

# Métodos vibrónicos generalizados aplicaciones a sistemas del tipo elpasolitas estequiométricas $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$

R. Acevedo y A. Soto-Bubert

*Departamento de Ciencias de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas,  
Universidad de Chile, Beauchef 850, Casilla 2777, Santiago-Chile*

T. Meruane

*Departamento de Química, Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación,  
Av. J.P. Alessandri 774, Casilla 147-C, Santiago-Chile*

G. Navarro

*Instituto de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Diego Portales,  
Av. Ejército 441, Casilla 298-V, Santiago-Chile*

Recibido el 7 de junio de 2004; aceptado el 12 de abril de 2005

En este trabajo de revisión analizaremos, desde un punto de vista experimental y teórico, las fortalezas y debilidades de los modelos vibrónicos para estimar intensidades de espectros de luminiscencia de alta resolución a bajas temperaturas, para sistemas del tipo elpasolitas. Esto es realizado con referencia a sistemas del tipo  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ . Se entregan resultados experimentales de fuerzas del oscilador y de las distribuciones relativas de intensidades para algunas transiciones vibrónicas del tipo  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + v_k$  y estos son confrontados con los obtenidos, empleando el método vibrónico generalizado de campo cristalinos-polarización de ligandos y el modelo de superposición de Newman. Se efectúa un análisis crítico de las consecuencias de utilizar modelos simplificados con desprecio de las interacciones entre las vibraciones internas y externas. Las excitaciones electrónicas estudiadas corresponden a las emisiones  $\{ |(4S_{3/2}) \Gamma_8 \rangle, |(4I_{13/2}) \Gamma_l \rangle \rightarrow |(4I_{15/2}) \Gamma_k \rangle \}$ . Es interesante observar las bondades del método *VCF-LP*, el cual está basado en un número mínimo de parámetros radiales y de campos de fuerzas del tipo valencial generalizado para modelar interacciones de corto alcance, observándose que el modelo es de gran flexibilidad y utilidad para el tratamiento de sistemas complejos. De igual forma, se analizan las bases teóricas en dinámica de cristales en el caso de elpasolitas puras, área de desarrollo en nuestro laboratorio.

*Descriptores:* Intensidades vibrónicas; niveles de energías e intensidades espectrales.

In this review, we study from an experimental and theoretical viewpoint, the advantages and disadvantages of the current vibronic models so as to estimate the spectral intensities associated with luminescence spectra of high resolution excitations at low temperature. This work is carried out with reference to the elpasolite type system  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ . Experimental data is reported in the current research work, regarding oscillator strengths and relative vibronic intensity distributions for some selected electronic excitations such as  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + v_k$ . These values are compared with those of that obtained by means of generalized vibronic theoretical methods such as the vibronic crystal field-ligand polarization and the superposition models due to Newman. A careful analysis is performed so as to estimate the role played when neglecting the coupling between the internal and the external vibrations for this system. The emissions considered throughout the course of this work are  $\{ |(4S_{3/2}) \Gamma_8 \rangle, |(4I_{13/2}) \Gamma_l \rangle \rightarrow |(4I_{15/2}) \Gamma_k \rangle \}$ . It is interesting to observe the quality of the results given when the vibronic crystal field-ligand polarization model is employed (*VCF-LP*). Our calculation method is based upon a minimum set of radial parameters and a generalized version of the valence force field to modulate the short range interactions. It is shown that this approach is both flexible and useful to deal with these complex systems. We also analyze the theoretical and the experimental basis for a more realistic model and calculation method to carry out calculations for the lattice dynamics of these the stoichiometric elpasolite systems.

*Keywords:* Vibronic intensities; energy levels and spectral intensities.

PACS: 32.70.Cs

## 1. Palabras preliminares

Este trabajo de investigación, tiene como objetivo central el estudio de materiales luminiscentes, con referencia a sistemas estequiométricos del tipo elpasolitas, en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Procederemos a examinar diversas aplicaciones de los modelos y estrategias de cálculo de intensidades espectrales con referencia a la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , para la cual disponemos de una masa importante de datos experimentales de origen estructural y espectroscópico. Estos cristales exhiben espectros de luminiscencia caracterizados por cientos de líneas y son diversos los grupos de investigación que han

dedicado esfuerzos tendientes a la asignación e identificación de un conjunto importante de transiciones electrónicas, en absorción y en emisión.

El sistema correspondiente a la elpasolita clorada de erbio (III), es particularmente complejo de ser analizado, tanto a nivel experimental como teórico. Para este sistema, el ion erbio (III) en fase gaseosa presenta una configuración de la capa de valencia del tipo  $f^{11}$  con niveles energéticos caracterizados por términos espectroscópicos del tipo que se indica:  $4I_{15/2}$  (basal),  $4I_{13/2}$ ,  $4I_{11/2}$ ,  $4I_{9/2}$ ,  $4F_{9/2}$ ,  $4S_{3/2}$  y en consideración a la gran variedad de términos espectroscópicos existentes, es posible anticipar que la asignación e iden-

tificación de los diversos picos de los espectros será, sin lugar a dudas, una tarea formidable. Adicionalmente es posible sospechar situaciones prácticas, correspondientes a superposiciones de excitaciones electrónicas, con reforzamientos y/o debilitamientos, lo cual incide directamente en las intensidades espectrales observadas. En virtud de lo señalado anteriormente, nuestro objetivo en este artículo será el analizar con el máximo de rigor los métodos de cálculo a ser utilizados en la evaluación de las intensidades espectrales y la confrontación de estos resultados con las observaciones experimentales.

## 2. Introducción

Los espectros electrónicos asociados a iones lantánidos en cristales cúbicos del tipo elpasolitas [1-4], exhiben picos de absorción o emisión, permitidos por reglas de selección estáticas, de origen y naturaleza del tipo dipolo magnético, cuadrupolo eléctrico y dipolo eléctrico. En simetría cúbica, el experimento indica que estos sistemas exhiben excitaciones electrónicas, las cuales son permitidas por medio de un mecanismo vibrónico.

De esta forma, en la aproximación de 7-átomos (molecular), excitaciones del tipo  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \nu_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ) corresponden a los picos más intensos del espectro. Se han reportado, en la literatura una variedad de estudios espectroscópicos, provenientes de la utilización de técnicas en óptica lineal como no lineal. De igual forma, se han reportado en la literatura, una variedad de cálculos explícitos de intensidades espectrales, con mecanismos asociados de origen dipolar eléctrico y magnético, para "clusters" del tipo  $L_nX_6^{3-}$ ; en compuestos centrosimétricos y no centrosimétricos [1-3,5-18].

Estos cálculos, se basan en una serie de supuestos

- acoplamiento de orden cero, es decir, desprecio de la interacción entre los modos normales de igual simetría del "cluster" y de los contra-iones del cristal,
- las superficies de energía potencial, asociadas a los estados terminales de las transiciones electrónicas, en estudio, presentan formas muy parecidas y sus mínimos globales de energía, se encuentran ligeramente desplazados entre sí, todo lo anterior con respecto de la coordenada totalmente simétrica,
- los estados vibrónicos son representados utilizando la aproximación de adiabática de Born-Oppenheimer (B-O), es decir, utilizando funciones del tipo:

$$\Psi = \chi_{t,v}(\vec{Q}) \psi_t(\vec{r}, \vec{Q}).$$

Estas funciones dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares,  $\vec{Q}$  y

- para el caso no degenerado y para una configuración nuclear de equilibrio del sistema  $\vec{Q}^0$ , se emplea la aproximación adiabática cruda (C-B-O).

Lo señalado anteriormente, sugiere utilizar funciones de ondas de orden cero, de la forma:

$$\Psi^0 = \chi_{t,v}(\vec{Q}^{(0)}) \psi_t(\vec{r}, \vec{Q}^{(0)}).$$

También y en lo relacionado con los formalismos de cálculo, tendientes a la racionalización de las intensidades vibrónicas observadas, resulta significativo mencionar los trabajos de Richardson y colaboradores [1,5-7,19-21]. En los cálculos realizados por estos autores, se hizo uso de las aproximaciones (a), (b), (c), (e) y en función de estas, procedieron a la formulación de un modelo parametrizado. Este esquema de cálculo fue especialmente diseñado para la estimación de intensidades en el caso de iones complejos del tipo  $L_nX_6^{3-}$  (en entornos centrosimétricos y no centrosimétricos, con ligandos del tipo Cloruro). Para este tipo de ligandos, se esperan, en primer orden efectos de dispersión de los modos normales de simetría,  $\tau_{1u}$ , relativamente pequeños, pero no despreciables.

De igual forma, cuando el ligando es remplazado por iones fluoruro, entonces los efectos de dispersión son notablemente marcados y es preciso cambiar la estrategia y modelos de cálculos, en forma significativa (debido al hecho experimental que nos indica la existencia de una dispersión apreciable para los modos de simetría  $\tau_{1u}$ ). Este efecto, es esencialmente dominado por interacciones coulómbicas de largo alcance. En el caso de estos cristales fluorados, la experiencia nos sugiere el abandono definitivo del modelo de 7-átomos y en consecuencia será preciso realizar cálculos más completos en dinámica de cristales. En estos cálculos se incorporan las diversas combinaciones lineales (estados mezclas) de los modos normales internos y externos para lo cual se utiliza un campo de fuerzas generalizado e incluimos las interacciones de largo alcance (básicamente Coulómbicas en carácter). En cálculos realizados por Richardson y colaboradores [7,15,19-25], el énfasis ha sido puesto en el desarrollo y aplicación de modelos semi-empíricos, para los cuales el número de parámetros a ser optimizado (de modo de disminuir la desviación cuadrática media, entre las energías observadas y las calculadas), supera con creces el número de datos experimentales disponibles. No obstante, los esfuerzos realizados, observamos la existencia de una restricción en nuestra capacidad de generar modelos y estrategias razonables de cálculo. Adicionalmente a las limitaciones señaladas anteriormente, para sistemas de varios cuerpos, existen otros elementos que es necesario considerar, desde un punto de vista matemático y físico. En física del sólido y a pesar de los avances tecnológicos logrados a la fecha, sabemos que es prácticamente imposible generar bases de datos experimentales lo suficientemente completas.

Lo anterior constituye una razón poderosa, la cual nos obliga a calibrar con precisión, el tipo de cálculos dependiendo de los sistemas a ser estudiados y de la calidad y completitud de la base disponible. En consecuencia, el objetivo maestro consiste, en generar, un modelo aproximado de cálculo, el cual goce simultáneamente de utilidad y flexibilidad para

racionalizar en base de modelos y métodos simples, los resultados experimentales.

La idea central que determinará nuestra estrategia de trabajo consistirá en el desarrollo de modelos, basados en un conjunto razonable de parámetros a ser ajustados de los datos experimentales. El esquema semi-empírico a desarrollar, debe ser lo suficientemente riguroso y preciso, compatible con los datos experimentales existentes y de gran flexibilidad. Lo anterior de modo de que se nos facilite el explicar las tendencias generales observadas en las distribuciones relativas de intensidades espectrales y que seamos capaces de reproducir el orden de magnitud de las fuerzas del oscilador, para las diversas transiciones electrónicas estudiadas.

En este sentido, los parámetros obtenidos, deben poseer un sentido físico claro e inequívoco, el cual sea compatible con las tendencias observadas para las intensidades espectrales en el caso de familias de sistemas cristalinos de propiedades físicas y químicas semejantes. Nuestros esfuerzos en investigación, han sido enfocados a incrementar nuestro conocimiento en la física de procesos radiativos y no radiativos, para sistemas complejos de varios cuerpos con marcados efectos relativistas. Para el caso de iones complejos de las tierras raras, en entornos cúbicos, hemos generado modelos vibrónicos, introduciendo nuevos criterios de convergencia y otras modificaciones no menores, en el esquema vibrónico de campo cristalino - polarización de ligandos (VCF-LP). Algunas aplicaciones de este formalismo, han sido realizados con referencia a sistemas del tipo:  $\text{PrCl}_6^{3-}$ ,  $\text{UBr}_6^{2-}$ ,  $\text{YbCl}_6^{3-}$ ,  $\text{TmCl}_6^{3-}$  y  $\text{ErCl}_6^{3-}$  en entornos cúbicos [2,9,10,26,27]. De igual forma, por razones de completitud, resulta interesante realizar el análisis de las bases físicas del modelo de superposición de Newman y colaboradores [22-25]. Esto lo haremos a la luz de los cálculos realizados por Richardson y Reid [7], los cuales emplearon el modelo de superposición vibrónico con el propósito de ajustar las intensidades asociadas con transiciones del tipo  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + v_3$  para el ion complejo  $\text{UBr}_6^{2-}$ . En los cálculos desarrollados por estos autores, con base en el modelo vibrónico de superposición, se observa que el número de parámetros electrónicos a ser ajustados excede con creces los datos experimentales disponibles. En un artículo posterior, Acevedo y colaboradores [26] realizaron un estudio formal para las intensidades asociadas a las transiciones electrónicas;  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + v_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ), en el caso de los sistemas clorados de Uranio (+4) y de Prasinio (+3), en la aproximación de 7-átomos. En dicho trabajo, se realizó un estudio crítico de los factores, tanto electrónicos como vibracionales, determinantes de las fuerzas dipolares eléctricas del tipo general:

$$D_{1 \rightarrow 2} \approx \sum_{t=1 \rightarrow 3} |(EF)_{1 \rightarrow 2}^{v_t}|^2,$$

donde  $v_t$  :  $t = 3, 4, 6$  designan los modos normales impares, frente al centro de inversión en la simetría de sitio al cual pertenece el ion complejo. Los factores electrónicos y vibracionales fueron racionalizados y estimados, empleando un modelo vibrónico generalizado del tipo (VCF-

LP). Este esquema de cálculo fue, posteriormente aplicado al ion complejo  $\text{YbCl}_6^{3-}$  con referencia a las absorciones  $\Gamma_6 ({}^2F_{7/2}) \rightarrow (\Gamma_7, \Gamma_8) ({}^2F_{5/2}) + v_k$  : ( $k = 3, 4, 6$ ) [2]. La contribución de campo cristalino al momento de transición del tipo dipolo-eléctrico fue estimada, utilizando un esquema vibrónico general, en conformidad con la estrategia que se indica:

- empleo de una base truncada de estados electrónicos del ion metálico central y
- utilización de la aproximación de clausura para los estados permitidos de paridad distinta a las de los electrones,  $f$  ( $l = 3$ ).

