

24  
2y

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.  
FACULTAD DE CIENCIAS.

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DE  
INTERCAMBIO DE  $Eu^{2+}$  EN KBR.

FISICO

HECTOR JAVIER DURAND MANTEROLA

1991

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

Introducción.

Capítulo 1 Estudios sobre las bandas de absorción y de emisión.

1.1 Espectros de absorción.

1.2 Espectros de emisión.

Capítulo 2 Procedimiento experimental.

2.1 Operaciones experimentales.

2.1.1 Espectros de absorción.

2.1.2 Espectros de emisión.

2.1.3 Resonancia paramagnética electrónica.

2.1.4 Templado de muestras.

2.1.5 Envejecimiento de muestras.

2.2 Desarrollo experimental.

Capítulo 3 Resultados experimentales.

Capítulo 4 Discusión.

4.1 Cálculo de la  $J$  para el estado base.

4.2 Cálculo de la  $J$  para el estado excitado.

Conclusiones.

Referencias.

## INTRODUCCION

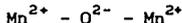
En un sistema de partículas, cada una de las cuales tiene espín  $1/2$ , existe una dependencia de la energía del sistema con respecto al espín total. Por esta causa se puede hablar de una interacción entre las partículas, la cual vendría representada matemáticamente, para estados estacionarios, por la función propia antisimétrica que surge al intercambiar las posiciones y espines de las partículas. Por esta razón a esta interacción se le conoce como interacción de intercambio.

Un fenómeno similar fue estudiado por Kramers en 1934 (1) cuando propuso que, en una red cristalina en determinadas circunstancias, los electrones de un átomo podrían tener una interacción de intercambio con electrones de átomos situados en puntos de la red que podrían ser segundos vecinos, terceros vecinos, etc. A esta interacción Kramers la llamó interacción de superintercambio.

La interacción de superintercambio también ha sido estudiada por otros investigadores concluyendo éstos que es la responsable de las propiedades magnéticas de los materiales antiferromagnéticos.

Estudios hechos en 1949 por Shull y Smart (2) con difracción de neutrones en óxido de manganeso ( $MnO$ ) los llevaron a la conclusión de que la interacción entre los iones  $Mn^{2+}$  no se lleva a cabo con los manganesos mas cercanos situados en diagonal a los ejes principales de la red (El sistema de cristalización del  $MnO$

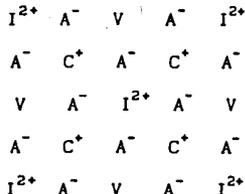
es un sistema cúbico idéntico al de los halogenuros alcalinos) sino con aquellos situados a una distancia de un parametro de la red y que están separados por un ión  $O^{2-}$ . Dado que, como se decía, la estructura del  $MnO$  es igual a la de un halogenuro alcalino, entonces el ángulo formado por los iones:



es de  $180^\circ$ .

La interacción de superintercambio ha sido detectada en otros compuestos, principalmente de cromo y de tierras raras; entre otras el europio. La interacción de superintercambio entre iones europio juega un papel muy importante en el presente trabajo.

En 1961 Suzuki (3), estudiando la formación de agregados en cristales de halogenuros alcalinos que contenían impurezas divalentes, llegó a la conclusión de que si la concentración de impurezas era mayor que 100 ppm se formaba una estructura cúbica cuyo parámetro de red era del doble del de la red huésped, con una estructura como la siguiente:



en donde  $I^{2+}$  son las impurezas divalentes, colocadas en forma sustitucional en la red,  $A^-$  y  $C^+$  son los aniones y cationes de la red huésped y  $V$  denota a las vacancias las cuales no son

defectos de la red sino parte de la estructura. A esta estructura se le ha llamado despues fase de Suzuki y se presenta en casi todos los halogenuros alcalinos.

En 1984 Moreno et al. (4) reportaron una interacción de superintercambio en la fase de Suzuki del  $\text{NaCl:Mn}^{2+}$ . Esta se lleva acabo entre los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  situados a cuartos vecinos y separados por dos cloros y una vacancia.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las interacciones de superintercambio entre los iones de Europio, estando éste como impureza divalente en cristales de KBr y en una fase cúbica, como es la fase de Suzuki.

El trabajo consta de cuatro capitulos. En el primero se mencionan los estudios que se han hecho sobre las bandas de absorción y de emisión óptica de impurezas divalentes en halogenuros alcalinos.

En el segundo capitulo se presenta el procedimiento experimental y algunas consideraciones sobre la teoría de la resonancia paramagnetica electrónica.

En el tercer capitulo se muestran los resultados del experimento y en el cuarto se hace la discusión.

## CAPITULO 1

### ESTUDIOS SOBRE BANDAS DE ABSORCION Y DE EMISION

Un cristal de halogenuro alcalino, en estado puro, es transparente a la luz entre 200 y 500 nm y no tiene fluorescencia, pero cuando se le incorporan impurezas aparecen bandas de absorción y de emisión cuya localización y número dependen del tipo de impureza de que se trate.

En el caso tratado en este trabajo, o sea el europio divalente como impureza, se producen dos bandas en el espectro de absorción y una en el de emisión. A continuación trataremos esto con más profundidad.

#### 1.1 Espectros de absorción.

Hasta hace poco tiempo (principios de los años setenta) existían pocos estudios de las propiedades ópticas del europio cuando está como impureza divalente en un halogenuro alcalino. Estos estudios, como los de Kirs(5) Reinsfeld y Glasner(6) y Kalabukhov y Kovaler(7-8) se llevaron a cabo en  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ ,  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  y  $\text{KI:Eu}^{2+}$  buscando las similitudes de los espectros de absorción y de emisión con aquellos producidos en cristales del tipo de la fluorita. En estos primeros trabajos se encontró que el espectro de absorción contaba con dos bandas en la región del ultravioleta, cuyas frecuencias se aproximaban a las ya observadas en el  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  (un compuesto con estructura

tipo fluorita). Se atribuyeron estas dos bandas a transiciones del estado base del europio  $^8S_{7/2}$  hacia los orbitales 5d; debido a la presencia del campo cristalino estos orbitales se encuentran desdoblados en dos niveles, el  $T_{2g}$  y el  $E_g$ . A diferencia de los cristales del tipo de la fluorita, en los que la banda de baja energía procede del nivel  $E_g$  y la de alta del nivel  $T_{2g}$ , en los halogenuros alcalinos se encuentra que la banda de baja energía procede del nivel  $T_{2g}$  y la de alta del nivel  $E_g$ ; esta diferencia se debe al distinto tipo de coordinación en ambos tipos de cristales, ocho para los cristales tipo fluorita y seis para los halogenuros alcalinos, lo cual da como resultado diferencias notables en el campo cristalino al cual está expuesto el ion europio. (fig 1 ).

El hecho de tener dos bandas y no líneas, como sería de esperar, se debe al movimiento de los iones en la red debido a la energía térmica, el cual da por resultado que la energía de los distintos niveles varíe al oscilar el ion de europio alrededor de su posición de equilibrio. Dado que en el cristal existe un número grande de impurezas, todas en distinto punto de su oscilación, entonces la absorción será en un continuo y no en una línea formándose de esta manera dos bandas.

En el KBr las dos bandas se encuentran entre 220 y 280 nm la de alta energía y entre 310 y 420 nm la de baja energía. Estas posiciones varían ligeramente para otras especies de cristal huésped.

A principios de los años ochenta los físicos mexicanos Hernandez, Cory y Rubio(9) llevaron a cabo un estudio de las

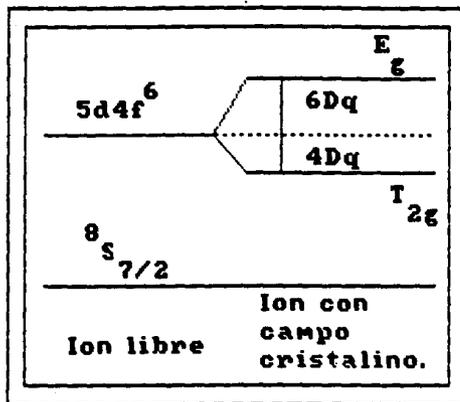


FIGURA 1 Niveles de energía del ion  $\text{Eu}^{++}$  en estado libre y dentro de una red cristalina de un halogenuro alcalino.

propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos con impurezas de europio, con el objeto de caracterizar las propiedades del ión europio en estos cristales. Sus resultados estuvieron en concordancia con los datos anteriores. Un ejemplo de estos resultados se ve en la figura 2, en la cual se observa que la banda de baja energía, que se extiende aproximadamente entre 320 y 400 nm, tiene una estructura escalonada que es parecida a aquella observada en los cristales de tipo fluorita. Esta estructura se observa a temperatura ambiente (~ 300 K) mientras que la banda de alta energía no presenta estructura alguna a esta temperatura. Bajando la temperatura hasta 77 K también se observa una estructura escalonada en la banda de alta energía, exeputando el caso del NaCl, en el cual no se puede resolver la estructura incluso a 50 K. Hernandez et al. (9) llegaron a la conclusión de que para poder explicar la estructura de las bandas había que tomar en cuenta tanto la interacción coulombiana como la interacción de intercambio entre los electrones 5d y 4f las cuales son apropiadas para explicar la estructura observada.

En la tabla I se tienen los centros de gravedad de las dos bandas de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$  en varias redes huespedes de halogenuros alcalinos. También se listan los  $10Dq$  que son las diferencias entre los centros de gravedad de las dos bandas.

