichos cristales se comportan como conjuntos, estadísticamente independientes, de iones caracterizados por una capa (4f) no completa que se va llenando progresivamente al avanzar en el sistema periódico. La concordancia con la experimentación era bastante buena, salvo en el caso del Europio y el Samario, discrepancias que fueron atenuadas mediante cálculos ulteriores, en segundo orden, por Van Vleck y Frank (14).

Dos autores italianos (15) sugieren por primera vez, en 1929, que el espectro de emisión de las TR observado en compuestos cristalinos era el de los propios iones libres de las mismas TR algo modificado por el cristal. Estos autores consideraron que el campo eléctrico creado por el cristal perturbaba el espectro del ión libre, idea que más tarde fué desarrollada por los americanos Freed y Spedding (16). Por aquel año, y siguiendo la misma hipótesis, el alemán Bethe (17) apunta que los detalles del planteamiento teórico dependen de la intensidad del campo del cristal comparada con el resto de las interacciones presentes; y añade que es exclusivamente la simetría del campo externo al activador, independientemente de su magnitud, la que determina el número y tipo de niveles que han de surgir de un determinado nivel del ión libre. Un año después, el mismo autor (18) extiende estas mismas ideas al tratamiento del efecto Zeeman en sales de TR. Casi al mismo tiempo formula Kramers (19,20) un teorema enunciando que los campos electrotáticos generados por un cristal dejan todos los niveles de energía de un sistema electrónico -con un número impar de electrones-, cuanto menos, doblemente degenerados.

Entre 1931 y 1933, Spedding (21,22,23), apoyándose en las reglas de selección aplicables a transiciones entre niveles de un

mismo ión libre, es el primero en proponer que muchas de estas transiciones podrían explicarse como originadas por la excitación de un electrón 4f a niveles de las configuraciones 5d ó 6s. Van Vleck (24), en 1937, hace públicas sus estimaciones sobre la probabilidad relativa de transiciones debidas a la radiación dipolar eléctrica, dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. Y a partir de los primeros años 40 comienzan a menudear los trabajos conteniendo cálculos de energía de niveles de iones de TR en cristales. Naturalmente que la mayoría de los típicamente experimentales (químicos) sobre síntesis y preparación de nuevos compuestos activados con TR no son totalmente ajenos a las referencias doctrinales o a los modelos teóricos. Pero, en general, los exclusivamente teóricos son pocos, y, entre éstos, los que marcan hitos en la evolución del conocimiento interpretativo y predictor de los fenómenos observados, poquísimos.

Déjense aquí, para más adelante, las citas de éstas y otras publicaciones que irán refiriéndose oportunamente. Solo cabe decir, para concluir esta breve revisión histórica, que la aplicación de la teoría de grupos a problemas de análisis de espectros de TR en cristales fué ya intentada por Wigner y otros en 1931 (25), alcanzando su ulterior desarrollo -gracias a las aportaciones originales de Racah en espectroscopía atómica (26,27,28,29)- en los trabajos de Elliot y Judd (30,31,32), y, últimamente, en los de Pappalardo (33,34,35), Kiss (36,37) y Judd (38,39).

iii PROPOSITOS

El estudiante de hoy suele asombrarse al conocer que gran parte de los avances en tecnología electrónica hayan sido posibles, más que por la llamada Física del Estado Sólido, por la Física del Estado Sólido defectuoso. Son las imperfecciones reversibles de un cristal, que por pertenecer a la escala atómica suelen llamarse "defectos puntuales", las que asumen el protagonismo como principales responsables de importantes propiedades físicas, hoy catalogables en los siguientes tipos de efectos:

1. Físicos (color, magnetismo, luminiscencia, conducción electrónica, etc.)
2. Químicos (reactividad, catálisis, etc.)
3. Físico-químicos (conducción iónica, sinterizado, fenómenos fotoquímicos, etc.)

Esto significa que un simple semiconductor, un catalizador, un luminóforo, etc., además de poseer una constitución química y estructural (cristal) bien conocida, distan, para ser efectivos, de poseer una configuración de cristal ideal. Y que radica precisamente en la posesión de tales defectos (vacantes, impurezas, electrones atrapados, etc.) la propiedad física (electrónica) que tanto se valora.

Resulta por lo tanto difícil, por insuficiencia informativa, para todo físico de estado sólido, servirse únicamente de los escasos datos radiométricos obtenidos de un solo cristal, o polvo policristalino, luminiscente, procedente de firmas o laboratorios comerciales. La mejor o peor purificación previa en los materiales de partida, la cristalización más o menos correcta del producto, la inclusión u omisión de iones compensadores de carga, o bien de impurezas creadoras de defectos, la diversidad de fundentes empleados, la presencia o ausencia de defectos puntuales o de impurezas no siempre bien controladas, etc., proporcionan datos equívocos o incompletos a los que, desgraciadamente, hay que atenderse, por no disponer de un laboratorio donde se pueda experimentar la repetición del preparado en otras condiciones que las iniciales,

o bien con otras impurezas intencionadas cuyo papel resulta, a veces, desconcertante.

No es éste el caso de la presente tesis, programada y realizada al amparo de dos grupos de trabajo -expertos desde hace bastantes años en la preparación de sólidos luminiscentes de interés técnico-, a saber: el grupo de Luminiscencia del Instituto de Óptica del C.S.I.C., y el de Físico-Química del Centro de Investigación y Desarrollo de la Armada.

El autor de la presente memoria reconoce hoy la oportunidad que se le brindó en 1976, al disponer de incontables muestras facilitadas por los grupos citados, con lo que pudo, bajo la dirección del Profesor D. Salvador Terol Alonso, orientar sus trabajos, descritos en las páginas que siguen, hacia dos actividades bien definidas: una físico-experimental (técnicas espectrorradiométricas), y otra teórico-analítica (interpretación de resultados). Estos fueron los propósitos:

1. Obtención de los espectros de excitación y emisión luminiscentes (fotoluminiscencia, catodoluminiscencia), estimulación infrarroja y estimulación térmica (termoluminiscencia) en diversas matrices (óxidos, sulfuros, oxisales, etc.) activadas con TR.
2. Análisis e interpretación teórica de los resultados obtenidos (cálculo de parámetros del campo cristalino, desdoblamiento de niveles por efecto Stark, asignación de transiciones, etc.), valiéndose del modelo de carga puntual, auxiliado por la teoría de operadores equivalentes y la teoría de grupos.

I EQUIPO INSTRUMENTAL

Ideas preliminares sobre luminiscencia, sus métodos de medida y medios disponibles.

La energía emitida por toda fuente radiante se caracteriza por su composición espectral (posición de bandas, o líneas, e intensidad de las mismas). Por lo común en los "espectros de emisión", o "curvas de distribución espectral", las ordenadas expresan valores relativos, ya que cada longitud de onda se mide con referencia al valor máximo asignado (100) a la más intensa, por lo que a las curvas de emisión se las suele denominar, también, de "distribución porcentual de intensidad relativa". La conversión de los valores relativos en absolutos puede fácilmente efectuarse calibrando cualquiera de ellos por comparación con fuentes patrón de radiancia absoluta.

Las curvas de emisión integran la energía de muchas longitudes de onda infinitamente próximas (cada una corresponde a la transición electrónica de un cierto número de "centros de emisión"). Pero mientras los focos radiantes térmicos -cuerpos incandescentes- presentan bandas anchas que cumplen las leyes de Planck y de Wien, las bandas emitidas por los cuerpos "luminiscentes" son estrechas y de posición espectral fija, es decir, insensibles -no desplazables- a los cambios de temperatura (40).

El término "Luminiscencia" (41) se ha generalizado a todo fenómeno (fluorescente o fosforescente) observado en muchos cuerpos que, tras absorber energía (foto-, cátodo-, bio-, químico-, Roentgen-, radio-, ...luminiscencia) la emiten parcialmente en forma de luz, sin que el proceso obedezca, en modo alguno, a las leyes de emisión térmica. Esta es la diferencia esencial: el poder emisivo (intensidad de la radiación térmica total) del cuerpo negro crece exponencialmente con la temperatura absoluta hasta alcanzar el punto de fusión, mientras que la luminiscencia, por el contrario, aumenta al decrecer la temperatura (si la temperatura ordinaria no fuera tan alta se dispondría de un mayor número de sólidos luminiscentes comerciales, pues todos ellos

aumentan su rendimiento fluorescente al aproximar su temperatura al cero absoluto, de ahí el nombre de "luz fría" con que se designa a la luminiscencia). Adviértase que cualquier cuerpo con punto de fusión elevado, que no descomponga o sublime, emite luz térmica cuando se le calienta por encima de la temperatura del rojo sombra (700 K) y nunca por debajo de ella ya que la luz de incandescencia depende poco o nada de la naturaleza del emisor. Los cuerpos que emiten fluorescencia lo hacen solo por debajo de los 500 K, debiéndose la emisión únicamente a su constitución química y estructural (electrónica).

Como ya se indicó, todo sólido luminiscente (óxido, calcogenuro, oxisal, etc.) consta de una red cristalina de alta pureza, activada o "dopada" por una impureza o defecto estructural, de orden puntual. En el primer caso la impureza (activador) suele ser intencionada, y en el segundo constitutiva (nativa) del cristal puro, si bien defectuoso (no perfecto). El fenómeno de emitir luz mientras se irradia el luminóforo, con una energía excitante adecuada, suele denominarse en la práctica "fluorescencia", reservándose el término "fosforescencia" para expresar la emisión residual o remanente que se observa después de haber cortado la irradiación excitante. Muchos luminóforos cristalinos suelen atrapar o "congelar" parte de la energía de excitación, a bajas temperaturas, al cesar la irradiación que los excita; de suerte que al calentarlos gradualmente a partir de las proximidades del cero absoluto, con velocidad uniforme, liberan la energía atrapada en forma de resplandores o destellos de luz ("glow-peaks"), obteniéndose curvas de "termoluminiscencia" características de cada luminóforo, en las que la posición de los picos (temperatura K) mide la profundidad de los "pozos" o "trampas" (pièges, wells, traps, anlagerungsstellen) en eV, al "extraer luz" de los mismos desde los más profundos (altas temperaturas cercanas a los 500 K) a los más superficiales (bajas temperaturas cercanas al cero absoluto).

Se comprende que para que un sistema emita luz -térmica o luminiscente- se requiera un aporte previo de energía, sin pararse uno a pensar, por el momento, en la naturaleza de la ener

gía incidente. Los luminóforos se comportan, pues, como auténticos conversores de energía, al transformar parcialmente la energía absorbida en luz. El fenómeno incluye las fases de absorción, excitación y desexcitación o relajación del sistema a su estado original. Cuando la radiación incidente es ultravioleta o visible, el proceso de emisión se llama "Fotoluminiscencia" (fotofluorescencia y fotofosforescencia). Este caso exige que la banda o bandas de absorción del luminóforo contengan las longitudes de onda de la irradiación excitante. De ahí que, a veces, no se obtenga respuesta luminiscente con UV próximo (365 nm), y sí con UV lejano (253 nm), o viceversa. Y en ocasiones con ninguna radiación, ni UV ni visible (materiales no fotoluminiscentes). En estos casos puede suceder que los rayos catódicos (RC), con mayor energía que los fotones UV, exciten productos totalmente inertes al UV más energético (catodoluminiscencia). En general, cabe esperar que todo material fotoluminiscente sea también catodoluminiscente, si bien no siempre pueda decirse lo contrario.

Las ventajas de la fotoluminiscencia son, entre otras, las de requerir fuentes de excitación económicas: UV próximo producido por una lámpara de mercurio de alta presión dotada de filtro Wood con máximo en 365 nm ("luz negra"), y UV lejano de una lámpara de mercurio de baja presión con máximo en 253 nm (lámparas de cuarzo con filtros apropiados). Y los inconvenientes la incomodidad de que, al medir la respuesta, se necesiten filtros que aislen la emisión luminiscente de toda infiltración de la radiación excitante, así como de los armónicos de ésta cuando se emplean espectrógrafos o monocromadores de red.

Las desventajas de la excitación con RC son principalmente económicas, ya que el tubo de RC, no comercial, hay que construirlo, y dotarlo de sistemas de alto vacío y alimentación eléctrica (alta tensión continua estabilizada), pero ofrece las ventajas de disponer de una mayor energía de excitación que la que comporta la radiación UV, y la de provocar una respuesta luminiscente espectralmente pura (sin interferencias de la radiación excitante).

I. 1. FOTOLUMINISCENCIA

En general, todo espectrofotómetro de luminiscencia moderno, en su versión comercial más sencilla, consta de una lámpara (Mercurio o Xenon) como fuente de energía radiante; dos monocromadores de red, uno para seleccionar la λ excitante (Monocromador de Excitación) y otro para medir la distribución espectral de la respuesta luminiscente (Monocromador de Emisión); y un detector (Fotomultiplicador) con su unidad de alimentación, amplificación y registro gráfico.

I. 1.1. El instrumento

Para la obtención de los espectros de excitación y emisión fotoluminiscentes se dispone en el Instituto de Optica de un Espectrofotómetro de Fluorescencia Hitachi, Perkin-Elmer. Mod. MPF-3 dotado, esencialmente, de una lámpara de Xenon (150 W), dos monocromadores con redes de difracción entre 200 y 800 nm, y dos fotomultiplicadores sustituibles entre sí: el R-106 (respuesta catódica tipo S-19) para medidas en la zona 350-550 nm, y el R-446 (cátodo S-5) de menos sensibilidad que el anterior pero de respuesta extendida hasta los 800 nm. Así como de dos juegos de filtros, uno para la excitación y otro para la emisión.

Renunciamos a describir este instrumento por figurar detalladamente sus características en el Manual de montaje y uso (dispersión y velocidad de los monocromadores, tipo de montaje, apertura, rendijas, alimentación, accesorios para muestras sólidas y líquidas, fosforoscopia, etc.). Solo diremos que su puesta a punto y calibración periódica es laboriosa, dada la complejidad de sus muchos órganos de control. El operador ha de consagrar muchas horas hasta lograr familiarizarse con todos los mandos, accesorios y su manipulación, a menos que acepte resultados de medidas cuya validez y precisión sean dudosas. Todos los problemas de interferencias (armónicos, solapamientos de bandas), desajustes mecánicos y eléctricos, señales débiles, etc., cuya solución no se halla en las normas de un Manual, dependen del tiempo que se dedique al

instrumento y, sobre todo, del criterio maduro adquirido en la experiencia de años sobre espectroscopía de luminiscencia.

He aquí, sucintamente, las principales medidas realizables:

1. Espectro de excitación fluorescente a la temperatura ordinaria.
2. Espectro de emisión fluorescente a la temperatura ordinaria.
3. Espectro de absorción UV y visible.
4. Espectro de luminiscencia total (fluorescencia y fosforescencia) a bajas temperaturas (80 K).
5. Espectro de fosforescencia a 295 y 80 K (empleo de un fosforoscopio).
6. Medida de la vida media de la fosforescencia (para intervalos no menores de 10^{-4} segundos).

I. 1.2. Corrección de espectros

Con todo lo expuesto podrán obtenerse espectros de luminiscencia (excitación y emisión) perfectamente reproducibles y con alta resolución (si las condiciones de medida se afinan y las muestras poseen suficiente intensidad de respuesta), pero habrá que tener en cuenta que tales espectros, directamente traducidos por el instrumento, solo son "aparentes" (no verdaderos). Algunos instrumentos muy recientes, altamente sofisticados, cuentan ya con accesorios de corrección automática (potenciómetros programados, microprocesadores, etc.) pero estos equipos adicionales, además de significar encarecimientos considerables, introducen un número de controles que complican aún más la manipulación y las reparaciones del conjunto instrumental. Así pues, parece preferible disponer de instrumentos simplificados, en laboratorios de investigación,

contando con personal de suficiente criterio para localizar y reparar las averías o fallos corrientes que puedan surgir, lo que resultará tanto más fácil cuanto más accesible sea el instrumento.

Los espectros de luminiscencia directos (aparentes), aunque provisionales, ofrecen cierto grado de validez, por sí mismos, para poder dictaminar analíticamente sobre diferencias constitutivas -químicas y estructurales- de los productos que se estudian; si bien, a la hora de publicarlos, conviene corregirlos a fin de que puedan ser comparados con los espectros de idénticas muestras obtenidos en otros laboratorios con instrumentos de distintos fabricantes.

Que los espectros sean "aparentes" y no "verdaderos" se debe a la distorsión de las redes de difracción en determinadas regiones del espectro, a la irregular distribución espectral de la lámpara de irradiación (espectros de excitación) y a la variable sensibilidad (responsividad) del fotomultiplicador para cada longitud de onda (espectros de emisión)(42)(*).

I. 1.2.1. Espectros de excitación

Estos espectros representan la medida de la respuesta fluorescente, esto es, la luz total o parcial emitida (en este último caso -el más frecuente- se mide la intensidad amplificada de la señal eléctrica dada por el detector, manteniendo constante la rendija para un intervalo de longitudes de onda seleccionado con el monocromador de emisión) en función de las sucesivas longitudes de onda de irradiación que, procedentes de la lámpara, van incidiendo, a través del monocromador de excitación, sobre la muestra.

Para obtener el espectro de excitación "verdadero" se determina previamente la intensidad relativa de la radiación "monocromática" (irradiancia relativa $E_e = dP_e/dS$) que, convenientemente filtrada (filtros UV o visible) y seleccionada mediante el monocromador de excitación, con la máxima estrechez de rendija, lle-

ga a la muestra con suficiente intensidad para inducir fluorescencia. Esta medida, repetida para todas las longitudes de onda eficientes, la hemos efectuado con una termopila (Hewlett - Packard 8330 A, Radiant Flux Meter, equipado con el detector 8334. A-013) situada en el mismo lugar que ocupan las muestras. Y como las termopilas miden las intensidades relativas de energía radiante (irradiancias relativas en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) -diferencia con el fotomultiplicador que es un contador cuántico- habrá que multiplicar cada lectura de la termopila por la correspondiente longitud de onda (λ_{ex}), a fin de convertirla en términos de cuantos relativos (irradiancia fotónica $E_p = d\phi_p/dS$).

$$E = n \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda_{\text{ex}}} \text{ (ergios)} \quad n = k \cdot E \cdot \lambda_{\text{ex}} \text{ (fotones)}$$

Obtenida de este modo una tabla de "valores relativos" de intensidad de irradiación (irradiancia fotónica) sobre la muestra (Tabla I), se puede ya proceder a la corrección del espectro "aparente" de excitación dividiendo las intensidades relativas de fluorescencia (M_p = flujo de fotones por cm^2 emitidos por el luminóforo bajo excitación) por aquellos valores tabulados de la intensidad de excitación (E_p) correspondientes a las λ_{ex} . Esto viene a ser, en ciertos aspectos imprecisos, como el "rendimiento relativo" de la fluorescencia para cada longitud de onda de la radiación excitante.

$$R = \frac{M_p}{E_p} = \frac{\text{fotones fluorescentes}}{\text{fotones excitantes}}$$

El trazado de la curva de dichos cocientes, en función de la λ excitante, nos da el "espectro de excitación verdadero".

El problema experimental que conllevan estas simples medidas es que el verdadero "rendimiento cuántico absoluto" se define por

$$R \text{ (fluorescencia)} = \frac{\text{fotones emitidos totales}}{\text{fotones "absorbidos" totales}} \quad "$$

T A B L A I

Calibración del sistema de irradiación de muestras (lámpara de Xenón, Monocromador de red y filtro UV).
Región: 200 -450 nm.

E = Valores relativos de irradiancia ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$).
E. λ = Valores relativos de flujo fotónico (fotones seg^{-1})
f = Factor de normalización

Instrumento de medida: Hewlett Packard 8330 A, Radiant Flux-Meter, asociado al Detector (termopila) 8334, A-013 (UV).

λ	E	E. λ	f.E. λ	λ	E	E. λ	f.E. λ
200	1	200	0,18	340	289	98260	88,31
210	2	420	0,38	350	303	106050	95,31
220	2	440	0,39	360	306	110160	98,96
230	2	460	0,41	366	304	111264	100,
240	6	1440	1,29	370	298	110260	99,09
250	25	6250	5,62	380	258	98040	88,11
260	57,5	14950	13,44	390	168	65520	58,89
270	86	23220	20,87	400	73	29200	26,24
280	125	35000	31,46	410	18	7380	6,63
290	163	47270	42,47	420	5	2100	1,89
300	195	58500	52,58	430	2,5	1080	0,97
310	225	69750	62,69	440	2,5	1100	0,99
320	255	81600	73,34	450	2	900	0,81
330	272	89760	80,67				

y el dispositivo experimental comúnmente empleado mide no los fotones "absorbidos" sino los fotones que "inciden" sobre la muestra, de los cuales habría que deducir los reflejados, transmitidos, esparcidos, etc., refinamiento corrector que, por otra parte, queda al margen del objeto del presente trabajo, ya que los únicos datos de utilidad que se pretenden son los que permitan fijar la posición, forma e intensidad relativa de la banda o bandas verdaderas de excitación.

En la Tabla I se expresan los valores relativos dados por la termopila, en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (columna E) para cada λ , tomados de 2 en 2 nanómetros (en esta tabla, por razones de simplicidad y ajuste a las dimensiones de un folio, se dan dichos valores saltando de 10 en 10 nanómetros), y corresponden a la calibración del sistema conjunto de irradiación constituido por una lámpara de Xenón de 150 W, un monocromador de excitación dotado de red de difracción para la zona 200-450 nm, y un filtro UV. La columna $E \cdot \lambda$ contiene los productos correspondientes de la irradiancia medida por la longitud de onda en nanómetros. Y la columna $f \cdot E \cdot \lambda$ los mismos productos $E \cdot \lambda$ multiplicados por un factor constante de normalización. Esta tabla -mostrada como ejemplo- se ha escogido entre otras obtenidas para distintas aperturas de rendijas y filtros. La rendija usual era de 0,13 mm, correspondiente al paso de banda de 1 nanómetro.

La Fig. 1, que compara dos curvas trazadas en escalas arbitrarias, traduce gráficamente los valores de la Tabla I, sin otra intención que la de permitir apreciar, a simple vista, el desplazamiento, hacia el lado de onda larga, de los valores del flujo fotónico relativo (fotones seg^{-1}) respecto de las irradiancias relativas de las mismas radiaciones dadas por la termopila.

Finalmente la Fig. 2, compara el espectro de excitación "aparente", dado directamente por el espectrofluorímetro, con el espectro de excitación "verdadero", ya corregido.

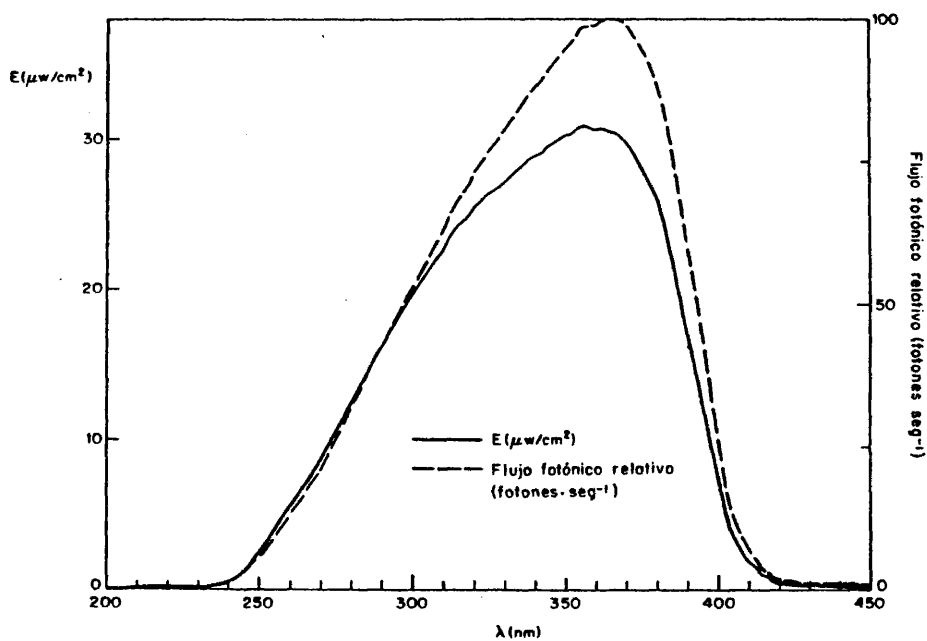


Fig. 1.- Comparación de curvas, trazadas con escalas arbitrarias: a) irradiancias tomadas con la termopila ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$); b) valores respectivos expresados en unidades de flujo fotónico (fotones. seg^{-1}).

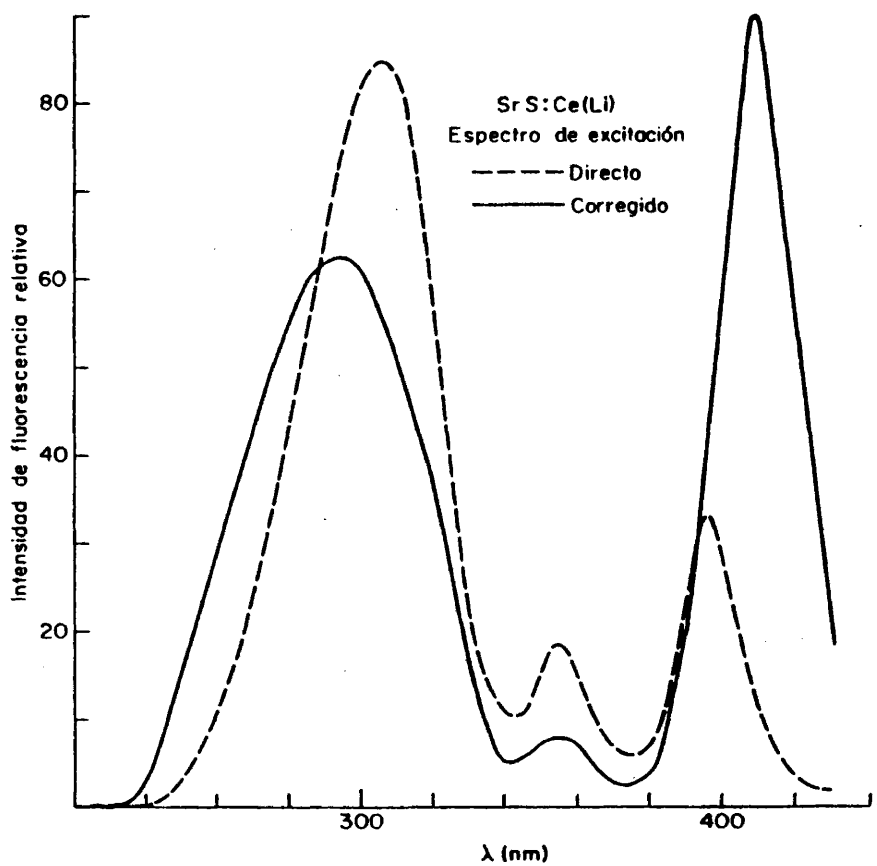


Fig. 2.- Comparación entre el espectro de excitación "aparente" (Espectrofluorimetro) y el "verdadero" (corregido) de un luminóforo. Medidas efectuadas a la temperatura ordinaria. λ de emisión constante (482 nm).

I. 1.2.2. Espectros de emisión

Lo que se analiza ahora es la distribución espectral de la luminiscencia emitida por la muestra (luminóforo). Para ello, manteniendo constante la longitud de onda e intensidad de la irradiación excitante sobre la muestra (λ_{ex} escogida con el monocromador de excitación), se registra la respuesta del fotomultiplicador barriendo, con el monocromador de emisión, a rendija constante, todo el espectro de fluorescencia. Pero este espectro de emisión, así obtenido, sin otros elementos correctores, es también un espectro que puede llamarse "provisional", "directo" o "aparente". Y hay que corregirlo.

En todo sistema de medida espectral de energía radiante, constituido simplemente por un monocromador y un fotomultiplicador, es obligado conocer la sensibilidad (responsividad) espectral relativa ($S_{r\lambda}$) de todo el conjunto. De un lado, es bien conocido que toda red de difracción tiene un porcentaje de reflexión de luz para cada λ , así como su variable absorción local, particularmente acentuada en los extremos del espectro que cubre la red; de otro, los fotomultiplicadores -detectores selectivos, no lineales- poseen un máximo de sensibilidad para cada λ . De todo ello resulta que, más que la verificación de la $S_{r\lambda}$ del fotomultiplicador, interesa determinar, de una vez, la $S_{r\lambda}$ espectral de todo el sistema espectralradiométrico, o sea la "curva de calibración".

El espectro continuo de emisión verdadero viene definido por la intensidad de luminiscencia (flujo fotónico relativo) expresada en el número total de cuantos o fotones por segundo y por unidad de intervalo de longitudes de onda ($dn/dt \cdot d\lambda$), -manteniendo la rendija del monocromador lo más estrecha posible frente a la λ media de cada intervalo.

Toda respuesta (R_{λ}) de un sistema fotométrico es función de la intensidad del haz luminoso (ϕ_{λ} = flujo fotónico) que alcanza el detector y de la sensibilidad espectral (S_{λ}) de éste para cada λ .

$$R_{\lambda} = f(\phi_{\lambda}, S_{\lambda})$$

Conocidos los valores de la intensidad relativa de un patrón luminoso (Iluminante A) para cada λ , y medidas las respuestas del sistema a dicha fuente para todas las λ , se pueden fácilmente calcular los valores de la sensibilidad relativa S_r del conjunto experimental para cada λ .

La distribución espectral del "Iluminante A" (patrón C.I.E.) se nos da tabulada para la zona del espectro comprendida entre 380 y 780 nm (**). Ahora bien, los valores del "Iluminante A" vienen expresados en unidades de potencia por unidad de intervalo de longitudes de onda, mientras que el fotomultiplicador mide flujo de fotones; de ahí que, para relacionar ambos valores (radiancia espectral de la fuente patrón y respuesta del fotomultiplicador) habrá que multiplicar antes los datos tabulados del Iluminante A por los valores de las correspondientes longitudes de onda.

$$n = A_{\lambda} \cdot \lambda = (\text{número relativo de fotones} \cdot \text{seg}^{-1})$$

El cociente

$$S_{r_{\lambda}} = \frac{R}{A_{\lambda} \cdot \lambda}$$

nos da los valores de la "sensibilidad espectral relativa" para cada longitud de onda ($S_{r_{\lambda}}$). Las unidades escogidas resultan distintas siempre que sean las mismas para cada serie de cálculos, ya que se trata de sensibilidades relativas.

La calibración se efectúa, sucesivamente, tomando la lectura (R) cada 5 nm, y adoptando como anchura constante de rendija 0,13 mm. (paso de banda = 1 nm). Como patrón de luz se utilizó una lámpara Mazda, de las llamadas de proyección (Mod. P - 28 - 610 CN, 125 V, 100 W). Esta lámpara fué calibrada en el laboratorio

de Fotometría del Instituto de Óptica comparándola con otra procedente del National Physical Laboratory (174 - NPL - 50) mediante el fotómetro de Lummer-Brodhum, determinándose el voltaje a que había de trabajar nuestra lámpara para que su temperatura de color fuera la del Iluminante A, resultando 108,00 V.

La Tabla II recoge, a título de ejemplo, los valores medidos (R) por el fotomultiplicador, para cada λ de fluorescencia (al reducir las dimensiones de esta tabla se transcriben solo las lecturas saltando de 20 en 20 nm), alineados con los datos correspondientes de la fuente patrón, en unidades de potencia (A), la conversión de éstos en flujos fotónicos ($A \cdot \lambda$), y los valores calculados para la sensibilidad relativa ($S_r = R/A \cdot \lambda$). La última columna ($S_r \cdot f$) contiene los datos finales de calibración, normalizados. Esta tabla es distinta de las construídas, para el mismo sistema espectrorradiométrico, al introducir filtros y/o cambiar de fotomultiplicador.

La Fig. 3, traduce gráficamente los datos de la Tabla II, relativos a la sensibilidad espectral relativa, del sistema calibrado.

Conocidos los valores de $S_{r\lambda}$ se puede ya corregir el espectro de emisión aparente de cualquier luminóforo dividiendo cada ordenada de la curva de emisión, dada directamente por el registro gráfico, por la $S_{r\lambda}$ del sistema fotométrico para la misma λ .

$$I_{e\lambda} = \frac{R_\lambda}{S_{r\lambda}}$$

Por último, se normaliza la curva resultante llevando el máximo de la misma al 100 de la escala.

La Fig.4 compara el espectro de emisión aparente de un SrS:Ce(Li), tal como lo registra el instrumento, con el espectro de emisión verdadero (corregido con los datos de la Tabla II).

T A B L A II

Calibración del sistema espectrorradiométrico (Monocromador de emisión y Fotomultiplicador R-106). Paso de banda de rendija 1 nm. Región: 300 - 600 nm.

R = Respuesta Fotomultiplicador. $A = dP/d\lambda$ en $\mu W \cdot nm^{-1}$ (valores del Iluminante A). $A \cdot \lambda = \text{Fotones} \cdot \text{seg}^{-1}$ (intensidades relativas del Iluminante A). $Sr = R/A \cdot \lambda$ sensibilidad relativa del sistema global de medida.
f = Factor de normalización.

λ	R	A	$A \cdot \lambda$	Sr	$Sr \cdot f$
300	0,2	0,6	0,18	1,111	18,7
320	0,7	0,9	0,274	2,555	43,0
340	6	3,8	1,292	4,644	78,2
360	12,8	6,2	2,232	5,735	96,6
375	19,6	8,8	3,3	5,939	100,00
380	21,9	9,79	3,720	5,887	99,1
400	33	14,71	5,884	5,608	94,4
420	43,9	21	8,820	4,977	83,8
440	60	28,70	12,628	4,751	79,8
460	74	37,82	17,397	4,254	71,6
480	89,3	48,25	23,160	3,623	61
500	93	59,86	29,930	3,107	52,3
520	100	72,50	37,700	2,652	44,6
540	84	85,95	46,413	1,810	30,5
560	73	100	56,000	1,303	21,9
580	59	114,44	66,375	0,889	14,9
600	41,5	129,04	77,424	0,536	9

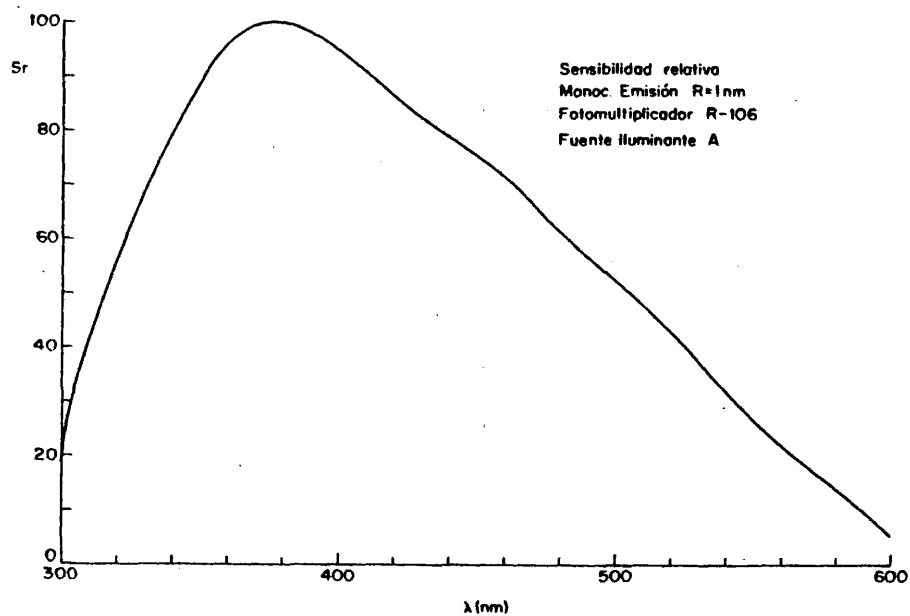


Fig. 3.- Curva de sensibilidad espectral relativa del sistema fotométrico constituido por: Monocromador de emisión (Rendija de salida 0,13 mm equivalente a un paso de banda de 1 nm) y Fotomultiplicador R-106. Patrón de calibración: Iluminante A.

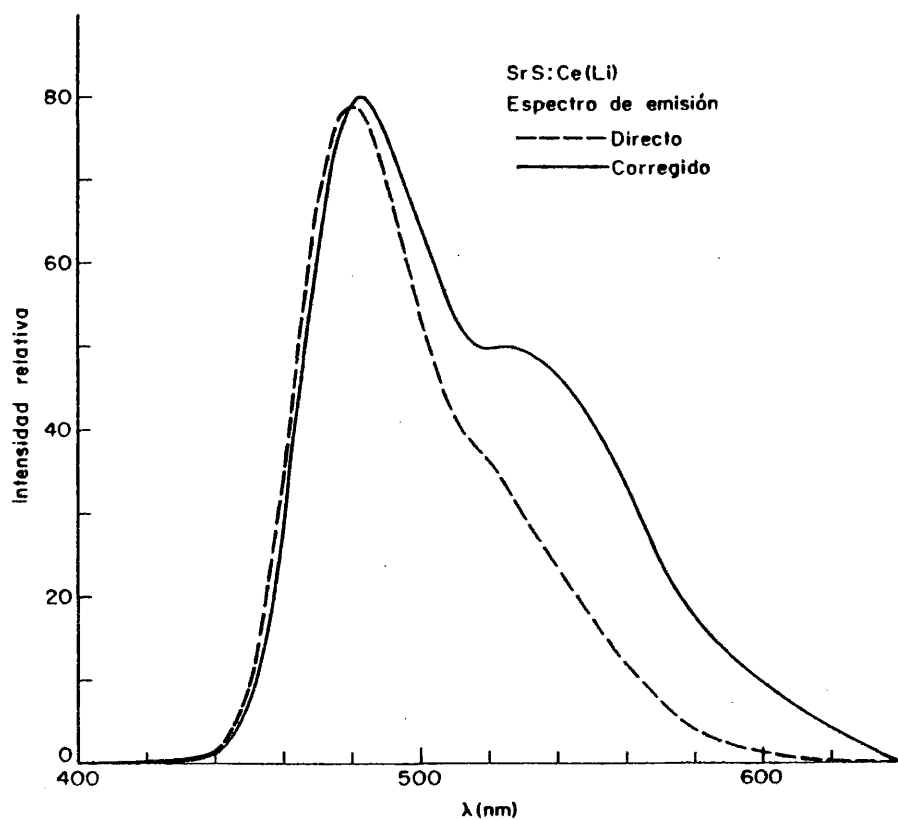
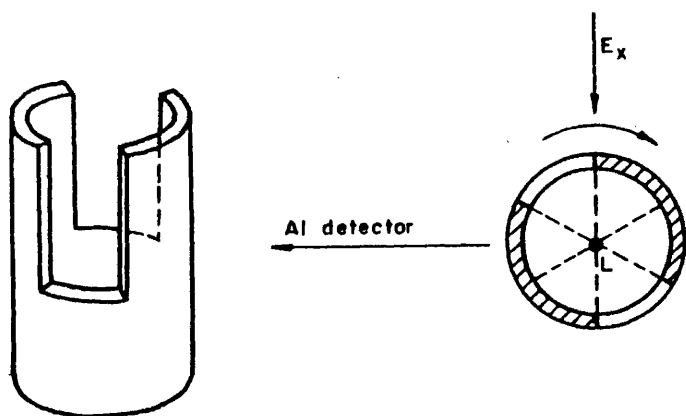


Fig. 4.- Comparación, a escalas arbitrarias, de la forma de las curvas de distribución espectral de emisión fluorescente (espectro "aparente"), y de la misma después de corregida (espectro de emisión "verdadero"). Lumíniforo: SrS:Ce(Li). Excitación constante, $\lambda = 355$ nm. Temperatura ordinaria.

Fosforoscopia

El accesorio de fosforescencia permite obtener espectros de gran "pureza luminiscente", ya que la luz cuya composición espectral se mide queda absolutamente exenta de interferencias, tan usuales en los espectros de fluorescencia cuando las muestras presentan débil emisión.

El fosforoscopio consta, en esencia, de un cilindro rotatorio, en torno a su eje longitudinal (tubo fino de cuarzo conteniendo la muestra), provisto de dos aberturas (ventanas), de suerte que cuando el haz excitante entre por una ventana para incidir sobre la muestra, el detector se halla "a oscuras" al interponerse la pared opaca del cilindro entre la muestra excitada y el fotomultiplicador; y cuando, al girar el cilindro, el detector "ve" la muestra, la excitación se halla cortada por la pared del cilindro (véase figura adjunta).



(a)

Cilindro rotatorio

(b)

Sección normal al eje

Por consiguiente, este importante elemento ("chopper") asegura que el detector no capte otra luz que la propia de la luminiscencia de la muestra, sin fotones Rayleigh del haz excitante, ni sus armónicos producidos por la red del monocromador de excitación.

Sin embargo, hay que prever que la velocidad de giro del cilindro (r.p.m.) sea superior a cierto valor mínimo para evitar oscilaciones de la señal eléctrica producida por el fotomultiplicador, la cual es, en definitiva, la que se amplifica y registra. Así mismo, hay que calcular, al fijar el número de r.p.m. del cilindro, el tiempo mínimo de excitación de la muestra y el intervalo entre el final del período de excitación y el comienzo del período de medida, a fin de conocer si todos los componentes de la emisión (incluidos los de rápida caída) han sido o no captados por el detector.

Teniendo en cuenta que nuestro cilindro giratorio tiene dos ventanas de 60°, diametralmente opuestas, es evidente que el tiempo (τ) que transcurre entre el final de la excitación y el comienzo de la medida de la fosforescencia no es otro que el tiempo que tarda el cilindro en girar 30° (véase figura b). Por tanto, si es R (r.p.m.) la velocidad angular del "chopper", es inmediato concluir que

$$\tau(\text{seg}) = \frac{5}{R}$$

y, por consiguiente, el tiempo que dura cada excitación de la muestra será

$$T = 2 \cdot \tau$$

Así para $R = 10.000$ r.p.m., $\tau = 0,5$ milisegundos y $T = 1$ milisegundo.

Como en luminiscencia de sólidos es infrecuente que existan componentes espectroscópicos con duración emisiva inferior a 5 milisegundos, habrá que admitir que nuestro accesorio de fosfores

cencia (cilindro, alimentación, regulador de velocidad hasta 12.000 r.p.m.) podrá captar la fosforescencia, limpia, con todas sus bandas de emisión.

* Nota de la pág. 15

Las denominaciones de algunas magnitudes, expresadas adicionalmente entre paréntesis en este capítulo (responsividad, flujo fotónico, irradiancia, etc.), corresponden al vocabulario propuesto recientemente por el C.I.E.

** Nota de la pág. 21

Los valores relativos de la radiancia espectral (patrón C.I.E.) han sido tomados de D.B. Judd, J.O.S.A. 23, 361 (1933).

I. 2. CATODOLUMINISCENCIA

La producción de luz fría mediante excitación por rayos catódicos (RC) presenta algunas peculiaridades que, en relación con la presente memoria, conviene destacar.

1. Los espectros de emisión son, en general, independientes de la energía de los RC (43).
2. Cuando un mismo luminóforo es foto y catodoluminiscente, puede ocurrir que el espectro de emisión sea diferente para estos dos tipos de excitación. En tales casos -poco frecuentes- las bandas emitidas, al pasar de menor a mayor energía de excitación (UV \rightarrow RC), o bien se desplazan hacia el lado de ondas cortas, o, respetando las primeras, aparecen nuevas bandas a la izquierda de las de fotoluminiscencia.
3. La luminancia de una pantalla irradiada por RC es proporcional a la densidad de corriente (i en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para valores de i suficientemente pequeños (44). Cuando aumenta i se llega siempre a un efecto de saturación, específico para cada luminóforo.
4. Los luminóforos usados como pantalla en los tubos de RC deben poseer buenas características de emisión de electrones secundarios. En caso contrario la pantalla llega a cargarse negativamente por la avalancha de electrones primarios, disminuyendo el potencial anódico y, subsiguientemente, la catodoluminiscencia. Por lo tanto, la relación entre el número de electrones secundarios (pantalla) y primarios (RC) debe ser siempre igual o mayor que la unidad.
5. Para una densidad de corriente constante, la luminancia (L) de la pantalla es función exponencial de la tensión

anódica (V) del tubo de RC, siempre que se tenga en cuenta cierta "tensión muerta" (V_0) por debajo de cuyo umbral no se excita el luminóforo. La expresión es

$$L = k \cdot f(\underline{i})(V - V_0)^q$$

donde k es una constante dependiente del luminóforo y $f(\underline{i})$ el coeficiente que representa la variación de la luminancia (L) con la densidad de corriente (\underline{i}). El valor de q , aunque depende también del luminóforo, suele variar entre 1 y 3.

Con estos precedentes, y antes de entrar en la exposición de tallada del montaje instrumental, conviene anticipar un esquema simplificado del conjunto de medios reunidos para las medidas catodoluminiscentes, el cual incluye: a) dispositivo de excitación por RC, y b) equipo de medida del espectro de emisión.

La figura 5 muestra la constitución esencial de ambos equipos. A la izquierda, el de excitación, cuyo órgano principal es el tubo desmontable de RC. A la derecha, el espectrorradiómetro formado por un Monocromador de red de alta energía, detector (fotomultiplicador) y registro gráfico ($Y-t$). Ambos equipos son independientes y van montados en sendos carros contruidos con angular y apoyados sobre dos pies fijos (traseros) y dos ruedas delanteras para el desplazamiento.

Dada la influencia que ejerce la temperatura sobre la luminiscencia conviene insistir sobre este punto. Ya quedó establecido que todo proceso luminiscente es esencialmente electrónico: electrones que se excitan por efecto de la absorción de energía radiante (luz visible, UV, rayos X) o de radiaciones corpusculares (RC, α , neutrones), y se desexcitan con emisión de luz. Ahora bien, mientras la excitación es independiente de la temperatura, no puede decirse lo mismo de la emisión, es decir, del proceso de retorno de los electrones excitados a su estado fundamental. Es bien conocido el hecho de que cuerpos que muestran luminiscen-

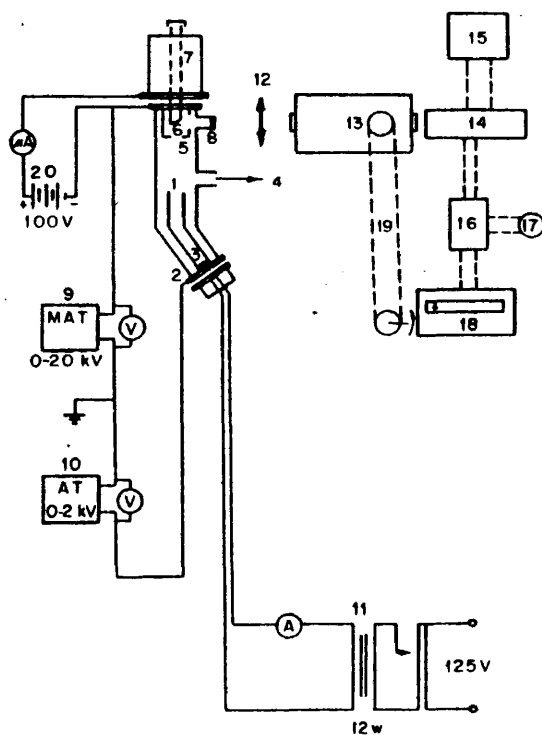


Fig. 5.- Esquema general del sistema de excitación por rayos catódicos, y de medida del espectro de emisión.

Excitación: 1, tubo experimental desmontable de RC; 2, primer ánodo; 3, filamento emisor; 4, al equipo de alto vacío; 5, segundo ánodo; 6, tercer ánodo y soporte de muestras (pantalla luminiscente); 7, cavidad refrigerante (Nitrógeno líquido); 8, ventana de cuarzo; 10, fuente de alta tensión conectada al primer ánodo; 11, alimentación eléctrica (variac. + transformador) del filamento; 20, pila seca conectada en serie entre el segundo y el tercer ánodo.

Espectrorradiómetro: 12, lente de cuarzo (enfoque de la pantalla catodoluminiscente sobre la rendija de entrada del monocromador); 13, monocromador de red; 14, detector (fotomultiplicador); 15, fuente de alta tensión estabilizada (alimentación del detector); 16, amplificador cc; 17, microamperímetro (lectura directa de intensidades relativas); 18, registrador gráfico Y-t; 19, mecanismo de avance sincronizado entre el giro de la red del monocromador y el avance del papel del registrador.

cia a la temperatura ordinaria se "apagan" a temperaturas algo superiores ("quenching"); y que muchas sustancias no luminiscentes a la temperatura ordinaria lo son a temperaturas inferiores (45). La explicación cualitativa se basa en que los electrones de los "centros activos", al excitarse, se desplazan con velocidades incomparablemente superiores a las del movimiento de los núcleos atómicos (Franck-Condon), y puesto que su retorno -emisión- al estado fundamental sufre siempre algún retardo (por lo común $\tau > 10^{-10}$ segundos), da tiempo a que los núcleos de la red cristalina se desplacen (vibraciones térmicas), con lo que los electrones, ante la nueva situación reticular, suelen retornar disipando su energía, parcial o totalmente, en forma de calor. Conviene, pues, que la energía de vibración de los núcleos, dependiente de la temperatura, sea mínima, para reducir los efectos de la interacción del electrón con la energía térmica del medio. Se comprenderá, con este simple razonamiento, la conveniencia de medir la luminiscencia a bajas temperaturas, y más todavía en casos particulares de emisión débil. Desde luego, no se ha observado desplazamiento alguno de la banda o bandas espectrales de emisión por efecto de la temperatura, lo que confirma al espectro luminiscente como una constante física de un defecto o impureza (activador) en un medio cristalino determinado (base o matriz).

La foto de la figura 6 ofrece una perspectiva real de la totalidad de los instrumentos montados, en posición de trabajo.

1. 2.1. El tubo de rayos catódicos

Exigencias: La construcción de un tubo experimental de rayos catódicos (RC) para la irradiación de pantallas luminiscentes, con fines de investigación, requiere ciertas condiciones. En trabajos anteriores de este laboratorio (46, 47) ya fueron establecidas las bases para la construcción del tubo. En el presente trabajo se han revisado dichas bases, diseñándose un nuevo modelo de tubo, más completo, con la importante ventaja adicional de poder refrigerar las muestras luminiscentes (pantalla) con nitrógeno líquido. He aquí las condiciones generales tenidas en cuenta en el nuevo pro-

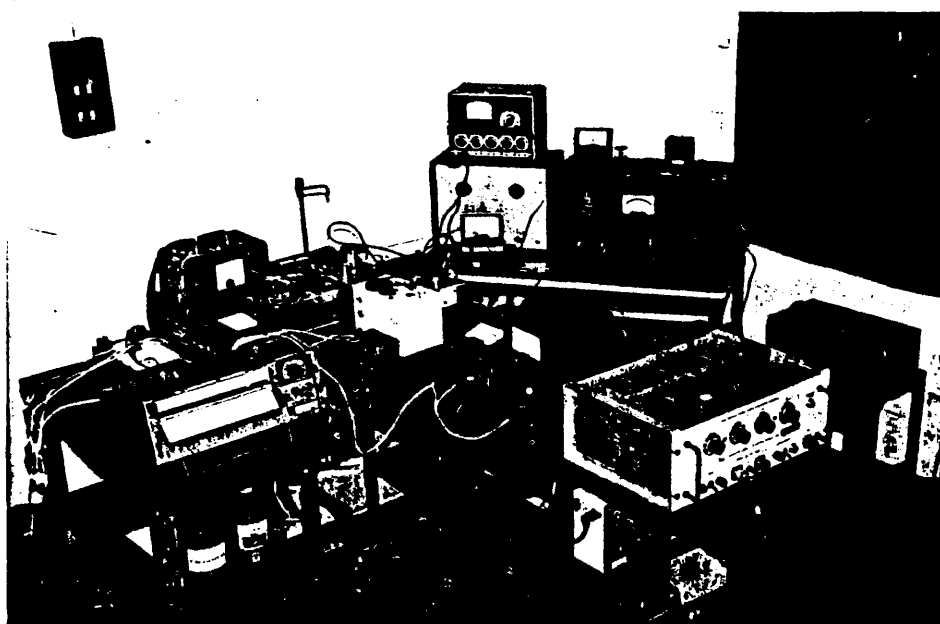


Fig. 6.- Vista general de la doble instalación (equipo de ex citación por RC y espectrorradiómetro) correspondiente al esquema de la Fig. 5.

yecto de tubo:

- a) Las muestras (pantalla) tienen que irradiarse con electrones acelerados con tensiones anódicas regulables entre 0 y 15.000 V. El soporte -metálico- de las muestras ha de ser de fácil acceso para la sustitución de luminóforos.
- b) El filamento emisor ha de ser, igualmente, de fácil recambio. Así mismo, el sistema ha de permitir medir la intensidad de corriente catódica, a fin de conocer la densidad de corriente incidente (flujo de electrones) sobre la pantalla (I/S) y, por lo tanto, la energía de excitación.
- c) La pantalla ha de poderse refrigerar a bajas temperaturas (nieve carbónica, nitrógeno líquido, etc.) al objeto de que la catodoluminiscencia observada y medida corresponda a temperaturas conocidas.

La realización de tal tubo es laboriosa cuando se pide el cumplimiento de la totalidad de las condiciones indicadas. Por otro lado su adquisición no es comercial, y, o bien se solicita su construcción a un centro electrónico especializado, como encargo especial, o se intenta construirlo en los propios laboratorios del autor. El presente proyecto consistía en reconsiderar el modelo primitivo, refinándolo en todas sus partes, y añadiendo una última exigencia esencial: la refrigeración de la pantalla.

El tubo, además, tenía que ser desmontable y, en funcionamiento bajo bombeo, suficientemente estanco para alcanzar en pocos minutos un vacío de 10^{-5} tor. Este doble requerimiento, de por sí, ya planteaba un problema serio. Un tubo electrónico no desmontable, antes del cierre o sellado definitivo, se desgasifica en grado extremo; si sus paredes internas, más las de cada componente interior, quedan libres de gases adsorbidos (aire, humedad, CO_2 , etc.) operarán satisfactoriamente por tiempo indefinido. Pero un

tubo electrónico desmontable, como el nuestro, adsorbe en sus paredes fácilmente gases y vapores cada vez que se abre para cambiar la pantalla. La eliminación de estos gases, previa al trabajo del tubo, requiere un buen vaciado en un tiempo razonable. Por otro lado el montaje y desmontaje alternativo del tubo acelera la oxidación y envejecimiento del filamento emisor (cátodo), así como el deterioro de las juntas. Por esto los recambios (filamento, juntas, etc.) han de estar siempre listos para su empleo inmediato, y habrá que contar con un equipo de vacío excelente con alta capacidad de bombeo.

I. 2.1.1. Descripción

El tubo de RC, cuyo esquema se da en la figura 7, consta de cuatro partes fácilmente separables: Cabezal de filamento; Cuerpo central; Cuerpo de pantalla; y Cabezal de refrigeración. Estas piezas, construidas de vidrio Pirex (ϕ tubo = 45 mm), componen un tubo acodado con una longitud aproximada de 30 cm. El acoplamiento se efectúa por medio de bridas de acero, cada una de las cuales, por una cara, dispone de un canal circular para el alojamiento del borde terminal del tubo de vidrio, unión permanente rellena de Araldit; y, por la otra, mecanizada con alto grado de planicidad y brillo, se acopla a la brida contigua mediante juntas toroidales de Neopreno. Las bridas confrontadas (tubo montado) no se tocan entre sí, aunque la sujeción se asegura con tornillos y tuercas a través de orificios aislados con pasamuros de fibra (no visibles en la figura 7).

El Cabezal de filamento es un culote de vidrio atravesado por dos conductores de Wolframio, soldados en el interior del culote a sendas plaquitas, también de Wolframio, separadas por un soporte de alúmina. El cátodo o filamento emisor es una delgada cinta de Wolframio (8.0,5.0,05 mm) doblada en V, con el vértice orientado hacia el Cuerpo central del tubo, y soldado por los extremos a las placas conductoras. Rodeando al filamento, y sin tocar al circuito de éste, se halla un pequeño cilindro de acero inoxidable ("primer ánodo") que contacta con un tubo metálico acodado de cu-

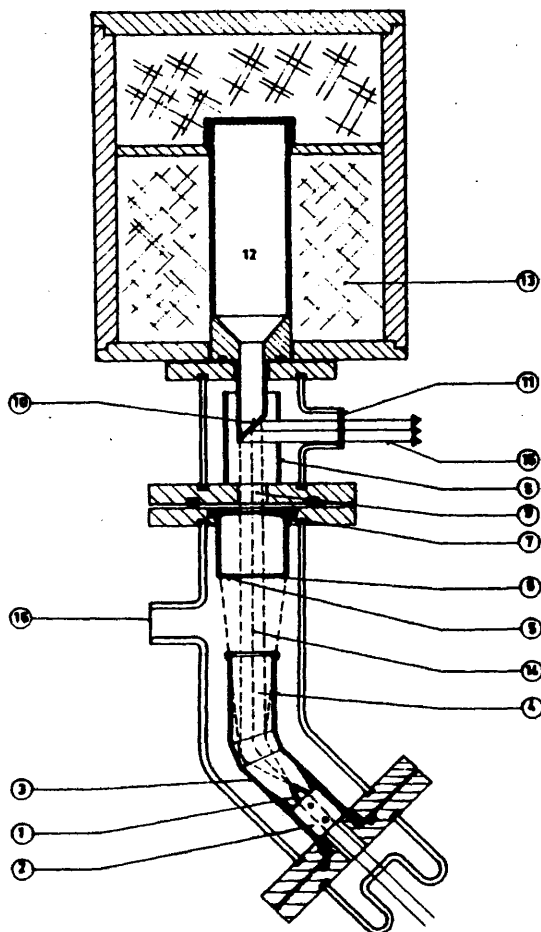


Fig. 7.- Esquema del tubo de RC para la investigación de sólidos catodoluminiscentes: 1, Filamento emisor; 2, Soplete aislante (alúmina); 3, Primer ánodo; 4, Cilindro metálico acodado (guía del haz de electrones); 14, Marcha divergente de electrones acelerados; 5, Segundo ánodo (acelerador); 6 y 7, Diafragmas de entrada y salida a través del segundo ánodo; 8, Tercer ánodo (pantalla colectora de electrones secundarios); 9, Diafragma del tercer ánodo; 10, Pantalla aislada solidaria del vaso de refrigeración; 11, Ventana de cuarzo, 12, Vaso metálico para el líquido refrigerante; 13, Envoltura aislante; 15, Haz luminoso proveniente de la pantalla; 16, Tubuladura de conexión al equipo de vacío.

proniquel del Cuerpo central. El objeto del "primer ánodo" es facilitar la emisión catódica (arranque de electrones) cuando el filamento alcanza la temperatura de caldeo, y actuar como cilindro de Wehnelt, comprimiendo el haz electrónico por el vértice del filamento.

En el Cuerpo central se halla el cilindro metálico de cuproniquel, ya indicado, en contacto con la brida que confronta con la del "Cabezal de filamento". La misión de este tubo es triple: sirve de soporte -sin contacto alguno- del cátodo; apantalla a éste contra el campo eléctrico del segundo ánodo; y absorbe la poca luz que llega a emitir el filamento. Por hallarse en contacto eléctrico con una brida conectada exteriormente a una fuente de Alta Tensión queda, de esta suerte, alimentado el primer ánodo. En el extremo opuesto del "Cuerpo central" se halla otra brida -conectada exteriormente a la fuente de Muy Alta Tensión- que contacta con otro cilindro metálico interno, también de cuproniquel, el cual actúa de "segundo ánodo" para la aceleración de los electrones. Este cilindro recto presenta al haz incidente de RC dos diafragmas, anterior y posterior, que configuran la sección circular del haz que los atraviesa.

Componentes fijos del Cuerpo de pantalla son las bridas terminales y un tubo de acero inoxidable en contacto con una de las bridas, tubo que actúa de "tercer ánodo" conectado, a través de la brida, al polo positivo de una pila seca de 100 V. La misión principal de este cilindro es coleccionar los electrones secundarios emitidos por la pantalla al incidir sobre ésta el haz de electrones primarios de alta energía. La medida exterior de la corriente producida por los electrones secundarios da, indirectamente, la de la corriente del haz primario. Obsérvese en esta fracción del tubo una ventana (cuarzo), practicada en una tubuladura lateral, que permite el paso de luz (UV y visible) procedente de la pantalla como respuesta catodoluminiscente. Nótese también que, aunque la pantalla se aloje en esta sección, no pertenece a ella sino al "Cabezal de refrigeración".

El componente principal del Cabezal de refrigeración es un

vaso de acero inoxidable, solidario de un tubo del mismo material, terminado en un bisel de 45° con una superficie de sección elíptica de 2,2 cm² y sobre la que se extiende la muestra luminiscente (pantalla). Al confrontar la brida del Cuerpo de pantalla con la del Cabezal de refrigeración se inserta dicho tubo en el Cuerpo de pantalla, quedando colocada la pantalla frente y a la altura de la tubuladura de ventana. La envoltura del vaso de refrigeración es de fibra de vidrio. Al llenar con nitrógeno líquido el vaso que da igualmente lleno el tubo, enfriándose la pantalla a la temperatura del refrigerante.

I. 2.1.2. Alimentación eléctrica

La figura 5 incluye el esquema de conexionado eléctrico del tubo de RC. La corriente regulable del filamento se la suministra un transformador de 12 W de potencia (entrada 125 V; salida 2V).

En serie con el filamento se halla un amperímetro de c.a. con escala de 6 A.

El primer ánodo (brida inferior del Cuerpo central del tubo) se conecta al polo positivo de una fuente de alta tensión estabilizada regulable entre 0 y 2 Kv, con voltímetro incorporado. El segundo ánodo (brida superior del Cuerpo central del tubo) va conectado al polo positivo de otra fuente de muy alta tensión estabilizada, regulable entre 0 y 20 Kv, construída en el Laboratorio de Electrónica del Centro de Investigación y Desarrollo de la Armada (C.I.D.A.); la tensión de aceleración aplicada suele ser de 5 a 15 Kv, medida con un voltímetro independiente URI.

Entre la brida del segundo ánodo y la que confronta con ella (brida inferior del Cuerpo de pantalla), esto es, el "tercer ánodo", se conecta en serie una pila seca Tudor de 100 V, intercalando un microamperímetro (0-100 μ A) para la medida de la corriente de electrones secundarios. Con este conexionado, el potencial del tercer ánodo (cilindro colector de electrones secundarios) tiene un exceso de 100 V sobre el del segundo ánodo.

Todas las fuentes eléctricas citadas, aún disponiendo las de alta tensión de su propio circuito de estabilización, no se conec

tan directamente a la red sino a través de una fuente general de estabilización de 3 Kw.

Nota sobre la medida de la corriente de excitación

Los luminóforos que se emplean en pantallas catodoluminiscen- tes deben poseer buenas características de emisión secundaria. Si la pantalla no emite suficiente número de electrones, con respec- to al de primarios incidentes, se irá cargando negativamente, con pérdida de potencial positivo, lo que atenuaría la aceleración del haz primario, en detrimento de la intensidad de la luminiscencia. Para evitar este efecto, la relación η de electrones secundarios a primarios ha de mantenerse igual o mayor que la unidad

$$\eta = \frac{\text{número de electrones secundarios}}{\text{número de electrones primarios}} \geq 1$$

Con tensiones de aceleración ordinarias (3-10 Kv) suele haber bue- na emisión secundaria, pero a mayores tensiones se observa una caída en la luminiscencia, lo que indica que η es menor que 1. De ahí que, por lo común, no se trabaje por encima de los 12 Kv, si bien dicha tensión dependerá siempre, en mayor o menor grado, de las características de emisividad electrónica de la pantalla.

I. 2.1.3. Consideraciones sobre la estabilidad y preparación de la pantalla

Resistencia a los RC: Un prolongado bombardeo de pantallas lumi- niscentes convencionales (sulfuros de cinc, cadmio y alcalinoté- rreos) con electrones, produce disminución de la luminiscencia, lo que se acompaña, comúnmente, del visible oscurecimiento del color natural del luminóforo. Los factores principales que con- tribuyen a este deterioro son: a) destrucción física del luminó- foro por el impacto de electrones acelerados ("quemadura"); b) destrucción física y química por bombardeo iónico (iones origina- dos en las paredes del tubo -desmontable-; en la evaporación del filamento; productos ionizados provenientes de la desgasificación de las paredes del tubo por la corriente catódica; etc., que se

proyectan sobre la pantalla por la alta tensión aplicada). El resultado es la alteración química o estructural del luminóforo, y, en cualquier caso, la perturbación o destrucción de "centros" de luminiscencia por impacto directo o fatiga de trabajo. A este respecto hemos observado : a) que los óxidos y oxisales resisten mejor que los sulfuros, y b) que el oscurecimiento ocasional de alguna pantalla -en el presente trabajo- era debido, más bien, al efecto de condensación sobre la misma -a la temperatura del nitrógeno líquido- de productos de desgasificación y de vapores metálicos (filamento).

Preparación: La pantalla debe presentar al haz incidente de RC una capa (polvo luminiscente) de espesor uniforme y bien adherida, toda vez que, dada la construcción del tubo, la posición de pantalla queda invertida. Por otro lado, no debe emplearse ningún adhesivo que facilite el pegado del luminóforo al soporte, ya que tales productos comerciales (macromoléculas orgánicas) suelen ser fluorescentes bajo irradiación UV y RC. Puesto que la observación y medida de la luminiscencia se efectúa sobre la misma cara en que inciden los electrones, no existe limitación alguna de espesor de capa (circunstancia distinta a la de observación dorsal - televisión, tubos intensificadores de imagen, oscilógrafos-), si bien no conviene recargarla en evitación de desprendimientos.