En este último caso, suponemos que los estados simétricos, frente a la inversión, por ejemplo:  $d$  ( $l = 2$ ) y/o  $g$  ( $l = 4$ ), aparecen a la misma energía y forman un conjunto bi-ortonormal completo en el espacio funcional.

De igual forma, la contribución de campo cristalino en las aproximaciones (a) y (b), señaladas anteriormente y la de polarización de ligandos, proporcionan el momento de transición dipolar eléctrico total (aproximación de orden uno). La próxima etapa del cálculo consiste en la evolución explícita de la fuerza dipolar eléctrica, asociada a cada una de las excitaciones del tipo  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + v_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ). Los resultados obtenidos, utilizando este modelo, sugieren que el método de cálculo aplicado es apropiado, lo cual permite avanzar nuestra comprensión de estos complejos fenómenos en el caso de sistemas como los señalados anteriormente. En esta misma línea de argumentación, podemos indicar que en un artículo posterior [27], reportamos un estudio preliminar del cálculo de intensidades vibrónicas para las emisiones  $|({}^4I_{13/2}) \Gamma_l\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma_k\rangle + v_m$ , correspondientes al ion Erblio (+3) en la elpasolita,  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ .

Con relación a la diagonalización de la matriz de energías, Richardson y colaboradores [17,21], emplearon un hamiltoniano modelo del tipo

$$\begin{aligned} \hat{H} = & E_{avg} + \sum_k F^k \hat{f}_k + \xi_{so} \hat{A}_{so} + \alpha L(L+1) \\ & + \beta \hat{G}(G_2) + \gamma \hat{G}(R_7) + \sum_l T^l \hat{t}_l + \sum_k P^k \hat{p}_k \\ & + \sum_l M^l \hat{m}_l + V_{CF}(O_h) \end{aligned} \quad (1)$$

correspondiente a un operador electrónico que incorpora, la parte isotrópica (incluyendo la interacción de campo cristalino de los electrones  $f$ , en el ion aislado; simetría esférica) y las componentes no esféricamente simétricas, de las contribuciones del campo cristalino correspondiente a las armónicas esféricas pares.

El hamiltoniano electrónico modelo de la Ec. (1), ha sido utilizado como base para el desarrollo de modelos semi-empíricos, en la determinación de los parámetros radiales involucrados, a partir de conjuntos actualizados, no obstante, necesariamente incompletos de datos experimentales para elpasolitas estequiométricas puras del tipo  $\text{Cs}_2\text{MLnX}_6$  y dopadas  $\text{Cs}_2\text{MLnX}_6:\text{Ln}'\text{X}_6$ . La diagonalización de la matriz

de energías, requiere del ajuste de una serie de parámetros atómicos, tales como:

- (a) seis parámetros de dos partículas: los parámetros de Slater  $F^k$  ( $k = 2, 4, 6$ ) y los correspondientes a la interacción de configuraciones  $\alpha, \beta, \gamma$  "correcciones TREES",
- (b) seis parámetros electrostáticos en carácter, que involucran las coordenadas de tres partículas  $T^l$  ( $l = 2, 3, 4, 6, 7, 8$ ),
- (c) interacción espín electrónico con su propia órbita  $\xi_{so}$ ,
- (d) tres parámetros correspondientes a la interacción del espín electrónico con otras órbitas  $M^k$  ( $k = 0, 2, 4$ ) y (e) tres parámetros de espín órbita, correlacionados electro-estáticamente  $P^k$  ( $k = 2, 4, 6$ ).

Adicionalmente, el parámetro  $E_{avg}$  es utilizado como un parámetro adicional de ajuste para el conjunto completo de energías del sistema. Finalmente, existen dos parámetros de ajuste adicionales, no relativistas correspondientes a la contribución del campo cristalino:  $B_0^{(4)} = 1,128B_0^4$  y  $B_0^{(6)} = -1,1277B_0^6$  [3,7,12,15]. En función de lo señalado anteriormente, el total de parámetros a ser ajustados de los datos experimentales es a lo menos igual a 20, lo cual representa un desafío de envergadura. En esta línea de investigación, Reid [4,7,15,17] desarrolló un conjunto de programas computacionales aplicables a configuraciones de valencia del tipo  $f^N$ . El paquete computacional desarrollado por Reid, se conoce como "DOCUMENTATION" y consiste esencialmente de 4 rutinas y 5 programas, el cual transforma el conjunto de parámetros iniciales, funciones base, elementos de matriz reducidos y niveles energéticos en conjuntos optimizados, los cuales se caracterizan por presentar una desviación cuadrática media lo menor posible. (para estos efectos, se escoge alguna prueba de convergencia apropiada).

El procedimiento computacional debe ser llevado a cabo con precaución, por cuanto los parámetros resultantes deben satisfacer en forma simultánea las siguientes condiciones: (a) sentido físico y (b) sus valores deben corresponder a mínimos globales de energías para la configuración nuclear de referencia del sistema cristalino. Las rutinas básicas desarrolladas por M.Reid, son las que se indican a continuación: (1)Runner: examina y ejecuta instrucciones, utilizando los archivos de entrada a través de un conjunto de funciones, procedimientos y declaraciones globales, (2)Complex: contiene un conjunto de rutinas aritméticas en el espacio complejo, (3)Gensort: rutina de chequeo rápido y (d)Diag: conjunto de rutinas de diagonalización. Los programas básicos, son (1)Readcross, (2)Sljcal, (3)Jmcal, (4)cfit y (5)paramcal.

En función del hamiltoniano modelo [ver Ec. (1)] Richardson y colaboradores [17,21], llevaron a cabo un cálculo de intensidades para el sistema Clorado de Erbío(+3), con un modelo de cálculo con una parametrización, a nuestro juicio excesiva, obteniendo una desviación cuadrática media aceptable, para lo cual emplearon un conjunto de niveles de energías en el rango:  $0 < \Delta E < 26.500(\text{cm}^{-1})$ . Haciendo uso

de un conjunto de vectores propios, resultantes del proceso de diagonalización de la matriz de energías en un formalismo de interacción de configuraciones, estos autores procedieron al cálculo de momenta de transición dipolares magnéticos (los resultados obtenidos muestran un acuerdo razonable con los datos experimentales). Un trabajo de investigación reciente de Crooks y colaboradores [28], muestra una revisión de un conjunto de 60 absorciones a la temperatura de 10 K para el sistema  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ . En el trabajo de estos autores, se reportan las intensidades absolutas observadas para los diversos picos de absorción, entre diversos estados permitidos y adicionalmente se procedió a la estimación de valores para las fuerzas del oscilador, en función de un conjunto de parámetros intrínsecos de intensidad  $A_i^{-\lambda}$  [28]. En este artículo, emplearon una versión adaptada del modelo de superposición de Newman y colaboradores [22-25].

A modo de resumen, estos autores concluyeron que cuando este modelo es utilizado, en la aproximación de 7-átomos para esta elpasolita (ión complejo  $\text{ErCl}_6^{3-}$ ), es posible obtener un acuerdo satisfactorio entre las intensidades espectrales observadas y las calculadas. No obstante, el signo de los parámetros  $A_i^{-\lambda}$  está en concordancia con todos los modos normales de vibración, con la notable excepción del signo del parámetro intrínseco de intensidad  $A_5^{-6}$  para el modo correspondiente a la deformación del ángulo; Cl-Er-Cl (simetría;  $\tau_{2u}(v_6)$ ). Este resultado es, no obstante desalentador y requiere de precisiones más finas, de modo de explicar las intensidades espectrales observadas en función de un conjunto mínimo, pero consistente de parámetros.

El sistema clorado de Er(+3), exhibe propiedades ópticas interesantes, siendo el primer *up converter* reportado, en la literatura [13,29-32]. A modo ilustrativo, analizaremos en este artículo, las emisiones  $|(^4I_{13/2}) \Gamma_k\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2}) \Gamma_l\rangle$  y  $|(^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2}) \Gamma\rangle$ , empleando para estos efectos un modelo vibrónico generalizado con la inclusión de un conjunto mínimo de parámetros, a ser ajustados de los datos experimentales. Nuestro modelo de cálculo (VCF-LP), no está diseñado como tampoco pensado para forzar un ajuste de intensidades, entre las observadas y las calculadas, sino que más bien, nuestro énfasis reside en el análisis de la incidencia de los factores; tanto electrónicos como vibracionales, los cuales determinan las velocidades de decaimiento radiativo para las emisiones, sujeto de este estudio. Introduciremos una generalización adicional de la aproximación de clausura, en el cálculo de la componente vibrónica de campo cristalino, proponiendo un mecanismo de decaimiento radiativo para las emisiones  $|(^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2}) \Gamma\rangle$ , en el caso de esta elpasolita clorada de erbio (III).

Este tipo de generalizaciones, es a nuestro juicio un aporte real y novel a la teoría de las transiciones radiativas en el caso de estos iones complejos en cristales huéspedes del tipo elpasolitas y nos abre una serie de posibilidades para encontrar explicaciones, en algunos casos alternativas y en otras, complementarias para espectros tanto de emisión como de absorción en este tipo de sistemas.

### 3. Antecedentes adicionales del sistema

En el caso de iones complejos del tipo  $\text{ErCl}_6^{3-}$ , en cristales anfitriones del tipo elpasolitas cúbicas, se observa experimentalmente que transiciones del tipo  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \nu_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ), resultan ser los picos de absorción o emisión más intensos de los espectros y de igual forma la estructura debida a los modos de vibración del cristal aparece notablemente débil. Esta afirmación no debe ser interpretada como consecuencia de un acoplamiento débil entre los modos internos (“clusters”) y del cristal (“fonones”), para especies correspondientes a modos normales de igual simetría. Al respecto, resulta importante modelar un campo de fuerzas que origine un conjunto efectivo y consistente de constantes de fuerzas en algún modelo físico razonable, basado en la representación de la celda unitaria del cristal. El modelo debe considerar en forma explícita las limitaciones existentes, tanto de un punto de vista teórico como experimental. Con relación a la síntesis y determinación estructural de esta elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , hemos procedido a la actualización de la base de datos experimentales, procediendo a la síntesis y caracterización estructural de ésta. La muestra se obtuvo por medio de una reacción de estado sólido, en atmósfera de nitrógeno, mezclando cantidades estequiométricas, de los reactivos  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{ErCl}_3$ . Antes del proceso de tratamiento térmico de la muestra, ésta fue secada a la temperatura de  $105^\circ\text{C}$ , con el propósito de eliminar residuos de  $n - \text{C}_6\text{H}_6$ . En el análisis térmico se utilizó la técnica convencional (DTA/TGA), obteniendo una indicación bastante precisa de las temperaturas apropiadas para los tratamientos térmicos y la cristalización del sistema. Para la elpasolita estequiométrica de erbio(III), se obtuvo para la temperatura crítica de cristalización el valor de  $837,9^\circ\text{C}$ . De igual forma, la determinación de la estructura y el análisis de las impurezas se realizó, empleando la técnica de fluorescencia de rayos X. Con lo cual se procedió a la determinación de la densidad, cuyo valor es:  $3,62 \pm 0,01$  (picnómetro, LANGER 450 en vacío). La determinación de la estructura de esta elpasolita se realizó, utilizando difracción de rayos-X para polvos y los perfiles obtenidos fueron refinados, utilizando el procedimiento de Rietveld [35-37]. Las condiciones operacionales para el generador de rayos-X, son las que se indican a continuación:  $20\text{ mA}$  y  $40\text{ kW}$ , con ánodo de  $\text{Cu}$  y filtro de  $\text{Ni}$ , correspondiente a la longitud de ondas:  $\lambda = 1,5444\text{ \AA}$ . El rango del barrido fue de  $12-72^\circ(2\theta)$  a temperatura ambiente. Las posiciones promedios para los núcleos del sistema, son las que se indican a continuación:

$$4\text{Er}^{3+} (0, 0, 0), \quad 4\text{Na}^{1+} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right),$$

$$8\text{Cs}^{1+} \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \quad \text{y} \quad 24\text{Cl}^{1-} \left( \frac{1}{4}, 0, 0 \right).$$

El parámetro de red es:  $a_0 = 10,7089\text{ \AA}$ . Con relación al modelo teórico y estrategia de cálculo, sabemos que para sistemas del tipo  $M_2\text{NLnX}_6$ , como los que estamos considerando

en este estudio, estos precipitan a temperatura ambiente, dando origen a cristales pertenecientes al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Los cationes  $\text{Ln}^{3+}$  y  $\text{N}^{1+}$  presentan un índice de coordinación igual a seis con relación a los aniones  $\text{X}^{1-}$ , en sitios de simetría ( $O_h$ ). De igual forma, los cationes  $\text{M}^{1+}$ , presentan con respecto de los iones haluros un índice de coordinación 12, y se localizan en sitios de simetría tetraédricos ( $T_d$ ). Una descripción de estas elpasolitas se muestra en la Fig. 1, en la cual las densidades de cargas nucleares se rotulan en conformidad con los índices que se indican a continuación:  $\text{X}^{1-}:1-6$ ,  $\text{Ln}^{3+}:7$ ,  $\text{N}^{1+}:8$ ,  $\text{M}^{1+}:9-10$  [37,39,40].

