



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estructura y propiedades ópticas de absorción y emisión  
de un cristal ternario de KCl, KBr y RbBr impurificado  
con el ión  $\text{Eu}^{2+}$**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**(FÍSICO)**

**P R E S E N T A:**

**Jaspe Uriel Martínez González**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Adolfo Ernesto Cordero Borboa  
Ciudad de México, 2018**



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 esta 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.

1. Datos del alumno

Martínez

González

Jaspe Uriel

5552874546

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

410056453

2. Datos del tutor

Dr. Adolfo Ernesto

Cordero

Borboa

3. Datos del sinodal 1

Dr. José Manuel

Hernández

Alcántara

4. Datos del sinodal 2

Dr. Héctor Octavio

Murrieta

Sánchez

5. Datos del sinodal 3

Dra. Beatriz Elizabeth

Fuentes

Madariaga

6. Datos del sinodal 4

Dr. Ulises Sinhué Alejandro

Caldiño

García

7. Datos del trabajo escrito

Estructura y propiedades ópticas de absorción y emisión de un cristal ternario de KCl, KBr y RbBr impurificado con el ión  $\text{Eu}^{2+}$

136 p

2018



## **Dedico este trabajo a las siguientes personas.**

*A mi madre, Lourdes, gracias por haber siempre procurado lo mejor para mi hermana y para mí. Eres mi máxima inspiración para no darme por vencido aún cuando parece que no hay esperanza.*

*A mi padre, Pedro, tu imaginación, tu gran curiosidad y tu inagotable sentido del humor dieron forma al sueño que quiero vivir.*

*A mi hermana, Magaly, fuiste mi primera audiencia. Gracias por estimular mi imaginación desde nuestra más temprana edad.*

*Emmanuel, gracias por indicarme cómo ser un andariego que carga solo con sus ideales.*

*Gabriel, me ayudaste a entender que hay planes en la vida que se reducen a dos palabras: aquí, ahora.*

*Somos tres vatos repletos de carnalismo, tratando de sobrevivir en una zona de guerra.*

*A Julieta, la suave brisa del verano que trajo consigo el dulce ritmo con que se tararea la vida.*

*A Sergio, gracias por tu invaluable amistad a lo largo de la carrera, sin tu ayuda no hubiese podido estar aquí.*

*A mis tías, Leonila y Helena, por haber apoyado a mi familia durante nuestros días más difíciles.*

*A Malcolm, Augusto, Salvador, Federico, Fidel, Ernesto y Carlos; de  
cuyas fuentes de esperanza bebemos cuando pensamos en dejar de  
caminar al horizonte.*

Agradezco a:

*Dr. Adolfo Ernesto Cordero Borboa, mi asesor, porque su paciencia y dedicación a lo largo de este proceso llevaron a buen término esta tesis.*

*La Facultad de Ciencias, al Instituto de Física y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser las casas que me formaron científica y culturalmente.*

*Daniel, gracias por escuchar lo que tenía que decir.*

*Don Simitrio, Doña Paz y a la Ing. Liliana García Figueroa. Por ser la familia que me acogió durante mis años de estudio.*

*Mario, Karen y Tannia, quienes junto con Sergio y yo formamos el dinámico Güein Team, gracias por los momentos de estudio y alegría. A Silverio y Raquel, con quienes también encontré ratos de reflexión y diversión.*

*Mis compañeros de laboratorio.*

*Tío Rubén, por haberme tendido una mano aunque no tuviese motivos para ello.*

## Índice.

Introducción.	1
I. El estado cristalino.	2
Introducción.	
I.1. Los estados de la materia.	2
I.1.1. El estado desordenado.	2
I.1.2. El estado ordenado.	5
I.1.3. Las transiciones continuas.	5
I.2. La naturaleza del enlace iónico.	8
I.3. Los agregados atómicos iónicos.	13
I.3.1. La primera capa de coordinación en cristales iónicos.	13
I.3.2. El tamaño de los iones y la razón radial y los poliedros de coordinación.	13
I.4. Los cristales.	17
I.4.1. El hábito y la forma.	17
I.4.2. El módulo mínimo material.	18
I.4.3. La red puntual.	19
I.4.4. La tríada de vectores unidad.	21
I.4.5 La celda unidad.	21
I.4.6. Las redes de Bravais.	21
II. Las soluciones sólidas sustitucionales.	24
Introducción.	
II.1. ¿Qué es una solución sólida sustitucional?	24
II.2. ¿Qué es una solución sólida sustitucional iónica?	25
II.3. ¿Qué es una solución sólida de halogenuros alcalinos? Los conceptos de miscibilidad y la diferencia de los parámetros de red.	26
II.4. La ley de Vegard.	28

III. El ión $\text{Eu}^{2+}$ como impureza ópticamente activa	
en halogenuros alcalinos. ....	30
Introducción.	
III.1. Elementos de mecánica cuántica. ....	30
III.2. Configuración electrónica del ión $\text{Eu}^{2+}$ .....	32
III.3. Origen del espectro de absorción del ión $\text{Eu}^{2+}$ en una matriz cristalina de halogenuros alcalinos.....	37
III.4. Origen del espectro de emisión del ión $\text{Eu}^{2+}$ en una matriz cristalina de halogenuros alcalinos.....	38
III.5. Estados de agregación y precipitación del ión $\text{Eu}^{2+}$ como impureza sustitucional en cristales de KCl, KBr y RbBr. ....	40
IV. Espectrofotometría óptica de absorción.....	44
Introducción.	
IV.1. Fundamento físico de la espectrofotometría de absorción en las regiones visible ultravioleta cercano.....	45
IV.2. Determinación del coeficiente de absorción óptica.....	48
IV.3. Espectro de absorción de un ión $\text{Eu}^{2+}$ inmerso como impureza sustitucional en una matriz de tipo halogenuro alcalino.....	50
IV.4. El espectrofotómetro de absorción. ....	51
V. Espectrofotometría óptica de fluorescencia.....	55
Introducción.	
V.1. Fundamento físico de la espectrofotometría de fluorescencia en las regiones visible y ultravioleta cercano. ....	56
V.2. Espectro de fluorescencia de un ión $\text{Eu}^{2+}$ inmerso como impureza sustitucional en una matriz de tipo halogenuro alcalino. ....	58
V.3. El espectrofotómetro de fluorescencia. ....	60
VI. Difracción de rayos X por cristales. ....	65

Introducción.	
VI.1. Elementos históricos y teóricos sobre los rayos X y su producción.....	65
VI.2. Ley de Bragg. ....	66
VI.3. Difracción de rayos X por cristales pulverizados.....	70
VI.4. Difracción de rayos X por una placa cristalina en un difractómetro de polvos. ....	71
VII. El experimento. ....	72
VII.1. Resumen. ....	72
VII.2. Objetivo. ....	72
VII.3. Detalles experimentales. ....	73
VII.3.1. Los crecimientos cristalinos. ....	73
VII.3.2. Preparación de muestras. ....	76
A. Generalidades de la obtención de muestras y de la medición de sus dimensiones. ....	76
B. Especímenes para DRXpol. ....	77
C. Especímenes para DRXpla. ....	78
D. Especímenes para EFOA y EFOF.....	78
VII.3.3. Procesos de templado y añejamiento térmico.....	79
VII.3.4. Difractometría de rayos X por polvos.....	81
VII.3.5. Obtención de las posiciones en $2\theta$ de los picos de difracción. ....	83
VII.3.6. Medición exacta y precisa del parámetro de red.....	84
VII.3.7. Difractometría de rayos X por placa.....	85
VII.3.8. Espectrofotometría óptica de absorción.....	86
VII.3.9. Espectrofotometría óptica de fluorescencia.....	86
VII.3.10. Extracción y adecuación de los datos espectrofotométricos para el análisis de los espectros ópticos.....	87
VII.4. Resultados y análisis. ....	91
VII.4.1. De la difractometría de rayos X.....	91
A. Caracterización estructural de la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3). ....	91

B. Medición exacta y precisa del parámetro de red de la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3).....	92
C. Determinación del alcance del orden traslacional de la red cristalina de la solución sólida.....	95
D. Descripción de la orientación relativa de la red cristalina de la solución sólida. ....	96
VII.4.2. De la espectrofotometría óptica de absorción.....	96
A. Propiedades ópticas de absorción del $\text{Eu}^{2+}$ en la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) antes y después del templado térmico. ....	96
B. Evolución de las propiedades ópticas de absorción de $\text{Eu}^{2+}$ en la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) durante el tratamiento térmico de añejamiento.....	99
VII.4.3. De la espectrofotometría óptica de fluorescencia.....	102
A. Propiedades ópticas de fluorescencia del $\text{Eu}^{2+}$ en la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) antes y después del templado térmico. ....	102
B. Evolución de las propiedades ópticas de fluorescencia del $\text{Eu}^{2+}$ en la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) sometida a añejamiento térmico. ....	103
C. Criterios seguidos para deconvolucionar los espectros de fluorescencia en sus diferentes contribuciones de emisión.....	105
D. Deconvolución de los espectros de fluorescencia en sus diferentes componentes de emisión según los criterios adoptados.....	109
E. Seguimiento de la cinética de precipitación del ión $\text{Eu}^{2+}$ en la solución sólida de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) a través de la medición de los cambios en intensidad sufridos por las diferentes componentes de emisión durante el añejamiento térmico.....	112
VII.5. Conclusiones .....	118
Referencias. ....	121

## **Introducción.**

El objetivo de esta tesis es investigar la formación y la cinética de agregados y precipitados del ión divalente de europio en una matriz cristalina equimolar de KCl:KBr:RbBr. La estrategia seguida a lo largo de este trabajo se basó en el análisis de los espectros de absorción y emisión tomados del cristal recién crecido, bajándolo abruptamente, después de templarlo, de una temperatura de 773 K a una temperatura de 183 K, y, posteriormente, en el análisis de los espectros de absorción y emisión del cristal templado y someterlo a una temperatura de 523 K durante diversos tiempos. También, se analizó la estructura y el alcance del orden traslacional de la matriz cristalina por difracción de rayos X. Para escribir la tesis primero se adquirieron los conocimientos básicos referentes a la Cristalografía y a la inclusión del ión divalente de europio en matrices de halogenuros alcalinos; así como también los referentes a las técnicas de espectrofotometría óptica de absorción y fluorescencia, y de difracción de rayos X por cristales. Este marco teórico se escribió en los 6 primeros capítulos de esta tesis. Finalmente, en el capítulo 7 se presenta el reporte experimental, correspondiente al cumplimiento del objetivo señalado, arreglado en las siguientes secciones: resumen, introducción, detalles experimentales, resultados y conclusiones.

## Capítulo I. El estado cristalino.

### Introducción.

Una clasificación de los estados de agregación de la materia atómica, simplemente “materia” de aquí en adelante, se da en nuestros cursos de ciencia en la educación básica: estados sólido, líquido y gaseoso. Esta clasificación, reforzada por nuestra experiencia diaria en el entorno que nos rodea, se basa en criterios sobre las diferencias existentes en las diferentes sustancias entre sus propiedades macroscópicas tales como la densidad, la viscosidad o la fluidez. Con estos criterios, el saber cómo clasificar al agua, a una piedra o al aire puede resultar trivial; sin embargo, si consideramos, por ejemplo, al vidrio, su clasificación puede volverse complicada. El vidrio a temperatura ambiente tiene una resistencia a la deformación tal que, a primera vista, no dudaríamos en catalogarlo como un sólido; pero si elevamos paulatinamente su temperatura hasta aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$  esta resistencia disminuye gradualmente hasta el punto en que es prácticamente nula; a tal temperatura, no dudaríamos en clasificarlo como un líquido. Sin embargo, vistazos a la estructura microscópica del vidrio a temperatura ambiente y a  $800^{\circ}\text{C}$  nos enseñarían que tal estructura es, fundamentalmente, la misma.

Podríamos plantear más claramente la tarea de clasificar a la materia, si consideramos clasificarla en sólo dos estados: desordenado y ordenado. Esta clasificación será vista con mayor detalle en la primera sección de este capítulo, en la cual se trata el tema general de los estados que adopta la materia, las distintas formas de materia en estado desordenado, a las cuales denominaremos “manifestaciones”, y el concepto de “alcance del orden”. En la segunda sección se explica la naturaleza del enlace iónico para pasar, en la tercera, al concepto de “agregados atómicos”. Este concepto nos lleva, ayudados del de “alcance del orden”, a introducirnos en la cuarta sección la cual versa sobre el tema de los cristales.

