

Aplicación Práctica

Centros coloreados en cristales iónicos § ¶

1 Introducción Teórica

Un cristal iónico es una estructura ordenada en la cual el electrón de uno de los átomos se transfiere a otro átomo. Por ejemplo, en el caso del NaCl, la configuración electrónica es $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, siendo la interacción electrostática la responsable de la unión de esta estructura. Este tipo de cristal pertenece a la familia de las *sales haloideas alcalinas, o haluros alcalinos (alkali halides)*. Si se crea una vacante en un cristal, otro electrón puede quedar atrapado en ese lugar. Ese electrón puede absorber luz a ciertas frecuencias definidas, lo que da lugar a cambios en el color del cristal.

Los cristales haloides alcalinos puros son transparentes. Pero, si se los irradia con fotones suficientemente energéticos (X o γ), se tornan coloreados. El proceso es el siguiente: el fotón eyecta un anión de su sitio, creando una vacante. Esta vacante está rodeada de iones positivos, por lo tanto puede atrapar otro electrón y así restaurar la neutralidad del cristal. Este electrón atrapado se lo conoce como centro- F (F -center). El F -center tiene una serie de niveles de energía, y puede absorber luz que lo excite desde entre los distintos niveles.

2 La Ley de Mollwo-Ivey

Mollwo e Ivey realizaron varias medidas de la energía de las radiaciones absorbidas (ϵ) por estos cristales (alkali halides), en función de la distancia a entre los iones positivos vecinos del cristal. El resultado se puede ver en la Figura 1

1. Expresar la ley empírica de Mollwo-Ivey

$$\epsilon = K a^n, \quad (1)$$

donde a está en Å y ϵ en eV. Notar que (en una buena aproximación) la energía de absorción es independiente de la naturaleza del cristal.

2. Para modelar este fenómeno, supongamos que el F -center consiste en un electrón atrapado en un pozo infinito (tri-dimensional)
 - (a) Calcular las energías E_1 y E_2 de los dos primeros estados del sistema
 - (b) Expresar las funciones de onda correspondientes (hay degeneración?)
 - (c) Suponer que la absorción de luz se realiza en una transición entre estos dos niveles (del fundamental al primer excitado). Comparar los valores teóricos de K y n con los experimentales hallados en 1.
 - (d) Para corregir la teoría, introducimos una separación efectiva $a_0 \equiv \alpha a$. Encontrar el α que aproxima mejor los resultados experimentales. Graficar las nuevas curvas y discutir la interpretación física de α .

§<http://www.df.uba.ar/users/dmitnik/teoricaII/coloredcentersapp>

¶Tomado de *The Quantum Mechanics Solver*, J.L. Basdevant and J. Dalibard.

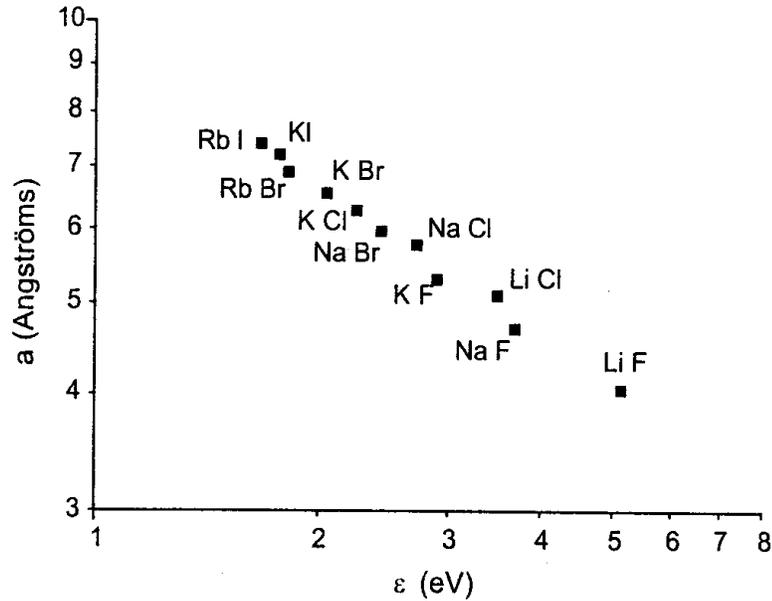


Figure 1: Energía (ϵ) de los picos de absorción de varios haloides alcalinos, en función de la separación cristalina a . Tomado de *The Quantum Mechanics Solver*, J.L. Basdevant and J. Dalibard.