Con relación al acoplamiento entre las vibraciones internas (“cluster”) con las de los contra-iones  $\text{M}^{1+}$  y  $\text{N}^{1+}$ , es importante señalar que en el grupo de sitio octaédrico, los movimientos vibracionales de los núcleos se transforman de acuerdo al esquema de representaciones y combinaciones de éstas, como se indica a continuación:  $\text{M}^{1+} (\tau_{2g} + \tau_{1u})$ ,  $\text{N}^{1+} (\tau_{1u})$  y para el ion complejo, “cluster” obtenemos:  $\text{LnX}_6^{3-} (\alpha_{1g} + \varepsilon_g + 2\tau_{1u} + \tau_{2g} + \tau_u)$ .

En estos términos, se observa que se precisan 10 núcleos para la descripción de la celda primitiva para estos cristales. Recordemos que el modo de simetría  $\tau_{1g}$  corresponde a una rotación del sistema como un todo a lo largo de los ejes cartesianos X, Y y Z y por lo tanto no lo consideraremos en este estudio. De esta forma, en el grupo factor correspondiente al grupo puntal molecular  $O_h$  y en la aproximación  $\vec{k} = \vec{0}$ , la representación vibracional se expresa como se indica a continuación:

$$\Gamma = \alpha_{1g}(R) + \varepsilon_g(R) + 2\tau_{2g}(R) + 4\tau_{1u}(IR) + \tau_{2u}(-).$$

En estos términos, para una campo de fuerzas dado, digamos  $F$ , podemos escribir la identidad  $S = LQ$ , la cual relaciona las coordenadas de simetría con las coordenadas normales del sistema. La elección de la matriz de transformación  $L$ , no es trivial, por cuanto es una función del campo de fuerzas, es decir:  $L = L(F)$ . En un trabajo reciente, Ning y colaboradores [40], realizaron un cálculo de coordenadas normales para estructuras del tipo:  $M_2\text{NLnX}_6$  con

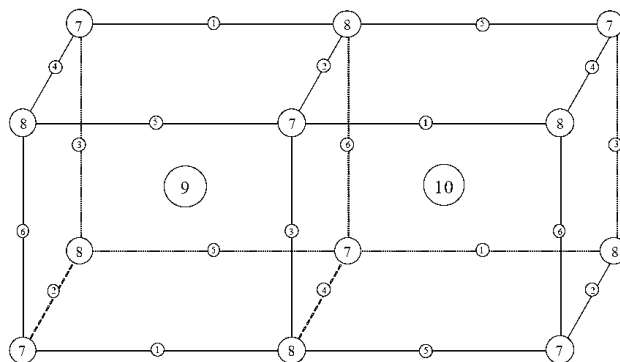


FIGURA 1. Estructura de cristales del tipo elpasolitas estequiométricas.

$X = \text{I, Br, Cl, F}$ ;  $M = \text{Cs, Rb}$ ;  $N = \text{K, Na, Li}$  y  $\text{Ln}$  correspondiente a un lantánido, utilizando un campo de fuerzas del tipo valencial modificado, en base a un conjunto de 9 constantes de fuerzas. Las frecuencias vibracionales utilizadas en un modelo de 10 núcleos (Fig. 1), fueron obtenidas de técnicas, tales como: espectroscopia Raman y espectros electrónicos de absorción y de emisión, a temperaturas inferiores a  $10\text{ K}$ . El programa de optimización utilizado por estos autores, sugiere la necesidad de introducir un número mayor de constantes de fuerzas, de modo de asegurar una descripción física más razonable para el sistema. Este procedimiento, no obstante aproximado sugiere que este tipo de cálculos puede ser mejorado en forma sustantiva, levantando algunas de las restricciones utilizadas y privilegiando la física sobre consideraciones estadísticas, con relación a la minimización de la desviación cuadrática media (entre las frecuencias observadas y las calculadas). No obstante, la crudeza de algunas aproximaciones, vemos que el acoplamiento entre las vibraciones internas y externas debe ser considerado en forma explícita. Los resultados indican acoplamientos tanto para las coordenadas de simetrías  $\tau_{1u}$  como para las de simetría  $\tau_{2u}$ , los cuales no son necesariamente despreciables. Para estas especies de simetrías, las transformaciones  $S = LQ$  adoptan la forma general [37,39,40]:  $\tau_{1u}(S_{6t}, S_{7t}, S_{8t}, S_{9t})$  y  $\tau_{2u}(S_{10t})$ , en términos generales se observa que, para una serie de elpasolitas, los modos normales de vibración exhiben una mezcla importante, todo lo cual refuerza la idea que la obtención explícita de las transformaciones del tipo:

$$S_{k,t} = \sum_i L_{k,i} Q_{i,t},$$

resulta ser de vital importancia, si se desea avanzar en una descripción más realista del sistema. Lo anterior, no solamente desde un punto de vista teórico sino que más bien del proceso de identificación y asignación espectroscópica para los espectros de luminiscencia, tanto en absorción como en emisión.

Por razones de completitud, es conveniente indicar que las coordenadas de simetría son combinaciones lineales de los conjuntos de coordenadas internas que se indican a continuación:

- tensiones de los enlaces:  $Ln - X (\Delta r_i)$ ,
- tensiones de los enlaces:  $N - X (\Delta R_i)$ ,
- deformación de los ángulos de enlace:  $X - Ln - X (\Delta \alpha_{ij})$  y
- deformaciones de los ángulos:  $X - N - X (\Delta \beta_{ij})$ . Para el caso de interacciones entre átomos no directamente enlazados, se observan las siguientes interacciones:
  - entre átomos de  $X (\Delta q_i)$  y
  - entre átomos de Cesio y del halogeno:  $\Delta D_{i,j}$ .

Un listado completo de las coordenadas de simetría;  $S_{i,t}$ :  $i = 1 - 10$ , se entrega en la Ref. 37 y de igual forma mayores detalles pueden ser solicitados directamente de RA.

De esta forma, el acoplamiento de coordenadas impares frente a la inversión, puede ser representado en forma matricial de la forma que se indica a continuación:

$$\begin{pmatrix} S_{6t} \\ S_{7t} \\ S_{8t} \\ S_{9t} \\ S_{10t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{66} & L_{67} & L_{68} & L_{69} & 0 \\ L_{76} & L_{77} & L_{78} & L_{79} & 0 \\ L_{86} & L_{87} & L_{88} & L_{89} & 0 \\ L_{96} & L_{97} & L_{98} & L_{99} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & L_{10,10} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{6t} \\ Q_{7t} \\ Q_{8t} \\ Q_{9t} \\ Q_{10t} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

La matriz de transformación, la cual conecta las coordenadas de simetría impares,  $S_{k,t}$ :  $k = 6 - 9$ ;  $t = a, b, c$ , con las coordenadas normales  $Q_{k,t}$  depende en forma crítica de la modelación del campo de fuerzas vibracional y de la masa de datos experimentales que se disponga para realizar el ajuste y consecuente minimización de la desviación cuadrática media. Es interesante, argumentar en este punto de la discusión, que los valores óptimos a ser utilizados en cualquier cálculo de coordenadas normales debe contemplar en forma explícita el concepto de distribución natural de la energía potencial (**NPED**).

El concepto asociado a la **NPED**, proporciona otra restricción física razonable para ser utilizada en el procedimiento de optimización del campo de fuerzas vibracional y consiste, básicamente en lo siguiente: Las ecuaciones vibracionales, en forma matricial adoptan la forma:  $GFL = \Lambda$  y la condición de normalización es:  $G = LL'$ , por lo tanto al reemplazar obtenemos:

$$\lambda_i = \sum_k L_{ki}^2 F_{kk} + \sum_{k,l} L_{ki} L_{li} F_{kl}.$$

Es corriente, en la literatura suponer que el término diagonal es lejos la contribución más importante a la longitud de ondas asociada al modo normal vibracional  $i$ -ésimo. De esta forma, se define la distribución de energía potencial (**PED**), simplemente por medio de la aproximación:

$$\lambda_i \approx \sum_k L_{ki}^2 F_{kk}$$

y por lo tanto se procede a despreciar el término no-diagonal. Nuestra estrategia de trabajo es la siguiente:

- las amplitudes de vibración, representadas por los elementos de la matriz  $L$ , dependen críticamente del campo de fuerzas vibracional que se adopte para la descripción de los modos normales, es decir:  $L = L(F)$  y

- (b) elección de un campo de fuerzas vibracional generalizado, el cual sea lo suficientemente flexible y general de modo de minimizar, el término cruzado, al que hemos hecho referencia en los párrafos anteriores.

En estas circunstancias, es posible encontrar una distribución natural para la energía potencial y muy probablemente una descripción más razonable para los modos normales de vibración del “cluster” en el cristal anfitrión. El bloque de simetría  $\tau_{1u}$  ( $4 \times 4$ ) es de gran importancia, por lo tanto requiere de algunas precisiones adicionales, las cuales procedemos a mencionar en esta sección. Una estrategia adecuada de trabajo, consiste en realizar un cálculo en dinámica de cristales para avanzar el estado del arte, incorporando para estos efectos, tanto las fuerzas de corto como las de largo alcance y de esta forma generar la matriz dinámica [33-35,40,41]. Esto conduce a la resolución de las ecuaciones de la dinámica de cristales:

$$D(\vec{k}) E(\vec{k}) = E(\vec{k}) \Omega^2(\vec{k}), \text{ donde } \Omega^2(\vec{k})$$

es a una matriz diagonal, cuyos elementos corresponden a los valores propios  $\omega_{p,\vec{k}}^2$  asociados a los vectores propios

$$e(\mu i | p \vec{k}).$$

Una discusión exhaustiva y actualizada con relación a cálculos en dinámica de cristales para sistemas del tipo  $M_2XY_6$ , en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , puede ser obtenida de las Refs. 33, 36 y 41. De igual forma, resulta importante mencionar que para sistemas de esta naturaleza, existe una masa de datos experimentales incompleta, lo cual exige de gran imaginación para la modelación de campos de fuerzas y desarrollos de criterios adicionales de convergencia que posibiliten la obtención de parámetros, a nivel de estados de oxidación de los núcleos constituyentes del sistema y de los parámetros (constantes de fuerzas) de los campos vibracionales.

Para el ión complejo  $ErCl_6^{3-}$ , los 15-grados de libertad, obedecen la descomposición que se indica a continuación:  $\Gamma = \alpha_{1g}(\nu_1) + \epsilon_g(\nu_2) + 2\tau_{1u}(\nu_3, \nu_4) + \tau_{2g}(\nu_5) + \tau_{2u}(\nu_6)$ . En este enfoque, se acepta que el acoplamiento con los modos normales de vibración de los contra-iones  $Na^{1+}$  y  $Cs^{1+}$ , es lo suficientemente pequeño como para despreciarlo. Es preciso ser cuidadoso con relación a las asignaciones:  $S_6(\tau_{1u}) \leftrightarrow \nu_3$  y  $S_7(\tau_{1u}) \leftrightarrow \nu_4$ , con relación a las coordenadas de simetría en la base de las coordenadas cartesianas nucleares. Resulta indispensable disponer de una evidencia sólida con relación al acoplamiento entre las vibraciones internas y externas, sí se desea avanzar hacia una representación más realista de los modos normales de vibración [36-38,40-44].