De los datos obtenidos por Hernandez et al. (9) puede verse que la banda de alta energía corre su centro de gravedad hacia energías mas bajas mientras que la banda de baja energía lo hace hacia mas altas energías cuando se recorre la serie de compuestos de algún halógeno, lo cual coincide con lo reportado por

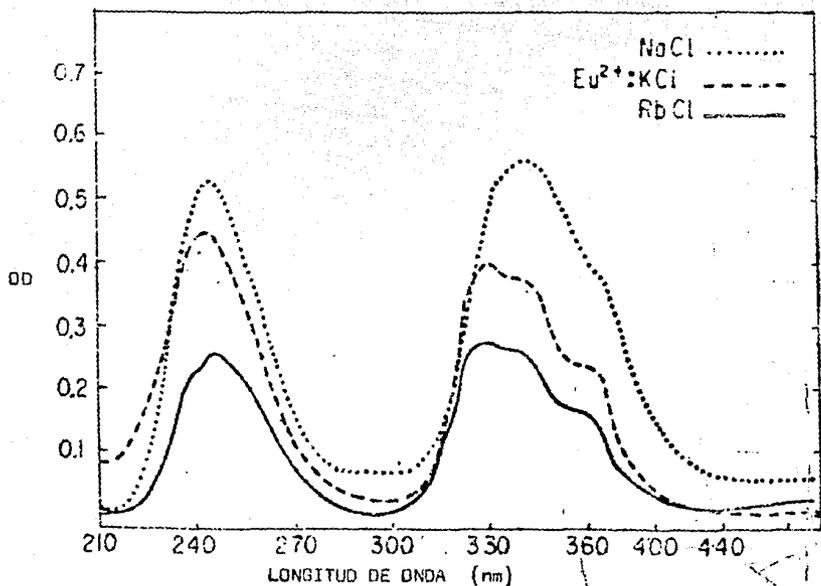


FIGURA 2. Espectro de absorción óptica observado en el ion Eu<sup>2+</sup> en la serie de halogenuros alcalinos. (Tomado de Hernandez et al 1981)

Hernandez, Lopez, Murrieta y Rubio (10).

Al introducir un ion divalente como  $\text{Eu}^{2+}$ , dentro de una red de halogenuro alcalino, se produce la creación de una vacancia, la cual se asocia al ion. Esta vacancia se origina debido a que el cristal, como un todo, conserva su neutralidad eléctrica. Estas estructuras formadas por ion divalente-vacancia han sido estudiadas por medio de técnicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) por Aguilar et al. (11-12), Muñoz et al. (13) y Rubio et al. (14-15). Ruiz-Mejía et al. (16) calcularon la energía de amarre de estos complejos, llegando a la conclusión de que se encuentra entre 0.6 y 1.3 electrón volts; según sea la red de halogenuro alcalino huésped. En ese último estudio se vio que la red se distorsiona alrededor del ion impureza y esto se debe a la diferencia de radio entre el catión huésped y el ion europeo y a la existencia de las vacancias, las cuales actúan como cargas negativas y, por lo tanto, repelen a los iones negativos (figura, 3). Estas deformaciones en la red dan por resultado que la simetría en los alrededores de los iones europeo sea ortorrómbica en lugar de la simetría cúbica de la red huésped.

Por medio de las técnicas de EPR se averiguó que el eje que une a la impureza con su vacancia se encuentra en la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

El estado base del Europeo  $^8\text{S}_{7/2}$  que es ocho veces degenerado se desdobra en cuatro dobletes los cuales alcanzan una separación de unas décimas de  $\text{cm}^{-1}$  en todos los halogenuros alcalinos. Esta separación tan pequeña se debe a que los electrones de la capa 4f están prácticamente aislados del campo cristalino por el blindaje

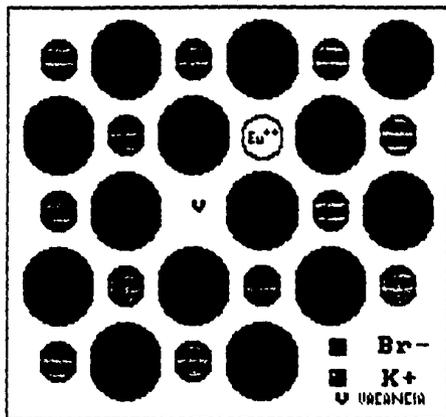


FIGURA 3 Per impureza-vacancia en una red de KBr con impurezas de Europio dos veces ionizado.

que proporcionan las capas 5s y 5p que están completamente cerradas. Por esta razón este efecto no se observa en el espectro óptico. También se espera que el campo cristalino actúe sobre la configuración  $4f^65d$  y desdoble la componente  $T_{2g}$  en tres componentes Stark y la componente  $E_g$  en otras dos. Hernandez et al.(10) no encontraron en el espectro óptico evidencia de la existencia de desdoblamientos debidos al campo cristalino ortorombico, ni siquiera a temperaturas del orden de 20 K; esto los llevó a la conclusión de que estos desdoblamientos son simples perturbaciones del desdoblamiento mayor del nivel  $4f^65d$  en los niveles  $T_{2g}$  y  $E_g$ .

Si se supone un modelo electrostático para explicar el desdoblamiento debido al campo cristalino, entonces se llega a la conclusión de que el  $10Dq$  debe ser proporcional a  $R^{-5}$  donde  $R$  es la distancia de interacción entre el ion europio y los otros ligandos. Con el objeto de observar la dependencia con  $R$  del  $10Dq$ , Hernandez et al. (10) graficaron los valores de  $R$  reportados por Ruiz-Mejía et al.(16) para las distancias de interacción en las diferentes redes huésped. Esta gráfica se muestra en la figura 4. Como puede verse en esta gráfica la dependencia entre  $\log R$  y  $\log 10Dq$  es lineal para cada tipo de halogenuro. De un ajuste por mínimos cuadrados se obtiene que:

$$10Dq \propto R^{-n} \quad (1)$$

en donde  $n = 1.8$  para los fluoruros,  $2.2$  para los cloruros,  $3.1$  en los bromuros y  $4.2$  en los yoduros. De las diferencias del valor de  $n$  con respecto al valor teórico ( $n=5$ ) Hernandez et al.(10) llegaron a la conclusión de que los valores observados

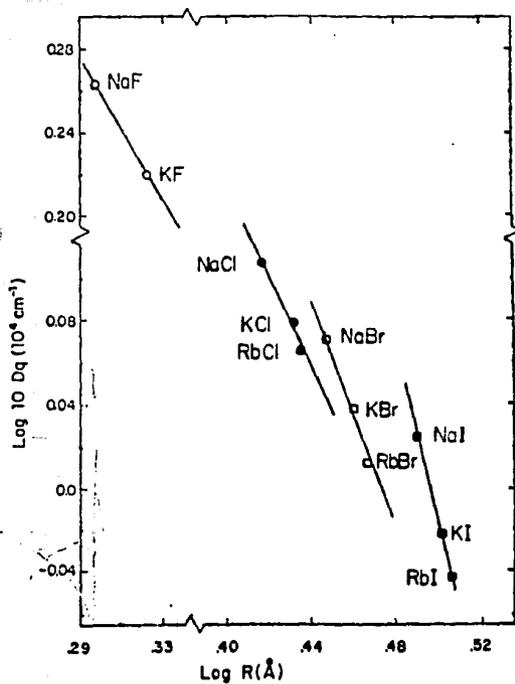
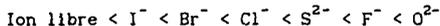


FIGURA 4. Log 10 Dq vs. log R donde R es la distancia de interacción entre el ion impureza  $\text{Eu}^{2+}$  y los halógenos que lo rodean. (Tomado de Hernández et al 1981).

del  $10Dq$  no se explican adecuadamente con el modelo electrostático y que se deben tomar en cuenta otras contribuciones tales como el superintercambio. Estos autores también notaron que, en los complejos inorgánicos, el  $10Dq$  varía de la siguiente manera, según las series espectroquímicas:



Hernandez et al. (17) desarrollaron un método no destructivo para medir la concentración de iones  $\text{Eu}^{2+}$  en halogenuros alcalinos. (En la sección 2.2 detallaremos este método). Primeramente graficaron los valores del coeficiente de absorción  $\alpha$  de la banda de alta energía, contra la concentración  $N$ , como lo habían determinado por espectrofotometría de absorción atómica. De esta gráfica pudieron obtener las constantes de calibración para diferentes halogenuros alcalinos, las cuales se observan en la tabla II. Este método se usó para determinar las concentraciones para el trabajo de la presente tesis.

## 1.2 Banda de emisión.

Hernandez y sus colaboradores (10) también han estudiado el espectro de emisión de los halogenuros alcalinos con europio divalente como contaminante. Este espectro está formado por una banda única en las muestras templadas, la cual se debe a transiciones desde el estado  $T_2$  al estado base. En la figura 5 se observa un ejemplo de una muestra de concentración 1074 ppm en KBr.

Todos los halogenuros alcalinos, con impureza de Europio

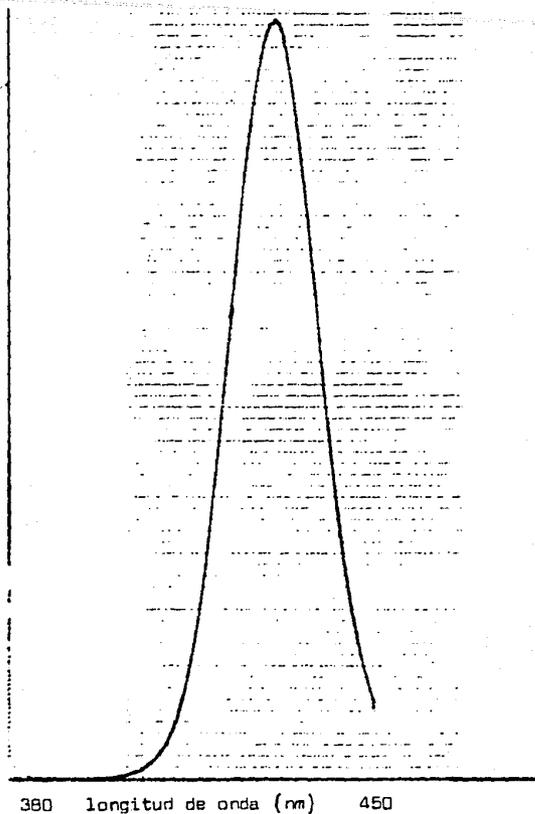


Figura 5 Espectro de emisión de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  para una muestra "as grown" con una concentración de Europio de 1074 ppm. El máximo de emisión se encuentra en 423 nm.

divalente, cuando son excitados con luz ultravioleta entre 220 y 400 nm muestran esta banda de luminiscencia (fluorescencia) cuyo máximo se sitúa entre 415 y 440 nm de longitud de onda, según sea el tipo de halogenuro alcalino. Esta banda es producida por la transición de un electrón del componente  $T_{2g}$  de la configuración  $4f^65d$  al estado base,  ${}^8S_{7/2}(4f^7)$ .