### I.1 Los estados de la materia.

#### I.1.1 El estado desordenado.

Nuestra visión típica de los gases es la de un conjunto de partículas que se mueven caóticamente dentro del recipiente que las contiene. Estas partículas pueden ser átomos aislados de un mismo elemento, como en el caso de los gases nobles; moléculas de la misma especie, como el ozono, o de diferentes especies elementales como el agua o, bien, conjuntos de

moléculas distintas, como en el caso del aire que está formado de  $N_2$  (78%),  $O_2$  (21%), Ar (0.93%),  $CO_2$  (0.0407%), Ne (0.01818%), He (0.00524%) y otros elementos.

Por definición, un gas ideal es aquel que está tan diluido que sus partículas no interaccionan entre sí [Carmona, 2005]. Además de esta característica, indagemos en otra menos conocida. Supongamos un recipiente que contiene un gas ideal. Si tomamos dos fotografías a distintos tiempos de las partículas constituyentes de este gas (Figura I.1) nos daremos cuenta de que son diferentes entre sí.

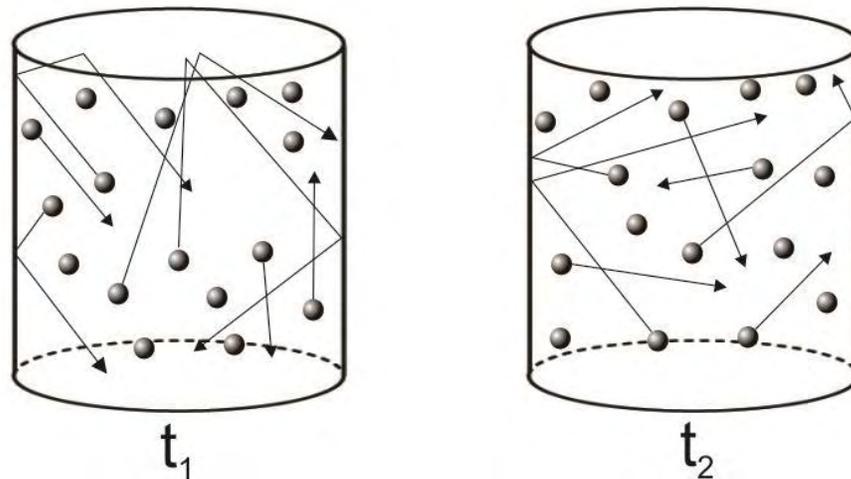


Figura I.1. Esquema que muestra las partículas en un gas ideal a dos tiempos diferentes. Las trayectorias caóticas de algunas partículas se representan por flechas.

Posicionémonos en una partícula cualquiera de alguna de estas fotografías y registremos el entorno alrededor de ésta; ahora, hagamos lo mismo con otra partícula de la misma fotografía y, si los entornos son diferentes diremos que hay un cierto desorden; si las partículas son vecinas inmediatas entre sí entonces diremos que existe un “desorden total”. De lo anterior, podemos concluir que un gas ideal es el modelo del estado de la materia en el que las partículas no sólo no interactúan entre sí, sino que además están en un estado de desorden total. Éste no es el caso en fluidos más densos como los gases a altas presiones y los líquidos. Debido a la mayor densidad, las partículas de estos fluidos están más cercanas unas a otras, lo cual permite que haya interacciones entre ellas; estas interacciones imponen restricciones al grado de desorden existente. Por ejemplo, las moléculas del agua (Figura I.2) en su forma líquida están tan cerca unas de otras que la interacción electrostática entre ellas es suficiente para mantener en todo tiempo grupos de dos o tres moléculas, no necesariamente las mismas siempre en cada grupo.

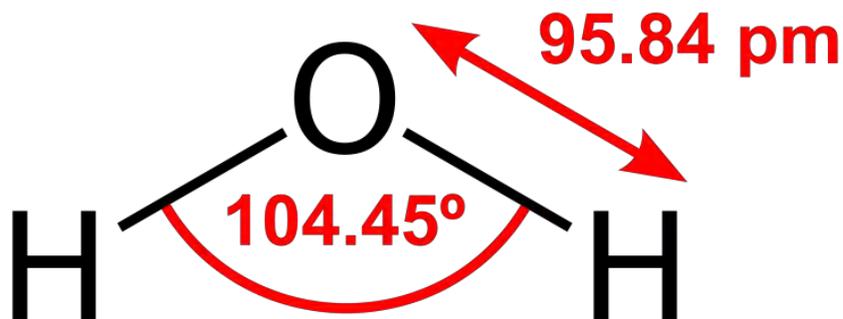


Figura I.2. Las posiciones y distancias de los átomos que constituyen a la molécula del agua son bien conocidas.

Si tomamos una fotografía de las moléculas del agua y consideramos los entornos de moléculas vecinas entre sí (moléculas *A* y *B* en la Figura I.3), entonces, veremos que estos entornos son similares ya que en ambas moléculas existen enlaces entre sus hidrógenos y los oxígenos de otras moléculas en su entorno (líneas discontinuas en la Figura I.3). Por lo tanto, no hay un desorden total. En otras sustancias encontraremos vecindades ordenadas un poco más grandes, digamos, de varios diámetros moleculares. Las distancias dentro de las cuales las similitudes de entorno persisten serán los “alcances del orden” existentes en la materia; cuando las similitudes entre los entornos de diferentes moléculas disminuyen conforme aumenta la distancia, se dice que existe un “desorden de largo alcance”, y al orden que se manifiesta dentro de tales vecindades se le llama “orden de corto alcance”. Como podemos apreciar, el grado de desorden puede abordarse desde una perspectiva que toma en cuenta la distancia dentro de la cual se conserva un orden. Adicionalmente, podemos considerar el movimiento de las partículas como un factor de orden, a mayor energía cinética mayor desorden; así, en los sólidos amorfos, el grado de desorden es menor, ya que, a diferencia de los líquidos y los gases, las partículas que los constituyen están constreñidas a moverse únicamente en torno a una posición promedio.

A los líquidos y a los sólidos amorfos podemos agruparlos como “materia condensada”, mientras que a los gases, dentro del grupo de materia “dispersa”; y ambos grupos conforman, a su vez, el estado desordenado de la materia.

### I.1.2 El estado ordenado.

Consideremos una porción sólida de materia y coloquémonos en una de sus partículas constituyentes para registrar su entorno. Si para cualquier otra partícula, en cualquier dirección y a cualquier distancia, el entorno es exactamente el mismo entonces tal porción de materia tiene un alcance de orden infinito. Este es el caso de los cristales. En un sólido cristalino, las partículas vecinas a otra partícula dada están arregladas en un patrón que es constante a lo largo de todo el material por lo que el orden se extiende a largas distancias, es decir, hay un “orden de largo alcance”. Sea cual sea el alcance del orden, en un material real siempre habrán algunas imperfecciones, pero este número es pequeño comparado con el número de sitios ocupados por los componentes del arreglo ordenado. Hoy en día, los cristales con menos defectos estructurales son los de silicio con un alcance del orden de “sólo” 1 cm, equivalente a, aproximadamente, unos 20 millones de diámetros atómicos [Guinier, 1984].

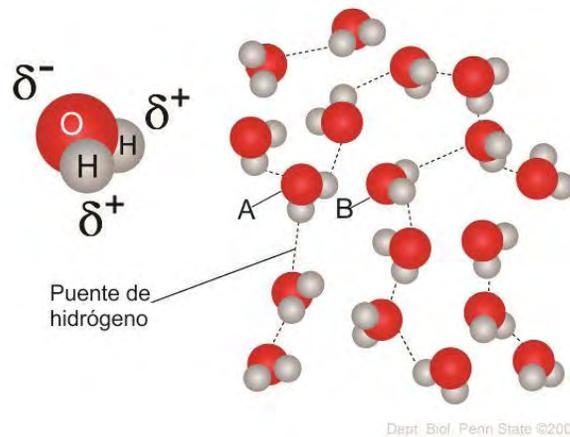


Figura I.3. Esquema que representa el enlace entre las moléculas del agua en su forma líquida. Los átomos de hidrógeno inducen deltas de carga ( $\delta$ ) en el átomo de oxígeno, y viceversa (imagen tomada del sitio en red del Departamento de Biología de la Universidad de Pensilvania).

A los sólidos cristalinos se les podría considerar como “sólidos genuinos”, en oposición a los sólidos amorfos, que guardan ciertas similitudes con los líquidos y los gases.

### I.1.3 Las transiciones continuas.

Las diferentes manifestaciones del estado desordenado tienen otra importante característica en común, siempre es posible pasar de una a otra de manera continua por medio de un cambio de presión y de temperatura. Esto es diferente de la noción básica de cambio de fase, el cual sucede

cuando se presenta un cambio abrupto en las propiedades de una sustancia, como la densidad o el calor específico, cuando se varían las condiciones termodinámicas, estos cambios son tan marcados que permiten establecer límites claros entre las diferentes manifestaciones. A continuación, veremos un caso en el que estos cambios abruptos no suceden a pesar de que la sustancia pasa de su manifestación gaseosa a su manifestación líquida.

1 mol de cualquier gas, en condiciones normales de presión y temperatura, tiene un volumen de  $0.0224 \text{ m}^3$ ; sabiendo que en un mol hay  $6.022 \times 10^{23}$  partículas podemos decir que a cada partícula le corresponde un volumen de  $v = 0.0224 \text{ m}^3 / 6.022 \times 10^{23} = 3.72 \times 10^{-26} \text{ m}^3$ . Consideremos una molécula de agua, el volumen del cubo más pequeño que la contiene, al que llamaremos “volumen molecular”,  $v_0$ ; es  $1.68 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  de volumen [Guinier, 1984]; fijando la presión en 2000 Pa y la temperatura en 803 K, punto A en la Figura I.4, obtenemos que la relación entre el volumen por molécula y el volumen molecular tiene un valor  $v/v_0 = 3.3 \times 10^5$ . En estas condiciones el agua es un gas real. Si ahora comprimimos el gas a una presión de  $4 \times 10^7 \text{ Pa}$ , manteniendo constante la presión, punto B en la Figura I.4, la razón  $v/v_0$  disminuye a 11.6. El agua sigue siendo gaseosa. Si mantenemos constante esa presión y bajamos la temperatura hasta 323 K entonces  $v/v_0 = 1.78$ , punto D en la Figura. Ahora el agua es líquida.

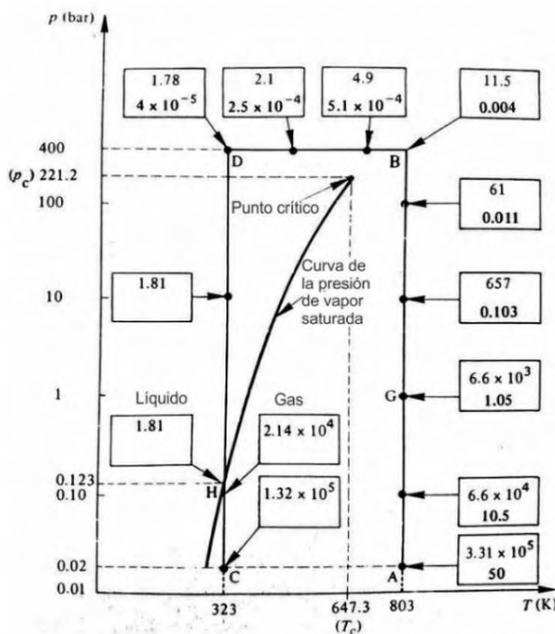


Figura I.4. Diagrama PT del agua. Se observan dos caminos termodinámicos, C→H y A→B→D→H.

Ahora consideremos el vapor de agua a 2000 Pa y 323 K, punto *C* en la Figura I.4, bajo estas condiciones  $v/v_0 = 1.32 \times 10^5$  y el material sigue estando en su forma gaseosa. Pero, cuando lo comprimimos hasta una presión de 12300 Pa, manteniendo la temperatura constante, punto *H*  $v/v_0 = 2.14 \times 10^4$ ; en este punto aparece una discontinuidad definida, pues si comprimimos un poco más el gas, manteniendo constante la temperatura, parte del gas súbitamente se licúa y  $v/v_0$  desciende bruscamente a 1.81. ¡Una disminución de 3 órdenes de magnitud! El líquido permanece en el fondo del recipiente y conforme el volumen disminuye la presión se mantiene constante y el material permanece en el punto *H* al mismo tiempo que la porción licuada aumenta. Cuando toda la sustancia se ha licuado, punto *D*, la presión puede aumentarse, pero el volumen del agua prácticamente no disminuye, y esta propiedad es la que asociamos con el estado líquido de la materia; en este estado  $v/v_0 = 1.78$ .