A continuación, procederemos a sentar las bases y estrategias de cálculo sobre la base de modelos aproximados, pero simples con el propósito de racionalizar las intensidades espectrales observadas para este sistema [28]. Disponemos de un conjunto de datos interesantes a nivel experimental que dice relación con medidas de los espectros de absorción a temperaturas del orden de 10 K, en el rango de 6.000 a

26.000  $cm^{-1}$ . Estos datos se refieren, a un conjunto del orden de 60 valores de fuerzas del oscilador del tipo dipolo eléctrico en los cuales aparecen valores reportados para absorciones generales del tipo:  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \nu_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ). Podemos anticipar que los resultados a ser obtenidos dependerán críticamente de los supuestos del modelo, no obstante que debemos reconocer que estos resultados preliminares servirán como base para la elaboración de modelos de mayor sofisticación, simplicidad y utilidad en la interpretación y racionalización de las intensidades espectrales observadas. De esta forma, en el modelo de 7-átomos, resulta interesante referir al lector a los trabajos de Richardson y colaboradores [1,7,19-21], los cuales, utilizando modelos vibrónicos con diversos ordenes de aproximación procedieron a la parametrización de las intensidades espectrales observada para este tipo de cristales.

Es útil para efectos ilustrativos comparar los esquemas de Richardson y colaboradores [5-7,15,19-21] con los desarrollos efectuados en nuestro grupo de investigación para el sistema clorado de erbio(III) [2,9,26,27,41,42,45,46]

No obstante, la simplicidad de nuestro modelo y considerando las diversas aplicaciones de éste a sistemas relativistas de las tierras raras y lantánidos, podemos señalar que nuestro esquema de cálculo, caracterizado por un conjunto mínimo de parámetros semi-empíricos, es de gran flexibilidad y utilidad para enfrentar la racionalización de la física de procesos radiativos y no radiativos en estos y otros cristales relacionados.

A modo de ejemplo, señalemos que en base a una generalización del modelo de Newman y colaboradores [22-25], Richardson y colaboradores [7], utilizaron este formalismo y procedieron a estimar cuantitativamente las intensidades vibrónicas asociadas a transiciones en las cuales participa en forma explícita el modo normal correspondiente a la tensión del enlace U-Cl( $\nu_3$ ). Los resultados obtenidos por estos autores, presentan limitaciones, por cuanto los datos experimentales disponibles para ajustar un conjunto de parámetros intrínsecos de intensidades  $A_t^{-\lambda}$  son insuficiente, lo cual representa una limitación importante en la validez de los resultados. Acevedo y colaboradores [26], reportaron un cálculo de intensidades vibrónicas para los sistemas  $PrCl_6^{3-}$  y  $UCl_6^{3-}$ , utilizando una generalización del modelo vibrónico y evaluando la contribución de campo cristalino con uso de la aproximación de clausura y alternativamente con la introducción de un conjunto explícito de intermediarios del ión metálico central. Los resultados son alentadores y se logró con un mínimo de parámetros semi-empíricos reproducir con notable precisión la fuerza del oscilador total y a nivel de las distribuciones relativas de intensidades vibrónicas se observó, en algunos casos una desviación de los datos experimentales. Estas imprecisiones del cálculo pueden ser, razonablemente explicadas en términos de dos elementos centrales:

- (a) desviación de la aproximación adiabática cruda de Born-Oppenheimer y

- (b) acoplamiento de vibraciones impares pertenecientes a las mismas especies de simetría.

El sistema  $Cs_2NaErCl_6$ , es atractivo desde un punto de vista de la modelación de las intensidades espectrales, por cuanto existe una gran riqueza en la información que es posible extraer de los espectros de luminiscencia. Para este sistema, el estudio de los niveles de energías [3,11,12,14,21,47] y el hamiltoniano modelo ha sido particionado en dos contribuciones;  $H_A$  y  $H_{CF}$  (1). Trabajos pioneros en esta área fueron realizados en el grupo de investigación de Richardson y colaboradores [6,15,17,19,20], en los cuales se estableció una metodología para realizar el ajuste a los datos experimentales de los parámetros radiales, tanto relativistas como no relativistas, utilizando un esquema de cálculo sobre parametrizado. Así para un modelo de 7-átomos, se requiere para el ajuste de los niveles energéticos de a lo menos 22 parámetros y al avanzar al ajuste de las intensidades vibronicas de los modos internos del ión complejo se precisa de 24 parámetros intrínsecos de intensidades (9-parámetros de intensidades para cada uno de los modos de simetría  $\tau_{1u}$  y 6-parámetros para el modo de simetría  $\tau_{2u}$ ). Lo anterior no considera el número de parámetros que se requiere para modelar los modos normales de vibración para el sistema de 7-átomos. Resulta evidente la complejidad asociada a estos cálculos de intensidades, cuando se utiliza el modelo vibrónico generalizado de Newman y colaboradores y, de igual forma estas consideraciones nos dan una buena idea de la base de datos experimentales necesaria para que los cálculos sean realistas y sustentables desde un punto de vista físico. Resulta de interés examinar, las consecuencias de modelos de cálculo de niveles energéticos como los señalados anteriormente, para la serie de los iones lantánidos trivalentes en cristales del tipo elpasolitas [3,28] y referencias incluidas.

La primera consecuencia de estos valores ajustados, indica que los valores para éstos, dependen del número de niveles de energías utilizados en el cálculo de optimización (minimización de la desviación cuadrática media).

Resulta, en consecuencia directo afirmar que dada la base de datos experimentales, (incompleta por definición), los valores de los parámetros calculados son necesariamente aproximados y deben ser tratados con precaución en cálculos de valores de esperanza de momenta magnético, cuadrupolar eléctrico y dipolar eléctrico-vibrónico. La inclusión de parámetros adicionales, tales como espín correlacionados de campo cristalino (SCCF) y otros de interacción de configuraciones, requieren de ajustes “engorrosos”. Para una serie de cálculos de niveles energías en sistemas del tipo elpasolitas estequiométricas, la desviación cuadrática media se mueve en el rango de  $0 \text{ cm}^{-1}$  a  $40 \text{ cm}^{-1}$ . De igual forma, en general se aprecia que la ordenación relativa de los niveles de energías para distintos iones en cristales del tipo elpasolitas se reproducen razonablemente, con excepción de aquellos niveles caracterizados por términos espectroscópicos del tipo  $[\nu^{(2S+1)}L_J]$ , para valores altos del número cuántico de momentum angular total  $J$ . Nuestro esquema de trabajo, es

distinto al utilizado por estos autores, en el sentido que privilegiamos un modelo físico con un número relativamente pequeño de parámetros a ser ajustados de los datos experimentales, sacrificando la “aparente precisión del modelo”, en cuanto al ajuste de la desviación cuadrática media. De esta forma, aceptamos como razonable un modelo en el cual el orden relativo de los niveles de energías se reproduzca en términos generales, optimizando las diferencias de energías entre niveles consecutivos. Nuestro criterio consiste simplemente en privilegiar el sentido físico de los parámetros y sus tendencias en una familia de cristales estequiométricos a lo largo de la primera serie de transición interna, más que el enfoque de una minimización forzada de la desviación cuadrática media.

Nuestro esquema sufre de una serie de imprecisiones que es preciso levantar, incorporando modelos y métodos de cálculo que consideren interacciones de largo alcance (básicamente responsables de la dispersión de los modos de simetría  $\tau_{1u}$ ) y de corto alcance (modelo mixto del tipo valencial generalizado y del tipo Urey-Bradley). Para este sistema, los cálculos realizados por Richardson y colaboradores [1,14,15,19-21], dan origen a un conjunto de niveles energéticos, caracterizados por desviación cuadrática media pequeña, para el rango de energías comprendido entre el estado fundamental y estados excitados hasta  $26.500 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizando las funciones propias derivadas de este proceso de optimización, estos autores procedieron a la determinación de momenta magnéticos, obteniendo un acuerdo bastante razonable con los valores experimentales. Esta elpasolita clorada de  $Er(+3)$  es interesante, por cuanto es probablemente el primero de los *upconverter* estequiométrico, reportado en la literatura [13,30,48]. Adicionalmente, existen valores experimentales para las llamadas “spin-lattice relaxation rates” [32].

El método vibrónico combinado de campo cristalino-polarización de ligandos (VCF-LP) y sus aplicaciones a este sistema de  $Er(+3)$  será ilustrado, en esta sección con el proposito de introducir al lector a cálculos explícitos en sistemas complejos y de esta forma, explicitar las fortalezas y debilidades del modelo. Algunas aproximaciones a este problema han sido publicadas y para estos efectos, el lector es invitado a revisar las referencias [2,10,26,27,37,42,49]. En trabajos previos, hemos estudiado las emisiones

$$|({}^4I_{13/2}) \Gamma_k\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma_l\rangle.$$

De igual forma, existe una cantidad importante de datos experimentales recientes, para este sistema con referencia también a las emisiones

$$|({}^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma_n\rangle$$

y

$$|({}^4F_{9/2}) \Gamma_k\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma_l\rangle$$

y en sistemas del tipo  $Cs_2NaErCl_6$  y  $Cs_2LiErCl_6$  a temperaturas inferiores a  $10 \text{ K}$  [10,18]. En unos trabajos previos,



realizados en nuestro grupo, hemos publicado estudios teóricos exploratorios con relación a las emisiones

$$|({}^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma_n\rangle$$

y en el cristal puro de Er(+3), en los cuales hemos propuesto una cascada para el decaimiento radiativo, la cual es capaz de explicar razonablemente los valores observados de las fuerzas del oscilador global para estas emisiones [37]. Estas emisiones son notables desde un punto de vista científico, por cuanto las intensidades espectrales observadas, en principio corresponden a superposiciones de varias excitaciones y en consecuencia la validación del modelo y de la estrategia de cálculo es fundamental.

Los resultados experimentales y sus asignaciones deben ser consideradas con cautela [28]. Al pasar, realicemos algunos comentarios adicionales con relación a la teoría del acoplamiento vibrónico y sus aplicaciones a estos sistemas complejos. Cálculos realistas significan introducir nuevos modelos en dinámica de cristales acompañados de trabajos experimentales ambiciosos, de modo de agrandar la base de datos experimentales.

Si consideramos, una aproximación de 7-átomos para el sistema, despreciando acoplamientos entre las vibraciones internas y externas, concluimos que los 15-grados de libertad vibracionales para los “clusters” del tipo se transforman de acuerdo a la representación :

$$\Gamma = \alpha_{1g}(\nu_1) + \varepsilon_g(\nu_2) + 2\tau_{1u}(\nu_3, \nu_4) + \tau_{2g}(\nu_5) + \tau_{2u}(\nu_6).$$

A esta altura de la discusión es preciso aclarar algunos conceptos y para tales efectos, referimos al lector a los artículos de Lent [39], Ning y colaboradores [40] en los cuales se lleva a cabo una discusión con relación a las coordenadas de simetría para estructuras que, básicamente pueden a nivel de una celda de representación mínima del sistema ser representadas por la Fig. 1.

En particular, el artículo de Lentz [39], se refiere a estructuras del tipo  $A_3B'X_6$  y  $A_2BB'X_6$ . En este modelo se introdujeron un total de 10-constantes de fuerzas de modo de obtener una representación, muy aproximada de los diversos modos normales de vibración.

Para una estructura del tipo  $Cs_2NaErCl_6$  y con la información de la Fig. 1, concluimos que las dimensiones de los distintos bloques de simetría son:  $\alpha_{1g}(1 \times 1)$ ,  $\varepsilon_g(1 \times 1)$ ,  $\tau_{1g}(1 \times 1)$ ,  $\tau_{1u}(4 \times 4)$ ,  $\tau_{2g}(2 \times 2)$  y  $\tau_{2u}(1 \times 1)$ .

La próxima etapa del cálculo consiste en la obtención de los modos normales de vibración para un campo de fuerzas de corto alcance dado. Con esta modelación del campo de fuerzas vibracional [50,51], se procede a resolver las ecuaciones de movimiento  $|GF - \lambda E| = 0$ . En esta ecuación secular,  $G$  representa la matriz de energía cinética,  $F$  es la correspondiente a la energía potencial y los valores de

$$\lambda_i = \left( \frac{\bar{\nu}_i}{1.303, 16} \right)^2,$$

se relacionan con los valores experimentales de las frecuencias de vibración. En nuestro caso, ver Fig.1, la celda unitaria presenta 10 núcleos, por lo tanto el número de grados de libertad vibracionales es 24, lo cual en nuestro caso corresponde a los modos normales asociados a combinaciones lineales de las coordenadas de simetría  $S_i : i = 1 - 10$ , ver Apéndice 1. De acuerdo a la Ec. (2), las coordenadas de simetría impares frente a la inversión son para las especies de simetría  $\tau_{1u}(S_6, S_7, S_8, S_9)$  y  $\tau_{2u}(S_{10})$ . En este punto de la discusión, es importante señalar que el modelo de 7-átomos sugiere, por definición que el acoplamiento entre las vibraciones internas y las externas es marcadamente pequeño o despreciable.