La preparación es sencilla: una pequeña cantidad (0,05 g) de polvo de la muestra a ensayar, finamente pulverizada, se mezcla con unos 2-3 ml de alcohol isopropílico (vehículo de fácil evaporación). Si la papilla es muy espesa, no se podrá extender uniformemente; si demasiado fluída habrá que perder tiempo en eliminar el vehículo. Agitada la mezcla se vierten unas gotas de esta suspensión en el soporte, habiendo situado previamente el Cabezal de refrigeración sobre la mesa, apoyado en un útil apropiado, de forma que el bisel soporte quede hacia arriba y lo más horizontal posible. La evaporación del vehículo se acelera insuflando aire caliente, con lo que queda pronto una fina capa uniforme, blanca y tersa, con suficiente adherencia. Con muestras no bien pulverizadas -grano tosco y desigual-, la pantalla, libre del vehículo, se

desprende al menor choque o vibración. Pero con grano fino, se obtiene tal adherencia, por cohesión de las partículas entre sí, que, si bien no resiste la fricción del dedo, se mantiene perfectamente fija e inalterable durante horas, en posición invertida y sometida a irradiación con RC.

I. 2.1.4. Justificación de componentes y funcionamiento del tubo.

Siguiendo la marcha de los electrones desde que abandonan el filamento hasta que llegan a la pantalla, se intenta explicar, en este apartado, la selección, disposición y justificación de los diversos componentes del sistema opto-electrónico.

Los cátodos de los tubos de RC permanentemente cerrados (Radar, Televisión, válvulas, etc.) suelen ser metales recubiertos de óxidos activados para dotarles de gran poder emisor (48). Pero estos emisores electrónicos no pueden emplearse en tubos de RC desmontables, ya que se desactivarían y contaminarían al exponerlos al aire. Los cátodos metálicos de Volframio o Tántalo no presentan estos inconvenientes. La única desventaja es que para emitir un buen flujo de electrones, han de ser operados a elevadas temperaturas de caldeo, lo que trae consigo dos efectos indeseables: la evaporación del filamento y la luz emitida por un cuerpo a la temperatura de 1.000 a 2.000 K.

La pérdida de masa del emisor acorta su vida (estrangulación del vértice), lo que obliga a recambiarlo con frecuencia. Y puesto que, para su reposición, había que acceder fácilmente al interior del tubo, queda justificado el Cabezal de filamento como primera parte separable. En cuanto a la luz emitida, al incidir sobre la pantalla, enmascara la propia del luminóforo bajo irradiación catódica, confundiendo el color luminiscente y perturbando las medidas espectrales. Esta dificultad se salvó curvando el haz de electrones en su camino inicial hacia la pantalla, por medio de un tubo (vidrio y cilindro metálico) acodado, lo que justifica la curvatura del Cuerpo central.

Al salir los electrones del tubo acodado, hacia el segundo ánodo, y a pesar del efecto concentrante del pequeño cilindro de

Wehnelt, lo hacen en forma de haz divergente. Podría estrecharse este haz adaptando al tubo un sistema exterior de desviación o con centración magnética, pero en gracia a la simplicidad, y aun des- perdiendo parte de la corriente catódica, se omitió tal disposi- tivo.

Los tres diafragmas sucesivos, de diámetro ligeramente cre- ciente, seleccionan la parte central del cono del haz. El segundo diafragma (parte posterior del segundo ánodo) y tercero (brida del Cuerpo de pantalla) eliminan los electrones difractados en los bordes del diafragma anterior. De esta forma, llega a la pantalla un haz homogéneo de sección configurada por los diafragmas, que la irradia con uniformidad. A través de la ventana de cuarzo se observa un foco de luz -catodoluminiscente- aparentemente circu- lar, de 1cm de diámetro, con suficiente estabilidad emisiva, den tro del intervalo normal de tiempo consumido en la obtención de un espectrograma.

I. 2.2. Medidas de catodoluminiscencia

Disponíase de un foco de luz catodoluminiscente suministrado por el tubo de RC. Había que medir ahora la distribución relativa de su radiancia espectral, pero ni la forma ni el volumen de dicho tubo permitían, en modo alguno, adaptarlo al espectrofotómetro comercial (Hitachi-Perkin-Elmer) de luminiscencia. El impedimento no dejaba otra opción que la de emprender la construcción (montaje) de un "espectrorradiómetro" en nuestro propio laboratorio. Este instrumento tenía que constar esencialmente de un "analyzer espectral" (espectrómetro, monocromador, etc.) que dispersara la luz a medir en sus componentes con resolución aceptable; así mismo, incluiría un detector o elemento sensible capaz de medir la intensidad relativa de cada longitud de onda. Ahora bien, construir un "instrumento de circunstancias", aún partiendo, por separado, de elementos fiables disponibles, suponía siempre un tiempo considerable que restar a la investigación específica programada. Sin embargo, valía la pena intentarlo, tanto por lo que significaba de experiencia formativa como por el dominio práctico que se pudiera adquirir en su montaje y desmontaje, versatilidad de aplicación, facilidades de reposición, mantenimiento, calibración, etc.

Este planteamiento obligaba a meditar sobre las dificultades que iban a surgir: sabido era que todo espectrorradiómetro reúne un cierto número de características que lo definen en cualidad (campo de aplicaciones) y calidad (fiabilidad). Las más importantes para un espectrómetro ideal son, sin duda, Sensibilidad y Poder resolutivo (49): la primera da la posibilidad de medir energía radiante de muy baja intensidad, asociada a una franja estrecha de frecuencias, lo que depende fundamentalmente del detector. La segunda discierne las energías relativas de dos longitudes de onda muy próximas, lo que depende del medio dispersor (prisma o red) y del tamaño de la rendija de salida en combinación con la sensibilidad del detector; y esta resolución será tanto mayor cuanto menor sea la diferencia $\Delta\lambda$, y se define por el valor (sin di

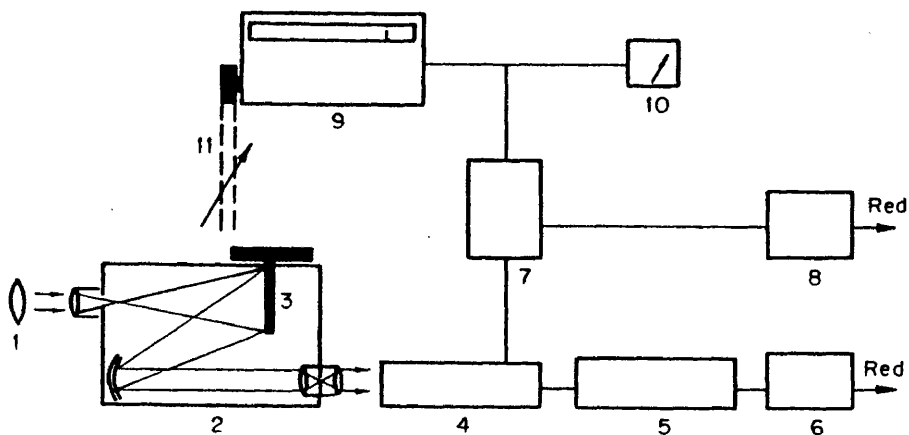


Fig. 8.- Esquema del espectrorradiómetro. 1, Lente de enfoque (cuarzo); 2, Monocromador de red; 3, Red de difracción (cambiable); 4, Detector (Fotomultiplicador cambiable); 5, Fuente AT, continua, estabilizada; 6 y 8, Fuentes BT, alterna, estabilizada; 7, Amplificador c.c.; 9, Registrador gráfico; 10, Microamperímetro; 11, Mecanismo sin cronizador entre el giro de la red y el avance del papel del órgano registrador.

mensiones)

$$R = \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

Otras propiedades importantes que interesaba conocer al diseñar un espectrorradiómetro eran: amplitud espectral de medidas, linealidad de respuesta, reproducibilidad y automatismo. Llevar cada una de estas propiedades a su máximo alcance es tarea nada fácil, pues exige no solo la disponibilidad de toda suerte de componentes (ópticos, electrónicos y mecánicos) sino la previsión teórica y el acierto de montarlos en una unidad segura y eficaz.

I. 2.2.1. Espectrorradiómetro automático de bajas luminancias; Diseño y construcción

La figura 8 presenta el esquema general del espectrorradiómetro. Los elementos que se han utilizado en su montaje son:

Sistema dispersor: Monocromador de red, de alta intensidad, Bausch & Lomb, tipo modular, equipado con cinco redes de difracción cambiables, de dispersión conocida, cubriendo la zona espectral comprendida entre 200 y 3200 nm. Las lentes colectoras de entrada y salida son de cuarzo, como lo es la correctora prevista para eliminar las aberraciones propias de todo espejo cóncavo. Las rendijas son de anchura fácilmente regulable. El factor de reducción de imagen es 0,56, valor que, combinado con el de dispersión de la red, permite determinar el paso de banda con aceptable pureza espectral. Si bien el aumento de poder resolutorio se consigue disminuyendo progresivamente el tamaño de las rendijas, el límite mínimo de la anchura de éstas lo establece la posibilidad de medida, al reducirse, en muestras de muy débil emisión, el flujo luminoso que llega al detector.

Detectores: Sabido es que el advenimiento del Fotomultiplicador como superdetector de radiaciones visibles y del UV próximo, unido a los progresos de la Electrónica en la amplificación y regis

tro de las más débiles señales eléctricas, hicieron posible la espectrorradiometría de bajas luminancias. Dos fotomultiplicadores de alta calidad fueron adquiridos para el espectrorradiómetro: EMI 9558 B y EMI 9648 B.

Por la información que acompaña a estos fototubos, el primero, cuya característica espectral de respuesta es S-20 (fotocátodo tri-álcali), detecta estímulos luminosos entre 300 y 820 nm, con un máximo de sensibilidad situado en 439 nm, al que corresponde un rendimiento cuántico del 20%. Su fotosensibilidad total media es de 140 $\mu\text{A/lumen}$ para una tensión óptima de trabajo de 939 V con una corriente de oscuridad (ruido de fondo) de 2 μA . Se recomienda en este tubo no exceder de 1 mA de corriente anódica, pues se dañaría irreversiblemente. Pronto se vió que la sensibilidad del fotocátodo es tal que no debe incidir en el otra energía luminosa que la que provenga de la rendija de salida del monocromador, siendo poca toda precaución en este orden, dado que la menor infiltración de luz (natural o artificial) del medio falsea la medida y, si es considerable, puede determinar una súbita e intensa corriente anódica que supere el límite tolerado.

El segundo fototubo se diferencia esencialmente del descrito en la naturaleza del fotocátodo, que aquí es del tipo S-1 (óxido de Plata y Cesio), al que corresponde un rango espectral -respuesta extendida hacia el lado de ondas largas- que alcanza los 1100 nanómetros. En el lado de onda corta se llega hasta los 300 nm y su sensibilidad en este amplio intervalo presenta dos máximos: 350 y 800 nm, a los que corresponden, respectivamente, en contrapartida, los bajos rendimientos cuánticos de 0,6% y 0,4%. La fotosensibilidad total media es también inferior (25 $\mu\text{A/lumen}$) para una tensión de alimentación de 1613 V, y con una corriente de oscuridad de 12 μA . Recomienda la firma EMI no exceder de los 0,5 mA de corriente anódica.

Como puede verse, al comparar ambos tubos, el primero es mucho más sensible que el segundo para medidas en la región visible (400-700 nm). Sin embargo, el segundo puede trabajar en zonas de onda larga (600- 1100 nm) para las que no resulta aplicable el primero.

Es un hecho bien sabido que, ante la eventualidad de efectuar medidas entre 1 y 3,2 micras (zona espectral cubierta por las redes de infrarrojo del monocromador), no pueden emplearse fotomultiplicadores, ni siquiera con fotocátodo S-1, cuyo alcance no excede de las 1,1 micras, ni se puede esperar que superen este límite, dada la dificultad en hallar materiales catódicos con inferiores funciones de trabajo para la extracción del electrón. Es por esto que había que acudir a fotodetectores del tipo de "estado sólido", aún a sabiendas que la respuesta de éstos, expresada en $\mu\text{A/lumen}$, no es tan alta como la de los fotomultiplicadores, pero suficiente como señal eléctrica amplificable. Tres células fueron escogidas, si bien no llegaron a ensayarse, a saber:

- 1) Célula fotovoltaica de Silicio (opera entre 0,5 y 1,2 micras; máximo en 0,7 micras)
- 2) Fotodiodo de Germanio (operable entre 0,8 y 1,8 micras; máximo en 1,4 micras)
- 3) Célula fotoconductor de Sulfuro de Plomo (operable en el visible e infrarrojo hasta 3,5 micras; máximo en 2,5 micras)

Amplificación: Las débiles corrientes o tensiones generadas por un detector fotoeléctrico pueden, en algunos casos, ser medidas directamente con un microamperímetro o milivoltímetro. Pero, corrientemente, en el caso de señales eléctricas muy débiles, antes de llegar éstas al instrumento de medida, o registro, se hacen pasar por un amplificador de corriente continua. El instrumento empleado por nosotros fué un DC Amplifier de la General Electric Co. Modelo 1230 A, el cual puede funcionar como milivoltímetro y milimicroamperímetro.

Mecanismo de sincronía: La intensidad relativa para cada longitud de onda que sale del Monocromador, detectada y amplificada, puede leerse en un Microamperímetro (curva de emisión tomada por puntos),

pero resulta más rápido y cómodo obtener dicha curva I/λ en un Registrador gráfico. Para ésto se precisaba: a) Conducción eléctrica de la señal amplificada al Milivoltímetro del Registrador, cuya aguja traduzca, en trazo contínuo sobre el papel en movimiento, las variaciones eléctricas que reciba; b) Mecanismo de transmisión que asegure una velocidad uniforme y síncrona entre el giro de la Red del Monocromador y el avance del papel del Registrador; c) Algun tipo de conexión que permita identificar en el papel las sucesivas longitudes de onda que, con el giro de la Red, van pasando por la rendija de salida del Monocromador. Este mecanismo, planteado con tal sencillez, ha constituido uno de los escalones más engorrosos para el montaje experimental del espectrorradiómetro en nuestro laboratorio.

Por no prolongar excesivamente este apartado nos remitimos a la figura 9, cuyo esquema y pié descriptivo concretan la posición y función de cada una de las partes del acoplamiento mecánico. Solo añadiremos que para la transmisión del giro de la Red al avance del papel del Registrador se construyeron tres juegos de engranajes cónicos de fácil intercambio, correspondientes a tres velocidades, arbitrarias, para cada recorrido del espectro. Esta triple posibilidad permitía escoger, dentro de la totalidad del espectro explorado, una zona particular cuya fina estructura interesase (expansión de escala).

Para la transmisión de los trazos (λ) del tambor manual de la Red a la aguja de calibración ("Market") del Registrador se ha empleado una cabeza cerámica de tocadiscos ("Pick-up") cuya aguja al penetrar en la hendidura de cada división, envía una señal que, amplificada mediante un sencillo circuito transistorizado, es recibida por el dispositivo "Market" del Registrador que obliga a su aguja a marcar en el borde del papel, en movimiento, una serie de grecas correspondiente a las sucesivas divisiones del tambor de la Red.

En definitiva, con todo cuanto precede se pudo obtener directamente sobre el papel, en condiciones reproducibles, la gráfica contínuo de variación de la intensidad relativa de emisión catodo luminescente, en función de la longitud de onda, y, a la par, la

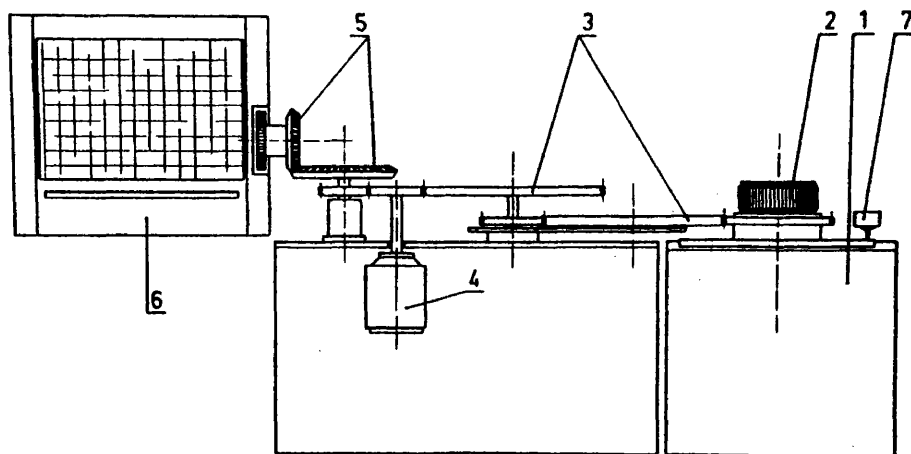


Fig. 9.- Esquema del "Mecanismo de Sincronía" entre el giro de la Red del Monocromador y el avance del papel del Registrador. 1, Monocromador; 2, Mando manual del Monocromador (giro de la Red), solidario de un tambor metálico en el que van grabadas las sucesivas λ de 5 en 5 nm (trazos finos de 0,05 mm de profundidad). 3, Engranajes de transmisión del Motor a la Red; 4, Motor eléctrico sincrónico (KELVIN, mod. A.225, con reductor de 2.800 a 6 r.p.m.); 5, Piñones cónicos de transmisión del Motor al Registrador (avance de papel); 6, Registrador gráfico Y-t (YOKGAWA, Tipo 3043, con 17 sensibilidades, dotado de 6 velocidades-desde 20 cm/min. a 2,6 cm/hora). Este registrador cuenta con dos agujas: Una que traduce las variaciones de tensión, y otra -"Market"- que marca otras señales exteriores (λ); 7, Cabeza "Pick-up" para la transmisión de las marcas (divisiones) correspondientes a las λ , del tambor de la Red a la aguja -"Market"- del Registrador.

escala de identificación de cada λ .

I. 2.2.2. Sensibilidad espectral relativa: su determinación

La curva de sensibilidad espectral del espectrorradiómetro, como unidad de conjunto, esto es, la curva de calibración, fué obtenida siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado I. 1.2.2. para la calibración y corrección de espectros de emisión del Espectrofluorímetro. Con ello se obtuvieron dos curvas de calibración correspondientes a los dos fotomultiplicadores empleados (EMI 9558 B y EMI 9684 B). A título de ilustración incluimos solamente la del primero de dichos fotodetectores (fig. 10).

Con los datos tabulados de esta calibración, podía corregirse cualquier espectro de emisión (aparente) tomado directamente por el instrumento. El grado de precisión alcanzado resultó más que satisfactorio al comparar algunos espectros con los publicados por autores extranjeros para un mismo producto catodoluminiscente convencional.

Los espectros de la figura 11 muestran el efecto del tamaño de la rendija de salida. El tamaño de la "rendija de salida", en relación correcta con la de entrada, y el poder dispersivo de la Red -según las indicaciones del fabricante del Monocromador-, regula la pureza espectral y permite revelar estructuras finas de bandas.

En las páginas que siguen habrá ocasión de ver diversos ejemplos de la aplicación del Espectrorradiómetro que, con un poder resolutivo de 0,1 nm, permite registrar variaciones de flujo luminoso inferiores a 10^{-10} lúmenes.

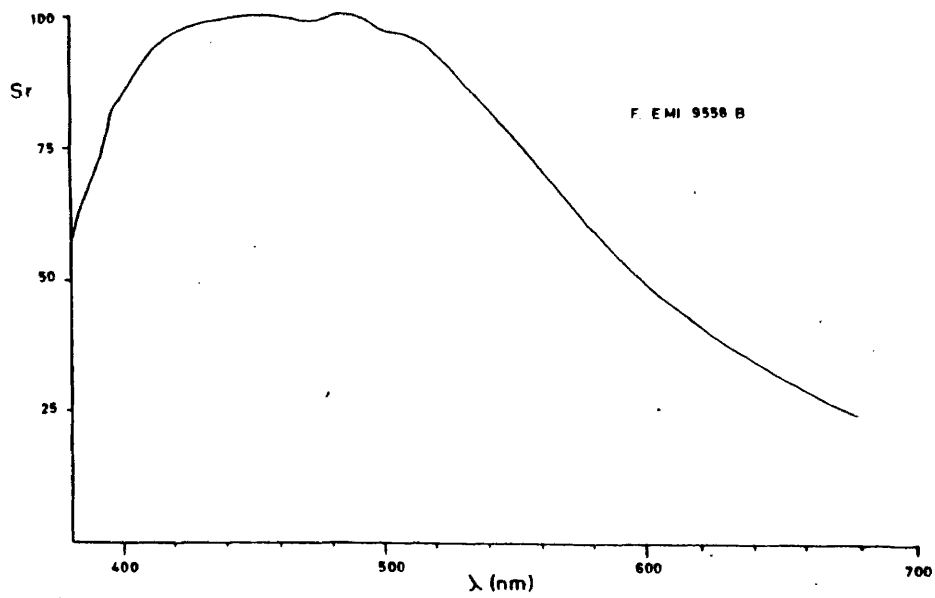


Fig. 10.- Curva de sensibilidad espectral relativa del Espectrorradiómetro (Monocromador de Red, Baush-Lomb, Mod. 338625. Fotomultiplicador EMI 9558 B. Rendija de Monocromador 0,15 mm).

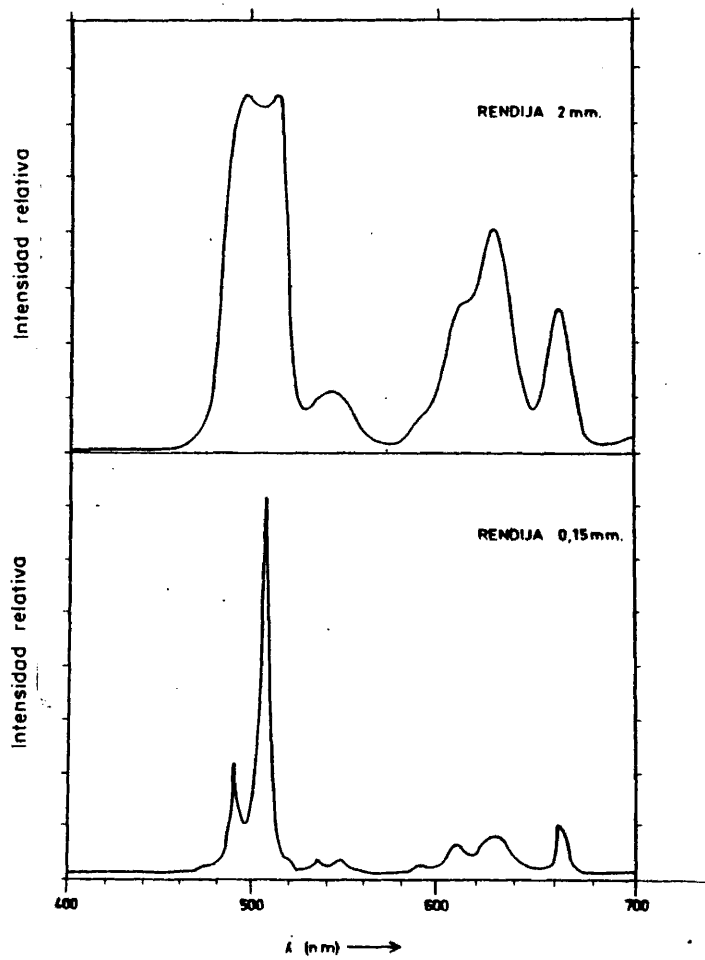


Fig. 11.- Espectros de emisión catodoluminiscente de un Oxido de Lantano (La_2O_3), impuro, mostrando diferentes curvas según el tamaño de rendija. El espectro se atribuye al Praseodimio (impureza de Tierra Rara, no intencionada, en la concentración de menos de 10 partes por millón).

II INTERACCION "CRISTAL BASE : ION ACTIVADOR"

Planteamiento del problema: métodos de cálculo.

Un ión libre, cuando es excitado mediante una radiación apropiada, se desexcita emitiendo radiaciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda, en su mayor parte, pertenecen al rango del ultravioleta. Su espectro de emisión consta de un gran número de líneas. Sin embargo, cuando ese mismo ión es introducido en el seno de un cristal, al ser excitado por una radiación adecuada (rayos γ , X, UV, catódicos) se comporta de manera distinta, ya que, o bien no da espectro de emisión, o bien, si lo dá, suele pertenecer éste al rango visible y, en algunos casos, al infrarrojo. Otra nota diferenciadora es que tal espectro de emisión no está ya compuesto por un gran número de líneas; sino que, habitualmente, posee un número relativamente pequeño de bandas (50) variables en intensidad y anchura.

La tarea básica que se presenta es interpretar este fenómeno mediante el planteamiento e investigación de dos problemas fundamentales:

- a) Identificar y situar, en el diagrama de energías, los estados electrónicos entre los cuales se verifican las transiciones que dan lugar al espectro de emisión observado.
- b) Describir la interacción entre la matriz cristalina y el ión activador de modo que permita explicar, con la mayor claridad posible, los resultados experimentales, así como predecir lo que ocurriría si se reemplaza la matriz cristalina por otra, o bien, el ión activador por otro.

En lo que se refiere al primero, el problema teórico consiste en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi = E\Psi \quad [1]$$

donde el Hamiltoniano H tiene la forma

$$H = H_0 + V \quad [2]$$

En esta expresión, como es habitual, H_0 corresponde a todas las interacciones dentro del ión libre, y V a la interacción entre la red cristalina y el ión activador.

Se supondrá resuelto el problema

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad [3]$$

para el ión libre, tomando como autovalores de la energía E_0 los valores experimentales dados por los espectroscopistas. A partir de aquí, habrá que estudiar las modificaciones que produce la introducción, en el Hamiltoniano, del potencial de interacción del ión con la red del cristal.

Resolver la ecuación [1] de Schrödinger independiente del tiempo es un problema arduo y complicado. Para comprender su complejidad basta observar la expresión del operador Hamiltoniano, en el presente caso

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2 \cdot m} + \sum_j \frac{Z \cdot e^2}{r_j} - \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_j \xi(r) \vec{L}_j \cdot \vec{S}_j + H_{ss} + H_{res} + V \quad [4]$$

donde el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo la interacción coulombiana entre el núcleo y los electrones, el siguiente la repulsión electrostática entre los electrones, seguido de la interacción spin-órbita, la interacción spin-spin y el Hamiltoniano de estructura hiperfina. El último (V) corresponde a la interacción del ión activador con el cristal en que está inmerso.

La tarea de resolver el problema se ha encarado, por ahora, según dos métodos distintos:

- a) Simplificando el planteamiento, lo cual llevaría a un Hamiltoniano más sencillo que permitiría obtener una solución aproximada, mejorable mediante correcciones sucesivas.
- b) Replanteando el problema basándose en consideraciones de simetría, y sin hacer suposición alguna que reduzca la generalidad del planteamiento hasta que dicha simetría haya sido aprovechada al máximo.

El segundo método se ha mostrado más fructífero, al proporcionar más amplia información. La teoría de grupos va a ser un arma poderosísima, pues va a proporcionar un método sistemático para la utilización exhaustiva de las propiedades de simetría.

El Hamiltoniano del ión libre tiene la simetría del grupo total de rotaciones, por tanto, sus estados propios serán estados base de las representaciones irreducibles D^j del mismo grupo. Al introducir en el Hamiltoniano del ión libre el término V , correspondiente a la interacción con el cristal, la simetría queda reducida a la del grupo puntual de dicho cristal. A partir de ahora, los estados propios del Hamiltoniano serán estados base de las representaciones irreducibles del grupo puntual del cristal en cuestión. Por otro lado, las representaciones irreducibles del grupo total de rotaciones D^j pueden descomponerse como sumas de representaciones $\Gamma^{(i)}$ del grupo puntual del cristal

$$D^j = \sum_i a_i \Gamma^{(i)}, \quad a_i \in \mathbb{N} \quad [5]$$

Así pues, uno de los efectos de la perturbación sufrida por un ión libre al ser introducido en un cristal será el desdoblamiento de los niveles del propio ión. Y la teoría de grupos (51, 52, 53) dirá, no solo cuantos subniveles aparecen por cada nivel del ión libre, sino cuales son sus funciones de onda (al menos su parte angular) y cuantos subniveles procedentes del mismo nivel, o de otro distinto, pertenecen a la misma representación $\Gamma^{(i)}$ del grupo cristalino. Para calcular la magnitud del desdoblamiento basta

rá calcular el valor esperado de la energía de interacción en los nuevos subniveles

$$\langle \psi(r^{(i)}) | V | \psi(r^{(i)}) \rangle \quad [6]$$

El otro efecto de interacción es la "constricción" de niveles; que se deduce del hecho mismo de que el espectro se desplace en su mayor parte del ultravioleta (ión libre) al visible (ión activador).

II. 1. Potencial de interacción.

Todas las interacciones (electrostática, magnetostática, de cambio, etc.) que puede sufrir un ión activador -situado en posición sustitucional en una red cristalina- por la acción de los iones que le rodean, pueden expresarse como una suma de productos invariantes de dos conjuntos tensoriales (54, 55). Uno de estos conjuntos, $\{A_k^q\}$, cuyos elementos son independientes de las posiciones de los electrones del ión activador, permite parametrizar el potencial de interacción, lográndose así una descripción bastante adecuada de las interacciones entre la red cristalina y el ión activador, tanto cualitativa como cuantitativamente.

Sea el activador un ión con la capa n_l^r incompleta. Supóngase ahora que:

a) La contribución de cada uno de los electrones de la capa incompleta es la misma, independientemente del estado de los restantes de la misma capa.

b) Los estados de dichos electrones tienen la misma dependencia radial.

Entonces el potencial de interacción viene dado por

$$V = \sum_{i=1}^p \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q t_q^k(i) \quad [7]$$

donde el índice i identifica los diferentes electrones de la ca pa incompleta, siendo $t_q^k(i)$ un operador tensorial que actúa so bre las coordenadas del i -ésimo electrón.

Definiendo

$$T_q^k = \sum_{i=1}^r t_q^k(i) \quad [8]$$

queda

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q T_q^k \quad [9]$$

Esta forma de expresar el potencial de interacción evita ha cer ciertas restricciones iniciales, como suponer que la interac- ción es puramente electrostática, excluyendo otros efectos nota- bles. V , como cualquier operador que aparezca en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ha de ser un operador hermí- tico e invariante frente a inversión temporal; por tanto

$$V^+ = V \quad \text{y} \quad T V T^{-1} = V \quad [10]$$

siendo T el operador de inversión temporal.

La definición de operador tensorial hermítico

$$T_q^{k+} = (-1)^q T_{-q}^k \quad [11]$$

permite escribir la primera expresión de 10 así

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^{q*} (-1)^q T_{-q}^k = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q T_q^k \quad [12]$$

o bien

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k (-1)^{-q} A_k^{-q*} T_q^k = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q T_q^k \quad [13]$$

De donde

$$A_{\kappa}^{q*} = (-1)^q A_{\kappa}^{-q} \quad [14]$$

Por otro lado, el operador de inversión temporal $T = UK_0$ (donde K_0 es el operador de conjugación compleja y U un operador unitario) coincide formalmente con el operador de conjugación $K = UK_0$ (U es el operador unitario de transición a contragredien-cia); por tanto, tienen que tener las mismas propiedades (54). Así pues, dado que todo conjunto tensorial autoconjugado, en el sentido de K , puede transformarse en real cuando sus r-transformaciones se escriben en forma real, si V es invariante frente a T , concluiremos que V es real y que sus transformaciones inducidas por las rotaciones son reales.

Si un operador t_q^{k*} actúa sobre determinado estado de un electrón, el cálculo de sus elementos de matriz, entre estados del tipo citado, podría expresarse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \langle 1 m | t_q^{k*} | 1 m' \rangle &= \langle 1 m | (-1)^q t_{-q}^k | 1 m' \rangle = \\ (-1)^q \langle 1 m | t_q^k | 1 m' \rangle &= (-1)^q \langle 1 -m | t_q^k | 1 -m' \rangle \end{aligned} \quad [15]$$

Este elemento de matriz será distinto de cero solo si $q = m' - m$. Por tanto

$$\langle 1 m | t_q^{k*} | 1 m' \rangle = (-1)^{m' - m} \langle 1 -m | t_q^k | 1 -m' \rangle \quad [16]$$

Aplicando ahora el teorema de Wigner-Eckart

$$\langle 1 -m | t_q^k | 1 -m' \rangle = (-1)^{1+m} \begin{pmatrix} 1 & \kappa & 1 \\ m & q & -m' \end{pmatrix} \langle ||| t^k ||| \rangle \quad [17]$$

siendo $\langle ||| t^k ||| \rangle$ el elemento de matriz reducida de t_q^k .
Del mismo modo

$$\langle 1 m | t_q^k | 1 m' \rangle = (-1)^{1+k-m} \begin{pmatrix} 1 & \kappa & 1 \\ m & q & -m' \end{pmatrix} \langle ||| t^k ||| \rangle \quad [18]$$

Comparando ahora [18] con [17]

$$\langle 1 m | t_{-q}^{\kappa} | 1 m' \rangle = (-1)^{\kappa} \langle 1 -m | t_{-q}^{\kappa} | 1 -m' \rangle \quad [19]$$

y sustituyendo en [15]

$$\langle 1 m | t_q^{\kappa*} | 1 m' \rangle = (-1)^{\kappa+q} \langle 1 m | t_{-q}^{\kappa} | 1 m' \rangle \quad [20]$$

Así pues

$$t_q^{\kappa*} = (-1)^{\kappa+q} t_{-q}^{\kappa} \quad [21]$$

Por tanto puede concluirse que

$$A_{\kappa}^{q*} = (-1)^{\kappa+q} A_{\kappa}^{-q} \quad [22]$$

Pero si han de cumplirse simultáneamente [22] y [14], es evidente que κ debe ser par, a menos que el elemento de matriz sea nulo. Por tanto, el desarrollo del potencial en función de los operadores t_q^{κ} (i) podrá contener términos con κ par o impar; si bien entre estados de un electrón, dentro de la misma capa l, los términos con κ impar darán valor esperado nulo.

La existencia de términos de orden impar, en el potencial de interacción, es de capital importancia (38, 56) debido al siguiente hecho: las transiciones dipolares eléctricas, dentro de una misma configuración, están prohibidas por paridad. Sin embargo, los espectros de iones de TR en campos cristalinos, constan principalmente de transiciones dipolares eléctricas. Así pues, para que los elementos de matriz del potencial de interacción, entre dos estados ϕ_1 y ϕ_2 , sean no nulos, dichos estados no deben tener la misma paridad. Ahora bien, los estados de la configuración $4f^r$, entre los que ocurren gran número de transiciones que dan lugar a los espectros observados, tienen la misma paridad. Por tanto los vectores-estado ϕ_1 y ϕ_2 deben contener mezcla de estados de paridades opuestas. Esto puede ocurrir, bien por interacción vibracional o bien porque existan términos de orden impar en el poten-

cial.

Como último comentario en torno a esta cuestión, diremos que si el grupo puntual del cristal posee la inversión como transformación de simetría, entonces el potencial no puede tener términos de orden impar. Por tanto, si existen en este caso transiciones dipolares eléctricas tendrán que ser debidas a interacción vibracional.

De cuanto precede se deduce que no existe ninguna pérdida de generalidad al tomar los armónicos esféricos $Y_q^k(\theta_i, \phi_i)$ como operadores $t_q^k(i)$; además, de este modo, los valores de los elementos de matriz reducida $\langle 1 || t_q^k || 1 \rangle$ quedan perfectamente determinados. Por otro lado, puesto que es necesario que se cumpla la condición triangular $k \leq 2l$ para que los elementos de matriz en la expresión [15] no sean nulos, queda limitado, aún más, el número de términos que aparecen en la expresión del potencial, y, por tanto, el número de parámetros A_k^q que habrán de ser determinados empíricamente.

II. 2. Funciones de onda de los subniveles de un ión en el seno de un cristal.

La mayoría de los subniveles de los iones de TR que se utilizan en este trabajo pertenecen a la configuración $4f^r$. En nuestro caso, el acoplamiento L-S da resultados razonablemente buenos en la descripción de los niveles del ión libre, debido al apantallamiento electrostático efectuado sobre los electrones de la capa $4f^r$ por los de las capas $5s^2$ y $5p^6$. Por lo tanto, utilizaremos para describir los niveles del ión libre los vectores ket de la notación de Dirac $|\psi J M\rangle$.

Al incorporar estos iones a un cristal, cada uno de los niveles del ión libre se desdobra, por interacción con el cristal base, en otros varios correspondientes a cada una de las representaciones irreducibles $\Gamma^{(i)}$ (grupo puntual G del cristal) en que se divide la representación D^J (grupo de rotaciones), a cuyo espacio asociado pertenece el vector $|\psi J M\rangle$. Dicho espacio, cuya

base está constituida por los $2J+1$ vectores $|\psi J M\rangle$ ($M = -J, -J+1, \dots, J$), queda, a su vez, subdividido en espacios asociados a las representaciones $\Gamma^{(i)}$, y cuyas bases son los "vectores-estado" que representan a los subniveles del ión en el seno del cristal. Tales vectores son expresables como combinaciones lineales adecuadas de vectores $|\psi J M\rangle$, con tal que posean la simetría de la representación $\Gamma^{(i)}$ a que pertenecen.

$$\phi = \sum_{M=-J}^J a_M |\psi J M\rangle \quad [23]$$

Para obtener estas combinaciones lineales se construyen los operadores de proyección sobre los subespacios asociados a cada una de las representaciones

$$P(\Gamma^{(i)}) = \frac{l_i}{h} \sum_{R \in G} \chi^{(i)}(R) P(R) \quad [24]$$

donde l_i es la dimensión de la representación $\Gamma^{(i)}$, h el orden del grupo, $\chi^{(i)}(R)$ el carácter de la transformación R del grupo G en la representación $\Gamma^{(i)}$, y $P(R)$ el operador asociado a la transformación R . Aplicando [24] a [23] se obtienen los vectores $|\psi J M\rangle$ que intervienen en la combinación lineal [23]; es decir, aquellos vectores para los que a_M es distinto de cero.

Para calcular los coeficientes a_M se somete ahora una combinación lineal arbitraria de los vectores obtenidos (paso anterior) a una rotación alrededor de un eje que no sea el de mayor simetría del grupo G , obligando a continuación a que el vector resultante pertenezca al subespacio asociado a la representación $\Gamma^{(i)}$. Esto conduce a un sistema de ecuaciones cuyas soluciones son los valores de los coeficientes a_M .

Una vez obtenido este "vector-estado", se podrá observar que aquel que resulte de cambiar en todos los kets el número M por $-M$, conduce siempre al mismo autovalor de la energía, y, además, es ortogonal al primero. Así pues, obtenido un vector base ϕ_1 , es inmediato obtener otro asociado ϕ_2 , si la representación es de dimensión superior a la unidad. Esta operación satisface los

requerimientos del grupo, pero deja indeterminada la fase relativa entre los dos vectores base. Se puede fijar una fase relativa adecuada usando una operación del grupo para obtener ϕ_2 a partir de ϕ_1 (57). Tal operación es una reflexión en el plano XZ.

II. 3. Elementos de matriz de la energía de interacción.

Dado que los subniveles del ión huésped en una matriz cristalina vienen dados por "vectores- estado" del tipo [23], los elementos de matriz de la energía potencial de interacción, entre los citados vectores, serán función de los elementos de matriz de la misma entre vectores del tipo $|\psi J M\rangle$

$$\langle \psi J M | V | \psi' J' M' \rangle \quad [25]$$

Estos últimos pueden obtenerse en función de los coeficientes Clebsch-Gordan y de los elementos de matriz reducida de los diferentes términos del potencial, a través del teorema de Wigner-Eckart.

$$\langle \psi J M | T_q^k | \psi' J' M' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \langle \psi J || T^k || \psi' J' \rangle \cdot \langle J' \kappa M' q | J M \rangle \quad [26]$$

También a partir de la teoría de operadores equivalentes debida a Stevens, Elliot y Judd (58-61). En este último método se reemplazan en la función potencial los operadores x, y, z por los J_x, J_y, J_z , que son los operadores "momento angular" para subespacios asociados a estados de momento angular J constante.

Las relaciones entre los diferentes términos posibles del potencial, escritos en función de x, y, z y de J_x, J_y, J_z , aparecen en la Tabla III, tomada de (58).

Los resultados alcanzados por ambos métodos son los mismos, sin más que multiplicar los coeficientes de Stevens α, β y γ por ciertas constantes (58). El método inicialmente empleado en

TABLA III

Operadores equivalentes dentro de un subespacio con J ó L constante.

$J_+ = J_x + i J_y$	$J_- = J_x - i J_y$
$\sum (3Z^2 - r^2) = \alpha \langle r^2 \rangle (3J_z^2 - J(J+1))$	
$\sum (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) = \beta \frac{\langle r^4 \rangle}{20} (35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2) + \beta \frac{\langle r^4 \rangle}{8} (J_+^4 + J_-^4)$	
$\sum (x^4 - 6x^2 y^2 + y^4) = \frac{1}{2} \beta \langle r^4 \rangle (J_+^4 + J_-^4)$	
$\sum (35Z^4 - 30J^2 Z^2 + 3r^4) = \beta \langle r^4 \rangle (35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2)$	
$\sum (x^3 y - x y^3) = -\frac{1}{8} i \beta \langle r^4 \rangle (J_+^4 - J_-^4)$	
$\sum z(x^3 - 3xy^2) = \frac{1}{4} \beta \langle r^4 \rangle (J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z)$	
$\sum z(y^3 - 3x^2 y) = \frac{1}{4} i \beta \langle r^4 \rangle (J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z)$	
$\sum (231Z^6 - 315r^2 Z^4 + 105r^4 Z^2 - 5r^6) = \gamma \langle r^6 \rangle (231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 + 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^3 - 60J(J+1))$	
$\sum (11Z^3 - 3Zr^2)(x^3 - 3xy^2) = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle ((11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z)(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z))$	
$\sum (11Z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2 y^2 + y^4) = \frac{1}{4} \gamma \langle r^6 \rangle ((11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38))$	

el presente trabajo es el último citado, debido a su particular sencillez. Posteriormente, debido a que era mucho más sencillo automatizar el proceso de cálculo mediante el primero de los procedimientos, se desarrolló un programa en FORTRAN IV que permitía calcular los valores esperados de los distintos términos del potencial a partir del cálculo de los elementos de matriz de los operadores tensoriales unitarios U^K , definidos por Racah, y de los coeficientes de Wigner.

Según puede observarse en la tabla III, el cálculo de los elementos de matriz de los operadores que dependen de J_x , J_y y J_z entre estados $|\psi J M\rangle$ es muy sencillo.

En lo que sigue se exponen las técnicas de cálculo de los valores de los coeficientes de los operadores equivalentes de Stevens, lo que supone mayor complejidad. Para ello es necesario retroceder un poco en la escala de complejidad del problema, estudiando previamente los términos procedentes de una configuración con muchos electrones equivalentes, lo que conducirá, siguiendo el trabajo de Racah (27, 28, 29), al concepto de coeficientes de "parentesco fraccional" (fractional parentage) de importancia capital en este problema. Considérese este análisis por partes, a efecto expositivo.

a) Los autovectores de los términos para grupos de electrones equivalentes.

Los iones estudiados en el presente trabajo (Ce^{II} , Sm^{II} , Eu^{III} y Eu^{II}), como activadores luminiscentes de matrices cristalinas, tienen configuraciones fundamentales del tipo $4f^r$ ($r=1, 5, 6, 7$). Por tanto, en los tres últimos casos, se trata de configuraciones con varios electrones equivalentes.

Cuando un ión de TR se encuentra en su configuración fundamental, la contribución a la energía de la interacción spin-órbita es menor que la debida a la repulsión electrostática; razón por la cual los términos procedentes de dicha configuración responden, bastante

bien, al acoplamiento de Russell-Saunders (acoplamiento L-S).

Los autovectores correspondientes a una configuración del tipo $4f^r$ pueden obtenerse rápidamente, con el auxilio de la teoría de grupos (51), por el procedimiento que se resume a continuación: Los vectores que caracterizan los estados de un solo electrón $|m_s m_l\rangle$, forman una base para una representación fiel del grupo $SU(4l+2)$. Una representación de tal grupo, en función de tensores de rango r , tendrá, como vectores base, productos del tipo

$$|m_s(1) m_l(1)\rangle \cdot |m_s(2) m_l(2)\rangle \dots |m_s(r) m_l(r)\rangle$$

Esta representación se reduce ahora a suma directa de representaciones del grupo $SU(2) \times SU(2l+1)$, el cual es un subgrupo de $SU(4l+2)$. Las nuevas representaciones son productos directos de las de $SU(2)$ y $SU(2l+1)$. Finalmente se descomponen las representaciones de $SU(2l+1)$ en función de las de $O^+(3)$. Los términos procedentes de la configuración $4f^r$ tendrán como autovectores productos directos de vectores base de una representación Γ_s de $SU(2)$ por los de otra Γ_l de $O^+(3)$, con tal que el "vector-estado" total sea completamente antisimétrico (principio de Pauli). Dichos autovectores serán de la forma

$$|f^r \alpha S M_S L M_L\rangle$$

donde el número cuántico α se emplea para distinguir entre sí los diferentes términos que se obtengan, en el caso de que éstos tengan valores iguales de L y S . Para identificar estos números cuánticos adicionales, Racah introduce una cadena de subgrupos

$$SU(2l+1) \supset O^+(2l+1) \supset G_2 \supset O^+(3)$$

la cual permite descomponer las representaciones del grupo $SU(2l+1)$ en función de las del grupo siguiente de la cadena, y las de éste en función de las del siguiente hasta llegar a $O^+(3)$. Los números que caracterizan las representaciones que van apareciendo en las sucesivas descomposiciones son utilizados para completar la designación de los autovectores.

Las representaciones irreducibles de $O^+(2l+1)$ vienen caracterizadas por el conjunto de números cuánticos $W(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l)$, tales que

$$\omega_1 \geq \omega_2 \geq \dots \geq \omega_l \geq 0$$

siendo

$$\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_l = r$$

Por otro lado, y puesto que en el diagrama de Young de Γ_l ninguna fila tiene una longitud superior a dos, ninguno de los ω_i puede ser mayor que dos, con lo que deben existir sendos números a y b tales que

$$\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_a = 2, \omega_{a+1} = \dots = \omega_{a+b} = 1 \text{ y } \omega_{a+b+1} = \dots = \omega_l = 0$$

por lo cual las representaciones de $O^+(2l+1)$ pueden caracterizarse mediante los números a y b .

Por otra parte, la descomposición de las representaciones de $SU(2l+1)$ en función de las de su subgrupo ortogonal $O^+(2l+1)$, no es otra cosa que la descomposición de los tensores de rango r con simetría definida, en suma directa de tensores, con traza nula y simetría definida, de rangos $r-2, r-4, \dots$, hasta 1 (para r impar) ó 0 (cuando r es par). Como es bien sabido, el más pequeño número r de partículas para el cual aparece un determinado tensor de traza nula se llama "seniority" v . Los números a y b que servían

para designar las representaciones de $0^+(2l+1)$ se expresan en función de la "seniority" v y del spin total S , de la siguiente manera

$$a = \frac{v}{2} - S \quad \text{y} \quad b = \min(2S, 2l+1-v)$$

Las representaciones irreducibles de G_2 vienen caracterizadas por un conjunto $U(u_1, u_2)$ de dos números enteros. La reducción de las representaciones irreducibles de $0^+(2l+1)$ en función de las de G_2 , y las de éste en función de las de $0^+(3)$, fué ya dada por Racah (29) en 1949.

De cuanto precede se deduce que el sistema definitivo de autovectores de la configuración $4f^r$ puede expresarse mediante el vector ket

$$|f^r \alpha U v S L M_S M_L\rangle$$

siendo α necesario en muy pocos casos.

La construcción explícita de tales autovectores precisa que vayan siendo obtenidos, sucesivamente, mediante las fórmulas usuales de acoplamiento vectorial, los vectores-estado correspondientes a los términos de las configuraciones $1^2, 1^3, \dots, 1^{r-1}$ y 1^r , procurando que los autovectores resultantes sean antisimétricos respecto de cualquier intercambio de partículas. Esto puede lograrse mediante combinaciones lineales adecuadas de los vectores obtenidos del acoplamiento de los términos de la configuración 1^{r-1} con los de los estados de un electrón, de la siguiente manera

$$\psi(1^r, \alpha S L) = \sum_{\alpha' S' L'} \psi(1^{r-1}(\alpha' S' L') S L) \langle 1^{r-1}(\alpha' S' L') S L | 1^r \alpha S L \rangle$$

donde los factores $\langle 1^{r-1}(\alpha' S' L') S L | 1^r \alpha S L \rangle$ son los llamados "coeficientes de parentesco fraccional". Los

valores de dichos coeficientes para los términos de las configuraciones $4f^5$ del Sm^{3+} y $4f^6$ del Eu^{3+} , calculados en este trabajo, se dan en las Tablas IV y V.

b) Los coeficientes de los operadores equivalentes. Su cálculo.

Los llamados coeficientes de Stevens α , β y γ se definen mediante las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \langle \psi JM | \sum (3z^2 - r^2) | \psi' JM \rangle &= \langle \psi J || \alpha || \psi' J \rangle \langle r^2 \rangle (3M^2 - J(J+1)) \\ \langle \psi JM | \sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) | \psi' JM \rangle &= \langle \psi J || \beta || \psi' J \rangle \langle r^4 \rangle \\ & (35M^4 - 30J(J+1)M^2 + 25M^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2) \quad [28] \\ \langle \psi JM | \sum (231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6) | \psi' JM \rangle &= \langle \psi J || \gamma || \psi' J \rangle \\ & \langle r^6 \rangle (231M^6 - 315J(J+1)M^4 + 735M^4 + 105J^2(J+1)^2M^2 - \\ & 525J(J+1)M^2 + 294M^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)) \end{aligned}$$

donde $\langle r^n \rangle$ es el valor medio de r^n para un electrón $4f$, siendo ψ y ψ' el conjunto de los demás números cuánticos que denotan el estado. Los coeficientes de los operadores equivalentes α , β y γ que se han especificado más completamente, vienen dados por

$$\begin{aligned} \langle \psi J || \alpha || \psi' J \rangle &= -8 \sqrt{\frac{7(2J-2)!}{15(2J+3)!}} \langle \psi J || U^2 || \psi' J \rangle \\ \langle \psi J || \beta || \psi' J \rangle &= 16 \sqrt{\frac{14(2J-4)!}{11(2J+5)!}} \langle \psi J || U^4 || \psi' J \rangle \quad [29] \\ \langle \psi J || \gamma || \psi' J \rangle &= -640 \sqrt{\frac{7(2J-6)!}{429(2J+7)!}} \langle \psi J || U^6 || \psi' J \rangle \end{aligned}$$

TABLA IV

Coefficientes de "parentesco fraccional" para los términos $|5 (110)(11) {}^6H\rangle$, $|5 (211)(21) {}^4F\rangle$ y $|5 (211)(30) {}^4G\rangle$ de la configuración fundamental $(4f^5)$ del ión Sm^{3+} .

ASCENDIENTES ($4f^4$) \backslash	TERMINOS ($4f^5$) $ 5 (110)(11) {}^6H\rangle$	$ 5 (211)(21) {}^4F\rangle$	$ 5 (211)(30) {}^4G\rangle$
$ 4 (111)(20) {}^6I\rangle$	$\sqrt{91/33 \cdot 5}$	$(1/6)\sqrt{91/22}$	$-(1/6)\sqrt{5 \cdot 13/22}$
$ 4 (111)(20) {}^6G\rangle$	$-\sqrt{39/2 \cdot 77}$	$-\sqrt{2/77}$	$\sqrt{1/2 \cdot 3 \cdot 11}$
$ 4 (111)(20) {}^6F\rangle$	$-\sqrt{1/10}$		
$ 4 (111)(20) {}^6D\rangle$	$-\sqrt{2/21}$	$-(1/6)\sqrt{55/14}$	$(1/6)\sqrt{11/2}$
$ 4 (111)(00) {}^6S\rangle$	0		
$ 4 (211)(11) {}^6H\rangle$		$-(1/2)\sqrt{1/14}$	
$ 4 (211)(11) {}^6P\rangle$		$(1/2)\sqrt{11/42}$	
$ 4 (211)(20) {}^6I\rangle$		$(1/2)\sqrt{13/110}$	$(1/2)\sqrt{13/11 \cdot 7 \cdot 2}$
$ 4 (211)(20) {}^6G\rangle$		$-(3/7)\sqrt{2/11 \cdot 5}$	$-\sqrt{3/11 \cdot 7 \cdot 10}$
$ 4 (211)(20) {}^6D\rangle$		$-(1/14)\sqrt{11/2}$	$-(1/2)\sqrt{11/7 \cdot 5 \cdot 2}$
$ 4 (211)(21) {}^6G\rangle$		$-(1/7)\sqrt{13 \cdot 2/3}$	$(1/15)\sqrt{2 \cdot 13/7}$
$ 4 (211)(21) {}^6F\rangle$		$\sqrt{2/15}$	$-(1/3)\sqrt{7 \cdot 2/3 \cdot 11}$
$ 4 (211)(21) {}^6D\rangle$		$-(4/7)\sqrt{1/3}$	$-(1/3)\sqrt{5/7 \cdot 3}$
$ 4 (211)(30) {}^6K\rangle$			$-2\sqrt{17/77 \cdot 15}$
$ 4 (211)(30) {}^6I\rangle$		$(1/2)\sqrt{26/165}$	$(1/3)\sqrt{26/11 \cdot 7 \cdot 3}$
$ 4 (211)(30) {}^6H\rangle$		$(1/2)\sqrt{13/6 \cdot 7}$	$(19/30)\sqrt{2/3}$
$ 4 (211)(30) {}^6G\rangle$		$\sqrt{2/11 \cdot 3}$	$(7/30)\sqrt{7 \cdot 2/11}$
$ 4 (211)(30) {}^6F\rangle$			$-(1/6)\sqrt{7 \cdot 13 \cdot 2/55}$
$ 4 (211)(30) {}^6P\rangle$		$(1/2)\sqrt{1/6 \cdot 7}$	$-\sqrt{1/2 \cdot 3 \cdot 5}$
$ 4 (211)(21) {}^6K\rangle$			$-2\sqrt{3/11 \cdot 7 \cdot 5}$
$ 4 (211)(21) {}^6H\rangle$			$-(1/15)\sqrt{7}$

TABLA V

Coeficientes de parentesco fraccional para los términos $|6 (100)(10) {}^7F\rangle$ y $|6 (210)(21) {}^5D\rangle$ de la configuración fundamental $(4f^6)$ del ión Eu^{3+} .

ASCENDIENTES $4f^5$ / TERMINOS $4f^6$	$ 6 (100)(10) {}^7F\rangle$	$ 6 (210)(21) {}^5D\rangle$
${}^5 (110)(10) {}^4F\rangle$	$\sqrt{1/3}$	
${}^5 (110)(11) {}^4H\rangle$	$\sqrt{11/7 \cdot 3}$	$(3/7) \sqrt{3/5}$
${}^5 (110)(11) {}^4P\rangle$	$\sqrt{1/7}$	$-(1/7) \sqrt{22/5}$
${}^5 (211)(11) {}^4H\rangle$		$(3/7 \cdot 2) \sqrt{1/5 \cdot 2}$
${}^5 (211)(11) {}^4P\rangle$		$-(1/7 \cdot 2) \sqrt{11/5 \cdot 3}$
${}^5 (211)(20) {}^4G\rangle$		$(4/7) \sqrt{1/7 \cdot 2}$
${}^5 (211)(20) {}^4D\rangle$		$(1/7) \sqrt{11 \cdot 3/7 \cdot 2}$
${}^5 (211)(21) {}^4H\rangle$		$-(1/2) \sqrt{13/7 \cdot 5}$
${}^5 (211)(21) {}^4G\rangle$		$(1/7) \sqrt{13 \cdot 11/7 \cdot 5 \cdot 3}$
${}^5 (211)(21) {}^4F\rangle$		$-2 \sqrt{1/7 \cdot 3 \cdot 2}$
${}^5 (211)(21) {}^4D\rangle$		$-(5/7 \cdot 2) \sqrt{1/7}$
${}^5 (211)(30) {}^4H\rangle$		$-(1/7 \cdot 2) \sqrt{13 \cdot 5/3 \cdot 2}$
${}^5 (211)(30) {}^4G\rangle$		$-\sqrt{5/7 \cdot 3 \cdot 2}$
${}^5 (211)(30) {}^4F\rangle$		$-\sqrt{13/7 \cdot 5 \cdot 2}$
${}^5 (211)(30) {}^4P\rangle$		$-(17/7 \cdot 2) \sqrt{1/5 \cdot 3}$

Así pues, el cálculo de los citados coeficientes (32, 62) precisa de la obtención de los elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios U_q^K .

Un operador tensorial unitario que actúe sobre estados de una sola partícula fué definido por Racah(27) como:

$$\langle n1 || U^K || n'1 \rangle = \delta(n'n) \delta(1'1)$$

definición coincidente con la de Wybourne (63). Sin embargo, Judd (39) da una relación diferente

$$\langle n1 || U^K || n'1 \rangle = (2\kappa+1)^{1/2} \delta(n'n) \delta(1'1)$$

En cualquier caso, el operador tensorial unitario que actúe sobre un sistema multielectrónico es definido siempre como

$$U_q^K = \sum_i U_q^K(i)$$

Para calcular los elementos de matriz de los citados operadores tensoriales se utiliza la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \langle f^r J || U^K || f^{r'} J' \rangle &= \langle f^r \alpha U v S L J || U^K || f^{r'} \alpha' U' v' S' L' J' \rangle = \\ &(-1)^{S+\kappa-L-J'} ((2J+1)(2J'+1))^{1/2} W(LJL'J'; S \kappa) \cdot \\ &\langle f^r \alpha U v S L || U^K || f^{r'} \alpha' U' v' S' L' \rangle \quad [30] \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \langle f^r \alpha U v S L || U^K || f^{r'} \alpha' U' v' S' L' \rangle &= r \sum_{\bar{\psi}} \langle \psi || \bar{\psi} \rangle \quad [31] \\ \langle \bar{\psi} || \psi \rangle \langle f^{r-1} \bar{\psi} f \psi || U^K(r) || f^{r-1} \bar{\psi} f \psi' \rangle &= r \sum_{\bar{\psi}} \langle \psi || \bar{\psi} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \bar{\psi} | \psi \rangle = (-1)^{L+\kappa-3-L'} ((2L+1)(2L'+1))^{3/2} W(3, L, 3, L'; L, \kappa)$$

En estas expresiones se ha utilizado, para abreviar, la notación $\langle \psi | \bar{\psi} \rangle$ que designa los coeficientes de parentesco fraccional.

Una vez obtenidos los valores de los coeficientes de los operadores equivalentes de Stevens para unos ciertos valores J , los correspondientes a otros J' (para los mismos L y S) estarán relacionados con aquellos por las siguientes expresiones

$$\langle \psi J' | \alpha | \psi J \rangle = (-1)^{J'-J} \frac{2J'+1}{2J+1} \sqrt{\frac{(2J'-2)! (2J+3)!}{(2J-2)! (2J+3)!}}$$

$$\frac{W(L, J', L, J'; S, 2)}{W(L, J, L, J; S, 2)} \langle \psi J' | \alpha | \psi J \rangle$$

$$\langle \psi J' | \beta | \psi J \rangle = (-1)^{J'-J} \frac{2J'+1}{2J+1} \sqrt{\frac{(2J'-4)! (2J+5)!}{(2J+5)! (2J-4)!}}$$

[32]

$$\frac{W(L, J', L, J'; S, 4)}{W(L, J, L, J; S, 4)} \langle \psi J' | \beta | \psi J \rangle$$

$$\langle \psi J' | \gamma | \psi J \rangle = (-1)^{J'-J} \frac{2J'+1}{2J+1} \sqrt{\frac{(2J'-6)! (2J+7)!}{(2J+7)! (2J-6)!}}$$

$$\frac{W(L, J', L, J'; S, 6)}{W(L, J, L, J; S, 6)} \langle \psi J' | \gamma | \psi J \rangle$$

donde $W(L, J, L, J; S, \kappa)$ son los coeficientes W de Racah.

Los valores calculados aquí de los coeficientes correspondientes a los operadores equivalentes de Stevens, para los distintos niveles que intervienen en la interpretación de los espectros de emisión de los luminóforos estudiados en este trabajo, se dan en las Tablas VI y VII. Más adelante se tabulan también (Tablas VIII y IX) los elementos de matriz reducida de

TABLA VI

Valores de los coeficientes α , β y γ de los operadores equivalentes de Stevens para los términos $|5(110)(11)^4H\rangle$ $|5(211)(21)^4H\rangle$, $|5(211)(30)^4G\rangle$ de la configuración $4f^5$ del Sm^{3+}

OPERADOR VECTOR $ 5 L J\rangle$	α	β	γ
$ 5/2 H 5/2\rangle$	13/7.45	26/33.7.45	0
$ 5/2 H 7/2\rangle$	26/9.7.5	16.13/11.3.7.5	8.17/13.11.7.3
$ 5/2 H 9/2\rangle$	1/9.11	113.2/33.13.77.3	16.17/13.11.7.3
$ 5/2 H 11/2\rangle$	1762/13.77.15	2 /13.11.35.3	763.2/13.11.7.3
$ 3/2 F 5/2\rangle$	-11/7.5.3.2	17/11.7.5.3.2	0
$ 3/2 F 7/2\rangle$	-2/7.3	17/11.7.5.3	19.2 /13.11.7.3
$ 3/2 G 5/2\rangle$	0,006349	0,0004168	0
$ 3/2 G 7/2\rangle$	0,002934	0,000025	-0,000031

TABLA VII

Valores de los coeficientes α , β y γ de los operadores equivalentes de Stevens para los términos $|6(100)(10)^7F\rangle$ y $|6(210)(21)^5D\rangle$ de la configuración $4f^6$ del ión Eu^{3+}

OPERADOR VECTOR (S L J)	α	β	γ
$ 3 F 0\rangle$	0	0	0
$ 3 F 1\rangle$	1/5	0	0
$ 3 F 2\rangle$	$-11/7 \cdot 5 \cdot 3^2$	$-2/7 \cdot 3^3$	0
$ 3 F 3\rangle$	$-1/5 \cdot 3^3$	$1/11 \cdot 5 \cdot 3^2$	$-2/13 \cdot 11 \cdot 3^4$
$ 3 F 4\rangle$	$1/11 \cdot 7 \cdot 5$	$23/11^2 \cdot 7 \cdot 5 \cdot 3^2$	$2/13 \cdot 11^2 \cdot 7 \cdot 3$
$ 3 F 5\rangle$	$1/5 \cdot 3^3$	$2/11 \cdot 7 \cdot 5 \cdot 3^2$	$-1/13 \cdot 11 \cdot 7 \cdot 3^4$
$ 3 F 6\rangle$	$1/11 \cdot 3^2$	$-2/11^2 \cdot 5 \cdot 3^3$	$1/13 \cdot 11^2 \cdot 7 \cdot 3^4$
$ 2 D 0\rangle$	0	0	0
$ 2 D 1\rangle$	$4013/7^2 \cdot 5^2 \cdot 3 \cdot 2$	0	0
$ 2 D 2\rangle$	$4013/7^2 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 2$	$\frac{2 \cdot 19 \cdot 11743}{11 \cdot 7^2 \cdot 5 \cdot 3^4}$	0
$ 2 D 3\rangle$	$-4013/7^4 \cdot 5^2 \cdot 3^2 \cdot 2$	$-\frac{19 \cdot 11743}{11 \cdot 7^2 \cdot 5^2 \cdot 3^4 \cdot 2}$	0
$ 2 D 4\rangle$	$-4013/7^2 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 2$	$\frac{19 \cdot 11743}{11 \cdot 7^2 \cdot 5^2 \cdot 3^4 \cdot 2}$	0

los operadores tensoriales unitarios U^k , igualmente calculados.

II. 4. El modelo de carga puntual.

Durante la pasada década se utilizó de forma exhaustiva, para la interpretación de los espectros de emisión de iones en solución sólida, una aproximación al potencial de interacción (Van Vleck (64), Kramers (65), Penney y Schlapp (66)) conocida con el nombre de "modelo de carga puntual", el cual, aunque duramente criticado durante la década actual, ha proporcionado notables éxitos (67, 68) en la interpretación espectroscópica de sólidos luminescentes. La mayor parte de las críticas se deben a que dicho modelo no da una explicación realista de la interacción entre el ión activador y la matriz cristalina en que se halla incluido, ya que, el suponer una interacción puramente electrostática, elimina muchos tipos de contribuciones al potencial, de indudable importancia, tales como solapamiento de cargas, covalencia etc.

El modelo de carga puntual (50, 55 y 68) consiste, en esencia, en considerar que los iones que ocupan posiciones en la red cristalina próximas a las del ión activador (concentración muy diluida) son puntuales, admitiendo incluso la existencia de dipolos localizados en puntos de la red cristalina, de modo que su único efecto sobre la distribución de carga (no puntual) del ión huésped sea puramente electrostático.

El problema de determinar la forma funcional del potencial se simplifica, así, notablemente. Al jugar los iones vecinos un papel meramente pasivo, debido a la ausencia de solapamiento de sus cargas con las del ión activador, el potencial debe cumplir la ecuación de Laplace

$$\Delta V = 0$$

[33]

cuyas soluciones son los polinomios generalizados de Legendre. El potencial puede escribirse, por tanto, como un desarrollo en serie

TABLA VIII

Elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios U^k ($k = 2, 4, 6$) para vectores del tipo $|v U S L\rangle$ de la configuración 4f

OPERADOR VECTOR $ v U S L\rangle$	U^2	U^4	U^6
$ 5 (11) 5/2 H\rangle$	$-11 \cdot 13 / \sqrt{99 \cdot 14 \cdot 13}$	$-26/3 \sqrt{13 \cdot 7}$	$5 \cdot 17/3 \sqrt{17 \cdot 35}$
$ 5 (21) 3/2 F\rangle$	$1/3 \cdot 2$	$-17/22 \cdot 3$	$19/11 \cdot 3$
$ 5 (30) 3/2 G\rangle$	-0,1392596	0,109262	-0,257290
$ 6 (10) 3 F\rangle$	-1	-1	-1
$ 6 (21) 2 D\rangle$	$\frac{4013}{7 \cdot 2 \cdot 6}$	$\frac{19 \cdot 11 \cdot 743}{7 \cdot 18 \cdot 55}$	0

los operadores tensoriales unitarios U^k , igualmente calculados.