Podríamos suponer que dado que existen dos bandas de absorción también debería haber dos de emisión, pero esto no es así. Esto se debe a que dado que el ión europio está oscilando alrededor de su punto de equilibrio debido a la energía térmica, entonces la banda excitada de alta energía  $E_g$  se traslapa con la banda de baja energía  $T_{2g}$  y, por lo tanto, los electrones pasan de una a otra banda sin que exista una transición radiativa, perdiéndose el exceso de energía por emisión fonónica, es decir, calentando la red. Otro mecanismo de pérdida no radiativa del nivel  $E_g$  fue propuesto por Merkle y Powell (18) y consiste en un decaimiento fonónico del nivel  $E_g$  al nivel  ${}^6P_{7/2}$  que es un estado excitado de la configuración  $4f^7$  y de aquí pasa, también por emisión fonónica al estado base  ${}^8S_{7/2}$ .

Se ha observado que el máximo de emisión se mueve hacia longitudes de onda más pequeñas conforme el parámetro de la red se incrementa, lo cual puede verse en la tabla I, en la cual se muestran los máximos de emisión para diversos halogenuros alcalinos a 300 K. Este efecto, también se observó en los experimentos del presente trabajo, pero en éste caso al irse formando la fase de Suzuki. En su fase dipolar, es decir cuando el parámetro de la red es el mismo del de la red huesped, el

máximo de emisión se encuentra en 416 nm, mientras que ya con la fase Suzuki formada, es decir cuando el parámetro de la red es el doble del de la red huésped, entonces el máximo de emisión se encuentra en los 430 nm.

Otra manera de observar la luminiscencia es registrar la intensidad de ésta como función de la frecuencia de excitación; el resultado de éste proceso es lo que se llama un espectro de excitación. Este espectro también fué estudiado por Hernandez et al. (10) y encontraron que consistía de dos amplias bandas íntimamente correlacionadas con las dos del espectro de absorción. La existencia de la banda  $E_g$  en el espectro de excitación los llevó a concluir que existía una transición no radiativa, desde ésta a la  $T_{2g}$ , a partir de la cual se emitía la fluorescencia. Además observaron que, en todos los halogenuros alcalinos la fluorescencia era menor si se excitaba en la banda  $E_g$  que si se excitaba en la banda  $T_{2g}$ . Anteriormente Merkle y Powell (18) ya habían notado este efecto en  $KCl:Eu^{2+}$  y lo habían explicado suponiendo que el nivel  $E_g$  tenía dos tipos diferentes de decaimiento. Como ya se mencionó anteriormente:

a) Emisión fonónica (no radiativa) para pasar al nivel  $T_{2g}$  y de ahí emisión radiativa (fluorescencia) al nivel base.

b) Emisión fonónica del nivel  $E_g$  al nivel  $^8P_{7/2}$ , estado excitado de la configuración  $4f^7$ , y posterior emisión fonónica al pasar al estado base. En este segundo proceso toda la energía se pierde calentando al cristal y no hay fluorescencia.

Jaque et al. (19) han hecho estudios sobre la variación de la fluorescencia en halogenuros alcalinos al variar la temperatura

del cristal y establecieron que la fluorescencia debida al ión europio es fuertemente dependiente de la temperatura. Estos estudios los hicieron para el intervalo de temperaturas comprendido entre 77 K y 600 K. Los resultados de estas investigaciones muestran que, por debajo de los 150 K, el ancho de la banda de emisión se mantiene constante mientras que por encima de ésta temperatura el ancho crece linealmente con la temperatura.

Murrieta et al (20) calcularon el diagrama de configuración para diversos halogenuros alcalinos contaminados con europio, como se ve en la figura 6. No se han observado transiciones intraconfiguracionales  $f \rightarrow f$  ni en los espectros de absorción ni en los de emisión.

Otro fenómeno que se ha observado es el que el  $10d_{q_1}$  es decir, la separación de los niveles  $E_4$  y  $T_{2q}$ ; cambia con el tipo de precipitado que se tenga en la red y esto se puede determinar a partir de espectros de absorción y excitación.

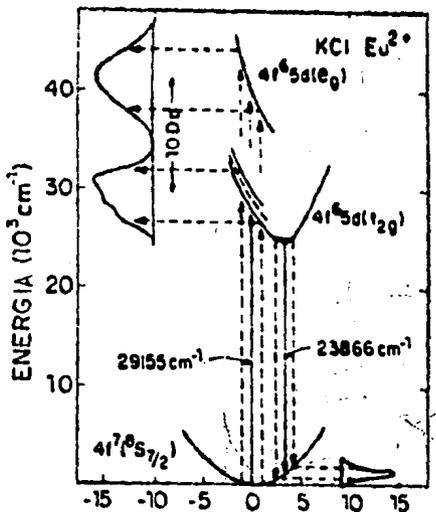
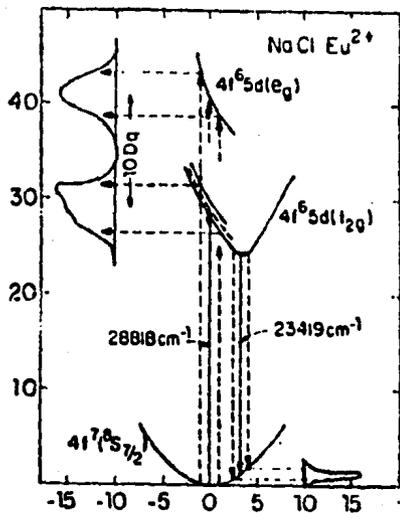


Figura 6 Diagramas de configuración para niveles bajos del  $\text{Eu}^{2+}$  en muestras templadas de NaCl y KCl.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describirán primero todas las operaciones que se llevaron a cabo en el experimento y luego el experimento global.

## 2.1 Operaciones experimentales:

Para realizar este trabajo se llevaron a cabo las siguientes operaciones experimentales:

- a) Obtener espectros de absorción.
- b) Obtener espectros de emisión.
- c) Obtener espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR)
- d) Templar muestras.
- e) Envejecer muestras.

A continuación se da una explicación de cómo se realizaron estos pasos y al final del capítulo se explicará el orden en que se llevaron a cabo y su objetivo.

## 2.1.1 Espectros de absorción.

Se toma una muestra del cristal (en este caso  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ ) y se coloca sobre una plaquita que tiene una ventana de aproximadamente 2mm x 2mm la cual a su vez se coloca en el

portamuestras de un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 330. En el portaobjetos de referencia se coloca otra plaquita con una ventana lo más parecida a la primera.

El espectrofotómetro funciona de la siguiente manera: la luz proveniente de dos lámparas (las cuales se prenden alternadamente según la frecuencia que se quiere obtener) pasa a través de un monocromador, el cual puede barrer un intervalo de longitudes de onda que va desde 2000 hasta 200 nm. Una vez que la luz sale del monocromador, se divide en dos haces, uno de los cuales pasa por el portamuestras, y por lo tanto por la muestra, y el otro por el portaobjetos de referencia. El aparato mide las intensidades luminosas de los dos rayos después de pasar por los portamuestras y las compara. Estos datos alimentan a una graficadora integrada al espectrofotómetro, en la cual se obtiene una gráfica de densidad óptica (OD) contra longitud de onda. En nuestros experimentos, el intervalo de longitudes de onda barrido fue de 500 a 200 nm ya que es en este intervalo donde se encuentran las dos bandas de absorción debidas al europio.

### 2.1.2 Espectros de Emisión.

Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer modelo 650-10s. Este aparato manda un rayo de luz de una longitud de onda fija (en este caso 360 nm) el cual incide sobre la muestra y la excita; al desexcitarse el europio emite en otras longitudes de onda. Con un monocromador se barren estas frecuencias y se les mide su

intensidad en una fotocelda. Los resultados pasan a una graficadora en la cual se dibuja una gráfica de intensidad de emisión (en unidades arbitrarias) vs. longitud de onda.

### 2.1.3 Resonancia paramagnética electrónica.

Con el sistema llamado resonancia paramagnética electrónica (EPR) se pueden observar las transiciones en las que hay cambios en el estado del espín atómico. Estas transiciones son poco energéticas y se llevan a cabo en la región de las microondas.

En la EPR se coloca el cristal muestra dentro de un campo magnético uniforme generado por un electroimán con el objeto de romper la degeneración de los estados de espín.

La muestra, que va dentro de una cavidad; se irradia con microondas generadas por un klystron y que son conducidas a la cavidad por guías de ondas; la frecuencia de estas ondas se mantiene constante. Cuando la onda es reflejada por el conjunto formado por la cavidad y la muestra, ésta es registrada por un detector, el cual manda la señal al graficador. Por otro lado la muestra se mantiene sumergida en un campo magnético generado por un electroimán. Este campo magnético se incrementa produciendo un desdoblamiento cada vez mayor en los niveles de espín de los electrones del ion paramagnético hasta que la diferencia de energía entre los niveles es la misma que la de los fotones de las microondas, es decir, la necesaria para producir una transición en los átomos de la muestra. En ese momento van a ser absorbidas, lo cual será registrado por el detector y finalmente mostrado en la graficadora.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica del

europio depende mucho de dos factores:

El primero es la dirección del campo magnético externo con respecto a los ejes de la red cristalina.

Y el segundo es el tipo de agregado del que forman parte los iones de la impureza.

Para eliminar complicaciones innecesarias del espectro debidas a la orientación del cristal, siempre se escoge que el campo magnético externo sea paralelo a una de las direcciones (1,0,0) del cristal, dado que en esta orientación se obtiene el espectro más simple.

Los dos tipos de espectros debidos a diferentes agregados que interesan para este trabajo son:

1) Aquel formado cuando las impurezas divalentes se encuentran dispersas por la red huesped, formando dipolos con sus vacancias asociadas. El espectro generado por este tipo de distribución consta de catorce paquetes, debidos a la interacción con el campo cristalino, que a su vez están formados de doce líneas cada uno, las cuales se deben a la interacción hiperfina de los electrones del ion europio con su núcleo.

2) Cuando el europio tiene una alta concentración, o bien el cristal ha sido tratado térmicamente para envejecerlo, se desarrolla dentro del cristal la fase de Suzuki y entonces el espectro de resonancia paramagnética es radicalmente distinto, desapareciendo los catorce grupos y formandose una sola banda de gran amplitud.