Como podemos apreciar, el paso directo del punto *C* al punto *H* se amolda perfectamente a la definición clásica de cambio de fase, pero encontramos un problema con el proceso que va del punto *A* al punto *H* pasando por *G*, *B* y *D*, porque pasamos de la fase gaseosa a la líquida sin la existencia de una discontinuidad. La conclusión que podemos obtener de esto es que es posible pasar de manera continua de una manifestación gaseosa a una líquida sin presencia alguna de discontinuidades. La estructura es esencialmente la misma. La diferencia entre el líquido y el gas surge del cambio en la densidad. En el punto *A* el fluido es un gas en el que la distancia promedio entre las partículas es del orden de 120 diámetros, gas ideal; en *B* esta distancia es de  $\sim 4$  diámetros, gas real; y en *D*, ésta es aproximadamente igual al diámetro molecular, un líquido.

Algunas sustancias presentan una transición continua entre su fase líquida y su fase sólida, como el caso del combustóleo, producto residual de la destilación del petróleo; pero para la gran mayoría de las sustancias tal transición es discontinua. Pensemos en el caso del  $\text{CO}_2$  y observemos su diagrama  $p$ - $T$  (Figura I.5), podemos notar que el plano está dividido en dos regiones separadas por la línea de equilibrio generada en el punto *T*, que es donde se encuentran las curvas de sublimación y fusión. Esta es una línea de discontinuidad fundamental porque separa los estados ordenado y desordenado de la materia; y es absolutamente imposible el pasar de una región a otra sin cruzar la línea: lo cual significa que existe un cambio estructural fundamental.

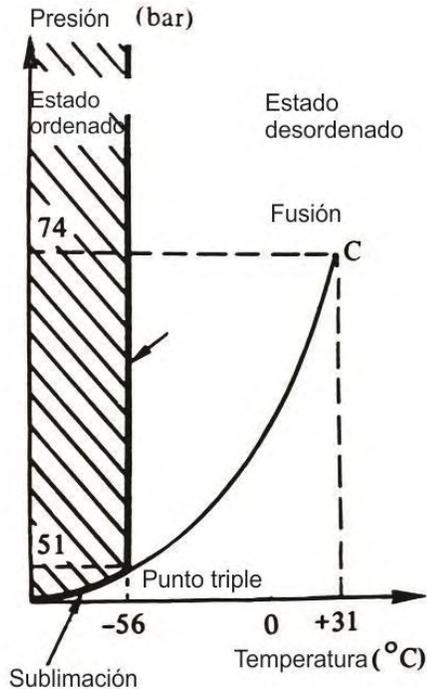


Figura I.5. Diagrama p-T del CO<sub>2</sub>, cuyo punto triple se presenta en T = -56°C, P = 51 bar. También se observa la división del plano en las zonas de estado ordenado y desordenado.

Esta es la diferencia esencial entre el estado ordenado y el desordenado, en el estado desordenado pueden encontrarse caminos termodinámicos en los que exista una transición suave entre la fase sólida, la líquida y la gaseosa, que básicamente consiste en un acercamiento gradual entre las partículas. En cambio, para el estado cristalino, en cualquier camino termodinámico que se siga, se encontrará siempre un punto de discontinuidad entre las propiedades físicas.

## I.2. La naturaleza del enlace iónico.

Los átomos se enlazan de diversas maneras dependiendo de su tendencia a formar agregados de mínima energía, compuestos eléctricamente neutros, y del principio de exclusión de Pauli el cual dice: “en un sistema multielectrónico, nunca podrán existir más de un electrón en el mismo estado cuántico” [Resnick, et al., 2002]. De acuerdo con Linus Pauling [1939], existe un enlace químico cuando dos átomos o grupos de átomos se unen de tal manera que las fuerzas actuando entre éstos llevan a la formación de un agregado atómico el cual es suficientemente estable como para ser considerado como una especie molecular independiente.

Se llaman “átomos electronegativos” a aquellos que tienen solamente unos pocos orbitales  $p$ , donde  $p$  se asocia con el número cuántico de momento angular  $\ell$  cuando éste vale 1, semivacíos y, por ello, pueden atraer a un electrón ajeno hacia uno de estos orbitales,

posibilitando que el electrón atrapado disminuya su energía con respecto a dicho núcleo; son éstos quienes funcionan como anión en el enlace y suelen ser átomos de los elementos no metálicos, pertenecientes al grupo de los halógenos (formadores de sal); en la tabla periódica. Caso contrario es el de los llamados “átomos electropositivos” los cuales tienen uno o dos electrones poco ligados en su última capa electrónica por lo que son susceptibles a perder electrones; normalmente son del grupo *IA* o *IIA*, en la tabla periódica. La tendencia de ganar o a perder electrones de los átomos electronegativos y electropositivos, respectivamente, se debe a que de esas maneras su última capa electrónica queda completa, siendo ésta la configuración más estable en un átomo (configuración de gas noble: 8 electrones en su última capa). Por ejemplo, utilizando la notación de Lewis [1916], la pérdida de un electrón del potasio (K) y la ganancia de este electrón por el cloro (Cl), suele representarse así:



Figura I.6. Enlace iónico del KCl según la regla del octeto de Lewis [1916]. Los puntos llenos representan electrones.

Los enlaces atómicos se clasifican así [Moffat *et. al.*, 1979]:

1. Primarios: iónico, covalente y metálico.
2. Secundarios: tipo Van der Waals y por puente de hidrógeno.

En este trabajo, nos referiremos sólo al enlace iónico. Un enlace iónico resulta, en general, de las ionizaciones de átomos electronegativos y electropositivos, y, posteriormente, de la atracción eléctrica entre los iones correspondientes (anión y catión, respectivamente). Estos iones, estando muy alejados entre sí, se perciben uno al otro como cargas puntuales y, después, al acercarse lo suficiente el uno al otro, surge entre ellos una repulsión eléctrica, ya que sus orbitales empiezan a traslaparse espacialmente, quedando enlazados electrostáticamente cuando la energía total, de ionización más de atracción y más de repulsión, es mínima.

Para empezar un análisis más detallado, consideremos el caso ideal de dos átomos, uno

halógeno y otro alcalino, aislados y separados entre sí por una gran distancia  $r$ . Ahora, sean  $E_a$  y  $E_b$  las energías necesarias para ionizarlos, respectivamente. Los iones positivo y negativo de estos átomos se verán uno al otro como cargas puntuales de signo opuesto y tenderán a atraerse. La energía potencial eléctrica del sistema formado por los dos iones se puede obtener de la Ley de Coulomb; esta ley es [Jackson, 1975]:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r} \quad (\text{I.1})$$

donde:

$q_1$  y  $q_2$  son las cargas de los iones positivo y negativo.

$\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío,  $8.8542 \times 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$  ( $\frac{\text{Farad}}{\text{metro}}$ ) [Kitaigorodski A., 1975]

$\hat{r}$  es el vector unitario que une a los iones.

$r$  es la distancia entre los iones.

El trabajo  $W$  realizado por o sobre el sistema cuando entre los dos iones existe una fuerza de atracción dada por la ecuación (I.1) y, a consecuencia de esta fuerza los iones se acercan o se alejan entre sí de tal manera que  $r$  varíe de  $r_1$  a  $r_2$ , es:

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r} \cdot d\vec{r}$$

Dado que las cargas se ven como puntos, se trata de un problema de simetría radial y, entonces,  $\hat{r} \cdot d\vec{r}$  es igual a  $|\hat{r}||d\vec{r}|\cos \text{ang}(\hat{r}, d\vec{r})$ , es decir, a  $|\hat{r}||d\vec{r}|\cos 0^\circ$ , o sea, a  $|\hat{r}||d\vec{r}|$ , o bien, a  $|d\vec{r}| = dr$ ; y, así, la igualdad anterior queda:

$$W = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{I.2})$$

Resolviendo la integral así [Spiegel, 1970]:

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r^2} dr = -\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

la igualdad (2) queda:

$$W = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \quad (\text{I.3})$$

Como el trabajo realizado por o sobre un sistema se define como el cambio  $\Delta V$  en la energía potencial del sistema, entonces la ecuación I.3 dice que:

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = \Delta V = V(r_2) - V(r_1) \quad (\text{I. 4})$$

donde  $V(r_2)$  y  $V(r_1)$  son las energías potenciales del sistema formado por los dos iones cuando estos se encuentran separados entre sí por las distancias  $r_2$  y  $r_1$ , respectivamente. Considerando que nuestro sistema tiene energía potencial cero cuando los iones distan entre sí infinito ( $r_1 = \infty$ ), es decir, cuando los átomos recién se ionizaron, la ecuación I.4 puede escribirse así:

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{\infty} \right) = V(r_2) - 0 \quad (\text{I. 5})$$

o bien:

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} \right) = V(r_2)$$

Sumando la energía expresada en la igualdad I.5 a las energías de ionización de los dos átomos que juegan parte del enlace que estamos tratando, tenemos, hasta el momento una energía total dada por la siguiente expresión:

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + E_a + E_b \quad (\text{I. 6})$$

donde se ha suprimido el subíndice a  $r_1$  significando con ello una distancia general  $r$  entre los dos iones.

Cuando  $r$  es lo suficientemente pequeña (del orden de 4 Å [Beiser, 1970]), las capas electrónicas de éstos se van superponiendo y los electrones de un ión perciben a los del otro, empezando a actuar entre ellos una fuerza de repulsión electrostática, generándose, así, una nueva energía potencial ( $E_{repulsión}$ ) que se puede expresar como [Moffat *et. al.*, 1979]:

$$E_{repulsión} = \frac{B}{r^m} \quad (\text{I. 7})$$

donde  $B$  y  $m$  son constantes positivas cuyos valores, dependientes de los iones que están interactuando, se determinan experimentalmente. Para dar una idea de la magnitud de  $m$ , mencionamos aquí que  $m$  debe ser mayor a 7 [Kauzmann, 1970]. La suma del término en (I. 6) y el miembro derecho de la ecuación (I. 7) es igual a la energía potencial total ( $E$ ) del sistema, la cual es función de  $r$ . Para un cierto valor de  $r$  ( $r_0$ ) las fuerzas eléctricas de atracción y repulsión

se equilibran, es decir, el sistema alcanza un estado de mínima energía potencial ( $E_0$ ) y entonces se dice que el sistema está enlazado iónicamente. Para el caso del NaCl,  $E_0 = -4.2 \text{ eV}$  y  $r_0 = 2.4 \text{ \AA}$  [Beiser, 1970]. A esta distancia se produce el enlace iónico, cuyo proceso de formación está esquemáticamente representado en el *grafos* mostrado en la Figura I.7. En éste, está una gráfica de energía vs  $r$  en la cual se pueden ver la variación con  $r$  de  $E$  (línea gruesa continua),  $E_{\text{repulsión}}$  (línea delgada discontinua),  $V$  (línea gruesa discontinua) y  $\Delta E$  (línea delgada continua). En la Figura I.7, se representan los iones con manchas grises, las fuerzas coulombianas entre éstos con flechas y, además, se marcan cuatro etapas en el proceso de enlace. En la primera, se representa a los iones separados por una distancia muy grande; en la segunda, los iones se acercan por la fuerza coulombiana de atracción entre ellos; en la tercera, los iones están lo suficientemente cerca uno del otro como para que haya una fuerza coulombiana de repulsión entre ellos, por lo que empiezan a alejarse uno del otro, y en la cuarta, los iones están enlazados en un estado de equilibrio.

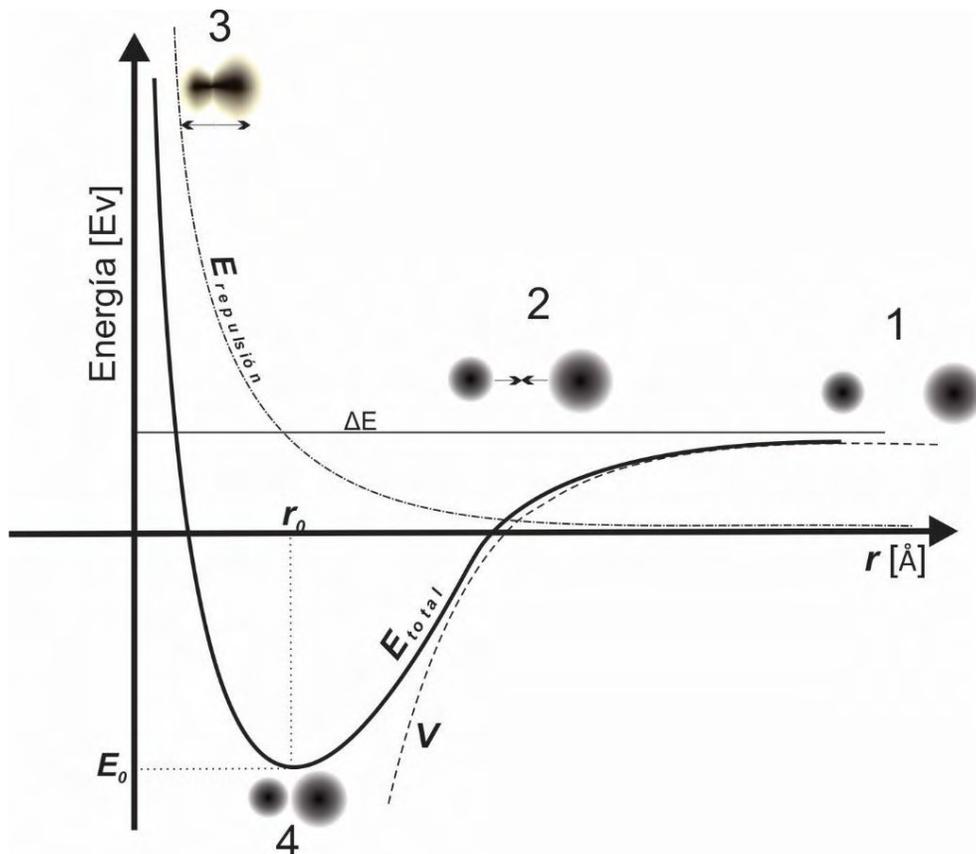


Figura I.7. Esquematzación del proceso de enlace entre dos iones. Cerca de las diferentes líneas se indica qué energía está representada.