II. 4. El modelo de carga puntual.

Durante la pasada década se utilizó de forma exhaustiva, para la interpretación de los espectros de emisión de iones en solución sólida, una aproximación al potencial de interacción (Van Vleck (64), Kramers (65), Penney y Schlapp (66)) conocida con el nombre de "modelo de carga puntual", el cual, aunque duramente criticado durante la década actual, ha proporcionado notables éxitos (67, 68) en la interpretación espectroscópica de sólidos luminescentes. La mayor parte de las críticas se deben a que dicho modelo no da una explicación realista de la interacción entre el ión activador y la matriz cristalina en que se halla incluido, ya que, al suponer una interacción puramente electrostática, elimina muchos tipos de contribuciones al potencial, de indudable importancia, tales como solapamiento de cargas, covalencia etc.

El modelo de carga puntual (50, 55 y 68) consiste, en esencia, en considerar que los iones que ocupan posiciones en la red cristalina próximas a las del ión activador (concentración muy diluida) son puntuales, admitiendo incluso la existencia de dipolos localizados en puntos de la red cristalina, de modo que su único efecto sobre la distribución de carga (no puntual) del ión huésped sea puramente electrostático.

El problema de determinar la forma funcional del potencial se simplifica, así, notablemente. Al jugar los iones vecinos un papel meramente pasivo, debido a la ausencia de solapamiento de sus cargas con las del ión activador, el potencial debe cumplir la ecuación de Laplace

$$\Delta V = 0$$

[33]

cuyas soluciones son los polinomios generalizados de Legendre. El potencial puede escribirse, por tanto, como un desarrollo en serie

TABLA VIII

Elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios U^k ($k = 2, 4, 6$) para vectores del tipo $|v U S L\rangle$ de la configuración $4f$

OPERADOR VECTOR $ v U S L\rangle$	U^2	U^4	U^6
$ 5 (11) 5/2 H\rangle$	$-11 \cdot 13 / \sqrt{99 \cdot 14 \cdot 13}$	$-26/3 \sqrt{13 \cdot 7}$	$5 \cdot 17/3 \sqrt{17 \cdot 35}$
$ 5 (21) 3/2 F\rangle$	$1/3 \cdot 2$	$-17/22 \cdot 3$	$19/11 \cdot 3$
$ 5 (30) 3/2 G\rangle$	$-0,1392596$	$0,109262$	$-0,257290$
$ 6 (10) 3 F\rangle$	-1	-1	-1
$ 6 (21) 2 D\rangle$	$\frac{4013}{7 \cdot 2 \cdot 6}$	$\frac{19 \cdot 11 \cdot 743}{7 \cdot 18 \cdot 55}$	0

ión huésped un ión lantánido (capa 4f incompleta), el potencial tendrá solo términos hasta el orden $\kappa = 6$ (*).

Cuando un ión determinado se halla, en solitario, en el seno de un cristal, está sometido a la influencia de los diversos iones que constituyen dicho cristal. El campo eléctrico total, en la posición del ión huésped, será la superposición de los campos de cada uno de los iones, y su potencial la suma algebraica de los potenciales correspondientes a los distintos campos. Si todos los campos que contribuyen al campo resultante tienen la misma simetría, éste también la tendrá. Si los campos superpuestos tienen simetría distinta pueden darse dos casos:

- a) Que los grupos de transformaciones que dejan invariantes ambos campos no tengan ningún elemento común, en cuyo caso el campo total será completamente asimétrico.
- b) Que los citados grupos tengan en común un subgrupo, en cuyo caso dicho subgrupo será el grupo de simetrías del campo total.

Siendo la simetría un factor importante en la expresión del potencial efectivo (nótese que la simetría establece los términos que aparecen en la expresión [36]), no es tal factor el único. Otro factor relevante es el número de iones que, a la misma distancia, coordinan con el ión activador. Este factor, de importancia capital, da información sobre las constantes B_{κ}^q , pues proporciona su signo y su valor en función de las distancias del ión activador a sus vecinos.

Dentro de la aproximación electrostática, los coeficientes B_{κ}^q se calculan como sumas, para todos los iones vecinos, de los desarrollos en serie del potencial electrostático Ze/r creado por cada ión en la posición del ión huésped (**).

A pesar de las ya citadas críticas que ha sufrido el modelo de carga puntual, su utilidad, en la interpretación de espectros, es innegable. Tal éxito es debido a que la simetría de la expresión matemática, obtenida para el potencial de interacción, es

análoga a la que proporcionan otras teorías más refinadas, y a que las energías asignadas a los niveles responsables de los espectros de excitación y emisión proceden del ajuste empírico de ciertos parámetros, independientemente de que tales parámetros no describan o representen correctamente al potencial cristalino.

II. 5. Reglas de selección.

Cuando un sistema físico es perturbado mediante una interacción dependiente del tiempo, su Hamiltoniano H_0 pasa a ser

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad [39]$$

Debido a tal interacción el sistema evolucionará, durante un cierto tiempo, desde un estado inicial ψ_i a un estado final ψ_f . Un problema de gran interés, en la tarea que nos ocupa, es calcular la amplitud de probabilidad de que el sistema pase de su estado inicial a su estado final, o, al menos, averiguar si esta amplitud de probabilidad es o no nula. Este cálculo implica, entre otros factores, el conocimiento del elemento de matriz del Hamiltoniano de interacción entre los estados inicial y final. Si, como es costumbre, se desarrolla el Hamiltoniano de interacción en suma de contribuciones debidas a multipolos eléctricos y magnéticos, se podrá establecer cuales de dichas contribuciones son nulas y por tanto de que tipo es, en realidad, la transición.

Sea T_{if} un elemento de matriz de un operador T capaz de inducir una transición entre un estado inicial ψ_i y un estado final ψ_f .

$$T_{if} = \int \psi_i^* T \psi_f d\tau \quad [40]$$

Supongamos que la autofunción ψ_i , correspondiente al estado inicial, es una función base de la representación $\Gamma^{(i)}$, y que, análogamente, ψ_f es una función base de la representación $\Gamma^{(f)}$. Supongamos, además, que el operador T pertenece a la representa-

ción $r^{(f)}$, es decir, se transforma como las matrices de dicha representación.

Para que el elemento de matriz T_{if} no sea nulo, la integral [40] debe ser distinta de cero; pero tal integral es el producto escalar

$$\langle \psi_f, T\psi_i \rangle \quad [41]$$

producto que no será cero si la función $T\psi_i$ contiene a la ψ_f , o bien, si la representación $r^{(f)} \times r^{(i)}$ contiene, al descomponerla en suma de representaciones irreducibles, a la $r^{(f)}$.

Los operadores capaces de inducir transiciones entre niveles electrónicos (69) son los operadores "momento dipolar eléctrico", "momento dipolar magnético" y "momento cuadrupolar eléctrico".

El "momento dipolar eléctrico" para el grupo O' , que es el grupo de interés en los casos del SrS:Ce, SrS:Sm, CaS:Ce y BaS:Ce pertenece a la representación T_1 , siendo inmediato comprobar que

$$T_1 \times E_{1/2} = E_{1/2} + G$$

$$T_1 \times E_{5/2} = E_{5/2} + G$$

$$T_1 \times G = E_{1/2} + E_{5/2} + 2G$$

El "momento dipolar magnético" pertenece a la misma representación T_1 , por lo que, dará lugar a las mismas reglas de selección.

Las componentes del "momento cuadrupolar eléctrico" pertenecen a las siguientes representaciones de O' :

$$2z^2 - x^2 - y^2, \quad x^2 - y^2 \quad \text{pertenecen a } E$$

$$xy, \quad yz, \quad xz \quad \text{son funciones base de } T_2$$

y, en consecuencia,

$$E \times E_{1/2} = E_{5/2} \quad , \quad E \times E_{5/2} = E_{5/2} \quad , \quad E \times G = E_{1/2} + E_{5/2} + G$$

$$T \times E_{1/2} = E_{5/2} + G \quad , \quad T_2 \times E_{5/2} = E_{1/2} + G \quad , \quad T_2 \times G = E_{1/2} + E_{5/2} + 2G$$

Los grupos correspondientes al $La_2O_3:Sm$ y $LaOCl:Sm$ son, respectivamente, el C_{3v}^1 y el C_{4v}^1 , perteneciendo las componentes del "momento dipolar eléctrico" a las representaciones E y A_1 , las del "momento dipolar magnético" a E y A_2 , y las del "momento cuadrupolar eléctrico" a A_1 y E (para C_{3v}^1) y a A_1 , E , B_1 y B_2 (para C_{4v}^1). Las reglas de selección serán, en todos los casos,

$$E_{1/2}^T \rightarrow E_{1/2}^T \quad , \quad E_{1/2}^T \rightarrow E_{3/2}^T \quad , \quad E_{3/2}^T \rightarrow E_{1/2}^T \quad , \quad E_{3/2}^T \rightarrow E_{3/2}^T$$

Los grupos correspondientes al $La_2O_3:Eu$ y $LaOCl:Eu$ son los C_{3v} y C_{4v} (en la notación de Hermann y Mauguin $3m$ y $4mm$). Las componentes de los diversos operadores responsables de las transiciones pertenecen a las mismas representaciones que en el caso anterior, siendo ahora las reglas de selección las siguientes

a) Para el grupo C_{3v} ($3m$)

dipolares eléctricas:

$$A_1 \rightarrow A_1 \quad , \quad A_1 \rightarrow E \quad ; \quad A_2 \rightarrow A_2 \quad , \quad A_2 \rightarrow E \quad ; \quad E \rightarrow E \quad ,$$

$$E \rightarrow A_1 \quad , \quad E \rightarrow A_2$$

dipolares magnéticas:

$$A_1 \rightarrow A_2 \quad , \quad A_1 \rightarrow E \quad ; \quad A_2 \rightarrow A_1 \quad , \quad A_2 \rightarrow E \quad ; \quad E \rightarrow E \quad ,$$

$$E \rightarrow A_1 \quad , \quad E \rightarrow A_2$$

cuadripolares eléctricas:

$$\begin{aligned} A_1 &\rightarrow E, A_1 \rightarrow A_2; A_2 \rightarrow E, A_2 \rightarrow A_2; \\ E &\rightarrow A_1, E \rightarrow A_2, E \rightarrow E \end{aligned}$$

b) Para el grupo C_{4v} (4mm)

dipolares eléctricas:

$$\begin{aligned} A_1 &\rightarrow A_1, A_1 \rightarrow E; A_2 \rightarrow A_2, A_2 \rightarrow E; \\ B_1 &\rightarrow A_2, B_1 \rightarrow E; B_2 \rightarrow A_1, B_2 \rightarrow E; \\ E &\rightarrow E, E \rightarrow A_1; E \rightarrow A_2, E \rightarrow B_1, \\ E &\rightarrow B_2 \end{aligned}$$

dipolares magnéticas:

$$\begin{aligned} A_1 &\rightarrow A_2, A_1 \rightarrow E; A_2 \rightarrow A_1, A_2 \rightarrow E; \\ B_1 &\rightarrow B_2, B_1 \rightarrow E; B_2 \rightarrow B_1, B_2 \rightarrow E; \\ E &\rightarrow A_1, E \rightarrow A_2, E \rightarrow B_1, E \rightarrow B_2, \\ E &\rightarrow E \end{aligned}$$

cuadripolares eléctricas:

$$\begin{aligned} A_1 &\rightarrow A_1, A_1 \rightarrow B_1, A_1 \rightarrow B_2, A_1 \rightarrow E; \\ A_2 &\rightarrow A_2, A_2 \rightarrow B_1, A_2 \rightarrow B_2, A_2 \rightarrow E; \\ B_1 &\rightarrow E, B_1 \rightarrow B_1, B_1 \rightarrow A_1, B_1 \rightarrow A_2; \\ B_2 &\rightarrow E, B_2 \rightarrow B_2, B_2 \rightarrow A_2, B_2 \rightarrow A_1; \\ E &\rightarrow A_1, E \rightarrow A_2, E \rightarrow B_1, E \rightarrow B_2, \\ E &\rightarrow E \end{aligned}$$

II. 6. Programa de cálculo en FORTRAN IV para la obtención de los elementos de matriz del potencial de interacción.

Como ya se ha dicho en otro lugar de la presente memoria, resulta mucho más fácil, por lo que a la introducción de datos se refiere, desarrollar un programa de ordenador utilizando el cálculo directo de los coeficientes de Wigner que a través de la teoría de operadores equivalentes de Stevens; así pues, se ha desarrollado el citado programa atendiendo al siguiente planteamiento del problema.

Análisis.

Es sabido que el potencial cristalino puede desarrollarse, con toda generalidad, en serie de armónicos esféricos, o de los operadores tensoriales C_q^k . Así,

$$V = \sum_{k,q,i} B_k^q C_q^k(i)$$

cuyos elementos de matriz pueden ser expresados en función de los operadores tensoriales unitarios como sigue:

$$\begin{aligned} \langle f^r \alpha S L J J_z | \sum_{k,q,i} B_k^q C_q^k(i) | f^r \alpha' S L' J' J'_z \rangle &= \sum_{k,q} B_k^q \cdot \\ \langle f^r || C^k || f^r \rangle \langle f^r \alpha S L J J_z | U_q^k | f^r \alpha' S L' J' J'_z \rangle & \end{aligned} \quad [42]$$

siendo $C_q^k = \sum_i C_q^k(i)$, donde i representa las coordenadas del i -ésimo electrón.

Es necesario calcular, pues, los elementos de matriz de los operadores tensoriales unitarios U_q^k , así como los elementos de matriz reducida $\langle f^r || C^k || f^r \rangle$ de los operadores C^k que actúan sobre estados de una sola partícula.

Los primeros se calculan aplicando el teorema de Wigner-Eckart, en función de sus elementos de matriz reducida

$$\langle f^r \alpha S L J J_z | U_q^k | f^r \alpha' S' L' J' J'_z \rangle = (-1)^{J-J_z} \cdot \begin{pmatrix} J & \kappa & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \cdot \langle f^r \alpha S L J || U^k || f^r \alpha' S' L' J' \rangle \quad [43]$$

Los elementos de matriz reducida de C^k , cuando actúan sobre estados de una partícula, se obtienen fácilmente a partir de la expresión

$$\langle 1 || C^k || 1 \rangle = (-1) ((2I+1)(2I'+1))^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & \kappa & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [44]$$

La expresión de los elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios U^k puede ser considerada como la del producto de un operador de rango κ , actuando sobre estados de L (momento angular orbital), por un operador de rango cero, actuando sobre estados de S (spin) (35), con lo que se obtiene

$$\langle f^r \alpha S L J || U^k || f^r \alpha' S' L' J' \rangle = (-1)^{S+L+J'+\kappa} ((2J+1)(2J'+1))^{1/2} \cdot \begin{Bmatrix} J & J' & \kappa \\ L & L & S \end{Bmatrix} \langle f^r \alpha S L || U^k || f^r \alpha' S' L' \rangle \quad [45]$$

Con estas expresiones se calculan, fácilmente, los elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios U^k entre estados $L S$.

Desarrollo del programa.

El programa general que permite calcular el valor de la expresión consta de un pequeño bloque central, el cual da el resultado buscado en función de resultados parciales dados por varios subprogramas "function" que calculan, respectivamente, los valores de los símbolos $3j$ de Wigner y de los $6j$ de Racah, así como los elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales U^k entre estados $L S$.

Los nombres de las variables utilizadas pueden identificarse

en el programa utilizando la siguiente relación

Datos

V1 , V2	"Seniority" de los estados inicial y final.
W11, W12, W13	Valores de los números cuánticos ω_1 , ω_2 y ω_3 del estado inicial.
W21, W22, W23	Idem del estado final.
U11 , U12	Valores de los números cuánticos u_1 y u_2 del estado inicial.
U21 , U22	Idem del estado final.
VB	"Seniority" de los estados "padres".
WB1, WB2, WB3	Valores de los números cuánticos ω_1 , ω_2 y ω_3 de los estados "padres".
UB1 , UB2	Valores de los números cuánticos u_1 y u_2 de los estados "padres"
N	Cota del número máximo de estados "padres" considerados.
K	Rango del operador tensorial unitario cuyos elementos de matriz se calculan.
LQ	Componente z de K
S1 , S2	Spin de los estados inicial y final.
EL1 , EL2	Momento angular orbital de los estados inicial y

final.

EJ1 , EJ2 Momento angular total de los estados inicial y final.

EM1 , EM2 Tercera componente de EJ1 y EJ2, respectivamente.

ELM Momento angular orbital de los electrones individuales en la configuración de que se trate.

EN Número de electrones en la citada configuración.

Variables importantes cuyos resultados se obtienen.

UT Elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios entre estados L S. Se obtienen mediante una función definida dentro del propio programa principal.

EMRUT Elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios entre estados L S J. Análogamente se calculan mediante una función definida dentro del propio programa principal, pero haciendo uso del subprograma FUNCTION SY6JOT.

EMUT Elementos de matriz de los términos del potencial correspondiente al operador tensorial U^k . Se calcula en el programa principal pero haciendo uso del subprograma FUNCTION SY3JOT.

Subprogramas FUNCTION.

FUNCTION SY6JOT Calcula los símbolos $6j$ de Racah, por medio del subprograma FUNCTION DELT.


```
0027      EMUT=((-1.)**L1)*SY3JOT(EJ1,EK,EJ2,EP,EQ,EM2)*
1EMRUT*(-1.)*(2.*ELM+1.)*SY3JOT
2(ELM,EK,ELM,G,0,C)
0028      WRITE(6,300)
0029      300 FORMAT(3X,2HEK,3X,2HEQ,3X,2HV1,3X,2HW1,2X,2HU1,
13X,2HS1,3X,2HL1,3X,2HJ1,3X,2HM1,
24X,2HV2,3X,2HW2,2X,2HL2,3X,2HS2,
33X,2HL2,3X,2HJ2,3X,2HM2)
0030      WRITE(6,301) EK,EQ,V1,W11,W12,W13,U11,U12,S1,
1EL1,EJ1,EM1,V2,W21,W22,W23,U21,
2U22,S2,EL2,EJ2,EM2
0031      301 FORMAT(2X,F4.1,2X,F4.1,3X,I1,2X,3I1,2X,2I1,2X,
1F4.1,2X,F4.1,2X,F4.1,2X,F4.1,4X,
2I1,2X,3I1,2X,2I1,2X,F4.1,2X,
3F4.1,2X,F4.1,2X,F4.1)
0032      WRITE(6,302)
0033      302 FORMAT(10X,2HLT,10X,5HEMRUT,10X,4HEMUT)
0034      WRITE(6,303)UT,EMRUT,EMUT
0035      303 FORMAT(3X,F10.5,7X,F10.5,4X,F10.5)
0036      GO TO 1
0037      91 STOP
0038      END
```

```
0001      FUNCTION SY6JOT (EJ1,EJ2,EJ3,EJG1,EJG2,EJG3)
C      PROGRAMA DE CALCULO DE SIMBOLOS 6J
0002      SY6JOT =0.
0003      SJ1= EJ1 +EJ2+EJ3
0004      SJ2= EJ1 + EJG2 + EJG3
0005      SJ3= EJG1 + EJ2 + EJG3
0006      SJ4= EJG1 + EJG2 + EJ3
0007      SJ5= EJ1 + EJ2 + EJG1 + EJG2
0008      SJ6= EJ2 + EJ3 + EJG2 + EJG3
0009      SJ7= EJ3 + EJ1 + EJG3 +EJG1
0010      SMAX = AMAX1( SJ1,SJ2, SJ3, SJ4 )
0011      SMIN= AMIN1( SJ5, SJ6, SJ7)
0012      IF(SMAX.GT.SMIN) GO TO 92
0013      N=SMIN
0014      T=SMAX
0015      J=T
0016      SUMM =((-1.)**J)* GAMMA(T+2.)/GAMMA(T-SJ1+1.)*
1GAMMA(T-SJ2+1.)*GAMMA(T-SJ3+
21.)*GAMMA(T-SJ4+1.)*GAMMA(SJ5-
3T+1.)*GAMMA(SJ6-T+1.)*GAMMA
4(SJ7-T+1.)
0017      IF(SMAX.EQ.SMIN) GO TO 40
0018      L = SMIN - SMAX
```

```
0019      DO 30 I=1,L
0020          Z=I
0021          T = SMAX + Z
0022          J=T
0023          DNUM=((-1.)**J)*GAMMA(T+2.)
0024          DNOM=GAMMA(T-SJ1+1.)*GAMMA(T-SJ2+1.)*GAMMA(T-
1SJ3+1.)*GAMMA(T-SJ4+1.)*GAMMA
2(SJ5-T+1.)*GAMMA(SJ6-T+1.)*
3GAMMA(SJT-T+1.)
0025          SUMM=SUMM+(DNUM/DNOM)
0026      30 CONTINUE
0027      40 SQDELT=SQRT(DELT(EJ1,EJ2,EJ3) * DELT(EJ1,EJG2,
1EJG3)*DELT(EJG1,EJ2,EJG3)*DELT
2(EJG1,EJG2,EJ3))
0028          SY6JOT =SQDELT * SUMM
0029      52 RETURN
0030          END
```

```
0001      FUNCTION DELT (EK1, EK2,EK3)
0002          DELT=0.
0003          FEK1= EK1+ EK2- EK3
0004          FEK2= EK2+ EK3-EK1
0005          FEK3= EK3+ EK1- EK2
0006          FEK4= EK1+ EK2+ EK3+ 1.
0007          DELT= GAMMA(FEK1+ 1.) * GAMMA(FEK2 + 1.) *
1GAMMA(FEK3+1.)/GAMMA(FEK4+1.)
0008          RETURN
0009          END
```

```
0001      FUNCTION SY3JOT (EJ1,EJ2,EJ3,EM1,EM2,EM3)
0002          DIMENSION FAC(2),FACT(3)
0003          SY3JOT=0.
0004          EM3=-EM3
0005          EMT=EM1+EM2+EM3
0006          IF(EMT.NE.0.) GO TO 53
0007          YET=EJ1+EJ2
0008          ZET=ABS(EJ1-EJ2)
0009          IF((EJ3.GT.YET).OR.(EJ3.LT.ZET)) GO TO 93
0010          FAC(1)=EJ3-EJ2+EM1
0011          FAC(2)=EJ3-EJ1-EM2
0012          FACT(1)=EJ1+EJ2-EJ3
0013          FACT(2)=EJ1-EM1
0014          FACT(3)=EJ2+EM2
0015          ZMIN=AMINI(FAC(1),FAC(2))
```

```

0016      ZMAX=AMIN(FACT(1),FACT(2),FACT(3))
0017      IF(ZMIN.LT.0.) GO TO 5
0018      ZMIN=0.
0019      N=ZMAX
0020      2  Z=ZMIN
0021      L=Z
0022      SUM=(((-1.)**L)RIGAMMA(Z+1.)*GAMMA(FAC(1)+Z+1.)*
1GAMMA(FAC(2)+Z+1.)*GAMMA(FACT
2(1)-Z+1.)*GAMMA(FACT(2)-Z+1.)
3*GAMMA(FACT(3)-Z+1.))
0023      IF(N.EQ.0) GO TO 6
0024      DO 3 I=1,N
0025      Z=ZMIN+I
0026      L=Z
0027      3  SUM=SUM+((( (-1.)**L)R(GAMMA(Z+1.)*GAMMA(FAC(1)+
1Z+1.)*GAMMA(FAC(2)+Z+1.)*GAM
2MA(FACT(1)-Z+1.)*GAMMA(FACT(2)
3-Z+1.)*GAMMA(FACT(3)-Z+1.)))
0028      GO TO 6
0029      5  ZMIN1=ABS(ZMIN)
0030      IF(ZMIN1.GT.ZMAX) GO TO 93
0031      NMAX=ZMAX
0032      NMIN=ZMIN1
0033      N=NMAX-NMIN
0034      ZMIN=ZMIN1
0035      GO TO 2
0036      6  J=EJ1-EJ2-EM3
0037      DREIK=(((-1.)**J)*SORT(GAMMA(EJ1+EJ2-EJ3+1.)*
1GAMMA(EJ2+EJ3-EJ1+1.)*GAMMA
2(EJ3+EJ1-EJ2+1.)*RGAMMA(EJ1+EJ2
3+EJ3+2.))
0038      SYFAC=SQRT(GAMMA(EJ1+EM1+1.)*GAMMA(EJ1-EM1+1.))*
1GAMMA(EJ2+EM2+1.)*GAMMA(EJ2-
2EM2+1.)*GAMMA(EJ3+EM3+1.)*GAM
3MA(EJ3-EM3+1.))
0039      SY3JOT=DREIK*SYFAC*SUM
0040      93 RETURN
0041      END

```

* Nota de la pág. 80

En la monografía de Prather (68) vienen dados los términos que deben intervenir en la expresión 36 para cada grupo de simetría.

** Nota de la pág. 80

Recuérdese que el ión huésped no se considera puntual.

III. RESULTADOS E INTERPRETACION

En lo que sigue se exponen los resultados obtenidos en medidas experimentales de los espectros luminiscentes de tres iones diferentes, en el seno de diversas matrices cristalinas, así como su interpretación a la luz de la teoría expuesta.

Los tres iones activadores estudiados (Cerio, Samario, Europio) han sido elegidos por su importancia tecnológica (luminóforos sensibles al IR, luminóforos termoestimulables, revestimientos fluorescentes de tubos de RC, etc.) e histórica.

Las matrices cristalinas utilizadas han sido de tres tipos: En primer lugar se ha trabajado con cristales de simetría cúbica (SrS, CaS, y BaS), debido a la alta simetría que poseen, lo cual permite esperar que cada nivel del ión libre se desdoble en un número pequeño de subniveles. En segundo lugar se han utilizado otras redes cristalinas (La_2O_3 y LaOCl) que poseen simetrías más bajas (trigonal y tetragonal, respectivamente) con el objeto de estudiar el efecto producido al disminuir la simetría del campo que actúa sobre el ión huésped.

Estos productos, en forma de materiales policristalinos (polvo) de alta pureza y excelente grado de cristalinidad, fueron purificados, sintetizados y activados, con las Tierras Raras citadas, en los laboratorios del CIDA y del Instituto de Optica (Madrid). Las técnicas de preparación ya han sido descritas con detalle (46, 47, 72, 75, 76).

III. 1. Análisis de los espectros de luminiscencia del ión Sm^{3+} como activador.

Se han estudiado los espectros de emisión del ión Sm^{3+} , en posición sustitucional en el seno de tres tipos diferentes de redes cristalinas: SrS (cúbico), La_2O_3 (trigonal) y LaOCl (tetragonal). Tras identificar los niveles del ión libre responsables de los espectros de luminiscencia, se han calculado sus nuevas energías, en cada caso, dando cuenta de la "constricción" de niveles

por efecto de la interacción del ión activador y el campo del cristal. También se ha estudiado el desdoblamiento que sufren los niveles iónicos, debido a la pérdida de simetría del Hamiltoniano del ión, al ser introducido en cada matriz cristalina, calculándose la magnitud de dicho desdoblamiento. El planteamiento teórico se basa en el modelo de carga puntual, en el que la teoría de grupos da cabal cuenta de aquel desdoblamiento. Los elementos de matriz del potencial se han obtenido utilizando los operadores equivalentes de Stevens, Elliot y Judd.

A) Espectro de emisión del SrS:Sm.

1. Estructura cristalina.

El ión Sm^{3+} ha sido introducido en la red cristalina del SrS en posición supuestamente sustitucional del catión base. Puesto que el ión sustituido (Sr^{2+}) es divalente, mientras que el sustituyente (Sm^{3+}) es trivalente, para introducir el ión activador en la posición citada se hace necesaria la presencia de un compensador de carga. En este caso se ha empleado el ión Li^+ (se utilizó LiF como fundente), esperándose que dos iones Sr^{2+} sean sustituidos por un ión Sm^{3+} y un ión Li^+ .

Cada ión Sr^{2+} , y por tanto cada ión activador que lo sustituya, se encuentra en una posición de simetría cúbica y coordinación octaédrica, tal y como indica la figura 12. La estructura cristalina de la matriz ha sido verificada con los correspondientes diagramas de difracción de rayos X (fig. 13).

2. El potencial de interacción.

Los efectos del campo electrostático sobre el espectro de un ión son de dos clases: a) uno de tipo cualitativo que depende de la simetría del campo, la cual es tomada en cuenta por la presencia o ausencia de unos u otros términos Z_q^K en la expresión del

Sr S : Sm

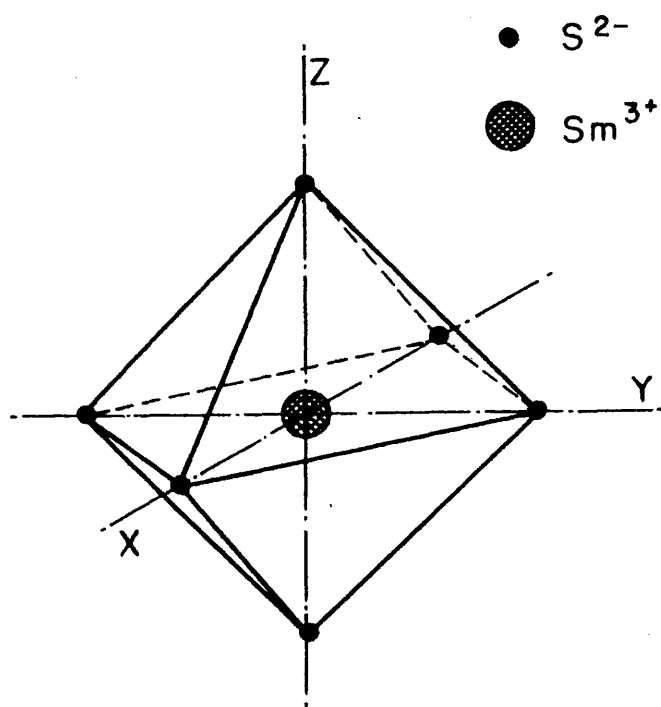


Fig. 12.- Supuesta simetría y coordinación puntual de la posición del ión Sm³⁺ en la red cúbica del Sulfuro de Estroncio.

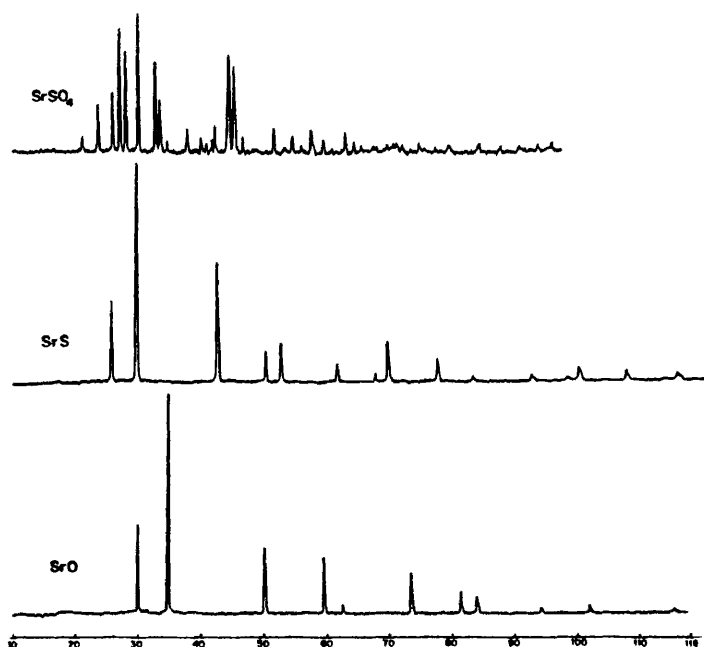


Fig. 13.- Diagrama de difracción de rayos X del SrS preparado en los laboratorios del CIDA, comparado con los del SrSO₄ y SrO (únicos compuestos posibles en el SrS como fases-impureza).

potencial; b) otro de tipo cuantitativo que depende del signo y de los valores de los coeficientes B_k^q .

La simetría del potencial debido al campo del cristal, que, como se sabe, es independiente de toda referencia al modelo electrostático, dependerá, como es de suponer, de la simetría de los distintos términos del desarrollo del potencial, siendo su simetría global aquella que sea común a todos los términos del potencial. Recíprocamente, si la simetría es conocida por consideraciones de otro tipo, podemos saber qué términos deben incluirse en el desarrollo del potencial para describir tal simetría. Prather (68) hizo un cuidadoso análisis del comportamiento de todos los armónicos esféricos bajo todas las operaciones de simetría que forman parte de los grupos puntuales, tabulando, a renglón seguido, los términos que han de intervenir en el desarrollo del potencial para grupos no cúbicos.

Al considerar el desarrollo del potencial [36] y el cálculo de sus coeficientes [37], queda claro que los coeficientes B_k^q dependerán de la elección del sistema de coordenadas. Por otro lado, es también evidente que todas las expresiones [36] del potencial han de ser físicamente equivalentes, y que la elección entre un sistema y otro depende únicamente de cual de ellos sea el que proporciona una descripción más sencilla.

Los grupos cúbicos presentan un grado de simetría superior al de los demás grupos puntuales. En particular, el grupo O_h , que es el que nos interesa ahora, incluye ejes de "orden cuatro" dirigidos según los ejes coordenados Ox , Oy y Oz ; ejes de "orden tres" a lo largo de la diagonal principal de cada octante; y ejes de "orden dos" a lo largo de las diagonales de los planos coordenados. Estas simetrías no pueden resultar, como en los otros grupos puntuales, de considerar los elementos de simetría comunes a los diferentes términos del potencial, ya que dependen de ciertas relaciones fijas entre los coeficientes. Es decir, se trata de simetrías que surgen de valores accidentales de los coeficientes para un determinado caso de simetría de orden inferior. A título de ejemplo piénsese en el paso del grupo D_4 , que representa la simetría rota

cional de un prisma rectangular, al grupo O_h , que representa la de un cubo, por el solo hecho de hacerse los tres ejes OX , OY y OZ equivalentes.

Con todas estas consideraciones el potencial para un punto con simetría cúbica y coordinación octaédrica (58) podrá escribirse así

$$V = D_4 \left(\frac{7}{2} C_0^4 + \frac{1}{4} \sqrt{140} C_4^4 \right) + D_6 \left(\frac{3}{4} C_0^6 - \frac{3}{8} \sqrt{28} C_4^6 \right) \quad [46]$$

con

$$D_4 = \frac{Ze^2 r^4}{R^5} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \quad \text{y} \quad D_6 = \frac{Ze^2 r^6}{R^7} \sqrt{\frac{13}{4\pi}}$$

o bien

$$V = C_4 (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) + C_6 ((x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^4 + y^4 + x^2 y^4 + x^4 z^2 + x^2 z^4 + y^4 z^2 + y^2 z^4 - \frac{15}{16} r^6)) \quad [47]$$

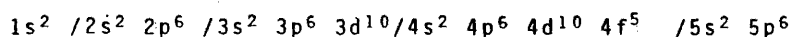
siendo

$$C_4 = \frac{35}{4} \frac{Ze^2}{R^5} \quad \text{y} \quad C_6 = \frac{21}{2} \frac{Ze^2}{R^7}$$

En ambos casos Ze es la carga del núcleo de los iones que crean el campo, e es la carga del electrón y R la distancia entre vecinos más próximos.

3. El ión Sm^{3+} libre.

El ión Sm^{3+} , en su configuración fundamental, contiene cinco electrones en la capa 4f:



Esta configuración da lugar a un buen número de términos que se desdoblan, por interacción spin-órbita, en muchos niveles. De entre todos ellos, el primero que está a suficiente distancia del fundamental -el escogido para explicar el espectro de emisión observado cuando este ión activa al SrS- es el correspondiente a una energía de 20.010 cm^{-1} . Este nivel corresponde a un momento angular total $J= 7/2$, siendo los términos que dan una contribución más importante el ${}^4G^0_4$ y el ${}^4F^0_3$, los cuales corresponden a los términos $|5 (211)(30) 3/2 G^0\rangle$ y $|5 (211)(21) 3/2 F^0\rangle$ en notación de Racah (29).

El primero de dichos términos contribuye con un 34% y el segundo con un 20%. La figura 14 muestra la clasificación de los primeros niveles de la configuración fundamental del Sm^{3+} según Dieke, Crosswhite y Dunn (70). Los valores numéricos de las energías de los niveles del ión Samario están tomados de los trabajos de Dieke (70) y Martin et al. (71).

4. Espectro de emisión.

En un campo cúbico los niveles del ión libre se descomponen, según se indica en la Tabla X. Para explicar el espectro de emisión (fig. 15) es necesario tener en cuenta, a parte del nivel $({}^4F^0_3 - {}^4G^0_4)_{7/2}$, los niveles ${}^6H_{5/2}$ (fundamental), ${}^6H_{7/2}$ y ${}^6H_{9/2}$.

Calcular la magnitud del desdoblamiento de los niveles del ión por acción del campo cristalino, supone calcular previamente los elementos de matriz del potencial de interacción para dichos subniveles. Para ello se han utilizado, como funciones de onda, las funciones base de las representaciones irreducibles del grupo O'_h , que, como es sabido, es el grupo de simetrías del cristal. En la Tabla XI aparecen las funciones de onda correspondientes a cada uno de los citados subniveles.

Los elementos de matriz del potencial vienen en función de los parámetros λ_j y u_j , que, como se recordará, contienen la

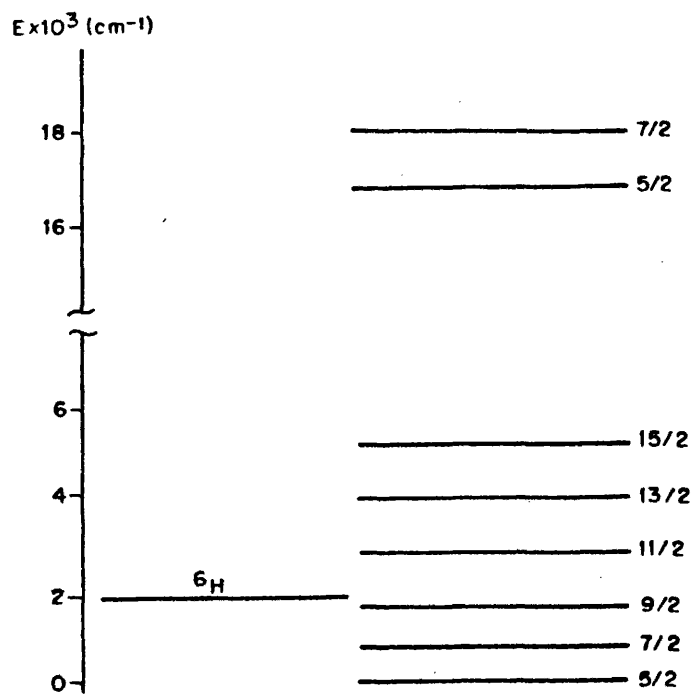


Fig. 14.- Diagrama de niveles del Sm^{3+} según Dieke, Crosswhite y Dunn.

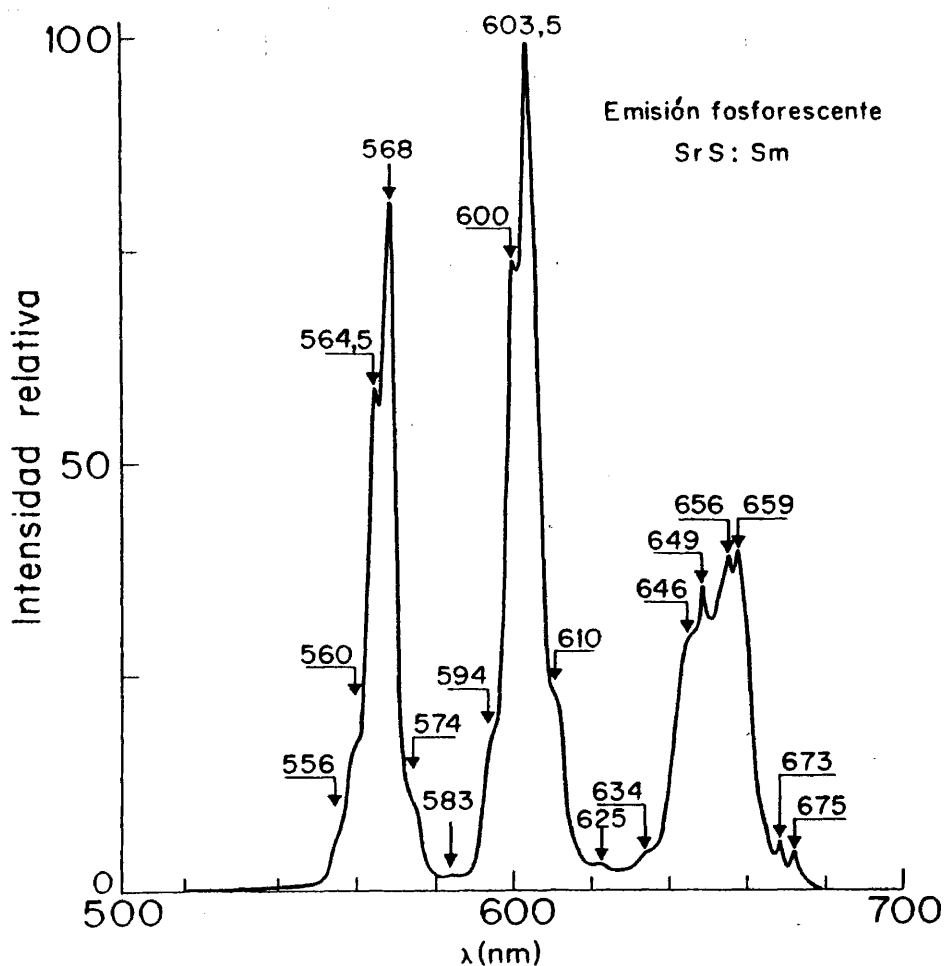


Fig. 15.- Espectro de emisión luminiscente del SrS:Sm a la temperatura ordinaria. λ excitación = 282 nm. Este espectro fue inicialmente obtenido por medidas de fluorescencia, pero posteriormente se optó por las de fosforescencia, habida cuenta de la mejor nitidez y resolución logradas, particularmente en el lado de ondas largas (mayores de 620 nm).

Nota: Cuando los espectros de fluorescencia y fosforescencia de una misma muestra coinciden, se prefieren los últimos por ser de mayor pureza espectral (ausencia total de fotones Rayleigh y de armónicos del haz excitante), lo que permite estrechar rendija y aumentar la ganancia instrumental.

TABLA X

Descomposición de los niveles del ión Sm^{3+} por acción de un campo cúbico.

TERMINOS	NIVELES	SUBNIVELES STARK
${}^6\text{H}$	${}^6\text{H}_{5/2}$	$G + E_{5/2}$
	${}^6\text{H}_{7/2}$	$E_{02} + G + E_{3/2}$
	${}^6\text{H}_{9/2}$	$E_{42} + G^{(1)} + G^{(2)}$
	${}^4\text{F}_{7/2} - {}^6\text{G}_{7/2}$	$E_{12} + G + E_{62}$

TABLA XI

Funciones de onda de los diferentes subniveles del ión Sm^{3+} en un campo cúbico.

$J = 5/2$ $\Psi_{1,2}(E_{5/2}) = (1/\sqrt{6})(5/2 \pm 5/2\rangle - \sqrt{5} 5/2 \pm 3/2\rangle)$ $\Psi_{1,2}(G) = 5/2 \pm 1/2\rangle$ $\Psi_{3,4}(G) = (1/\sqrt{6})(\sqrt{5} 5/2 \pm 5/2\rangle + 5/2 \pm 3/2\rangle)$
$J = 7/2$ $\Psi_{1,2}(E_{7/2}) = \sqrt{5/12} (7/2 \pm 7/2\rangle + (7/\sqrt{35}) 7/2 \pm 1/2\rangle)$ $\Psi_{1,2}(E_{9/2}) = (1/2)(\sqrt{3} 7/2 \pm 5/2\rangle - 7/2 \pm 3/2\rangle)$ $\Psi_{3,4}(G) = \sqrt{7/12} (7/2 \pm 7/2\rangle - (5/\sqrt{35}) 7/2 \pm 1/2\rangle)$ $\Psi_{5,6}(G) = (1/2)(7/2 \pm 5/2\rangle + \sqrt{3} 7/2 \pm 3/2\rangle)$
$J = 9/2$ $\Psi_{1,2}(E_{9/2}) = (1/\sqrt{24})(3 9/2 \pm 9/2\rangle + \sqrt{14} 9/2 \pm 1/2\rangle + 9/2 \pm 7/2\rangle)$ $\Psi_{1,2}(G^a) = (1/\sqrt{10})(\sqrt{7} 9/2 \pm 3/2\rangle + \sqrt{3} 9/2 \pm 5/2\rangle)$ $\Psi_{3,4}(G^a) = (1/\sqrt{40})(5 9/2 \pm 9/2\rangle - \sqrt{14} 9/2 \pm 1/2\rangle - 9/2 \pm 7/2\rangle)$ $\Psi_{5,6}(G^a) = (1/\sqrt{10})(\sqrt{7} 9/2 \pm 3/2\rangle - \sqrt{3} 9/2 \pm 5/2\rangle)$ $\Psi_{7,8}(G^a) = (1/\sqrt{15})(9/2 \pm 1/2\rangle - \sqrt{14} 9/2 \pm 7/2\rangle)$

dependencia radial de las funciones de onda y del potencial. Las expresiones de dichos elementos de matriz son las siguientes:

$$\begin{aligned} \langle E_{5/2}(5/2) | V | E_{5/2}(5/2) \rangle &= -4,499 \lambda_{5/2} \\ \langle G(5/2) | V | G(5/2) \rangle &= 2,250 \lambda_{5/2} \\ \langle E_{7/2}^{(i)}(7/2) | V | E_{7/2}^{(i)}(7/2) \rangle &= 15,740 \lambda_{7/2}^{(i)} - 50,580 \mu_{7/2}^{(i)} \\ \langle E_{9/2}^{(i)}(9/2) | V | E_{9/2}^{(i)}(9/2) \rangle &= -20,240 \lambda_{9/2}^{(i)} - 30,370 \mu_{9/2}^{(i)} \\ \langle G^{(i)}(7/2) | V | G^{(i)}(7/2) \rangle &= 2,240 \lambda_{7/2}^{(i)} + 40,490 \mu_{7/2}^{(i)} \\ \langle E_{9/2}(9/2) | V | E_{9/2}(9/2) \rangle &= 44,100 \lambda_{9/2} - 108,000 \mu_{9/2} \\ \langle G^i(9/2) | V | G^i(9/2) \rangle &= 18,920 \lambda_{9/2} + 81,000 \mu_{9/2} \\ \langle G^s(9/2) | V | G^s(9/2) \rangle &= -28,330 \lambda_{9/2} - 32,400 \mu_{9/2} \end{aligned}$$

donde

$$\lambda_{5/2} = \frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \beta_{5/2} \langle r^4 \rangle_{60}$$

$$\lambda_{7/2}^{(i)} = \frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \beta_{7/2}^{(i)} \langle r^4 \rangle_{60}$$

$$\lambda_{9/2} = \frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \beta_{9/2} \langle r^4 \rangle_{60}$$

$$\mu_{5/2} = 0$$

$$\mu_{7/2}^{(i)} = -210 \frac{Ze^2}{9R^7} \gamma_{7/2}^{(i)} \langle r^6 \rangle$$

$$\mu_{9/2} = -630 \frac{Ze^2}{9R^7} \gamma_{9/2} \langle r^6 \rangle$$

Los parámetros β_j y γ_j , y en su caso α_j , representan abreviadamente los coeficientes numéricos de los operadores equiva-

lentes de Stevens.

Los valores de los coeficientes (α y β) de los operadores equivalentes de Stevens, que aparecen en estas expresiones, se dieron en la tabla VI. Con estos datos pueden ya escribirse los elementos de matriz del potencial, entre los vectores base de las representaciones irreducibles del grupo cúbico, en función de dos únicos parámetros λ y μ . Llamando

$$\lambda = \lambda_{5/2} = 60 \frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \beta_{5/2} \langle r^4 \rangle$$

queda

$$\lambda_{7/2}^{(i)} = \frac{\beta_{7/2}^{(i)}}{\beta_{5/2}} \lambda$$

$$\lambda_{9/2} = \frac{\beta_{9/2}}{\beta_{5/2}} \lambda$$

con $i = F, G, H$

De la misma manera, si

$$\mu = \mu_{7/2} = -210 \frac{Ze^2}{9R^7} \gamma_{7/2} \langle r^6 \rangle$$

queda

$$\mu_{9/2} = \frac{\gamma_{9/2}}{\gamma_{7/2}} \mu$$

lo que permite escribir (considerando el nivel ${}^4F_{7/2}$ como el nivel excitado desde el cual ocurren transiciones a los ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$ y ${}^6H_{9/2}$)

$$\langle E_{5/2}(5/2) | V | E_{5/2}(5/2) \rangle = -4,499 \lambda$$

$$\langle G(5/2) | V | G(5/2) \rangle = 2,250 \lambda$$

$$\langle E_{7/2}^H(7/2) | V | E_{7/2}^H(7/2) \rangle = 1,272 \lambda - 50,580 \mu$$

$$\langle E_{5/2}^H(7/2) | V | E_{5/2}^H(7/2) \rangle = -1,636 \lambda - 30,370 \mu$$

$$\langle G^H(7/2) | V | G^H(7/2) \rangle = 0,181 \lambda + 40,490 \mu$$

$$\langle E_{1/2}^F(7/2) | V | E_{1/2}^F(7/2) \rangle = 0,104 \lambda - 12,560 \mu$$

$$\langle E_{3/2}^F(7/2) | V | E_{3/2}^F(7/2) \rangle = -0,134 \lambda - 7,540 \mu$$

$$\langle G^F(7/2) | V | G^F(7/2) \rangle = 0,015 \lambda + 10,060 \mu$$

$$\langle E_{1/2}^G(9/2) | V | E_{1/2}^G(9/2) \rangle = 1,490 \lambda + 37,380 \mu$$

$$\langle G^G(9/2) | V | G^G(9/2) \rangle = 0,639 \lambda + 37,380 \mu$$

$$\langle G^2(9/2) | V | G^2(9/2) \rangle = -0,956 \lambda - 14,950 \mu$$

El modelo de carga puntual predice que λ es positivo y μ negativo, así que el orden de los niveles queda como en la figura 16a.

Como puede observarse en la figura 15 el espectro de emisión consta de dieciocho bandas cuyos valores experimentales se dan en la Tabla XIII. Las nueve primeras aparecen ya publicadas en dos trabajos, uno de ellos de S. Terol y A. Perales (72) y el otro de Keller y Petit (73).

Para calcular los parámetros λ y μ se ha hecho un ajuste -procedimiento de mínimos cuadrados- de las expresiones teóricas correspondientes a las energías de las cinco transiciones permitidas (desde el nivel ${}^4F_{7/2}$ a ${}^6H_{5/2}$) a sus respectivos valores experimentales, resultando:

$$\lambda = 57,530 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \mu = -10,460 \text{ cm}^{-1}$$

Análogamente, se ha calculado la separación entre el nivel fundamental -mejor entre el centro de gravedad (CG) de los subniveles Stark procedentes del nivel fundamental- y el CG correspondien

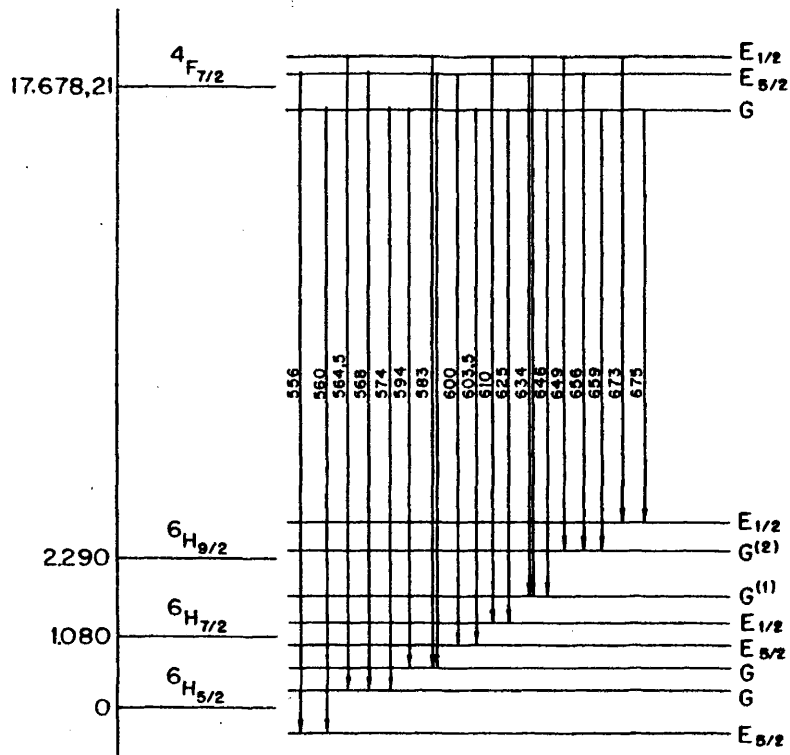


Fig. 16 a.- Esquema explicativo de las posiciones de los diferentes subniveles del ión Sm³⁺ en el SrS:Sm, relativas al nivel fundamental, si el nivel excitado más alto es el ⁴F_{7/2}.

te a los subniveles procedentes del ${}^4F_{7/2}$. El valor obtenido es

$$\Delta_1 = 17678,21 \text{ cm}^{-1}$$

Esto supone, respecto al valor dado por Dieke (20.000 cm^{-1}), un desplazamiento

$$\delta = 2.331,79 \text{ cm}^{-1}$$

Tal desplazamiento resulta relativamente pequeño para un nivel tan alejado del fundamental, por lo que cabe suponer que los niveles ${}^6H_{7/2}$ y ${}^6H_{9/2}$ permanezcan prácticamente en sus posiciones dada su mayor proximidad al fundamental. Por tanto

$$\Delta_2({}^6H_{7/2} - {}^6H_{5/2}) = 1.080 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_3({}^6H_{9/2} - {}^6H_{5/2}) = 2.290 \text{ cm}^{-1}$$

Podemos así calcular, mediante los parámetros λ y μ , la magnitud del desdoblamiento de cada nivel (Tabla XII), y, con su ayuda y la de los valores de las energías Δ_2 y Δ_3 de los CG, los valores teóricos de las longitudes de onda correspondientes a las transiciones que dan lugar al espectro de emisión del ión Sm^{3+} en SrS (Tabla XIII).

Si se considera como nivel excitado (desde el cual ocurren las transiciones a los ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$ y ${}^6H_{9/2}$) el ${}^4G_{7/2}$, entonces, en función de los parámetros λ y μ , los elementos de matriz del potencial serán

$$\langle E_{5/2}(5/2) | V | E_{5/2}(5/2) \rangle = -4,499 \lambda$$

$$\langle G(5/2) | V | G(5/2) \rangle = 2,250 \lambda$$

$$\langle E_{7/2}^H(7/2) | V | E_{7/2}^H(7/2) \rangle = 1,272 \lambda - 50,580 \mu$$

TABLA XII

Valores de las energías de cada uno de los subniveles Stark en que se desdoblan los niveles del ión Sm^{3+} referidos a su CG correspondiente.

ION LIBRE		Energía de los subniveles Stark (cm^{-1})	SUBNIVELES STARK	
Nombre	E(cm^{-1})		Nombre	E(cm^{-1})
${}^6\text{H}_{5/2}$	0	0	$\text{E}_{5/2}$	-258,82
			G	129,44
${}^6\text{H}_{7/2}$	1.080	1.080	G	-413,11
			$\text{E}_{5/2}$	223,55
			$\text{E}_{4/2}$	602,24
${}^6\text{H}_{9/2}$	2.290	2.290	$\text{G}^{(1)}$	-354,23
			$\text{G}^{(2)}$	101,38
			$\text{E}_{4/2}$	607,15
${}^4\text{F}_{3/2}$	20.010	17.678,21	G	-104,36
			$\text{E}_{5/2}$	71,18
			$\text{E}_{4/2}$	137,36

TABLA XIII

Comparación entre los valores teóricos y experimentales, de las longitudes de onda correspondientes a las transiciones que dan lugar al espectro de emisión del SrS:Sm, si el nivel excitado más alto es el ${}^4F_{7/2}$.

NIVELES IONICOS	SUBNIVELES STARK	λ_{exp} (nm)	λ_{teo} (nm)
${}^4F_{7/2} \longrightarrow {}^6H_{5/2}$	$E_{5/2} \longrightarrow E_{5/2}$	556	555,3
	$G \longrightarrow E_{5/2}$	560	560,7
	$E_{1/2} \longrightarrow G$	564,5	564,5
	$E_{5/2} \longrightarrow G$	568	567,5
	$G \longrightarrow G$	574	573,2
${}^4F_{7/2} \longrightarrow {}^6H_{7/2}$	$G \longrightarrow G$	594	591,4
	$E_{1/2} \longrightarrow G$	583	583,1
	$E_{5/2} \longrightarrow G$		585,3
	$E_{5/2} \longrightarrow E_{5/2}$	600	608,0
	$G \longrightarrow E_{5/2}$	603,5	614,6
	$E_{1/2} \longrightarrow E_{1/2}$	610	619,8
	$G \longrightarrow E_{1/2}$	625	629,2
${}^4F_{7/2} \longrightarrow {}^6H_{9/2}$	$E_{5/2} \longrightarrow G^1$		632,3
	$E_{1/2} \longrightarrow G^1$	634	635,2
	$G \longrightarrow G^1$	646	639,4
	$E_{1/2} \longrightarrow G^2$	649	648,3
	$E_{5/2} \longrightarrow G^2$	656	651,1
	$G \longrightarrow G^2$	659	658,6
	$E_{1/2} \longrightarrow E_{1/2}$	673	670,3
	$G \longrightarrow E_{1/2}$	675	681,3

$$\langle E_{5/2}^H(7/2) | V | E_{5/2}^H(7/2) \rangle = -1,636 \lambda - 30,370 \mu$$

$$\langle G^H(7/2) | V | G^H(7/2) \rangle = 0,181 \lambda - 40,490 \mu$$

$$\langle E_{4/2}^H(9/2) | V | E_{4/2}^H(9/2) \rangle = 1,490 \lambda - 49,850 \mu$$

$$\langle G^1(9/2) | V | G^1(9/2) \rangle = 0,639 \lambda + 37,380 \mu$$

$$\langle G^2(9/2) | V | G^2(9/2) \rangle = -0,956 \lambda - 14,950 \mu$$

$$\langle E_{4/2}^G(7/2) | V | E_{4/2}^G(7/2) \rangle = 0,157 \lambda + 10,280 \mu$$

$$\langle E_{5/2}^G(7/2) | V | E_{5/2}^G(7/2) \rangle = -0,202 \lambda + 6,170 \mu$$

$$\langle G^G(7/2) | V | G^G(7/2) \rangle = 0,022 \lambda - 8,230 \mu$$

Por razones ya expuestas, el modelo de carga puntual predice que λ es positivo y que, así mismo, μ es negativo; en consecuencia el orden de los niveles debe quedar como en la figura 16b.

El cálculo de los parámetros λ y μ da, para este caso, los valores

$$\lambda = 47,310 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \mu = -11,500 \text{ cm}^{-1}$$

y el valor Δ_1 de la energía del CG correspondiente al nivel 4G

$$\Delta_1 = 17.711 \text{ cm}^{-1}$$

El desplazamiento de este valor, respecto al que da Dieke (ya citado) es

$$\delta = 2.298 \text{ cm}^{-1}$$

desviación del mismo orden que la anterior, y, por tanto, pequeña, por lo que, análogamente, puede suponerse que los niveles ${}^6H_{7/2}$ y

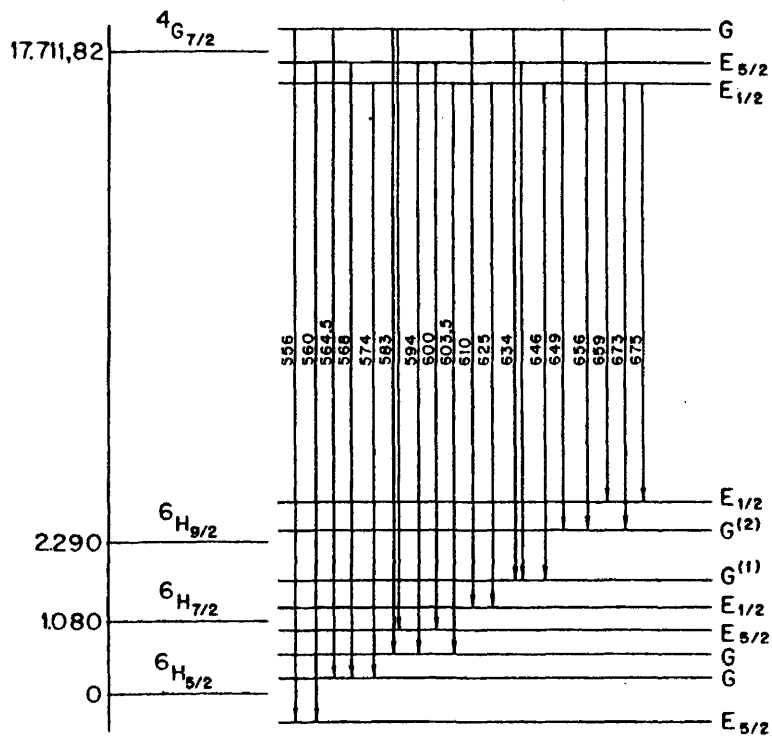


Fig. 16 b.- Esquema explicativo de las posiciones de los diferentes subniveles del ión Sm^{3+} en el $\text{SrS}:\text{Sm}$, relativas al nivel fundamental, si el nivel excitado más alto es el $4G_{7/2}$.



${}^6H_{9/2}$ no varían prácticamente de posición, dada su mayor proximidad al fundamental. Por cuanto precede, puede concluirse que

$$\Delta_2 = 1.080 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \Delta_3 = 2.290 \text{ cm}^{-1}$$

La magnitud del desdoblamiento, calculada con estos valores, así como con los de λ y μ , se muestra en la Tabla XIV, y la asignación de niveles, entre los que ocurren tales transiciones, en la Tabla XV.

De la comparación de las tablas XIII y XV queda de manifiesto que el ajuste de las bandas teóricas a las experimentales no es tan bueno para el nivel ${}^4G_{7/2}$ como para el ${}^4F_{7/2}$, aun cuando los valores de los parámetros λ , μ y Δ_1 sean muy parecidos en ambos casos. Esta diferencia de comportamiento puede explicarse si se comparan las tablas XII y XIV. Nótese que el nivel excitado más alto (${}^4F_{7/2}$ ó ${}^4G_{7/2}$) se desdobla de manera diferente: para el nivel ${}^4F_{7/2}$ el subnivel Stark G es el de más baja energía, mientras que para el ${}^4G_{7/2}$ es el de más alta energía. Con el subnivel $E_{1/2}$ ocurre lo contrario. La causa de este distinto comportamiento, motivado por la acción del campo cristalino, aparece en la tabla V, donde puede verse que los parámetros γ_j de los respectivos niveles tienen signos opuestos.

Finalmente, en la tabla XVI, se da un esquema de la interpretación que hace el autor de esta trabajo al estudiar el espectro de emisión del Sm^{3+} en SrS .

TABLA XIV

Valores de las energías de cada subnivel Stark en que se desdoblán los niveles del ión Sm^{3+} , referidos a su CG correspondiente. Se supone que el nivel excitado es el ${}^4G_{7/2}$

NIVELES DEL ION LIBRE		ENERGIA DE LOS CG DE	SUBNIVELES STARK	
Nombre	E (cm ⁻¹)	LOS SUBNIVELES (cm ⁻¹)	Nombre	E (cm ⁻¹)
${}^6H_{5/2}$	0	0	E	-212,85
			G	106,44
${}^6H_{7/2}$	1.080	1.080	G	-437,07
			E	-426,65
			E	641,85
${}^6H_{9/2}$	2.290	2.290	G	-429,87
			G	126,69
			E	643,77
${}^4G_{7/2}$	20.010	17.711,82	E	-110,79
			E	- 80,51
			G	95,69

TABLA XV

Asignación de niveles entre los que ocurren las transiciones que dan lugar al espectro de emisión del SrS:Sm, considerando como nivel excitado más alto el ${}^4G_{7/2}$

NIVELES IONICOS	SUBNIVELES STARK	λ_{exp} (nm)	λ_{teo} (nm)
${}^4G_{1/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	$G \rightarrow E_{5/2}$	556	554,9
	$E_{5/2} \rightarrow E_{5/2}$	560	560,4
	$G \rightarrow G$	564,5	564,9
	$E_{7/2} \rightarrow G$	568	570,6
	$E_{11/2} \rightarrow G$	574	571,6
${}^4G_{1/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	$G \rightarrow G$	583	581,9
	$G \rightarrow E_{5/2}$		582,9
	$E_{7/2} \rightarrow G$	594	587,9
	$E_{7/2} \rightarrow E_{5/2}$	600	589
	$E_{7/2} \rightarrow G$	603,5	589
	$G \rightarrow E_{7/2}$	610	621,6
	$E_{7/2} \rightarrow E_{7/2}$	625	627
${}^4G_{1/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	$G \rightarrow G^1$		629,7
	$E_{7/2} \rightarrow G^1$	634	634
	$E_{7/2} \rightarrow G^1$	646	635,2
	$G \rightarrow G^1$	649	649,7
	$E_{7/2} \rightarrow G^2$	656	657,2
	$G \rightarrow E_{7/2}$	659	672,3
	$E_{7/2} \rightarrow G^2$	673	680,3
	$E_{11/2} \rightarrow E_{7/2}$	675	685,5

TABLA XVI

Interpretación que hace el autor de este trabajo del espectro de emisión SrS:Sm

λ (nm)	TRANSICION.	PORCENTAJE			λ (nm)	TRANSICION	PORCENTAJE		
		20%	34%	54%			20%	34%	54%
556	$E_{5/2} \rightarrow E_{7/2}$	x			625	$G \rightarrow E_{1/2}$	x		
	$G \rightarrow E_{9/2}$		x			$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$		x	
560	$G \rightarrow E_{5/2}$	x			634	$E_{1/2} \rightarrow G^1$	x		
	$E_{5/2} \rightarrow E_{5/2}$		x			$E_{5/2} \rightarrow G^1$		x	
564,5	$E_{1/2} \rightarrow G$		x		646	$G \rightarrow G^1$	x		
	$G \rightarrow G$	x				$E_{1/2} \rightarrow G^1$		x	
568	$E_{1/2} \rightarrow G$		x		649	$E_{1/2} \rightarrow G^2$	x		
574	$G \rightarrow G$	x				$G \rightarrow G^1$		x	
	$E_{1/2} \rightarrow G$		x		656	$E_{3/2} \rightarrow G^1$			x
594	$G \rightarrow G$			x		659	$G \rightarrow G^1$	x	
600	$E_{5/2} \rightarrow E_{7/2}$			x	$G \rightarrow E_{1/2}$			x	
603,5	$G \rightarrow E$	x			673	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$			x
	$E_{1/2} \rightarrow G$		x			675	$G \rightarrow E_{1/2}$	x	
610	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	x			$E_{1/2} \rightarrow G^2$			x	
	$G \rightarrow E_{1/2}$		x						

B) Espectro de emisión del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$.