Por supuesto, entre estos dos extremos existen espectros intermedios cuando la fase de Suzuki no ha absorbido a todos los

europios presentes en el cristal y algunos de ellos todavía forman dipolos aislados.

#### 2.1.4 Templado de muestras.

Quando una muestra de halogenuro alcalino con impurezas de alguna clase (en este caso europio) se calienta a  $500^{\circ}\text{C}$ , las impurezas se mueven por la red bastante rápidamente. Si se quiere conservar a temperatura ambiente la dispersión que tienen las impurezas a  $500^{\circ}\text{C}$  se tiene que someter al cristal a un proceso de templado. Este consiste en bajar la temperatura con una rapidez tal que las impurezas no tengan tiempo de formar agregados.

Esto se logró con una cazuelita de aluminio con un mango largo (unos 20 cm). La muestra se metía en el horno en esta cazuelita y cuando llegaba el momento de templarla se sacaba con el mango y se volteaba rápidamente sobre una placa de metal para que se enfriara con rapidez. El templado era tan rápido con este método que el cristal generalmente se rompía en pedazos mas pequeños.

#### 2.1.5 Envejecimiento de muestras.

Así como a temperaturas del orden de  $500^{\circ}\text{C}$  la impureza tiende a dispersarse destruyéndose los agregados, a temperatura ambiente el proceso se invierte y se van formando agregados conforme va pasando el tiempo. Sin embargo, este es un proceso muy lento y si queremos estudiar los efectos del envejecimiento en un cristal

tendríamos que esperar mucho tiempo; este problema puede resolverse subiendo la temperatura a unos 70°C la cual es suficientemente alta como para aumentar drásticamente la movilidad de las impurezas y no tan alta como para destruir los agregados; por lo tanto, el efecto es el de acelerar el envejecimiento del cristal, o dicho en otras palabras, aumentar la velocidad de formación de agregados.

## 2.2 Desarrollo experimental.

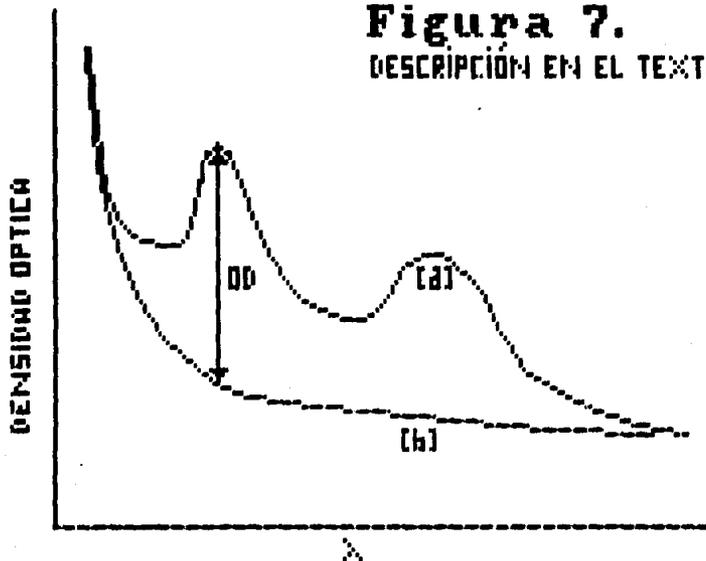
Lo primero que se hizo fue obtener la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  por el método de Hernandez et al. (21) para una serie de muestras de diferentes concentraciones y con el cristal "as grown". El método consiste en lo siguiente:

Se toma un espectro de absorción y se mide el espesor de la muestra  $\Delta(\text{cm})$ . Una vez que se tiene la gráfica del espectro de absorción (fig 7 curva a) se traza junto con ella la curva b de la misma figura, la cual corresponde al espectro de absorción del KBr puro. Una vez hecho esto se mide sobre la gráfica la densidad óptica (OD) del máximo de absorción de la banda de alta energía la cual se mide a partir de la curva de KBr puro.

Ya que se tiene este dato se puede calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la concentración de europio N en partes por millón con las siguientes fórmulas:

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{2.303}{\Delta(\text{cm})} \text{OD} \quad (2)$$

**Figura 7.**  
**DESCRIPCION EN EL TEXTO**



$$N(\text{ppm}) = A \alpha$$

(3)

donde OD es la densidad óptica,  $\Delta$  es el espesor físico de la muestra y A es una constante del cristal, que para el KBr vale  $9,6 \pm 0.8 \text{ ppm} \times \text{cm}$ .

Una vez obtenidas las concentraciones se tomaron espectros de emisión de las mismas muestras midiendo el máximo  $\lambda_{em}$ .

Con estos dos datos se obtuvo una gráfica de N vs.  $\lambda_{em}$  (figura 8 a y b) cuyas características se explicarán en el capítulo 3.

Para las mismas muestras se obtuvieron espectros de EPR con en objeto de medir los anchos de banda y ver como se comportaban estos con el cambio de concentración.

Con el objeto de observar como evolucionaba la banda de emisión conforme envejecía el cristal se hizo lo siguiente:

Se tomaron cinco muestras de diferentes concentraciones y se templaron a  $500^\circ\text{C}$  después se colocaron en un horno a  $70^\circ\text{C}$  y se les dejó envejecer muchas horas, tomándoles sus espectros de emisión cada cierto tiempo para ir registrando su evolución. En base a esto se pudo hacer una gráfica de  $\lambda_{em}$  vs. tiempo de envejecimiento (figura 9).

Finalmente se tomaron espectros de absorción de muestras a varias concentraciones, con el objeto obtener el  $10Dq$  y la posición de las bandas de absorción. (Ver Tabla III).