## **I.3 Los agregados atómicos iónicos.**

### **I.3.1 La primera capa de coordinación en cristales iónicos.**

Debido a la simetría esférica de los orbitales externos de los átomos que intervienen en el enlace iónico, éste puede llevarse a cabo en cualquier dirección [Moffat *et. al.* 1979], al contrario de lo que sucede en el enlace covalente el cual presenta preferencias por ciertas direcciones. Una consideración importante es que, en este tipo de enlace, cada ión positivo atrae tantos iones negativos como quepan, y viceversa, tratados los iones como esferas duras. Siempre debe satisfacerse la neutralidad eléctrica del agregado atómico total. A los primeros vecinos de un ión central se les denomina “primera capa de coordinación”, los iones que rodean a esta primera capa son la “segunda capa de coordinación” y, así, sucesivamente.

### **I.3.2 El tamaño de los iones, la razón radial y los poliedros de coordinación**

El tamaño de los iones enlazados es determinante en el número de iones que forman la primera capa de coordinación y las demás. El cuadrado de la función de onda  $\psi(\vec{r}, t)$ , es decir  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ , expresa la probabilidad de encontrar carga electrónica en la posición  $\vec{r}$  al tiempo  $t$ . En la Figura I.8a se representa esta probabilidad, para el átomo hidrógeno, por medio de una escala de grises; en la Figura I.8b se grafica dicha probabilidad, en función de la distancia a partir del núcleo atómico. Se puede notar en ambas figuras que hay un máximo de probabilidad de encontrar al electrón a una cierta distancia ( $a_0$ ) del núcleo. A  $a_0$  se le conoce como el “radio de Bohr”; su valor es [Ficek, 2016]:

$$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

En la actualidad, se ha convenido cuál es el tamaño del átomo según el entorno en que éste se encuentre. Debido a la variedad en las mediciones convenidas de los radios atómicos de un mismo elemento, debemos escoger aquella que mejor nos sirva, dependiendo del contexto en el que nos encontremos. Si, en particular, estamos considerando un cristal iónico, entonces lo más adecuado será considerar su radio iónico, como así haremos en esta tesis. Un gran trabajo en la determinación de los radios iónicos se debe a Linus Pauling [1960], quien inició el cálculo de estos radios al observar las distancias catión-anión de los cristales NaF, KCl, RbBr, CsI y Li<sub>2</sub>O, obtenidas éstas por métodos de difracción de rayos X, y considerando la distribución de sus

electrones externos. En la Figura I.9, se muestra un mapa de densidad electrónica obtenido por este método a partir de un monocristal de NaCl. Las curvas que vemos en este mapa son curvas de isodensidad electrónica. Ahí donde se presenta un mínimo de densidad electrónica se sugiere que es el límite entre los iones, y donde se presenta un máximo está el centro del ión.

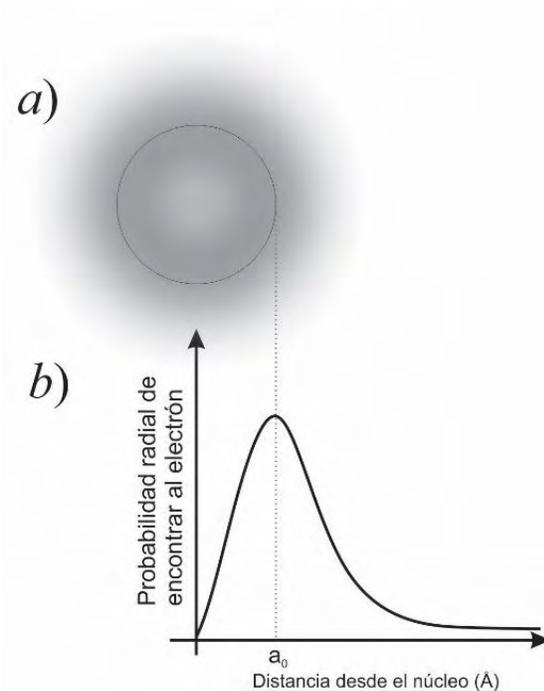


Figura I.8 a) Representación de la posición de un electrón dentro de un átomo de hidrógeno, la escala de grises es directamente proporcional a la probabilidad de hallar al electrón en ese punto. b) Gráfico que muestra la probabilidad de encontrar al electrón en función de la distancia al núcleo.

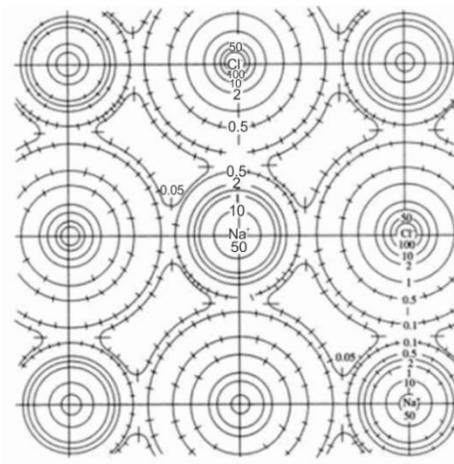


Figura I.9. Plano de densidad electrónica de un cristal de cloruro de sodio, nótese las “curvas de nivel” que indican la densidad con números. [Ashcroft, et al. 1976].

En la Tabla I.1, se enlistan los radios iónicos obtenidos por Pauling para algunos iones [Kitaigorodski, 1975].

Tabla I.1. Valores de los radios iónicos de algunos elementos.

No. Atómico	Elemento	Valencia	Radio (Å)
3	Li	+1	0.6
9	F	-1	1.36
11	Na	+1	0.95
17	Cl	-1	1.81
19	K	+1	1.33
35	Br	-1	1.95
37	Rb	+1	1.48
53	I	-1	2.16
55	Cs	+1	1.69

Consideremos la razón radial,  $r_r$ , entre el radio del catión,  $r_c$ , y el del anión,  $r_a$ . Los diferentes valores de esta razón dan origen a diversas geometrías estructurales alrededor de un ión central. El número de iones del elemento A (anión) que rodean a un ión menor del elemento C (catión) es llamado “número de coordinación”; el número de coordinación está directamente relacionado con  $r_r$ ; cuanto menor sea la diferencia de tamaños iónicos mayor será el número de coordinación. Cuando unimos los centros de las esferas, que representan a los iones, por medio de líneas imaginarias obtenemos cuerpos geométricos a los que se denomina “poliedros de coordinación”; al agregar más y más iones a estos poliedros obtenemos los “agregados atómicos”. En la Tabla I.2 se muestran los números de coordinación, los nombres de los poliedros de coordinación y los nombres de los agregados atómicos (segunda, tercera y cuarta columna) que corresponden a diferentes intervalos de  $r_r$  (primera columna). Los poliedros de coordinación se ilustran en la Figura I.10. Las razones radiales de las sales cristalinas, llamadas “sales madre” del material investigado en esta tesis son:

$$r_K/r_{Cl} = 0.73, r_K/r_{Br} = 0.68 \text{ y } r_{Rb}/r_{Br} = 0.78$$

por lo que, comparando estos valores con los intervalos de valores de  $r_r$  en la Tabla I.2 podemos ver que al KCl y al KBr les correspondería un poliedro de coordinación octaedral. En el caso del RbBr, debido a su valor  $r_r$ , el poliedro de coordinación correspondiente sería cúbico. Experimentos han revelado que el poliedro de coordinación para las 3 sales es octaedral; notemos que  $r_r$  para el RbBr es muy cercano a 0.732.

Tabla I.2. Números de coordinación de los enlaces iónicos con sus respectivos poliedros de coordinación y agregados atómicos. [Moffat *et. al.*, 1979].

Intervalo de razón radial.	No. de coordinación	Poliedro de coordinación.	Agregado atómico.
0 a .155	2	Línea	Linear
.155 a .255	3	Triángulo	Triangular
.255 a .414	4	Tetraedro	Tetraédrico
.414 a .732	6	Octaedro	Octaédrico
.732 a 1	8	Cubo	Cúbico
1	12	Cuboctaedro gemelado	Hexagonal Compacto
1	12	Cuboctaedro no gemelado	Cúbico centrado en las caras

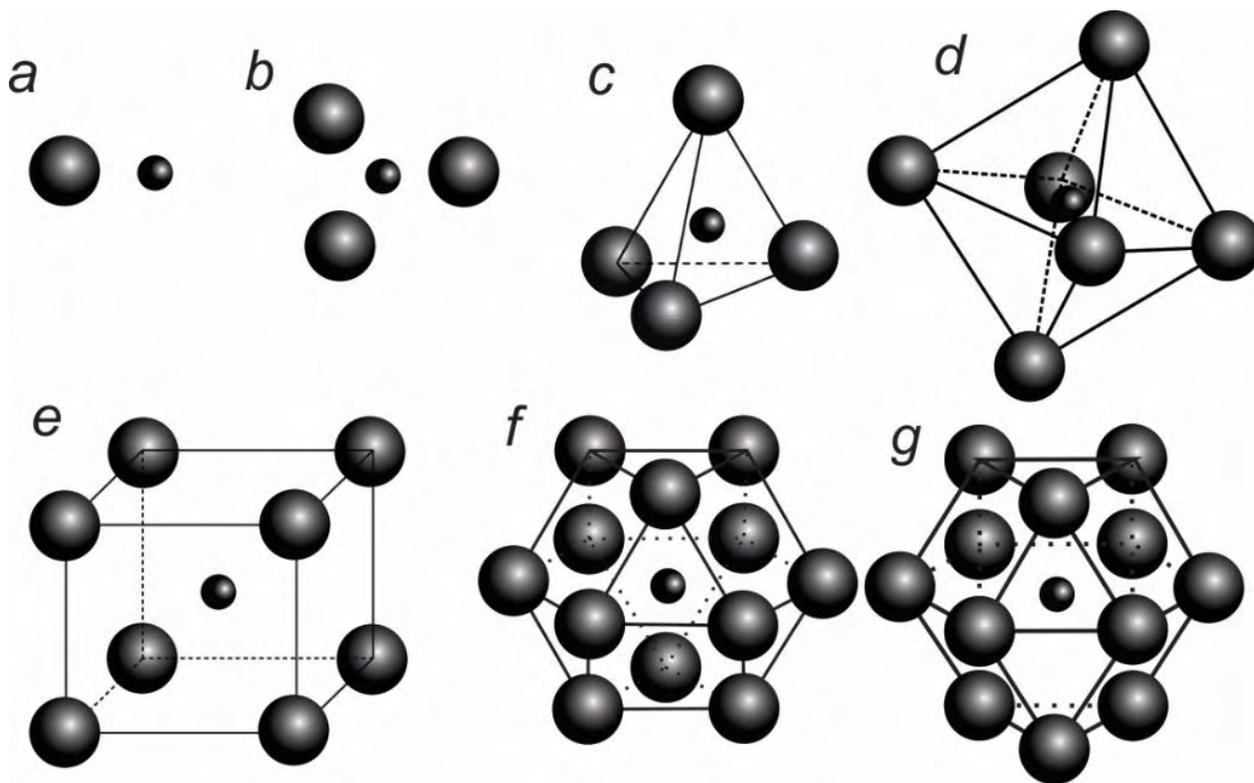


Figura I.10. Poliedros de coordinación. *a)* Línea, inexistente de manera natural. *b)* Triángulo: tampoco se presenta de manera natural. *c)* Tetraedro: el segundo más abundante en la naturaleza. *d)* Octaedro: el más común y, por lo tanto, el más estudiado de todos. Las soluciones sólidas de interés en esta tesis presentan este tipo de estructura. *e)* Cubo: el CsCl tiene esta estructura. *f)* Cuboctaedro no gemelado. *g)* Cuboctaedro gemelado.