1. Estructura cristalina.

La estructura cristalina del La_2O_3 es hexagonal defectuosa (74) (fig. 17), con una coordinación peculiar en la que el ión La^{3+} está rodeado por siete iones O^{2-} , distando de cuatro de ellos 2,42 Å, y de otros tres 2,69 Å.

También en este caso el Samario, introducido como activador luminiscente en la red cristalina del La_2O_3 , está triplemente ionizado. Pero aquí no es necesaria la presencia de un compensador de carga, ya que el catión base (La^{3+}) es también trivalente y de similar tamaño que el ión activador, por lo que es fácilmente sustituible por éste.

Los elementos de simetría de esta estructura cristalina son los siguientes:

a) Un eje de "orden tres" perpendicular al plano de los iones oxígeno.

b) Tres planos verticales de simetría.

Por tanto, se trata del grupo C_{3v} ($3m$). Así que la deformación de la estructura hexagonal, antes aludida, consiste en su transformación en trigonal.

2. El potencial de interacción.

La expresión para el potencial en un punto con simetría C_{3v} es, según Prather,

$$V(C_{3v}) = B_2^0 r^2 C_0^2 + B_4^0 r^4 C_0^4 + B_4^3 r^3 C_3^4 + B_6^0 r^6 C_0^6 + B_6^3 r^6 C_3^6 + B_6^6 r^6 C_6^6 \quad [48]$$

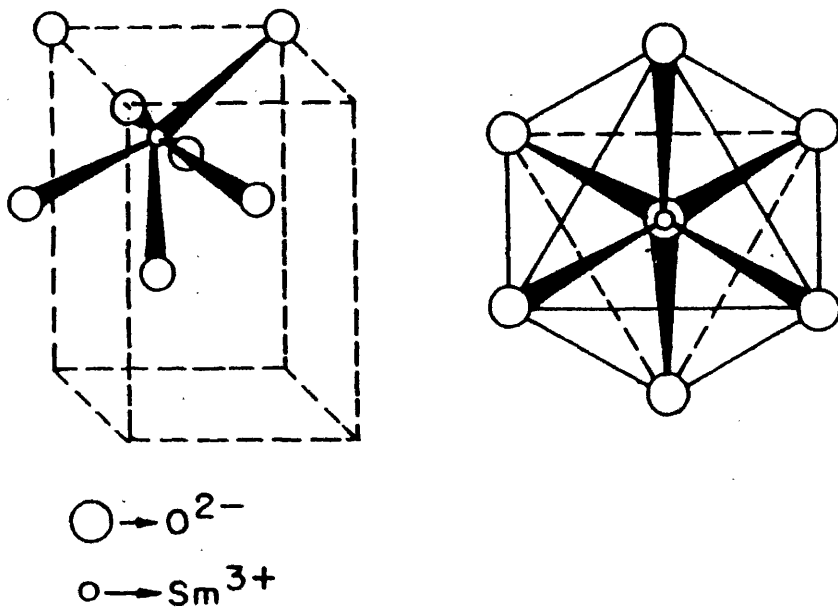


Fig. 17.-. Supuesta simetría y coordinación puntual de la posición del ión Sm^{3+} en la red hexagonal del Oxido de Lantano ($La_2O_3:Sm$).

que, expresado en función de las coordenadas de un electrón, a fin de utilizar los resultados de la teoría de operadores equivalentes, resulta

$$\begin{aligned}
 V(C_{3V}) = & \sqrt{\frac{5}{16\pi}} B_2^0 (3z^2 - r^2) + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} B_2^0 (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + \\
 & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \frac{210}{71} B_4^3 (x^3 - 3xy^2) + \frac{1}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} B_6^0 (231z^6 - \\
 & 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6) + \frac{15}{8} \sqrt{\frac{7 \cdot 13}{60\pi}} B_6^0 (x^3 - 3xy^2) \\
 & (11z^3 - 3zr^2) + \text{términos de orden superior} \quad [49]
 \end{aligned}$$

Para el cálculo de los coeficientes B_k^q se ha aplicado la fórmula [37] y se ha tenido en cuenta que los iones que crean el campo están en los puntos dados por las siguientes coordenadas

- para tres de ellos $r = 2,42 \text{ \AA}$, $\theta = 114,8^\circ$, $\phi_1 = 300^\circ$,
 $\phi_2 = 60^\circ$ y $\phi_3 = 180^\circ$
- para otros tres $r = 2,69 \text{ \AA}$, $\theta = 57,7^\circ$, $\phi_1 = 0^\circ$
 $\phi_2 = 120^\circ$ y $\phi_3 = 240^\circ$
- para el séptimo $r = 2,42 \text{ \AA}$ $\theta = 180^\circ$

con lo que se obtiene, en definitiva,

$$\begin{aligned}
 B_2^0 = 0,465 \frac{Ze^2}{R^3}, \quad B_4^3 = -0,163 \frac{Ze^2}{R^5}, \quad B_6^0 = 3,691 \frac{Ze^2}{R^5} \\
 B_6^0 = 2,215 \frac{Ze^2}{R^7}, \quad B_6^3 = -0,620 \frac{Ze^2}{R^7}
 \end{aligned}$$

donde, como es habitual, Z es el número atómico de los iones que crean el campo, e la carga del electrón y R la distancia entre vecinos más próximos.

3. Espectro de emisión.

El espectro de emisión del ión Sm^{3+} en La_2O_3 (inicialmente registrado por catodoluminiscencia y posteriormente confirmado por fotoluminiscencia, mediante excitación ultravioleta) consta de dieciocho bandas (fig. 18).

El primer nivel que, por su distancia al fundamental, podría ser responsable del espectro de emisión observado es el correspondiente a una energía de 17.860 cm^{-1} . Este nivel viene caracterizado por un momento angular total $J = 5/2$, siendo los términos que dan una contribución más importante, al igual que para el SrS, el ${}^4\text{G}^0_4$ con el 29% y el ${}^4\text{F}^0_3$ con el 21%.

En un campo trigonal, con simetría C_{3v} , los niveles del ión libre se desdoblan según se indica en la Tabla XVII. Y para explicar completamente el espectro registrado experimentalmente es necesario tener en cuenta, aparte del nivel excitado más alto, ya mencionado, los niveles ${}^6\text{H}_{5/2}$ (fundamental), ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ y ${}^6\text{H}_{11/2}$.

TABLA XVII

Desdoblamiento de niveles del ión Sm^{3+} por la acción de un campo trigonal.

TERMINOS	NIVELES	SUBNIVELES STARK
${}^6\text{H}$	${}^6\text{H}_{5/2}$	$2E_{1/2}^T + E_{3/2}^T$
	${}^6\text{H}_{7/2}$	$3E_{1/2}^T + E_{3/2}^T$
	${}^6\text{H}_{9/2}$	$3E_{1/2}^T + 2E_{3/2}^T$
	${}^6\text{H}_{11/2}$	$4E_{1/2}^T + 2E_{3/2}^T$
${}^4\text{F} - {}^4\text{G}$	${}^4\text{F}_{5/2} - {}^4\text{G}_{5/2}$	$2E_{1/2}^T + E_{3/2}^T$

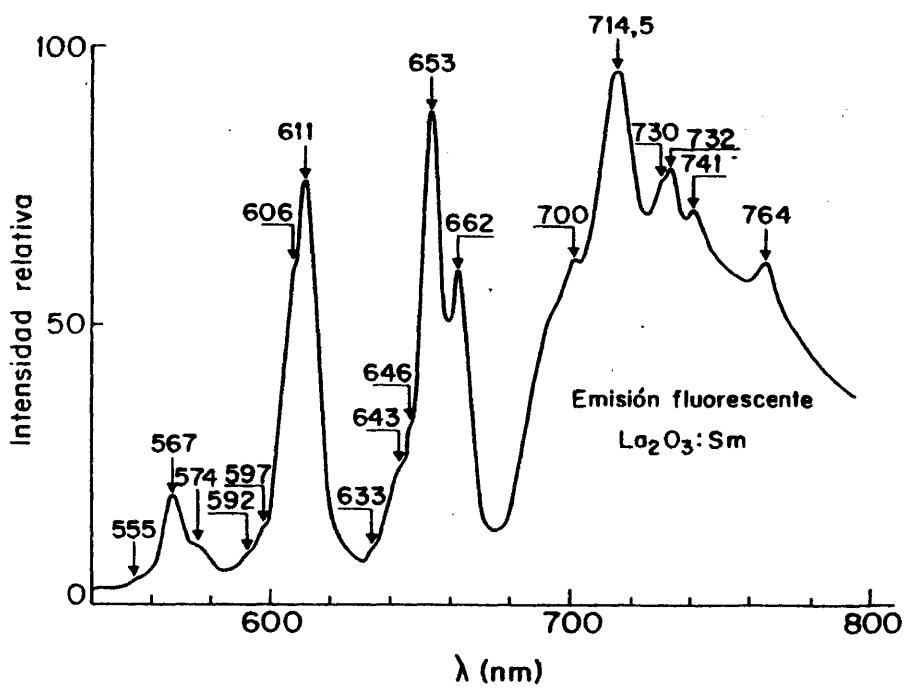


Fig. 18.--Espectro de emisión fotoluminiscente (corregido) del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$, a la temperatura ordinaria.

λ excitación = 275 nm.

a) Cálculo de las funciones de onda.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se han construido, para todos los espacios de estados caracterizados por los diferentes valores del momento angular total, los operadores de proyección sobre los subespacios asociados a cada una de las representaciones irreducibles del grupo puntual del cristal.

La aplicación de estos proyectores a una función cualquiera del espacio asociado a D^J

$$\phi = \sum_{M=-J}^J a_M |\psi J M\rangle$$

permite obtener combinaciones lineales (cuyos coeficientes todavía son desconocidos) con simetrías correspondientes a cada una de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v} que intervienen en el problema. Aún puede reducirse más la función de partida si se incluyen únicamente, en cada una de las combinaciones lineales, aquellos vectores $|\psi J M\rangle$ que sean mezclados entre sí por el potencial, con lo cual

$$\phi_{1,1}^{5/2}(E_{1/2}^T) = a_{\pm 5/2} |5/2 \pm 5/2\rangle + a_{\pm 1/2} |3/2 \pm 1/2\rangle$$

$$\phi_{1,1}^{6/2}(E_{3/2}^T) = |5/2 \pm 3/2\rangle$$

$$\phi_{1,1}^{7/2}(E_{1/2}^T) = b_{\pm 7/2} |7/2 \pm 7/2\rangle + b_{\pm 1/2} |7/2 \pm 1/2\rangle + b_{\pm 5/2} |7/2 \pm 5/2\rangle$$

$$\phi_{1,1}^{8/2}(E_{3/2}^T) = |7/2 \pm 3/2\rangle$$

$$\phi_{1,1}^{9/2}(E_{1/2}^T) = c_{\pm 7/2} |9/2 \pm 7/2\rangle + c_{\pm 1/2} |9/2 \pm 1/2\rangle + c_{\pm 5/2} |9/2 \pm 5/2\rangle$$

$$\phi_{1,1}^{10/2}(E_{3/2}^T) = c_{\pm 9/2} |9/2 \pm 9/2\rangle + c_{\pm 3/2} |9/2 \pm 3/2\rangle$$

$$\phi_{1,1}^{11/2}(E_{1/2}^T) = e_{\pm 11/2} |11/2 \pm 11/2\rangle + e_{\pm 5/2} |11/2 \pm 5/2\rangle + e_{\pm 1/2} |11/2 \pm 1/2\rangle$$

$$e_{\pm 7/2} |11/2 \pm 7/2\rangle$$

$$\phi_{1,2}^{M/2}(E_{3/2}^T) = e_{\pm 9/2} |11/2 \pm 9/2\rangle + e_{\pm 3/2} |11/2 \pm 3/2\rangle$$

Cada una de las igualdades anteriores expresa las dos funciones base de la respectiva representación bidimensional E_i^T ($i = 1/2, 3/2$). En ellas el subíndice i va con los signos superiores de los coeficientes y de la tercera componente de los vectores $|J M\rangle$. Así mismo, el subíndice \pm va con los signos inferiores. Por evitar que la notación sea demasiado engorrosa, se ha omitido el símbolo ψ de los estados $|J M\rangle$.

Los coeficientes de las ϕ_1 y las ϕ_2 son idénticos, salvo una fase global. Esto se debe al comportamiento de los vectores $|J M\rangle$ frente a una reflexión en el plano XZ, el cual viene dado por

$$\sigma_{xz} |J M\rangle = (-1)^{J+M-1} |J -M\rangle$$

Esta relación permite, partiendo de una función base ϕ_1 , obtener su asociada ϕ_2 .

La rotación aplicada a estas funciones, para obtener ecuaciones que permitieran calcular los valores de los coeficientes, ha sido, siguiendo a Liehr (57), una rotación de ángulo $\pi/2$ alrededor del eje OZ (0,0,1), mientras que las funciones de onda han sido cuantificadas azimutalmente en la dirección del eje OZ' (1,1,1). Esta rotación, referida a los ejes OX', OY', OZ' relacionados con los OX, OY, OZ por la ecuación

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ \sqrt{2}/\sqrt{3} & 0 & 1/\sqrt{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

viene descrita por la matriz

$$\begin{bmatrix} 2/3 & -1/\sqrt{3} & \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{3} & 0 & -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 1/3 & \sqrt{2}/\sqrt{3} & 1/3 \end{bmatrix}$$

que corresponde a unos ángulos de Euler tales que

$$-\alpha = \gamma = 60^\circ$$

$$\beta = 70^\circ 31' 43,61''$$

siendo

$$\cos \beta = 1/3 \quad \text{y} \quad \sin \beta = \sqrt{8}/3$$

Los elementos de matriz $d_{m,m'}^j(\beta)$ correspondientes se reseñan en las Tablas XVIII a XXI. Y las funciones de onda obtenidas con la técnica descrita son las siguientes

$$\phi_{i,2}^{5/2}(E_{1/2}^T) = \pm \frac{2}{3} |5/2 \pm 5/2\rangle \pm \frac{\sqrt{5}}{3} |5/2 \pm 1/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{5/2}(E_{3/2}^T) = \mp \frac{\sqrt{5}}{3} |5/2 \pm 5/2\rangle \mp \frac{2}{3} |5/2 \pm 1/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{5/2}(E_{3/2}^T) = \pm |5/2 \pm 3/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{7/2}(E_{1/2}^T) = \pm \frac{2}{\sqrt{11}} |7/2 \pm 7/2\rangle \pm \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{11}} |7/2 \pm 5/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{7/2}(E_{3/2}^T) = \pm \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{11}} |7/2 \pm 7/2\rangle \pm \frac{2}{\sqrt{11}} |7/2 \pm 5/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{7/2}(E_{3/2}^T) = \pm |7/2 \pm 1/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{7/2}(E_{3/2}^T) = |7/2 \pm 3/2\rangle$$

$$\phi_{i,2}^{9/2}(E_{1/2}^T) = \pm |9/2 \pm 1/2\rangle$$

TABLA XVIII

Elementos de matriz $d_{M'M}^{5/2}(\beta)$ para
 $\beta = 70^{\circ}31'43,61''$

$\begin{matrix} M' \\ M \end{matrix}$	5/2	3/2	1/2
5/2	$(4/9) \sqrt{2/3}$		
3/2	$(-4/9) \sqrt{5/3}$	$(-4/9) \sqrt{2/3}$	
1/2	$(4/9) \sqrt{5/3}$	$(-2/9) \sqrt{2/3}$	$(1/3) \sqrt{1/3}$
-1/2	$(-2/9) \sqrt{10/3}$	$(8/9) \sqrt{1/3}$	$(-1/9) \sqrt{1/3}$
-3/2	$(1/9) \sqrt{10/3}$	$(-7/9) \sqrt{1/3}$	
-5/2	$(-1/9) \sqrt{1/3}$		

TABLA XIX

Elementos de matriz $d_{M'M}^{7/2}(\beta)$
 para $\beta = 70^{\circ}31'43,61''$

$\begin{matrix} M' \\ M \end{matrix}$	3/2	-3/2
7/2	$(4/27) \sqrt{14}$	$(2/27) \sqrt{7}$
1/2	$(4/27) \sqrt{5}$	$(1/27) \sqrt{10}$
-5/2	$(8/27) \sqrt{2}$	4/27

TABLA XX

Elementos de matriz $d_{M'M}^{9/2}(\beta)$ para $\beta = 70^{\circ}31'43,61''$

$\begin{matrix} M' \\ M \end{matrix}$	9/2	7/2	3/2	1/2	-5/2
9/2		$(-16/27)\sqrt{1/3}$		$(8/27)\sqrt{7/3}$	$(-4/27)\sqrt{1/3}$
7/2	$(16/27)\sqrt{1/3}$				
5/2	$(16/27)\sqrt{2/3}$		$(4/27)\sqrt{7}$		
3/2				$(6/27)\sqrt{2}$	$(3/27)\sqrt{14}$
1/2	$(8/27)\sqrt{7/3}$		$(-6/27)\sqrt{2}$		
-1/2	$(4/27)\sqrt{14/3}$		$(-8/27)$		
-3/2		$(4/27)\sqrt{7}$	"	$(-8/27)$	$(4/27)\sqrt{7}$
-5/2	$(4/27)\sqrt{1/3}$		$(3/27)\sqrt{14}$		
-7/2	$(1/27)\sqrt{2/3}$		$(4/27)\sqrt{7}$		
-9/2		$(1/27)\sqrt{2/3}$		$(4/27)\sqrt{14/3}$	$(16/27)\sqrt{2/3}$

TABLA XXI

Elementos de matriz $d_{M'M}^{11/2}(\beta)$ para $\beta = 70^{\circ}31'43,61''$

$\begin{matrix} M' \\ M \end{matrix}$	9/2	3/2	-3/2	-9/2
11/2	$(-32/243)\sqrt{11/3}$	$(16/243)\sqrt{55}$	$(-8/243)\sqrt{55/2}$	$(1/243)\sqrt{22/3}$
5/2	$(-16/243)\sqrt{10}$	$(12/243)\sqrt{2/3}$	$(48/243)\sqrt{1/3}$	$(-26/243)\sqrt{5}$
-1/2	$(-28/243)\sqrt{14}$	$(-75/243)\sqrt{14}$	$(-30/243)\sqrt{7/15}$	$(32/243)\sqrt{7}$
-7/2	$(16/243)\sqrt{10/3}$	$(68/243)\sqrt{2}$	$(-88/243)$	$(80/243)\sqrt{5/3}$

$$\begin{aligned} \Phi_{i,2}^{7/2}(E_{1/2}^{T'}) &= \pm \frac{2}{\sqrt{20}} |9/2 \pm 7/2\rangle \pm \frac{4}{\sqrt{20}} |9/2 \pm 5/2\rangle \\ \Phi_{i,2}^{9/2}(E_{1/2}^{T''}) &= \pm \frac{4}{\sqrt{20}} |9/2 \pm 7/2\rangle \pm \frac{2}{\sqrt{20}} |9/2 \pm 5/2\rangle \\ \Phi_{i,2}^{9/2}(E_{3/2}^{T'}) &= |9/2 \pm 9/2\rangle & \Phi_{i,2}^{9/2}(E_{3/2}^{T''}) &= |9/2 \pm 3/2\rangle \\ \Phi_{i,2}^{11/2}(E_{1/2}^{T'}) &= |11/2 \pm 11/2\rangle & \Phi_{i,2}^{11/2}(E_{1/2}^{T''}) &= \pm |11/2 \pm 1/2\rangle \\ \Phi_{i,2}^{11/2}(E_{1/2}^{T''}) &= \pm \frac{3}{\sqrt{67}} |11/2 \pm 5/2\rangle \pm \frac{8}{\sqrt{67}} |11/2 \pm 7/2\rangle \\ \Phi_{i,2}^{11/2}(E_{1/2}^{T'''}) &= \pm \frac{8}{\sqrt{67}} |11/2 \pm 5/2\rangle \pm \frac{3}{\sqrt{67}} |11/2 \pm 7/2\rangle \\ \Phi_{i,2}^{11/2}(E_{3/2}^{T'}) &= |11/2 \pm 9/2\rangle & \Phi_{i,2}^{11/2}(E_{3/2}^{T''}) &= |11/2 \pm 3/2\rangle \end{aligned}$$

b) Cálculo de los elementos de matriz del potencial cristalino.

Se pretende en esta sección obtener expresiones para los elementos de matriz del potencial de interacción, entre el ión activador y el cristal, para los diferentes subniveles del ión, en función de los parámetros ϵ , λ y μ . Para este cálculo utilizaremos las Tablas XXII a XXVII en las que hemos resumido los resultados obtenidos para el cálculo de los elementos de matriz de los diferentes términos del potencial entre estados $|J M\rangle$, así como las expresiones de los parámetros ϵ , λ y μ . Por tanto, teniendo en cuenta que si

$$\epsilon_{5/2} = \epsilon \quad \lambda_{5/2} = \lambda \quad \mu_{7/2} = \mu$$

los diferentes ϵ , λ , y μ , pueden escribirse

$$\begin{aligned} \epsilon_{7/2} &= \frac{\alpha_{7/2}}{\alpha_{5/2}} \epsilon & \lambda_{7/2} &= \frac{B_{7/2}}{B_{5/2}} \lambda \\ \epsilon_{9/2} &= \frac{\alpha_{9/2}}{\alpha_{5/2}} \epsilon & \lambda_{9/2} &= \frac{B_{9/2}}{B_{5/2}} \lambda & \mu_{9/2} &= \frac{Y_{9/2}}{Y_{7/2}} \mu \end{aligned}$$

TABLA XXII

Elementos de matriz del término $V_0^2 = B_2^0 r^2 C_2^0$ del potencial, entre estados $|JM\rangle$, para el $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Sm}$.

V_0^2	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 \pm 11/2 \rangle$	4,030 $\epsilon_{11/2}$			
$\langle \pm 9/2 \pm 9/2 \rangle$	1,830 $\epsilon_{11/2}$	2,641 $\epsilon_{9/2}$		
$\langle \pm 7/2 \pm 7/2 \rangle$	0,073 $\epsilon_{11/2}$	0,880 $\epsilon_{9/2}$	1,541 $\epsilon_{7/2}$	
$\langle \pm 5/2 \pm 5/2 \rangle$	-1,246 $\epsilon_{11/2}$	-0,440 $\epsilon_{9/2}$	0,220 $\epsilon_{7/2}$	0,734 $\epsilon_{5/2}$
$\langle \pm 3/2 \pm 3/2 \rangle$	-2,127 $\epsilon_{11/2}$	-1,320 $\epsilon_{9/2}$	-0,660 $\epsilon_{7/2}$	-0,147 $\epsilon_{5/2}$
$\langle \pm 1/2 \pm 1/2 \rangle$	-2,566 $\epsilon_{11/2}$	-1,760 $\epsilon_{9/2}$	-1,101 $\epsilon_{7/2}$	-0,587 $\epsilon_{5/2}$

TABLA XXIII

Elementos de matriz del término $V_0^4 = B_4^0 r^4 C_4^0$ del potencial, entre estados $|JM\rangle$, para el $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Sm}$.

V_0^4	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 \pm 11/2 \rangle$	1,460 $\lambda_{11/2}$			
$\langle \pm 9/2 \pm 9/2 \rangle$	1,194 $\lambda_{11/2}$	-1,115 $\lambda_{9/2}$		
$\langle \pm 7/2 \pm 7/2 \rangle$	1,460 $\lambda_{11/2}$	1,362 $\lambda_{9/2}$	-0,310 $\lambda_{7/2}$	
$\langle \pm 5/2 \pm 5/2 \rangle$	0,575 $\lambda_{11/2}$	1,053 $\lambda_{9/2}$	0,576 $\lambda_{7/2}$	-0,044 $\lambda_{5/2}$
$\langle \pm 3/2 \pm 3/2 \rangle$	-0,530 $\lambda_{11/2}$	-0,186 $\lambda_{9/2}$	0,133 $\lambda_{7/2}$	-0,133 $\lambda_{5/2}$
$\langle \pm 1/2 \pm 1/2 \rangle$	-1,238 $\lambda_{11/2}$	-1,115 $\lambda_{9/2}$	-0,398 $\lambda_{7/2}$	-0,089 $\lambda_{5/2}$

TABLA XXIV

Elementos de matriz del término $V_0^6 = B_0^6 r^6 C_0^6$ del potencial, entre estados $|JM\rangle$, para el $La_2O_3 : Sm$.

V_0^6	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 11/2 \rangle$	83,639 $\mu_{11/2}$			
$\langle \pm 9/2 \pm 9/2 \rangle$	235,709 $\mu_{9/2}$	30,414 $\mu_{9/2}$		
$\langle \pm 7/2 \pm 7/2 \rangle$	83,639 $\mu_{7/2}$	111,518 $\mu_{7/2}$	13,707 $\mu_{7/2}$	
$\langle \pm 5/2 \pm 5/2 \rangle$	190,088 $\mu_{5/2}$	101,380 $\mu_{5/2}$	68,530 $\mu_{5/2}$	
$\langle \pm 3/2 \pm 3/2 \rangle$	30,414 $\mu_{3/2}$	60,828 $\mu_{3/2}$	123,367 $\mu_{3/2}$	
$\langle \pm 1/2 \pm 1/2 \rangle$	152,070 $\mu_{1/2}$	81,104 $\mu_{1/2}$	68,530 $\mu_{1/2}$	

TABLA XXV

Elementos de matriz del término $V_3^4 + V_3^4 = B_3^4 r^4 C_3^4$ del potencial, entre estados $|JM\rangle$, para el $La_2O_3 : Sm$.

$V_3^4 + V_3^4$	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 \pm 5/2 \rangle$	21,579 $\lambda_{11/2}$			
$\langle \pm 5/2 \pm 1/2 \rangle$	14,054 $\lambda_{5/2}$	15,714 $\lambda_{5/2}$	7,513 $\lambda_{5/2}$	2,656 $\lambda_{5/2}$
$\langle \pm 1/2 \pm 7/2 \rangle$	24,344 $\lambda_{1/2}$	25,142 $\lambda_{1/2}$	9,938 $\lambda_{1/2}$	
$\langle \pm 9/2 \pm 3/2 \rangle$	27,603 $\lambda_{9/2}$	23,095 $\lambda_{9/2}$		

TABLA XXVI

Elementos de matriz del término $V_3^6 + V_3^6 = B_3^6 r^6 C_3^6$ del potencial, entre estados $|JM\rangle$, para el $La_2O_3 : Sm$.

$V_3^6 + V_3^6$	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 \pm 5/2 \rangle$	33,201 $\mu_{11/2}$			
$\langle \pm 5/2 \pm 1/2 \rangle$	20,853 $\mu_{5/2}$	38,072 $\mu_{5/2}$	19,506 $\mu_{5/2}$	
$\langle \pm 1/2 \pm 7/2 \rangle$	21,403 $\mu_{1/2}$	15,543 $\mu_{1/2}$	14,745 $\mu_{1/2}$	
$\langle \pm 9/2 \pm 3/2 \rangle$	3,539 $\mu_{9/2}$	38,072 $\mu_{9/2}$		

TABLA XXVII

Expresiones de los parámetros ξ_j , λ_j y μ_j .
 Donde Z es el número atómico, e la carga del
 electrón y R la distancia entre vecinos más
 próximos.

$\xi_{3/2} = 2 (Ze^2 / R^3) \alpha_{3/2} \langle r^2 \rangle$ $\xi_{7/2} = 2 (Ze^2 / R^3) \alpha_{7/2} \langle r^2 \rangle$ $\xi_{9/2} = 2 (Ze^2 / R^3) \alpha_{9/2} \langle r^2 \rangle$ $\xi_{11/2} = 2 (Ze^2 / R^3) \alpha_{11/2} \langle r^2 \rangle$
$\lambda_{3/2} = (7/18)(Ze^2 / R^5) \beta_{3/2} \langle r^4 \rangle 60$ $\lambda_{7/2} = (7/18)(Ze^2 / R^5) \beta_{7/2} \langle r^4 \rangle 60$ $\lambda_{9/2} = (7/18)(Ze^2 / R^5) \beta_{9/2} \langle r^4 \rangle 60$ $\lambda_{11/2} = (7/18)(Ze^2 / R^5) \beta_{11/2} \langle r^4 \rangle 120$
$\mu_{3/2} = 0$ $\mu_{7/2} = -210 (Ze^2 / 9R^7) \gamma_{7/2} \langle r^6 \rangle$ $\mu_{9/2} = -630 (Ze^2 / 9R^7) \gamma_{9/2} \langle r^6 \rangle$ $\mu_{11/2} = -1260 (Ze^2 / 9R^7) \gamma_{11/2} \langle r^6 \rangle$

$$\epsilon_{1/2} = \frac{\alpha_{1/2}}{\alpha_{5/2}} \epsilon \quad \lambda_{1/2} = \frac{\beta_{1/2}}{\beta_{5/2}} \lambda \quad \mu_{1/2} = \frac{\gamma_{1/2}}{\gamma_{7/2}} \mu$$

Resultan entonces las siguientes expresiones para los elementos de matriz del potencial

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^{5/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{5/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= -2,709 \lambda \\ \langle \phi_i^{5/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 0,147 \epsilon + 2,577 \lambda \\ \langle \phi_i^{5/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= -0,656 \epsilon + 0,273 \lambda \\ \langle \phi_i^{5/2}(E_{3/2}^T) | V | \phi_i^{5/2}(E_{3/2}^T) \rangle &= -0,147 \epsilon - 0,133 \lambda \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 0,280 \epsilon + 0,021 \lambda + 38,626 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 0,424 \epsilon + 0,001 \lambda + 16,197 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{7/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= -0,440 \epsilon - 0,032 \lambda + 68,530 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{5/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 0,254 \epsilon - 0,035 \lambda - 39,560 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 7,189 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 1,007 \lambda \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{3/2}^T) | V | \phi_i^{3/2}(E_{3/2}^T) \rangle &= -0,246 \epsilon + 0,011 \lambda - 123,367 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= -0,431 \epsilon - 0,038 \lambda + 33,433 \mu \\ \langle \phi_i^{3/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{7/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= -0,043 \epsilon + 0,037 \lambda - 27,139 \mu \\ \langle \phi_i^{1/2}(E_{1/2}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{1/2}^T) \rangle &= 0,150 \epsilon + 0,044 \lambda + 31,817 \mu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_i^{0/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{0/2}(E_{12}^{T'}) \rangle &= 0,854 \lambda + 12,508 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{0/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= 0,522 \lambda - 14,275 \mu \\
 \langle \phi_i^{0/2}(E_{12}^{T'}) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= 0,129 \epsilon + 0,004 \lambda + 39,304 \mu \\
 \langle \phi_i^{0/2}(E_{32}^T) | V | \phi_i^{0/2}(E_{32}^T) \rangle &= 0,646 \epsilon - 0,038 \lambda - 14,037 \mu \\
 \langle \phi_i^{0/2}(E_{32}^T) | V | \phi_i^{0/2}(E_{32}^{T'}) \rangle &= -0,323 \epsilon - 0,066 \lambda - 28,074 \mu \\
 \langle \phi_i^{0/2}(E_{32}^T) | V | \phi_i^{0/2}(E_{32}^{T'}) \rangle &= 0,780 \lambda + 17,572 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) \rangle &= 0,764 \epsilon - 0,003 \lambda - 20,626 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T'}) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T'}) \rangle &= 0,003 \epsilon + 0,003 \lambda - 21,800 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= -0,225 \epsilon + 0,001 \lambda - 45,700 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= -0,486 \epsilon - 0,026 \lambda + 37,501 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) \rangle &= 0,009 \lambda + 8,187 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= 0,045 \lambda + 8,187 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= 0 \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= -0,052 \epsilon - 5,429 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T'}) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= -0,045 \lambda + 4,070 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) | V | \phi_i^{1/2}(E_{12}^{T''}) \rangle &= 0,041 \lambda - 6,143 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{32}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{32}^T) \rangle &= 0,347 \epsilon + 0,003 \lambda + 58,127 \mu \\
 \langle \phi_i^{1/2}(E_{32}^T) | V | \phi_i^{1/2}(E_{32}^T) \rangle &= -0,403 \epsilon - 0,001 \lambda - 7,50 \mu
 \end{aligned}$$

$$\langle \phi_i^{(n)}(E_{32}^T) | V | \phi_i^{(n)}(E_{32}^T) \rangle = 0,059 \lambda + 0,873 \mu$$

c) Las matrices de la energía.

Como se expuso en la primera parte de esta tesis, puede ocurrir, a veces, que un cierto nivel de momento angular total J contenga varias veces una representación irreducible $\Gamma^{(n)}$ del grupo de simetrías del cristal. Si esto sucede, las funciones base de las distintas representaciones repetidas quedarían mezcladas entre sí por el potencial (34). En tal caso, para obtener un conjunto adecuado de funciones ortonormales para el nivel J citado, será necesario utilizar el cálculo de perturbaciones para niveles de generados. Esto implica, como es sabido, resolver la ecuación secular

$$\det(V_{ik} - \Delta_{ik} E_i) = 0 \quad i, k = 1, 2, \dots, n \quad [52]$$

donde n es el número de veces que una representación dada $\Gamma^{(n)}$ está contenida en el nivel en cuestión, V_{ik} son los elementos de matriz del potencial del cristal entre estados definidos por las funciones de onda que se transforman de acuerdo con $\Gamma^{(n)}$, Δ_{ik} las integrales de solapamiento entre dichas funciones y E_i los autovalores de la energía.

En nuestro caso, las funciones de onda se han elegido de modo que sean ortogonales entre sí, por lo que

$$\Delta_{ik} = \delta_{ik}$$

Las ecuaciones seculares a resolver son, entonces, las que resultan de sustituir en la expresión [52] los elementos de matriz calculados en el apartado anterior.

d) Cálculo de los parámetros ϵ , λ y μ .

Determinaremos ahora los valores de ϵ y λ ajustando las expresiones teóricas para las energías de los subniveles Stark correspondientes al nivel $J = 5/2$ -referidas a su CG- a sus respectivos valores experimentales. Los valores de las energías citadas son: para el subnivel $E_{1/2} = 271,09 \text{ cm}^{-1}$, para el $E_{3/2} = 55,41 \text{ cm}^{-1}$ y para el $E_{5/2} = -339,373 \text{ cm}^{-1}$. Los resultados obtenidos han sido

$$\epsilon = -420,852 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \lambda = 48,424 \text{ cm}^{-1}$$

Para el cálculo de μ se ha tenido que utilizar una de las bandas correspondientes a las transiciones desde el nivel excitado más alto al nivel ${}^6\text{H}_{7/2}$. Las separaciones de los subniveles Stark procedentes de dicho nivel, respecto de su centro de gravedad, son $-264,249 \text{ cm}^{-1}$; $-122,776 \text{ cm}^{-1}$; $125,993 \text{ cm}^{-1}$ y $261,031 \text{ cm}^{-1}$. El mejor ajuste, que cumpla a su vez las predicciones del modelo de carga puntual, ocurre para el valor obtenido al asignar la energía de $261,031 \text{ cm}^{-1}$ al subnivel $E_{3/2}$. Este valor es

$$\mu = -1,272 \text{ cm}^{-1}$$

Con estos tres valores de los parámetros ϵ , λ y μ se han calculado las separaciones de todos los subniveles Stark correspondientes a los niveles del ión Sm^{3+} ; responsables del espectro de emisión observado, cuando este ión activa al La_2O_3 . Estos valores se agrupan en la Tabla XXVIII. Los valores teóricos de las longitudes de onda comparados con los observados, así como la asignación de transiciones, se reúnen en la Tabla XXIX. En esta última tabla puede apreciarse el excelente acuerdo entre los valores teóricos y los experimentales en relación con las longitudes de onda de las bandas asociadas a transiciones desde el nivel excitado más elevado a los niveles ${}^6\text{H}_{5/2}$ y ${}^6\text{H}_{7/2}$. Y que a medida que nos vamos alejando del nivel fundamental las discrepancias au

TABLA XXVIII

Energías de los subniveles Stark en que se desdoblán los niveles del ión Sm^{3+} , al introducirle en posición substitucional en el La_2O_3 , medidas desde el CG correspondiente.

MIVEL IONICO	E del CG (cm ⁻¹)	SUBNIVEL	E _{teo} (cm ⁻¹)
${}^6\text{H}_{3/2}$	0	$E_{4/2}^{T1}$ $E_{3/2}^T$ $E_{4/2}^{T2}$	271,06 55,41 -339,37
${}^6\text{H}_{7/2}$	1080	$E_{3/2}^T$ $E_{4/2}^{T1}$ $E_{4/2}^{T2}$ $E_{4/2}^{T3}$	261,03 105,53 -128,43 -246,37
${}^6\text{H}_{9/2}$	2290	$E_{4/2}^{T1}$ $E_{3/2}^{T1}$ $E_{4/2}^{T2}$ $E_{4/2}^{T3}$ $E_{3/2}^{T1}$	171,30 169 78,36 -106,04 -265,41
${}^6\text{H}_{11/2}$	3610	$E_{4/2}^{T1}$ $E_{3/2}^{T1}$ $E_{4/2}^{T1}$ $E_{4/2}^{T3}$ $E_{4/2}^{T4}$ $E_{3/2}^{T1}$	315,97 178,61 0,51 -129,83 -145,88 -219,85

TABLA XXIX

Asignación de transiciones responsables del espectro de emisión $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$.

NIVEL IONICO	E (cm ⁻¹)	SUBNIVEL INFERIOR	λ_{teo} (nm)	λ_{exp} (nm)
⁶ H _{5/2}	0	E _{1/2} ^{T1}	554,5	555
		E _{3/2} ^T	567	567
		E _{1/2} ^{T2}	574	574
⁶ H _{7/2}	1.080	E _{3/2} ^T	592,6	592
		E _{1/2} ^{T1}	596,8	597
		E _{1/2} ^{T2}	605,2	606
		E _{1/2} ^{T3}	611	611
⁶ H _{9/2}	2.290	E _{1/2} ^{T1}	636,7	633
		E _{3/2} ^{T2}	642,8	643
		E _{1/2} ^{T2}	650,5	646
		E _{1/2} ^{T3}	654,4	653
		E _{3/2} ^{T3}	654,5	662
⁶ H _{11/2}	3.610	E _{1/2} ^{T1}	718,1	700
		E _{3/2} ^{T1}	722,0	714,5
		E _{1/2} ^{T2}	722,8	730
		E _{1/2} ^{T3}	729,7	732
		E _{1/2} ^{T4}	739,6	741
		E _{3/2} ^{T4}	746,9	764

mentan, siendo todavía relativamente buena la concordancia de valores para el nivel ${}^6H_{9/2}$

Por otra parte, nótese que si, para un campo relativamente intenso, como era el del SrS, los primeros niveles excitados no se desplazaban de sus posiciones debido a que el electrón, en tales niveles, está muy protegido de la acción del campo del cristal, con mayor razón ha de ocurrir para el campo más débil del La_2O_3 .

El nivel ${}^6H_{11/2}$ presenta una serie de aspectos problemáticos. El primero que salta a la vista es que el ajuste no es tan bueno, llegando incluso, en ocasiones, a que el valor experimental de la separación de un subnivel dado y el CG correspondiente sea mayor que el doble del valor teórico. Por otro lado, es inmediato observar que el CG de los subniveles Stark, procedentes del citado nivel iónico, parece presentar un comportamiento opuesto al de los demás, incrementando su energía en lugar de disminuirla. Además, en la figura 18 se observa la enorme anchura de esta última banda en comparación con las otras. La razón para estas discrepancias podría estar en que estas últimas bandas del espectro registrado no pertenezcan al ión Sm^{3+} , o, al menos, hubiera en ellas una mezcla o superposición de bandas del ión Sm^{3+} con otras procedentes de impurezas no intencionadas.

Otro aspecto interesante de señalar es el fallo de una de las predicciones del modelo de carga puntual. Como se recordará, el citado modelo predecía que los valores de los parámetros empíricos ϵ , λ y μ debían ser

$$\epsilon > 0, \quad \lambda > 0 \quad \text{y} \quad \mu < 0$$

Sin embargo, suponer $\epsilon > 0$ conduce a valores imaginarios de la energía, mientras que un valor de $\epsilon < 0$, como el que aquí se da, conduce a una concordancia bastante aceptable entre teoría y experiencia.

e) Cálculo de las funciones de onda finales de los subniveles Stark.

Cuando en la descomposición de un nivel iónico $^{2S+1}L_J$, por la acción del campo cristalino, aparece una sola vez la representación $r^{(i)}$, el cálculo de la función de onda correspondiente se efectúa como se ha indicado en la sección a). Cuando la representación citada aparece varias veces el método descrito dará (según se indica en el apartado c de este capítulo) un conjunto de funciones de onda que son mezcladas entre sí por el potencial. Como es bien sabido, para obtener un conjunto adecuado de funciones que diagonalicen la matriz de la energía, es necesario aplicar el método de cálculo que proporciona la teoría de perturbaciones en primer orden para niveles degenerados. Los resultados de esta cálculo se resumen a continuación

$$J = 5/2$$

$$E_1 = 271,06 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{i,2}^{5/2}(E_{1/2}^{T1}) = & 0,583 \left(\pm \frac{2}{3} |5/2 \pm 5/2\rangle \mp \frac{\sqrt{5}}{3} |5/2 \mp 1/2\rangle \right) + \\ & 0,812 \left(\mp \frac{\sqrt{5}}{3} |5/2 \pm 5/2\rangle \mp \frac{2}{3} |5/2 \mp 1/2\rangle \right) \end{aligned}$$

$$E_2 = 55,41 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{i,2}^{3/2}(E_{3/2}^{T1}) = \pm |5/2 \pm 3/2\rangle$$

$$E_3 = -339,37 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{i,2}^{5/2}(E_{1/2}^{T2}) = & -0,829 \left(\pm \frac{2}{3} |5/2 \pm 5/2\rangle \mp \frac{\sqrt{5}}{3} |5/2 \mp 1/2\rangle \right) + \\ & 0,560 \left(\mp \frac{\sqrt{5}}{3} |5/2 \pm 5/2\rangle \mp \frac{2}{3} |5/2 \mp 1/2\rangle \right) \end{aligned}$$

$$J = 7/2$$

$$E_1 = 261,03 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Phi_{1,2}^{7/2}(E_{3/2}^T) = \pm |7/2 \pm 3/2\rangle$$

$$E_2 = 105,53 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{1,2}^{7/2}(E_{1/2}^T) = & -\frac{0,07}{\sqrt{11}} (\pm 2 |7/2 \pm 7/2\rangle \mp \sqrt{7} |7/2 \mp 5/2\rangle) + \\ & \frac{0,171}{\sqrt{11}} (\pm \sqrt{7} |7/2 \pm 7/2\rangle \pm 2 |7/2 \mp 5/2\rangle) \pm \\ & 0,983 |7/2 \ 1/2\rangle \end{aligned}$$

$$E_3 = -128,43 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{1,2}^{7/2}(E_{1/2}^T) = & \frac{0,816}{\sqrt{11}} (\pm 2 |7/2 \pm 7/2\rangle \mp \sqrt{7} |7/2 \mp 5/2\rangle) - \\ & \frac{0,550}{\sqrt{11}} (\pm \sqrt{7} |7/2 \pm 7/2\rangle \pm 2 |7/2 \mp 5/2\rangle) \pm \\ & 0,175 |7/2 \pm 1/2\rangle \end{aligned}$$

$$E_4 = -246,37 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{1,2}^{7/2}(E_{1/2}^T) = & -\frac{0,567}{\sqrt{11}} (\pm 2 |7/2 \pm 7/2\rangle \mp \sqrt{7} |7/2 \mp 5/2\rangle) - \\ & -\frac{0,811}{\sqrt{11}} (\pm \sqrt{7} |7/2 \ 7/2\rangle \pm 2 |7/2 \mp 5/2\rangle) \pm \\ & 0,126 |7/2 \pm 1/2\rangle \end{aligned}$$

$$J = 9/2$$

$$E_1 = 171,30 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Phi_{1,2}^{9/2}(E_{1/2}^T) = \frac{0,817}{\sqrt{20}} (\pm 2 |9/2 \pm 7/2\rangle \pm 4 |9/2 \mp 5/2\rangle) +$$

$$\frac{0,566}{\sqrt{20}} (\pm 4 |9/2 \pm 7/2\rangle \mp 2 |9/2 \mp 5/2\rangle) \pm$$

$$0,154 |9/2 \pm 1/2\rangle$$

$$E_2 = 169,00 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{3/2}^{T1}) = 0,036 |9/2 \pm 9/2\rangle + 0,999 |9/2 \pm 3/2\rangle$$

$$E_3 = 78,36 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{1/2}^{T2}) = -\frac{0,532}{\sqrt{20}} (\pm 2 |9/2 \pm 7/2\rangle \mp 4 |9/2 \mp 5/2\rangle) +$$

$$\frac{0,830}{\sqrt{20}} (\pm 4 |9/2 \mp 7/2\rangle \mp 2 |9/2 \pm 5/2\rangle) \mp$$

$$0,155 |9/2 \pm 1/2\rangle$$

$$E_4 = -106,04 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{1/2}^{T3}) = \frac{0,448}{\sqrt{20}} (\pm 2 |9/2 \pm 7/2\rangle \mp 4 |9/2 \mp 5/2\rangle) +$$

$$\frac{0,880}{\sqrt{20}} (\pm 4 |9/2 \pm 7/2\rangle \mp 2 |9/2 \mp 5/2\rangle) \mp$$

$$0,166 |9/2 \pm 1/2\rangle$$

$$E_5 = -256,41 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{3/2}^{T2}) = -0,999 |9/2 \pm 9/2\rangle + 0,036 |9/2 \pm 3/2\rangle$$

Como se menciona en páginas anteriores, la banda de longitud de onda larga no parece debida exclusivamente al Samario, por lo que las energías calculadas a partir de ella no pueden asignarse a niveles de dicho ión. Por esta razón no se calculan las funciones de onda que caracterizan los subniveles Stark que proceden del n_j vel $^6H_{1,1/2}$ del Sm^{3+} .

C) Espectro de emisión del LaOCl:Sm.

La estructura cristalográfica del LaOCl es tetragonal, isomorfa del BiOCl, presentando una estructura compleja laminar con pronunciado efecto a formar cristales mixtos con oxihaluros de otros metales. Dicho retículo laminar consiste en una capa de iones oxígeno coplanares entre dos capas o láminas que contienen los iones de halógeno, y precisamente entre cada dos láminas Cl-O o bien O-Cl, se sitúan los átomos metálicos de Lantano (74). En la estructura del LaOCl el La se halla rodeado de cuatro oxígenos a la misma distancia (2,39 Å), así como de cuatro cloros (3,18 Å), correspondientes a los dos tabiques más próximos; pero coordina también con un ión cloro, de otra capa de halógeno vecina (3,14 Å), a través de la capa de oxígenos (fig. 19). Estas distancias interatómicas sugieren que el ión metálico está sujeto a fuerzas apreciables de nueve ligandos: cuatro oxígenos (coplanares), cuatro cloros (coplanares) y un cloro de la capa adyacente de los halógenos.

La simetría en la posición del ión metálico viene descrita por el grupo puntual C_{4v} , por lo que el potencial de interacción entre el ión activador y la red cristalina puede escribirse, siguiendo a Prather (68), como sigue

$$V(C_{4v}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} B_2^0 (3z^2 - r^2) + \sqrt{\frac{9}{256\pi}} B_4^0 (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + \frac{3\sqrt{35}}{16\sqrt{\pi}} B_4^4 (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) + \sqrt{\frac{13}{1024\pi}} B_6^0 (231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) + \frac{3\sqrt{91}}{32\sqrt{\pi}} B_6^4 (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \quad [53]$$

Los valores de los coeficientes B_k^q , calculados según técnicas ya descritas, son

$$B_2^0 = -2,390 \frac{Ze^2}{R^3} \quad , \quad B_4^0 = 0,625 \frac{Ze^2}{R^5} \quad , \quad B_6^0 = 1,928 \frac{Ze^2}{R^7}$$

$$B_4^4 = -1,011 \frac{Ze^2}{R^5} \quad , \quad B_6^4 = -1,380 \frac{Ze^2}{R^7}$$

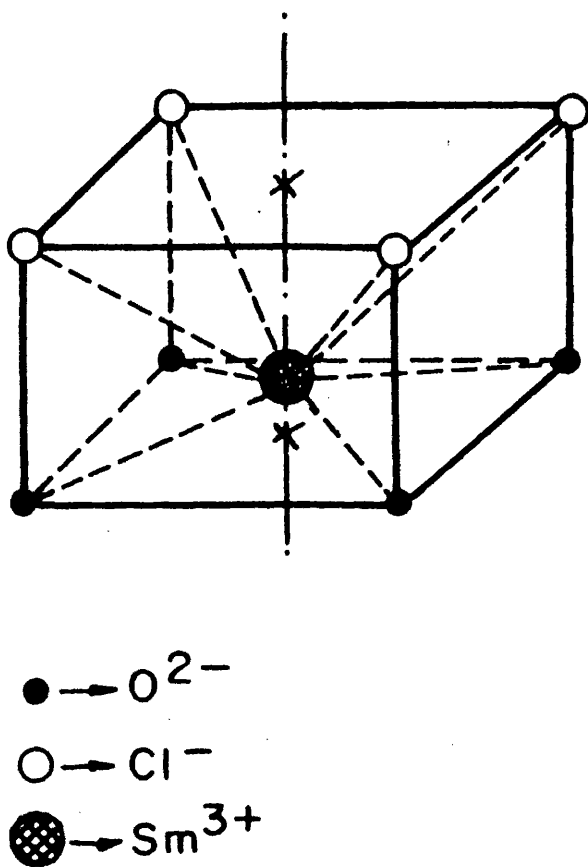


Fig. 19.- Supuesta simetría y coordinación puntual del ión Sm^{3+} en la red tetragonal del Oxiclورو de Lantano ($LaOCl:Sm$).

El espectro de luminiscencia del LaOCl:Sm se ha obtenido, como en el caso anterior, por catodoluminiscencia, así como por medidas de fotoluminiscencia bajo excitación UV, resultando, por ambos métodos, casi idéntico, salvo la última banda que es mucho más intensa y presenta más fina estructura en el espectro de fotoluminiscencia (fig. 20).

Este espectro puede interpretarse como efecto de transiciones entre el nivel $J=5/2$ con energía de 17.860 cm^{-1} (al que contribuyen principalmente los términos ${}^4F^0_3$ y ${}^4G^0_4$) y los ${}^6H^t_{5/2}$ (fundamental), ${}^6H^t_{7/2}$, ${}^6H^t_{9/2}$ y ${}^6H^t_{11/2}$.

En un campo tetragonal con simetría C_{4v} , los niveles del ión libre se descomponen según se indica en la Tabla XXX. El cálculo de las funciones de onda, correspondientes a los subniveles resultantes de la citada descomposición, es mucho más sencillo aquí que para el caso anterior, ya que no es necesario emplear el procedimiento general. La simple inspección de la tabla XXX deja observar la estrecha relación que guardan entre sí las funciones de onda en el caso del campo cúbico y en el del tetragonal. De esta inspección puede deducirse que los niveles que corresponden a representaciones bidimensionales $E_{1/2}$ y $E_{5/2}$ del grupo O' , dado que no son alteradas por el campo, conservarán sus funciones de onda cambiando únicamente su nombre por el de $E^t_{1/2}$ ó $E^t_{3/2}$ respectivamente; por otro lado, los subniveles G del campo cúbico se subdividen en dos, uno del tipo $E^t_{1/2}$ y otro del tipo $E^t_{3/2}$. De las cuatro funciones de onda que tienen simetría G , pertenecerán a $E^t_{1/2}$ solo aquellas que sean mezcladas por el potencial con las que correspondían a $E^t_{1/2}$, que ya teníamos. Con las $E^t_{3/2}$ ocurrirá lo mismo. Las funciones de onda que corresponden a cada subnivel, obtenidas con arreglo a estos criterios, son las mismas de la tabla XI cambiando la nomenclatura de los niveles como se indica en la tabla XXX.

Las tablas XXXI a XXXV y la XXVII contienen las expresiones de los elementos de matriz del potencial entre estados $|J M\rangle$, así como las expresiones de los parámetros ϵ_j , λ_j , μ_j . Llamando nuevamente

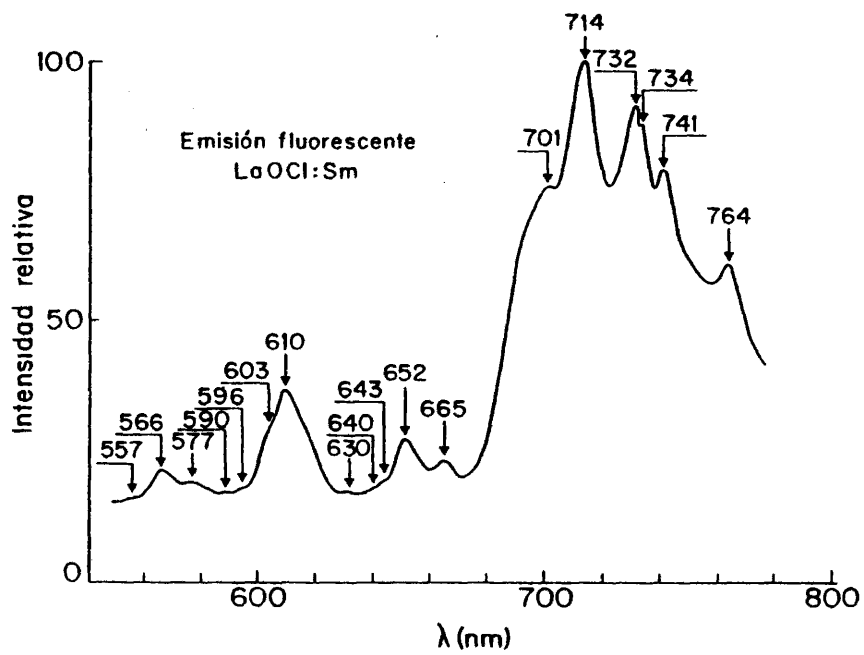


Fig. 20.- Espectro de emisión fotoluminiscente (corregido) del LaOCl:Sm a la temperatura ordinaria. λ excitación = 299 nm.

TABLA XXX

Desdoblamiento de niveles del ión Sm^{3+}
por la acción de un campo cúbico (0) y
un campo tetragonal (C_{4v}).

NIVELES DEL ION LIBRE	CAMPO CUBICO	CAMPO TETRAGONAL
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2}, {}^4F_{5/2}$	$E_{5/2}$ G	$E_{5/2}^t$ $E_{1/2}^t$ $E_{3/2}^t$
${}^6H_{7/2}$	$E_{7/2}$ $E_{5/2}$ G	$E_{7/2}^t$ $E_{5/2}^t$ $E_{3/2}^t$
${}^6H_{9/2}$	$E_{9/2}$ G^1 G^2	$E_{9/2}^t$ $E_{7/2}^t$ $E_{5/2}^t$ $E_{3/2}^t$
${}^6H_{11/2}$	$E_{11/2}$ $E_{9/2}$ G^1 G^2	$E_{11/2}^t$ $E_{9/2}^t$ $E_{7/2}^t$ $E_{5/2}^t$ $E_{3/2}^t$

TABLA XXXI

Elementos de matriz del término $V_0^2 = B_2^0 r^2 C_0^2$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Sm.

V_0^2	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 11/2 \rangle$	-3,930 ϵ			
$\langle 9/2 9/2 \rangle$	-1,786 ϵ	-3,321 ϵ		
$\langle 7/2 7/2 \rangle$	-0,071 ϵ	-1,107 ϵ	-3,166 ϵ	
$\langle 5/2 5/2 \rangle$	1,215 ϵ	0,554 ϵ	-0,452 ϵ	-3,769 ϵ
$\langle 3/2 3/2 \rangle$	2,072 ϵ	1,661 ϵ	1,357 ϵ	0,754 ϵ
$\langle 1/2 1/2 \rangle$	2,501 ϵ	2,214 ϵ	2,262 ϵ	3,015 ϵ

TABLA XXXII

Elementos de matriz del término $V_0^4 = B_4^0 r^4 C_0^4$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Sm

V_0^4	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle 11/2 11/2 \rangle$	0,012 λ			
$\langle 9/2 9/2 \rangle$	-0,010 λ	0,145 λ		
$\langle 7/2 7/2 \rangle$	-0,012 λ	-0,177 λ	0,096 λ	
$\langle 5/2 5/2 \rangle$	-0,005 λ	-0,137 λ	-0,179 λ	0,170 λ
$\langle 3/2 3/2 \rangle$	0,004 λ	0,024 λ	-0,040 λ	-0,510 λ
$\langle 1/2 1/2 \rangle$	0,010 λ	0,144 λ	0,124 λ	0,340 λ

TABLA XXXIII

Elementos de matriz del término $V_0^6 = B_0^6 r^6 C_0^6$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Sm.

V_0^6	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle \pm 11/2 \pm 11/2 \rangle$	-17,951 μ			
$\langle \pm 9/2 \pm 9/2 \rangle$	50,590 μ	-12,217 μ		
$\langle \pm 7/2 \pm 7/2 \rangle$	-17,951 μ	44,796 μ	-6,618 μ	
$\langle \pm 5/2 \pm 5/2 \rangle$	-40,799 μ	-40,724 μ	33,088 μ	
$\langle \pm 3/2 \pm 3/2 \rangle$	-6,528 μ	-24,434 μ	-59,559 μ	
$\langle \pm 1/2 \pm 1/2 \rangle$	32,639 μ	32,579 μ	33,088 μ	

TABLA XXXIV

Elementos de matriz del término $V_4^4 + V_{-4}^4 = B_4^4 r^4 C_4^4$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Sm.

$V_4^4 + V_{-4}^4$	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle \pm 11/2 \pm 3/2 \rangle$	-0,001 λ			
$\langle \pm 9/2 \pm 1/2 \rangle$	-0,011 λ	-0,123 λ		
$\langle \pm 7/2 \pm 1/2 \rangle$	-0,015 λ	-0,205 λ	-0,155 λ	
$\langle \pm 5/2 \pm 3/2 \rangle$	-0,017 λ	-0,252 λ	-0,228 λ	-0,727 λ

TABLA XXXV

Elementos de matriz del término $V_4^6 + V_{-4}^6 = B_4^6 r^6 C_4^6$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Sm.

$V_4^6 + V_{-4}^6$	$J = 11/2$	$J = 9/2$	$J = 7/2$	$J = 5/2$
$\langle \pm 11/2 \pm 3/2 \rangle$	28,087 μ			
$\langle \pm 9/2 \pm 1/2 \rangle$	18,605 μ	30,935 μ		
$\langle \pm 7/2 \pm 1/2 \rangle$	-3,201 μ	6,187 μ	31,793 μ	
$\langle \pm 5/2 \pm 3/2 \rangle$	-19,675 μ	-20,202 μ	-21,718 μ	

$$\epsilon_{5/2} = \epsilon \quad , \quad \lambda_{5/2} = \lambda \quad \text{y} \quad \mu_{7/2} = \mu$$

los elementos de matriz del potencial, para los diferentes subniveles del ión Sm^{3+} en LaOCl , serán

$$\begin{aligned} \langle \phi_1^{5/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{5/2}(E_{3/2}^t) \rangle &= 0,140 \lambda \\ \langle \phi_1^{7/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{5/2}(E_{3/2}^t) \rangle &= -1,086 \epsilon + 0,738 \lambda \\ \langle \phi_1^{5/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{7/2}(E_{3/2}^t) \rangle &= -3,015 \epsilon - 0,485 \lambda \\ \langle \phi_1^{5/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{5/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= 3,015 \epsilon + 0,340 \lambda \\ \langle \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{5/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= 0,040 \lambda + 47,892 \mu \\ \langle \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= -2,676 \epsilon - 0,040 \lambda - 14,276 \mu \\ \langle \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= -0,904 \epsilon + 0,260 \lambda - 21,422 \mu \\ \langle \phi_1^{9/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{7/2}(E_{3/2}^t) \rangle &= 0,053 \lambda + 28,725 \mu \\ \langle \phi_1^{7/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{3/2}^t) \rangle &= -0,783 \epsilon - 0,174 \lambda + 29,276 \mu \\ \langle \phi_1^{9/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{3/2}^t) \rangle &= 0,905 \epsilon - 0,272 \lambda - 55,236 \mu \\ \langle \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= -1,348 \lambda + 48,906 \mu \\ \langle \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= -2,572 \epsilon + 0,031 \lambda - 16,104 \mu \\ \langle \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= 0,655 \epsilon + 0,184 \lambda - 1,757 \mu \\ \langle \phi_1^{7/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= -1,328 \epsilon + 0,213 \lambda - 21,843 \mu \\ \langle \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) \rangle &= -0,507 \epsilon - 0,183 \lambda + 11,464 \mu \end{aligned}$$

$$\langle \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{1/2}^t) \rangle = -0,886 \epsilon + 0,277 \lambda + 40,895 \mu$$

$$\langle \phi_1^{9/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{9/2}(E_{3/2}^t) \rangle = 1,329 \epsilon - 0,255 \lambda - 47,836 \mu$$

$$\langle \phi_1^{7/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{7/2}(E_{3/2}^t) \rangle = 0,507 \epsilon + 0,175 \lambda + 15,546 \mu$$

$$\langle \phi_1^{5/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{5/2}(E_{3/2}^t) \rangle = 0,886 \epsilon + 0,142 \lambda - 17,322 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) \rangle = 0,003 \lambda - 4,723 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) \rangle = 0,945 \epsilon + 0,021 \lambda + 9,448 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) \rangle = 0,598 \epsilon - 0,002 \lambda - 17,424 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) \rangle = 2,144 \epsilon - 0,005 \lambda + 30,834 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) \rangle = 0,245 \epsilon - 0,003 \lambda + 26,141 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{1/2}^t) \rangle = -1,500 \epsilon - 0,010 \lambda + 39,166 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) \rangle = 0,009 \lambda - 9,448 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) \rangle = -2,650 \epsilon + 0,013 \lambda - 14,335 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) \rangle = -0,335 \epsilon - 0,008 \lambda - 27,895 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) \rangle = -2,144 \epsilon + 0,003 \lambda - 17,340 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) \rangle = 0,226 \epsilon + 0,005 \lambda + 26,143 \mu$$

$$\langle \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) | V | \phi_1^{11/2}(E_{3/2}^t) \rangle = 1,501 \epsilon + 0,014 \lambda - 10,825 \mu$$

El ajuste de las ecuaciones seculares de la energía para los niveles ${}^6\text{H}_{5/2}$ y ${}^6\text{H}_{7/2}$, a los correspondientes valores experimentales, permite obtener, para los parámetros ϵ , λ y μ , los valo

res

$$\epsilon = 37,630 \text{ cm}^{-1}, \quad \lambda = -361,598 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \mu = 4,95 \text{ cm}^{-1}$$

Estos resultados permiten calcular los valores de las energías de los subniveles Stark (con respecto al CG correspondiente), los cuales se presentan en la Tabla XXXVI. En la Tabla XXXVII aparecen los valores teóricos y experimentales de las longitudes de onda de las bandas del espectro de luminiscencia del LaOCl:Sm .

Las funciones de onda calculadas para los subniveles del ión Sm^{3+} en el seno de la matriz cristalina que nos ocupa son las siguientes

$$J = 5/2$$

$$E_1 = 340,71 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^{5/2}(E_{3/2}^t) = & -\frac{0,64}{\sqrt{6}}(|5/2 \pm 5/2\rangle - \sqrt{5} |5/2 \pm 3/2\rangle) + \\ & \frac{0,76}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} |5/2 \pm 5/2\rangle + |5/2 \pm 3/2\rangle) \end{aligned}$$

$$E_2 = -9,48 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,1}^{5/2}(E_{1/2}^t) = |5/2 \pm 1/2\rangle$$

$$E_3 = -329,41 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^{5/2}(E_{3/2}^t) = & \frac{0,76}{\sqrt{6}}(|5/2 \pm 5/2\rangle - \sqrt{5} |5/2 \pm 3/2\rangle) + \\ & \frac{0,64}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} |5/2 \pm 5/2\rangle + |5/2 \pm 3/2\rangle) \end{aligned}$$

$$J = 7/2$$

$$E_1 = 271,31 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA XXXVI

Energía de los subniveles Stark en que se subdivide cada uno de los niveles del ión Sm^{3+} debido a la acción del campo del LaOCl , referidas a su CG correspondiente.