KBr:Eu<sup>2+</sup>

Emission

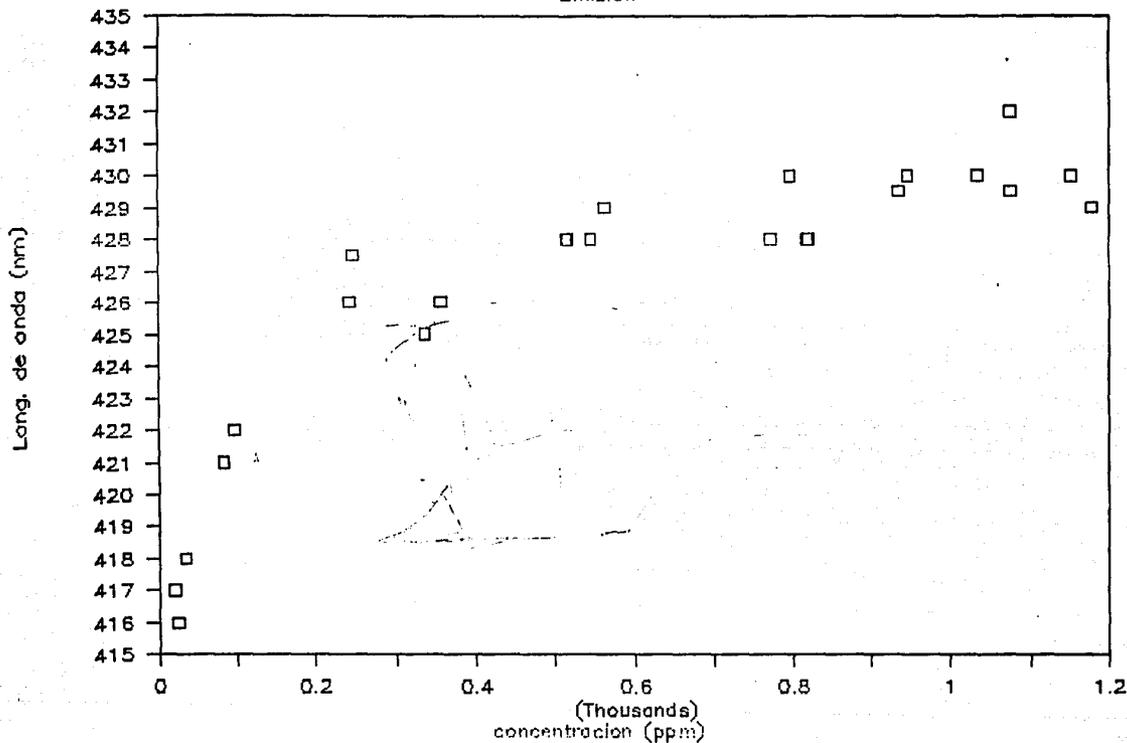


Figura 8a

# Corrimiento de la banda de emisión con la concentración

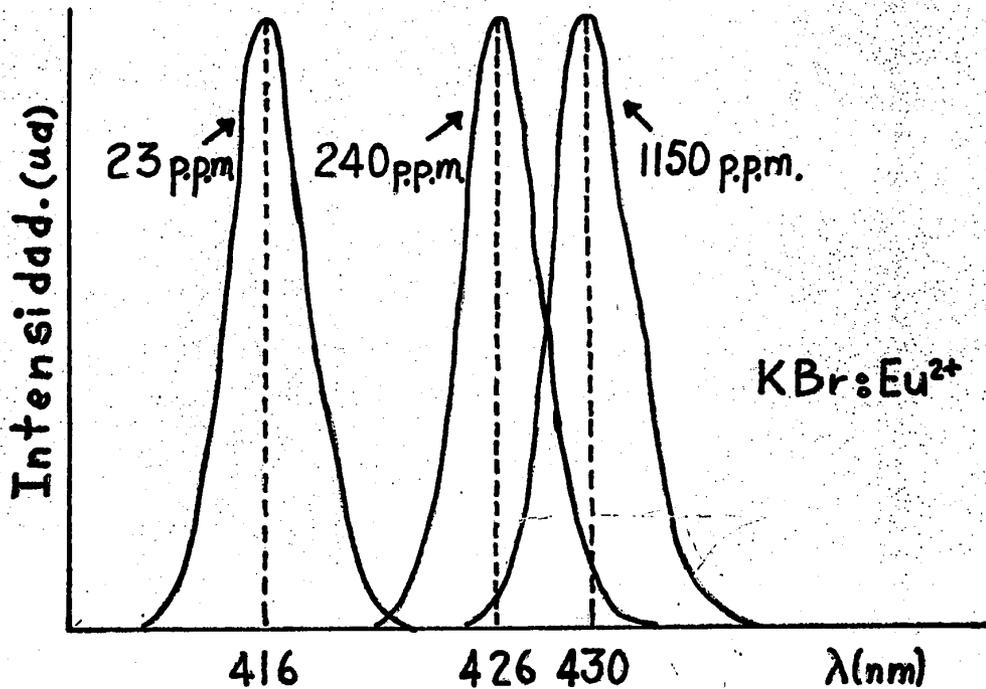
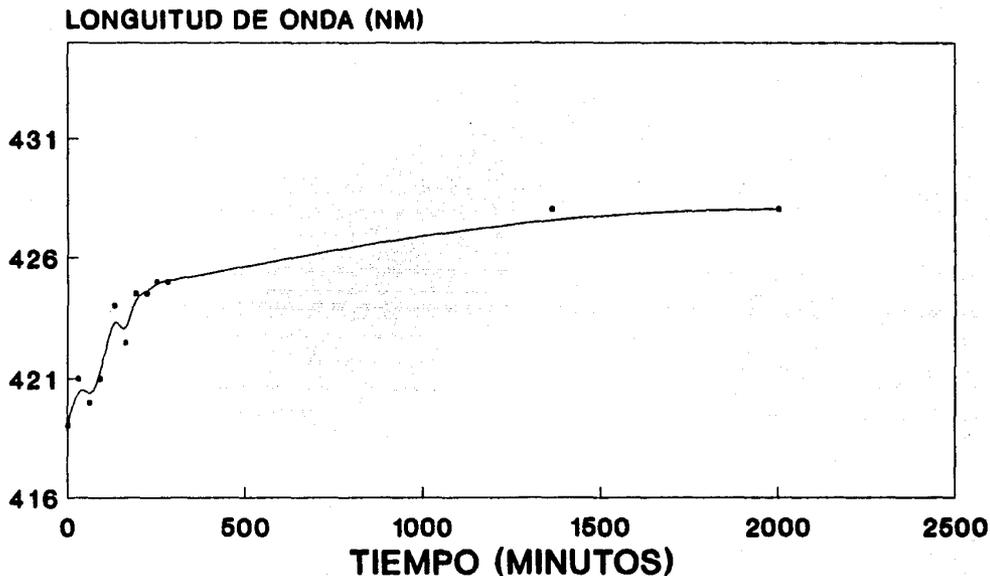


Figura 8b

# EMISION VS. ENVEJECIMIENTO 1074 PPM



**FIGURA 9** Corrimiento de la banda de emision con el tiempo de envejecimiento a 70 grados C

### CAPITULO 3

#### RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la tabla III se pueden ver todos los resultados que se obtuvieron con los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo. Los números que se le dan a las distintas muestras ,como m1-13, sólo indican que se trata de la muestra 1 de la caja 13 y su única función es la de identificar las diversas muestras.

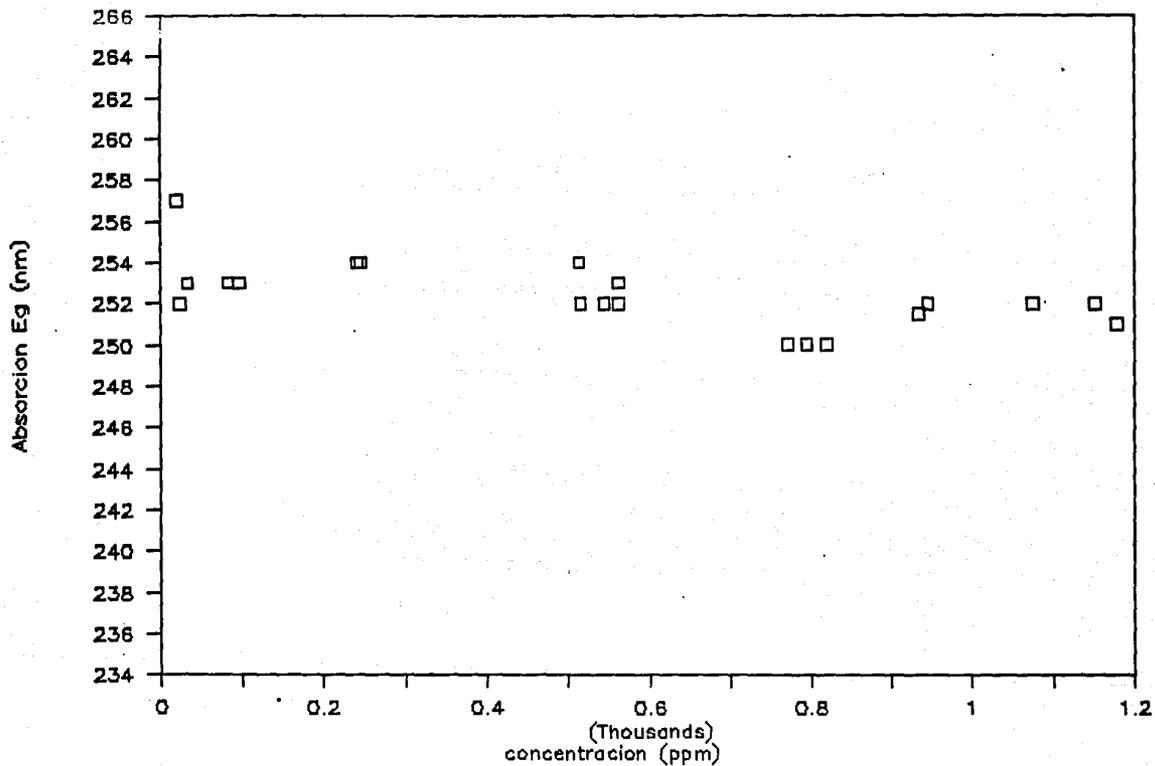
En el primer experimento que se hizo para el presente estudio se midió la longitud de onda de emisión para muestras "as grown" de diferentes concentraciones. Los resultados pueden verse en la tabla III y en la figura 8a y 8b. Claramente se aprecia que a bajas concentraciones la longitud de onda de emisión se encuentra por los 416 nm y que sube rápidamente al aumentar la concentración, alcanzando una meseta por los 430 nm. Este comportamiento se debe a que, en baja concentración, los iones de europio están tan separados unos de los otros que no pueden formar ninguna estructura que no sean dipolos aislados; cuando la concentración crece los iones de europio empiezan a "sentir" la presencia de otros iones de europio y se empiezan a formar estructuras más complejas las cuales alteran el campo cristalino en las cercanías del europio y, finalmente, cuando  $\lambda_{em} = 430$  nm, se forma la fase de Suzuki. Cabe hacer notar que el máximo de emisión está en 416 nm en cristales templados solo para concentraciones menores que 100 ppm. Con concentraciones mayores se tiene una emisión en 418 nm.

Para las mismas muestras se midió la energía de las bandas de absorción, la cual se muestra en la tabla III y en la figuras 10 y 11 como función de la concentración. En ellas se aprecia que la banda  $E_g$  (alta energía) no se altera al aumentar la concentración; es decir, por la formación de agregados. En cambio la banda  $T_{2g}$  (baja energía) se corre hacia energías más bajas conforme aumenta la concentración.

En 1971 Kalabukhov y Kovalev (22) reportaron que el nivel  $T_{2g}$  se corre hacia el rojo como función de la concentración, de tal manera que para tener un estudio sistemático de este fenómeno se llevó a cabo el presente trabajo con espectros de absorción, emisión, excitación y EPR como función de la concentración a temperatura fija (ambiente) y como función del tiempo a temperatura fija ( $70^\circ\text{C}$ ) y concentración fija (del orden de 1000 ppm). En el experimento se observa que conforme se va formando la fase de Suzuki, la banda de baja energía en el espectro de absorción se corre hacia el rojo; (ver figura 11) no sucediendo esto con la banda de alta energía (figura 10). Como ya se dijo, este efecto ya ha sido reportado por Kalabukhov y Kovalev (22) en 1971 y también por Aguilar et al. (23) en 1982. Esto puede explicarse como el resultado de dos causas diferentes que se superponen, como se discutirá posteriormente.

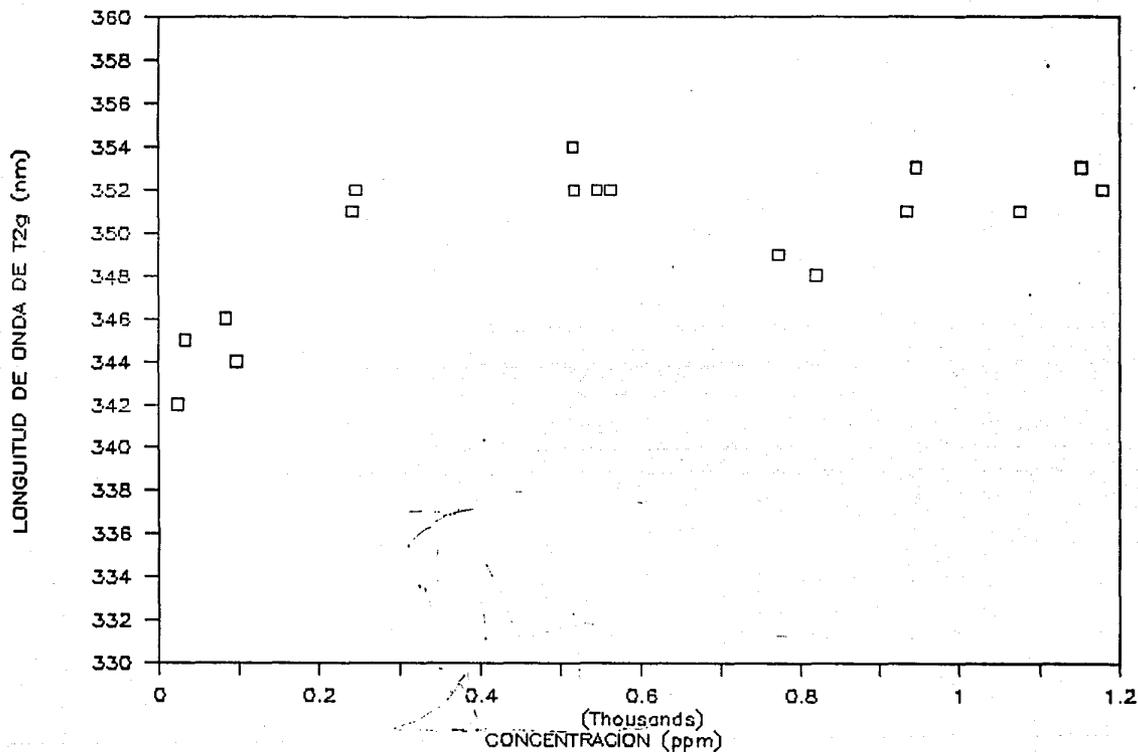
Para comprobar que efectivamente los corrimientos al rojo de la banda  $T_{2g}$  eran debidos a la formación de la fase de Suzuki y a una interacción de superintercambio, se sometió una muestra de concentración 1074 ppm a un proceso de envejecimiento a  $70^\circ\text{C}$  durante 1000 horas.