En conformidad con el trabajo de Lentz [39], esta aproximación sugiere las siguientes correspondencias:

$$S_6 \leftrightarrow S(\text{stretching}, \tau_{1u}, \nu_3), \quad S_7 \leftrightarrow S(\text{bending}, \tau_{1u}, \nu_4)$$

$$\text{y} \quad S_{10} \leftrightarrow S(\text{bending}, \tau_{2u}, \nu_6).$$

En el modelo aproximado, es costumbre en la literatura, realizar nuevas re-asignaciones en los sub-índices de las coordenadas de simetría de modo de preservar la convención de los espectroscopistas. En efecto, utilizaremos la nomenclatura siguiente:  $S_{6t} \rightarrow S_{3t}$ ,  $S_{7t} \rightarrow S_{4t}$  y  $S_{10t} \rightarrow S_{6t}$  con lo cual las transformaciones adoptan la forma:  $S_{3t} = L_{33}Q_{3t} + L_{34}Q_{4t}$ ,  $S_{4t} = L_{34}Q_{3t} + L_{44}Q_{4t}$  y finalmente,  $S_{6t} = L_{66}Q_{6t}$ , donde:  $t = a, b, c$ .

#### 4. Aplicación a mecanismos de intensidades en el sistema $Cs_2NaErCl_6$

En trabajos recientes, realizados en nuestro laboratorio [10,26,27,37,41,42], hemos continuado con nuestros esfuerzos tendientes a la comprensión y racionalización de intensidades espectrales para sistemas cúbicos, involucrando iones pesados y en consecuencia, con correcciones relativistas importantes. Son diversos los sistemas estudiados y éstos análisis nos han permitido realizar trabajos exhaustivos, observando con cuidado las ventajas y limitaciones de diversos modelos y métodos de cálculo.

Un trabajo reciente de Navarro [37] fue dedicado a sistemas del tipo elpasolitas, estequiométricas y cloradas de Er(+3), en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Estos cálculos fueron realizados en la aproximación de 7-átomos y, nuestra atención se focalizó en el espectro de emisión de esta elpasolita y en particular con referencia a las emisiones

$$|({}^4I_{13/2}) \Gamma_l\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma_k\rangle + \nu_m$$

$$\text{y} \quad |({}^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma\rangle + \nu_m,$$

en el cristal  $Cs_2NaErCl_6$ .

La riqueza de los datos experimentales, obtenidos de los espectros de absorción y de emisión permitieron, entre otros autores a Tanner y colaboradores [4], llevar a cabo una identificación y asignación, relativamente razonable para un con-

junto de alrededor de 43 niveles energéticos correspondientes a los estados permitidos de más baja energía. Una re-investigación de los espectros de absorción para estos cristales, permitió la asignación espectroscópica de a lo menos siete niveles adicionales de energías, al igual que tres asignaciones adicionales tentativas para niveles excitados. Mayores detalles han sido acumulados, comparando los espectros Raman y de luminiscencia para sistemas del tipo  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$ , a temperaturas inferiores a los 10 k. Es interesante señalar que el valor del parámetro de red  $a_0$ , para el sistema  $\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$ , es a lo menos un 2,4% menor que el correspondiente a la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ . De igual forma, sabemos que el comportamiento vibracional para estos dos sistemas difiere considerablemente [52], lo cual nos conduce a preguntarnos si el campo estático de campo cristalino que experimentan los iones  $\text{Er}(+3)$ , en estos dos cristales anfitriones es similar o distinto?. Para efectos ilustrativos y de completitud, el lector es referido a los espectros de luminiscencia a 20 K en el rango de energías entre 18.280 y 17.660 en  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la transición  $|(^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2}) \Gamma\rangle + \nu_m$  para los sistemas  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$  [4]. Para estos sistemas, el ajuste de parámetros ha sido realizado por estos autores, siguiendo la estrategia que se indica a continuación: (1) Para los dos cristales los siguientes parámetros;  $\alpha = 15, 90$ ,  $\beta = -632$ ,  $\gamma = 2017$ ,  $T^2 = 300$ ,  $T^3 = 48$ ,  $T^6 = -342$ ,  $T^7 = 214$ ,  $T^8 = 449$ ,  $M^0 = 4, 5$  y  $P^2 = 667$ , en unidades  $\text{cm}^{-1}$ , se han mantenido constantes. (2) En ambos cristales, indica el número de niveles de energías utilizados en el procedimiento de optimización matemática y  $\sigma$  es la desviación cuadrática media.

El ajuste realizado por estos autores indica que los valores optimizados de los parámetros de campo cristalino, con interacción de configuraciones para estas elpasolitas conducen a valores muy parecidos entre sí. El lector es invitado a revisar la Tabla 15 del trabajo de Tanner y colaboradores [4] si se desea analizar las bondades y limitaciones de estos enfoques y modelos que utilizan una sobre-parametrización, la cual a nuestro juicio oscurece tanto la física como la química del problema que se desea entender.

TABLA I. Parámetros optimizados para  $\text{Er}(+3)$  en las elpasolitas de  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$

Parámetro	$\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ N1	$\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ N2	$\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ L1
$E_{avg}$	35.268 (19)	35.282 (29)	35.279 (27)
$F^2$	97.273 (55)	97.417 (79)	97.390 (74)
$F^4$	69.131 (60)	69.161 (65)	69.198 (61)
$F^6$	48.340 (69)	48.889 (101)	48.810 (94)
$\xi$	2.362 (8)	2.358 (7)	2.359 (7)
$B_0^4$	1.492 (36)	1.374 (34)	1.348 (32)
$B_0^6$	163 (21)	174 (18)	165 (17)
$N$	41	26	26
$\sigma$	18, 4	14, 9	13, 9

En un trabajo posterior, Crooks y colaboradores [28], utilizaron mediciones de los espectros de absorción a 10 K, para la elpasolita,  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , en el rango de energías comprendido entre los 6.000 y 26.000  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo a estos autores, empleando intensidades absolutas de líneas asociadas a diversas excitaciones electrónicas sería posible hacer predicciones con relación a las fuerzas del oscilador del tipo dipolo eléctrico (mecanismo vibrónico) y de los parámetros intrínsecos de intensidades  $A_t^{-\lambda}$  [7], para lo cual emplearon un conjunto de 60 excitaciones electrónicas permitidas por un mecanismo vibrónico. Del análisis de los espectros electrónicos para estos sistemas, es posible inferir que, el así llamado “efecto, Jahn-Teller” no juega un rol de importancia para estos sistemas cristalinos. Recordemos que este cálculo, tiene como sustento el modelo de superposición de Newman [22-25] y su generalización a un modelo vibrónico, fue realizada pioneramente por Richardson y Reid [3], con referencia al sistema  $\text{UCl}_6^{2-}$ . Algunas conclusiones de esta aplicación a la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , derivadas del trabajo de Crooks y colaboradores, se pueden resumir de la forma que se indica:

- La correlación resultante entre los valores observados y los ajustados para las intensidades vibrónicas de las diversas líneas del espectro de absorción, sugiere que resulta imposible ajustar todos los “picos de absorción” del espectro como también es preciso reconocer que asignaciones únicas y no ambiguas de estos son ciertamente impracticables.
- Los parámetros del modelo vibrónico generalizado de Newman;  $A_t^{-\lambda}$ , obtenidos por este procedimiento de ajuste para las transiciones vibrónicas estudiadas, son en términos generales “consistentes”, con la notable excepción del parámetro  $A_5^{-6}$ , asociado a la deformación del ángulo  $\alpha(\text{Cl-Er-Cl})$  de simetría  $\tau_{2u}$ . Los signos son opuestos a los correspondientes a los modos  $\nu_3$  y  $\nu_4$  del “cluster”  $\text{ErCl}_6^{3-}$ .
- No obstante que los valores estimados para estos parámetros son “inconsistentes”, sus signos asociados, los cuales suministran información con relación a la contribución dominante en el acoplamiento vibrónico, pueden ser “solo determinados” con algún grado de precisión.
- Con relación al momento de transición dipolar eléctrico: La contribución estática (campo cristalino) proporciona signos negativos para los parámetros  $A_1^{-2}$ ,  $A_5^{-4}$  y  $A_5^{-6}$  y signos positivos para  $A_3^{-2}$ ,  $A_3^{-4}$  y  $A_7^{-6}$ . En cambio, para la contribución dinámica al momento de transición dipolar eléctrico total (polarización de ligandos), los signos de  $A_3^{-2}$  y  $A_7^{-6}$  se esperan que tengan signos negativos y en cambio con signo positivo para  $A_5^{-4}$ . Adicionalmente, obedecen la regla empírica, la cual nos sugiere que los parámetros  $A_{\lambda+1}^{-\lambda}$ , deben estar de acuerdo con los correspondientes al modelo de

polarización de ligandos, en cambio para los parámetros  $A_{\lambda+1}^{-\lambda}$  deben seguir las tendencias observadas en campo cristalino.

- e) El modelo de superposición de Newman, predice que los parámetros de intensidades caracterizados por  $t = \lambda$  son nulos. En todo caso, cuando son incluidos en el procedimiento de ajuste numérico, se concluye que sus valores son a lo menos dos ordenes de magnitud menores que los parámetros para los cuales  $t = \gamma \pm 1$  y, en consecuencia son generalmente ignorados.

A modo de conclusión, Ning y colaboradores [40], concluyen que la aplicación de este modelo generalizado de Newman al sistema  $\text{ErCl}_6^{3-}$  en el cristal anfitrión  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , produce para los parámetros de intensidades un ajuste razonable, para los tres falsos orígenes del “cluster”  $\text{ErCl}_6^{3-}$ . Los signos de los parámetros de intensidades  $A_{t=\gamma\pm 1}^{-\lambda}$ , están de acuerdo con las predicciones con la notable excepción del signo correspondiente al parámetro  $A_5^{-6}$  asociado al modo normal de vibración  $\nu_6$ . De acuerdo a estos autores, el “éxito” del modelo sugiere que los modos de vibración del “cluster” son los que efectivamente juegan un rol decisivo en la estimación de intensidades vibrónicas. Los valores de los parámetros de intensidades, reportados por estos autores se indican en la Tabla II.

Como señalamos anteriormente, una situación de gran interés para nuestro grupo, dice relación con la emisión  $|(^4S_{3/2})\Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2})\Gamma\rangle$ , en el cristal puro,  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ . Al respecto, el estudio experimental realizado por Crooks y colaboradores [28], entrega valores para las fuerzas del oscilador en absorción a temperaturas de 20 K. Para los modos normales  $\nu_3$  y  $\nu_4$  del “cluster”, se entrega la frecuencia correspondiente al modo transversal (TO-mode) en cada uno los casos. En el caso del modo  $\nu_6$ , el valor corresponde al modo *zone boundary* (ZB). Con relación al análisis vibracional y detalles experimentales, sabemos que en la aproximación de 7-núcleos, la representación vibracional es expresable de la forma que se indica:  $\Gamma = \alpha_{1g}(\nu_1) + \varepsilon_g(\nu_2) + 2\tau_{1u}(\nu_3, \nu_4) + \tau_{2g}(\nu_5) + \tau_{2u}(\nu_6)$ . Es directo observar que los modos normales impares son promotores, en carácter en los mecanismos vibrónicos de inten-

TABLA II. Parámetros intrínsecos de intensidades para el ión complejo  $\text{ErCl}_6^{3-}$ . (Cada uno de los modos normales de vibración ha sido ajustado individualmente. Los valores se entregan en unidades de  $10^{-11}\text{cm}^{-1}$ . El signo “+” se usa, cuando no existe valor observado).

Parámetro	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_6$
$A_1^{-2}$	-10.9	-8.23	+
$A_3^{-2}$	-27.0	-1.0	-52.6
$A_3^{-4}$	62.8	77.1	16.7
$A_5^{-4}$	11.0	11.57	25
$A_5^{-6}$	-6.7	-20.9	6.9
$A_7^{-6}$	-16.4	-4.9	-9.9

TABLA III. Frecuencias Infrarrojo y Raman

Compuesto	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
$\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ (300 K)	287	—	253, 5	118	129, 5	—
$\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ (10-40 K)	298	236	268	116	126	86
$\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$ (300 K)	282	(219t)	—	—	140(4)	—
$\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$ (10 K)	—	—	261	124	—	102
$\text{Rb}_2\text{LiErCl}_6$ (10 K)	—	—	266	125	—	104

TABLA IV. Cocientes de absorbancias integradas para la estructura vibrónica de las transiciones electrónicas en la elpasolita

Modo	Número de onda	N	
		% de la absorbancias total	Integrada y desviación estándar
$\nu_3$ (LO)	286	15.6 (3,3)	
$\nu_3$ (TO)	259	49.4 (4,5)	35
$\nu_3$ (ZO)	244	35.0 (4,8)	
$\nu_4$ (LO)	131	17.6 (2,7)	
$\nu_4$ (TO)	108	66.4 (9,3)	29
$\nu_4$ (ZB)	116	16.0 (5,3)	
$\nu_6$ (ZC)	86	67.3 (4,2)	
$\nu_6$ (ZB)	78	32.7 (4,2)	25

N: número de transiciones vibrónicas distintas para las cuales se realizan mediciones experimentales

sidades espectrales. Los números de ondas de modos normales internos del ión complejo  $\text{ErCl}_6^{3-}$ , determinados de mediciones en espectroscopía Raman e Infrarrojo, a temperatura ambiente se reportan en la Tabla III, a continuación. En esta misma tabla, las frecuencias determinadas por espectroscopía Raman para  $\nu_1, \nu_2$  y  $\nu_5$ , son también reportadas.