NIVEL IONICO	E (cm ⁻¹)	SUBNIVEL	E _{teo} (cm ⁻¹)
${}^6\text{H}_{5/2}$	0	$\text{E}_{3/2}^{t1}$	340,71
		$\text{E}_{1/2}^t$	-9,48
		$\text{E}_{3/2}^{t2}$	-329,41
${}^6\text{H}_{7/2}$	1.080	$\text{E}_{1/2}^{t1}$	271,31
		$\text{E}_{3/2}^{t1}$	212,91
		$\text{E}_{3/2}^{t2}$	-230,90
		$\text{E}_{1/2}^{t3}$	-282,78
${}^6\text{H}_{9/2}$	2.290	$\text{E}_{1/2}^{t1}$	771,55
		$\text{E}_{1/2}^{t2}$	86,07
		$\text{E}_{3/2}^{t1}$	-66,09
		$\text{E}_{3/2}^{t2}$	-132,23
		$\text{E}_{1/2}^{t3}$	-294,31
${}^6\text{H}_{11/2}$	3.610	$\text{E}_{1/2}^{t1}$	334,77
		$\text{E}_{3/2}^{t1}$	240,72
		$\text{E}_{1/2}^{t2}$	106,87
		$\text{E}_{1/2}^{t3}$	-93,55
		$\text{E}_{3/2}^{t2}$	-163,36
		$\text{E}_{3/2}^{t3}$	-296,81

TABLA XXXVII

Valores teóricos y experimentales de las longitudes de onda de las bandas del espectro de luminiscencia del LaOCl:Sm.

NIVEL IONICO	E (cm ⁻¹)	SUBNIVEL INFERIOR	λ_{teo} (nm)	λ_{exp} (nm)
⁶ H _{5/2}	0	E ^{t1} _{3/2}	556,1	557
		E ^t _{1/2}	566,2	566
		E ^{t2} _{3/2}	577,7	577
⁶ H _{7/2}	1.080	E ^{t1} _{1/2}	589,6	590
		E ^{t1} _{3/2}	591,4	596
		E ^{t2} _{3/2}	607,4	603
		E ^{t2} _{1/2}	609,5	610
⁶ H _{9/2}	2.290	E ^{t1} _{1/2}	633,7	630
		E ^{t2} _{1/2}	640,3	640
		E ^{t1} _{3/2}	643	643
		E ^{t2} _{3/2}	649,3	652
		E ^{t3} _{1/2}	679,6	665
⁶ H _{11/2}	3.610	E ^{t1} _{1/2}	694,2	701
		E ^{t1} _{3/2}	713,4	714
		E ^{t2} _{1/2}	729,9	732
		E ^{t3} _{1/2}	732	734
		E ^{t2} _{3/2}	740	741
		E ^{t3} _{3/2}	754,9	765

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^{7/2}(E_{1/2}^{11}) &= 0,31\sqrt{\frac{5}{12}}(|7/2 \pm 7/2\rangle + \frac{7}{\sqrt{35}}|7/2 \mp 1/2\rangle) - \\ &0,95\sqrt{\frac{7}{12}}(|7/2 \pm 7/2\rangle - \frac{5}{\sqrt{35}}|7/2 \mp 1/2\rangle) \end{aligned}$$

$$E_2 = 212,91 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^{7/2}(E_{3/2}^{14}) &= \frac{0,89}{2}(\sqrt{3}|7/2 \pm 5/2\rangle - |7/2 \mp 3/2\rangle) + \\ &\frac{0,45}{2}(|7/2 \pm 5/2\rangle + \sqrt{3}|7/2 \mp 3/2\rangle) \end{aligned}$$

$$E_3 = -230,90 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi(E_{3/2}) &= -\frac{0,45}{2}(\sqrt{3}|7/2 \pm 5/2\rangle - |7/2 \mp 3/2\rangle) + \\ &\frac{0,89}{2}(|7/2 \pm 5/2\rangle + \sqrt{3}|7/2 \mp 3/2\rangle) \end{aligned}$$

$$E_4 = -282,78 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi(E_{1/2}) &= 0,95\sqrt{\frac{5}{12}}(|7/2 \pm 7/2\rangle + \frac{7}{\sqrt{35}}|7/2 \mp 1/2\rangle) + \\ &0,31\sqrt{\frac{7}{12}}(|7/2 \pm 7/2\rangle - \frac{5}{\sqrt{35}}|7/2 \mp 1/2\rangle) \end{aligned}$$

$$J = 9/2$$

$$E_1 = 771,55 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi(E_{1/2}) &= -\frac{0,97}{\sqrt{24}}(3|9/2 \pm 9/2\rangle + \sqrt{14}|9/2 \pm 1/2\rangle + |9/2 \mp 7/2\rangle) + \\ &\frac{0,19}{\sqrt{40}}(5|9/2 \pm 9/2\rangle - \sqrt{14}|9/2 \pm 1/2\rangle - |9/2 \mp 7/2\rangle) + \\ &\frac{0,11}{\sqrt{15}}(|9/2 \pm 1/2\rangle - \sqrt{14}|9/2 \mp 7/2\rangle) \end{aligned}$$

$$E_2 = 86,07 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi(E_{1/2}) = \frac{0,14}{\sqrt{24}}(3|9/2 \pm 9/2\rangle + \sqrt{14}|9/2 \pm 1/2\rangle + |9/2 \mp 7/2\rangle) +$$

$$\frac{0,23}{\sqrt{40}}(5|9/2 \pm 9/2\rangle - \sqrt{14}|9/2 \pm 1/2\rangle - |9/2 \mp 7/2\rangle) +$$

$$\frac{0,96}{\sqrt{15}}(|9/2 \pm 1/2\rangle - \sqrt{14}|9/2 \mp 7/2\rangle)$$

$$E_3 = -66,09 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{3/2}^{11}) = \frac{0,75}{\sqrt{10}}(\sqrt{7}|9/2 \pm 3/2\rangle + \sqrt{3}|9/2 \mp 5/2\rangle) +$$

$$\frac{0,65}{\sqrt{10}}(\sqrt{3}|9/2 \pm 3/2\rangle - \sqrt{7}|9/2 \mp 5/2\rangle)$$

$$E_4 = -132,23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{3/2}^{12}) = -\frac{0,65}{\sqrt{10}}(\sqrt{7}|9/2 \pm 3/2\rangle + \sqrt{3}|9/2 \mp 5/2\rangle) +$$

$$\frac{0,75}{\sqrt{10}}(\sqrt{3}|9/2 \pm 3/2\rangle - \sqrt{7}|9/2 \mp 5/2\rangle)$$

$$E_5 = -294,31 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^{9/2}(E_{1/2}^{13}) = -\frac{0,16}{\sqrt{24}}(3|9/2 \pm 9/2\rangle + \sqrt{14}|9/2 \pm 1/2\rangle + |9/2 \mp 7/2\rangle) -$$

$$\frac{0,95}{\sqrt{40}}(5|9/2 \pm 9/2\rangle - \sqrt{14}|9/2 \pm 1/2\rangle - |9/2 \mp 7/2\rangle) -$$

$$\frac{0,25}{\sqrt{15}}(|9/2 \pm 1/2\rangle - \sqrt{14}|9/2 \mp 7/2\rangle)$$

Por razones análogas a las mencionadas en el caso del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ no se han calculado las funciones de onda correspondientes a los subniveles Stark en que el campo cristalino desdobla al nivel ${}^6\text{H}_{1/2}$ del Sm^{3+} .

III. 2. Análisis de los espectros de emisión del ión Europio (2+, 3+) como activador.

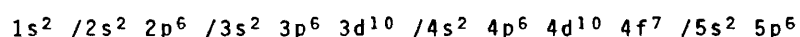
Aún cuando en la mayor parte de los luminóforos estudiados en este trabajo los iones activadores (TR) son trivalentes, se ha estudiado también el sistema SrS:Eu, en el que el Europio actúa como Eu^{2+} , dada la importancia del SrS:Eu,Sm como producto termoluminiscente y por la particularidad de ser estimulable (sensible) por la radiación infrarroja. El resto del capítulo está dedicado al estudio de los espectros de emisión del La_2O_3 :Eu y del LaOCl:Eu, productos en los que el Europio entra en las redes cristalinas como Eu^{3+} .

En el caso del ión Sm^{3+} los "vectores-estado", que caracterizan los subniveles del ión cuando se encuentra dentro de la red cristalina, son combinaciones lineales de vectores ket con momento angular total semi-entero, lo cual nos proporcionó la ocasión de trabajar con grupos dobles. En el presente, para el ión Eu^{3+} , los "vectores-estado" corresponden a momentos angulares totales enteros y, por tanto, los grupos puntuales no son dobles.

A) Espectro de emisión del SrS:Eu.

Aquí el Europio, sin necesidad de compensador de carga, entra en la red cúbica del SrS como divalente, y, muy presumiblemente, como sustituyente de iones Sr^{2+} .

La configuración fundamental del ión Eu^{2+} , como ión libre es la siguiente:



con la capa 4f exactamente medio llena, siendo su nivel fundamental el $^8S_{7/2}$.

El espectro de emisión obtenido por fluorescencia, a la temperatura ambiente, consta -como puede apreciarse en la figura 21- de una banda relativamente ancha y bien definida, centrada en

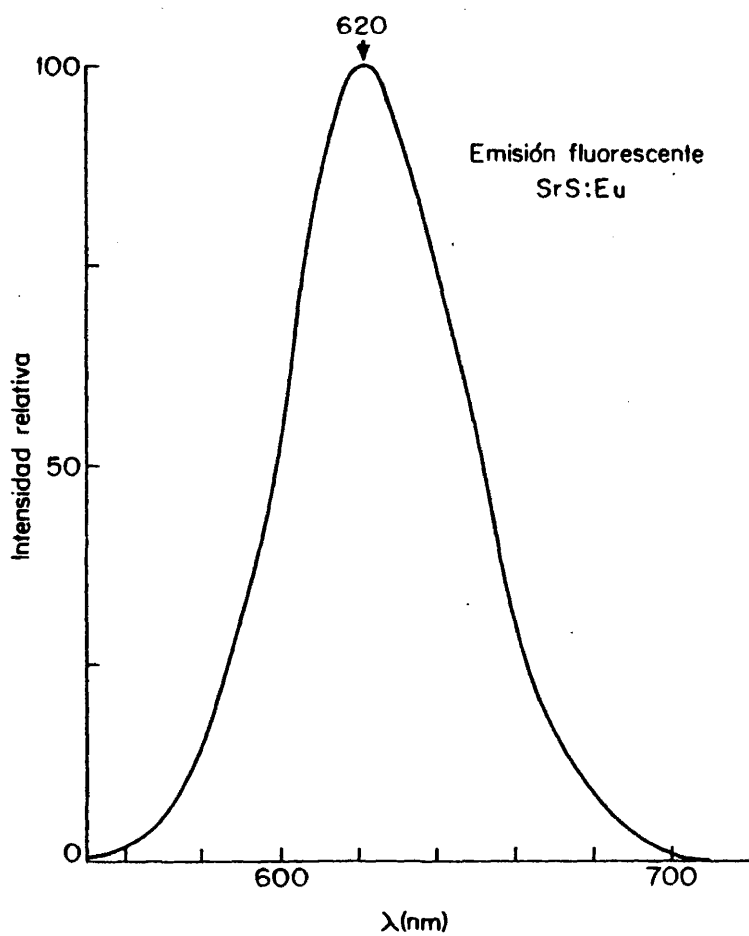


Fig. 21.- Espectro de emisión fluorescente, a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Estroncio activado con Europio. λ excitación: 300 nm.

620 nm. La anchura de tal banda permite suponer que las transiciones ocurren entre el nivel fundamental y algunos niveles de la primera configuración excitada (un electrón de la capa 4f salta a la 5d), en la que el electrón excitado no se halla ya tan protegido -por los electrones 5s² 5p⁶- de la acción del campo exterior como cuando estaba en la capa 4f.

Como se ha probado en recientes estudios (77, 78), cuando un electrón (4f) de un ión lantánido pasa a un orbital 5d, no estando ya protegido por los electrones exteriores, el valor de la intensidad del campo aumenta en tal medida que supera la interacción "Spin-Orbita". En estas condiciones, el campo eléctrico del cristal no desdobla ya los niveles, sino los términos, y la interacción "Spin-Orbita" puede considerarse como mera perturbación del campo del cristal.

Para intentar explicar el espectro de emisión cabría elegir, en principio, como término excitado, el ⁸H (el de más baja energía de la primera configuración excitada). Este término se desdobla por la acción del campo del cristal así:

$${}^8H \rightarrow e + 2t_1 + t_2$$

expresión que permitiría esperar la existencia de cuatro bandas.

La localización experimental de las citadas bandas llevaría consigo un aumento de resolución en el registro del espectro, lo que se trató de conseguir disminuyendo la temperatura del luminóforo hasta la del nitrógeno líquido (77 K), al tiempo que se empleaba el fosforoscopio para evitar que llegase al fotomultiplicador luz extraña (radiación excitante) no emitida por la muestra, evitándose así todo fotón extra que pudiera enmascarar el espectro verdadero. El resultado obtenido puede apreciarse en la figura 22. En el lado de longitudes de onda larga aparece una serie de hombros en posiciones que coinciden exactamente con bandas del espectro del luminóforo SrS:Sm, por lo que cabe asignarlas a la presencia de Samario como impureza. Una segunda serie de pequeñas bandas en posiciones 637, 634, 629, 627, 623, 620 y 617 nm pue-

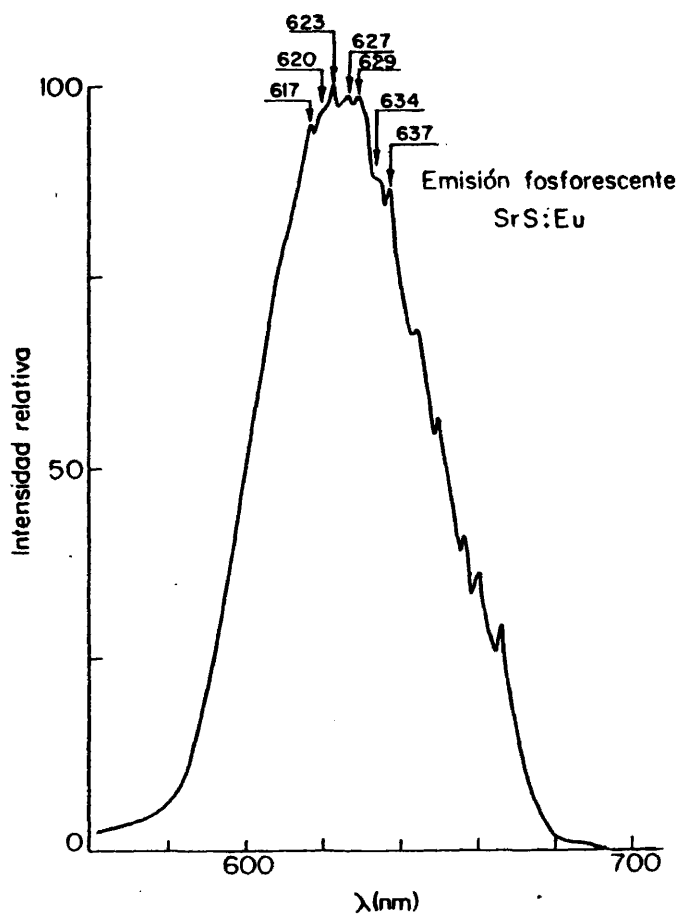
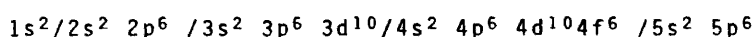


Fig. 22.- Espectro de emisión fosforescente, a 77 K, del Sulfuro de Estroncio activado con Europio (la misma muestra que la de la fig. 21). λ excitación: 320 nm.

de apreciarse también a la izquierda. La regularidad de su distribución permite suponer que las primeras 6 bandas son réplicas fonónicas de la verdadera banda luminiscente (línea de "fonón nulo") que, indudablemente, debe corresponder (78) a 617 nm. La razón por la cual no deben aparecer más bandas podría ser la siguiente: la intensidad de la interacción cristal-ión es tan grande que la energía del término 8H (33.000 cm^{-1} en el ión libre), respecto del nivel fundamental, queda reducida a 15.000 cm^{-1} . En tal situación y dada la cantidad de términos existentes de energía mayor que el término 8H , cabe suponer que la densidad de estados en el espacio que media entre el término 8H y la banda de conducción es grande, lo cual favorece las transiciones vibracionales entre ellos en detrimento de las transiciones luminiscentes desde dichos estados al fundamental.

B) Espectro de emisión del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

El ión Eu^{3+} contiene seis electrones en la capa 4f, cuando se encuentra en su configuración fundamental:



Para poder explicar el espectro de emisión observado es necesario tener en cuenta, de entre todos los niveles a que da lugar esta configuración, los siguientes: 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 y 7F_4 del término fundamental 7F ; y los 5D_0 , 5D_1 y 5D_2 del primer término excitado 5D . La posición de éstos niveles relativa al fundamental, según datos de Martin et al. (71) se muestra en la figura 23. Los primeros niveles citados proceden de un término 7F casi exclusivamente, ya que su porcentaje de pureza es superior al 90%. No ocurre lo mismo, sin embargo, para los niveles 5D_0 , 5D_1 y 5D_2 , en los cuales hay una contribución del término 5D_3 del orden del 50%, siendo del 30% la de 5D_1 .

El espectro de emisión del Eu^{3+} en La_2O_3 fue obtenido, como en casos anteriores, mediante fluorescencia con excitación

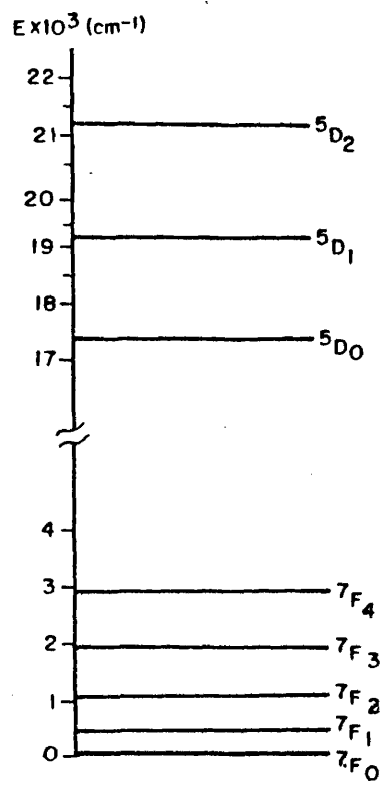


Fig. 23.- Posición relativa de los niveles de energía del ión Eu^{3+} , utilizados en la interpretación del espectro de emisión luminiscente del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

UV y por catodoluminiscencia, resultando ambos idénticos, excepto que el espectro fotoluminiscente presenta más resolución en la zona de longitud de onda larga.

Se han podido detectar 24 bandas estrechas como corresponde a transiciones dentro de la configuración fundamental (fig. 24). Hay tres grupos de bandas que destacan en intensidad y resolución sobre las demás: el más intenso corresponde a longitudes de onda de 612 y 625 nm. Le sigue en intensidad otro grupo con longitudes de onda entre 685 y 707 nm, siendo el menos intenso de los tres el correspondiente a bandas entre 580 y 598 nm.

En la Tabla XXXVIII se muestra el desdoblamiento que sufren los niveles del ión Eu^{3+} debido a la acción del campo trigonal (C_{3v}) del La_2O_3 . Así mismo en la Tabla XXXIX se recogen los "vectores-estado" $|J M\rangle$ que poseen la simetría de las distintas representaciones irreducibles del grupo C_{3v} . La técnica de Liehr, aplicada (como ya se ha hecho para el Sm^{3+}) a combinaciones lineales de los "vectores-estado" de la tabla XXXIX permite obtener para los subniveles del ión Eu^{3+} en La_2O_3 los siguientes "vectores-estado"

$$\phi_1^0(A_1) = |0 0\rangle$$

$$\phi_1^1(A_1) = |1 0\rangle$$

$$\phi_{1,2}^1(E) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 1\rangle \pm |1 -1\rangle)$$

$$\phi_1^2(A_1) = |2 0\rangle$$

$$\phi_{1,2}^2(E) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\pm |2 \pm 2\rangle \mp \sqrt{2} |2 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^2(E') = \frac{1}{\sqrt{3}}(\pm \sqrt{2} |2 \pm 2\rangle \pm |2 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_1^3(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(|3 3\rangle + |3 0\rangle + |3 -3\rangle)$$

$$\phi_1^3(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|3 3\rangle + 2 |3 0\rangle - |3 -3\rangle)$$

$$\phi_1^3(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3 3\rangle - |3 -3\rangle)$$

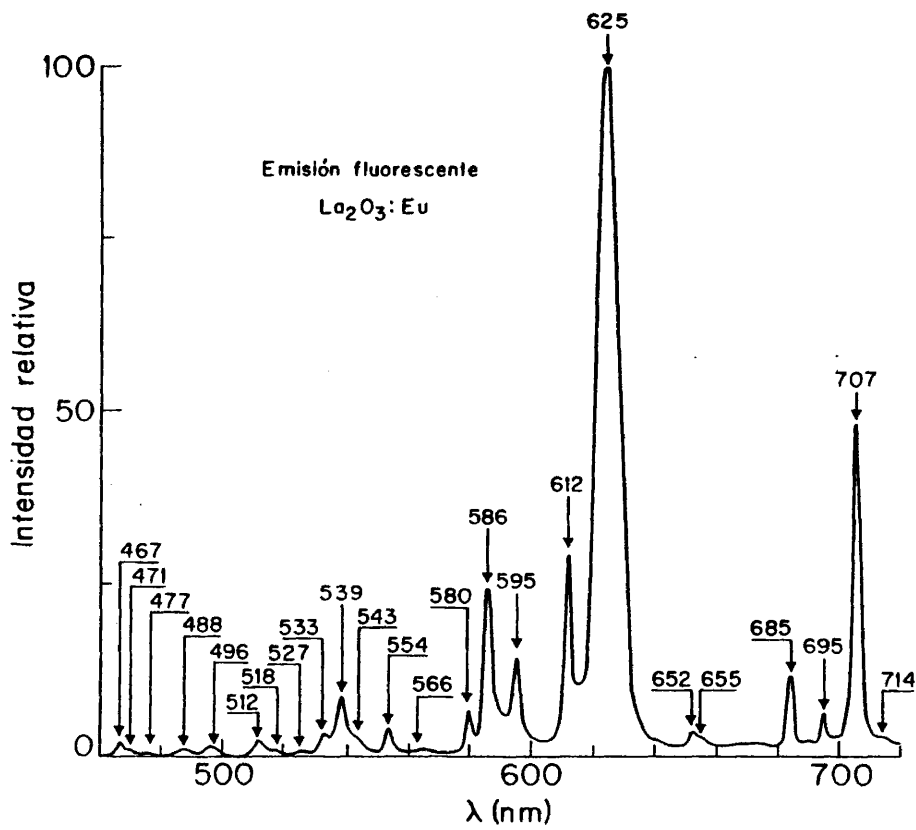


Fig. 24.- Espectro de emisión fluorescente, a la temperatura ordinaria, del Oxido de Lantano activado con Eu rópico. λ excitación: 316 nm.

TABLA XXXVIII

Desdoblamiento de los niveles del ión Eu^{3+} en un campo trigonal.

NIVELES DEL ION LIBRE	SUBNIVELES STARK PARA SIMETRIA C_{3v}
${}^1F_0, {}^5D_0$	A_1^T
${}^1F_1, {}^5D_1$	$A_1^T + E^T$
${}^1F_2, {}^5D_2$	$A_1^T + 2E^T$
1F_3	$2A_1^T + 2E^T + A_2^T$
F_4	$2A_1^T + 3E^T + A_2^T$

TABLA XXXIX

Estados $|J M\rangle$ con la simetría de las distintas representaciones irreducibles de C_{3v} .

ESTADO REPRESENTACION	$ 4 M\rangle$	$ 3 M\rangle$	$ 2 M\rangle$	$ 1 M\rangle$
E^T	$ 4 \pm 4\rangle$ $ 4 \pm 2\rangle$ $ 4 \pm 1\rangle$	$ 3 \pm 2\rangle$ $ 3 \pm 1\rangle$	$ 2 \pm 2\rangle$ $ 2 \pm 1\rangle$	$ 1 \pm 1\rangle$
A_1^T	$ 4 3\rangle + 4 -3\rangle$ $ 4 0\rangle$	$ 3 3\rangle + 3 -3\rangle$ $ 3 0\rangle$	$ 2 0\rangle$	$ 1 0\rangle$
A_2^T	$ 4 3\rangle - 4 -3\rangle$	$ 3 3\rangle - 3 -3\rangle$		

$$\phi_{1,2}^3(E) = \frac{1}{\sqrt{6}}(|3 \pm 2\rangle + \sqrt{5} |3 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^3(E') = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} |3 \pm 2\rangle - |3 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_1^4(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|4 \ 3\rangle + 2 |4 \ 0\rangle - |4 \ -3\rangle)$$

$$\phi_1^4(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(|4 \ 3\rangle + |4 \ 0\rangle + |4 \ -3\rangle)$$

$$\phi_1^4(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 3\rangle - |4 \ -3\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^4(E) = |4 \pm 1\rangle$$

$$\phi_{1,2}^4(E') = \frac{1}{\sqrt{23}}(\sqrt{7} |4 \pm 4\rangle + 4 |4 \pm 2\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^4(E'') = \frac{1}{\sqrt{23}}(4 |4 \pm 4\rangle - \sqrt{7} |4 \ 2\rangle)$$

Utilizando las Tablas XL a XLIV que dan los elementos de matriz del potencial cristalino entre vectores $|J M\rangle$, y llamando

$$\epsilon = 0,147 \frac{Ze^2}{R^3} \alpha_1 \langle r^2 \rangle, \lambda = 0,206 \frac{Ze^2}{R^5} \beta_2 \langle r^4 \rangle, \mu = 6,720 \frac{Ze^2}{R^7} \gamma_3 \langle r^6 \rangle$$

donde α_1 , β_2 y γ_3 son, respectivamente, los coeficientes numéricos de los operadores equivalentes de Stevens entre los vectores $|f 6 (100) (10) {}^7F 1\rangle$, $|f 6 (100) (10) {}^7F 2\rangle$ y $|f 6 (100) (10) {}^7F 3\rangle$, se obtiene que:

Para el término 5D

$$\langle \phi_1^0(A_1) | V | \phi_1^0(A_1) \rangle = 0$$

$$\langle \phi_1^1(A_1) | V | \phi_1^1(A_1) \rangle = -0,780 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^1(E) | V | \phi_1^1(E) \rangle = 0,390 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^2(A_1) | V | \phi_1^2(A_1) \rangle = -0,239 \epsilon - 10,137 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E) | V | \phi_1^2(E) \rangle = 0,072 \epsilon - 146,175 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E') | V | \phi_1^2(E') \rangle = 0,116 \epsilon - 54,935 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E'') | V | \phi_1^2(E'') \rangle = 0,155 \epsilon + 154,622 \lambda$$

Para el término 7F

$$\langle \phi_1^0(A_1) | V | \phi_1^0(A_1) \rangle = 0$$

$$\langle \phi_1^1(A_1) | V | \phi_1^1(A_1) \rangle = -2 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^1(E) | V | \phi_1^1(E) \rangle = \epsilon$$

$$\langle \phi_1^2(A_1) | V | \phi_1^2(A_1) \rangle = 1,048 \epsilon - 6 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E) | V | \phi_1^2(E) \rangle = -87,200 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E') | V | \phi_1^2(E') \rangle = -0,741 \epsilon - 34,012 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E'') | V | \phi_1^2(E'') \rangle = -0,524 \epsilon + 90,200 \lambda$$

$$\langle \phi_1^3(A_1) | V | \phi_1^3(A_1) \rangle = -0,222 \epsilon - 52,774 \lambda - 31,748 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(A_1') | V | \phi_1^3(A_1') \rangle = -0,052 \epsilon - 17,758 \lambda - 37,003 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(A_1'') | V | \phi_1^3(A_1'') \rangle = 0,111 \epsilon + 55,627 \lambda - 39,908 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(A_2) | V | \phi_1^3(A_2) \rangle = -0,555 \epsilon + 0,954 \lambda + 3,771 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(E) | V | \phi_1^3(E) \rangle = 0,277 \epsilon - 14,348 \lambda + 54,185 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(E) | V | \phi_1^3(E) \rangle = -0,124 \epsilon - 13,687 \lambda - 26,580 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(E') | V | \phi_1^3(E') \rangle = 0,055 \epsilon + 12,439 \lambda - 20,242 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_1) | V | \phi_1^4(A_1) \rangle = -0,143 \epsilon + 129,564 \lambda + 218,189 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_1) | V | \phi_1^4(A_1') \rangle = -0,165 \epsilon - 40,060 \lambda - 1,864 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_1') | V | \phi_1^4(A_1') \rangle = -0,026 \epsilon - 130,412 \lambda + 123,657 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E) | V | \phi_1^4(E) \rangle = -0,221 \epsilon + 2,566 \lambda - 9,257 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E) | V | \phi_1^4(E') \rangle = 63,369 \lambda + 18,828 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E) | V | \phi_1^4(E'') \rangle = -87,822 \lambda - 44,281 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E') | V | \phi_1^4(E') \rangle = 0,223 \epsilon + 1,830 \lambda - 87,741 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E') | V | \phi_1^4(E'') \rangle = -0,213 \epsilon - 3,285 \lambda - 76,670 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E'') | V | \phi_1^4(E'') \rangle = 0,040 \epsilon - 0,963 \lambda - 152,440 \mu$$

Los valores de ϵ y λ se han determinado utilizando la banda más intensa, en la cual están incluidas las longitudes de onda de 612 y 625 nm. Comparando las posiciones de las bandas registradas con los valores de las energías de los CG en el LaCl_3 , se observa que el efecto de depresión de los niveles, por acción del campo, es prácticamente despreciable, de modo que supondremos que los CG de los subniveles Stark, en que el campo subdivide a los niveles del ión libre, coinciden prácticamente con las posiciones de los citados niveles. Esto nos conduce a asignar estas bandas a transiciones ${}^5D_0 + {}^7F_2$. Los valores de ϵ y λ , obtenidos de esta asignación, son

$$\epsilon = -93,184 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \lambda = 2,008 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA XL

Elementos de matriz del término $V_0^2 = B_2^0 r^2 C_0^2$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

V_0^2	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 4 \rangle$	0,364 ϵ			
$\langle 3 3 \rangle$	0,091 ϵ	-0,555 ϵ		
$\langle 2 2 \rangle$	-0,100 ϵ	0	-1,048 ϵ	
$\langle 1 1 \rangle$	-0,221 ϵ	0,333 ϵ	0,524 ϵ	
$\langle 0 0 \rangle$	-0,260 ϵ	0,444 ϵ	1,048 ϵ	-2 ϵ

TABLA XLI

Elementos de matriz del término $V_0^4 = B_4^0 r^4 C_0^4$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

V_0^4	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 4 \rangle$	4,003 λ			
$\langle 3 3 \rangle$	-5,987 λ	0,954 λ		
$\langle 2 2 \rangle$	-3,136 λ	-2,227 λ	- λ	
$\langle 1 1 \rangle$	2,566 λ	0,318 λ	4 λ	
$\langle 0 0 \rangle$	5,132 λ	1,909 λ	-6 λ	

TABLA XLII

Elementos de matriz del término $V_0^6 = B_6^0 r^6 C_0^6$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el $La_2O_3:Eu$.

V_0^6	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 4\rangle$	-37,028 μ			
$\langle 3 3\rangle$	157,370 μ	3,771 μ		
$\langle 2 2\rangle$	-203,657 μ	-22,628 μ		
$\langle 1 1\rangle$	-9,257 μ	56,571 μ		
$\langle 0 0\rangle$	185,143 μ	-75,428 μ		

TABLA XLIII

Elementos de matriz del término $V_3^4 + V_{-3}^4 = B_4^3 r^4 C_3^4$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el $La_2O_3:Eu$.

$V_3^4 + V_{-3}^4$	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 1\rangle$	-101,303 λ			
$\langle 3 0\rangle$	-96,104 λ	-40,535 λ		
$\langle 2 1\rangle$	-38,289 λ	-19,108 λ	94,965 λ	

TABLA XLIV

Elementos de matriz del término $V_3^6 + V_{-3}^6 = B_6^3 r^6 C_3^6$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el $La_2O_3:Eu$.

$V_3^6 + V_{-3}^6$	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 1\rangle$	-40,133 μ			
$\langle 3 0\rangle$	-31,728 μ	-6,840 μ		
$\langle 2 1\rangle$	-86,546 μ	14,509 μ		

Para calcular el valor de μ se han utilizado las longitudes de onda correspondientes a la banda situada entre 685 y 707 nm que se han asignado a transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. El resultado obtenido es

$$\mu = -0,072 \text{ cm}^{-1}$$

Aun cuando el grupo de bandas más intenso corresponde inequívocamente a transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, pudiera haber, además, una contribución mucho menos intensa correspondiente a transiciones ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ (nótese que el resto de las transiciones que proceden de 5D_1 son, en general, menos intensas que las que proceden de 5D_0).

En lo que se refiere al bloque de bandas comprendido entre 580 y 595 nm, parece claro que las de 586 y 595 nm corresponden a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; pero puede haber contribuciones de menor intensidad, que se adivinan en la forma de caída de la banda de 586 nm, y que, por otro lado, aparecen más claramente en el LaOCl debidas a transiciones ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$.

Las bandas experimentales con longitudes de onda comprendidas entre 527 y 543 nm se deben a transiciones ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ con posibles contribuciones ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_4$, mientras que las de 554 y 566 nm se asignan a ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$. Finalmente, el grupo de pequeña intensidad en la zona de altas energías (entre 467 y 518 nm) se debe a transiciones ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$.

En la Tabla XLV puede verse la asignación completa de estas bandas indicando los subniveles Stark, superior e inferior, para cada banda, en los casos en que esta asignación es posible.

Debido a que el cristal no presenta simetría bajo inversión, el potencial del campo cristalino admite términos impares que, si bien tienen elementos de matriz nulos entre niveles de la misma configuración, permiten la mezcla de niveles de configuraciones con paridades opuestas, pudiendo por tanto ocurrir transiciones dipolares eléctricas, excepto las del tipo $A_1 \rightarrow A_2$ que han de ser dipolares magnéticas. Muchas de ellas (como todas aquellas en

TABLA XLV

Interpretación del espectro de emisión del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

NIVELES IONICOS	TRANSICION	λ_{teo} (nm)	λ_{exp} (nm)	NIVELES IONICOS	TRANSICION	λ_{teo} (nm)	λ_{exp} (nm)		
${}^5D_0 \rightarrow {}^1F_4$	$A_1 \rightarrow A_1$	706,9	707	${}^5D_0 \rightarrow {}^3F_4$	$A_1 \rightarrow E^1$	578,9	580		
	$A_1 \rightarrow E$	701,5	699		$A_1 \rightarrow A_1'$				
	$A_1 \rightarrow E^1$	696,6	695		$E \rightarrow E$	564,2	566		
	$A_1 \rightarrow A_3$	693,5	690		$E \rightarrow A_1$	553,6	554		
	$A_1 \rightarrow E^3$	684,8	685		$E \rightarrow E^1$	551,6			
	$A_1 \rightarrow A_1'$	680,9	-		$A_1 \rightarrow E$	560,8	-		
${}^5D_2 \rightarrow {}^1F_3$	$A_1 \rightarrow A_1$	654,8	655	${}^5D_1 \rightarrow {}^3F_3$	$A_1 \rightarrow A_1$	550,3	-		
	$A_1 \rightarrow A_3$	652,5	652		$E \rightarrow A_1$	542,4	543		
	$A_1 \rightarrow E^1$	651,2			$A_1 \rightarrow A_1$	539,2	539		
	$A_1 \rightarrow E^1$	647,6	640		$A \rightarrow E$	531,2	527		
	$A \rightarrow A$	646,5			$E \rightarrow E$	534,3	533		
${}^5D_0 \rightarrow {}^3F_2$	$A_1 \rightarrow E$	624,3	625	${}^5D_1 \rightarrow {}^3F_2$	$E \rightarrow E$	468,4	488		
	$A_1 \rightarrow A_1$	612	612	${}^5D_2 \rightarrow {}^3F_2$	$A_1 \rightarrow A_1$	485,9			
	$A_1 \rightarrow E^1$	609,6	-	${}^5D_3 \rightarrow {}^3F_2$	$E^1 \rightarrow A_1$	484,7	-		
${}^5D_0 \rightarrow {}^1F_1$	$A_1 \rightarrow A_1$	598,3	595	${}^5D_2 \rightarrow {}^3F_1$	$A_1 \rightarrow E^1$	484,3			
	$A_1 \rightarrow E$	588,5	-		$A_1 \rightarrow E$	494	496		
	${}^3D_1 \rightarrow {}^1F_1$	$A_1 \rightarrow A_1'$	588,4			$E^1 \rightarrow A_1$	493,7	496	
	${}^3D_1 \rightarrow {}^3F_3$	$E \rightarrow A_2$	586,5		586	$E^1 \rightarrow E^1$	492,1		
		$E \rightarrow E$	585,5			${}^5D_2 \rightarrow {}^3F_1$	$A_1 \rightarrow A_1$	477,2	477
	${}^5D_2 \rightarrow {}^3F_1$	$A_1 \rightarrow A_1$	584,8			$E^1 \rightarrow E$	478,2		
	${}^5D_0 \rightarrow {}^3F_1$	$A_1 \rightarrow A_2$	582,8			$E \rightarrow A_1$	470,1	471	
	${}^5D_1 \rightarrow {}^3F_3$	$E \rightarrow E^1$	582,3		580	${}^5D_2 \rightarrow {}^3F_1$	$A_1 \rightarrow E$	470,9	
	${}^5D_0 \rightarrow {}^1F_1$	$A_1 \rightarrow E$	581,8			${}^3D_1 \rightarrow {}^3F_1$	$E \rightarrow E$	464	467
	${}^5D_1 \rightarrow {}^3F_3$	$E \rightarrow A_1'$	581,7						

que uno de los subniveles Stark pertenece a una representación del tipo E) admiten contribución de transiciones dipolares eléctricas y magnéticas.

Como pudo observarse en la figura 24, existen un par de bandas que no se asignan a transiciones entre niveles del Eu^{3+} (las correspondientes a las longitudes de onda 512 y 518 nm) ya que, como pudo demostrarse experimentalmente, pertenecen al Pr^{3+} , el cual acompaña siempre como impureza al La_2O_3 .

Las funciones de onda que diagonalizan la matriz de la energía para el presente caso son las siguientes

4F_1

$$E_1 = 186 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^1(A_1) = |1 \ 0\rangle$$

$$E_2 = -93,18 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi^1(E) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \ 1\rangle \pm |1 \ -1\rangle)$$

4F_2

$$E_1 = 109,70 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^2(A_1) = |2 \ 0\rangle$$

$$E_2 = 229,95 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi^2(E) = \frac{0,002}{\sqrt{3}}(\pm|2 \ \pm 2\rangle \mp \sqrt{2}|2 \ \mp 1\rangle) - \frac{0,999}{\sqrt{3}}(\pm\sqrt{2}|2 \ \pm 2\rangle \pm |2 \ \mp 1\rangle)$$

$$E_3 = -175,09 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi^2(E^2) = \frac{0,999}{\sqrt{3}}(\pm|2 \ \pm 2\rangle \mp \sqrt{2}|2 \ \mp 1\rangle) +$$

$$\frac{0,002}{\sqrt{3}}(\pm\sqrt{2} |2 \pm 2\rangle \pm |2 \mp 1\rangle)$$

4F_3

$$E_1 = 108,38 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_1^3(A_1) &= \frac{0,140}{\sqrt{3}}(|3 \ 3\rangle + |3 \ 0\rangle + |3 \ -3\rangle) - \\ &\frac{0,980}{\sqrt{3}}(-|3 \ 3\rangle + 2|3 \ 0\rangle - |3 \ -3\rangle) \end{aligned}$$

$$E_2 = -87,13 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_1^3(A_1) &= \frac{0,980}{\sqrt{3}}(|3 \ 3\rangle + |3 \ 0\rangle + |3 \ -3\rangle) + \\ &\frac{0,140}{\sqrt{3}}(-|3 \ 3\rangle + 2|3 \ 0\rangle - |3 \ -3\rangle) \end{aligned}$$

$$E_3 = 53,36 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^3(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3 \ 3\rangle - |3 \ -3\rangle)$$

$$E_4 = 23,70 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi^3(E) &= \frac{0,168}{\sqrt{6}}(|3 \ \pm 2\rangle + \sqrt{5} |3 \ \mp 1\rangle) - \\ &\frac{0,968}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} |3 \ \pm 2\rangle - |3 \ \mp 1\rangle) \end{aligned}$$

$$E_5 = -60,91 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi^3(E^1) &= \frac{0,968}{\sqrt{6}}(|3 \ \pm 2\rangle + \sqrt{5} |3 \ \mp 1\rangle) + \\ &\frac{0,168}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} |3 \ \pm 2\rangle - |3 \ \mp 1\rangle) \end{aligned}$$

4F_4

$$E_1 = 265,68 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^4(A_1) = \frac{0,993}{\sqrt{6}}(-|4 \ 3\rangle + 2|4 \ 0\rangle - |4 \ -3\rangle) - \frac{0,121}{\sqrt{6}}(|4 \ 3\rangle + |4 \ 0\rangle + |4 \ -3\rangle)$$

$$E_2 = -276,26 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^4(A_1^1) = \frac{0,121}{6}(-|4 \ 3\rangle + 2|4 \ 0\rangle - |4 \ -3\rangle) + \frac{0,993}{\sqrt{6}}(|4 \ 3\rangle + |4 \ 0\rangle + |4 \ -3\rangle)$$

$$E_3 = 8,48 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^4(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 3\rangle - |4 \ -3\rangle)$$

$$E_4 = 154,04 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi^4(E^1) = \frac{0,418}{\sqrt{23}}(\sqrt{7}|4 \ \pm 4\rangle + 4|4 \ \mp 2\rangle) + \frac{0,232}{\sqrt{23}}(4|4 \ \pm 4\rangle - \sqrt{7}|4 \ \mp 2\rangle) - 0,878|4 \ \pm 1\rangle$$

$$E_5 = -192,11 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi^4(E^2) = -\frac{0,614}{\sqrt{23}}(\sqrt{7}|4 \ \pm 4\rangle + 4|4 \ \mp 2\rangle) + \frac{0,780}{\sqrt{23}}(4|4 \ \pm 4\rangle - \sqrt{7}|4 \ \mp 2\rangle) - 0,111|4 \ \pm 1\rangle$$

$$E_6 = 55,70 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi^4(E^3) = \frac{0,625}{\sqrt{23}}(\sqrt{7}|4 \ \pm 4\rangle + 4|4 \ \mp 2\rangle) + \frac{0,631}{\sqrt{23}}(4|4 \ \pm 4\rangle - \sqrt{7}|4 \ \mp 2\rangle) + 0,460|4 \ \pm 1\rangle$$

C) Espectro de emisión del LaOCl:Eu.

El espectro de emisión del LaOCl:Eu fué obtenido mediante fluorescencia a la temperatura ambiente (bajo excitación UV). Consta de 24 bandas estrechas y bien definidas (fig. 25).

La simetría tetragonal C_{4v} del campo cristalino en la posición del catión base de la red del LaOCl desdobra los niveles del ión libre según se indica en la Tabla XLVI.

Mediante la construcción de los proyectores ortogonales sobre los subespacios asociados a las representaciones irreducibles del grupo puntual del cristal, se obtuvieron "vectores-estado" con la simetría de dichas representaciones (Tabla XLVII). A partir de estos vectores, el cálculo de los vectores base asociados a las distintas representaciones irreducibles de C_{4v} dió como resultado

$$\phi_1^1(A_1) = |1 \ 0\rangle$$

$$\phi_{1,2}^1(E) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \ 1\rangle \pm |1 \ -1\rangle)$$

$$\phi_1^2(A_1) = |2 \ 0\rangle$$

$$\phi_1^2(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2 \ 2\rangle + |2 \ -2\rangle)$$

$$\phi_1^2(B_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2 \ 2\rangle - |2 \ -2\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^2(E) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2 \ 1\rangle \pm |2 \ -1\rangle)$$

$$\phi_1^3(A_1) = |3 \ 0\rangle$$

$$\phi_1^3(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3 \ 2\rangle + |3 \ -2\rangle)$$

$$\phi_1^3(B_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3 \ 2\rangle - |3 \ -2\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^3(E) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\sqrt{5} |3 \ \pm 3\rangle + \sqrt{3} |3 \ \pm 1\rangle)$$

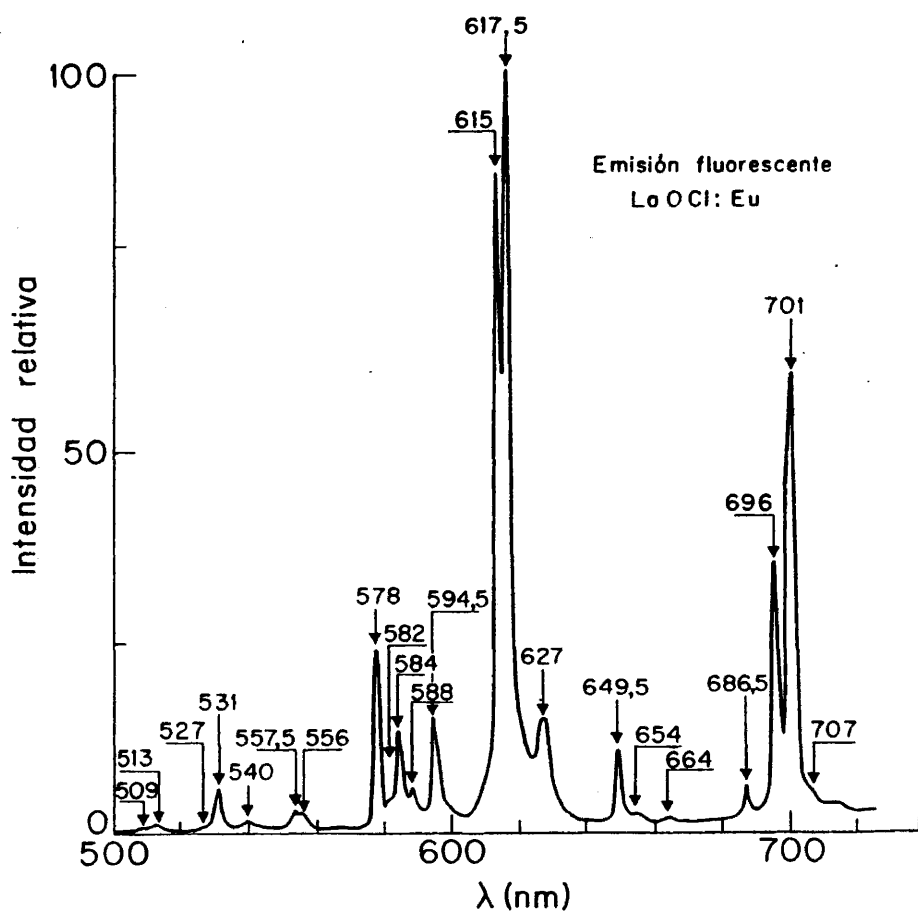


Fig. 25.- Espectro de misión fluorescente, a la temperatura ordinaria, del Oxidocloruro de Lantano activado con Europio. λ excitación: 312 nm.

TABLA XLVI

Desdoblamiento de los niveles del Eu^{3+}
en un campo tetragonal.

NIVELES DEL ION LIBRE	SUBNIVELES STARK PARA SIMETRIA C_{4v}
${}^7F_0, {}^5D_0$	A_1^t
${}^7F_1, {}^5D_1$	$A_1^t + B_1^t + B_2^t + E^t$
7F_2	$A_1^t + B_1^t + B_2^t + 2E^t$
7F_3	$2A_1^t + B_1^t + B_2^t + A_2^t + 2E^t$

TABLA XLVII

Estados $|J M\rangle$ con simetría de las distintas representaciones irreducibles de C_{4v} .

ESTADO REPRESENTACION	$ 4 M\rangle$	$ 3 M\rangle$	$ 2 M\rangle$	$ 1 M\rangle$
A_1^t	$ 4 4\rangle + 4 -4\rangle$ $ 4 0\rangle$	$ 3 0\rangle$	$ 2 0\rangle$	$ 1 0\rangle$
A_2^t	$ 4 4\rangle - 4 -4\rangle$			
B_1^t	$ 4 2\rangle + 4 -2\rangle$	$ 3 2\rangle + 3 -2\rangle$	$ 2 2\rangle + 2 -2\rangle$	
B_2^t	$ 4 2\rangle - 4 -2\rangle$	$ 3 2\rangle - 3 -2\rangle$	$ 2 2\rangle - 2 -2\rangle$	
E^t	$ 4 \pm 3\rangle$ $ 4 \pm 1\rangle$	$ 3 \pm 3\rangle$ $ 3 \pm 1\rangle$	$ 2 \pm 1\rangle$	$ 1 \pm 1\rangle$

$$\phi_{1,2}^3(E') = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3} |3 \pm 3\rangle - \sqrt{5} |3 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_1^4(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(|4 \ 4\rangle + |4 \ 0\rangle + |4 \ -4\rangle)$$

$$\phi_1^4(A_1') = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|4 \ 4\rangle + 2 |4 \ 0\rangle - |4 \ -4\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^4(E) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(-\sqrt{7} |4 \pm 3\rangle + |4 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_{1,2}^4(E') = \frac{1}{2\sqrt{2}}(|4 \pm 3\rangle + \sqrt{7} |4 \mp 1\rangle)$$

$$\phi_1^4(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 2\rangle + |4 \ -2\rangle)$$

$$\phi_1^4(B_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 2\rangle - |4 \ -4\rangle)$$

$$\phi_1^4(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 4\rangle - |4 \ -4\rangle)$$

Con las definiciones que se dieron en el caso del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ para ϵ , λ y μ y los valores de α_1 , β_2 y γ_3 dados en la tabla IV, pudieron construirse las Tablas XLVIII a LII, en las que se recogen los elementos de matriz de V_q^K entre estados $|J M\rangle$. Con la ayuda de estas tablas y de las funciones de onda que se acaban de citar, puieron escribirse, en función de ϵ , λ y μ , los elementos de matriz del potencial cristalino que a continuación se reseñan:

Para el término 3D

$$\langle \phi_1^1(A_1) | V | \phi_1^1(A_1) \rangle = 4,00 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^1(E) | V | \phi_1^1(E) \rangle = -2,004 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^2(A_1) | V | \phi_1^2(A_1) \rangle = 1,227 \epsilon - 12,994 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(B_1) | V | \phi_1^2(B_1) \rangle = -1,227 \epsilon + 18,545 \lambda$$

TABLA XLVIII

Elementos de matriz del término $V_0^2 = B_2^0 r^2 C_0^2$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Eu.

V_0^2	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 4 \rangle$	-1,869 ϵ			
$\langle 3 3 \rangle$	-0,467 ϵ	2,855 ϵ		
$\langle 2 2 \rangle$	0,534 ϵ	0	5,384 ϵ	
$\langle 1 1 \rangle$	1,135 ϵ	-1,713 ϵ	-2,692 ϵ	-5,139 ϵ
$\langle 0 0 \rangle$	1,335 ϵ	-2,284 ϵ	-5,384 ϵ	10,279 ϵ

TABLA XLIX

Elementos de matriz del término $V_0^4 = B_4^0 r^4 C_0^4$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Eu.

V_0^4	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 4 \rangle$	-15,349 λ			
$\langle 3 3 \rangle$	23,024 λ	-3,670 λ		
$\langle 2 2 \rangle$	12,060 λ	8,564 λ	3,845 λ	
$\langle 1 1 \rangle$	-9,867 λ	-1,223 λ	-15,381 λ	
$\langle 0 0 \rangle$	-19,73 λ	-7,34 λ	23,072 λ	

TABLA L

Elementos de matriz del término $V_0^6 = B_6^0 r^6 C_0^6$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Eu.

V_0^6	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 4 \rangle$	-32,220 μ			
$\langle 3 3 \rangle$	136,972 μ	3,282 μ		
$\langle 2 2 \rangle$	-177,258 μ	-19,695 μ		
$\langle 1 1 \rangle$	-8,057 μ	49,238 μ		
$\langle 0 0 \rangle$	161,144 μ	-65,650 μ		

TABLA LI

Elementos de matriz del término $V_4^4 + V_{-4}^4 = B_4^4 r^4 C_4^4$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Eu

$V_4^4 + V_{-4}^4$	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 0 \rangle$	17,542 λ			
$\langle 3 1 \rangle$	27,736 λ	-9,061 λ		
$\langle 2 2 \rangle$	27,709 λ	11,698 λ	-36,768 λ	

TABLA LII

Elementos de matriz del término $V_4^6 + V_{-4}^6 = B_6^4 r^6 C_4^6$ del potencial, entre estados $|J M\rangle$, para el LaOCl:Eu.

$V_4^6 + V_{-4}^6$	J = 4	J = 3	J = 2	J = 1
$\langle 4 0 \rangle$	2,189 μ			
$\langle 3 1 \rangle$	-0,346 μ	-24,084 μ		
$\langle 2 2 \rangle$	-1,831 μ	37,311 μ		

$$\langle \phi_1^2(B_2) | V | \phi_1^2(B_2) \rangle = -1,227 \epsilon - 22,875 \lambda$$

Para el término 7F

$$\langle \phi_1^1(A_1) | V | \phi_1^1(A_1) \rangle = 10,279 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^1(E) | V | \phi_1^1(E) \rangle = -5,139 \epsilon$$

$$\langle \phi_1^2(A_1) | V | \phi_1^2(A_1) \rangle = -5,384 \epsilon + 23,072 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(B_1) | V | \phi_1^2(B_1) \rangle = 5,384 \epsilon - 69,691 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(B_2) | V | \phi_1^2(B_2) \rangle = 5,384 \epsilon + 37,381 \lambda$$

$$\langle \phi_1^2(E) | V | \phi_1^2(E) \rangle = -2,692 \epsilon - 15,381 \lambda$$

$$\langle \phi_1^3(A_1) | V | \phi_1^3(A_1) \rangle = -2,284 \epsilon - 7,340 \lambda - 65,650 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(B_1) | V | \phi_1^3(B_1) \rangle = 20,262 \lambda + 17,616 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(E) | V | \phi_1^3(E) \rangle = 1,142 \epsilon + 6,022 \lambda - 2,800 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(E') | V | \phi_1^3(E') \rangle = 2,211 \epsilon - 3,450 \lambda - 16,227 \mu$$

$$\langle \phi_1^3(E'') | V | \phi_1^3(E'') \rangle = -10,915 \lambda + 55,324 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(B_1) | V | \phi_1^4(B_1) \rangle = 0,534 \epsilon + 43,510 \lambda - 179,089 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(B_2) | V | \phi_1^4(B_2) \rangle = 0,534 \epsilon - 19,390 \lambda - 175,427 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E) | V | \phi_1^4(E) \rangle = -0,267 \epsilon + 0,567 \lambda + 119,070 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E') | V | \phi_1^4(E') \rangle = 0,530 \epsilon - 31,679 \lambda - 47,709 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(E'') | V | \phi_1^4(E'') \rangle = 0,935 \epsilon + 12,540 \lambda + 9,843 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_2) | V | \phi_1^4(A_2) \rangle = -1,869 \epsilon - 15,349 \lambda - 32,220 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_1) | V | \phi_1^4(A_1) \rangle = -0,801 \epsilon + 6,580 \lambda + 35,153 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_1) | V | \phi_1^4(A_1') \rangle = 1,510 \epsilon + 6,204 \lambda + 92,184 \mu$$

$$\langle \phi_1^4(A_1') | V | \phi_1^4(A_1') \rangle = 0,267 \epsilon - 41,659 \lambda + 93,770 \mu$$

Los valores de los parámetros ϵ y λ se han obtenido a partir del grupo de bandas más intenso, asignado, como en el caso anterior, a transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. De este modo, resulta

$$\epsilon = 30,412 \text{ cm}^{-1}, \lambda = -1,262 \text{ cm}^{-1}$$

El tercer parámetro μ se calcula mediante las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, obteniéndose

$$\mu = 1,227 \text{ cm}^{-1}$$

Finalmente en la Tabla LIII se recoge la interpretación que estos valores de ϵ , λ y μ permiten dar del espectro luminiscente del LaOCl:Eu . Nótese que de nuevo aparece aquí una banda no asignada a transiciones entre niveles del Eu^{3+} , la de 513 nm (Praseodimio). La otra banda del Praseodimio, situada para el caso anterior en 518 nm, no aparece aquí por ser mucho menos intensa que la de 513 nm. Adviértase que esta última, en el caso presente es muy débil.

Las funciones de onda que diagonalizan la matriz de la energía son ahora las siguientes

7F_1

$$E_1 = 312,40 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^1(A_1') = |1 \ 0\rangle$$

TABLA LIII

Interpretación del espectro de emisión del LaOCl:Eu.

NIVELES IONICOS	TRANSICION	λ_{teo} (nm)	λ_{exp} (nm)	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	$A_1^t \rightarrow A_1^t$	707,2	707	
	$A_1^t \rightarrow E^t$	700,6	701	
	$A_1^t \rightarrow E^{t'}$	695,2	696	
	$A_1^t \rightarrow A_1^{t'}$	689,9	689	
	$A_1^t \rightarrow A_2^t$	690,3		
	$A_1^t \rightarrow B_1^t$	685,7	686,5	
	$A_1^t \rightarrow B_1^{t'}$	681,7	-	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$A_1^t \rightarrow E^t$	655	654	
	$A_1^t \rightarrow B_1^t$	650	649,5	
	$A_1^t \rightarrow E^{t'}$	650		
	$A_1^t \rightarrow B_1^{t'}$	647,4		
	$A_1^t \rightarrow A_1^t$	644	-	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$A_1^t \rightarrow A_1^t$	625,8	627	
	$A_1^t \rightarrow B_2^t$	618,7	617,5	
	$A_1^t \rightarrow E^t$	613,8	615	
	$A_1^t \rightarrow B_1^t$	608,9	610	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$A_1^t \rightarrow A_1^t$	602,9	594,5	
	$E^t \rightarrow E^t$	589,4	588	
	$A_1^t \rightarrow E^t$	586,3	584	
	$E^t \rightarrow B_1^t$	585,4		
	$E^t \rightarrow E^{t'}$	585,3		
	$E^t \rightarrow B_2^t$	583,3		
	$A_1^t \rightarrow E^t$	583,1		
	$E^t \rightarrow A_1^t$	580,7	582	
	$A_1^t \rightarrow B_1^t$	579,2	578	
	$A_1^t \rightarrow E^{t'}$	579,1		
	$A_1^t \rightarrow B_1^{t'}$	577,1		
	$E^t \rightarrow E^t$	555,8	556	
	$A_1^t \rightarrow A_1^t$	555,9		
	$A_1^t \rightarrow B_2^t$	554,1	553,5	
	$E^t \rightarrow B_1^t$	551,8		
	$A_1^t \rightarrow A_1^t$	541,4	540	
	$E^t \rightarrow E^t$	535	531	
	$A_1^t \rightarrow E^t$	528	527	
	$^5D_2 \rightarrow ^7F_2$		509	509
	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$		488,5	489
$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$		465	464	

$$E_2 = -156,40 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^1(E^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \pm 1\rangle \pm |1 -1\rangle)$$

7F_2

$$E_1 = 251,47 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^2(A_1^t) = |2 \ 0\rangle$$

$$E_2 = 66,03 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^2(B_2^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2 \ 2\rangle - |2 \ -2\rangle)$$

$$E_3 = -62,48 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_{1,2}^2(E^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2 \ 1\rangle \pm |2 \ -1\rangle)$$

$$E_4 = -192,78 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^2(B_1^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2 \ 2\rangle + |2 \ -2\rangle)$$

7F_3

$$E_1 = 111,89 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^3(E^t) &= \frac{0,505}{2\sqrt{2}}(\sqrt{5} |3 \pm 3\rangle + \sqrt{3} |3 \ \pm 1\rangle) + \\ &\quad \frac{0,862}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3} |3 \ \pm 3\rangle - \sqrt{5} |3 \ \pm 1\rangle) \end{aligned}$$

$$E_2 = -3,90 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^3(B_1^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3 \ 2\rangle + |3 \ -2\rangle)$$

$$E_3 = -4,85 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^3(E^u) &= \frac{0,862}{2\sqrt{2}}(\sqrt{5} |3 \pm 3\rangle + \sqrt{3} |3 \mp 1\rangle) - \\ &\quad \frac{0,505}{2\sqrt{2}}(\sqrt{3} |3 \pm 3\rangle - \sqrt{5} |3 \mp 1\rangle) \end{aligned}$$

$$E_4 = -66,16 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^3(B_2^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3 \ 2\rangle - |3 \ -2\rangle)$$

$$E_5 = -147,95 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^3(A_1^t) = |3 \ 0\rangle$$

7F_4

$$E_1 = 270,52 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_1^4(A_1^u) &= \frac{0,503}{\sqrt{3}}(|4 \ 4\rangle + |4 \ 0\rangle + |4 \ -4\rangle) + \\ &\quad \frac{0,863}{\sqrt{6}}(-|4 \ 4\rangle + 2|4 \ 0\rangle - |4 \ -4\rangle) \end{aligned}$$

$$E_2 = 137,33 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^4(E^u) &= \frac{0,999}{2\sqrt{2}}(-\sqrt{7} |4 \pm 3\rangle + |4 \ \mp 1\rangle) - \\ &\quad \frac{0,022}{2\sqrt{2}}(|4 \ \pm 3\rangle + \sqrt{7} |4 \ \mp 1\rangle) \end{aligned}$$

$$E_3 = 24,61 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{1,2}^4(E^{t2}) &= \frac{0,022}{2\sqrt{2}}(-\sqrt{7} |4 \ \pm 3\rangle + |4 \ \mp 1\rangle) - \\ &\quad \frac{0,999}{2\sqrt{2}}(|4 \ \pm 3\rangle + \sqrt{7} |4 \ \mp 1\rangle) \end{aligned}$$

$$E_4 = -84,85 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \phi_1^4(A_1^t) &= \frac{0,864}{\sqrt{6}}(|4 \ 4\rangle + |4 \ 0\rangle + |4 \ -4\rangle) - \\ &\quad \frac{0,532}{\sqrt{6}}(-|4 \ 4\rangle + 2|4 \ 0\rangle - |4 \ -4\rangle) \end{aligned}$$

$$E_5 = -77,08 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^4(A_2^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 4\rangle - |4 \ -4\rangle)$$

$$E_6 = -174,70 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^4(B_2^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 2\rangle - |4 \ -2\rangle)$$

$$E_7 = -258,56 \text{ cm}^{-1}$$

$$\phi_1^4(B_1^t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|4 \ 2\rangle + |4 \ -2\rangle)$$

III. 3. Análisis de los espectros del ión Cerio (3+) como activador.

Se exponen en este capítulo las medidas y análisis teórico del espectro de emisión del ión Cerio trivalente como activador de calcogenuros alcalino-térreos del tipo MeS , siendo Me un ión divalente (Mg , Ca , Sr , Ba), con el fin de comparar los efectos producidos sobre dicho espectro al variar el tamaño del catión base.

No se incluyen aquí otros datos relativos a matrices utilizadas en capítulos precedentes, tales como el La_2O_3 y el $LaOCl$, debido a que ninguna de ellas, activada con Cerio, muestra emisión en el visible, región a la que se restringe el presente análisis.

He aquí el tamaño de los iones divalentes del grupo 2A, según datos extraídos de la Tabla de Shannon y Prewitt (79), calculados, como valores medios, en los correspondientes óxidos.

Alcalino-térreo	Símbolo	Radio iónico (\AA)
Magnesio	Mg	0,63
Calcio	Ca	1,06
Estroncio	Sr	1,16
Bario	Ba	1,36

Aunque el autor de esta tesis no ha participado en los trabajos de síntesis de estos sulfuros, no debe dejar por ello de anotar algunas particularidades relativas a su

Preparación y estabilidad. - En general los sulfuros alcalino-térreos son bastante higroscópicos, por lo que conviene conservarlos en un buen desecador sobre Cloruro Cálcico granular, y mejor sobre Oxido de Bario.

En la preparación de estos luminóforos ($MeS:Ce$) se distinguen dos etapas: la obtención de la matriz (sulfuro base) y la activación o incorporación del activador. La síntesis y purificación de cada sulfuro se ajusta a un método específico, dependiente del alcalino-térreo; y la incorporación del activador a un procedimiento común consistente en la adición del ión Cerio (en forma de sulfato, nitrato) seguido de calcinación a la temperatura de $800 - 1100^\circ C$ en atmósfera reductora (H_2) o inerte (N_2).

El MgS se ha preparado por el método de Sarge (80, 81)

transformando el $MgCl_2$ en MgS calentando a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en corriente de H_2S .

Los sulfuros de Calcio y Bario se obtuvieron por reducción de los correspondientes sulfatos, previamente purificados, sometiéndolos en corriente de H_2 a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de recalcinación a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de H_2S (81). Y el SrS , según el método adoptado por Terol y ³ce-
rales, ya citado (72).

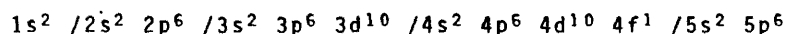
Los sulfuros alcalino-térreos puros, en forma de polvo policristalino, así preparados, no deben presentar fluorescencia alguna por simple observación visual bajo irradiación UV, criterio analítico que se ha revelado altamente satisfactorio como control de impurezas en sulfuros purísimos. Adicionalmente, se confirmó la pureza de la fase registrando los diagramas de difracción de rayos X por el método del polvo.