# Eg vs Concentracion



**Figura 10**

# T2g vs. concentracion.



**Figura II**

A las mismas muestras cristalinas se les tomó su espectro EPR y se midió su ancho de banda. Los resultados de estas medidas pueden verse en las figuras 12a y 12 b. Aquí puede apreciarse que el espectro varía desde la estructura dipolar (fig 12b) hasta una banda ancha del orden de 725 gauss al aumentar la concentración; es decir, la estructura dipolar se pierde al irse formando la fase de Suzuki e ir quedando todos los iones de europio englobados en dicha estructura.

En los espectros de EPR de cristales envejecidos muchas horas, esto es, cristales con la fase de Suzuki bien formada, se observó una sólo banda de ancho entre 270 y 290 Gauss. La figura 13a muestra el espectro para un tiempo de 200 horas de envejecimiento, en el cual la fase Suzuki aún no se había formado, y en la figura 13b con 1000 horas de envejecimiento y la fase Suzuki perfectamente formada.

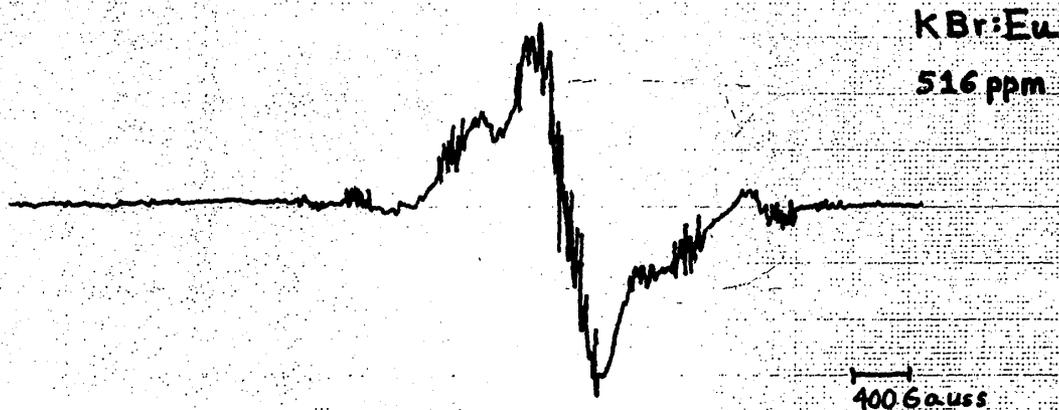
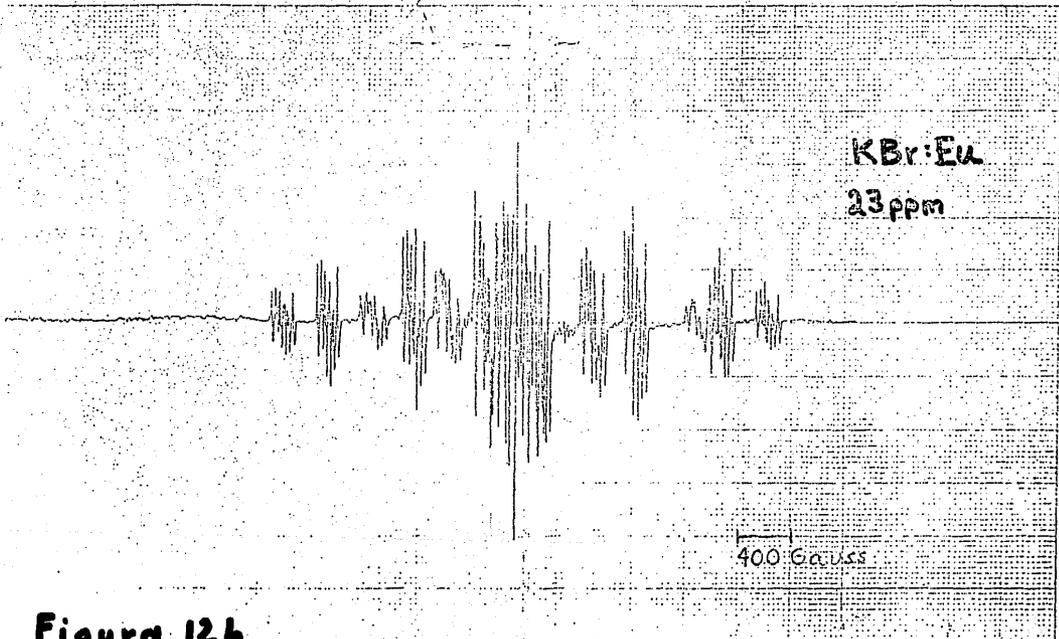


Figura 12d

KBr:Eu  
23 ppm

400 Gauss

Figura 12b



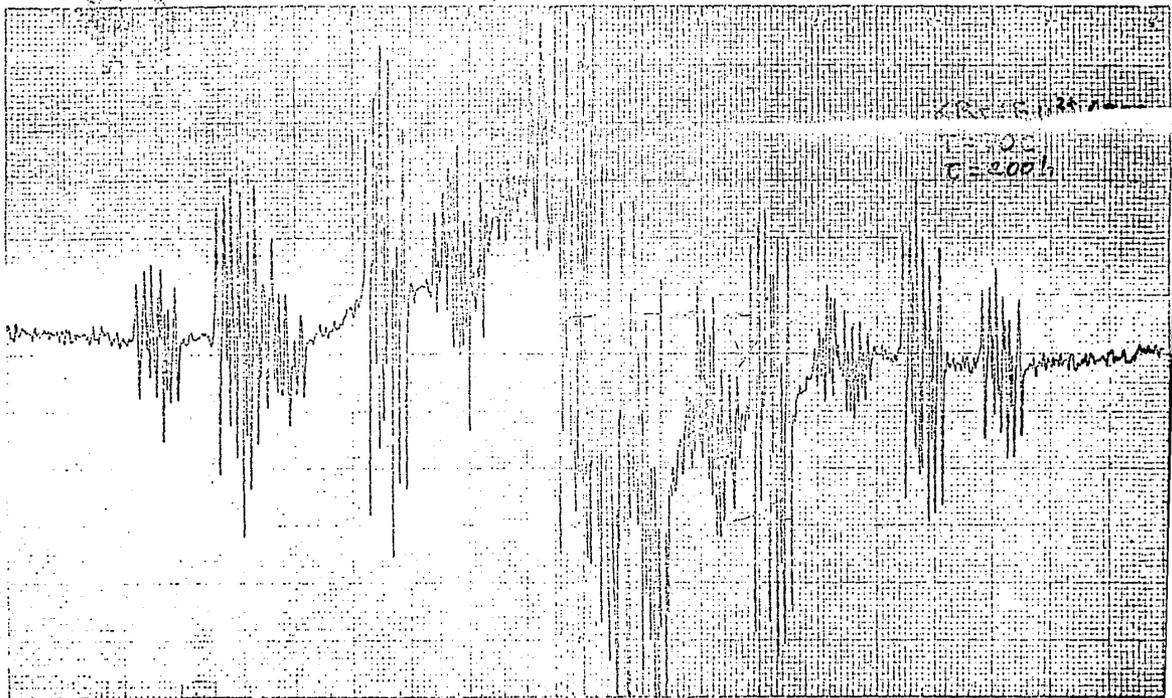
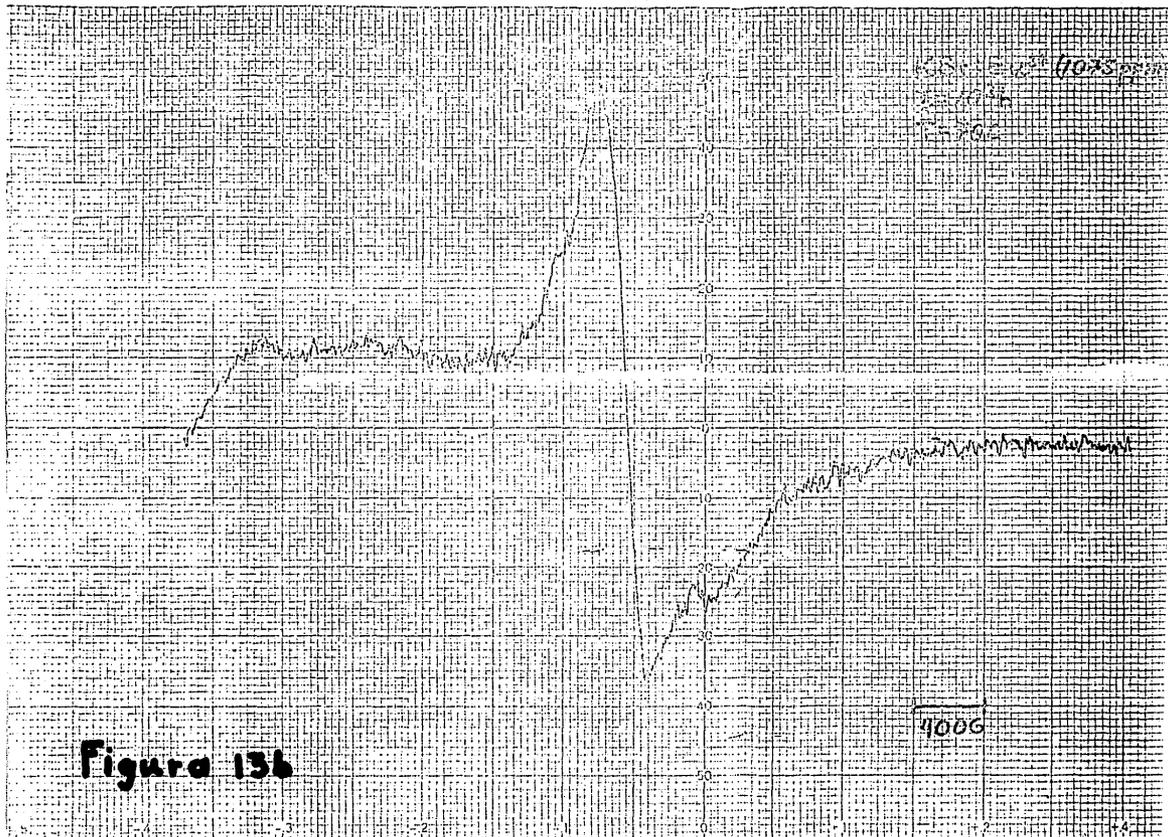


Figure 13a



**Figura 13b**

## CAPITULO 4

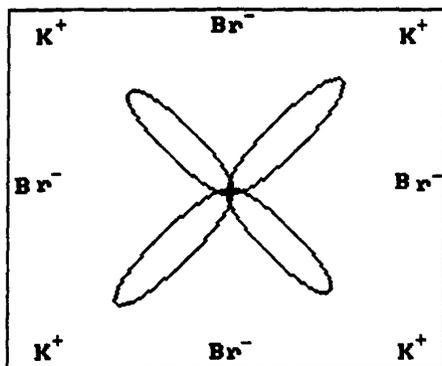
### DISCUSION

Como ya se dijo la banda de baja energía en el espectro de absorción se corre hacia el rojo, no sucediendo esto con la banda de alta energía. Esto puede explicarse como el resultado de dos causas diferentes que se superponen.