El experimento indica que cada uno de los orígenes vibrónicos del espectro electrónico está constituido por varios picos y en consecuencia la forma de asignarlos está abierta al debate académico. Así, en la región de los orígenes vibrónicos  $\nu_3$  y  $\nu_4$ , en cada uno de los casos aparecen tres bandas, en cambio en la región en la cual aparece  $\nu_6$  se manifiestan dos bandas. De esta forma, las absorbancias integradas relativas de las componentes de cada uno de los orígenes vibrónicos son muy similares para transiciones que involucran distintos multipletes y estados electrónicos terminales de distinta simetría.

De la Tabla III, es posible apreciar lo siguiente: el número de ondas para la vibración totalmente simétrica  $\nu_1$  aumenta, para la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , para una contracción del cristal,  $\Delta a$  estimada entre 5 y 10 pm. Un comportamiento similar se aprecia para el modo  $\nu_3$ , sin embargo una disminución en

el número de ondas debería apreciarse para un descenso de la temperatura desde 300 K a 40 K, si escogiésemos las dos componentes vibrónicas de menor energía para asignarlas a los modos  $\nu_3$ , de las ramas del tipo TO y LO.

Acá lo realizado para la confección de la Tabla III, es asignar los *peaks* en las vecindades de  $259\text{ cm}^{-1}$  y  $268\text{ cm}^{-1}$  a las componentes TO y LO del modo  $\nu_3$  respectivamente y, adicionalmente aceptamos algún grado de contribución a la intensidad proveniente del "zone boundary" - ZB- modo normal de vibración totalmente simétrico  $\nu_1$ . La componente TO es más intensa que la LO y esta última presenta una forma característica de una banda triangular. Adicionalmente, las componentes TO y LO de  $\nu_4$  se asignan a las frecuencias  $108\text{ cm}^{-1}$  y  $131\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente con una contribución del modo ZO de  $\nu_5$ . Las frecuencias asociadas a los números de ondas  $\nu_3$  y  $\nu_4$  son calculadas a partir de la relación:

$$\nu_i^2 = \frac{1}{3} [2 \{ \nu_i^2 (TO) \} + \nu_i^2 (LO)] .$$

La tercera componente observada en la región del origen vibrónico, en la vecindad de  $244\text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo ZB, el cual aparece muy cercano al número de ondas del modo normal  $\nu_2$ , activo en Raman. Dos componentes son observa-

das en la región del modo  $\nu_6$ , en el espectro electrónico de la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ . El más intenso es asignado al llamado modo  $\nu_6$ , "zone center mode". De igual forma, al observar las frecuencias informadas en la Tabla III, apreciamos que los números de ondas asociados a los modos normales de frecuencias  $\nu_4$  y  $\nu_6$ , aumentan desde la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$  a la correspondiente a la estructura  $\text{Cs}_2\text{LiErCl}_6$ .

La correcta asignación de los falsos orígenes es de importancia para esquemas parametrizados, por cuanto siguiendo este procedimiento se determinan las absorbancias integradas para estos modos normales impares del ión complejo  $\text{ErCl}_6^{3-}$ . Los valores de los cuocientes de las absorbancias integradas para la estructura electrónica de las transiciones de la elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ , se entregan para efectos ilustrativos en la Tabla IV, a continuación.

Para efectos ilustrativos de los aspectos mecánicos, que deseamos enfatizar en este artículo, entregamos las fuerzas del oscilador para una serie de transiciones vibrónicas en los cuales participan distintos estados terminales y los respectivos modos normales impares de vibración del *cluster*,  $\text{ErCl}_6^{3-}$ . Los valores entregados en esta tabla, fueron reportados por Crooks y colaboradores [28] y corresponden a absorciones medidas a la temperatura de 20 K.

TABLA V. Fuerza del oscilador ( $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ ). Absorciones desde el estado  $|(^4I_{15/2})^a \Gamma_8\rangle$

No. de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nivel vibrónico Final	Fuerza del Observado	Osc. $f_{ij}/10^{-8}$ Cálculado
6579	$(^4I_{13/2}) \Gamma_6 + \nu_6$	0.0274	0.043
6600	$\Gamma_6 + \nu_4$	0.083	0.076
6788, 6792	$b\Gamma_8, b\Gamma_7 + \nu_4$	$< 0.0246$	(0, 14)
6942, 6946	$b\Gamma_8, b\Gamma_7 + \nu_6$	0.240	(0.14)
10250	$(^4I_{11/2}) \Gamma_6 + \nu_6$	0.216	0, 13
10271	$\Gamma_6 + \nu_4$	$< 0.17$	0.1
10318	$b\Gamma_8, b\Gamma_7 + \nu_6$	0.152	0.11
10340	$b\Gamma_8, b\Gamma_7 + \nu_4$	0.0990	0.079
10493	$b\Gamma_8, b\Gamma_7 + \nu_3$	0.620	1.01
12440	$(^4I_{11/2}) a\Gamma_8 + \nu_6$	0.156	0.12
12463	$a\Gamma_8 + \nu_4$	0.082	0.063
12507	$\Gamma_6 + \nu_6$	0.013	0.007
12527	$\Gamma_6 + \nu_4$	0.0054	0.0091
12585	$b\Gamma_8 + \nu_6$	0.058	0.063
12606	$b\Gamma_8 + \nu_4$	0.121	0.10
12680	$\Gamma_6 + \nu_3$	0.042	0.090
12759	$b\Gamma_8 + \nu_3$	0.068	0.24
15236	$(^4F_{9/2}) a\Gamma_8 + \nu_6$	0.411	0.19
15259	$a\Gamma_8 + \nu_4$	0.040	0.0042
15330	$b\Gamma_8 + \nu_6$	0.562	0.548
15332	$b\Gamma_8 + \nu_4$	0.722	0.61
15412	$a\Gamma_8 + \nu_3$	0.049	0.0016
15422	$\Gamma_6 + \nu_6$	$< 0.025$	0.39
15443	$\Gamma_6 + \nu_4$	0.307	0.21

15505	$b\Gamma_8 + \nu_3$	0.609	0.65
15596	$\Gamma_6 + \nu_3$	0.454	0.36
18348	$(^4S_{3/2})\Gamma_8 + \nu_6$	0.279	0.81
18370	$\Gamma_8 + \nu_4$	0.929	0.848
18522	$\Gamma_8 + \nu_3$	0.519	0.49
19092	$(^2H_{11/2})a\Gamma_8 + \nu_6$	3.86	5.9
19153	$\Gamma_7 + \nu_4$	0.68	1.1
19216	$b\Gamma_8 + \nu_6$	14.33	17.0
19276	$\Gamma_6 + \nu_4$	6.94	7.63
19390	$b\Gamma_8 + \nu_3$	4.94	5.49
19428	$\Gamma_6 + \nu_3$	4.37	4.21
20459	$(^4F_{7/2})\Gamma_6 + \nu_6$	0.47	0.29
20480	$\Gamma_6 + \nu_4$	0.44	0.51
20529	$\Gamma_8 + \nu_6$	0.85	0.44
20551	$\Gamma_8 + \nu_4$	0.38	0.59
20570	$\Gamma_7 + \nu_4$	0.059	0.075
20632	$\Gamma_6 + \nu_3$	0.766	0.68
20703	$\Gamma_8 + \nu_3$	0.233	0.12
20703	$\Gamma_7 + \nu_3$	0.085	0.097
22139	$(^4F_{5/2})\Gamma_8 + \nu_6$	0.175	0.13
22160	$\Gamma_8 + \nu_4$	0.068	0.017
22219	$\Gamma_7 + \nu_6$	0.013	0.018
22240	$\Gamma_7 + \nu_4$	< 0.007	0.002
22312	$\Gamma_8 + \nu_3$	0.150	0.059
22392	$\Gamma_7 + \nu_3$	0.016	0.0073
22527	$(^4F_{3/2})\Gamma_8 + \nu_6$	0.078	0.041
22250	$\Gamma_8 + \nu_4$	0.185	0.11
22701	$\Gamma_8 + \nu_3$	0.264	0.24
24513	$(^4G_{9/2})a\Gamma_8 + \nu_6$	0.18	0.41
24546	$\Gamma_6 + \nu_6$	0.22	0.23
24565	$\Gamma_6 + \nu_4$	0.28	0.67
24605	$b\Gamma_8 + \nu_6$	0.16	0.06
24627	$b\Gamma_8 + \nu_4$	0.20	0.10
24686	$a\Gamma_8 + \nu_3$	0.11	0.118
24720	$\Gamma_6 + \nu_3$	0.054	0.052
24779	$b\Gamma_8 + \nu_3$	0.53	0.42
26185	$(^2H_{11/2})a\Gamma_8 + \nu_6$	6.27	9.50
26206	$a\Gamma_8 + \nu_4$	7.80	8.00
26272	$\Gamma_7 + \nu_6$	7.74	10.0
26292	$\Gamma_7 + \nu_4$	0.49	0.32
26358	$b\Gamma_8 + \nu_3$	2.90	2.95
26443	$b\Gamma_8 + \nu_6, \Gamma_7 + \nu_4$	20.70	(23, 7)
26465	$b\Gamma_8 + \nu_4$	9.90	9.96
26498	$\Gamma_6 + \nu_6$	38.16	34.00
26521	$\Gamma_6 + \nu_4$	10.60	9.84
26617	$b\Gamma_8 + \nu_3$	7.26	6.60
26672	$\Gamma_6 + \nu_3$	8.19	8.48

TABLA VI. Datos de energía vibracional (cm<sup>-1</sup>) para a 300-10 K. Modo de energía grupo de celda unitaria ( $S_i, i=1-10; \text{cm}^{-1}$ )

Ln	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$	$S_{10}$
Pr	—	—	—	—	48 <sup>a</sup>	262 <sup>a</sup>	111 <sup>a</sup>	219 <sup>a</sup>	59 <sup>a</sup>	89 <sup>a</sup>
Eu	288 <sup>b</sup>	212 <sup>b</sup>	(20)	132 <sup>b</sup>	(50)	263 <sup>a</sup>	119 <sup>a</sup>	(215)	(59)	95 <sup>a</sup>
Calc.	274	194	20	145	57	293	105	178	59	101
Er	285	219	—	140	52	261 <sup>b</sup>	124 <sup>b</sup>	209 <sup>b</sup>	—	102 <sup>b</sup>
Yb	288	—	—	144	56	259 <sup>a</sup>	129 <sup>a</sup>	215 <sup>a</sup>	—	109 <sup>a</sup>
Tm	289	220	—	146	—	—	—	—	—	—

TABLA VII. Datos de energía vibracional (cm<sup>-1</sup>) para M<sub>2</sub>ALnF<sub>6</sub> puro y M<sub>2</sub>AYF<sub>6</sub>:Ln<sup>3+</sup> a 300-10 K. Modo de energía grupo de celda unitaria ( $S_i, i=1-10; \text{cm}^{-1}$ )

M, A, Ln	Referencia	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$	$S_{10}$
Cs, K, Pr	[38]	456 <sup>a</sup>	352 <sup>a</sup>	(50)	174 <sup>a</sup>	53 <sup>a</sup>	(370)	(137)	(170)	72 <sup>a</sup>	98 <sup>a</sup>
Cal		457	355	49	172	52	376	154	201	63	91
Cs, K, Y:Eu	[18]	—	—	—	—	—	372 <sup>a</sup>	139 <sup>a</sup>	174 <sup>a</sup>	—	99 <sup>a</sup>
Cs, K, Gd	[8]	473	380	—	185	—	372	140	165	72	—
Cs, K, Yb	T,[32]	490 <sup>a</sup>	370	—	195	54 <sup>a</sup>	413 <sup>a</sup>	153 <sup>a</sup>	174 <sup>a</sup>	72 <sup>a</sup>	115 <sup>a</sup>
Cs, K, La	[8]	443	334	—	—	—	357	130	170	65	—
Cs, K, Y	[8]	476	382	—	194	—	412	160	200	75	—
Rb, K, Y	[39]	470	—	—	210	60	—	—	—	—	—
Cs, Na, Tm	T	473	373	(50)	203	65 <sup>a,b</sup>	401 <sup>a</sup>	173 <sup>a</sup>	249 <sup>a</sup>	92 <sup>a,b</sup>	137 <sup>a</sup>
Cal		468	362	49	218	68	397	178	238	79	134
Cs, Na, Y:Eu	[40]	—	—	—	—	65 <sup>a</sup>	373 <sup>a</sup>	162 <sup>a</sup>	252 <sup>a</sup>	55 <sup>a,b</sup>	123 <sup>a</sup>
Cs, Na, Y	[40]	467	363	—	200	69	—	—	—	—	—
Cs, Na, Tb	[41]	468	362	—	—	—	—	—	—	—	—
Rb, Na, Eu	[42]	—	—	—	—	—	388	150	140 <sup>b</sup>	72	110
Rb, Na, Ho	[43]	498 <sup>a</sup>	396 <sup>a</sup>	50	205 <sup>a</sup>	75 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—
Rb, Na, Tm	[43, 44]	500	404	(50)	210	76	420	161	222	87	125
Cal		500	402	50	213	76	423	158	227	84	124

Con relación a estos sistemas del tipo elpasolitas estequiométricas del tipo Cs<sub>2</sub>NaLnCl<sub>6</sub>, entregamos datos de frecuencias vibracionales, ver Tabla VI, correspondientes a las coordenadas de simetría ( $S_i : i = 1 - 10$ ), en los cuales hemos remplazado el contra-ión Sodio(+1) por Litio(+1).