El ión Ce^{3+} , incorporado a la red del sulfuro, en la concentración óptima de $1,5 \cdot 10^{-5}$ átomos gramo por mol de sulfuro base, no parece entrar en la misma, en posición sustitucional, a menos que se acompañe de un pequeño catión monovalente (Li^+) como compensador de carga (1 ión Ce^{3+} + 1 ión Li^+ sustituyen a dos iones alcalino-térreos), como lo demuestra el hecho de que, sin tal aditivo, las muestras no presentan luminiscencia alguna. De ahí que sea imprescindible añadir Litio como LiF , el cual se comporta a la par, como compensador de carga y excelente fundente. Resulta impresionantemente curioso observar como los sulfuros base (Mg , Ca , Sr y Ba), separadamente dopados, ya con Cerio ó bien con Litio, no dan respuesta fluorescente, y que, al incorporar a la vez ambas iones ($Ce + Li$) se obtenga, en cualquier sulfuro alcalino-térreo, una fuerte luminiscencia.

Solo nos queda añadir que el sulfuro más inestable de los cuatro estudiados ha sido el MgS , razón por la que se ha prestado a este producto menos atención que a los tres restantes. Sin embargo pudimos comprobar en las muestras más resistentes -dotadas de débil luminiscencia- que su espectro de emisión fluorescente presentaba dos picos bien definidos en 525 y 590 nm , bandas que ya habían sido fijadas por S. Asano y otros (82).

A) Espectro de emisión del SrS:Ce.

Desde el punto de vista teórico, la coincidencia de un cristal de alta simetría (cúbica) con un ión activador, en cuya capa 4f existe un solo electrón, parece proporcionar el caso más sencillo para el estudio de la interacción entre un cristal y un activador luminiscente en posición sustitucional. Sin embargo, la realidad es bien distinta. El ión Ce^{3+} , por poseer un solo electrón en la capa 4f, cuando se halla en su configuración fundamental



tiene solamente un término procedente de dicha configuración, el 2F , del que cabe esperar, por interacción spin-órbita, dos únicos niveles: el $^2F_{5/2}$ y el $^2F_{7/2}$. La separación de dichos niveles en el ión libre es de 2253 cm^{-1} . El primer nivel, pues, que podría dar lugar a emisión en el visible pertenece ya a la primera configuración excitada (el electrón 4f pasa a 5d).

Ahora bien, si el ión Ce^{3+} se halla en el cristal, cuando el electrón está en la configuración fundamental (4f) se encuentra fuertemente apantallado de la acción del campo cristalino por los electrones $5s^2 5p^6$. En este caso, la acción del campo podría considerarse simplemente como una perturbación de la interacción spin-órbita, con lo que habría que esperar, necesariamente, el desdoblamiento de los niveles del ión libre.

Por otro lado, si el electrón se hallase en un orbital 5d (primera configuración excitada), ya no quedaría protegido de la acción del campo, que resultaría ahora más fuerte que la interacción spin-órbita. Además, esta situación permitiría al electrón interactuar con otros iones de la red cristalina, produciéndose efectos que complicarían extraordinariamente el problema (entre otros la aparición de múltiples réplicas de las bandas de emisión luminiscente, debido a interacciones "fonón-electrón", que solo serían detectables con nitidez a muy bajas temperaturas). Así pues, a la temperatura ambiente, solo puede esperarse un espectro de lumi

niscencia cuyas bandas sean notablemente más anchas que las detectadas en los casos de otras TR hasta aquí estudiados, en donde todo ocurría entre niveles procedentes de la configuración fundamental. Este comportamiento ha de impedir la identificación de bandas debidas a transiciones entre subniveles muy próximos y el fundamental.

El primer término de la primera configuración excitada del ión Ce^{3+} es el 2D . El campo del cristal, por ser más fuerte su efecto que el de la interacción spin-órbita, desdobla este término en función de las representaciones irreducibles del grupo O_h , así,

$$^2D = E_g + T_{2g}$$

siendo el T_{2g} el estado de más baja energía. Considerando ahora la interacción spin-órbita como una perturbación del campo cristalino, resulta -teniendo en cuenta que para un término 2D ($S=1/2$) el spin pertenece a la representación $E_{1/2}$ - que la representación E_g no se desdobla (solo cambia de nombre)

$$E_g \times E_{1/2} = G$$

mientras que la T_{2g} se desdobla en otras dos

$$T_{2g} \times E_{1/2} = E_{5/2} + G$$

De aquí, el esquema de niveles que se da en la figura 26. Esto permite un mínimo de cinco transiciones, suponiendo que los niveles E_g y T_{2g} estén acoplados vibracionalmente, y que el proceso de relajación vibracional desde E_g a los subniveles de T_{2g} sea más probable que el de transición radiante desde T_{2g} a los subniveles del término 2F .

Aún cuando se dispone de algunos espectros de emisión realizados a la temperatura del Helio líquido (fig. 27)(cortesía personal del profesor Daniel Curie, de la Universidad Paris VI, en cooperación con este laboratorio), no pudimos obtener los espectros de ex

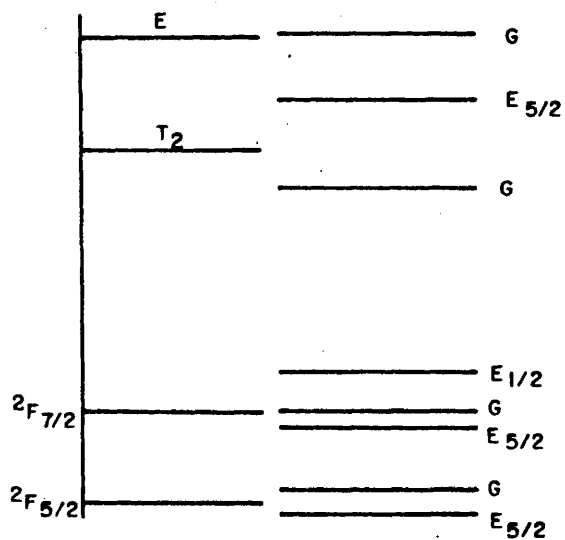


Fig. 26.- Esquema del desdoblamiento de niveles de energía del Ce^{3+} para explicar el espectro de emisión luminiscente del $SrS:Ce$.

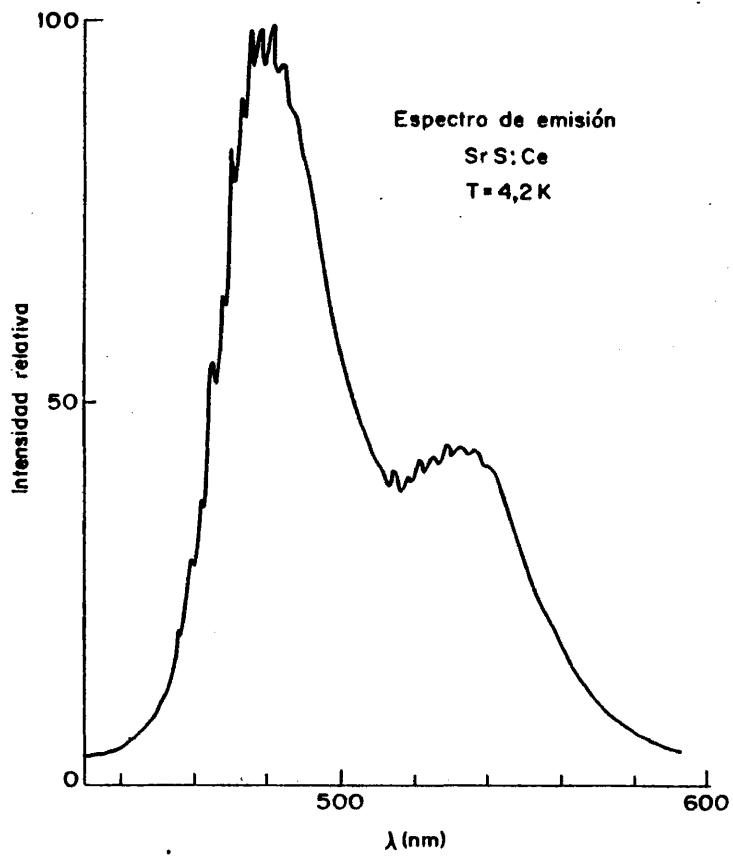


Fig. 27.- Espectro de fluorescencia del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio, obtenido a la temperatura de 4,2 K, en el laboratorio de Luminiscencia del profesor D. Curie de la Universidad de Paris VI.
 λ excitación: 353 nm.

citación a la misma temperatura, lo cual hubiera sido de gran utilidad para la identificación de las bandas vibracionales. Esto nos obligó, de momento, a hacer tan solo un cálculo preliminar aproximado de las posiciones de las bandas previstas, dejando para más adelante el estudio detallado de la interacción "fonón-electrón" y de sus efectos en el espectro de luminiscencia.

El desdoblamiento que sufren los niveles ${}^2F_{5/2}$ y ${}^2F_{7/2}$ del ión libre, por la acción del campo cúbico, es, por lo que a la teoría de grupos se refiere, el mismo que para los niveles ${}^6H_{5/2}$ y ${}^6H_{7/2}$ del Sm^{3+} , siendo, por tanto, idénticas sus funciones de onda (tabla XI, pag. 99). Análogamente, serán idénticos, desde el punto de vista formal, los elementos de matriz del potencial de interacción entre los subniveles Stark procedentes del nivel fundamental y del primer nivel excitado. La diferencia estriba en las expresiones de los parámetros λ y μ , puesto que éstos dependen de los valores de los coeficientes de los operadores equivalentes de Stevens que, según W. Low (58), en el caso del Ce^{3+} , son

$$\alpha = -\frac{2}{45}, \quad \beta = \frac{2}{45 \cdot 11} \quad \text{y} \quad \gamma = -\frac{4}{9 \cdot 13 \cdot 33}$$

Según los datos experimentales que existían hasta el comienzo de nuestro trabajo, el espectro de luminiscencia del SrS:Ce estaba formado por dos anchas bandas cuyas longitudes de onda eran 485 y 530 nm. La diferencia de energías entre ambas bandas es igual a 1.743 cm^{-1} (Kröger y Baker dan 1.620 cm^{-1} (83)). Si se quieren atribuir estas bandas, como parece lógico, a transiciones $G(T_{2g}) \rightarrow {}^2F$, habrá que suponer que todos estos niveles están en la banda prohibida, y que el electrón pasa al estado excitado $G(T_{2g})$, desde la banda de conducción o desde estados excitados superiores, por relación vibracional para luego caer mediante una transición radiante a los subniveles del término fundamental.

De todas las posibilidades que expliquen las observaciones experimentales, la más razonable es admitir que la línea de 485 nm corresponde a una transición entre el subnivel $G(T_{2g})$ y el $E_{5/2}$ de ${}^2F_{5/2}$. La diferencia de energía teórica entre $G(T_{2g})$ y el nivel fundamental será algo menor que la energía de la transición obser-

vada, pero ha de ser tal que el desdoblamiento de niveles (calculado), por la acción del campo cristalino, sea menor que la separación entre ${}^2F_{5/2}$ y ${}^2F_{7/2}$. Es por tanto lógico suponer que

$$E[G(T_{2g}) \rightarrow E({}^2F_{5/2})] \sim 20.200 \text{ cm}^{-1}$$

La otra banda se adscribe a la transición $G(T_{2g}) \rightarrow G({}^2F_{7/2})$, con lo cual resulta que los parámetros del campo

$$\lambda = 60 \frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \beta \langle r^4 \rangle$$

$$\mu = -210 \frac{Ze^2}{R^7} \gamma \langle r^6 \rangle$$

toman, respectivamente, los valores

$$\lambda = 73,100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = -8,980 \text{ cm}^{-1}$$

con lo que se obtiene el siguiente desdoblamiento de los niveles del ión libre, respecto a los correspondientes centros de gravedad

Para ${}^2F_{5/2}$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E(E_{5/2}) = -328,90 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E(G) = 164,47 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \delta = \Delta E(G) - \Delta E(E_{5/2}) = 493,37 \text{ cm}^{-1}$$

y para ${}^2F_{7/2}$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E(E_{7/2}) = 1604,80 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E(E_{5/2}) = -1206,82 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E(G) = -199,76 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \delta = \Delta E(E_{7/2}) - \Delta E(E_{5/2}) = 2811,62 \text{ cm}^{-1}$$

Con estos resultados, las cinco transiciones permitidas desde $G(T_{2g})$ a los subniveles Stark, procedentes de ${}^2F_{5/2}$ y ${}^2F_{7/2}$, son las siguientes

$G(T_{2g})$	\rightarrow	$E_{5/2}({}^2F_{5/2})$	$\lambda = 485 \text{ nm}$
$G(T_{2g})$	\rightarrow	$G({}^2F_{5/2})$	$\lambda = 496,9 \text{ nm}$
$G(T_{2g})$	\rightarrow	$E_{5/2}({}^2F_{7/2})$	$\lambda = 503 \text{ nm}$
$G(T_{2g})$	\rightarrow	$G^1({}^2F_{7/2})$	$\lambda = 529,9 \text{ nm}$
$G(T_{2g})$	\rightarrow	$G^2({}^2F_{7/2})$	$\lambda = 587,8 \text{ nm}$

En la figura 28 se reproduce el espectro de excitación del SrS:Ce, sin corregir, con el único objeto de escoger la longitud de onda más apropiada (288 nm) para obtener los espectros de emisión. Y las figuras 29 y 30 muestran los espectros de emisión luminiscente del SrS:Ce, registrados mediante fosforescencia a la temperatura ordinaria (el de fluorescencia es casi idéntico) y el de fosforescencia a la temperatura del nitrógeno líquido. En la Tabla LIV se comparan los valores teóricos calculados con los experimentales obtenidos de los espectros de fosforescencia a la temperatura ordinaria y a la del nitrógeno líquido.

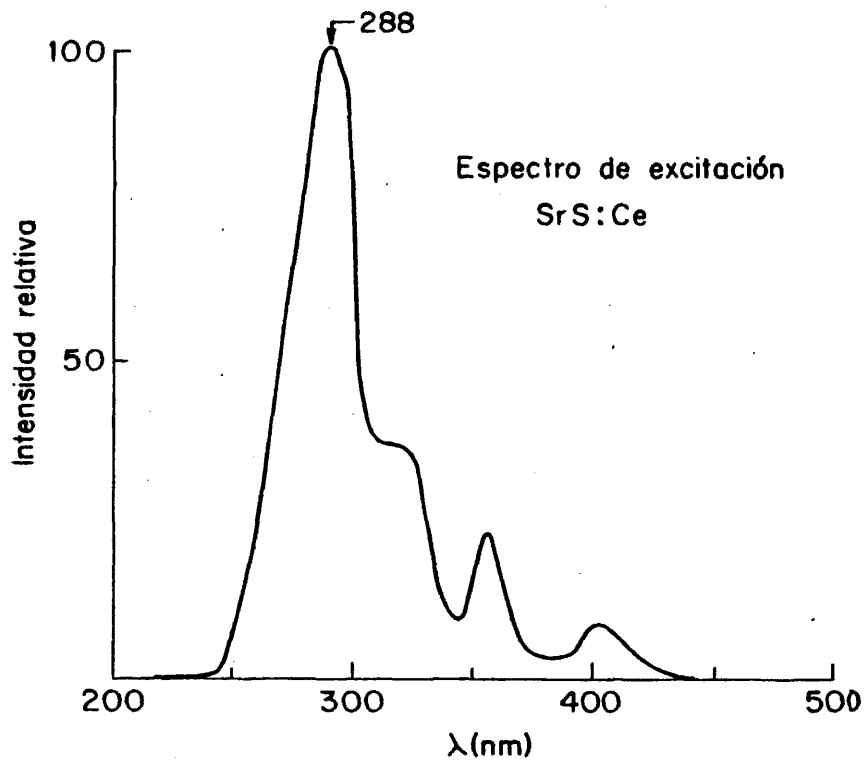


Fig. 28.- Espectro de excitación (no corregido), a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio. λ emisión: 482 nm.

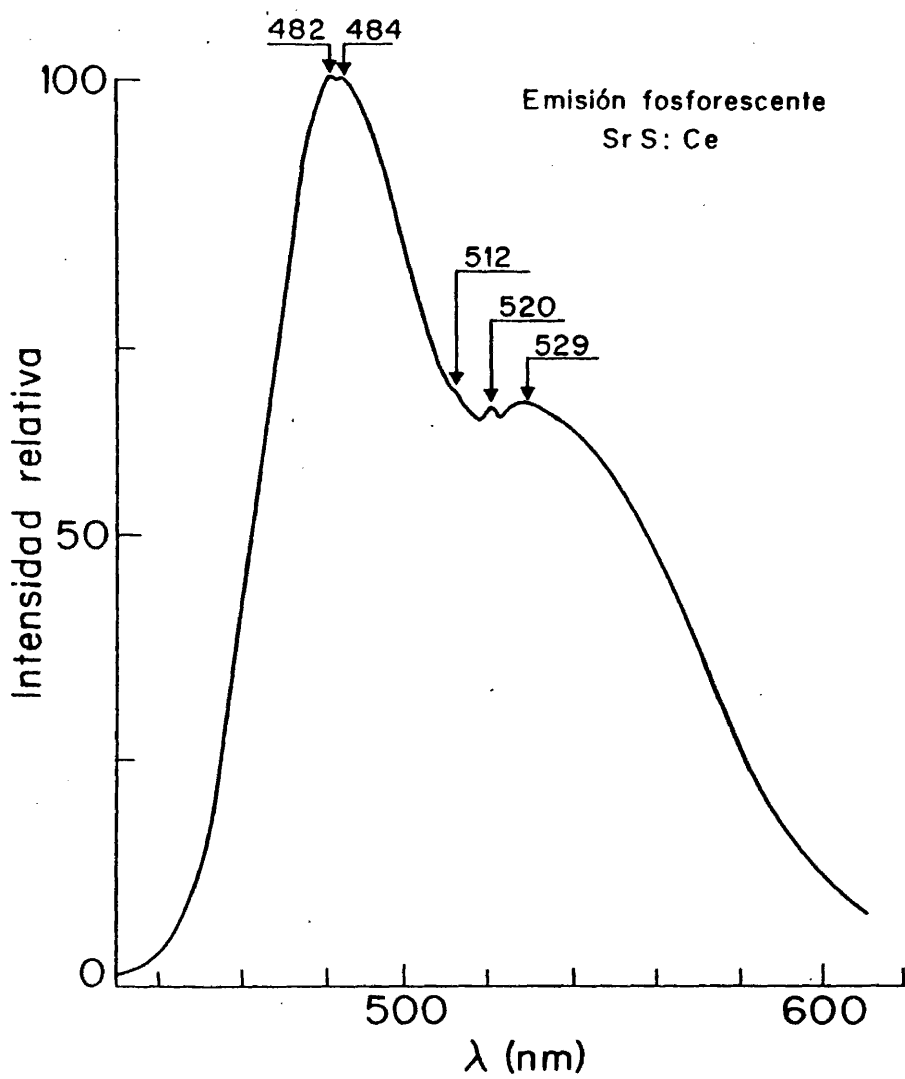


Fig. 29.- Espectro de fosforescencia, a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio. λ excitación: 288 nm.

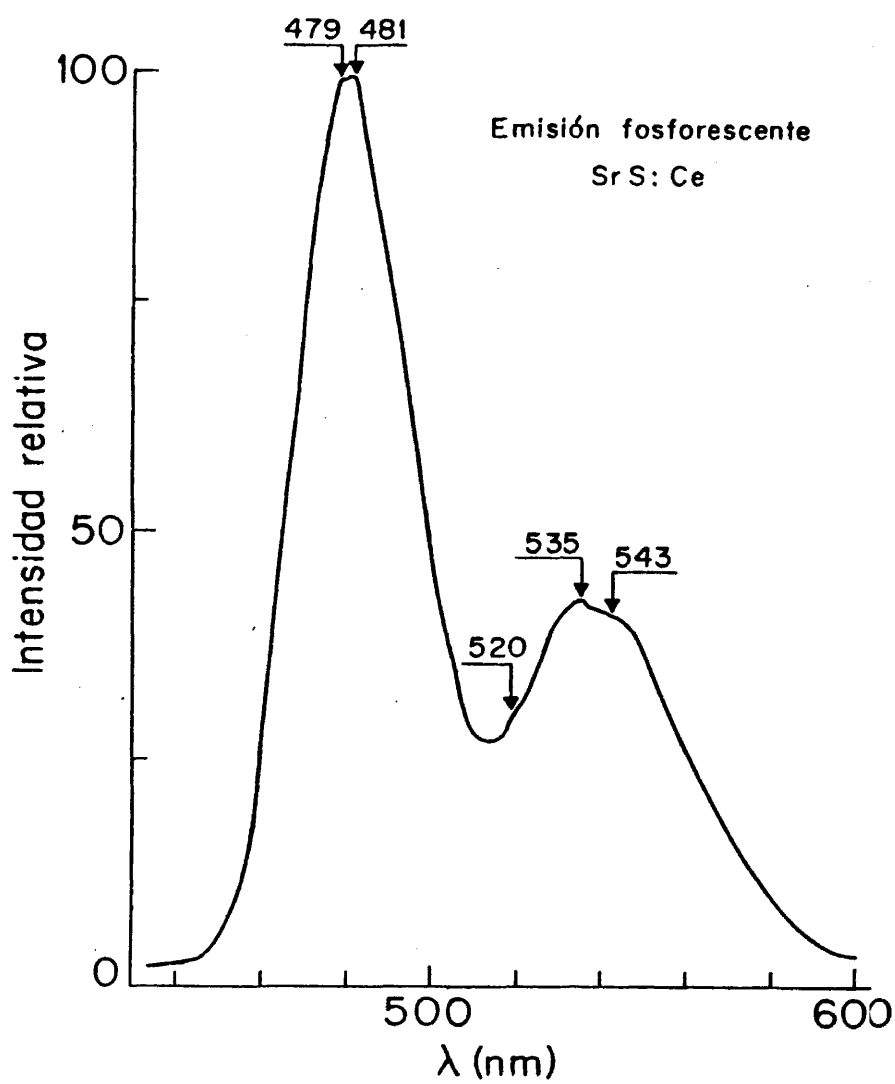


Fig. 30.- Espectro de fosforescencia, a 77 K, del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio. λ excitación: 353 nm.

B) Espectro de emisión del CaS:Ce.

También en este caso se observan dos anchas bandas predominantes situadas en 510 y 573 nm, a la temperatura ordinaria, confirmando nosotros el mismo espectro por fotoluminiscencia que por catodoluminiscencia, para cualquier concentración del activador. La posición de estas bandas no coincide exactamente con las que dan Lehmann y Ryan (85) -523 y 590 nm- ni con las de Fujita y otros (86) -520 y 585 nm-.

La figura 31 reproduce el espectro de excitación del CaS:Ce a fin de conocer la λ óptima de excitación (288 nm). La figura 32 el de emisión fluorescente a la temperatura ordinaria y la figura 33 el de fosforescencia, también a la temperatura ordinaria, mostrando una más fina estructura de bandas.

Debe anotarse aquí que el CaS es algo más inestable a la humedad ambiental que el SrS, por lo que había que obtener los espectros recién preparadas las muestras.

A pesar de las diferencias apreciadas entre los autores citados, se coincide en el hecho común de que tales bandas, como en el caso del SrS, solapan parcialmente. Y que la diferencia de energías entre los dos máximos viene a ser del mismo orden (0,28 eV) que entre los estados más bajos $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$ asignados al único electrón 4f del ión Ce^{3+} . Por lo tanto, cabe afirmar que las transiciones electrónicas responsables de la luminiscencia terminan en estos dos estados. Lo que no podemos establecer con certidumbre es el punto de origen de dichas transiciones.

Teóricamente el tratamiento es aquí análogo al que se expuso para el SrS:Ce, obteniéndose para los parámetros del campo cristalino los valores

$$\lambda = 41,12 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \mu = -6,84 \text{ cm}^{-1}$$

lo que conduce a las siguientes longitudes de onda para las cinco transiciones permitidas

$$G(T_{2g}) \rightarrow E_{5/2}(^2F_{5/2}) \quad \lambda = 508 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow G(^2F_{5/2}) \quad \lambda = 515 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow E_{5/2}(^2F_{7/2}) \quad \lambda = 537 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow G^1(^2F_{7/2}) \quad \lambda = 550 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow G^2(^2F_{7/2}) \quad \lambda = 588 \text{ nm}$$

En la tabla LIV se comparan los valores teóricos calculados con los experimentales obtenidos de los espectros de fosforescencia a la temperatura ordinaria y a la del nitrógeno líquido. La no coincidencia entre la previsión teórica y los valores experimentales indica que nuestros cálculos aportan tan solo una aproximación más o menos aceptable, o bien que nuestro dispositivo experimental dista aún de ofrecer suficiente resolución.

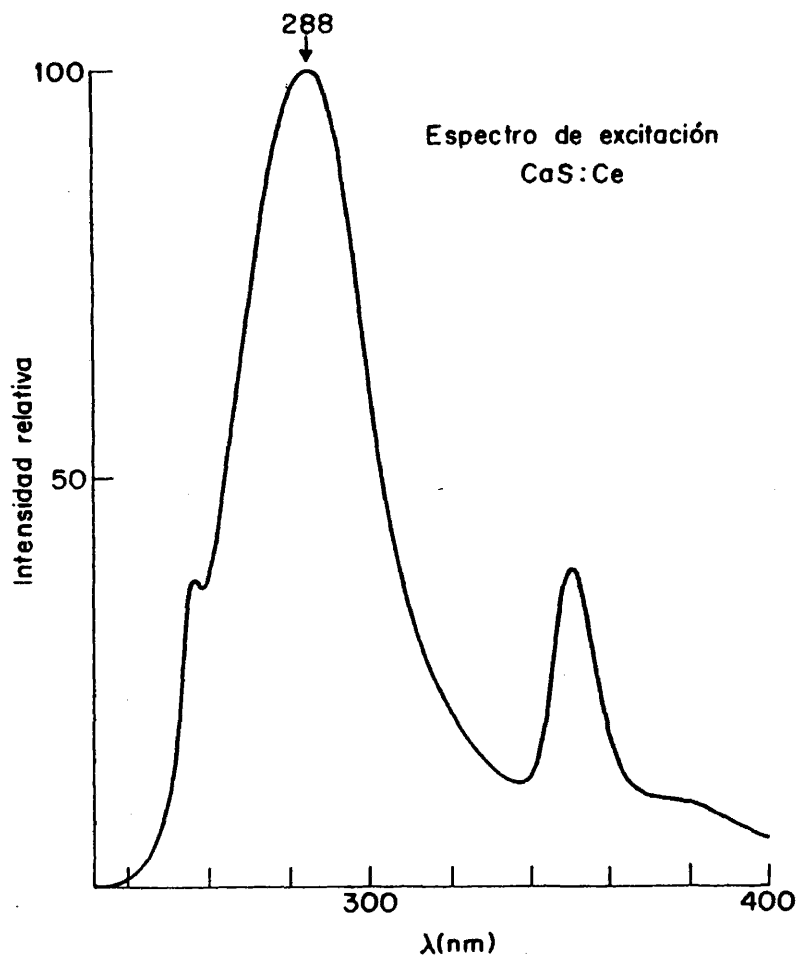


Fig. 31.- Espectro de excitación (no corregido), a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Calcio activado con Cerio. λ emisión: 530 nm.

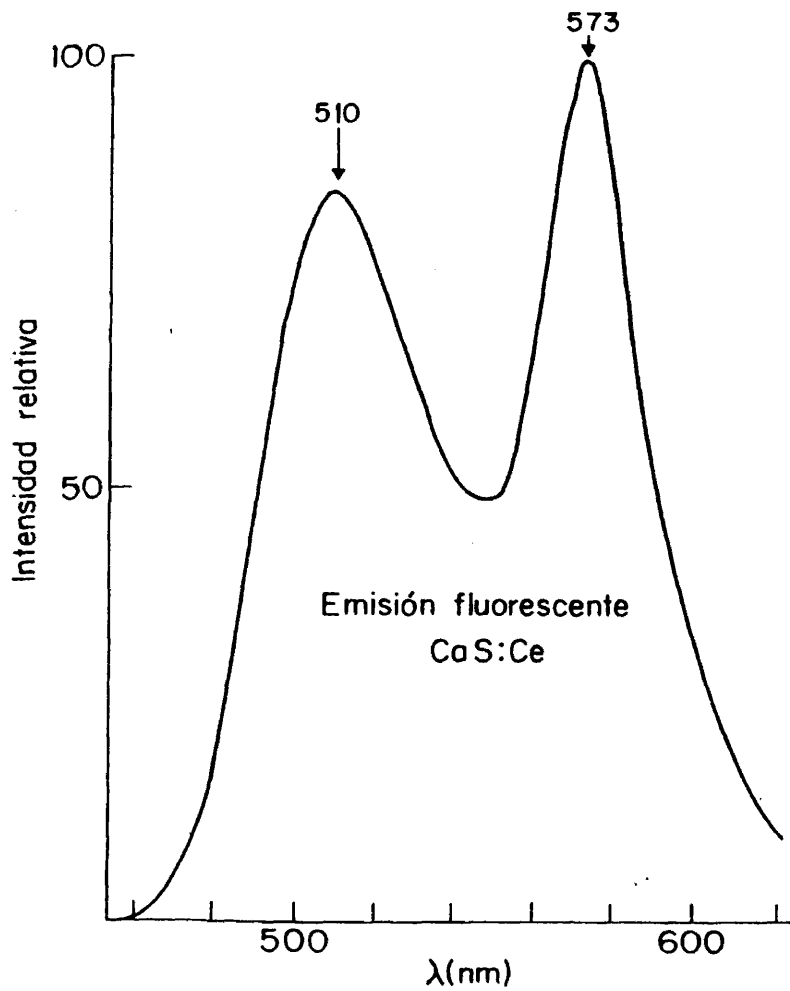


Fig. 32.- Espectro de fluorescencia (corregido), a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Calcio activado con Cerio, λ excitación: 288 nm.

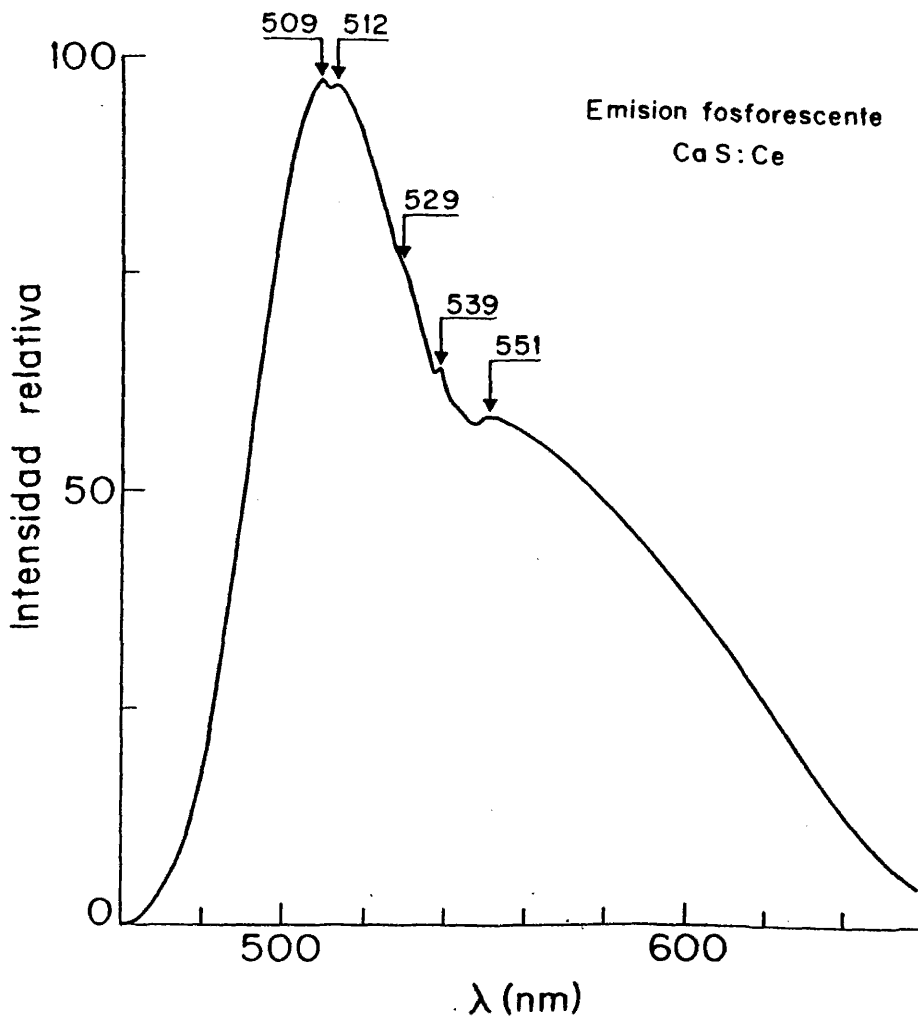


Fig. 33.- Espectro de fosforescencia (corregido), a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Calcio activado con Cerio. λ excitación: 288 nm.

C) Espectro de emisión del BaS:Ce.

Las muestras de este sulfuro se obtuvieron también en forma de pastillas sinterizadas (polvo policristalino prensado), por lo que las curvas de luminiscencia carecían de suficiente estructura fina para aplicar correctamente el cálculo. Indudablemente otra cosa hubiera sido de haber contado con monocristales, pero, lamentablemente, las dificultades para su obtención son grandes, habida cuenta que estos calcogenuros (Ca, Sr, Ba) funden por encima de los 2000 °C, o descomponen antes de alcanzar tan elevada temperatura.

El espectro de excitación del BaS:Ce, se da en la figura 34, mostrando una banda principal, aguda, con pico en 338 nm.

La figura 35 reproduce el espectro de fosforescencia a la temperatura ordinaria en el que puede advertirse, en analogía con los sulfuros anteriores, la existencia de dos bandas predominantes de gran solape entre sí, sin que tengamos referencias de que tales bandas hayan sido observadas en este sulfuro. Antes bien parece abundar el criterio de que el BaS absorbe, en cierta medida, la propia emisión visible de sus activadores. A pesar de todo, el espectro de la figura 35 muestra dichas bandas como fundidas en una sola, asimétrica (nótese la elevación de la rama de ondas largas), con máximo en la región verde -atribuible al Cerio-, cubriendo casi todo el espectro visible.

El espectro de fosforescencia, a la temperatura del nitrógeno líquido (fig. 36), permitió abrir al máximo la rendija del monocromador de excitación, sin interferencias Rayleigh, aumentar la ganancia y estrechar la rendija del monocromador de emisión, con lo que se logró definir mejor la banda verde, en la que se aprecian dos picos (460 y 464 nm), mientras que la banda de ondas largas, menos intensa, seguía mostrándose difusa.

En este caso, los parámetros del campo cristalino son

$$\lambda = 75,370 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \mu = -12,390 \text{ cm}^{-1}$$

con lo que las transiciones que dan lugar al espectro de emisión, con sus correspondientes longitudes de onda, serán, teóricamente,

$$G(T_{2g}) \rightarrow E_{52}(^2F_{52}) \quad \lambda = 460 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow G(^2F_{52}) \quad \lambda = 471 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow E_{52}(^2F_{72}) \quad \lambda = 485 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow G^1(^2F_{72}) \quad \lambda = 516 \text{ nm}$$

$$G(T_{2g}) \rightarrow G^2(^2F_{72}) \quad \lambda = 580 \text{ nm}$$

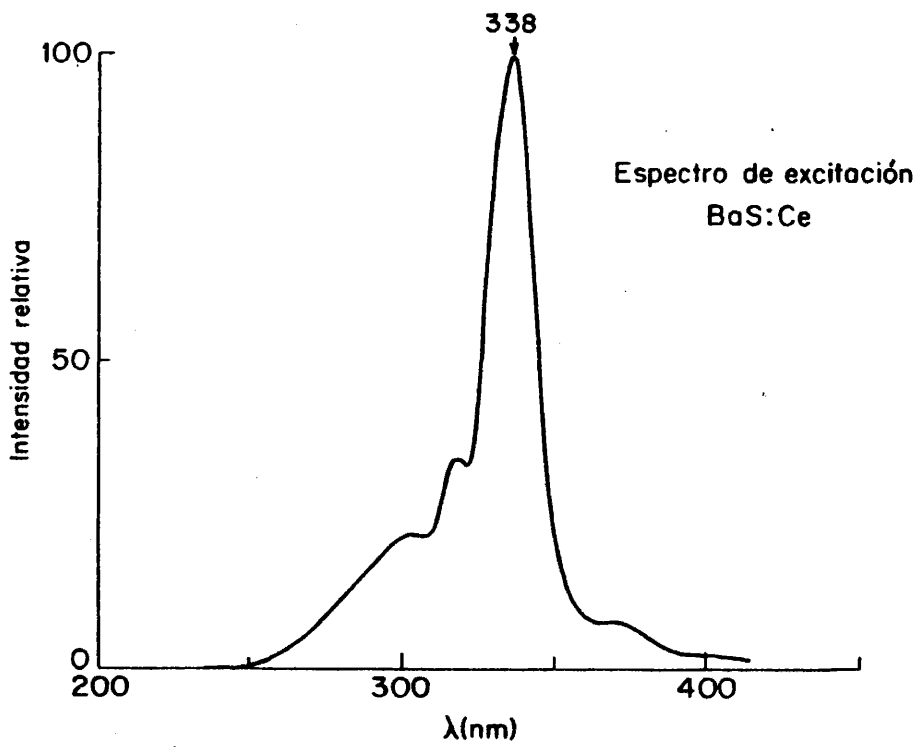


Fig. 34.- Espectro de excitación (no corregido), a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Bario activado con Cerio. λ emisión: 516 nm.

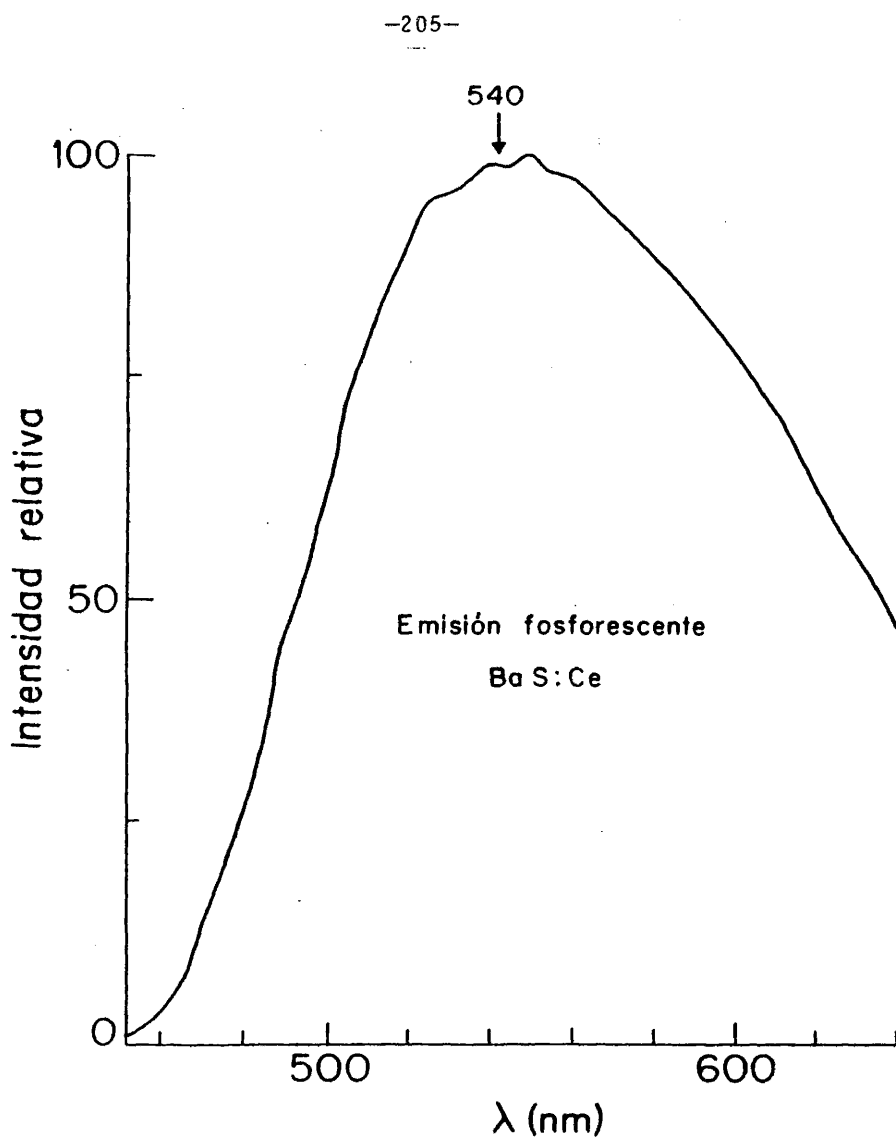


Fig. 35.- Espectro de fosforescencia, a la temperatura ordinaria, del Sulfuro de Bario activado con Cerio.
 λ excitación: 338 nm.

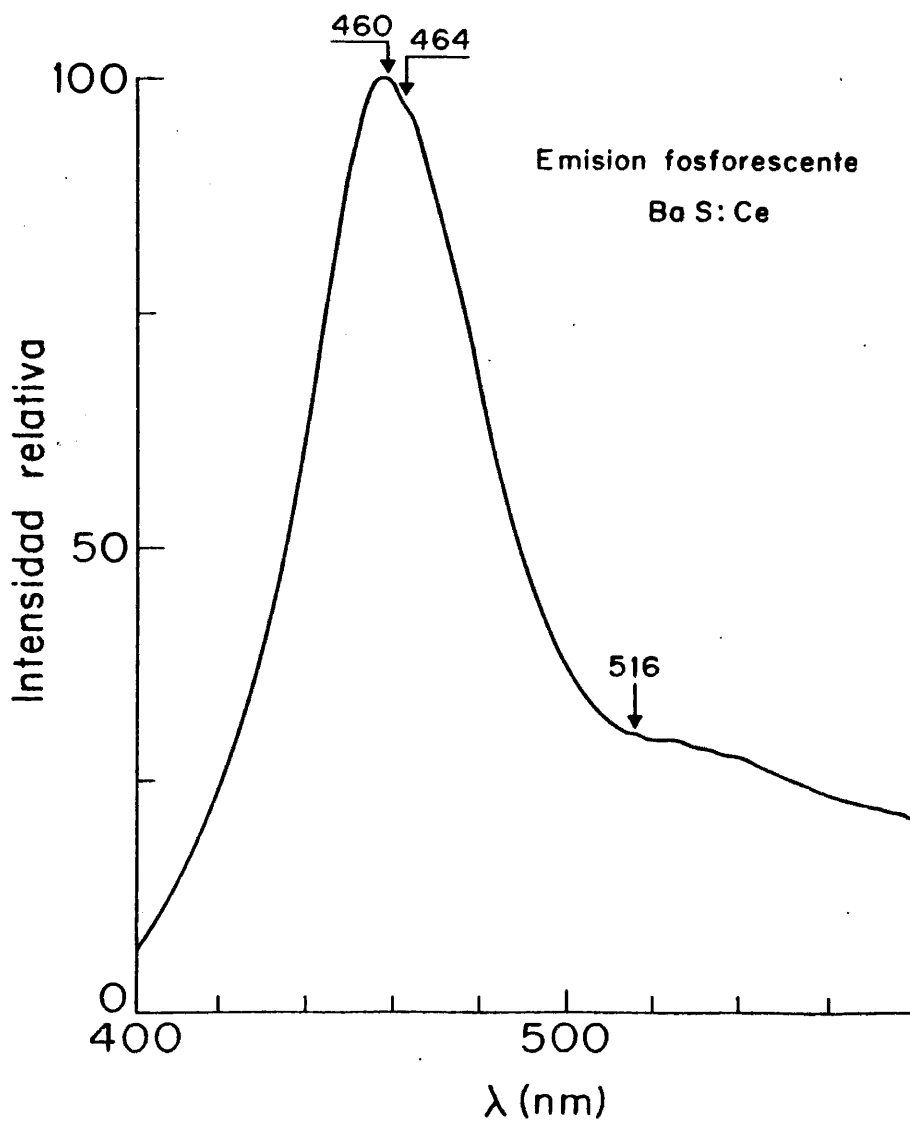


Fig. 36.- Espectro de fosforescencia, a 77 K, del Sulfuro de Bario activado con Cerio (la misma muestra que la Fig. 35). λ excitación: 326 nm.

Observaciones generales sobre la luminiscencia de los sulfuros alcalino-térreos.

En esta etapa del trabajo no se ha logrado una comprobación experimental plenamente satisfactoria de los valores de las longitudes de onda correspondientes a las cinco transiciones permitidas -en ninguno de los tres sulfuros estudiados- puesto que, ni por fluorescencia, ni por fosforescencia, pudo obtenerse la necesaria estructura fina de los espectros. El único efecto observado, en el registro de la emisión fosforescente, fué la aparición de pequeñas deformaciones que podrían sugerir la existencia de las citadas bandas. Por otra parte, tampoco se consiguió mucha mejor resolución, en lo que se refiere a las bandas debidas a transiciones individuales entre subniveles Stark, al registrar la emisión luminiscente a la temperatura del nitrógeno líquido. No obstante, a esta temperatura, aparecen bastante bien discriminadas las dos grandes bandas correspondientes a los CG de los subniveles Stark procedentes de $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$.

Lo que si cabe destacar, a título preliminar, son las siguientes observaciones:

- a) Cuanto más pequeño es el tamaño del catión base, según

$$R_{Ba} > R_{Sr} > R_{Ca} > R_{Mg}$$

menor es el espaciado de la red, y, por tanto, mayor el campo eléctrico sobre el ión huésped, por lo que el espectro de emisión se desplazará hacia el lado de longitudes de onda más largas, es decir, hacia el lado de energías más bajas, ya que es mayor el efecto constrictor del campo sobre los niveles del ión activador. En la Tabla LIV se comparan los resultados citados. Nótese que las dos bandas del Cerio corresponden a longitudes de onda cuyos valores verifican

$$\lambda_{MgS:Ce} > \lambda_{CaS:Ce} > \lambda_{SrS:Ce}$$

TABLA LIV

Comparación de los resultados experimentales con los teóricos para los espectros de emisión de luminóforos del tipo MeS:Ce (Longitudes de onda expresadas en nanómetros).

	FLUORESCENCIA	FOSFORESCENCIA		λ (teórica)	
		Tamb.	T=77 K	Picos	CG
MgS:Ce	525				
	590				
CaS:Ce	510	509	508	508	512,6
		512	512	515	
	573	529	536	537	555,6
		539	546	550	
		551	552	588	
SrS:Ce	481	482	479	485	492,8
		484	481	496,9	
	525	512	520	503	535,9
		520	535	529,9	
		529	543	587,8	
BaS:Ce	Espectro difuso	Espectro difuso	460	460	467,5
			464	471	
			Espectro difuso centrado en 516nm	485	522
				516	
			580		

Los datos para el MgS:Ce han sido tomados de S. Asano et al. (82). Los valores de las cinco transiciones previstas, medidos por los autores a 6K, son 491,6; 504,6; 563,2; 527,3 y 576,1 nm, respectivamente.

Se incluyen en la citada tabla los valores experimentales -medidos por fosforescencia, tanto a la temperatura ambiente, como a la del nitrógeno líquido- de las longitudes de onda correspondientes a las transiciones entre los subniveles Stark producidos por la acción del campo, así como los valores teóricos de dichas longitudes de onda. La concordancia, sobre todo para los valores de la segunda banda, no es muy buena. Contribuyen a esto varias causas: en primer lugar, el hecho de que el electrón excitado está en una configuración 5d, no estando ya tan protegido de la acción del medio que le rodea como cuando estaba en un nivel de la configuración 4f; lo cual explica el ensanchamiento de las bandas de emisión fluorescente a la temperatura ordinaria. En segundo lugar, al tratarse de muestras policristalinas sinterizadas y no de monocristales, lo que se mide no es el espectro de emisión de un cristal, sino la emisión total de un conjunto de cristales colocados en posiciones diferentes. Finalmente la falta de medios para trabajar a la temperatura del Helio líquido (4,2 K) que permitiría estudiar con detalle las réplicas fonónicas de las bandas luminiscentes.

- b) En el caso del BaS:Ce, al igual que para el BaF:Nd (87), se observa un espectro difuso. No obstante, en el espectro de emisión del BaS:Ce, a 77 K, el primero y el segundo pico permiten confirmar la primera de nuestras observaciones.

Estado actual del problema. Estructura de fonones.

En un minucioso examen de la bibliografía pudo apreciarse la existencia de un buen número de trabajos en los que se utiliza el ión Ce^{3+} como activador luminiscente de muy diversos cristales: $YPO_4:Ce$ (88), $LuPO_4:Ce$ (88), $MgS:Ce$ (82), $MeF_2:Ce$ (89), etc.. En todos ellos se analizan los espectros de excitación y emisión luminiscentes a diversas temperaturas, observándose la aparición de

una estructura vibracional en las bandas de ambos espectros, la cual se va haciendo más patente a medida que decrece la temperatura. Cuando se registran los citados espectros a la temperatura del Helio líquido (4,2 K), la banda de más baja energía (mayores λ) del espectro de excitación, y la de más alta energía (menores λ) del espectro de emisión, presentan -por lo que a la estructura vibracional se refiere- una notable simetría especular en torno a una llamada "línea de fonón nulo" (Zero Phonons Line = ZPL), situada en la zona en que ambos espectros se solapan. En tales casos, suele admitirse que la estructura de niveles vibracionales del primer nivel electrónico de la configuración excitada y la del nivel fundamental son idénticas. Este es el caso del ión Ce^{3+} como activador.

De cuanto precede parece lógico colegir que si en el espectro de emisión existieran bandas que no tuviesen imagen en el espectro de excitación, tales bandas no serían vibracionales (réplicas de las bandas de emisión pura producidas por interacción fonón-electrón), sino emisión luminiscente pura. Es éste, por tanto, un medio de localizar las "líneas de fonón nulo" (ZPL) o líneas de emisión pura para cada transición entre subniveles Stark. Las bandas asociadas a transiciones entre el nivel excitado más alto y otros niveles inferiores, también excitados, presentan una ZPL, por cada transición, acompañada de una estructura vibracional análoga a la de la transición fundamental (estructura de fonones).

En el presente estudio, con la información disponible, no fue posible verificar una demostración concluyente, ya que solo se lograron espectros de emisión y excitación a 77 K. En el espectro de excitación, a la temperatura del nitrógeno líquido, es bastante clara la estructura vibracional (fig. 37); sin embargo, en el espectro de emisión, obtenido a la misma temperatura, no pudo observarse tan claramente dicha estructura, sobre todo en la zona de altas energías, que es la de mayor interés.

Se dispone, como ya se dijo (véase pag.187), de un espectro de fluorescencia del $SrS:Ce$ a la temperatura del Helio líquido, pero se carece del correspondiente espectro de excitación. En estas condiciones, si bien la comparación entre el espectro de emi-

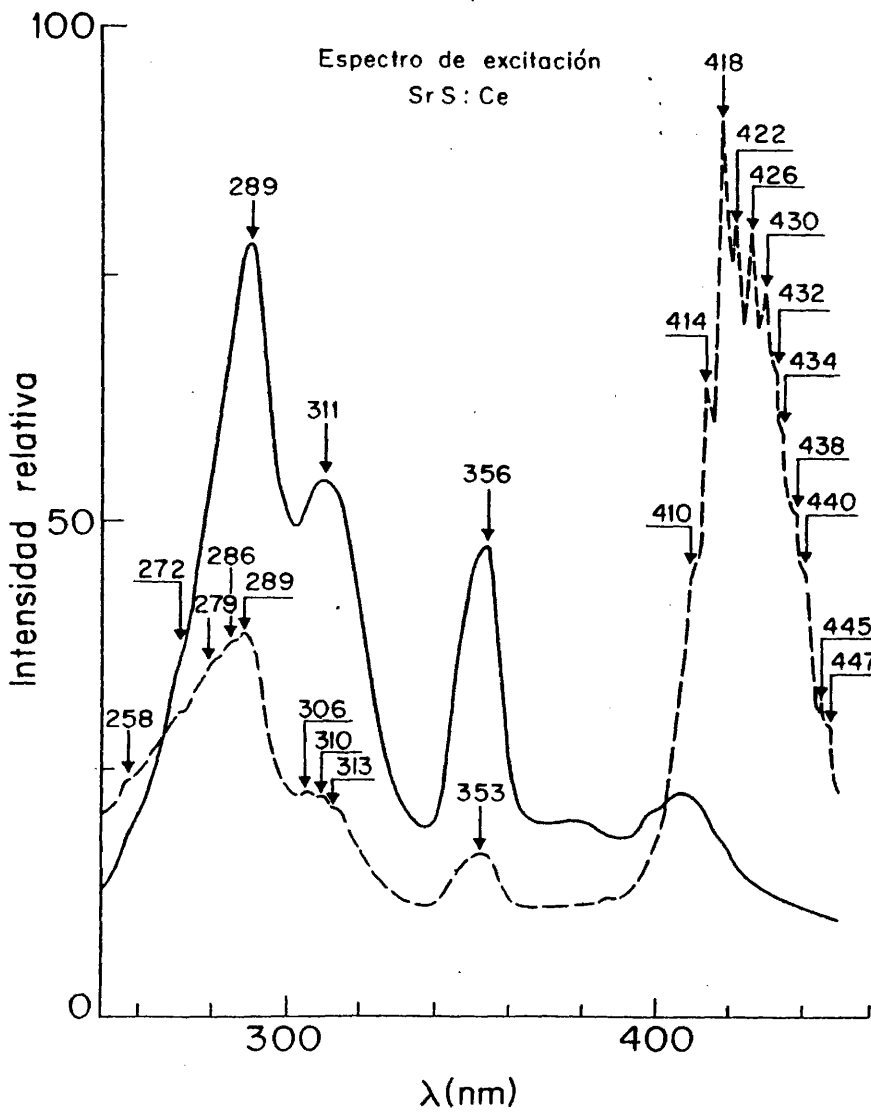


Fig. 37.- Espectro de excitación del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio, a 77 K. λ emisión: 478 nm. Línea continua (espectro sin corregir). Línea discontinua (espectro corregido).

si3n (4,2 K) y el de excitaci3n (77 K), obtenido sobre la misma muestra, permite intuir tambi3n una estructura vibracional con simetría especular respecto de una cierta ZPL, al no poder aquí efectuar medidas fiables, toda conclusi3n carecería de validez.

En un intento de aprovechar al m3ximo los datos experimentales disponibles, se traz3 la gr3fica de la figura 38, en la que fu3 medida la separaci3n entre las lneas vibracionales en los espectros de excitaci3n (77 K) y emisi3n (4,2 K), cuyos resultados se exponen en la Tabla LV.

N3tese que en el espectro de excitaci3n parece haber lneas vibracionales de dos frecuencias diferentes: unas del orden de 100 cm^{-1} y otras de 230 cm^{-1} . Estas 3ltimas podrían ser debidas a dos modos vibracionales, de menor energía, acoplados. Con este supuesto, y siguiendo la pauta indicada en la tabla LV, podría predecirse la existencia de otra lnea vibracional (no detectada) en $22151,36\text{ cm}^{-1}$ (recuadrada en la tabla), la cual se halla a -220 cm^{-1} de la anterior. As3 mismo, la lnea de "fon3n nulo" (presumiblemente la de $22051,36\text{ cm}^{-1}$), com3n a los dos espectros, podr3 situarse a unos -100 cm^{-1} de la $22151,36\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro de emisi3n se observan 3nicamente lneas vibracionales debidas a interacci3n con un solo fon3n, pudi3ndose predecir la existencia de la citada ZPL, com3n a los dos espectros, sin m3s que restar a la lnea de 21938 cm^{-1} la energía de un fon3n del mismo orden de los que aparecen en la tabla LV ($113,6\text{ cm}^{-1}$).

N3tese, adem3s, que en el espectro de emisi3n aparecen algunas lneas (señaladas con *) que est3n a una distancia algo an3ma la comparada con las dem3s, tanto en la primera banda como en la segunda. Pudieran ser éstas, unidas a la lnea de "fon3n nulo" com3n a ambos espectros, las transiciones electr3nicas puras.

No obstante, nada de 3sto puede tomarse como concluyente mientras no se disponga de espectros de excitaci3n y emisi3n en las mismas condiciones, esto es, obtenidos a la temperatura del Helio l3quido.

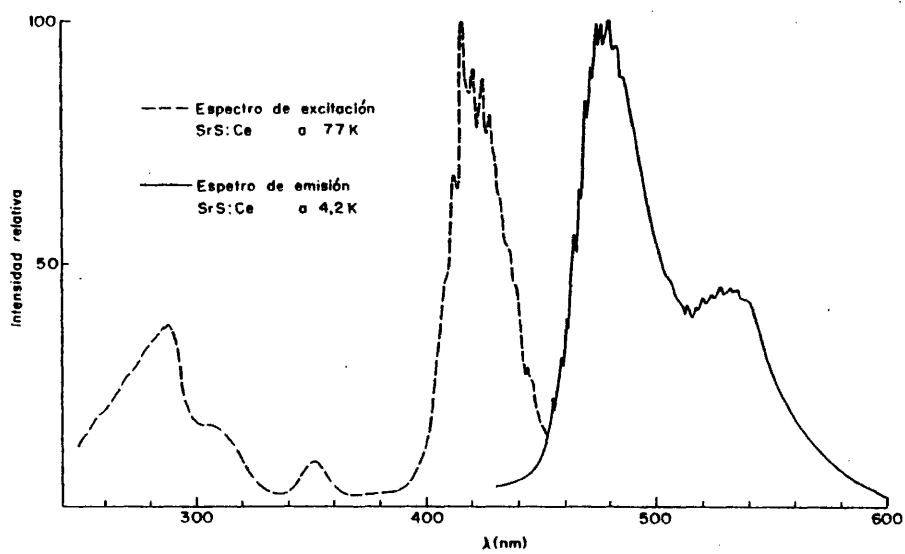


Fig. 38.- Comparación entre el espectro de emisión del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio, a 4,2 K, y el de excitación del mismo luminóforo a 77 K.

TABLA LV

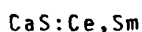
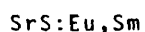
Interpretación de los espectros de excitación y emisión del SrS:Ce, a 77 K y 4,2 K, respectivamente. Las columnas encabezadas con E contienen los valores experimentales de las energías correspondientes a las transiciones observadas. Las columnas encabezadas con δ contienen las diferencias de energías entre cada dos bandas.

EXCITACION A 77 K		EMISION A 4,2 K			
E (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
22051,36		22051,36		19704,43 *	-787
22151,36	100	21938	-113,36	19592,09	-112,34
22371,36	220	21778,90	-159,10	19449,20	-142,89
22471,90	100,54	21641,27	-137,62	19277,11	-172,09
22727,27	255,37	21505,38	-135,89	19184,65 *	-92,46
22831,05	103,78	21371,63	-133,74	19032,75	-151,90
23041,47	210,42	21276,59 *	-95,04	18912,53	-120,22
23255,80	214,33	21146,12	-130,47	18750,12	-162,41
23478,17	222,35	21015,91	-130,21	18633,77	-116,35
23698,82	220,65	20887,73	-128,18	18493,52	-140,25
23923,40	224,58	20743,44	-144,28		
24154	230,60	20636,43	-107,01		
24390	236	20491,80	-144,62		

IV. LUMINOFOROS SENSIBLES AL IR DEL TIPO MeS:Ce,Sm.

Existen ciertos tipos de luminóforos desarrollados preferentemente para usos militares, cuya propiedad esencial es la de atrapar o conservar indefinidamente, a temperaturas adecuadas, la energía de excitación, cuando se irradian con UV, luz visible, rayos catódicos, partículas α , rayos γ , etc.. Esta energía "congelada" puede liberarse a voluntad, cuando se irradian de nuevo con rayos infrarrojos (IR) (Fig. 39). Tal luminiscencia (de "emisión estimulada") dió origen a la llamada familia de "luminóforos sensibles al IR". La radiación IR no excita, pues, la luminiscencia (ya que ésta posee menor longitud de onda que la de la radiación que la provoca) sino que estimula o libera la energía acumulada por el luminóforo en el acto previo de su excitación. Si, en vez de irradiar con IR (estimulación óptica), se calientan por encima de cierta temperatura, puede también obtenerse emisión (estimulación térmica), proceso éste último que se conoce más comúnmente por Termoluminiscencia.

La dinámica de estos luminóforos, en su esquema más simple, se explica por la presencia de dos activadores: uno, el principal, responsable de la emisión luminiscente; otro, el auxiliar, que actúa como creador de "trampas" de "fijación o retención de electrones" de conducción, procedentes del activador principal. Este es el caso de los luminóforos del tipo MeS:Ce,Sm con mayor rendimiento conversor IR \rightarrow visible:



En estos calcogenuros el Cerio y el Europio actúan como activadores principales y el Samario como coactivador o activador secundario.

El mecanismo químico del proceso Red-Ox (90) es el que se muestra esquemáticamente en la figura 40 para sistemas activados con Cerio y Samario. El ión Ce^{3+} puede ser ionizado, mediante una radiación UV excitante de longitud de onda adecuada, con lo que un electrón del ión Ce^{3+} es transferido al ión Sm^{3+} , así

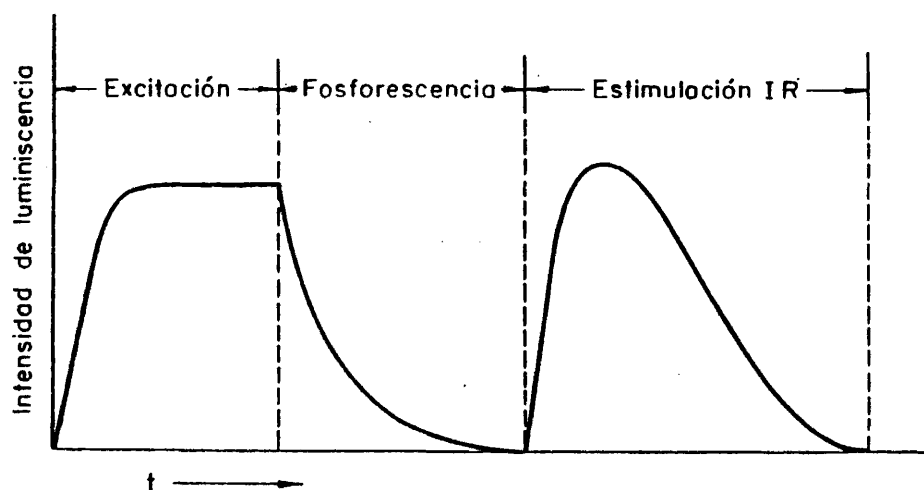


Fig. 39.- Diagrama explicativo de los fenómenos de Excitación, Fosforescencia y Estimulación IR, en luminóforos sensibles al Infrarrojo.

En la primera fase la muestra emite luz, en intensidad creciente, con la excitación, hasta saturación, mostrando diversas formas de curva según el tipo de luminóforo. En la segunda, cortada la excitación, todo luminóforo presenta una caída fosforescente ("decay time curve"), cuya forma depende igualmente de cada producto, y cuya duración puede valorarse entre 1 picosegundo y algunas horas. En luminóforos sensibles al IR (tercera fase), una vez emitido cierto excedente de luz por fosforescencia espontánea, puede también liberarse la energía residual atrapada por estimulación óptica (irradiación con IR), o aporte de calor (termoluminiscencia), hasta dejar el luminóforo exhausto de luz.

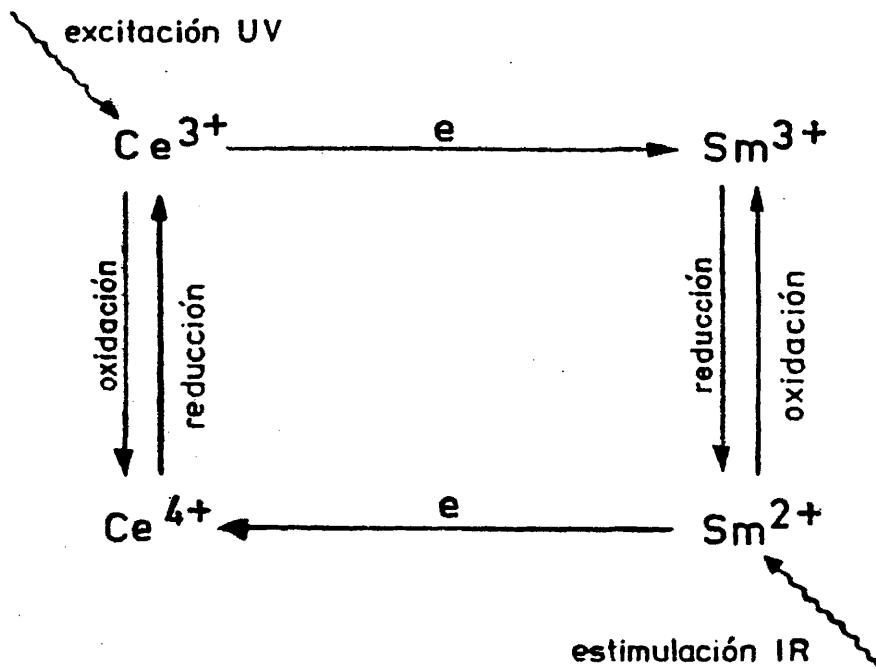
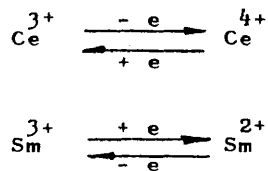


Fig. 40.- Esquema químico (Red-Ox) de transferencia de electrones entre dos iones de Tierras Raras (Cerío y Samario) cuando interactúan, como activadores del sistema luminescente, sensible al infrarrojo, SrS:Ce, Sm.

El estado de valencia cambiante de estos dos iones en solución sólida,



ha sido demostrado, por primera vez, mediante técnicas de Resonancia Paramagnética Electrónica (84).

que el Ce^{3+} se ha oxidado a Ce^{4+} , al tiempo que el Sm^{3+} se ha reducido a Sm^{2+} . Mediante estimulación IR, o térmica, tal electrón puede regresar al centro original (reducción del Ce^{4+}) mientras se oxida el Sm^{2+} .