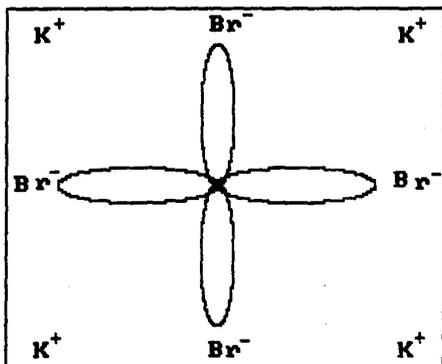
La primera sería el efecto que produce el campo cristalino al actuar sobre los orbitales del europio, los cuales son diferentes para el nivel  $T_{2g}$  y para el nivel  $E_g$ . Al formarse la fase de Suzuki, los iones de europio tienen a primeros vecinos a los iones de bromo y como segundos vecinos, en la misma dirección, a las vacancias, las cuales actúan como iones negativos, produciendo repulsión electrostática sobre los iones de bromo, lo cual da por resultado que éstos se acerquen a los de europio. Este acercamiento tiene efectos diferentes según sea que el ion europio este en el nivel  $T_{2g}$  o en el  $E_g$ .

Si el europio esta en el estado  $T_{2g}$  entonces sus orbitales semejan un trébol de cuatro lóbulos orientados en una dirección diagonal a los ejes principales de la red (ver fig 14a). Esto trae como consecuencia que los lóbulos negativos se enfrentan a los iones positivos de potasio y los iones de bromo se enfrentan al núcleo positivo del europio; por lo tanto, el potencial de un europio en nivel  $T_{2g}$  disminuirá y su energía bajará.

Si el europio se encuentra en el nivel  $E_g$ , sus orbitales, aunque siguen teniendo el aspecto de tréboles de cuatro lóbulos,



(a)



(b)

FIGURA 14 Orientación de los lóbulos de los orbitales del ion  $Eu^{++}$  dentro de una red de  $KBr$ . En estado  $T_{2g}$  (a) y en el estado  $E_g$  (b).

se orientan en la dirección de los ejes principales de la red (figura 14b) y por lo tanto se enfrentaran con los iones de bromo mientras que el nucleo positivo del europio se enfrentara a los iones de potasio. De esta manera se enfrentara positivo con positivo y negativo con negativo y, por lo tanto, el potencial y en consecuencia la energía del nivel  $E_g$  se incrementaran.

La segunda causa del corrimiento observado sería la interacción de superintercambio entre los iones europio, interacción en la que los iones de bromo actuan como intermediarios (razón por la cual se llama interacción de superintercambio en lugar de simplemente interacción de intercambio). Esta interacción tiene por resultado desdoblar en una serie de bandas los dos niveles del europio y al tomar el centro de "masas" de las bandas que forman las bandas mas anchas que se observan, estos quedan a una energía menor que la que tendrían si no existiera la interacción de superintercambio. Por lo tanto tenemos que la banda debida al nivel  $E_g$  se corre hacia mayores energías por efecto del campo cristalino de la fase de Susuki, mientras que se corre hacia menores energías por efecto de la interacción de superintercambio, neutralizandose ambos efectos y quedando la banda fija; mientras que la banda debida al nivel  $T_{2g}$  se corre hacia energías menores tanto por el campo cristalino de la fase de Suzuki como por la interacción de superintercambio, produciendose el corrimiento que se observó.

Cabe mencionar el efecto adicional de la interacción espín-órbita, la cual también contribuye al efecto de ensanchamiento dado que  $T_{2g}$  se desdobra y  $E_g$  no. Del resultado de

esta interacción se tendrá un espín efectivo para la interacción de superintercambio, como se muestra en la figura 15.

#### 4.1 Cálculo de la J para el estado base.

A partir de los espectros de EPR podemos calcular la energía de la interacción de superintercambio.

Si calculamos el ancho de banda  $\Delta H_d$  usando la fórmula de Van Vleck tenemos, suponiendo una interacción dipolar predominante.

(ver referencia (24)):

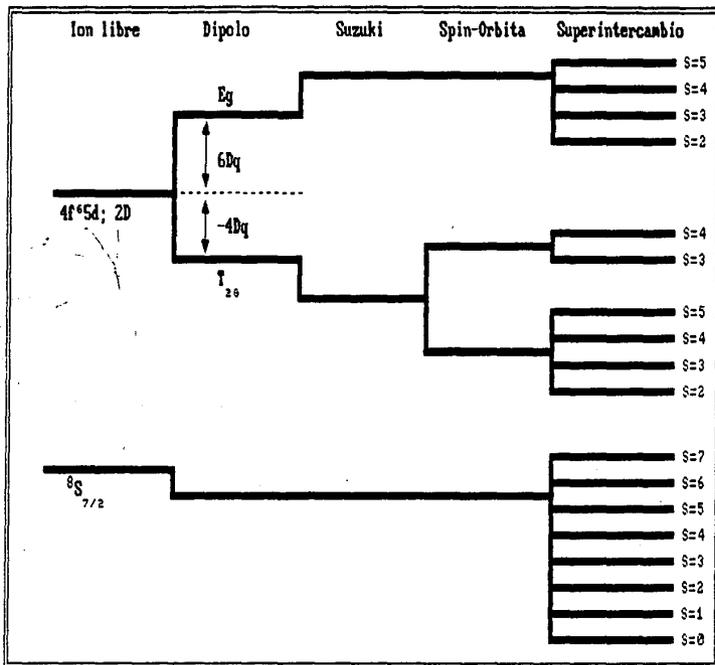
$$\Delta H_d = 2(\langle \Delta H^2 \rangle)^{1/2} \quad (4)$$

donde

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{3}{5} g^2 \beta^2 S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6} \quad (5)$$

donde  $g$  es el factor de Landé, que en el caso del electrón libre toma el valor de 2.0021,  $\beta$  es el magnetón de Bohr,  $S$  es el número cuántico de espín por ion de europio y  $r_{jk}$  es la distancia entre el  $j$ -ésimo ión y su  $k$ -ésimo vecino.

Tomando el valor de  $\beta = 9.25 \times 10^{-21}$  erg/oersted y  $S = 7/2$  y tomando la sumatoria  $\sum r_{jk}^{-6} = 3.6219 \times 10^{43}$ , que es el valor tomando en cuenta únicamente los primeros 30 vecinos más cercanos (los vecinos más alejados no contribuyen mucho a incrementar el valor de la sumatoria), esto es para la fase de Suzuki en KBr con un parametro de red de 6.586 Å. En base a (5) se tendrá  $\langle \Delta H^2 \rangle = 117432.72$  y por (4) se tiene que  $\Delta H_d = 685$  gauss, que es un valor que no coincide con los valores experimentales; ésto se debe a que existe un estrechamiento en la banda debido a la interacción



**Figura 15.** Desdoblamiento de los niveles base y  $2D$  del ion Europeo dos veces ionizado por diversas interacciones dentro de la matriz de  $\text{KBr}$ .

de superintercambio entre los iones europio.

El ancho de banda tomando en cuenta una interacción de superintercambio sera (24):

$$\Delta H = 2(\langle \Delta H^2 \rangle / H_e) \quad (6)$$

donde  $H_e$  es el campo de superintercambio.

Partiendo del valor experimental de  $\Delta H$  se puede calcular el valor de  $H_e$ , despejandolo de la fórmula (6), lo cual daría:

$$H_e = 2(\langle \Delta H^2 \rangle / \Delta H) \quad (7)$$

En esta fórmula  $\langle \Delta H^2 \rangle$  es el ancho calculado por Van Vleck segun la fórmula (5) y  $\Delta H$  es el ancho medido experimentalmente.

En base a este valor de  $H_e$  se puede calcular el valor de  $J$  para el estado base a partir de:

$$J = \frac{g \beta H_e}{[5.7 S(S+1)]^{1/2}} \quad (8)$$

Usando un  $\Delta H$  experimental de 275 gauss entonces de (7) se tiene que  $H_e = 854$  gauss y por (8)  $J = 183 \times 10^{-20} \text{ erg} = 92 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

La energía de los diversos niveles debidos a la interacción de superintercambio es:

$$E = 0.5J(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)) \quad (9)$$

donde  $S_1$  es el espín de un ión y  $S_2$  es el espín del otro ión que interviene en la interacción y

$$S = S_1 + S_2, \dots, S_1 - S_2 \quad (10)$$

Para el estado base se tiene que  $S_1 = S_2 = 7/2$  y  $S$  tendrá los valores:

$$S = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

Por lo tanto los niveles de energía serán:

S	E
7	$49J/4 = 113 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
6	$21J/4 = 48 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
5	$-3J/4 = -7 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
4	$-23J/4 = -53 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
3	$-39J/4 = -90 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
2	$-51J/4 = -117 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
1	$-59J/4 = -136 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$
0	$-63J/4 = -145 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$

En los espectros ópticos la separación entre bandas (10Dq) es del orden de  $11000 \text{cm}^{-1}$  por lo tanto no se esperaría observar los niveles debidos al superintercambio en el nivel base.