3 La Ley de Jahn–Teller

Si el estado de una molécula es degenerado, se puede mostrar que con distorsiones espaciales se puede remover la degeneración. Este efecto, que en general estabiliza a la molécula, se lo conoce como *efecto Jahn–Teller*.

En nuestro caso, consideremos al F -center como una pseudomolécula (un electrón dentro de un cubo de lado a) que puede ser distorsionado (por ejemplo estirando las dimensiones en el eje z , dando lugar a un paralelepípedo). Vamos a suponer también que el volumen de la molécula permanece constante. Si llamamos $c = a$ a los lados en el eje x e y , y b al lado (estirado) en el eje z , el volumen constante implica $a^3 = bc^2$. Caractericemos la distorsión con un parámetro $\eta \equiv b/c$.

1. Mostrar que la distorsión remueve la degeneración de E_2 .
2. Expresar la dependencia de la energía de los niveles en función de η . Graficar esta dependencia y encontrar el valor de distorsión η_0 para el cual la energía del primer estado excitado es mínima.
3. Calcular el valor de distorsión que minimiza el otro estado (previamente degenerado). ¿El F -center se estira o se comprime?
4. Calcular el valor de distorsión η_0 que minimiza la energía del estado fundamental.

4 El corrimiento de Stokes (Stokes shift)

Como hemos visto, la radiación absorbida por un F -center, produce una excitación entre sus estados. Pero, este estado excitado puede, a su vez, decaer nuevamente al estado fundamental. Este proceso se realiza luego de un tiempo $\approx 10^{-6}$ sec,

y se conoce como “luminiscencia”. Sin embargo, tal como muestra la Figura 2, la emisión no se hace a la misma frecuencia que la absorción, sino que a una frecuencia mas baja. Este efecto se conoce como el *corrimiento de Stokes*. Vamos a tratar de darle una explicación física a este fenómeno.

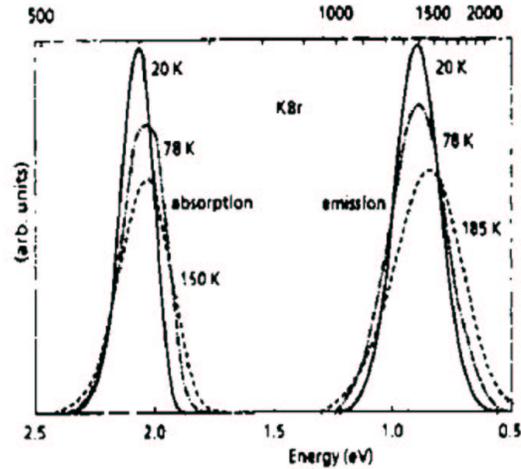


Figure 2: Espectro de absorción y emisión de un F -center en KBr a distintas (bajas) temperaturas. Tomado de W. Gebhardt and H. Kuhnert, Phys. Letters **11**, 15 (1964).

En primer lugar, recordemos que el color de un cristal es consecuencia de la luz **absorbida**. El color que se observa es el **complementario** del color absorbido. O sea, si absorbe luz violeta, lo veremos amarillo, si absorbe rojo, se verá verde, y si absorbe azul se verá naranja. Recordemos también como es el espectro visible: rojo 1.65–2.0 eV, naranja: 2.0–2.1 eV, amarillo: 2.1–2.3 eV, verde: 2.3–2.55 eV, azul: 2.55–2.65 y violeta: 2.65–3.1 eV.

1. ¿De qué color se ven los cristales KI, KCl y NaCl una vez expuestos a radiación de rayos X ?
2. Supongamos que el corrimiento de Stokes se debe a que la pseudomolécula excitada (absorción) se puede deformar muy rápidamente antes de decaer al estado fundamental (emisión). Intentar explicar con este proceso el corrimiento.
3. Utilizando los resultados de la sección anterior, extender cuantitativamente la descripción del fenómeno. Encontrar el valor ϵ'/ϵ teórico y compararlo con el de la Figura 2.
4. Si se quisiese medir la radiación emitida por luminiscencia en estos cristales, en qué rango del espectro se debería buscarla?