En este trabajo excepto para  $Ln = Tm$ , los valores que se reportan entre paréntesis fueron supuestos, para llevar a cabo el ajuste. Adicionalmente, los valores calculados (cal) han sido redondeados al entero más próximo. Los valores a temperatura ambiente excepto <sup>a</sup>20K, <sup>b</sup>85K.

De igual forma en la Tabla VII, entregamos una serie bastante completa de datos experimentales para una serie importantes de compuestos del tipo elpasolitas estequiométricas.

Los valores entre paréntesis, fueron supuestos para el refinamiento del cálculo. Los valores calculados (calc.) están redondeados al entero más próximo <sup>a</sup>120 - 10 K, <sup>b</sup>dato experimental incierto.

En un número importante de ocasiones, hemos desarrollado ideas con relación a modelos vibrónicos en la aproximación de 7-núcleos, todo lo cual significa desprestigiar el acoplamiento entre las vibraciones internas y las externas. En todo caso por razones de completitud en un modelo de campo de fuerzas aproximado de 10-parámetros, es posible adelantar desde un punto de vista cualitativo la relevancia de este acoplamiento. Al mismo tiempo, es preciso señalar en forma enfática que estas modelaciones realizadas por Ning *et al.* [40], siguiendo el trabajo pionero de Lentz [39], en el caso de la elpasolita Cs<sub>2</sub>Na Pr Z<sub>6</sub>, donde Z=F<sup>1-</sup>, Cl<sup>1-</sup>, Br<sup>1-</sup>, las interacciones de corto alcance conducen a una matriz  $L$  (matriz de las amplitudes de vibración:  $S = LQ$ , para los modos normales impares del bloque de simetría  $\tau_{1u}$  de la forma que se indica en la Tabla VIII, que se entrega a continuación:

TABLA VIII. Elementos de la matriz  $L(T_{1u})$ , para los compuestos seleccionados  $M_2ALnX_6$ 

	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$
<b>Cs<sub>2</sub>NaPrCl<sub>6</sub> (300 K)</b>				
$S_6$ (249 cm <sup>-1</sup> )	0, 8745	0, 338	0, 4839	0, 0075
$S_7$ (104 cm <sup>-1</sup> )	-0, 0731	0, 9169	0, 326	0, 2186
$S_8$ (168 cm <sup>-1</sup> )	-0, 076	-0, 1848	0, 9387	0, 281
$S_9$ (53 cm <sup>-1</sup> )	-0, 0273	0, 0562	0, 0922	0, 9938
<b>Cs<sub>2</sub>NaPrBr<sub>6</sub> (300-20 K)</b>				
$S_6$ (183 cm <sup>-1</sup> )	0, 7072	0, 1897	0, 6516	0, 1982
$S_7$ (72 cm <sup>-1</sup> )	-0, 1484	0, 9111	0, 2891	0, 2537
$S_8$ (150 cm <sup>-1</sup> )	-0, 2834	-0, 1543	0, 9382	0, 1249
$S_9$ (44 cm <sup>-1</sup> )	-0, 0368	-0, 122	0, 0668	0, 9896
<b>Cs<sub>2</sub>NaTmF<sub>6</sub> (300 - 10 K)</b>				
$S_6$ (401 cm <sup>-1</sup> )	0, 93	-0, 144	0, 263	-0, 214

A esta altura de la discusión, es relevante señalar que los elementos de la matriz de amplitudes de vibración, reportados en la Tabla VIII, tienen un valor cualitativo importante, pero de validez restringida. Se previene al lector que las contribuciones de tipo coulombico a la matriz dinámica no han sido consideradas y en consecuencia, será preciso realizar modificaciones importantes en futuros trabajos en dinámica de cristales para estos sistemas. Recordemos, al pasar que la dispersión observada para los modos de simetría impares de esta simetría se debe esencialmente a estas interacciones de largo alcance.

En cálculos vibrónicos previos, realizados en este laboratorio examinamos con detalle los espectros de emisión para la elpasolita clorada de Er(+3) en ambiente cúbico.

Las emisiones estudiadas, ver Refs. 27, 37 y 49 comprenden las emisiones  $|(^4I_{13/2})\Gamma_l\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2})\Gamma_k\rangle + \nu_m$  y  $|(^4S_{3/2})\Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2})\Gamma\rangle + \nu_m$  para  $m = 3, 4, 6$ . Los resultados obtenidos, en el modelo de 7-átomos se indican a continuación en la Tabla IX.

En el caso de las emisiones:

$$|(^4I_{13/2})\Gamma_l\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2})\Gamma_k\rangle + \nu_m,$$

los resultados obtenidos en el modelo de 7-núcleos es el que se indica a en la Tabla IX.

Los valores de intensidades espectrales observados son escasos [28] y se refieren a las siguientes transiciones vibrónicas (absorciones), que se indican en la Tabla X.

Es interesante comparar los valores de las Tablas IX y X. Adicionalmente, parece ser, poco sostenible, el que estos autores sean capaces de asignar e identificar transiciones electrónicas, tan cercanas en energías. Todo lo anterior, debe en consecuencia ser observado por el lector con cautela por cuanto las superposiciones de transiciones es altamente probable para este cristal. No obstante, nuestras predicciones

teóricas, ver Tabla XI, indican que las fuerzas del oscilador globales son esencialmente correctas y con cautela podemos argumentar que el modelo de 7-núcleos que utilizamos en las Refs. 27, 37 y 49 goza de utilidad y es lo suficientemente flexible como para acomodar intensidades en este tipo de materiales de alta complejidad. Existe información experimental con relación a la absorción

$$|(^4S_{3/2})\Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2})\Gamma\rangle + \nu_m,$$

donde:  $m = 3, 4, 6$ . Del trabajo de Crooks y colaboradores [28], los valores experimentales se indican en la Tabla XI.

Para esta excitación electrónica, los espectros de luminiscencia para las elpasolitas  $Cs_2NaErCl_6$  y  $Cs_2LiErCl_6$ , en la región de energías entre 17.660 y 18.280  $cm^{-1}$  a la temperatura de 20 K, se entregan en la Ref [4]. Para este tipo de sistemas, existe evidencia empírica sólida, la cual indica que las transiciones electrónicas

$$|(^4I_{15/2})a\Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4S_{3/2})\Gamma\rangle + \nu_m,$$

donde:  $\Gamma = \Gamma_6, \Gamma_7, {}^a\Gamma_8, {}^b\Gamma_8, {}^c\Gamma_8$  corresponden a los "picos más intensos" de los espectros. Un análisis directo de los estados de multiplete involucrados ( $SLJ$ ), nos conduce a una regla de selección estática del tipo:  $\Delta J = 6$ , lo cual en un cálculo directo como los realizados a la fecha nos entregaría una predicción de intensidad espectral asociada a esta excitación, en el rango de  $10^{-10} - 10^{-12}$ , es decir a lo menos dos órdenes de magnitud menores que el valor observado ( $1,73 \times 10^{-8}$ ). Para intentar la racionalización de estas intensidades espectrales, hemos sugerido que la emisión ocurre por medio de una cascada radiativa de la forma que se indica:  $|(^4S_{3/2})\Gamma_8\rangle \rightarrow |(^4I_{11/2})\Gamma'\rangle \rightarrow |(^4I_{15/2})\Gamma\rangle$ . Los resultados de nuestros cálculos, basados en este mecanismo de decaimiento radiativo se entregan en la Tabla XII.

TABLA IX. Distribución de intensidades vibrónicas relativas y fuerzas del oscilador completa para algunas transiciones vibrónicas seleccionadas

Transición Electrónica	$f(\nu_3) : f(\nu_4) : f(\nu_6)$	$f_{ij}/10^{-9}$
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow \Gamma_6 \left(\frac{13}{2}\right)$	0.50 : 0.80 : 1.00	0.03
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	3.20 : 1.00 : 0.50	1.07
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	5.40 : 1.00 : 0.01	0.08
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.02 : 1.03	3.71
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	4.44 : 1.00 : 0.00	0.30
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow \Gamma_6 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 8.10 : 0.20	1.26
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	9.80 : 1.00 : 0.20	1.11
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.04 : 1.30	2.88
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.06 : 0.30	1.31
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.08 : 0.00	6.25
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow \Gamma_6 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.01 : 0.01	0.16
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 1.00 : 0.80	2.07
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	0.01 : 1.00 : 0.01	0.05
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 2.40 : 1.50	0.01
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	7.50 : 0.00 : 1.00	4.10
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow \Gamma_6 \left(\frac{13}{2}\right)$	0.50 : 0.80 : 1.00	0.03
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	3.20 : 1.00 : 0.50	1.07
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	5.40 : 1.00 : 0.01	0.08
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.02 : 1.03	3.71
$\Gamma_6 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	4.44 : 1.00 : 0.00	0.30
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow \Gamma_6 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 8.10 : 0.20	1.26
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	9.80 : 1.00 : 0.20	1.11
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.04 : 1.30	2.88
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.06 : 0.30	1.31
${}^a\Gamma_8 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.08 : 0.00	6.25
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow \Gamma_6 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 0.01 : 0.01	0.16
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 1.00 : 0.80	2.07
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^b\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	0.01 : 1.00 : 0.01	0.05
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_7 \left(\frac{13}{2}\right)$	1.00 : 2.40 : 1.50	0.01
$\Gamma_7 \left(\frac{15}{2}\right) \leftarrow {}^a\Gamma_8 \left(\frac{13}{2}\right)$	7.50 : 0.00 : 1.00	4.10

TABLA X. Intensidades vibrónicas (\*) experimentales a temperatura de 20 K

Energía	Excitación	exp	calc
6579	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  \Gamma_6\rangle + \nu_6$	0.0274	0.043
6600	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  \Gamma_6\rangle + \nu_4$	0.0830	0.076
6788	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  b\Gamma_8\rangle + \nu_4$	< 0.246	(0, 14)
6792	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  b\Gamma_7\rangle + \nu_4$	< 0.246	(0, 14)
6942	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  b\Gamma_8\rangle + \nu_6$	0.240	(0, 14)
6946	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  b\Gamma_7\rangle + \nu_6$	0.240	(0, 14)

(\*): los valores indicados entre paréntesis no han sido utilizados en el ajuste numérico [28]

TABLA XI.

Energía	Excitación	exp	calc
18348	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  \Gamma_8\rangle + \nu_6$	0.279	0.81
18370	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  \Gamma_8\rangle + \nu_4$	0.929	0., 848
18522	$ a\Gamma_8\rangle \rightarrow  \Gamma_8\rangle + \nu_3$	0.519	0.49

-los valores de las fuerzas del oscilador deben ser multiplicadas por  $1 \times 10^{-8}$ .

-Intensidades vibrónicas (exp): 1.75 : 3.33 : 1.00

TABLA XII. Fuerza del oscilador e intensidad vibrónica relativa.