Para explicar físicamente los fenómenos de estimulación es preciso suponer la existencia de "niveles de atrapamiento" en la banda prohibida del cristal (a poca distancia del borde inferior de la banda de conducción) capaces de capturar y retener, a temperaturas adecuadas, electrones excitados. A partir de esta hipótesis se han construido, por diferentes autores, diversos modelos con los que se intenta explicar los diferentes hechos experimentales (duración de la fosforescencia, forma de las curvas de extinción, existencia de fotoconductividad, conductividad termoestimulada, etc.) observados en el estudio de la emisión estimulada.

En uno de los citados modelos (Fig. 41) se considera que las "trampas" son niveles metaestables (M) del propio "centro luminiscente" (91) a los que corresponden -en el modelo de bandas- energías algo inferiores a las del nivel excitado (E). Los electrones que se encuentran en dichos niveles metaestables solo pueden volver al fundamental (F) si son primero llevados a un estado excitado mediante estimulación térmica u óptica, ya que la transición directa $M \rightarrow F$ está prohibida. La emisión estimulada depende, entonces, del ritmo con el cual los electrones escapan del estado metaestable. Cuando la recombinación se produce en la forma explicada se dice que la cinética del proceso es de primer orden, o monomolecular. Este modelo permite explicar la termoluminiscencia de luminóforos no fotoconductores. En este tipo de materiales podría también ocurrir que la trampa no fuera un nivel metaestable del propio centro luminiscente, sino que fuera debida a un agente externo (activador auxiliar, defecto estructural, etc.) pero que estuviese suficientemente próxima al centro luminiscente como para poder pasar, con o sin estimulación térmica, por "efecto túnel" (92), al estado excitado de dicho centro, cayendo a continuación al estado fundamental mediante una transición radiante.

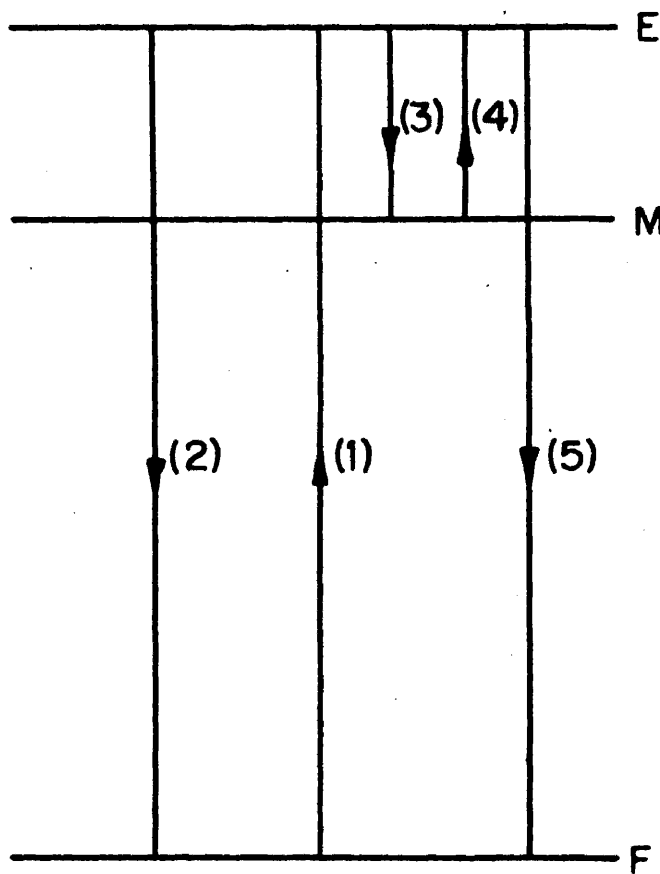


Fig. 41.- Modelo físico simplificado (estados de energía) del fenómeno de estimulación de la luminiscencia en luminóforos no fotoconductores: F - Estado fundamental. M - Estado metaestable ("trampa"). E - Estado de excitación.

(1) Excitación. (2) Fluorescencia. (3) Atrapamiento de electrones. (4) Estimulación. (5) Emisión estimulada - (luminiscencia retardada).

En luminóforos fotoconductores la excitación puede liberar electrones de los centros luminiscentes. Estos electrones pueden moverse a través del cristal y recombinarse con centros vacíos, emitiendo luz, o bien ser capturados por trampas. Los electrones atrapados gobernarán la termoluminiscencia de la misma manera que los atrapados en los niveles metaestables de los centros luminiscentes (luminóforos no fotoconductores). El tipo de luminóforos fotoconductores admite dos comportamientos diferentes:

- a) Puede ocurrir que haya trampas mucho más próximas a un centro luminiscente determinado que a los demás; en tal caso, los electrones excitados se desplazan muy poco, no yendo más que del centro luminiscente a la trampa vecina y, recíprocamente, aún cuando salgan a la banda de conducción. En esta situación se pueden considerar todos los sistemas "centro+trampa vecina" como independientes, lo que conduce a una probabilidad de recombinación independiente del tiempo. Si la probabilidad de reatrapamiento es pequeña se tiene, de nuevo, una cinética de primer orden.
- b) Si las trampas son espacialmente independientes de los centros, y si los desplazamientos electrónicos son lo bastante grandes como para poder suponer que la recombinación puede darse en un buen número de centros, entonces la probabilidad de recombinación ya no es constante, sino proporcional al número de centros. Además, no puede considerarse despreciable la probabilidad de reatrapamiento, que será también proporcional al número de trampas vacías. Cuando el mecanismo del proceso es éste, se dice que se trata de una cinética de segundo orden o bimolecular.

La investigación de las propiedades luminiscentes de los luminóforos sensibles al IR (dado que todo luminóforo sensible al IR es termoestimulable) lleva consigo el estudio de las si-

güientes "propiedades" características:

1. Espectro de excitación (en fotoexcitación, aquellas longitudes de onda capaces de excitar o "cargar" la muestra).
2. Espectro de luminiscencia (longitudes de onda características de la emisión del activador principal).
3. Espectro de emisión estimulada (longitudes de onda propias de la emisión -típica del activador principal- producidas al irradiar la muestra con IR).
4. Espectro de estimulación óptica (longitudes de onda IR, por lo común entre 0,7 y 3 μm , capaces de liberar la energía almacenada por efecto del activador auxiliar).
5. Curvas de termoluminiscencia (registros gráficos que representan la intensidad de luz emitida en función de la temperatura a que se encuentra el luminóforo -"Glow-Curves").

En las páginas que anteceden quedaron ya estudiados los espectros de luminiscencia de los productos citados en la página 215, solo que incorporando un solo activador. Las siguientes se dedican a investigar estos mismos espectros, y, en particular, las propiedades de estimulación IR y termoluminiscencia de dichas bases (SrS, CaS) doblemente activadas.

Materiales. Los productos a medir han sido suministrados por los laboratorios del CIDA, cuya experiencia en la preparación de sensores para la fabricación de Metascopios (receptores ópticos de señales IR) es bien conocida en medios militares. Los luminóforos escogidos, por su mayor rendimiento conversor IR \rightarrow visible, han sido

SrS:Ce,Sm y CaS:Ce,Sm

ambos con la misma pareja de activadores.

En capítulos precedentes se ha estudiado la espectroscopía de luminiscencia de cada ión activador, Cerio o Samario por separado, en el seno de diversas matrices. Y era de esperar que, activando juntos un mismo cristal, se obtuvieran espectros de emisión que acusaran la presencia de ambos, con sus bandas características (espectros mixtos). Sin embargo, no fué exactamente así.

Veáanse las figuras 42 y 43 pertenecientes al SrS:Ce,Sm y al CaS:Ce,Sm, respectivamente, y compárense con las figuras correspondientes 30 y 33, para las mismas bases activadas solo con Cerio, y se podrá apreciar que las bandas del Samario, en presencia del Cerio, yuxtapuestas a la banda menos intensa de éste, son muy débiles o nulas. Los picos del Samario de la figura 42 se identifican inmediatamente con solo echar una ojeada a la figura 15 (SrS:Sm).

Es curioso observar que al aumentar la concentración relativa del Samario, crecen sus bandas de emisión (registros no reproducidos en esta memoria), en competencia con las del Cerio, pero, a la par, decrece, hasta casi su total desaparición, el efecto de sensibilidad al infrarrojo. Las concentraciones de ambos activadores (absolutas y relativas) en los sistemas

SrS:Ce,Sm y CaS:Ce,Sm

son pues, críticas, si se desea optimizar la propiedad convertora de energía (IR → visible), resultando, según los proveedores de las muestras, las siguientes:

Cerio: $1,5 \cdot 10^{-5}$ átomos gramo por mol de sulfuro base

Samario: $4,2 \cdot 10^{-7}$ " " " " "

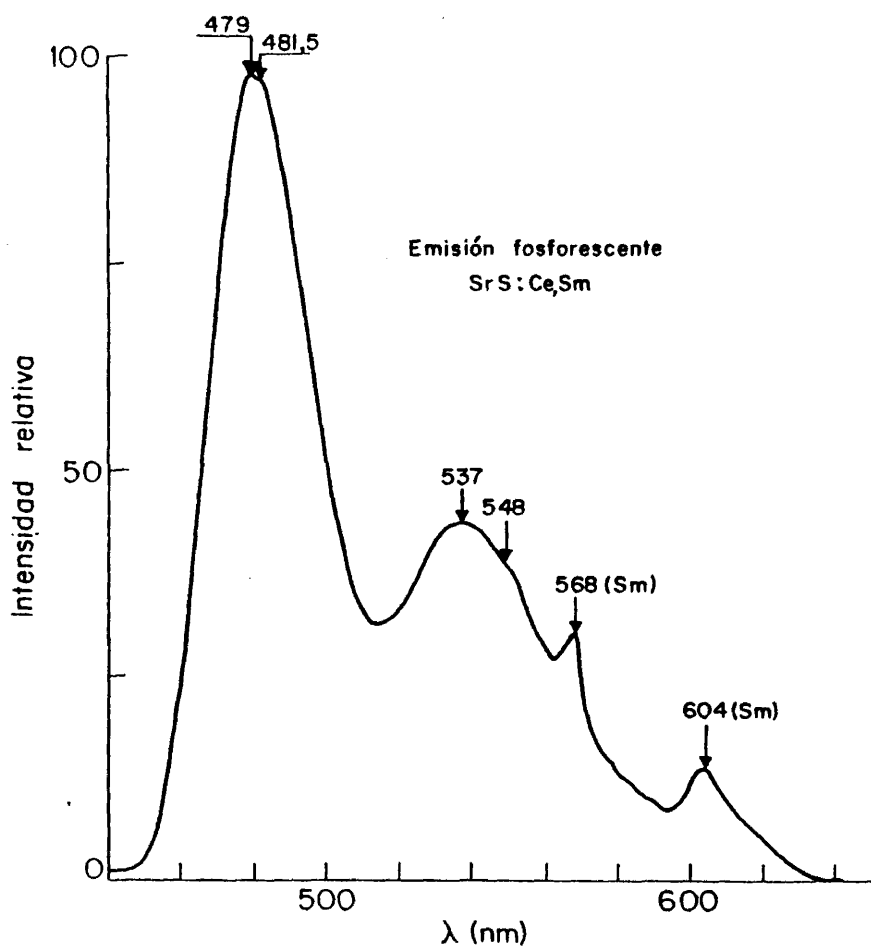


Fig. 42.- Espectro de fosforescencia, a 77 K, del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio y Samario. λ excitación: 353 nm.

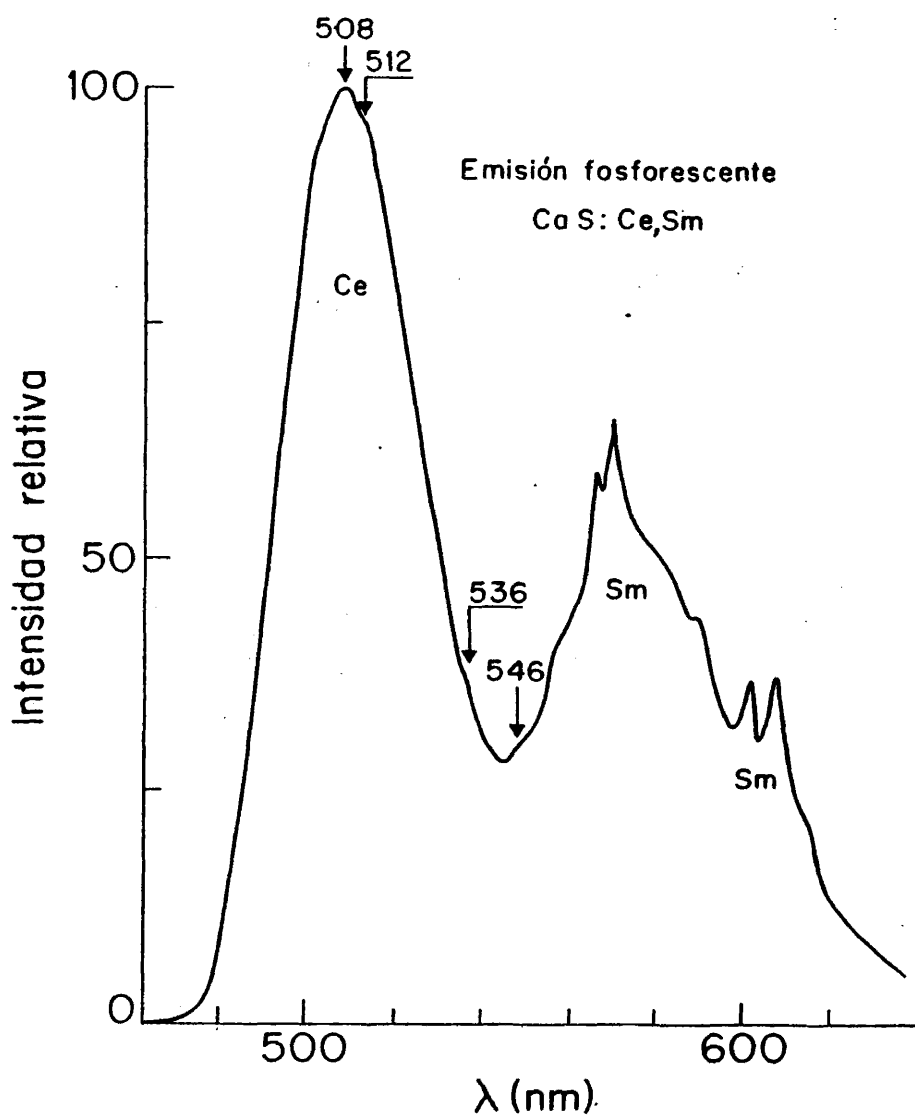


Fig. 43- Espectro de fosforescencia, a 77 K, del Sulfuro de Calcio activado con Cerio y Samario. λ excitación: 280 nm.

con una relación de concentraciones, entre ambos activadores, Ce/Sm \sim 35.

El espectro de excitación de este tipo de luminóforos es idéntico al de los correspondientes sulfuros con un solo activador (Cerio) (Figs. 28 y 31), lo que encaja con la idea de que los electrones que protagonizan este proceso de conversión son los del Cerio:

El espectro de emisión (luminiscencia espontánea) resulta idéntico al de fosforescencia a la temperatura ordinaria (Fig. 29), lo que era lógico esperar siendo el Cerio el activador principal.

Finalmente, el espectro de "emisión estimulada" es, prácticamente, el mismo que el de fosforescencia. Desafortunadamente, este espectro no se pudo obtener con suficiente pureza, ya que para lograrlo ha de efectuarse el "barrido" de la región visible mientras se irradia la muestra, a la vez, con UV e IR, midiéndose entonces la distribución espectral de tres emisiones superpuestas (fluorescencia, fosforescencia y emisión estimulada).

IV. 1. Estimulación óptica.

Con todo lo expuesto queda bien claro que este fenómeno (estimulación) de "conversión de energía menor en energía mayor" no puede confundirse con la "fluorescencia anti-Stokes" ("up-conversion"). El espectro de estimulación óptica tiene gran interés, científico y técnico, y nos da la relación de la intensidad de la respuesta luminiscente a la intensidad de la radiación IR estimulante, para cada longitud de onda IR; pero sin olvidar que dicha medida, por tratarse de la liberación de energía acumulada (vacío de trampas), ha de efectuarse bajo excitación constante.

El conocimiento del espectro de estimulación permite obtener información sobre:

1. La longitud de onda IR estimulante que produce la

respuesta más eficiente.

2. La distribución de profundidades de trampas del Sm^{3+} (activador auxiliar), medidas desde el borde inferior de la banda de conducción, en las que están atrapados los electrones procedentes del Cerio (activador principal).

a) Calibración.

Para obtener los espectros de estimulación IR se utilizó, como fuente radiante, una lámpara de Volframio de la casa Bausch & Lomb modelo 33-86-39. Dado que la emisión de la lámpara de Volframio no es planar (uniforme para todas las λ), fue necesario realizar una calibración conjunta del Monocromador y de la lámpara a fin de conocer la irradiancia IR ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) que recibe la muestra, para cada λ , y, con ello, poder corregir el espectro de estimulación obtenido.

Instrumentos y accesorios:

1. Monocromador de red Bausch & Lomb, con red de difracción de la misma casa (675 rayas/mm), tipo 33-86-03. Esta red de difracción cubre un rango de longitudes de onda entre 0,70 y 1,60 μm .
2. Un medidor de flujo radiante (Fluxímetro), tipo 8330 A de la casa Hewlett-Packard, con un rango de intensidad que se extiende desde los 3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ hasta los 100 mW/cm^2 .
3. Sensor del instrumento anterior: Termopila, modelo 8334 A de la casa Hewlett-Packard, operando en un rango de longitudes de onda comprendido entre 0,3 y 3,0 μm .

4. Filtros:

Corning 7.64 .	Transmisión entre 0,65 y 1,3 μm .
Corning 7.56 .	" " 0,9 y 1,6 μm .
Kodak n°70 de gelatina.	Transmisión entre 0,7 y 1,15 μm .
Kodak 88 A de gelatina.	" " 0,7 y 1,60 μm .
Kodak K-87 de gelatina.	" " 0,7 y 1,60 μm .

El montaje experimental para la calibración se esquematiza en la figura 44. La radiación IR que se desea calibrar es producida por una lámpara de Wolframio. Se pretende medir la irradiación que recibirá el luminóforo, para cada longitud de onda que incida sobre él. Esta energía atraviesa primero un filtro IR que detiene todas las longitudes de onda inferiores a 0,65 μm . La radiación filtrada es dispersada por la red de difracción, la cual permite seleccionar determinadas λ que han de incidir sobre el elemento sensible de la termopila. La energía recibida por la termopila produce una corriente eléctrica que se mide con un miliamperímetro, graduado en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, el cual forma parte del Fluxímetro.

Esta calibración sirve, en definitiva, para conocer la intensidad relativa del flujo radiante IR, para cada λ , que incide sobre la muestra. La figura 45 muestra las curvas de calibración ($I-\lambda$) obtenidas para los diferentes juegos de filtros empleados.

b) Espectro de estimulación óptica.

Conseguida la calibración conjunta del sistema de proyección IR (Monocromador y lámpara de Wolframio), para diferentes filtros, la tarea inmediata consistió en obtener el espectro de estimulación del SrS:Ce,Sm y del CaS:Ce,Sm .

El principal problema que se plantea es que, para efectuar medidas comparables, es necesario tener siempre el mismo estado inicial de la muestra cuando se le hace incidir la radiación esti

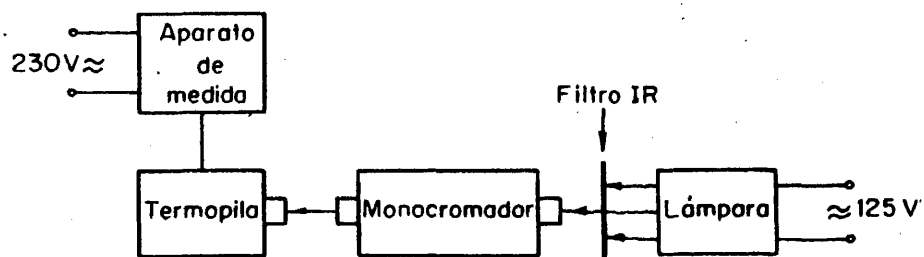


Fig. 44.- Esquema del montaje instrumental para la calibración conjunta de la fuente de energía (lámpara de Volframio) y Monocromador, utilizados en la obtención de los espectros de estimulación IR.

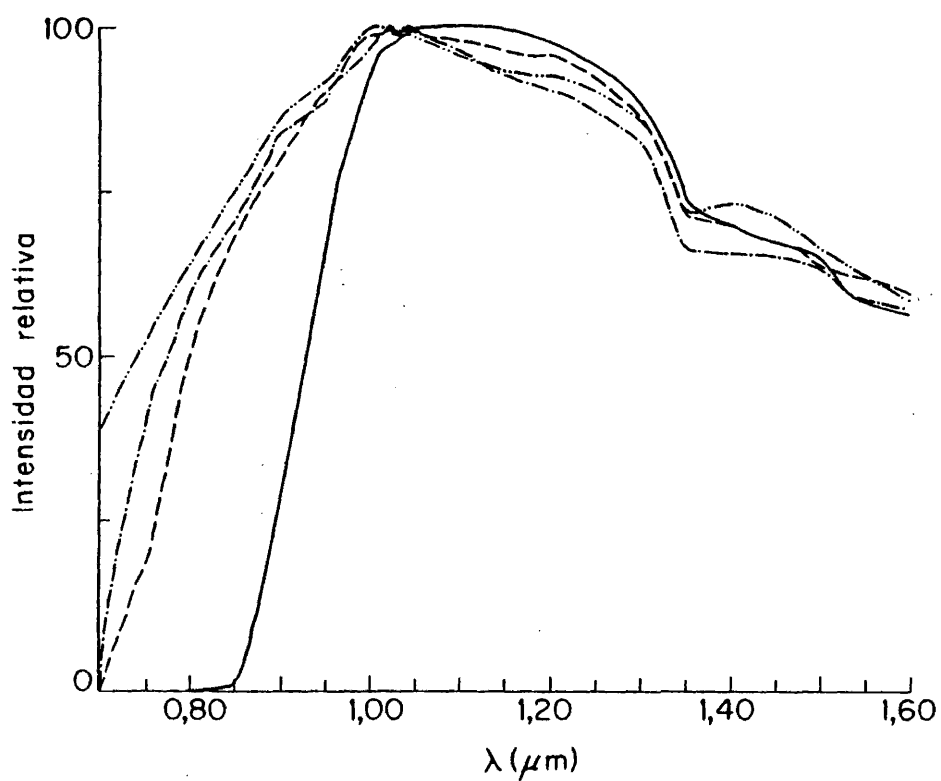


Fig. 45.- Curvas de calibración del equipo constituido por una lámpara de Wolframio BEL (33-86-39) y Monocromador - Bausch & Lomb con Red de difracción tipo 33-86-03, para diferentes juegos de filtros. Esquema de montaje de la figura 44.

mulante (luminóforo "cargado" a saturación). La dificultad nace de que la caída luminiscente en los primeros instantes es muy grande.

Como primera solución se intentó someter el luminóforo a una excitación UV constante, de intensidad mayor que la radiación IR estimulante, para que la velocidad de llenado de las trampas fuese mayor que la velocidad de vaciado de las mismas. Sin embargo, la diferencia entre la luz emitida bajo "excitación UV" (respuesta fotoluminiscente) y la emitida bajo "excitación UV + estimulación IR" (respuesta fotoluminiscente + respuesta estimulada) era demasiado pequeña, por lo que había gran riesgo de imprecisión en las medidas.

Como segunda solución, y definitiva, se excitó el luminóforo hasta saturación. A continuación se dejó extinguir la fosforescencia, debida al vaciado de trampas superficiales, a la temperatura ambiente. Finalmente, se procedió a estimular la muestra por irradiación IR, midiendo el máximo de respuesta para cada longitud de onda estimulante.

Al irradiar la muestra con IR, se observaba, de inmediato, la emisión estimulada, esto es, un vaciado parcial de las trampas. Esta liberación de energía almacenada era tanto mayor, por unidad de tiempo, cuanto más eficaz era la radiación (λ) estimulante. Por otro lado, para que las medidas efectuadas fueran reproducibles, era necesario efectuarlas siempre en las mismas condiciones (luminóforo "cargado" a saturación), para lo cual se irradiaba de nuevo la muestra, después de cada medida, con radiación UV (λ de excitación). El tiempo necesario para "recargar" el luminóforo dependía, como era lógico esperar, no solo de la eficacia de la radiación IR estimulante, sino también del tiempo que durase la medida. La experiencia llevó a adoptar un tiempo no superior a 6 minutos de irradiación con UV (recarga), después de cada medida de estimulación bajo irradiación IR (duración no superior a 20 segundos). Por todo cuanto precede, resulta claro que las curvas de estimulación habían de ser obtenidas por puntos.

El dispositivo experimental consta de los siguientes elemen-

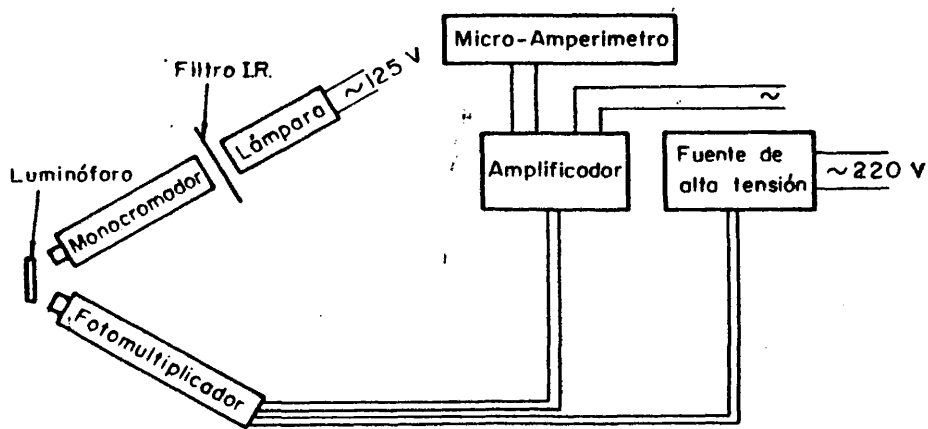


Fig. 46.- Disposición esquemática simplificada de los instrumentos utilizados en la obtención de los espectros de estimulación IR.

tos (Fig. 46):

1. Monocromador de redes cambiables Bausch & Lomb, ya descrito, con red para la zona 0,7 - 1,6 μm .
2. Lámpara de Wolframio de la misma casa, ya descrita.
3. Fotomultiplicador EMI 9558 B.
4. Fuente de alimentación de alta tensión fabricada en el CIDA.
5. Amplificador General Radio Co. Typ: med-67 n°1230 A serie 58 C.
6. Microamperímetro.

Los espectros de estimulación del SrS:Ce,Sm y del CaS:Ce,Sm se presentan en las figuras 47 y 48 respectivamente.

Obsérvese que, en el CaS:Ce,Sm, el espectro de estimulación (máximo en $\lambda = 1,13 \mu\text{m}$) se ha desplazado hacia el lado de longitudes de onda largas con respecto al SrS:Ce,Sm (máximo en $\lambda = 1,01 \mu\text{m}$). Esto indica que en el primero las trampas son menos profundas que en el segundo, ya que la energía óptica necesaria para liberar electrones es menor.

Estos espectros $I(\lambda)$ son de gran utilidad práctica, pero su interpretación teórica no es, por lo común, sencilla. La forma de la función $I(\lambda)$ depende de la distribución $n(E)$ de trampas ópticas, así como del rendimiento $e(E, \lambda)$ en la liberación de electrones atrapados, por parte de la radiación estimulante (λ), de una forma compleja (93)

$$I(\lambda) = \int e(E, \lambda) n(E) dE$$

Admitiendo la existencia de un solo tipo de trampas con idéntica energía de activación óptica, el espectro de estimulación $I(\lambda)$

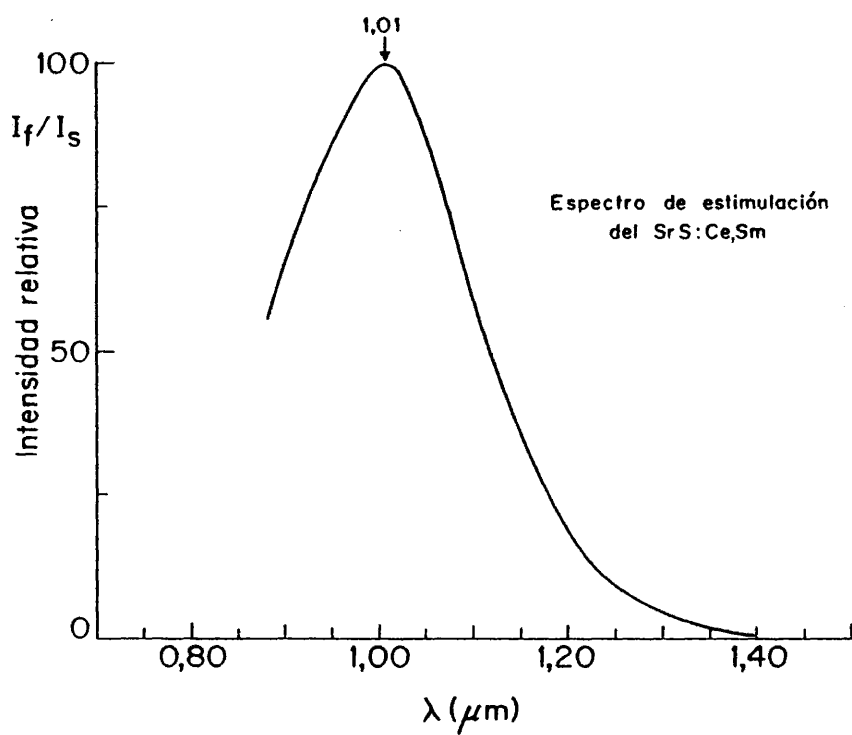


Fig. 47.- Espectro de estimulación IR (corregido) del Sulfuro de Estroncio activado con la pareja de iones Cerio y Samario.

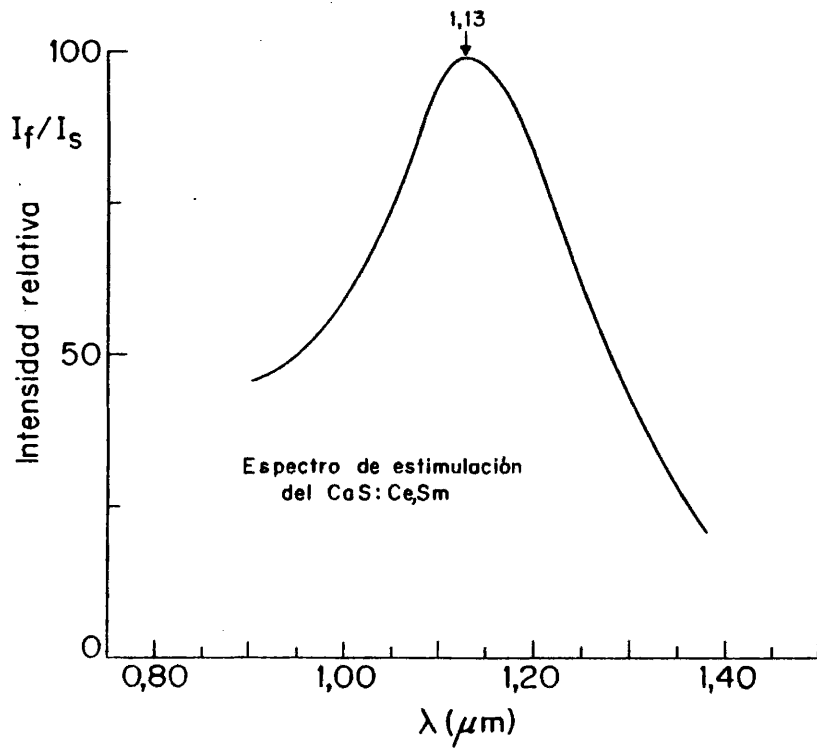


Fig. 48.- Espectro de estimulación IR (corregido) del Sulfuro de Calcio activado con la pareja de iones Cerio y - Samario.

y la curva de rendimiento $e(E, \lambda)$ deben ser proporcionales.

En el marco de la teoría de bandas, un solo tipo de "niveles de atrapamiento" T (Fig. 49) daría lugar a un espectro de estimulación óptica constituido por una sola banda, comprendida entre las energías $h\nu_1$ y $h\nu_2$ (distancias desde las trampas a los bordes inferior y superior de la banda de conducción respectivamente). Con tal supuesto la energía de activación óptica vendría dada por la mínima energía óptica capaz de liberar electrones de la trampa T, es decir por la energía umbral del espectro de estimulación. En el presente caso, tanto para el SrS:Ce,Sm, como para el CaS:Ce,Sm, se registra una sola banda cuyos umbrales son 0,85 eV ($\lambda \sim 1,44 \mu\text{m}$) para el primero y 0,79 eV ($\lambda \sim 1,51 \mu\text{m}$) para el segundo.

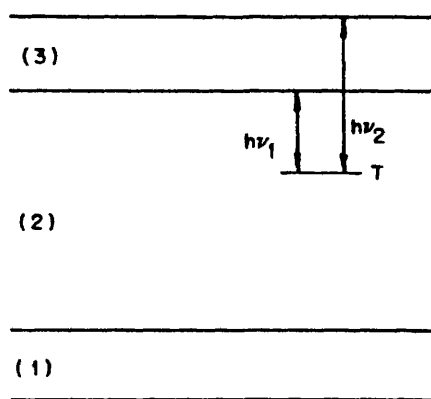


Fig. 49.- Diagrama explicativo de la relación entre el espectro de estimulación IR y la energía de activación óptica.

(1) Banda de valencia. (2) Banda prohibida. (3) Banda de conducción. T, Trampa de electrones de profundidad $h\nu_1$ (umbral del espectro de estimulación IR).

Estas consideraciones servirán más adelante para discutir la relación entre los procesos de luminiscencia por activación óptica (Estimulación IR) y térmica (Termoluminiscencia).

IV. 2. Estimulación térmica (Termoluminiscencia).

Los progresos en el campo de la Termoluminiscencia (extracción térmica de los electrones de las trampas que los retienen con subsiguiente luminiscencia) han permitido comprender mejor los mecanismos de almacenamiento y liberación energía en luminóforos sensibles al IR. En abstracto, el modelo estructural que explica la Termoluminiscencia asemeja la energía atrapada a "pozos" de distinta profundidad ("potential Wells"), medible por la energía necesaria para extraer el electrón. Las curvas de termoluminiscencia, como herramienta de trabajo, informan de diferentes "profundidades" distribuidas entre diversos "grupos de trampas". Y esta medida es siempre posible en nuestros materiales ya que por ser estimulables al IR lo son también térmicamente.

IV. 2.1. Cinética del proceso.

Los diversos tipos de cinética a que dan lugar los diferentes modelos propuestos pueden encontrarse en libros especializados (94, 95, 91) o bien en publicaciones recientes (92) junto con severas críticas y comentarios. En lo que sigue solo se reseña, brevemente, la cinética que corresponde al caso que se estudia.

Randall y Wilkins (96) observaron que, en luminóforos cuyos cristales base eran sulfuros de Cinc o alcalinotérreos, los procesos luminiscentes respondían mejor a una cinética de primer orden que a una cinética bimolecular. En realidad esta afirmación es válida para todo luminóforo fotoconductor con una distribución discreta de trampas.

Suponen Randall y Wilkins que, para una cinética de primer orden, la probabilidad de escape de los electrones retenidos en las trampas no depende del tiempo, y viene dada por la expresión

$$p = s \exp(-E/kT) \quad [54]$$

donde s es un parámetro con dimensiones de frecuencia y k la

constante de Boltzmann. Si el luminóforo se excita a baja temperatura y luego se calienta a una velocidad constante β (grad/seg), se obtiene, a partir de [54] la expresión

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \exp \left\{ - \int (s/\beta) \exp(-E/kT) dT \right\} \quad [55]$$

siendo I la intensidad de luminiscencia y n_0 la concentración de electrones atrapados en el instante inicial. El parámetro s , llamado en la bibliografía parámetro pre-exponencial o "factor de frecuencia", se interpreta, de acuerdo con los trabajos de Mott, como el producto de la frecuencia de agitación térmica por un factor de transmisión inferior a la unidad.

IV. 2.2. Métodos de determinación de la energía de activación de las trampas (E) y del parámetro s .

Un buen número de autores han investigado el problema de la determinación de los parámetros E y s que caracterizan los "niveles de atrapamiento", proponiendo diferentes fórmulas, en su mayor parte empíricas, para cada uno de los tipos de cinética considerados. En lo que sigue se exponen, de forma sucinta, los métodos utilizados en este trabajo. Todos los desarrollados se basan en el análisis e interpretación de las curvas de termoluminiscencia.

Garlick y Gibson (97) utilizan la rama ascendente de cada pico termoluminiscente, en la cual la fórmula de Randall y Wilkins [55] se reduce a

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \quad [56]$$

Esta expresión permite calcular E a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar " $\ln I$ " en función de " $1/T$ ". Por otro lado, de la aplicación de la condición de máximo a la función $I = f(T)$ de la ecuación [55], resulta

$$s = (E\beta/k \cdot T_m^2) \exp(E/k \cdot T_m) \quad [57]$$

Uno de los métodos que ha proporcionado mejores resultados en nuestro trabajo es el de Maxia, Onnis y Rucci (98). Estos autores han elaborado un procedimiento de cálculo, basado en la ecuación de Antonov-Romanovskii, que utiliza la totalidad del pico termoluminiscente y permite determinar, no solo la energía de activación E y el parámetro s , sino también la relación entre las probabilidades de reatrapamiento y recombinación.

Muchas de las fórmulas propuestas se fundamentan en aproximar la forma del pico termoluminiscente, mediante un triángulo, utilizando el conjunto de parámetros que se muestran en la figura 50. De entre todas ellas (métodos geométricos), se han empleado, en el presente trabajo, la de Luschnik (99), las desarrolladas por Chen (100) y la de Keating (101). Este último, que utiliza la totalidad del pico termoluminiscente, da, para la energía de activación, la expresión

$$E = \frac{k \cdot T_m}{\alpha(1,2 \gamma - 0,54) + 5,5 \cdot 10^{-3} - ((\gamma - 0,75)/2)^2} \quad [58]$$

Para obtener s se define previamente una constante B , mediante la fórmula

$$B = \beta \left(\frac{2}{T_m^{b+1}} + \frac{E}{k T_m^{b+2}} \right) \exp(E/kT) \quad [59]$$

a partir de la cual puede obtenerse s , así,

$$s = B \cdot T^b \quad -2 \leq b \leq 2 \quad [60]$$

Este método es aplicable cuando

$$0,75 < \gamma < 0,90 \quad \text{y} \quad 10 < (E/kT_m) < 35$$

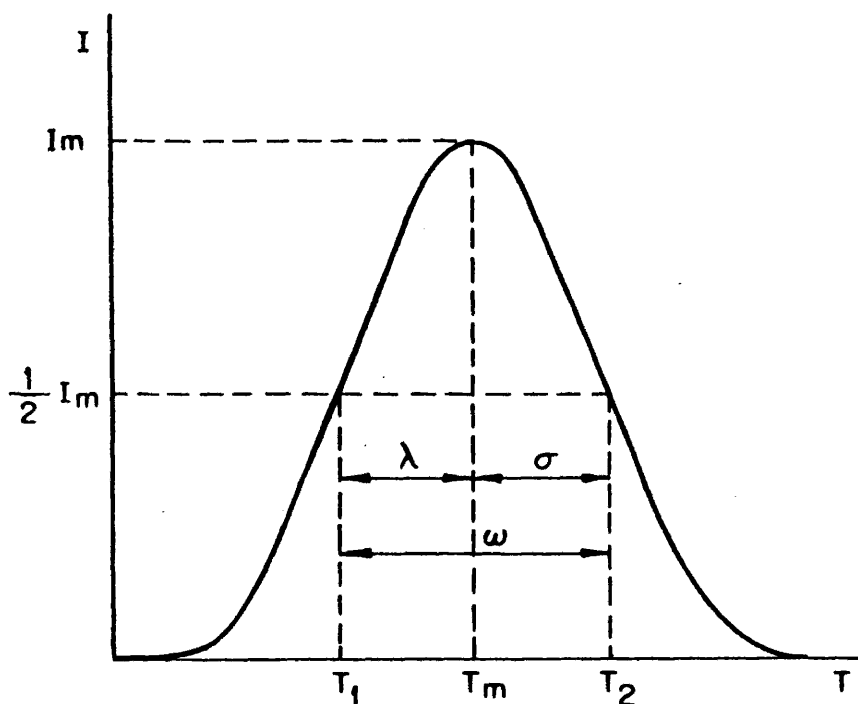


Fig. 50.- Aproximación de un "pico termoluminiscente" mediante un triángulo. T_m , temperatura del máximo. T_1 y T_2 , - temperaturas a las que la rama ascendente y descendente alcanzan, respectivamente, la mitad de la altura del máximo. $\lambda = T_m - T_1$. $\sigma = T_2 - T_m$. $\omega = T_2 - T_1$.

$$\mu'_g = \frac{\sigma}{\omega} \quad \cdot \quad \gamma = \frac{\sigma}{\lambda} \quad \cdot \quad \alpha = \frac{\omega}{T_m}$$

En los tratamientos anteriormente referidos, a excepción del de Keating, se considera el parámetro s independiente de la temperatura. Pero la variación de s con la temperatura es, en muchos casos, lo suficientemente importante para que sea necesario tenerla en cuenta. En un trabajo reciente de Otero y Rovidarcht (102), del Instituto de Optica (Madrid), se ha comprobado, en la termoluminiscencia de los boratos de Cinc, una fuerte dependencia de la temperatura en el valor del parámetro de frecuencia ($s=B\cdot T^2$). Estos autores han introducido un factor de corrección en el cálculo de B , con objeto de conseguir mejores resultados al ajustar las curvas teóricas a las experimentales. En lugar del factor B , obtenido por la fórmula de Keating, utilizan

$$B_C = B(1 + \Delta)^{-1} \quad [61]$$

con

$$1 + \Delta = (s_k/s_C)$$

donde s_C y s_k se calculan a partir de las expresiones [57] y [60], respectivamente. Este trabajo propone la fórmula

$$E = \frac{2k \cdot T_m}{\sqrt{e \cdot u_0^2 \cdot F_C - 1}} \quad [62]$$

para el cálculo de la energía de activación, donde F_C es un factor que se calcula, por mínimos cuadrados, a partir de la expresión

$$F_C = (u_0/u_0^2)(1 + \Delta) \quad [63]$$

La utilización de $s = f(T)$ y del parámetro pre-potencial B_C , ha proporcionado muy buenos resultados en el análisis de las curvas de termoluminiscencia de los sulfuros estudiados en la presente Tesis. Con la expresión [62] se han obtenido los valores más aceptables para la energía de activación de algunos de los

picos analizados.

IV. 2.3. Curvas de Termoluminiscencia.

Cada uno de los métodos de cálculo reseñados proporciona valores diferentes para la energía de activación de las trampas y, por tanto, para el parámetro s o para el parámetro B , siendo, en algunos casos, notable la diferencia. Para decidir cuales de estos resultados son los más aproximados a los verdaderos, interesa determinar cuales son los pares de valores E y s (o E y B) que proporcionan una curva teórica (fórmula de Randall y Wilkins para la cinética de primer orden) lo más ajustada posible a la experimental. A partir de los valores elegidos podrá mejorarse este ajuste mediante un método de optimización de parámetros, obteniéndose, a la vez, valores más precisos de E y s (o de E y B).

En algunas ocasiones el registro experimental presenta picos complejos, resultado del solapamiento de dos o más grupos de trampas. En tales casos se descompone el pico en suma de otros varios mediante la expresión

$$I(T) = \sum_i C_i I_i(T)$$

donde $I_i(T)$ son las intensidades de cada uno de los grupos, dadas por la fórmula de Randall y Wilkins, para los correspondientes valores de E , s , B y T . Las constantes C_i dan cuenta de las alturas relativas de los diferentes picos.

La obtención de las curvas de termoluminiscencia teóricas, así como su comparación con las experimentales, se ha realizado mediante una calculadora Hewlett-Packard 9830 A con impresora y Plotter, programable en Basic, perteneciente al Instituto de Óptica. El programa utilizado contempla tanto el caso de un pico simple como el de picos complejos (103).

Técnica experimental: El estudio de la termoluminiscencia de nues

tros luminóforos presenta una doble dificultad: de un lado, está el hecho de que no se trata de monocristales, sino de muestras policristalinas formando una pastilla compacta (prensada); de otro, su composición química y naturaleza microestructural es, en realidad, nada sencilla. De todos modos, parece lógico anticipar que el estudio del comportamiento de las trampas estimulables térmicamente en el SrS:Ce,Sm requiera el conocimiento previo de las trampas que puedan existir de antemano en la base cristalina pura, como también de aquellas introducidas por los diversos materiales utilizados en su preparación (compensadores de carga, fundentes, oxidantes), más las generadas por el activador principal y el coactivador. También sería importante dilucidar si las trampas son creadas expresamente por los citados agentes, o, simplemente, si la presencia de estos favorece su formación aumentando el número de las que ya existían en la base pura.

El montaje experimental que se ha utilizado para la obtención de las curvas de estimulación térmica del SrS, activado con Cerio y Samario, está representado en el diagrama de la figura 51. La muestra se coloca en una pequeña oquedad situada en la parte superior del bloque calefactor de cobre (104), que aparece diseñado en la figura 52, en un plano horizontal y en dos secciones perpendiculares entre sí. Este bloque metálico está formado por una cabeza cilíndrica de poca altura, prolongada en un cilindro macizo de menor diámetro, sobre el que va arrollada la resistencia de calefacción eléctrica, la cual va protegida por otro cilindro que se ajusta perfectamente a la cabeza del bloque. Esta unidad, así construida, puede funcionar elevándose gradualmente la temperatura de la muestra a partir de la temperatura ambiente, o bien, sumergida previamente en nitrógeno líquido, hasta estabilizar su temperatura (mínima lograda: 120 K), elevar uniformemente la temperatura de la muestra desde este valor termométrico.

La evolución de la temperatura se sigue por medio de dos termómetros de resistencia de platino, introducidos en la cabeza del bloque, muy juntos e inmediatamente debajo de la muestra. Uno de ellos (T_1) sirve para medir, en todo momento, la temperatura de

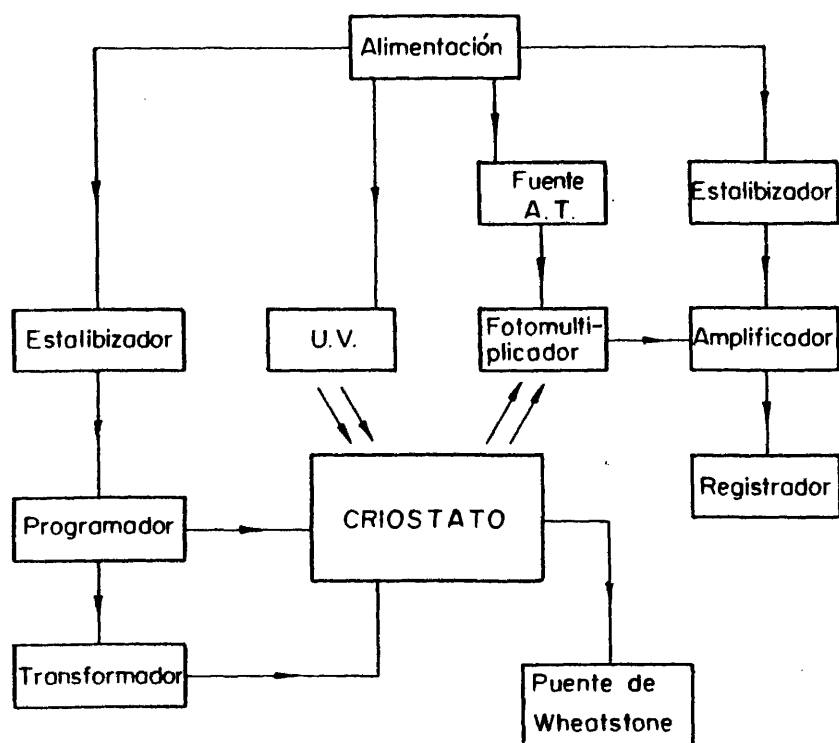


Fig. 51.- Diagrama de bloques explicativo del montaje instrumental utilizado para la obtención de las curvas de Termoluminiscencia.

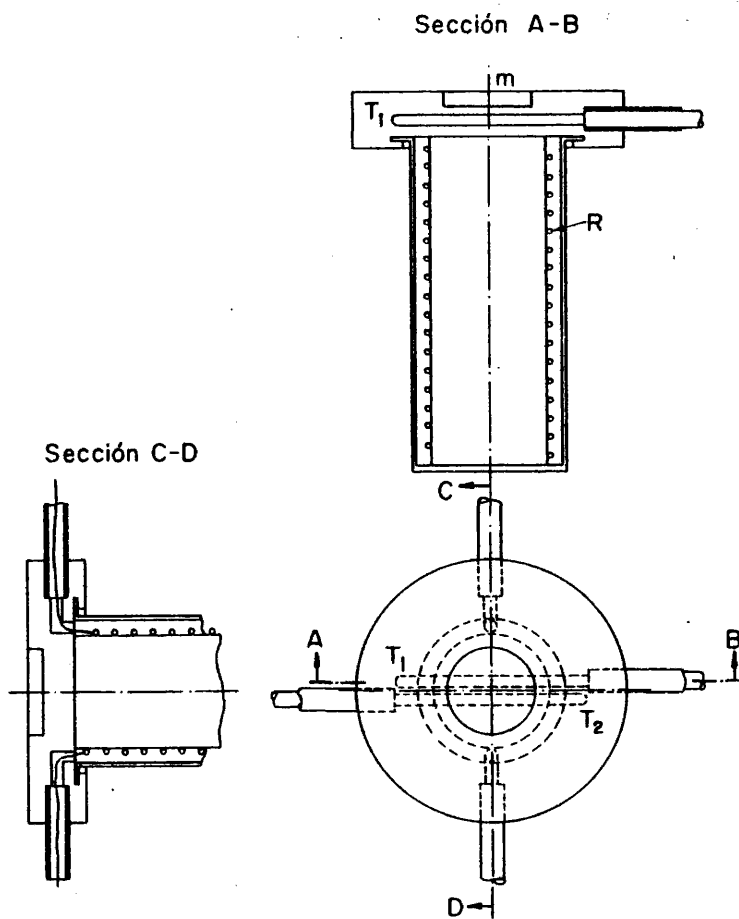


Fig. 52.- Bloque calefactor del dispositivo experimental de Termoluminiscencia. (m) Alojamiento de la muestra. (T₁) y (T₂) termómetros de resistencia de platino (controlan la temperatura de la muestra y la velocidad de calentamiento, respectivamente). (R) Resistencia de calefacción. Este cilindro se sumerge en nitrógeno líquido hasta conseguir una temperatura estable de 120 K.

la muestra, y el otro (T_2) permite regular la velocidad de calentamiento adoptada, con incremento uniforme de temperatura, mediante un programador de temperaturas Linseis.

La emisión termoestimulada se detecta con un fotomultiplicador RCA 6217, alimentado con una tensión estabilizada de 800 V, y se traduce gráficamente con un registrador Speedomax. Las curvas "luminancia-tiempo" se convierten en curvas "luminancia-temperatura" con ayuda de uno de los termómetros de platino del bloque calefactor, cuya variación de resistencia con la temperatura se mide cada minuto por medio de un puente de Wheatstone y un galvanómetro. El paso de la mancha luminosa por el cero se señala en la gráfica del registrador por medio de una plumilla auxiliar y un pulsador.

La excitación (carga) de las muestras, previa a la obtención de las curvas de termoluminiscencia, se efectuó irradiándolas durante cinco minutos, con UV (365 nm) procedente de una lámpara de mercurio de alta presión, al tiempo que se mantenía la muestra a la temperatura ambiente o próxima a la del nitrógeno líquido (120 K). Esto permitió realizar dos tandas de medidas: comenzar el "barrido termoluminiscente" desde la temperatura ambiente, o desde la de 120 K. Es importante tener en cuenta, tras el período de irradiación (carga), y antes de comenzar el registro de las curvas de termoluminiscencia, la necesidad de dejar extinguir la fosforescencia residual (exceso de "luz atrapada" a la temperatura de "carga") propia de cada muestra, lo que era seguido fotométricamente durante el tiempo necesario hasta la total extinción fosforescente (vacío de trampas superficiales) para la temperatura escogida (293 ó 120 K). Acto seguido se procedía a la medida termoluminiscente partiendo de la temperatura que se indica al pie de cada figura. En la obtención de todas las curvas se mantuvo constante la misma velocidad de calentamiento (10 grados/min.) extendiendo el programa de control de temperaturas hasta los 600 K.

Resultados e interpretación (curvas experimentales).

Con objeto de facilitar la descripción de los resultados obtenidos en muestras de diferente composición, distinguimos los siguientes casos:

1. SrS puro.

El SrS puro, o con un contenido de SrSO_4 del orden del 6%, no presenta fluorescencia ni fosforescencia a la temperatura ambiente. No es sensible al IR y apenas presenta respuesta a la estimulación térmica. La incorporación de LiF, en la misma concentración que el sulfato, da origen a un pico débil, pero perfilado claramente, cuyo máximo se sitúa en 353 K (Fig. 53). Es importante insistir una vez más en la influencia que, en el sistema MeS:TR, tienen los aditivos LiF (fundente) y SrSO_4 (oxidante) como agentes "trapping". El LiF además de ser compensador de carga (sin Li^+ el Ce^{3+} no entra en la red) tiene el efecto mineral de facilitar la fusión (cristalización) del MeS. El SrSO_4 actúa, probablemente, oxidando el ión S^{2-} a S_0 , creando, supuestamente, vacantes aniónicas (trampas de electrones). Sin embargo, es evidente que tales trampas no pueden ser detectadas por termoluminiscencia, si no está presente un ión activador (Ce^{3+} , Sm^{3+}) capaz de suministrar electrones excitables.

2. SrS:Ce .

El efecto de la incorporación del Cerio a la red del sulfuro puede verse también en la misma figura 53. Tanto en presencia del haluro como del sulfato, por separado, el Cerio apenas influye en la curva termoluminiscente. Sin embargo, la presencia simultánea de los dos agentes (fundente y oxidante) en las citadas concentraciones, origina

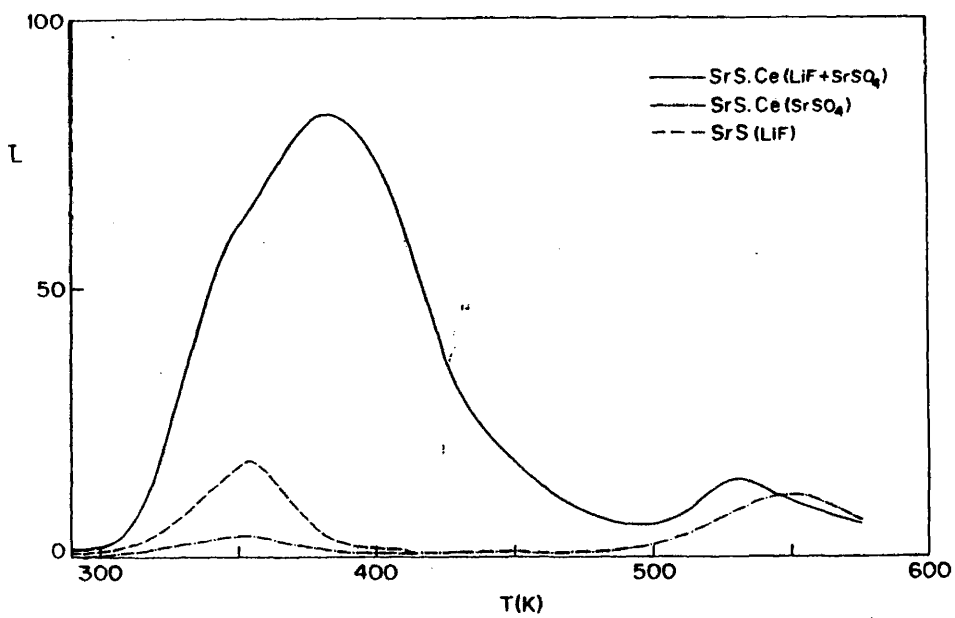


Fig. 53.- Curvas de termoluminiscencia, a partir de la temperatura ambiente, del Sulfuro de Estroncio, con y sin activador (Cerio), combinado con la presencia de aditivos.

después de excitar con radiación UV, a la temperatura ambiente, un fuerte aumento en el número de trampas disponibles en la zona de temperatura comprendida entre 300 y 450 K, lo que se traduce en una banda ancha, con máximo en 380 K. La presencia de un hombro en 353 K, hace suponer que se trata de un pico complejo al que contribuyen las trampas creadas por el LiF en la base pura. La emisión termoestimulada de estas muestras, así como sus emisiones, fluorescente y fosforescente, a la temperatura ambiente, son de color verde (Cerio). La emisión fluorescente es ahora intensa. Cuando la excitación se efectúa a 120 K (Fig. 57) se observan trampas de menor energía que culminan en dos picos cercanos a la temperatura ambiente: uno con máximo en 263 K, y un segundo situado cerca de los 300 K. Un pico débil se observa también a temperatura superior a 500 K. La estimulabilidad IR de esta muestra es nula o muy débil (¿impurezas activas no intencionadas?).

3. SrS:Sm .

La incorporación del Samario a la red del SrS origina una intensificación muy marcada de la emisión luminiscente a la temperatura ambiente y un gran aumento del número de trampas, lo que se manifiesta en una fuerte respuesta a la estimulación térmica después de excitación a dicha temperatura (Fig. 54). Para obtener estas curvas, se esperó en todos los casos, hasta la total extinción de la emisión fosforescente a la temperatura de excitación. Tanto la fluorescencia como la fosforescencia de estas muestras -más intensas cuando contienen LiF-, son de color naranja (Samario). Esto tiene importancia a fines comparativos, ya que la sensibilidad del fotomultiplicador utilizado en nuestro montaje se reduce aproximadamente a la mitad, al pasar del color verde

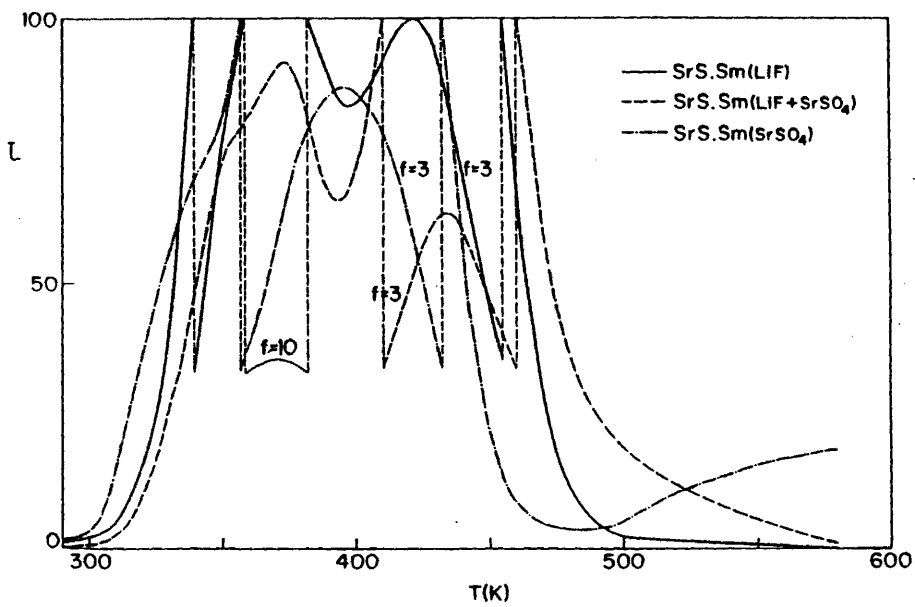


Fig. 54.- Curvas de termoluminiscencia, a partir de la temperatura ambiente, del Sulfuro de Estroncio, activado con Samario, combinado con la presencia de aditivos.

(Ce³⁺) al naranja (Sm³⁺), por lo cual habrá que multiplicar por un factor (entre 1 y 2) la altura de las curvas en las gráficas correspondientes a este último activador. La estimulabilidad IR es débil o nula.

En la figura 54 podemos ver que la curva de estimulación más intensa corresponde a la presencia del LiF como aditivo, la cual presenta dos picos fuertes parcialmente superpuestos (máximos en 370 y 420 K respectivamente) que parecen de fácil análisis. En ausencia de LiF (solamente SrSO₄ en la red del sulfuro) se ha observado un solo pico, más ancho y de menor intensidad que los anteriores. El máximo de éste se sitúa próximo a los 400 K, y el análisis del mismo condujo a su descomposición en dos grupos de trampas diferentes, los cuales se identificaron con los dos picos que aparecen en las muestras que contienen LiF. Por último, la presencia simultánea de LiF y SrSO₄ en el SrS:Sm origina curvas de estimulación térmica que presentan dos picos y un hombro, los cuales se atribuyeron a los grupos de trampas ya citados. En este caso, el número relativo de trampas de cada clase es el que determina la forma total de la curva de estimulación. Se insiste en que las muestras que se estudian están constituidas por pastillas sinterizadas, y no por cristales aislados, lo que determina que la reproducibilidad de los resultados no sea la más deseable. De los grupos de trampas reconocidos, el que presenta el máximo en 370 K es el más afectado por los tratamientos térmicos que implican las diferentes medidas (registros) termoluminiscentes.

Aunque las muestras con activador (Sm) que contienen LiF son las más intensas, la pendiente de la parte descendente de la curva de estimulación térmica es mucho más rápida que en presencia de sulfato de estroncio. En el primer caso, las trampas desaparecen a 500 K, mientras que en presencia de sulfato, a dicha temperatura existe

aún un número apreciable de trampas, que no desaparecen hasta cerca de los 600K (Fig. 54).

En la figura 55 se comparan dos curvas experimentales obtenidas, después de excitación a temperatura ambiente, con muestras activadas separadamente con Sm, o con Ce (ambas en presencia de SrSO_4 y LiF). Puede observarse claramente la intensificación de las trampas al rebasar los 400 K, debida a la presencia del Sm en la red del SrS.

La fuerte emisión de color naranja que se observa a la temperatura ambiente, en las muestras activadas con Samario, se relaciona con un pico fuerte con máximo en 273 K, para el que se ha calculado una energía de activación de 0,38 eV. Este grupo se observa claramente después de excitación a 120 K (Fig. 56). Los restantes grupos de trampas, de mayor energía, son más o menos afectados por el efecto de la humedad, si no ha sido eliminada por completo. Aparecen entonces desplazados parcialmente y alguno de ellos se manifiesta solamente como un hombro. El más fuerte es el pico con máximo en 430 K.

4. SrS:Ce,Sm .

En las figuras 57 y 58 se comparan los resultados obtenidos con SrS:Ce y SrS:Ce,Sm ambos conteniendo LiF y SrSO_4 . En este último, el cual presenta intensa emisión luminiscente bajo irradiación IR, la estimulación térmica de la fosforescencia ofrece características especiales. Las curvas obtenidas después de excitación a 120K (Fig. 57) -temperatura a la que no se aprecia respuesta fosforescente alguna, pero sí una fluorescencia de color naranja (Sm)- se caracterizan por la desaparición de las trampas correspondientes a temperaturas inferiores a la ambiente. Estas curvas presentan una fuerte subida al llegar a los 0°C, que culmina en dos grupos intensos: el

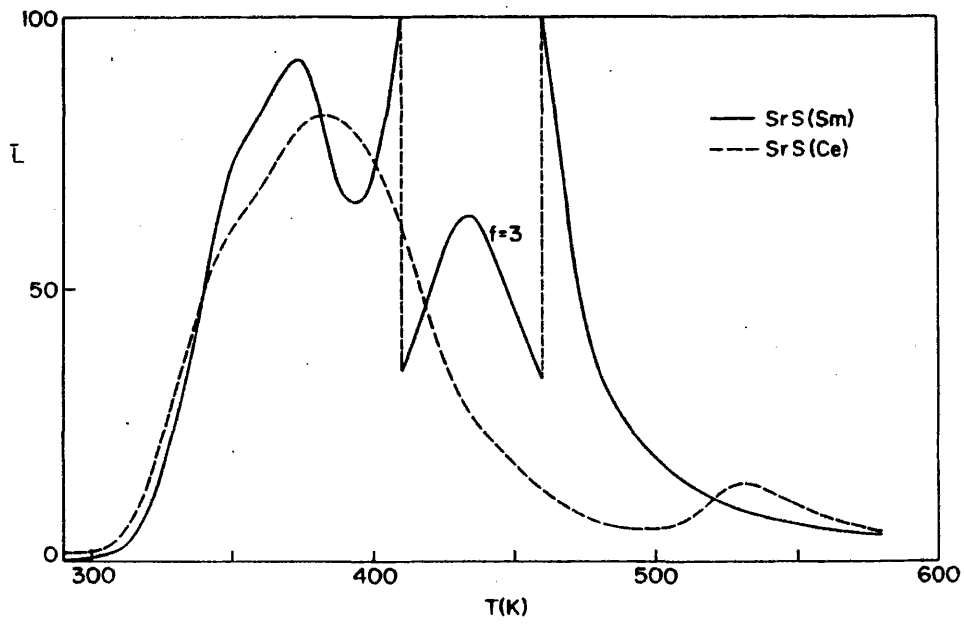


Fig. 55.- Curvas de termoluminiscencia, a partir de la temperatura ambiente, del Sulfuro de Estroncio, activado con Samario, o con Cerio, en presencia de dos aditivos: fundente (LiF) y oxidante (SrSO₄).