#### 4.2 Cálculo de la J para el estado excitado.

Cuando tenemos al ion europio aislado dentro de una red cristalina, su energía  $E_{IA}$  es la suma de varios términos; la energía de interacción de los electrones con el núcleo  $E_0$ , la interacción con el campo cristalino  $E(T_{2g})$ , la interacción espín-órbita  $E(U')$  y la repulsión interelectrónica  $E(^7F_6)$ , es decir:

$$E_{IA} = E_0 + E(T_{2g}) + E(U') + E(^7F_6) \quad (11)$$

Cuando el ion se encuentra en la fase de Suzuki aparte de

estas energías existe la energía de superintercambio  $E_{S1}$ , la cual se expresa con la fórmula (9). Por lo tanto la energía total será:

$$E = E_{A1} + E_{S1} \quad (12)$$

Dada la dificultad del cálculo de las diversas contribuciones de las interacciones, se optó por llevar a cabo un método semicuantitativo basado en las energías medidas en los espectros de excitación ópticos.

Cuando el ión se encuentra en la fase dipolar y basandose en la estructura que presenta la banda de baja energía, de los espectros se obtiene  $E_{A1}$  para la banda  ${}^7F_6$  cuyo valor es  $30120 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado se obtiene la energía total  $E$  de los espectros en los que la fase Suzuki ya esta formada y cuyo valor es  $30488 \text{ cm}^{-1}$  para  $S = 2$ .

Tomando en cuenta que la interacción en estado excitado se lleva a cabo entre un ión en el estado base y otro en estado excitado, entonces los espines de ambos seran  $S_1=7/2$  y  $S_2=3/2$  y por lo tanto y de acuerdo con la fórmula (10) tenemos que:

$$S = 2, 3, 4, 5$$

y por lo tanto, para  $S=2$  y de acuerdo con la ecuación (9), tendremos:

$$E = E_{A1} - (27/4)J$$

O sea que:

$$30120 - (27/4)J = 30488$$

lo cual implica que:

$$J = -54 \text{ cm}^{-1}$$

Esto es, como  $J < 0$ , entonces tenemos una interacción antiferromagnética.

Aplicando este valor a la banda  ${}^7F_0$  y tomando en cuenta que en este caso  $E_{A1} = 25641 \text{ cm}^{-1}$  y que  $S = 5$  entonces  $E_{S1} = (21/4)J$ , se obtiene una energía total  $E = 25357 \text{ cm}^{-1}$ , que coincide bastante bien con el valor experimental que es de  $25316 \text{ cm}^{-1}$ .



## CONCLUSIONES.

Se puede concluir de este estudio que efectivamente la interacción de superintercambio entre los iones europio es la responsable del corrimiento en la banda  $t_2$ , y de la ausencia de corrimiento en la banda  $E_g$ .

Las bandas de energía calculadas, tanto para el estado base como para el estado excitado, coinciden con los valores medidos en el experimento.

El valor de la  $J$ , en ambos estados, coinciden bastante bien con los valores obtenidos por otros investigadores. (G. Busch et al 1966 (25)).

## REFERENCIAS

- (1) H. A. Kramers, *Physica* **1**,182 (1934).
- (2) C.G. Shull y J.S. Smart, *Phys. Rev.*, **76**, 1256 (1949).
- (3) K. Suzuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **16**,67 (1961).
- (4) Moreno et al., *Physical Review*, **29**, 4192, (1984).
- (5) J. Kirs and A. Nillish, *Tr Inst Fiz i Astron Akad Nauk Est SSR* **18**,36 (1962).
- (6) R. Reisfeld and A. Glasner, *J. Opt Soc Am* **54** 331 (1964).
- (7) NP Kalabukhov and VK Kovalev, *Opt Spect* **30**,53 (1971).
- (8) NP Kalabukov and VK Kovalev, *Sov Phys Solid State* **15**, 385 (1973).
- (9) JA Hernandez, WK Cory and JO Rubio, *J Chem Phys* **72**,198 (1980).
- (10) JA Hernandez, FJ López HS Murrieta y JO Rubio, *J Phys Soc Japan* **50**, 225 (1981).
- (11) GS Aguilar, EP Muñoz, HS Murrieta, LA Boatner y RW Reynolds, *J Chem Phys* **60**, 4665 (1974).
- (12) GS Aguilar, HS Murrieta, JO Rubio y EP Muñoz, *J Chem Phys* **62**, 1197 (1975).
- (13) EP Muñoz, JO Rubio, HS Murrieta, GS Aguilar y JLO Boldú, *J Chem Phys* **62**, 3416 (1975).
- (14) JO Rubio, EP Muñoz y GS Aguilar, *J Chem Phys* **61**, 5273 (1974).
- (15) JO Rubio, HS Murrieta, EP Muñoz, JLO Boldú y GS Aguilar, *J*

Chem Phys **63**, 4222 (1975).

(16) C Ruiz-Mejía, UV Oseguera y HS Murrieta, J Chem Phys **73**, 60 (1980).

(17) JA Hernandez, WK Cory y JO Rubio, Japanese J Appl Phys **18**, 533 (1979).

(18) L.D. Merkle y R.C. Powell, Chemical Physics Letters **46**, 303 (1977).

(19) F Jaque, JA Hernández, HS Murrieta y JO Rubio, J Phys Soc Japan **51**, 249 (1982).

(20) H. Murrieta et al., Kinam **5**, 75 (1983).

(21) J. Hernandez et al., Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 533 (1979).

(22) N.P. Kalabukhov y V.K. Kovalev, Opt. and Spect. (USA), **30**, 53 (1971).

(23) M. Aguilar et al., Solid State Comm. **44**, 141 (1982).

(24) TB Swanson, VW Laurie y W Duffy, J Chem Phys **49**, 4407 (1968).

(25) G. Busch, B. Mattereder and H.R. Neukomm, Physics Letters **23** 190-191 (1966).

TABLA I

Valores de la posición del centro de gravedad de las bandas de absorción y de emisión para el  $\text{Eu}^{2+}$  en halogenuros alcalinos a 25 C. Valores para el 10Dq. (Todos estos valores tomados de Hernandez et al, 1981 (9)).

Huesped	Centro de gravedad para la banda de alta energía		Centro de gravedad para la banda de baja energía		Posición del pico de la banda de emisión.		10Dq (cm <sup>-1</sup> )
	(nm)	(cm <sup>-1</sup> )	(nm)	(cm <sup>-1</sup> )	(nm)	(cm <sup>-1</sup> )	
NaF	204	49020	326	30675	422	23697	18345
KF	214	46729	332	30120	427	23419	16609
NaCl	240	41667	347	28818	427	23419	12849
KCl	243	41152	343	29155	419	23866	11997
RbCl	244	40984	341	29326	417	23981	11658
NaBr	249	40161	352	28409	428	23364	11752
KBr	250	40000	344	29070	418	23923	10930
RbBr	252	39683	340	29412	416	24038	10271
NaI	261	38314	361	27701	439	22779	10613
KI	262	38168	349	28653	427	23419	9515
RbI	265	37879	347	28818	426	23474	9061

TABLA II

Constantes de calibracion para determinar la concentracion de  $\text{Eu}^{2+}$  en monocristales de halogenuros alcalinos usando tecnicas opticas. (Datos tomados de Hernandez et al. (9)).

Huesped	Constante de calibracion A en $N=A$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pico de la banda de alta energia ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ )	Indice de refraccii
NaCl	122.09	41.15	1.667
KCl	135.11	41.15	1.6004
RbCl	106.08	40.98	1.607
KBr	96.08	39.81	1.73
RbBr	88.07	39.22	1.721
KI	66.05	37.2	1.918

TABLA. III

Muestra	Concent. (ppm)	Abs. Eg (nm)	Abs. T2g (nm)	Energia Eg (cm <sup>-1</sup> )	KBr:Eu2+ (Exchange)		Emission (nm)
					Energia T2g (cm <sup>-1</sup> )	'10Dq (cm <sup>-1</sup> )	
M1-13	23.00	252.00	342.00	39682.54	29239.77	10442.77	416.00
M3-13	33.00	253.00	345.00	39525.69	28985.51	10540.18	418.00
M1-9	83.00	253.00	346.00	39525.69	28901.73	10623.96	421.00
M3-9	96.00	251.00	344.00	39840.64	29069.77	10770.87	422.00
M3-12	241.00	253.00	351.00	39525.69	28490.03	11035.66	426.00
M1-12	245.00	254.00	352.00	39370.08	28409.09	10960.99	427.50
M1-14	336.00						425.00
M2-14	356.00						426.00
M2-5	514.00	254.00	354.00	39370.08	28248.59	11121.49	428.00
M1-3	516.00	252.00	352.00	39682.54	28409.09	11273.45	428.00
M1-5	545.00	252.00	352.00	39682.54	28409.09	11273.45	428.00
M1-8	562.00	253.00	352.00	39525.69	28409.09	11116.60	429.00
M2-8	562.00	252.00	352.00	39682.54	28409.09	11273.45	429.00
M4-18							
M3-18	772.00	250.00	349.00	40000.00	28653.30	11346.70	428.00
M1-21	817.00						428.00
M2-21	820.00	250.00	348.00	40000.00	28735.63	11264.37	428.00
M2-2	934.00	251.50	351.00	39761.43	28490.03	11271.40	429.50
M1-2	945.00	253.00	353.00	39525.69	28328.61	11197.08	430.00
M1-20	1034.00						430.00
M2-20		251.00	351.00	39840.64	28490.03	11350.61	430.00
M1-19	1074.00						432.00
M3-19	1074.00	252.00	351.00	39682.54	28490.03	11192.51	429.50
M3-6	1151.00	253.00	353.00	39525.69	28328.61	11197.08	430.00
M1-6	1178.00	250.50	352.00	39920.16	28409.09	11511.07	429.00
M1-1	c<20	257.00	336.00	38910.51	29761.90	9148.60	417.00
mil a 70	796.00	250.00	349.00	40000.00	28653.30	11346.70	430.00
				±, -; 320	±, -; 410		