Para la emisión  $\left| \left( {}^4S_{\frac{3}{2}} \right) \Gamma_8 \right\rangle \rightarrow \left| \left( {}^4I_{\frac{15}{2}} \right) \Gamma \right\rangle$  en el cristal  $Cs_2NaErCl_6$

a. Expresión general para la fuerza del oscilador de cada origen individual vibrónico:

$$f_3 = 1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_3) \rangle^2 \Delta\nu_{i,j} (U_3L_{33} + U_4L_{43})^2$$

$$f_4 = 1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_4) \rangle^2 \Delta\nu_{i,j} (U_3L_{43} + U_4L_{44})^2$$

$$f_5 = 1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_6) \rangle^2 \Delta\nu_{i,j} (U_6L_{66})^2$$

b. Transiciones electrónicas: (Las representaciones irreductibles  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  pueden ser etiquetadas como  $E', E'', U'$  de acuerdo a la notación de Millikan).

b.1 La emisión  ${}^4S_{\frac{3}{2}}U' \rightarrow {}^4I_{\frac{15}{2}}E'$

Fuerza del oscilador:

$$1.085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_t) \rangle^2 \Delta\nu_t : \begin{array}{ll} t = 3 & 0,01269 \\ t = 4 & 0,02873 \\ t = 6 & 0,03948 \end{array}$$

Intermediario	$f_3$	$f_4$	$f_6$
$E'_{\frac{11}{2}}$	0.0007665	0.0006091	0.0000553
$E''_{\frac{11}{2}}$	0.0005926	0.0012842	0.0012199
$U'^a_{\frac{11}{2}}$	0.0006510	0.0000804	0.0004896
$U'^b_{\frac{11}{2}}$	0.0005419	0.0010084	0.0008646
	0.0025520	0.0029821	0.0026294

$$f_3 : f_4 : f_6 = 1.00 : 1.17 : 1.03$$

Fuerza total del oscilador:

$$f = 1,566 \times 10^{-9} \cdot \left( \text{en unidades de } \left( A_4 \right)^2 \right) \text{ con } (A_4 = 0,000438e)$$



b.2 La emisión  ${}^4S_{3/2}U' \rightarrow {}^4I_{15/2}E''$

Fuerza del oscilador:

$$1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_t) \rangle^2 \Delta\nu_t : \begin{matrix} t = 3 & 0,01286 \\ t = 4 & 0,02911 \\ t = 6 & 0,03999 \end{matrix}$$

Intermediario	$f_3$	$f_4$	$f_6$
$E'_{11/2}$	0.0005414	0.0014992	0.0013997
$E''_{11/2}$	0.0016769	0.0014002	0.0022554
$U'_{11/2}^a$	0.0034336	0.0308100	0.0141085
$U'_{11/2}^b$	0.0016834	0.0530646	0.0057426
	0.0073353	0.0867740	0.0235062

$$f_3 : f_4 : f_6 = 1,00 : 11,83 : 3,20$$

Fuerza total del oscilador:

$$f = 2,256 \times 10^{-8}. \quad \left( \text{en unidades de } (A_4)^2 \right. \\ \left. \text{con } (A_4 = 0,000438e) \right).$$

b.3 La emisión  ${}^4S_{3/2}U' \rightarrow {}^4I_{15/2}U'^a$

Fuerza del oscilador:

$$1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_t) \rangle^2 \Delta\nu_t : \begin{matrix} t = 3 & 0,01288 \\ t = 4 & 0,02915 \\ t = 6 & 0,04005 \end{matrix}$$

Intermediario	$f_3$	$f_4$	$f_6$
$E'_{11/2}$	0.0016242	0.0000466	0.0007730
$E''_{11/2}$	0.0062545	0.0113627	0.0007730
$U'_{11/2}^a$	0.0059531	0.0029733	0.0012936
$U'_{11/2}^b$	0.0168110	0.0017752	0.0086588
	0.0306428	0.0161578	0.0107254

$$f_3 : f_4 : f_6 = 1,00 : 0,53 : 0,35$$

Fuerza total del oscilador:

$$f = 1,104 \times 10^{-8}. \quad \left( \text{en unidades de } (A_4)^2 \right. \\ \left. \text{con } (A_4 = 0,000438e) \right).$$

b.4 La emisión  ${}^4S_{3/2}U' \rightarrow {}^4I_{15/2}U'^b$

Fuerza del oscilador:

$$1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_t) \rangle^2 \Delta\nu_t : \begin{matrix} t = 3 & 0,01284 \\ t = 4 & 0,02906 \\ t = 6 & 0,04005 \end{matrix}$$

Intermediario	$f_3$	$f_4$	$f_6$
$E'_{11/2}$	0.0191483	0.0088604	0.0041532
$E''_{11/2}$	0.0002273	0.0007612	0.0017422
$U'_{11/2}^a$	0.0196953	0.0150938	0.0097482
$U'_{11/2}^b$	0.0013187	0.0086250	0.0010944
	0.0403896	0.0333404	0.0079380

$$f_3 : f_4 : f_6 = 1.00 : 0.83 : 0.20$$

Fuerza total del oscilador:

$$f = 1,567 \times 10^{-8}. \quad \left( \text{en unidades de } (A_4)^2 \right. \\ \left. \text{con } (A_4 = 0,000438e) \right).$$

b.5 La emisión  ${}^4S_{3/2}U' \rightarrow {}^4I_{15/2}U'^c$

Fuerza del Oscilador :

$$1,085 \times 10^{11} \langle Q(\nu_t) \rangle^2 \Delta\nu_t : \begin{matrix} t = 3 & 0,01267 \\ t = 4 & 0,02869 \\ t = 6 & 0,03942 \end{matrix}$$

Intermediario	$f_3$	$f_4$	$f_6$
$E'_{11/2}$	0.0766383	0.0200457	0.0169231
$E''_{11/2}$	0.0006234	0.0004935	0.0011314
$U'_{11/2}^a$	0.0024846	0.0003672	0.0000197
$U'_{11/2}^b$	0.0015052	0.0054913	0.0010052
	0.0812515	0.0263977	0.0190794

$$f_3 : f_4 : f_6 = 1.00 : 0.32 : 10.23$$

Fuerza total del oscilador:

$$f = 2,432 \times 10^{-8}. \quad \left( \text{en unidades de } (A_4)^2 \right. \\ \left. \text{con } (A_4 = 0.000438e) \right).$$

Un resumen de los resultados anteriores, nos conduce a la Tabla XIII, en lo que dice relación con la excitación electrónica  $|({}^4S_{3/2})\Gamma_8\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2})a\Gamma_8\rangle + \nu_3$ . Observamos que nuestro modelo es capaz de reproducir bastante bien la fuerza total del oscilador y en forma razonable la distribución de intensidades espectrales. Nuestro modelo no se basa en un ajuste forzado de las intensidades y considera que la superposición de transiciones es altamente probable de contaminar los resultados.

TABLE XIII.

	$ ({}^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow  ({}^4I_{15/2}) a\Gamma_8\rangle$	$f(\nu_3) : f(\nu_4) : f(\nu_6)$	$f \times 10^{-8}$
(a)	idem	2.85 : 1.15 : 1.00	1.104
(b)	idem	1.00 : 1.73 : 1.65	2.148
(c)	idem	1.86 : 3.30 : 1.00	1.730

-(a)este trabajo

-(b)Crooks y colaboradores

-(c) valores experimentales

## 5. Conclusión

En este trabajo de revisión, hemos examinado el método vibrónico de campo cristalino-polarización de ligandos (VCF-LP) para sistemas del tipo elpasolitas estequiométricas y en particular con referencia al sistema  $Cs_2NaErCl_6$  en el grupo espacial  $Fm3m$ . Nuestras predicciones teóricas han sido comparadas con cálculos en absorción realizados utilizando una adaptación vibrónica del método de superposición de Newman.

Resulta directo inferir que para estos sistemas, una forma de avanzar en la comprensión de los múltiples y complejos procesos, tanto radiativos como no radiativos nos conduce a obtener un modelo general en dinámica de cristales, con la inclusión explícita de las interacciones de corto y de largo alcance. De igual forma, para una de las emisiones reportadas en este estudio, a saber:  $|({}^4S_{3/2}) \Gamma_8\rangle \rightarrow |({}^4I_{15/2}) \Gamma\rangle$ , hemos propuesto “a two jump” mecanismo de modo de avanzar en la comprensión de la intensidad observada. La estrategia

y el modelo presentado en esta revisión, demuestran a nuestro juicio la importancia de desarrollar esquemas de cálculos novedosos, incorporando nuevas aproximaciones y relajando algunos supuestos. Observamos que los resultados obtenidos son tan buenos como es de esperar, considerando la complejidad del problema abordado y a su vez las limitaciones de nuestros modelos y estrategia de cálculo.

## Agradecimientos

RA desea expresar su gratitud a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile por el apoyo prestado durante el transcurso de esta investigación. A S-B desea agradecer a Conicyt por una beca de Doctorado por el período 2002-2004, la cual le ha posibilitado estudios conducentes al grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ciencias de los Materiales en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

- Z. Hazan y F.S. Richardson, *Molec. Phys.* **45** (1982) 1299.
- R. Acevedo, P.A. Tanner, T. Meruane y V. Poblete, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3976.
- P.A. Tanner, V.V.K. Kumar, C.K. Jayasanjar y M.F. Reid, *J.Alloys. Comp.* **225** (1995) 85.
- P.A. Tanner, V.V.K. Kumar, C.K. Jayasanjar y M.F. Reid, *J.Alloys. Comp.* **215** (1994) 349.
- J.P. Morley, T.R. Faulkner y F.S. Richardson, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 1710.
- T.R. Faulkner y F.S. Richardson, *Molec. Phys.* **36** (1978) 193.
- M.F. Reid y F.S. Richardson, *Molec. Phys.* **51** (1984) 1077.
- R. Acevedo *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **44 S1** (1988) 41.
- O. Hurtado, R. Acevedo y T. Meruane, *Rev. Mex. Fís.* **44 S1** (1988) 44.
- P.A. Tanner, R. Acevedo, O. Hurtado y T. Meruane, *J.Alloys. Comp.* **323-324** (2001) 718
- P.A. Tanner, *Molec. Phys.* **57** (1986) 837.
- P.A. Tanner, A. De Piante, F.S. Richardson y M.F. Reid, *Molec. Phys.* **60** (1987) 1037.
- P.A. Tanner, *Molec. Phys* (1988) **63** 365.
- C.A. Morrison, R.P. Leavitt y C.E. Wortman, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 2580.
- F.S. Richardson, M.F. Reid, J.J. Dallara y R.D. Smith, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 3813.
- B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Inter-Science, N.Y. 1965).
- M.F. Reid, F.S. Richardson y P.A. Tanner, *Molec.Phys.*, **60** (1978) 881.
- C.K. Jayakansar, F.S. Richardson y P.A. Tanner, *Molec.Phys.*, **61** (1987) 635.
- D.R. Foster, F.S. Richardson y R.W. Schwartz, *Molec.Phys.*, **82** (1985) 618.
- D.R. Foster y F.S. Richardson, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 1085.
- A. De Piante, F.S. Richardson y Z. Hasan, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 1102.
- D.J. Newman, G.G. Sui y W.Y. Fung, *J. Chem. Phys.* **15** (1982) 3113.
- G.G. Sui y D.J. Newman, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 4959.
- D.J. Newman, *Adv. Phys.* **20** (1971) 197.
- D.J. Newman y N.G. Betty, *Rep. Prog. Phys.* **52** (1981) 699.

26. R. Acevedo *et al.*, *J. Mol. Struct (Theochem)* **390** (1997) 109.
27. R. Acevedo, G. Navarro, T. Meruane, P.A. Tanner y Y.Y. Zhao, *Rev. Mex. Fís.* **47** (2001) 245.
28. S.M. Crooks, M.F. Reid, P.A. Tanner y Y.Y. Zhao, *J. Alloys Comp.* **250** (1997) 297.
29. W. Ryba-Romanowski, Z. Mazurak y B. Jezowska-Trzebiatowska, *J. Lumin.* **27** (1982) 177.
30. Z. Mazurak, E. Lukowiak, B. Jezowska-Trzebiatowska y W. Ryba-Romanowski, *J. Lumin.* **29** (1984) 47.
31. Z. Muzarak, E. Lukowiak, B. Jezowska-Trzebiatowska, *J. Lumin.* (1985) **33** 159.
32. G.E. Fish, M.H. North y H.J. Stapleton, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 4807.
33. E. Cortés, DSc. Thesis (Universidad de Chile, 1992)
34. M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford. University Press, 1945).
35. V. Poblete, DSc. Thesis (Universidad de Chile, 1998).
36. A.D. Craknell, *Group Theory in Solid State Physics* (Taylor and Francis, Ltd, London. Halsted, 1975).
37. G. Navarro, DSc. Thesis (Universidad de Chile, 2002).
38. Califano, V. Schettino y N. Neto, *Lattice Dynamics of Molecular Crystals* (Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York, 1981).
39. A. Lentz, *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 827.
40. L. Ning, P.A. Tanner y X. Shangda, *Vibrational Spectroscopy* **31** (2003) 51.
41. R. Acevedo y E. Cortés, *Theoretical Chemistry Accounts.* **107** (2002) 187.
42. R. Acevedo, T. Meruane y G. Navarro, *Acta Physica Polonica A.* **99** (2001) 233.
43. C. Clark, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1133.
44. W. Cochran y R. Cowley, *Handbuch der Physik. B* **25** (1967) 59.
45. R. Acevedo, E. Cortés, T. Meruane, S.O. Vásquez y C.D. Flint, *An. Quím.* **90** (1994) 334.
46. R. Acevedo, E. Cortés, T. Meruane, S.O. Vásquez y C.D. Flint, *An. Quím.* **90** (1994) 339.
47. G.P. Knudsen, F.W. Voss y R. Nevald, *In Rare Earths in Mod.Sci and Technol* (Plenum Press, N.Y, 1982) vol.3.
48. W.T. Carnal, P.R. Fields y K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49** (1961) 4412.
49. R. Acevedo, *Elementos Introductorios en Espectroscopia Atómica y Molecular. Aplicaciones a Sistemas de Interés Espectroscópico* (Red Internacional del Libro. ISBN:956-284-146-4, 2000)
50. E.B. Wilson Jr., J.C. Decius y P.C. Cross, *Molecular Vibrations* (A Wiley Interscience Publication, 1976).
51. S. Califano, *Vibrational States* (Interscience. N.Y, 1976)
52. P.A. Tanner y Y.Y. Shen, *Spectrochimica Acta A* **50** (1994) 997.