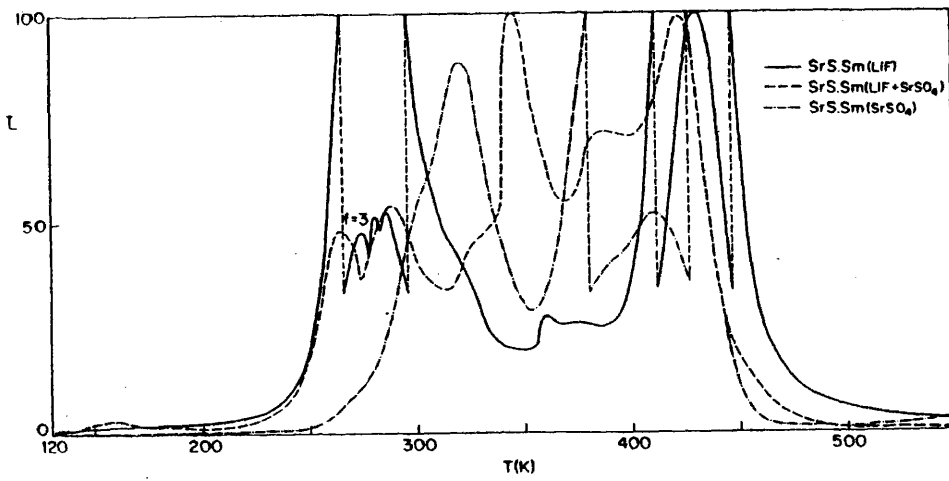


Fig. 56.- Curvas de Termoluminiscencia, a partir de la temperatura de 120 K, del Sulfuro de Estroncio activado con Samario, en presencia de aditivos.

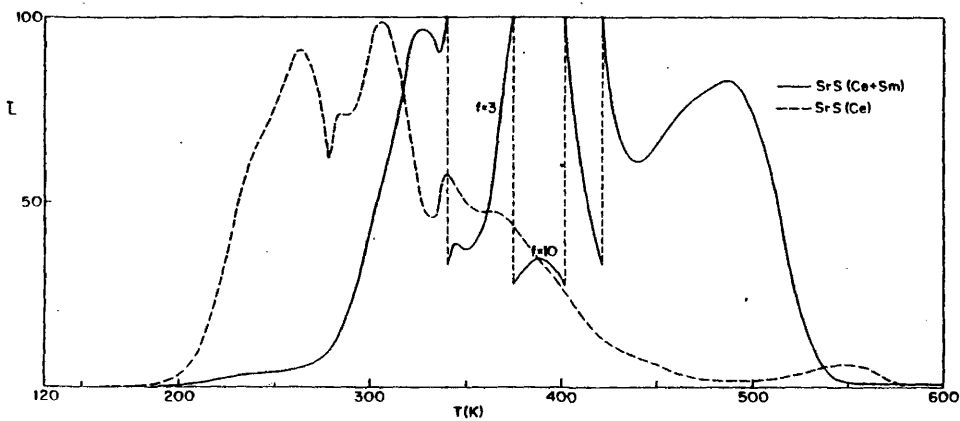


Fig. 57.- Curvas de termoluminiscencia, a partir de la temperatura de 120 K, del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio, y con la pareja Cerio/Samario en la relación de concentraciones 16:1. Aditivos los usuales.

primero próximo a los 400 K (377 a 387 K), muy fuerte, y el segundo, más ancho y situado entre los 480 y los 490 K. Estos dos picos están parcialmente superpuestos. En las curvas obtenidas después de excitación (con subsiguiente extinción de la fosforescencia) a la temperatura ambiente (Fig. 58), se perfilan muy claramente estos dos picos, cuya relación de alturas varía fuertemente de unas muestras a otras, dependiendo de la relación de concentraciones del Cerio y del Samario en las mismas. La emisión termoes timulada es, en todos los casos, de color verde (emisión del Cerio).

El análisis del primer pico no presentó dificultades. Sin embargo, al analizar el segundo nos encontramos de nuevo con el caso de un pico complejo, suma de dos o más grupos de trampas que contribuyen a la curva total de modo desigual (diferente concentración de trampas de cada grupo) y cuya altura, así como el valor de ω , depende fuertemente de la composición de la muestra y del tratamiento térmico al que se ha sometido. En algunos casos, su altura iguala a la altura del primer pico (Fig. 58) mientras que, en otros, llega a ser cuatro veces inferior (Fig. 57).

Podemos considerar que el primer pico corresponde al originado por el Samario, cuando se incorpora aisladamente al SrS, con máximo en 373 K, que se ha desplazado hacia temperaturas algo más altas por efecto de la mayor intensidad del grupo. En las muestras con Cerio Y Samario es de tres a seis veces más fuerte que en las muestras que contienen solamente Samario.

En la Tabla LVI se reúnen los resultados más significativos de todo lo expuesto anteriormente: composición de las muestras, temperatura de los máximos correspondientes a los picos, y alturas relativas de los mismos referidas al pico más intenso.

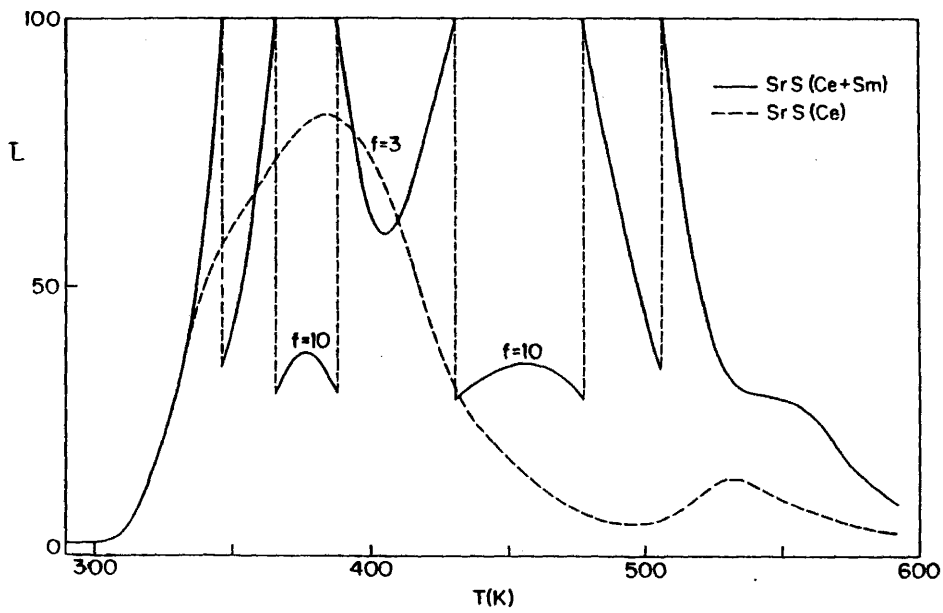


Fig. 58.- Curvas de termoluminiscencia, a partir de la temperatura ambiente, del Sulfuro de Estroncio activado con Cerio, y con la pareja Cerio/Samaricio en la relación de concentraciones 6:1. Aditivos los usuales.

IV. 3. Discusión de resultados.

En el análisis de los picos termoluminiscentes se utilizaron los métodos anteriormente expuestos, seleccionando los más adecuados a cada caso concreto. Los valores obtenidos para los parámetros E y s se comprobaron utilizando un programa de cálculo, ya citado, que permitía simular las curvas teóricas correspondientes, compararlas con las experimentales, y seleccionar los valores que iban suministrando los ajustes más perfectos.

El análisis del pico débil y aislado del SrS(LiF) (Fig. 53) dió como resultado un valor de $0,53 \pm 0,02$ eV para la energía de activación (E). La imprecisión en la evaluación de dicha energía para este grupo de trampas tiene su origen en la baja intensidad del pico analizado. Los diferentes métodos utilizados para efectuar el cálculo de E daban una gran dispersión de valores, desde 0,51 eV (Luschik) a 0,60 eV (Chen(σ)). Utilizando nuestro programa de cálculo y comparando los ajustes de las curvas teóricas a la experimental, se han seleccionado, como más probables, los resultados obtenidos por los métodos de Maxia, Garlick-Gibson, y Keating.

Los picos que se muestran más asequibles al análisis son, como ya expusimos, los que aparecen en las curvas de termoluminiscencia del SrS:Sm con LiF (Fig. 54). El método de Garlick y Gibson aplicado al primer pico, cuya rama ascendente aparece perfectamente limpia, proporcionó valores que, en principio, se consideraron demasiado altos ($E = 0,67$ eV). También el método gráfico de Chen (λ) arrojó un valor de $E = 0,65$ eV. Las curvas teóricas que se obtenían con estos valores de E no encajaban con las curvas experimentales, de lo que se dedujo que estos valores, sorprendentemente altos, podrían explicarse por el hecho de hallarse ambos picos muy próximos. La rama ascendente del segundo pico solapa parcialmente con la rama ascendente del primero, enmascarando la verdadera altura de este último, haciéndola aparecer mayor de lo que realmente es, y deformando, por consiguiente, el valor de los parámetros que sirven de base para el cálculo. El valor de la semialtura del pico experimental no es

igual al valor de la semialtura real; consecuentemente, la posición de T_1 y el valor del parámetro λ no resultan válidos.

Por esta causa se encaró el análisis de estos dos picos comenzando por el de mayor energía, máximo en 424 K, al que se aplicó el método de Chen(σ), fundamentado en la semianchura de la rama descendente, cuyo trazado se muestra completamente limpio en este pico. El valor obtenido para E_2 , en estas condiciones, fue $E_2 = 0,61$ eV. Con este valor de E_2 , y utilizando el programa de cálculo correspondiente a la suma de dos picos, se obtuvo el valor de $E_1 = 0,54$ eV para la energía de activación térmica del primer pico. La curva experimental y las curvas teóricas resultantes de la suma de los dos grupos de trampas, definidos por estos parámetros, se superponen satisfactoriamente (Fig. 59).

Hemos indicado que en las muestras de SrS:Sm que contienen solamente SrSO₄, se observa un solo pico ancho, con máximo en 406 K. A primera vista parecía fácil su análisis, pero al aplicar los métodos clásicos al cálculo de E , y comprobar, después, la validez de las curvas teóricas resultantes, no se obtuvieron buenos ajustes, siendo los picos teóricos más agudos que el de la curva experimental. Tampoco podían aplicarse las ecuaciones correspondientes a una cinética de segundo orden, a causa de la simetría del pico. Para una cinética de primer orden, el método de Garlick y Gibson proporcionó valores de E comprendidos entre 0,50 y 0,60 eV, según el número de puntos de la rama ascendente utilizados. También el método estadístico de Maxia suministró valores diferentes, que oscilaron entre 0,51 y 0,59 eV, según la longitud de la rama descendente utilizada en el análisis. Con ninguno de estos valores de E , por sí solos, se consiguieron curvas teóricas ajustables, con un mínimo de desviación, a las curvas experimentales estudiadas.

Se consideró, entonces, la posibilidad de que se tratase de un pico complejo. Con este planteamiento, se consiguió adaptar a la curva experimental una curva teórica resultante de la suma de dos grupos de trampas con energías $E = 0,54$ eV y $E = 0,61$ eV, y con un parámetro s (función de la temperatura según la expre

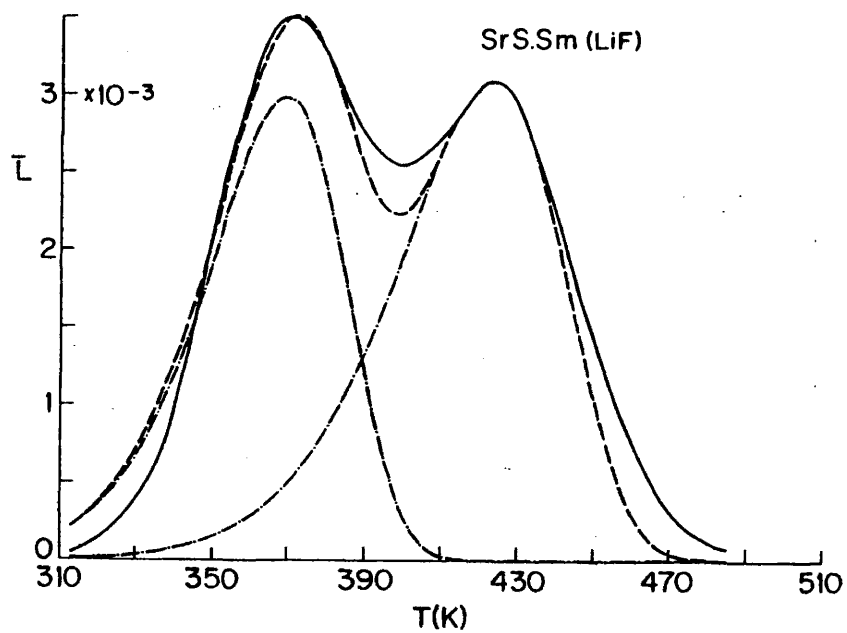


Fig. 59.-- Resultado del análisis de los picos termoluminiscentes del Sulfuro de Estroncio activado con Samario. Único aditivo LiF.

————— Curva experimental.

- · - · - · - Curvas teóricas correspondientes a dos grupos de trampas independientes.

($E_1 = 0,54 \text{ eV}$, $s_1 = 1,01 \times T^2$) ($E_2 = 0,6 \text{ eV}$,

$s_2 = 0,584 \times T^2$).

- - - - - Curva teórica suma de las dos parciales.

El orden de magnitud de s_1 y s_2 es de 10^5 .

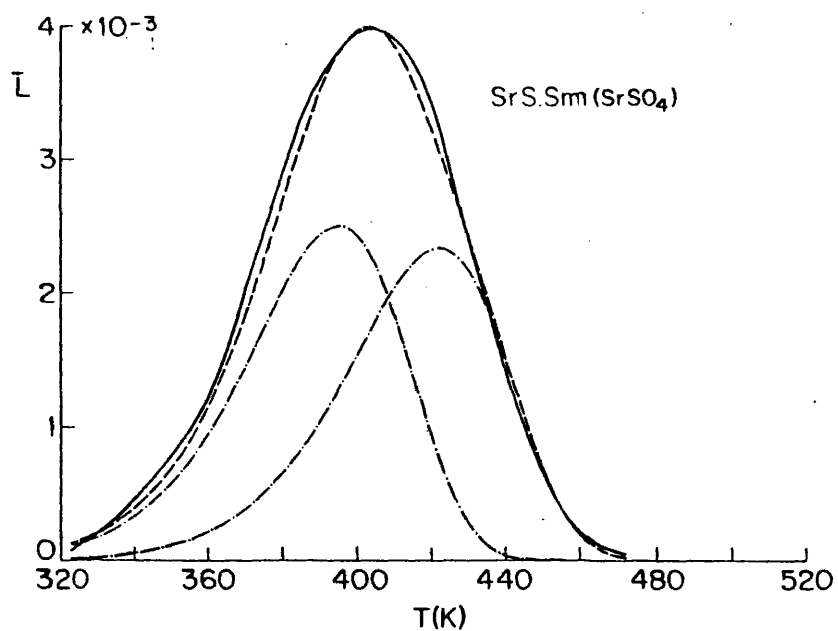


Fig. 60.- Análisis del pico termoluminiscente del Sulfuro de Estroncio, activado con Samario. Único aditivo SrSO_4 .
Descomposición del único pico (406 K) en otros dos con energías de activación $E_1 = 0,54$ eV y $E_2 = 0,61$ eV. El parámetro s , función de la temperatura ($s = B_c T^2$), es de un orden de magnitud de 10^5 . Los valores de B_c son 0,294 y 0,631, respectivamente.

- Curva experimental.
- · - · - Picos teóricos independientes cuya suma da lugar a la curva teórica.
- Curva teórica.

sión $s = B T^2$) cuyo orden de magnitud es 10^5 . Estos resultados se representan en la figura 60.

Las muestras de SrS:Ce (Fig.53) ofrecen también un solo pico termoluminiscente muy ancho, de forma no gaussiana, al que es prácticamente imposible representar por un solo valor de E y s . Hubo que escoger, necesariamente, la primera mitad de la rama ascendente, con lo que pudo localizarse un primer pico con máximo en 353 K ($E = 0,50$ eV). La diferencia entre los valores de la curva teórica correspondiente y la curva experimental nos llevó a situar un segundo pico con máximo en 381 K ($E = 0,56$ eV); y la diferencia entre este último y la curva experimental proporcionó un tercer pico con máximo en 415 K ($E = 0,61$ eV). Estos resultados (Fig. 61) informaban de la existencia de grupos de trampas con la misma energía de activación que los observados en las muestras activadas con Samario, si bien, en el caso del Cerio, con predominio del grupo correspondiente al máximo de la curva suma ($E = 0,54$ eV y $s = 10^5$). En resumen, este pico, cuyo análisis se presentaba difícil, revelaba una estructura compleja. Los valores obtenidos para E y s , con los diferentes métodos de análisis, resultaban muy dispares. No obstante, se consiguió descomponer el pico en suma de otros tres con máximos en 353, 393 y 420 K y energías de activación de 0,50 eV, $0,55 \pm 0,01$ eV y $0,59 \pm 0,02$ eV, respectivamente. La curva teórica resultante de esta suma se ajusta satisfactoriamente a la experimental.

En las curvas de Termoluminiscencia de las muestras que contienen Cerio y Samario, como hemos visto (Figs. 57 y 58), aparecen dos picos muy intensos a temperaturas algo más altas que los de las muestras que contienen Cerio o Samario, separadamente. El análisis del primer pico no presentó dificultades. Se obtuvieron para E valores que oscilaban entre 0,6 eV y 0,7 eV, según la muestra analizada. Como puede verse en la figura 62, el ajuste entre la curva experimental y teórica fue bueno, excepto en la zona intermedia entre los picos, en la que puede suponerse un reatrapamiento de cierta importancia debido a la proximidad de los dos grupos de trampas. Las mejores adaptaciones entre las curvas teórica y experimental, para este pico, se obtuvieron con

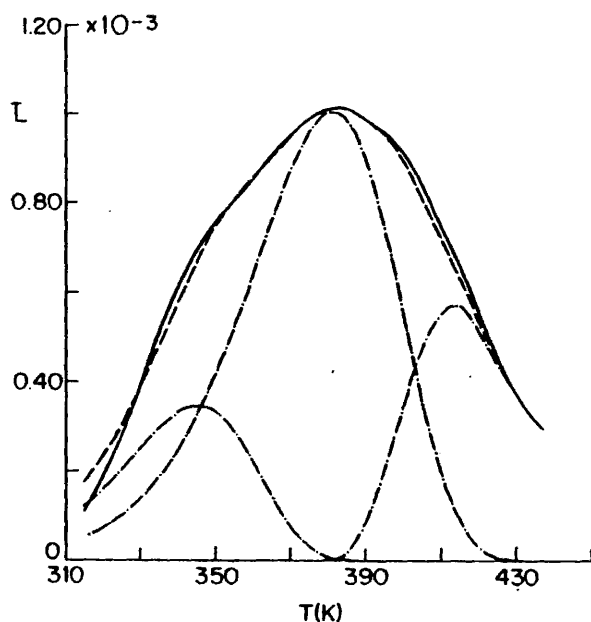


Fig. 61.- Análisis del pico termoluminiscente del Sulfuro de Estroncio, activado con Cerio. Aditivos LiF y SrSO₄.

Descomposición del pico (383 K) en otros tres con energías de activación $E_1 = 0,50$ eV, $E_2 = 0,56$ eV, $E_3 = 0,61$ eV. El parámetro s , función de la temperatura ($s = B_c T^2$) es del orden de 10^5 .

Los valores de B_c son 1,24, 1,18 y 1,07, respectivamente.

- Curva experimental.
- · - · - Picos teóricos independientes cuya suma da lugar a la curva teórica.
- Curva teórica.

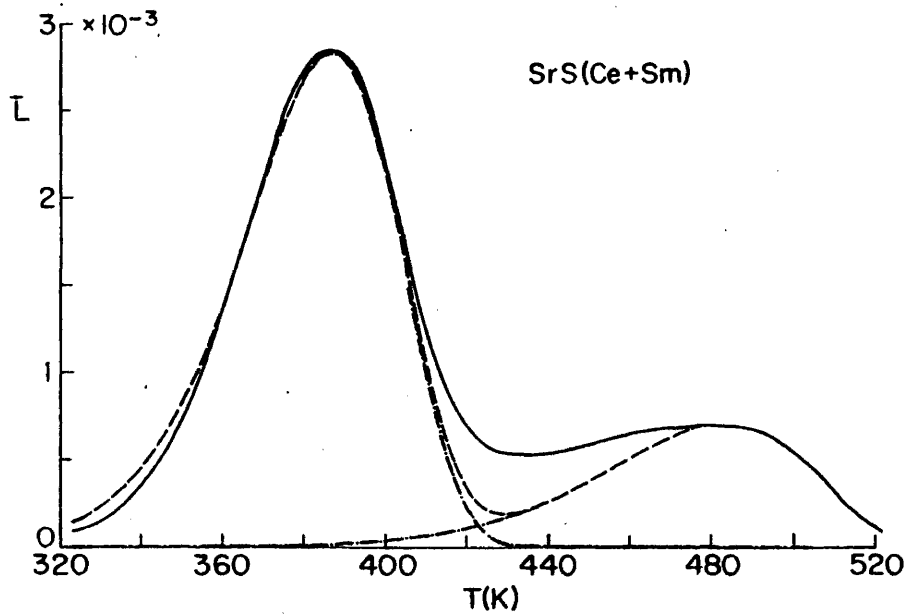


Fig. 62.- Análisis de la curva de termoluminiscencia del Sulfuro de Estroncio activado conjuntamente con Cerio y Samario. Aditivos LiF y SrSO₄.

Descomposición de la curva experimental en otras dos (teóricas) con energías de activación $E_1 = 0,60$ eV y $E_2 = 0,70$ eV. El parámetro s , función de la temperatura ($s = B_c T^2$), es del orden de 10^5 . Los valores de B_c son 2,684 y 0,435, respectivamente.

- Curva experimental.
- - - - - Curvas teóricas independientes cuya suma da la curva teórica.
- - - - - Curva teórica.

Nota: Esta figura corresponde a la muestra M₁ de la Tabla LVII

$E = 0,7$ eV y s del orden de 10^5 . Este valor del "parámetro de frecuencia" es del mismo orden que el obtenido para las trampas originadas por el Samario en la red del borato de cinc cúbico (103). Para la energía de activación del segundo pico se obtuvieron valores entre 0,7 y 0,8 eV. La altura relativa de los dos picos depende de la concentración de los dos activadores y también, aunque en menor grado, del tratamiento o tratamientos realizados en la preparación de las muestras. Se confirma igualmente, que el área total de la suma de los dos picos, que expresa la concentración total de trampas, aumentaba, en las muestras investigadas, con la concentración del Samario.

Las diferentes energías de activación calculadas se han reunido en la Tabla LVII.

A la vista de los métodos descritos y de los resultados presentados en el capítulo que precede -un extracto de los mismos se ordena en las tablas LVI y LVII-, pueden ya razonarse algunas consideraciones conducentes a la formulación aproximada de conclusiones que, si bien provisionales, pueden admitir cierto grado de validez.

En primer lugar cabe pensar que la base pura (SrS), cuando incorpora un fundente (mejor cristalización) y un oxidante (posible formación de vacantes aniónicas), genere trampas, no suficientemente acusadas por termoluminiscencia, a menos que se introduzca un donador de electrones (activador).

Hemos visto (Fig. 53) que la sola presencia del LiF ya da origen a un débil pico en 353 K, cuya altura crece ostensiblemente si el fundente (LiF) se acompaña de un oxidante suave ($SrSO_4$) y de un activador. La incorporación del Cerio, como único activador, cuya luminiscencia sería nula sin LiF (compensador de carga), da lugar no solo a la intensificación del pico 353 K, en forma de hombro, sino a la aparición de nuevos grupos de trampas en 263, 307, 381, 415 y 530 K, resultando el pico de 307 K, el más intenso.

TABLA LVI

Posición de los máximos (temperatura K) de los picos termoluminiscentes en las diferentes muestras analizadas. Todas las muestras contienen los aditivos usuales: LiF y SrSO₄. Entre paréntesis se indica la altura relativa de los picos respecto del más intenso. (*) indica que se trata de un hombro.

Muestra	Temperatura de los máximos (K)						
SrS			353 (3)				
SrS:Ce	263 (16)	307 (18)	353* (11)	381 (15)	415 (10)		530 (3)
SrS:Sm	273 (52)		353* (28)	373 (34)	430 (70)		
SrS:Ce,Sm (Ce/Sm=16)		338 (21)		387 (100)		480 (24)	
SrS:Ce,Sm (Ce/Sm=6)		338 (21)		380 (67)		460 (64)	

TABLA LVII

Energías de activación (en eV) de los grupos de trampas determinados en las muestras analizadas. Las muestras M1 y M2 tienen relaciones de concentraciones, Ce/Sm, de 16 y 6 respectivamente.

Muestra	Energía de activación (eV)					
SrS			0,53			
SrS:Ce	0,38	0,43	0,50	0,56	0,61	
SrS:Sm	0,38	-	0,51	0,54	0,61	
SrS:Ce,Sm (M1)		0,48			0,60	0,70
SrS:Ce,Sm (M2)		0,48			0,70	0,80

La introducción de Samario, como único activador, crea otros grupos de trampas con picos termoluminiscentes más altos y algo desplazados hacia temperaturas mayores, con respecto a los picos del Cerio (Fig. 54 y Tabla LVI), destacando el pico 430 K.

La presencia conjunta de los dos activadores (Cerio y Samario) en SrS (LiF + SrSO₄) cambia radicalmente el panorama energético, lo que solo puede explicarse por la fuerte interacción de los iones $Ce^{3+} \leftrightarrow Sm^{3+}$. En este caso aparecen tres picos en torno a las zonas 338, 387-380, y 460-480 K, cuyas alturas relativas dependen de la relación de concentraciones de los activadores (Tabla LVI) y entre los que destaca, por su mayor altura, el 387K. En principio, puede admitirse que tales picos termoluminiscentes, por su anchura y altura, incluyen a los observados para el Cerio y Samario cuando se hallan solos en el SrS. Pero lo más importante de este análisis es que el Samario ha creado una banda de estimulación óptica, constante en posición y forma, con máximo en 1,01 μm (1,22 eV), como quedó registrada en la figura 47. Y es precisamente el Samario, asociado de algún modo al Cerio, el que origina la sensibilidad al IR en sistemas del tipo MeS:Ce,Sm, generando "entidades estructurales" responsables del atrapamiento y reatrapamiento de electrones del Cerio, y, en consecuencia, de los fenómenos de fosforescencia y estimulabilidad óptica.

Dos problemas surgen al estudiar los datos hasta aquí expuestos:

1. La termoluminiscencia del SrS:Ce,Sm presenta dos grupos de trampas, correspondientes a los picos 380-387 K y 460-480 K. La zona de unión de estos picos, en la que se manifestó cierto desajuste entre la curva teórica y la experimental (Fig. 60), podría explicarse por la existencia de un pico intermedio, sin descartar efectos de reatrapamiento.
2. Al relacionar entre sí las energías de activación óptica y térmica surge una sorprendente discordancia de valores.

Compárese la energía de activación térmica de las trampas del SrS:Ce,Sm (Tabla LVII), cuyo valor es del orden 0,70-0,80 eV, con la de estimulación óptica para el mismo sistema, cuyo valor alcanzaba (máximo de estimulación) 1,22 eV (Fig. 47). Esta discrepancia entre los valores de la energía del fotón IR estimulante (estimulación óptica) y la energía térmica (termoluminiscencia) necesaria para extraer un electrón de su trampa, indujo a un autor (105) y sus seguidores a definir "dos tipos de profundidad" de trampas: profundidad óptica (E_{opt}) y profundidad térmica (E_{term}), implicando la primera más energía que la segunda.

En principio, parece evidente que los dos procesos de estimulación han de estar íntimamente relacionados; lo que no parece lógico admitir es que sean de distinta naturaleza. Según Urbach, la estimulación óptica con IR, imparte al electrón la energía necesaria para salvar "límpiamente" la barrera de potencial que lo retiene. La estimulación térmica, podría afectar a la configuración nuclear del sistema, "sacudiendo el edificio reticular" y disminuyendo la energía requerida para el escape normal del electrón. Es decir que habría que distinguir entre un escape por simple "absorción óptica" (no se descarta, entre otras, la posibilidad de un "efecto túnel") y la liberación por "colapso o sacudida vibracional" de la trampa.

Conciliar dos puntos de vista contradictorios es siempre tema de especulación. Sin embargo, no podemos concluir el texto de esta Tesis sin aportar algunas ideas al respecto. He aquí nuestro juicio:

Es bien conocido que un pico termoluminiscente representa una distribución continua de trampas, con energías de activación en torno al valor correspondiente a la temperatura del máximo, valor que se emplea para caracterizar al grupo. Así mismo, parece lógico admitir que no haya un solo valor para la energía de activación óptica aunque al espectro de estimulación corresponda un solo máximo; más bien debe existir, también, una distribución con

tinua de trampas ópticas cuyas energías de activación posean un valor umbral. El espectro de estimulación registrado contiene entonces las λ estimulantes para todos los tipos de trampas.

En relación con lo que se acaba de exponer es interesante hacer notar en el presente trabajo que, mediante la técnica de "limpieza" de picos termoluminiscentes (extinción total de la luminiscencia a 383 K en el. SrS:Ce,Sm), se consiguió eliminar del siguiente pico (480 K) la influencia de los anteriores, obteniéndose un pico "limpio", más achatado, al que correspondía una energía de activación térmica de 1,15 eV, es decir bastante mayor que 0,7-0,8 eV (Tabla LVII). Con este criterio, cabría también sustituir, a efectos comparativos, la energía del máximo del espectro de estimulación de la figura 47, por la de la energía umbral que se indica en el mismo espectro, o sea, 0,85 eV correspondiente a la mayor λ (1,44 μ m) (véase la figura 49).

Con estas consideraciones quedaría reducida la discrepancia entre dos enfoques del problema, confirmándose que la energía de estimulación óptica tiene valores aproximados a los de estimulación térmica; y que las trampas tienen, intrínsecamente, la misma naturaleza en ambos procesos, particularmente para las que corresponden a la rama descendente del último pico termoluminiscente del SrS:Ce,Sm.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

La emisión de un ión libre, del grupo de los Lantánidos (TR), dada en Tablas espectroscópicas, cambia radicalmente cuando se halla en pequeñas cantidades, como impureza (concentraciones usuales del orden de 10^{-3} a 10^{-7} at. gramo por mol), en el seno de un cristal de distinta composición química y/o estructural a la de los compuestos del propio ión huésped.

La causa del desplazamiento y desdoblamiento de niveles de energía hay que buscarla, principalmente, en la "intensidad y simetría del campo eléctrico del cristal base", cuya interacción con el ión extraño (activador) es objeto de estudio.

El interés del tema es doble: científico, por cuanto su interpretación teórica permitiría predecir los espectros de emisión de un mismo ión activador al cambiar de red base; y tecnológico, por la importancia de su aplicación en diversos campos de la electrónica industrial.

El trabajo se ha centrado en la investigación experimental y analítica de las propiedades luminiscentes de materiales constituidos por matrices cristalinas de simetría cúbica (SrS, CaS, BaS), trigonal (La_2O_3) y tetragonal (LaOCl), activadas individualmente con iones Samario, Europio y Cerio.

La Memoria comprende, a grandes rasgos, tres partes: a) Registro experimental de espectros de luminiscencia (Fluorescencia, Fosforescencia, Catodoluminiscencia, Estimulación Infrarroja y Termoluminiscencia). b) Planteamiento teórico y análisis de la interacción "Cristal base:ión activador", con la interpretación de los espectros registrados. c) Estudio de las propiedades ópticas de luminóforos doblemente activados (interacción entre dos iones, y entre ellos y el medio cuando activan simultáneamente a un mismo cristal), sensibles al infrarrojo.

- a) Para la obtención de los espectros de fotoluminiscencia se ha utilizado un Espectrofluorímetro Hitachi, Perkin-Elmer Mod. MPF-3, dotado de dos fotomultiplicadores pa-

ra distintas zonas del espectro. Con este instrumento se han registrado los espectros de Excitación y de Emisión de cada luminóforo. Buscando el mayor número de datos experimentales, se obtuvieron, cuando convino, no solo los espectros de Fluorescencia, sino también los de Fosforescencia.

Las medidas de Catodoluminiscencia obligaron a construir un tubo desmontable de rayos catódicos, con pantalla refrigerada (nitrógeno líquido o nieve carbónica) y sin refrigeración, a fin de conocer la influencia de la temperatura sobre el espectro de emisión. La obtención de estos espectros hizo necesario, asimismo, el diseño y montaje de un espectrorradiómetro automático de bajas luminancias con alto poder resolutivo.

Y puesto que los espectros directamente registrados (Foto y Catodoluminiscentes) son "aparentes" (no verdaderos) hubo que calibrar conjuntamente ambos sistemas fotométricos a fin de corregir, posteriormente, todos y cada uno de los espectros obtenidos.

Los espectros de Estimulación infrarroja y de Termoluminiscencia han requerido montajes originales de laboratorio, cuyos fundamentos y detalle se describen en la Memoria.

- b) Se ha realizado un análisis teórico mediante un modelo sencillo -modelo de carga puntual- como primera aproximación al problema de asignación de transiciones responsables de los espectros observados. Este análisis condujo a identificar, en cada caso, los niveles del ión libre entre los cuales ocurrían las transiciones que dan lugar a los espectros de emisión registrados experimentalmente, calculándose, al tiempo, la magnitud del desdoblamiento por acción de campo cristalino. Así mismo, se han asignado las longitudes de onda observadas a transiciones entre los subniveles Stark del ión activador, producidos por su in-

teracción con el cristal, calculándose los valores teóricos de dichas longitudes de onda. Para realizar los cálculos citados, ha sido necesario obtener los "coeficientes de parentesco fraccional" ("fractional parentage") de los términos de las configuraciones $4f^5$ del Sm^{3+} y $4f^6$ del Eu^{3+} , así como los elementos de matriz de los operadores equivalentes de Stevens para los distintos niveles que intervienen en la interpretación de los espectros de emisión de los diferentes luminóforos. Se han calculado, también, los elementos de matriz reducida de los operadores tensoriales unitarios U^k ($k = 2, 4, 6$) entre los niveles de los iones Sm^{3+} y Eu^{3+} . Para poder automatizar el proceso de cálculo se ha desarrollado un programa en FORTRAN IV que permite obtener los elementos de matriz del potencial a partir de los coeficientes de Wigner. Esto ha permitido confirmar, por otro camino, los resultados obtenidos por el método de los operadores equivalentes de Stevens.

- c) Finalmente, se han estudiado algunos sulfuros doblemente activados (SrS:Ce,Sm y CaS:Ce,Sm), de gran interés tecnológico como sensores de IR, en los que se investiga el efecto del cristal base sobre cada activador individual y la interacción de los activadores entre sí.

Este estudio ha requerido, aparte de la medida y análisis de los espectros de emisión de materiales base puros, con aditivos (fundentes y oxidantes), y/o con un solo activador, o dos activadores, los montajes de nuevos instrumentos de medida, y su calibración, para la obtención de registros gráficos de luminiscencia, de gran utilidad. Son los llamados "Espectros de estimulación IR" (activación óptica) y las "curvas de Termoluminiscencia" (activación térmica).

En ambos casos se trata de una luminiscencia "congelada" que hay que "extraer" del luminóforo, y mientras los primeros permiten conocer directamente los valores de la

longitud de onda para los cuales el rendimiento de conversión de una radiación IR en visible es máximo, las curvas de Termoluminiscencia informan de la "profundidad de pozos de potencial" (expresada en eV) distribuidos en diversos grupos de "trampas" de retención de electrones.

Del estudio y discusión de todos los resultados obtenidos se extractan las siguientes observaciones y conclusiones:

1. Sabido es que el espectro fotoluminiscente (excitación UV) y catodoluminiscente (excitación RC), de un mismo luminóforo, suelen ser idénticos. Cuando ésto no sucede, puede esperarse la aparición de nuevas bandas de emisión en el lado de ondas cortas del espectro de catodoluminiscencia, dado que los RC poseen mayor energía que el UV. Sin embargo, en el presente trabajo, se ha observado que los espectros de emisión del óxido y oxiclورو de Lantano, activados con Samario y Europio, daban mejor información (mayor número y más nitidez de bandas) en el lado de ondas largas por excitación UV que por RC, lo que podría fácilmente explicarse si es mayor la absorción, particularmente para los iones Samario y Europio en solución sólida, de fotones UV que de electrones acelerados entre 5 y 10 Kv.
2. Los sulfuros alcalino-térreos, activados con TR, muestran poca resistencia (deterioro físico-químico con pérdida de respuesta luminiscente) al impacto de electrones, por lo que se ha preferido, para el registro de los espectros, la excitación UV (espectros de fotofluorescencia y fotofosforescencia, a la temperatura ordinaria y del nitrógeno líquido).
3. Las muestras constituidas por óxidos y oxisales resisten la irradiación catódica mucho mejor que los sulfuros. No

obstante, también se ha observado cierto oscurecimiento ocasional en algunas pantallas, aunque sin pérdidas ostensibles de luminiscencia, lo que fue atribuido al efecto de condensación, sobre las mismas, particularmente a bajas temperaturas, de productos de desgasificación de las paredes del tubo desmontable de RC, y de vapores metálicos (desgaste del filamento).

4. El espectro de emisión del SrS:Sm consta de dieciocho bandas, que corresponden a transiciones entre un nivel con momento angular total $J = 7/2$ cuya energía es $E = 20.000 \text{ cm}^{-1}$ (al que contribuyen principalmente los términos $^4F^0_3$ y $^4G^0_4$ con porcentajes de pureza -"leading percentages"- del 20% y 34% respectivamente) y los niveles $^6H_{9/2}$, $^6H_{7/2}$ y $^6H_{11/2}$. La asignación detallada de transiciones se expresa en la Tabla XVI.
5. La "constricción" de niveles para el SrS:Sm es pequeña, a pesar de la intensidad del campo cúbico del cristal. Esto se atribuye a que las transiciones se producen entre niveles de la configuración fundamental, donde el electrón excitado (4f) se encuentra protegido de la acción del campo por los electrones de las capas externas $5s^2$ y $5p^6$.
6. El espectro de emisión del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ consta igualmente de 18 bandas asignadas a transiciones entre un nivel con momento angular total $J = 5/2$ cuya energía es de 17.860 cm^{-1} (al que contribuyen principalmente los términos $^4G^0_4$ y $^4F^0_4$ con porcentajes de pureza del 29% y del 21% respectivamente) y los $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ y $^6H_{11/2}$. La asignación completa de transiciones se da en la Tabla XXIX.
7. En este último luminóforo el ajuste teórico de las bandas

de longitud de onda más larga plantea dudas irresueltas, pues la concordancia con los valores experimentales no es tan buena como en los demás casos. Además, el CG (centro de gravedad) de los subniveles Stark, procedentes del nivel ${}^6H_{1/2}$, parece incrementar su energía bajo la acción del campo, en lugar de disminuirla. Por esta razón pensamos que dichas bandas deben contener mezcla o superposición de otras originadas por impurezas no intencionadas. De hecho, en la figura 18, las bandas de onda larga del Samario parecen estar superpuestas a otra más ancha no identificada.

8. El espectro de emisión del LaOCl:Sm consta también de dieciocho bandas correspondientes a transiciones entre los mismos niveles que en el caso del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$. La banda de longitud de onda más larga presenta el mismo problema en ambas matrices. La asignación detallada de transiciones se expone en la Tabla XXXVII.
9. La magnitud de la "constricción" de los niveles, tanto para el $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ como para el LaOCl:Sm , es prácticamente despreciable, ya que el campo es mucho más débil que en el SrS:Sm , y las transiciones ocurren también entre niveles de la configuración fundamental.
10. El análisis de los espectros de emisión del SrS:Eu (foto fluorescencia, tanto a la temperatura ambiente como a la del nitrógeno líquido) lleva a concluir que existe una sola banda luminiscente en 617 nm.
11. La anchura de esta única banda del luminóforo SrS:Eu autoriza a afirmar que es debida a transiciones entre niveles de la primera configuración excitada 5d y el nivel fundamental ${}^8S_{7/2}$.

12. La ausencia de un mayor número de bandas en el SrS:Eu puede ser debida a que la intensidad del campo cúbico que actúa sobre el electrón excitado (no protegido ahora de la acción del campo por las capas externas $5s^2$, $5p^6$) es tal que produce una constricción de los niveles excitados suficientemente manifiesta para que las transiciones vibracionales, entre dichos niveles, resulten favorecidas sobre las transiciones radiantes entre aquellos y el fundamental.
13. El espectro de fluorescencia a 77 K del SrS:Eu (figura 22) muestra un conjunto de 6 bandas, además de la ya citada, situadas a intervalos regulares. Al no poderse explicar tales bandas como transiciones electrónicas puras, hay que atribuir las a "réplicas" de la verdadera banda luminescente (617 nm), debidas a la interacción "fonón-electrón", lo cual es posible por la falta de apantallamiento del electrón excitado frente a la influencia de la red cristalina.
14. El espectro de emisión del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ consta de 24 bandas estrechas, como corresponde a transiciones dentro de la configuración fundamental, que pueden asignarse a transiciones entre los niveles $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ y los $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ y $^7\text{F}_4$. Una asignación completa de las transiciones indicandó los subniveles Stark, superior e inferior, para cada banda, se ordena en la Tabla XLV.
15. En todos los espectros registrados para este último luminóforo ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) aparecen dos bandas que no pueden asignarse a transiciones entre niveles del Eu^{3+} (las correspondientes a las longitudes de onda 512 y 518 nm), ya que, como pudo demostrarse experimentalmente, pertenecen al Pr^{3+} , el cual acompaña siempre como impureza al La_2O_3 .

16. El espectro de emisión del LaOCl:Eu consta también de 24 bandas estrechas y bien definidas asignadas a transiciones entre los mismos niveles que las del $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Una asignación completa se muestra en la Tabla LIII.
17. También en el LaOCl:Eu se observa la banda del Praseodimio (impureza) situada en 513 nm. La otra banda del Pr^{3+} , observable en el La_2O_3 en 518 nm, no aparece aquí por ser mucho menos intensa que la de 513 nm. Adviértase que esta última, en el caso del LaOCl , es muy débil.
18. Se han registrado y analizado los espectros de emisión luminiscente (fluorescencia y fosforescencia tanto a la temperatura ordinaria como a 77 K), de sulfuros alcalinotérreos (Ba, Sr, Ca, Mg) activados con Cerio, observándose un desplazamiento del espectro hacia el lado de ondas largas -mayor efecto constrictor del campo sobre los niveles- a medida que decrece el tamaño del catión base (campo eléctrico más intenso).
19. El espectro de emisión del Cerio, como activador de los cuatro sulfuros estudiados, consta de cinco bandas debidas a transiciones entre un nivel de la primera configuración excitada (5d) y los subniveles Stark procedentes de los niveles de la configuración fundamental ${}^4\text{F}_{5/2}$ y ${}^4\text{F}_{7/2}$.
20. Los espectros obtenidos, si bien permitieron confirmar, en cada caso, la existencia de dichas bandas, no poseen la suficiente resolución para poder realizar una asignación inequívoca de las mismas. No obstante, se intentó separar toda banda de "emisión luminiscente pura" (líneas de "fonón nulo") de sus réplicas, debidas éstas a interacciones "fonón-electrón". Para lograr una resolución satisfactoria se echó de menos poder contar con medios adecuados para obtener espectros de excitación y emisión luminiscente

a la temperatura del Helio líquido, así como disponer de monocristales de los mencionados luminóforos, en lugar de muestras policristalinas sinterizadas.

21. El modelo de "carga puntual" utilizado en esta tesis, como una primera aproximación al problema de interpretación de espectros de luminiscencia de iones de TR en solución sólida, si bien simplifica notablemente el tratamiento matemático del problema, presenta el inconveniente de no dar una información realista de la interacción cristal base-ión activador.
22. Dicho modelo funciona relativamente bien para compuestos en los que el campo eléctrico que crea la red en la posición del ión activador es intenso (marcado carácter iónico). Sin embargo no permite obtener valores adecuados de los parámetros del campo cristalino cuando decrece el carácter iónico del cristal, adquiriendo mayor importancia, comparativamente, otras interacciones: covalencia, solapamiento de cargas etc.).
23. El modelo de carga puntual (o modelo electrostático) reduce fuertemente la generalidad de la expresión del potencial de interacción "cristal base-ión activador", al suponer relaciones fijas entre los valores de los parámetros correspondientes al mismo valor de " κ ", en el desarrollo del potencial como suma de términos de la forma V_q^{κ} .
24. El estudio de luminóforos doblemente activados, en particular los sulfuros alcalino-térreos incorporando la pareja de TR "Cerio y Samario", de gran interés técnico como sensores (convertidores) de radiaciones IR, ha conducido a obtener un mejor conocimiento de la dinámica de interacción entre los propios activadores y de éstos con el medio cristalino que los contiene.

25. Las curvas de estimulación IR muestran sendos máximos de rendimiento conversor en $1,01 \mu\text{m}$ para el SrS:Ce,Sm , y en $1,13 \mu\text{m}$ para el CaS:Ce,Sm , lo que acusa el efecto del tamaño del catión base al pasar del Estroncio al Calcio, e indica, además, que las trampas de retención de electrones son más profundas (mayor energía de extracción) en el primer producto que en el segundo. Estos mismos espectros revelan también que la "energía umbral" de activación óptica (mínima energía radiante capaz de liberar electrones atrapados) importa $0,85 \text{ eV}$ ($\lambda \sim 1,44 \mu\text{m}$) para el SrS:Ce,Sm y $0,79 \text{ eV}$ ($\lambda \sim 1,51 \mu\text{m}$) para el CaS:Ce,Sm .
26. Las curvas de Termoluminiscencia confirman la presencia de trampas -ya demostrada en los espectros de estimulación IR-, pero, a la par, proporcionan nuevos datos sobre la distribución y número relativo (altura de pico) de las mismas.
27. Dada la complejidad química y microestructural de los luminóforos sensibles al IR (material base, dos activadores, aditivos), hubo que centrar el trabajo en un solo sistema: el constituido por SrS:Ce,Sm , obteniéndose y analizando las curvas de Termoluminiscencia de la base pura y combinada con cada uno de los demás componentes, a fin de poder conjeturar sobre el efecto parcial de los mismos. Así, las primeras observaciones demostraron: a) que el sulfuro base (SrS) no era fotoluminiscente ni termoluminiscente; b) que esta misma base, activada con Cerio, tampoco mostraba luminiscencia, a menos que se acompañara de LiF , en cuyo caso se obtenía fotoluminiscencia intensa (banda verde del Cerio), sin ninguna sensibilidad al IR; y c) que la adición de Samario, en presencia de Cerio y LiF , no solo no afectaba a la respuesta fotoluminiscente (emisión verde), sino que originaba sensibilidad al IR (también con la emisión verde del Cerio), asociada a la creación de un

gran número de trampas, evidentes en las curvas de Termoluminiscencia.

28. Con la incorporación a la base pura de los agentes LiF y SrSO₄ (por separado y conjuntamente), sin activadores, no se obtuvieron buenas curvas de Termoluminiscencia, a falta de un donador de electrones (Ce³⁺). Sin embargo, con solo LiF, pudo apreciarse un pico débil en 353 K, y con solo SrSO₄ otro, de análoga intensidad, a temperaturas superiores a los 500 K.

Por razones de optimización experimental del luminóforo SrS:Ce,Sm(LiF+SrSO₄), al prepararlo en el laboratorio, y de la propia naturaleza de los aditivos, se admite que la misión de éstos es, en el caso del LiF (fundente) cristalizar mejor el sistema, además de facilitar, por compensación de carga, la incorporación del Ce³⁺ a la red del SrS, mientras que la del SrSO₄ (oxidante débil) la de crear vacantes aniónicas (atrapamiento de electrones) similares a los centros F en haluros alcalinos.

29. La presencia del Cerio, como único activador, auxiliado con LiF y SrSO₄ (fotoluminiscencia verde intensa, propia del Cerio, sin sensibilidad al IR), deja observar por Termoluminiscencia cierto número de trampas de poca energía de activación (0,38 y 0,43 eV) correspondientes a los picos 263 y 307 K, de intensidad moderada. Asimismo, aparecen otras de menor altura de pico, en la zona comprendida entre 300 y 415 K, con un máximo en 381 K, cuyo análisis permite resolver dicho pico en tres grupos de trampas, con picos en 353, 381 y 415 K (0,50, 0,56 y 0,61 eV).
30. La presencia del Samario, como único activador, conjuntamente con LiF y SrSO₄ (fotoluminiscencia naranja, propia del Samario, sin sensibilidad al IR) da origen a un marcado aumento en el número de trampas (altura de picos

termoluminiscentes) en 273, 353, 373 y, sobre todo, en 430 K (0,61 eV).

31. La presencia, a la vez, de Cerio y Samario, con los referidos aditivos, reduce el número de trampas superficiales (0,38 eV) propias de ambos activadores cuando funcionan solos, al tiempo que aumentan fuertemente las trampas de mayor profundidad (0,43 - 0,48 eV y 0,6 - 0,7 eV), atribuibles también al Cerio y Samario individuales, pero con la aparición de otras, aún más profundas (0,7 - 0,8 eV) producidas por la acción conjunta de ambos activadores (Tablas LVI y LVII).
32. Los picos termoluminiscentes de mayor intensidad, observados en el SrS:Ce,Sm, se sitúan mayoritariamente en torno a los valores 380 y 480 K (0,6 - 0,7 eV y 0,7 - 0,8 eV) cuyas alturas relativas varían de unas muestras a otras, dependiendo de la relación de concentraciones de los activadores Ce/Sm (Tablas LVI y LVII).
33. La "emisión termoestimulada" predominante (radiación visible) es siempre la del Cerio (activador principal), si bien asociada a cierta emisión del Samario (activador auxiliar) en pequeña proporción, dependiente en intensidad de la relación de concentraciones Ce/Sm (veáanse las figuras 42 y 43).
34. En toda curva de Termoluminiscencia del SrS:Ce,Sm se observa una fuerte dependencia de la temperatura del parámetro de frecuencia \underline{s} dado por la expresión

$$s = B_c T^2$$

obteniéndose valores de \underline{s} del orden de 10^5 .

35. La comparación entre el orden de magnitud de la energía de activación óptica (umbral de estimulación óptica = 0,85 eV) y la de activación térmica (0,7 - 0,8 eV) del luminóforo SrS:Ce,Sm indica cierto grado satisfactorio de aproximación.

36. Del estudio global de cuanto antecede (Estimulación IR y Termoluminiscencia) sobre luminóforos del tipo SrS:Ce,Sm, puede añadirse que el mecanismo luminescente de transferencia electrónica (interacción Ce-Sm en el seno de un cristal) no puede ser tan simple como indica el esquema químico Red-Ox de la fig. 40, antes bien, parece debido, en términos generales, a la proximidad de dos iones plurivalentes ($Ce^{3+}-Ce^{4+}$ y $Sm^{3+}-Sm^{2+}$), necesariamente asociados a trampas de electrones (vacantes aniónicas) creadas o condicionadas por el ión Samario.

BIBLIOGRAFIA

1. F.H. Spedding y A.H. Daane. The Rare Earths. John Wiley. New York (1.961).
2. Phosphors: Brighter X-ray Images. Cem. & Eng'g News 4, 12 (1.971).
3. G. Blasse y A. Brill. Appl. Physics Letters. 11, 53 (1.967).
4. A. Brill et al. A Bluish-White Emitting Cathode Ray Phosphor with a long Delay Time. J. Electrochem. Soc. 115, 776 (1.968).
5. V. D. Meyer y F. C. Padilla. Phosphor Screens for High-Current-Density Cathode-Ray Tubes. J. Electrochem. Soc. 116, 535 (1.969)
6. R. C. Ropp. Spectra of Some Rare Earth Vanadates. J. Electrochem. Soc. 115, 942 (1.968).
7. F. C. Padilla. Recent Developments in Rare Earth Phosphors. J. Electrochem. Soc. Mayo 7 (1.971)
8. F. C. Padilla. The Trivalent Rare Earth in Inorganic Phosphor Systems. Gen. Teleph. and Electronics Lab. 67, 22 (1.967).
9. M. P. Norman. New Phosphors Converting Infrared Radiation to Visible Light of Bright Colors. Canadian Res. Dev. Marzo 15 (1.971)
10. W. L. Wanmaker and J. W. Vrugt. Luminescence of Alkaline - Earth Pyrophosphates activated with Divalent Europium. Philips Res. Rep. 22, 355 (1.967).
11. M. V. Hoffman. Eu^{2+} Activation in some Earth Strontium Phosphate Compounds. J. Electrochem. Soc. 115, 560 (1.968).
12. Scintillation Phosphors and Detectors for Every Nuclear Event. The Harshaw Chem. Comp. Junio (1.971).
13. F. Hund. Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der Seltenen Erden. Z. Physik, 33, 855 (1.925).
14. J. H. Van Vleck y A. Frank. The effect of second order Zeeman terms on magnetic susceptibilities in rare earth and iron groups. Phys. Rev., 34, 1.494 (1.929).
15. R. Brunetti y Z. Ollano. L'azione del campo elettrico sulle radiazioni degli joni di terre rare in composto chimico. Nuovo Chimento, 6, 345 (1.929).

16. S. Freed y F. H. Spedding. Line absorption spectra in solids at low temperatures in the visible and ultraviolet regions of the spectrum. 123, 525 (1.929)
17. H. Bethe. Termenspaltung in Kristallen. Ann. Physik 53, 133 (1.929).
18. H. Bethe. Zur Theorie des Zeemaneffektes an der Salzen der Seltene Erden. Z. Physik, 60, 218 (1.930).
19. H. A. Kramers. La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux uniaxes de terres rares. Koninkl. Akad. Wetenschap (Amsterdam), 32, 1176 (1.929).
20. H. A. Kramers. Théorie general de la rotation paramagnétique dans les cristaux. id. 33, 959 (1.930).
21. F. H. Spedding. Interpretation of the Spectra of Rare Earth Crystals. Phys. Rev. 37, 777 (1.931).
22. F. H. Spedding y R. S. Bean. Absorption Spectrum of the Samarium ion in Solids I. Absorption by large Single Crystals of $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Phys. Rev. 42, 58 (1.932).
23. F. H. Spedding. Zeeman effect in Solids. J. Chem. Phys. 1, 144 (1.933).
24. J. H. Van Vleck. The puzzle of Rare Earth Spectra in Solids. J. Phys. Chem. 41, 67 (1.937).
25. E. Wigner. Gruppentheorie. F. Vieweg and sohn. Braunschweig (1.931).
26. G. Racah. Theory of Complex spectra I. Phys. rev. 61, 186 (1.942).
27. G. Racah. Theory of Complex Spectra II. Phys. Rev. 62, 438 (1.942).
28. G. Racah. Theory of Complex Spectra III. Phys. Rev. 63, 367 (1.943)
29. G. Racah. Theory of Complex Spectra IV. Phys. Rev. 76, 1352 (1.949).
30. R. J. Elliott et al. Energy Levels in Rare Earth Ions. Proc. Roy. Soc. A. 240, 509 (1.957).
31. R. J. Elliott y K. W. H. Stevens. The theory of magnetic

- resonance experiments on salts of rare earths. Proc. Roy. Soc. A 218, 553 (1.953).
32. B. R. Judd. An analysis of the fluorescence spectrum of neodymium chloride. Proc. Roy. Soc. (London) A 251, 134 (1.959).
33. R. Pappalardo y D. L. Wood. Spectrum of Yb^{3+} in Yttrium Gallium Garnet. J. Chem. Phys. 33, 1734 (1.960).
34. R. Pappalardo. Cubic-Field Splitting and Cubic - Symmetry Orthonormal Sets of Wave Functions for J Manifolds (J Half-Integer). J. Chem. Phys. 34, 1380 (1.960).
35. R.G.Pappalardo Spectroscopy and Luminescence of Lanthanides and Actinides. Luminescence of Inorganic Solids. Plenum Press. New York. (1.977).
36. Z. J. Kiss. Crystal Field Splitting in $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$. J. Chem. Phys. 38, 1476 (1.962).
37. Z. J. Kiss. Energy Levels of Divalent Thulium in CaF_2 . Phys. Rev. 127, 718 (1.962).
38. B. R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare Earth Ions. Phys. Rev. 127, 750 (1.962).
39. B. R. Judd. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. Mc. Graw-Hill Book Co. New York (1.963)
40. S. Terol. Emisión térmica y luminiscencia. Ion 17, 65 (1.957).
41. S. Terol. Luminiscencia Molecular. Optica pura y aplicada. 9, 15 (1.976).
42. C. A. Parker y W. T. Rees. Correction of Fluorescence Spectra and Measurements of Fluorescence Quantum Efficiency. Analyst, 85, 587 (1.960).
43. S. T. Henderson. Band Spectra of Cathodoluminescence. Proc. Roy. Soc. 173, 323 (1.939).
44. J. W. Strange y S. T. Henderson. Cathodoluminescence. Current Saturation and Voltage effects. Proc. Phys. Soc. 58, 383 (1946)
45. J. T. Randall. Luminescence of Solids at low temperatures. Nature, 142, 113 (1.938).
46. F.F. Aguiño. Catodoluminiscencia de oxihaluros de lantano. Tesis doctoral. Univ. Complutense. Madrid (1.966).

47. S. Terol y F.F. Aguilón. The determination of Rare-Earth Traces in Yttrium and Lanthanum compounds by cathodoluminescence. Proc. Inter. Conf. on Luminescence, Budapest, S 11, 2062 (1.966).
48. G. Hermann y S. Wagner. The oxide-coated cathode. Chapman and Hall. Londres, 1.951 .
49. J. F. James y R.S. Sternberg. The Design of Optical Spectrometers. Chapman and Hall. Londres, 1970 .
50. D. Curie. Champ Cristalline et Luminescence. Gauthier-Villars Paris, 1.968 .
51. M. Hamermesh. Group Theory and its Applications to Physical Problems. Addison Wesley Pub. Co. Inc. (1.962).
52. M. Tinkham. Group Theory and Quantum Mechanics. Mc Graw-Hill Book Co. (1.957).
53. J. C. Donini. Recent Advances in Group Theory and their Application to Spectroscopy. NATO Advanced Study Institute Series. Plenum Press. (1.978).
54. U. Fano y G. Racah. Irreducible Tensorial Sets. Academic Press. (1.959).
55. D. J. Newman. Theory of Lanthanide Crystal Field. Adv. Phys. 20, 197 (1.971).
56. G. S. Offelt. Intensities of Crystal Spectra of Rare - Earth Ions. J. Chem. Phys. 17, 511 (1.963).
57. A. D. Liehr. Reciprocation of Electrostatic and Electromagnetic Forces in Ligand Field Theory. J. Phys. Chem. 64, 43 (1.966)
58. W. Low. Paramagnetic Resonance in Solids. Solid State Phys., Supple 2 , 1 (1.960).
59. K. W. H. Stevens. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. Proc. Phys. Soc. (London). A 65, 209 (1.952).
60. R. J. Elliott y K. W. Stevens. The Magnetic Properties of certain Rare-Earth ethyl- sulphates. Proc. Roy. Soc. A 219, 387 (1.953).
61. B. R. Judd. Operator Equivalents and Matrix Elements for the Excited States of Rare Earth Ions. Proc. Roy. Soc. A 227, 552 (1.955).

62. B. R. Judd. The Matrix Elements of Tensor Operators for Configurations of Three Equivalent Electrons. Proc. Roy. Soc. A250, 562 (1.959).
63. B. G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publishers. (1.965).
64. J. H. Van Vleck. Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy among different Salts of the Iron Group. Phys. Rev 41, 208 (1.932).
65. H. B. Kramers. Proc. Amsterdam Acad. Sci. 32, 1176 (1.929).
66. W. G. Penney y R. Schlapp. The influence of Crystalline Fields on the susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths. Especially Pr and Nd. Phys. Rev. 41, 194 (1.932).
67. S. H. Choh y K. S. Yi. Point Charge Approximation of trigonal Tm^{2+} and Yb^{3+} Centres in Crystals of CaF_2 Structure. Sol. Stat. Phys. 11, 725 (1.978).
68. J. L. Prather. Atomic Energy Levels in Crystals. NBS Monograf n° 19 (1.961).
69. J. H. Van Vleck. The puzzle of Rare Earth Spectra in Solids. J. Phys. Chem. 41, 67 (1.937).
70. G. H. Dieke et al. Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. J. Opt. Soc. Am. 51, 820 (1.961).
71. W. C. Martin et al. Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements. NSRDS - NBS 60 (1.978).
72. S. Terol y A. Perales. Preparación y propiedades de sensores luminiscentes de infrarrojo. $SrS:Ce,Sm$. Óptica Pura y Aplicada 5, 28 (1.972).
73. S. P. Keller and G. D. Pettit. Low Temperature Fluorescence Spectra and Crystal Field splitting of the Rare Earth Activated Phosphors. J. Chem. Phys. 30, 434 (1.959).
74. A. F. Wells. Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press. (1.950).
75. S. Terol y F. F. Aguiño. The detection of Rare Earths in Solid Solution by Cathodoluminescence. Internationals Symposium "Reinststoffe in Wissenschaft und Technik. Dresden. 2 321 (1,965).

76. S. Terol, J. L. H. Neira y A. Martín. Espectros de excitación, emisión y estimulación de sulfuros alcalino-térreos activados con Tierras Raras. 75 Aniversario de la R.S.E. de Física y Química. Madrid. 1, 2040 (1.978).
77. S. Asano. Analysis of the absorption spectra $4f^{N+1} \rightarrow 4f^N 5d 6s$ of rare-earth ions in the cubic field: I General formulae. Solid State Phys. 12, 4081 (1.979).
78. Y. Nakao. Luminescence Centres of MgS, CaS and CaSe Phosphors Activated with Eu^{2+} Ion. J. Phys. Soc. of Japan 48, 534 (1.980).
79. R. D. Shannon y C. T. Prewitt. Effective Ionic Radii in Oxides. Acta Cryst. B 25, 925 (1.969).
80. T. W. Sarge. A. P. 2358661 (19-9-44).
81. E. Banks et al. The Preparation of Pure Magnesium Sulfide and its Use as a Base Material for Infrared Phosphors. J. Am. Soc 72, 3173 (1.950).
82. S. Asano et al. Luminescence de L'ion Ce^{3+} dans le luminophore MgS. Phys. Stat. Sol. (b) 99, 661 (1.980).
83. F. A. Kröger y J. Bakker. Luminescence of Cerium Compounds. Physica 8, 628 (1.941).
84. V. G. Dubinin y Z. A. Trapeznikova. An Electron paramagnetic Resonance Investigation of the valence change of the Activator during excitation of the Phosphor SrS:Eu,Sm . Opt. and Spectr 3, 187 (1.960).
85. W. Lehmann y F. M. Ryam. Cathodoluminescence of CaS:Ce^{3+} and CaS:Eu^{2+} phosphors. J. Electrochem. Soc. 118, 477 (1.971).
86. H. Fujita et al. Photoluminescence of CaS:Ce,Na Phosphor. Japan J. App. Phys. 19, 1063 (1.980).
87. Y. E. Kariss et al. On the Luminescence and Absorption of Trivalent Neodymium in Crystals of the Fluorite type. Opt. and Spectry. 18, 247 (1.965).
88. E. Nakazawa y S. Shionoya. Electronic and Vibronic Spectra of Ce^{3+} in YPO_4 and LuPO_4 . J. Phys. Soc. of Japan 36, 564 (1.974).

89. A. A. Kaplyanskii et al. The Spectra of Trivalent Cerium in Alkaline- Earth Fluoride Crystals. Opt. and Spectry. 14, 351 (1.963).
90. S. P. Keller et al. Studies on some infra-red stimuable phosphors. Phys. Rev. 108, 663 (1.957).
91. G. F. J. Garlick. Luminescent Materials. Clarendon Press. Oxford. (1.949).
92. R. Visocekas. La luminescence de la Calcite après irradiation Cathodique: Termoluminescence et luminescence par effect Tunnel. Tesis doctoral presentada en la Universidad Pierre et Marie Curie de Paris (1.979).
93. M. Curie et D. Curie. Questions Actuelles en Luminescence Cristalline. Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentalle. Paris (1.956).
94. D. Curie Luminescence in Crystals. Ed. Methuen (London) (1.963).
95. D. Curie. Luminescence Cristalline. Ed. Dunod (Paris) (1.960)
96. J. T. Randall y M. H. F. Wilkins. Phosphorescence and electron traps.I.The estudy of trap distribution.II. The interpretation of long period phosphorescence. Proc. Roy. Soc. A 184 , 366 (1.945).
97. G.F.J. Garlick y A.F. Gibson. Electron traps and dielectrics changes in phosphorescent solids.Proc. Roy. Soc. A 188, 485 (1.947).
98. V. Maxia et al. On the Analysis of Thermoluminescence Kinetics J. of Luminescence. 3, 378 (1.971).
99. P. Kivits y H. J. L. Hagebeuk. Evaluation of the model for Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity;Reliability of Trap Depth determinations. J. of Luminescence . 15 , 1 (1.977).
- 100.R. Chen y R. J. Fleming. On the relation between thermally stimulated conductivity and thermoluminescence maxima.. J. Apply. Phys. 44, 1393 (1.973).
- 101.P. N. Keating. Thermally Stimulated Emission and Conductivity Peaks in the Case of Temperature Dependent Trapping Cross

- Sections. Proc. Phys. Soc. 78, 1408 (1.961).
102. M. J. Otero y J. A. Rovidarcht. Orden de la cinética en la termoluminiscencia del ortoborato de cinc. Opt. Pur. Apl. 14 67 (1.981).
103. M. J. Otero. Comunicación privada.
104. M. J. Otero. Termofosforescencia del ortoborato de cinc activado. Opt. Pur. Apl. 7, 31 (1.974).
105. F. Urbach. Storage and Release of Light by Phosphors. Cornell Symposium on Solid Luminescent Materials. New York 1.948.