## I.4. Los cristales.

### I.4.1 El hábito y la forma.

El estudio sistemático de los cristales empieza con los conceptos de hábito y forma. A través de los siglos los naturalistas se dieron cuenta que muchos cristales tenían exactamente la misma forma y que en realidad muchos diferían de otros sólo por la escala. Un ejemplo de estudios tempranos de los cristales lo encontramos en la obra *Micrographia* de Robert Hooke [1665] quien vio, a través de un rudimentario microscopio óptico, algunos cristales de la gravilla en la orina humana. Los describió y puso énfasis especial en sus formas geométricas, muy parecidas a las del cristal de moscovia.

Para clasificar a los cristales se empleó el término “hábito cristalino” el cual se usa para designar las formas generales de los cristales, tales como cúbica, octaédrica, prismática o acicular. El hábito cristalino es controlado por el medio en el que crece, sea natural o artificial, puede variar con la localidad, en un sitio puede ser cúbico u octaedral (como en el caso de la halita de mar o de mina, respectivamente), esto suele crear confusiones sobre la estructura atómica del cristal.

Los cristales presentan raramente una forma geométrica ideal, pero aun en cristales mal formados o defectuosos la evidencia de simetría está presente en el aspecto físico de las caras y en la disposición geométrica de sus ángulos interfaciales, llamados “ángulos diédricos”. Se descubrió que los ángulos diédricos son siempre los mismos para cualquier ejemplar del mismo espécimen cristalino. Esta constancia en los ángulos diédricos fue enunciada por primera vez por Niels Stensen [Flint, 1965], él afirmó que: “los cristales de una misma sustancia pueden tener un aspecto muy diferente, según la cantidad y dimensiones de las caras; pero los ángulos entre las caras correspondientes permanecen constantes”, este descubrimiento permitió elaborar extensas listas de los ángulos diédricos para cada mineral. Hasta el siglo XIX, si se deseaba saber la especie a la que pertenecía un cristal había que medir sus ángulos diédricos y encontrar esos datos en alguna de esas listas, por ejemplo, el ángulo principal entre las caras del espató de Islandia (Figura I.11) siempre es  $74^{\circ}55'$  [Beets, 1925]. Entre las listas más notables [Authier, 2013] encontramos la de Evgraf Fiódorv y la perteneciente a Paul Groth “el titán de la cristalografía”. La importancia de la constancia de estos ángulos radica en que exhibe la relación

entre la estructura macroscópica de un cristal y su estructura microscópica, como veremos en la sección I.4.3.



Figura I.11. Muestra de espató de Islandia ( $\text{CaCO}_3$ ) perteneciente a la colección Fabregat Guinchart. Cortesía del laboratorio de Cristalografía y Rayos X. IFUNAM.

#### I.4.2 El módulo mínimo material.

Cerca del siglo XIX, en Francia, el sacerdote René Just Haüy estudió diversos minerales, entre ellos el famoso espató de Islandia, al que arrojándolo contra el suelo notó que siempre se rompía en ciertos planos privilegiados. A partir de sus observaciones conjeturó que si pudiera repetir este procedimiento llegaría hasta el punto en que obtendría un bloque elemental, al que llamó “molécula integrante” y que éste está compuesto a su vez de moléculas elementales [Haüy, 1784].

Partiendo de la definición de módulo mínimo material como aquella porción mínima de materia, equivalente a la molécula integrante propuesta por Haüy, podemos obtener la siguiente definición de cristal: “Un cristal es aquella porción de materia que se obtiene por la reproducción traslacional, periódica e infinita del módulo mínimo material”. Consideremos, como primer ejemplo, el caso del KCl. Para formar un compuesto de KCl basta considerar un ión  $\text{K}^-$  y uno  $\text{Cl}^+$  enlazados para formar toda la estructura cristalina, es decir, nuestro módulo mínimo material es el sistema ión-cación  $\text{K}^+ \text{Cl}^-$ . El siguiente paso es determinar en qué direcciones debemos repetir el módulo mínimo material para obtener todo el cristal. En un primer intento podríamos tomar nuestro módulo mínimo material e intentar reproducirlo vertical y horizontalmente, pero, debido a la estructura de iones alternos, un  $\text{K}^+$  se situaría en el lugar de un  $\text{Cl}^-$  y viceversa. La dirección adecuada es aquella en la que se situaría, por ejemplo, el vecino  $\text{K}^+$  más cercano al  $\text{K}^+$  que hemos elegido, cuya dirección no sería horizontal o vertical, sino más bien en diagonal (Figura I.12).

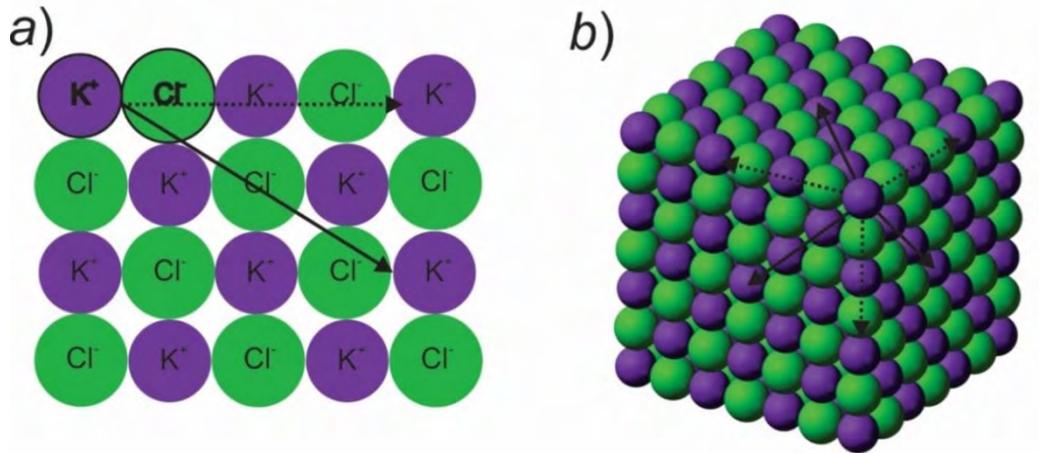


Figura I.12. a) Elección de la dirección adecuada para reproducir el módulo mínimo de material en dos direcciones, la dirección horizontal (flecha discontinua) no es adecuada porque sitúa a un ión en el lugar del ión contrario, si la reproducción es en diagonal (flecha continua) aseguramos que el ión se situará en el lugar correspondiente a un ión de la misma especie. b) Extrapolación del proceso anterior en tres dimensiones, las flechas discontinuas muestran una elección incorrecta y las continuas la dirección adecuada.

Este procedimiento es igualmente válido para las otras dos sales de interés en esta tesis, pues, como hemos visto, el KBr y el RbBr tienen la misma estructura.

### I.4.3 La red puntual.

Debido a la complejidad que puede representar la tarea de analizar un cristal por medio de su módulo mínimo material se ha desarrollado un lenguaje simbólico para abordar esta tarea, quien conozca este lenguaje podrá reproducir un cristal a partir de una información mínima, así como emprender un estudio más profundo de sus propiedades físicas.

Para ello asociaremos un punto al módulo mínimo material. Tomemos, nuevamente, el caso del KCl, en su módulo mínimo material se ha colocado un punto en medio de los dos iones, como vemos en la Figura I.13

No necesariamente hay un lugar privilegiado donde se tenga que colocarse el punto de red: en el centro de cualquiera de los dos iones, en el borde de cualquiera de ellos o incluso situarse fuera de la molécula, veremos más adelante que la posición del punto de red se coloca a discreción. La utilidad de estos puntos es que con éstos podemos construir la llamada “red

puntual” (Figura I.13). Los puntos pueden agruparse en filas, llamadas “familias de puntos” y también en planos, que a su vez formarán parte de toda la red de puntos del cristal.

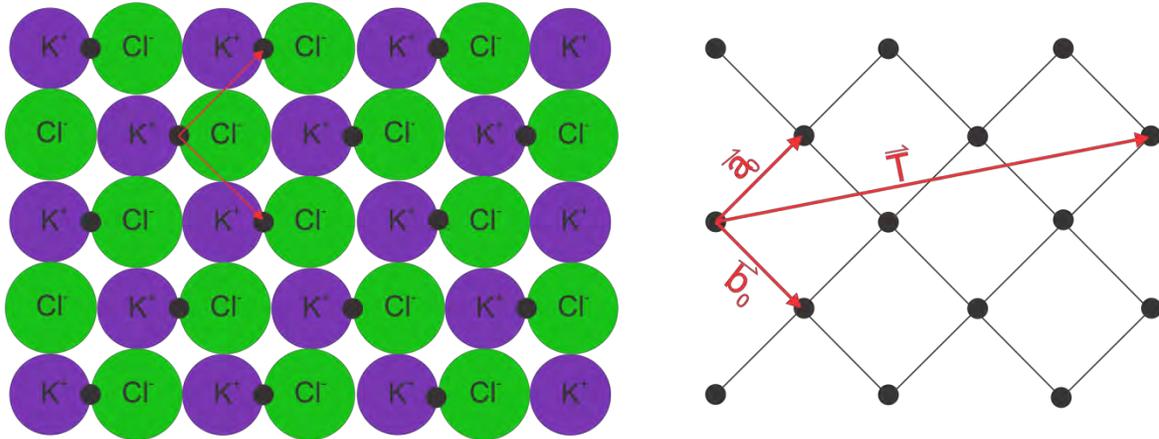


Figura I.13. Construcción de la red puntual del KCl por medio de los puntos de red de su módulo mínimo material.

Si reproducimos esta red bidimensional en la dirección ortogonal a los vectores de la Figura I.13 obtendremos la red puntual en tres dimensiones. De manera similar, la red puntual del CsCl se muestra en la Figura I.15. Como podemos ver, a pesar de que el módulo mínimo material en ambos casos, KCl y CsCl, se compone de dos iones con propiedades similares (el K y el Cs pertenecen a la misma familia) tenemos redes puntuales diferentes; lo cual está relacionado con el hecho de que ambos tienen distintos poliedros de coordinación.

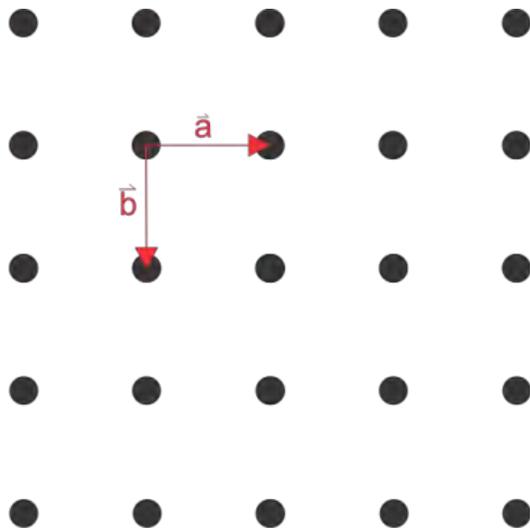


Figura I.15. Red puntual del CsCl, los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  La red de puntos asociada al CsCl forma un arreglo similar al del KCl, pero girada  $90^\circ$

#### I.4.4 La tríada de vectores unidad.

Una vez que nos hemos familiarizado con el lenguaje simbólico que describe a una red cristalina es preciso darle un formalismo matemático para que su estudio sistemático nos ayude a obtener resultados generales.

Diremos que un cristal es ideal cuando se compone de átomos dispuestos sobre una red definida por tres vectores fundamentales de traslación  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  tales que la disposición atómica parezca la misma cuando se observa desde cualquier punto  $\vec{r}$  como desde el punto

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (\text{I.8})$$

donde  $n_1, n_2$  y  $n_3$  son números enteros cualquiera. En cristalografía suele utilizarse  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  para designar a la tríada de vectores unidad, a partir de la cual puede obtenerse cualquier traslación dentro de la red, ya sea para trasladar el módulo mínimo material o simplemente para desplazarnos de un punto a otro.

Basándonos en la Figura I.13, para ir del punto  $\vec{r}$  al  $\vec{r}'$  usamos la traslación  $\vec{T}$ , que en términos de los vectores unidad  $\vec{a}_0$  y  $\vec{b}_0$  se expresa como:

$$\vec{T} = 2\vec{a}_0 + 3\vec{b}_0 \quad (\text{I.9})$$

Esto en el caso bidimensional, recalamos, basta con extrapolar este caso a 3 dimensiones para obtener la tríada de vectores unidad.

#### I.4.5. La celda unidad.

A los paralelogramos, en el caso bidimensional, o los paralelepípedos, en tres dimensiones, formados por un par de vectores de la red se les denomina “celda”, y si esta celda está formada por los vectores unidad  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  entonces se denomina “celda unidad”. Una celda unidad llenará todo el espacio mediante la repetición de adecuadas operaciones de traslación del módulo mínimo material.

En cualquier punto de red una celda unidad puede ser escogida en un infinito número de maneras y pueden contener uno o más puntos de red por celda. Es importante notar que no existe algo como “la celda unidad”, esta es una construcción mental escogida de acuerdo a nuestra conveniencia. Además del concepto de celda unidad, existe el de *celda primitiva*, no hay ninguna

base que contenga menor número de átomos que los que encierra una base primitiva. Existen muchos procedimientos para escoger los *ejes primitivos* de una celda primitiva para una red determinada. El número de átomos de una celda primitiva o de una base primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina dada. Existe siempre un punto de red por celda primitiva. Si la celda primitiva es un paralelepípedo con puntos de red en cada uno de sus ocho vértices, cada punto de la red se distribuye entre ocho celdas, de forma que el número total de puntos de red de la celda es uno:  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ . El volumen de este paralelepípedo con ejes  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  es

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| \quad (\text{I. 10})$$

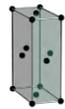
#### 1.4.6 Las redes de Bravais.

Las redes cristalinas pueden transportarse o superponerse sobre sí mismas mediante la traslación  $\vec{T}$  de la red, y mediante otras diversas operaciones de simetría que se abordarán más adelante. A parte de la traslación, una operación de simetría básica es la rotación de la red alrededor de un eje que pasa por alguno de los puntos de la red. Pueden encontrarse redes en las que existan ejes de rotación que hacen que la red coincida consigo misma después de realizar rotaciones de  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  y  $2\pi/6$  radianes; las cuales se conocen como rotaciones de primer, segundo, tercer, cuarto y sexto orden, respectivamente [Kittel, 2005]. Estas rotaciones hacen coincidir a determinadas redes, por ejemplo, la red puntual del CsCl se conoce como red cuadrada, es fácil ver que si hacemos pasar un eje por cualquiera de sus puntos de red y lo rotamos  $90^\circ$  o  $180^\circ$  obtendremos exactamente la red con la que empezamos, podemos decir que a partir de traslaciones y las rotaciones permitidas para cada red es posible llenar al espacio con ésta. Más adelante, se demostrará que no existen redes que se mantengan invariantes ante rotaciones de  $2\pi/5$  o  $2\pi/7$  radianes.

El número de redes que permanecen invariantes ante tales rotaciones es bien conocido, fue Bravais quien en 1850 demostró que todos los cristales del universo pueden ser descritos en términos de 5 redes bidimensionales y 14 redes tridimensionales [Bravais, 1850] por lo que se les llama “Redes de Bravais”.

Dentro de las redes bidimensionales podemos distinguir 2 tipos principales, una red general llamada oblicua y otras cuatro redes especiales. En la siguiente página enlistamos en la Tabla I.3 todas las posibles redes de Bravais.

Tabla I.3. Los 14 tipos de red tridimensionales, clasificados en 7 diferentes sistemas cristalinos.

Cúbica simple (p)		Cúbica centrada en las caras (f)		Cúbica centrada en el cuerpo (i).	
Tetragonal. $a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Tetragonal simple (p).		Tetragonal centrada en el cuerpo (i)			
Ortorrómbico. $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Simple (p)		Centrado en las bases (c)		Centrado en el cuerpo (i)	
Centrado en las caras (f)					
Monoclínico: $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$					
Simple (p).		Centrada en las bases (c) .			
Triclínico: $a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$					
Hexagonal: $a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$					
Simple (p)		Rómbico (r)			

## Capítulo II. Las soluciones sólidas sustitucionales.

### Introducción.

Uno de los primeros estudios para determinar la estructura de la materia en su estado cristalino fue llevado a cabo por William Henry Bragg y William Lawrence Bragg [1913] utilizando muestras de algunos halogenuros alcalinos como NaCl, KBr, KI y KCl. Algunos años después, Lars Vegard [1917] estudió la estructura de varios cristales, entre ellos el sistema binario formado por KCl:KBr. Este sistema es un ejemplo de una solución sólida *sustitucional*. En general, de las soluciones sólidas, podemos decir que son, básicamente, sistemas de dos componentes principales: el soluto y el solvente. En particular, el concepto de solución sólida sustitucional se trata en la primera sección de este capítulo. Posteriormente, en la segunda sección, nos enfocaremos en las soluciones sólidas sustitucionales de tipo iónico. En la tercera sección, hablaremos del caso particular de las soluciones sólidas sustitucionales iónicas de halogenuros alcalinos, apoyándonos en los conceptos de miscibilidad y parámetros de red, ya que un ejemplar de éstas se investiga en la presente tesis. Concluiremos el capítulo con la llamada *Ley de Vegard*, con el fin de entender cómo la diferencia entre los porcentajes relativos entre el soluto y el solvente interviene en el tamaño de la celda unidad de la solución sólida.

### II.1. ¿Qué es una solución sólida sustitucional?

En el caso de las soluciones sólidas sustitucionales, los átomos del soluto sustituyen a algunos átomos del solvente en los lugares que éstos ocupan en la red estructural del solvente (Figura II.1).

Para que esta sustitución sea posible, los átomos sustitutos deben ser químicamente similares a los átomos sustituidos y no deben diferir mucho en volumen [Havighurst *et. al.* 1925]; por ejemplo, en el caso del sistema KCl-KBr, hay un ión común, el  $K^+$ , y, tanto el anión  $Cl^-$  como el  $Br^-$  tienen la misma carga y radios iónicos similares, por lo que la sustitución puede llevarse a cabo fácilmente. La formación de soluciones sólidas sustitucionales está generalmente acompañada por una expansión o contracción del parámetro de red del solvente. Esto se hace evidente en el hecho de que la posición de las líneas o puntos de velamiento en las fotografías de difracción de rayos X, o bien, de los picos de difracción en un difractograma, de la solución

sólida son diferentes a las de la sustancia pura, aun cuando el patrón sigue siendo, en general, el mismo.

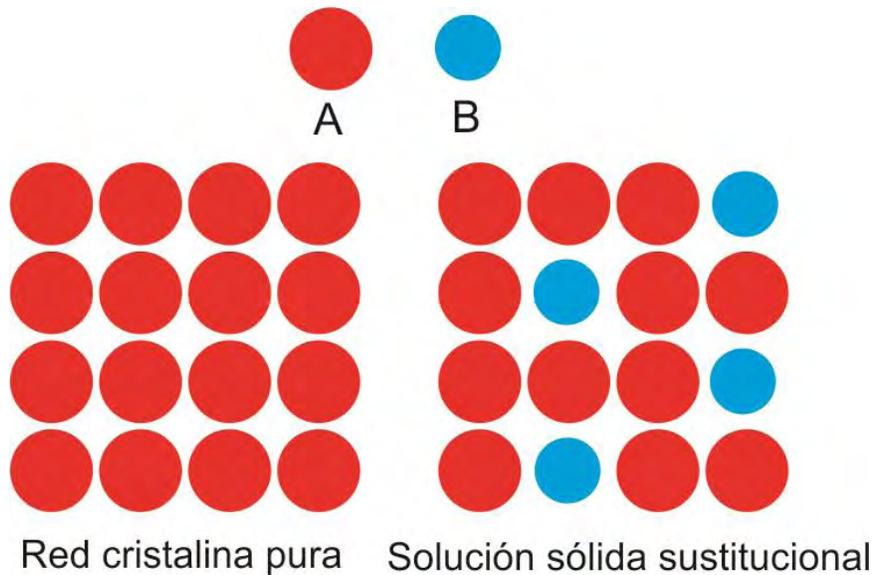


Figura II.1. Esquema que representa la incorporación sustitucional de un átomo B en el arreglo cristalino del átomo A.

## II.2. ¿Qué es una solución sólida sustitucional iónica?

En el caso concreto de una solución sólida sustitucional iónica, los iones que forman a un soluto sustituyen a los iones dentro de la red estructural del solvente, pero solo sustituyen a aquellos iones que tengan la misma carga que los del soluto. En el caso de que los iones del soluto tengan una carga distinta a los del solvente, como es el caso del ión impureza  $\text{Eu}^{2+}$  en la red de un halogenuro alcalino, en la matriz ocurre un proceso compensatorio de carga, como, por ejemplo, la generación de dipolos impureza-vacancia catiónica, para asegurar la neutralidad eléctrica del cristal. El caso del ión  $\text{Eu}^{2+}$  inmerso como impureza sustitucional en un sistema halogenuro alcalino se trata en la sección III.5.

Cuando consideramos sustituciones isomórficas en los sistemas con cationes o aniones comunes, el tipo de la red de Bravais construida por los iones compartidos es considerado constante. Cuando una pequeña partícula es sustituida por una grande, el parámetro de red decrece suavemente, y, en caso contrario aumenta. Uno puede esperar que el parámetro de red varíe linealmente si la diferencia en los parámetros de la celda unidad de los componentes no excede el 10% [Sirdeshmukh & Srinivas, 1986]; algunos ejemplos se pueden ver en la tabla II.1

[Cordero *et. al.*, 2008].

Tabla II.1. Diferencias porcentuales entre los tamaños de la celda unidad para algunas soluciones sólidas binarias.

Combinación binaria	Parámetro de red de la solución sólida A (Å)	Parámetro de red de la solución sólida B (Å)	Diferencia entre los tamaños de la celda unidad (%)
KCl:KBr	6.6005	6.291	4.9
KBr:RbBr	6.6005	6.889	4.4
KCl:RbBr	6.2917	6.889	8.7
KBr:KI	6.6005	7.065	7.0
RbCl:RbBr	6.5810	6.889	4.7
KCl:RbCl	6.291	6.5810	4.6
RbCl:KBr	6.5810	6.6005	0.3

### II.3. ¿Qué es una solución sólida sustitucional de halogenuros alcalinos? Los conceptos de miscibilidad y la diferencia de los parámetros de red.

Una solución sólida sustitucional de halogenuros alcalinos está formada por iones halógenos y alcalinos. La valencia de los halógenos es -1 y la de los alcalinos es +1. Por esto, cualquier combinación entre estos iones puede tratarse usando una consideración general: un par de iones monovalentes que forman un enlace químico. Esta consideración le otorga a este tipo de soluciones sólidas una simpleza estructural que las hace fáciles de estudiar. Esta simpleza es mayor que en otras soluciones sólidas iónicas, por ejemplo, en aquellas en las que intervienen la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) o la blenda de zinc ( $\text{ZnS}$ ). Por ejemplo, en el sistema estudiado por Lars Vegard, KCl:KBr, los iones  $\text{Cl}^-$  sustituyen a los del  $\text{Br}^-$ , o viceversa, dependiendo de cuáles de estas sales actúen como soluto y cuáles como solvente (Figura II.2). Los sitios de sustitución se encuentran acomodados en las soluciones sólidas de halogenuros alcalinos de manera azarosa en la red cristalina que actúa como solvente.

Algunos factores pueden influir sobre el límite de solubilidad de un sistema; el parámetro principal es la temperatura. En el caso de los halogenuros alcalinos, un factor determinante es el tamaño del parámetro de red, tanto del soluto como del solvente. A la capacidad de los halogenuros alcalinos para mezclarse en alguna proporción entre sí, con el fin de formar una solución, se le denomina “miscibilidad”.

Cuando un par de halogenuros alcalinos puede combinarse en cualquier proporción relativa para formar una solución sólida se dice que es una *solución sólida completa*. Se espera que éstas se formen cuando la diferencia en tamaño de parámetro de red de los halogenuros alcalinos involucrados en su formación no sea mayor al 10%. Si esta diferencia es mayor a este porcentaje, entonces no se espera que la solución sólida se forme para cualquier concentración relativa, sino que lo haga solamente en concentraciones “extremas”, es decir, aquellas en las que haya una pequeña concentración relativa de soluto; aún así, es importante aclarar que independientemente de la concentración relativa, siempre se esperará que la sustitución de iones del soluto en la red del solvente se lleve a cabo de manera isomórfica.

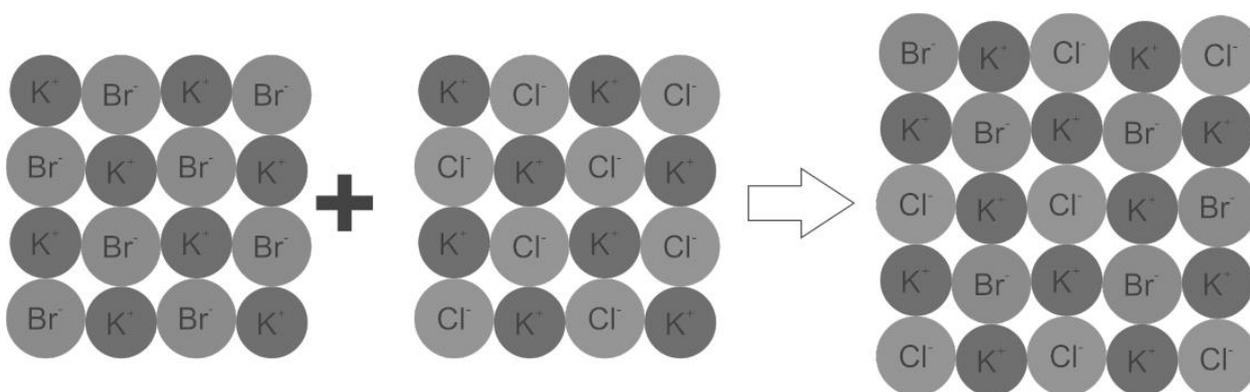


Figura II.2 En la formación de la solución sólida KCl:KBr, los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  intercambian posiciones dentro de la nueva red, en una sustitución azarosa.

Para nuestro sistema particular, KCl:KBr:RbBr, las tres primeras filas de la Tabla II.1 nos dicen que las diferencias entre los parámetros de red, de las tres parejas posibles que se pueden formar, son menores al 10%, por lo que podemos esperar que la solución sólida sea completa; y, por otro lado, como la sustitución es isomórfica, se conservará tanto el sistema cristalino como la red de Bravais de las sales originarias. Algunos iones  $\text{K}^+$  serán sustituidos por iones  $\text{Rb}^+$ , y viceversa, y, simultáneamente, algunos iones  $\text{Cl}^-$  lo serán por iones  $\text{Br}^-$ , y viceversa; a manera de una “extrapolación” del caso binario (Figura II.2).

En las Tablas II.2 y II.3 [Kitaigorodski, 1984] se presentan las solubilidades entre dos (KBr:RbBr y KCl:KBr) de los sistemas binarios que pueden ser formados por las diferentes permutaciones binarias de las tres sales (KCl, KBr y RbBr) usadas como sales madre en el experimento reportado en esta tesis. En estas tablas, el símbolo “1” significa que la solubilidad es completa, el símbolo “Lim” que es limitada; las celdas en las diagonales de estas tablas

contienen el tipo de red de Bravais y el parámetro de red en angstroms de las sales puras.

Tabla II.2 Solubilidades para algunos sistemas que contienen bromo. Los límites de solubilidad en el sistema CsBr:RbBr son bien conocidos.

Tabla de solubilidad para los sistemas BrAlk					
LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr	
Cúbica F	1	lim	Lim	Lim	LiBr
	Cúbica F	1		Lim	NaBr
		Cúbica F	1		KBr
			Cúbica F	Del 15% al 15%	RbBr
					CsBr

Tabla II.3 Solubilidades para algunos sistemas que contienen potasio, las diferencias entre los parámetros de red está en el intervalo 3%-7%.

Tabla de solubilidad para los sistemas Khal				
KF	KCl	KBr	KI	
Cúbica F	Lim			KF
	Cúbica F	1	Lim	KCl
		Cúbica F	1	KBr
			Cúbica F	KI

#### II.4. La Ley de Vegard.

Lars Vegard, en un primer estudio [Vegard & Schjelderup, 1917], estudió soluciones sólidas de KCl:KBr con un espectrómetro de ionización. Estos estudios fueron seguidos, pocos años después, por los análisis [Vegard L., 1921] de sistemas de KCl:KBr y KCl:NH<sub>4</sub>Cl, entre otros, por medio de la difracción de rayos X por cristales pulverizados usando una cámara tipo Debye-Scherrer. A partir de un análisis rápido de los arcos de velamiento en estos patrones, arcos que indican máximos en la intensidad de difracción que indican un máximo de intensidad uno puede notar que los patrones de difracción del KCl y del KBr heredan sus características generales al patrón de difracción del KCl:KBr. Esto indica que el sistema cristalino y el tipo de red de Bravais en la solución sólida son los mismos que en las sales originarias.

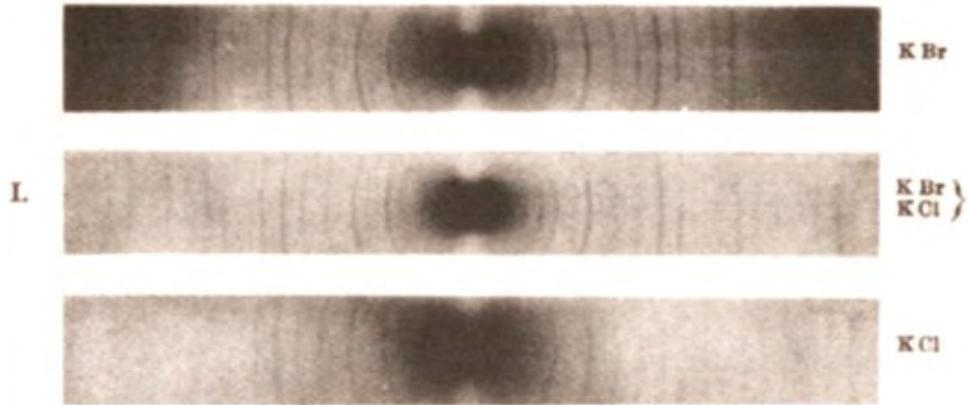


Figura II.3. X-grafía tipo Debye-Scherrer obtenida por L. Vegard al analizar algunas muestras cristalinas.

Vegard midió la distancia entre las líneas encontrando pequeñas diferencias entre sus ubicaciones relativas, a partir de lo cual indujo que si bien el sistema cristalino y la red de Bravais se conservan, el parámetro de red de la solución sólida es diferente a los parámetros de red de las sales no mezcladas. Los valores de tales parámetros se presentan en la Tabla II.5. A partir de este estudio, él obtuvo una relación sencilla entre los parámetros de red de la solución sólida con la proporción relativa de las sales madre:

$$a_m = \frac{p - 100}{100} a_{KBr} + \frac{p}{100} a_{KCl}$$

donde  $p$  es el porcentaje molecular del KCl en el cristal. Hoy en día, la formulación de esta expresión tiene la forma:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)x$$

donde  $a$  es el parámetro de red de la solución sólida,  $a_1$  es el parámetro de red de uno de los componentes puros,  $a_2$  es el parámetro de red del otro componente puro y  $x$  es la fracción molar del componente  $a_2$ . esta regla empírica conocida como “Ley de Vegard” también es aplicable a las aleaciones y es muy usada en mineralogía pues muchos minerales forman soluciones sólidas a altas temperaturas, por ejemplo, el  $\text{Na}^+$ , y el  $\text{K}^+$  fácilmente se sustituyen entre sí en los minerales de feldespato alcalino. Casos como los de la albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) y la microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) son ejemplos de feldespatos cuyos parámetros de red varían de manera aproximada a lo predicho por la Ley de Vegard, la medición de la composición de un mineral dado puede ser deducida de la medición de sus parámetros de red por difracción de rayos X.

## Capítulo III. El ión $\text{Eu}^{2+}$ como impureza ópticamente activa en halogenuros alcalinos.

### Introducción.

Un estudio breve de la mecánica cuántica es suficiente para entender cuál es el origen de las bandas de emisión y absorción de la muestra aquí analizada. Este origen es: las transiciones electrónicas entre los orbitales del átomo, la separación entre los orbitales involucrados en esta transición depende del campo cristalino.

Con el fin de comprender cómo cambian estos espectros de absorción y de emisión en la muestra que se analiza en esta tesis, se estudiará la dinámica y la formación de los primeros agregados y de las fases secundarias de precipitación del ión divalente de europio en cristales de las tres sales madre de nuestro sistema, a saber: KCl, KBr y RbBr. Basándonos en el análisis de los cambios en los espectros de emisión y de absorción podemos intuir cómo cambia el campo cristalino cuando el  $\text{Eu}^{2+}$  pasa de estar en un entorno dominado por los iones de la matriz anfitriona a estar en un entorno en el que una gran cantidad de las capas de coordinación están dominadas por estas parejas impureza vacancia.

El presente capítulo se divide en cinco secciones. Empezaremos, en la primera sección, repasando algunos elementos básicos de la mecánica cuántica, entre los que se incluyen los conceptos de *números cuánticos*, *capa*, *orbital* y *configuración electrónica*. Este último concepto servirá de base para describir a detalle, en la segunda sección, la construcción de la configuración del átomo de europio y, por ende, también la del ión divalente de europio. Las secciones tres y cuatro abordan el origen de los espectros de absorción y emisión, respectivamente, del  $\text{Eu}^{2+}$  inmerso como impureza sustitucional dentro de una matriz de halogenuros alcalinos. Para finalizar, en la sección cinco, que lleva por nombre “Estados de agregación y precipitación del ión  $\text{Eu}^{2+}$  como impureza sustitucional en cristales de KCl, KBr y RbBr”, se tratará la formación de los agregados de europio dentro de dichas matrices cuando estas son formadas; así como la formación de fases secundarias de precipitación del ión divalente de europio cuando estas matrices cristalinas son sometidas a procesos de tratamiento térmico.

### III.1. Elementos de la mecánica cuántica.

Niels Bohr [1926] postuló un par de reglas *ad hoc* para resolver el problema de las líneas espectrales del hidrógeno. A partir de estas reglas obtuvo un “número cuántico” que se relacionó con las órbitas que los electrones seguirían según su modelo propuesto; estas órbitas tendrían asociada una energía característica. El modelo de Bohr sólo funcionaba para el átomo de hidrógeno; posteriormente, Erwin Schrödinger [1926] obtuvo una ecuación que describía a un electrón en cualquier átomo. A partir de la solución de esta ecuación, para el átomo de hidrógeno, se obtuvieron dos números cuánticos más, lo que ayudó a una mejor descripción de la naciente teoría cuántica.

En este capítulo se usará la notación usual para expresar a los llamados números cuánticos así como a los valores que pueden tener estos números. El “número cuántico principal” se denotará por la letra  $n$  y sus valores permitidos son 1, 2, 3, ... El “número cuántico angular orbital” se escribirá como  $\ell$  y sus valores permitidos serán, para una  $n$  dada, 0, 1, 2, ...,  $n - 1$ ; cuando  $\ell$  toma estos valores entonces se dirá que el momento angular orbital correspondiente está en un estado  $s, p, d, f, \dots$  El “número cuántico magnético orbital” se simbolizará como  $m_\ell$  y los valores que este podrá adquirir son 0,  $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ .

El estado caracterizado por la terna de números  $n, \ell$  y  $m_\ell$  se define por la función de onda  $\psi_{n\ell m}$  [Westfall & Bauer, 2014]. Como se mencionó en la sección I.2 de esta tesis, a esta función le corresponde una forma característica de “nube electrónica” que viene determinada por  $|\psi_{n\ell m}|^2$ . Estas regiones del espacio son denominadas “orbitales”. Estos orbitales se denotan colocando primero el nivel de energía y después el número cuántico orbital; los orbitales con  $\ell > 0$  se diferencian entre sí con subíndices, los cuales dan pistas sobre la ubicación espacial de sus respectivos orbitales. Por mencionar un ejemplo, al orbital con  $n = 4$  y  $\ell = 2$  se le denota como  $4d$  y, después, como un superíndice de éste, se coloca el número de electrones que poseen tales números cuánticos principal y orbital. Cabe decir que la distribución electrónica en estos orbitales debe hacerse respetando y hasta agotar los posibles valores de los diferentes números cuánticos mientras así lo permita el número de electrones disponibles. A esta notación se le denomina como “configuración electrónica” de un átomo.

Estos 3 números no son suficientes para describir las propiedades cuánticas de un electrón en un átomo, para ello se agrega el “número cuántico de espín” al que se le asignará la letra  $s$ , y sus valores posibles son:  $1/2$  y  $-1/2$ . Suele denominarse “capa” al conjunto de orbitales que poseen en su simbología el mismo valor de  $n$ .

El modelo del átomo de hidrógeno y la dependencia directa entre la energía y el número cuántico principal sólo es válido hasta el argón [Moore, 1953], para números atómicos mayores a 19 esto ya no se cumple. Por ejemplo, en el potasio su último electrón entra en el orbital  $4s$  aún cuando el orbital  $3d$ , cuya  $n$  es menor, está disponible en su totalidad, otro ejemplo es la serie de los lántanidos, a la cual pertenece el europio, que primero llenan sus orbitales  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$  para llenar al último su orbital  $4f$ . Esta discrepancia entre la teoría y los resultados experimentales sigue siendo objeto de debate hoy en día.

### III.2. Configuración electrónica del ión $\text{Eu}^{2+}$ .

La construcción de la configuración electrónica del elemento Eu puede hacerse así:

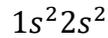
Consideremos un núcleo “desnudo” de europio, el cual está compuesto de 63 protones. Primero, un electrón ocupará el más bajo nivel de energía, correspondiente a  $n = 1$ ; en esta capa,  $\ell$  sólo tiene como valor posible 0, y por ende, un valor  $m_\ell = 0$ . Asignémosle a este electrón un espín  $s = 1/2$  denotado como “ $\uparrow$ ”. Esta es la configuración del hidrógeno, y se expresa como



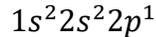
El orbital  $1s$  tiene espacio sólo para un electrón más, por el principio de exclusión (ver la sección I.2). A este electrón le asignaremos un espín  $s = -1/2$  que de ahora en adelante denotaremos por “ $\downarrow$ ”. Por lo tanto, en este orbital caben hasta 2 electrones. Esta es la configuración del helio, se denota así



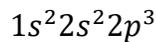
El siguiente nivel de energía que puede ser ocupado es el correspondiente a  $n = 2$ . Este nivel empieza a ser ocupado por un electrón cuya  $\ell$  es igual a 0, y cuya  $m_\ell = 0$ . A este electrón le asignaremos un espín “ $\uparrow$ ” y a su “pareja” un spín “ $\downarrow$ ”. Esta es la configuración del berilio:



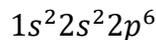
Ahora, empezará a llenarse la subcapa  $\ell = 1$ , para la cual existen 3 valores posibles de  $m$ ,  $-1, 0, +1$ ; aquí haremos el primer uso de la regla de Hund: primero, se situará un electrón en cualquiera de los 3 orbitales. Esta es la configuración del aluminio, es decir



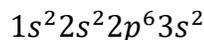
Posteriormente se situarán dos electrones más en los orbitales restantes, de manera que sus espines sean paralelos. Esta es la configuración del nitrógeno, esto es



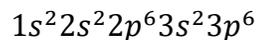
Por último, se acomodarán 3 electrones más, uno en cada orbital, con espines contrarios a los primeros. Esto llena la capa  $n = 2$ ; totalizando 10 electrones, que es la configuración del neón.



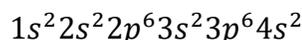
Nótese que en esta capa ya no caben más electrones, por lo que el neón es un gas inerte. El siguiente nivel de energía es el correspondiente a  $n = 3$ . En este nivel para el valor de  $\ell = 0$  (es decir el orbital  $3s$ ), sólo es posible el valor  $m_\ell = 0$ , que admite dos electrones con espines apareados. Esta es la estructura correspondiente al magnesio, como sigue:



Una vez llenado el orbital  $3s$ , los electrones ocupan el orbital  $3p$ , para la cual hay 3 posibles valores de  $m_\ell$ ,  $-1, 0, +1$ ; situándose primero tres electrones con espines paralelos, y posteriormente otros tres con espines antiparalelos a los primeros. Esta es la configuración del argón, tercer gas noble, la cual se escribe así

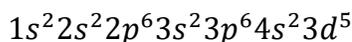


El orbital cuyo nivel de energía es inmediatamente mayor que el anterior es el  $4s$ ; el cual admite un par de electrones, esta es la configuración del potasio.

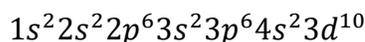


Posteriormente empieza a llenarse el último orbital del nivel  $n = 3$ , este orbital tiene un  $\ell$  cuyo

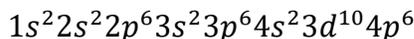
valor es igual a 2, por lo que los valores que puede tener  $m_\ell$  son:  $-2, -1, 0, 1, 2$ ; a cada una de las  $m_\ell$  les corresponde dos lugares posibles para ser ocupados por electrones con espines apareados, totalizando 10 lugares disponibles. El llenado de esta capa da origen a los “metales de transición”. Primero se colocan 5 electrones con espines paralelos en cada uno de los orbitales disponibles, hasta llegar a la configuración del manganeso, expresada como



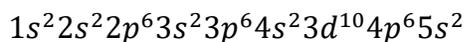
Y después se colocan otros 5 electrones con espines antiparalelos a los primeros, para llenar toda la subcapa. Esta subcapa es la última de la capa  $M$  en llenarse; esta configuración electrónica corresponde a la del zinc.



El siguiente orbital en ser ocupado es el  $4p$  correspondiente a  $n = 4$  y  $\ell = 1$ , para la cual hay 3 valores posibles de  $m_\ell$  con dos espacios disponibles para electrones con espines apareados. Por lo tanto, en este orbital caben 6 electrones. Este orbital lleno corresponde a la estructura electrónica del kriptón, cuarto gas noble



Antes de ocupar la subcapa  $\ell = 2$ , del mismo nivel, se llena la subcapa con  $n = 5$  y  $\ell = 0$ , por tener una energía menor que esta última. Esta subcapa admite dos electrones y al llenarse obtenemos la configuración del estroncio, esta configuración electrónica se le expresa como:

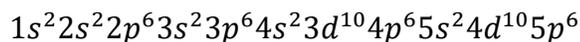


El siguiente nivel de energía permitido es el orbital  $4d$ , con los valores correspondientes  $n = 4$  y  $\ell = 2$ , a este valor de  $\ell$  le corresponden 5 valores de  $m_\ell$  cada uno con 2 lugares disponibles, por lo que en esta subcapa se admiten 10 electrones, lo que da origen a la segunda fila de metales de transición, que termina con el indio.

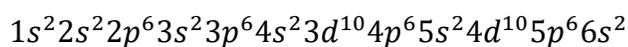


El siguiente nivel de energía disponible para ser llenado es el nivel correspondiente a  $n = 5$  y  $\ell = 1$ . Como hemos visto, para este valor de  $\ell$  hay 6 lugares disponibles. Una vez llenada esta

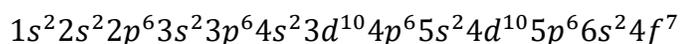
subcapa llegamos a la configuración electrónica del xenón.



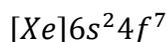
Ahora, se llega al nivel  $n = 6$  y  $\ell = 0$ , que puede admitir a dos electrones. Al llenarse esta subcapa tenemos la estructura del bario.



El último orbital del Eu en ser llenado es el  $4f$ , cuya  $\ell$  asociada vale 3, por lo que los valores de  $m_\ell$  son  $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ; con dos lugares disponibles para electrones con espines apareados. Esto origina 14 lugares disponibles, y corresponden a una nueva familia de elementos de transición llamada “tierras raras” cuyas propiedades son muy similares, ya que todos tienen en común que este orbital está “blindado” por el orbital  $6s^2$  el cual es el que participa en todos los enlaces químicos de estos elementos. Se van colocando, uno a uno, los electrones con espines paralelos en los lugares disponibles del orbital, y cuando se han acomodado 7 de ellos llegamos a la configuración del europio



que de manera abreviada se denota como



En la Figura III.1 mostramos un grafos que contiene un esquema del átomo de europio según la teoría de Bohr, además de mostrar el esquema correspondiente a los niveles de energía de este elemento.

# Europio

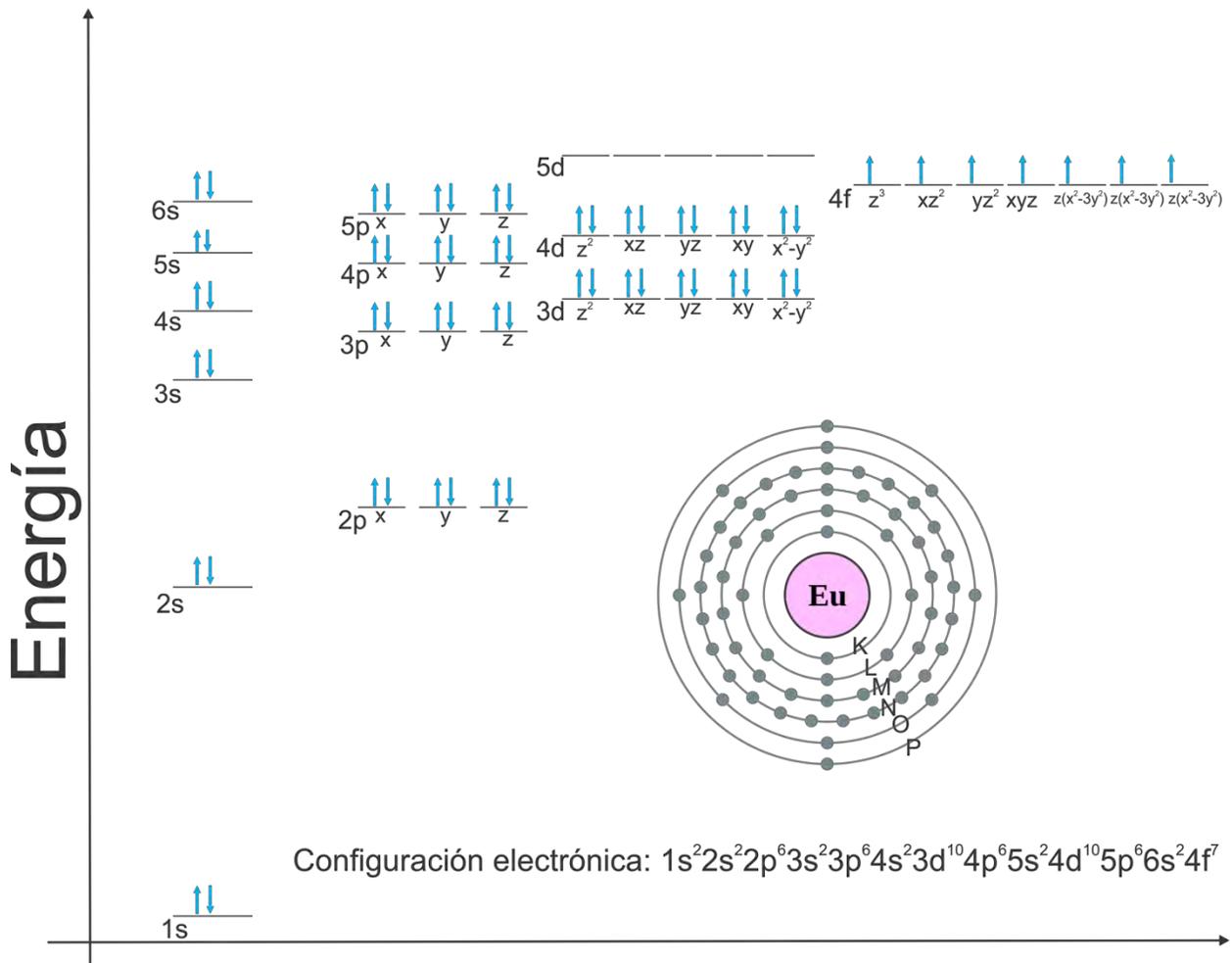


Figura III.1. Diagrama que esquematiza los niveles de energía del átomo de europio. También se muestra un esquema del átomo de europio siguiendo la idea de Bohr, así como su configuración electrónica. Los espines de los electrones se denotan con flechas gruesas.

Recordar el orden de los niveles de energía para átomos cuyo número atómico es mayor que 19 (potasio) puede ser complicado, ya que no sigue el orden deducido por el modelo de Bohr, sino que sigue el modelo llamado “principio de Aufbau”. En 1956, el químico mexicano Jaime Keller Torres [Bedolla, 2011] propuso una regla mnemotécnica conocida como “regla de las diagonales” (Figura III.2), la cual, hoy en día es muy utilizada en los cursos de mecánica cuántica en todo el mundo. Para construirla, se coloca en las filas el número cuántico principal, y en las columnas se colocan los valores de número cuántico azimutal, en su notación espectroscópica, y se dibujan diagonales de derecha a izquierda empezando por  $n = 1$

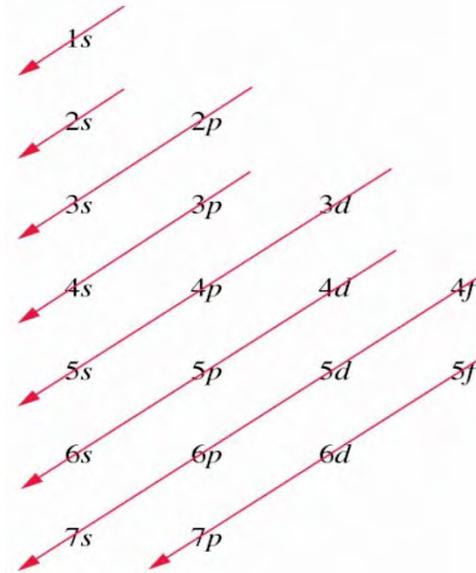
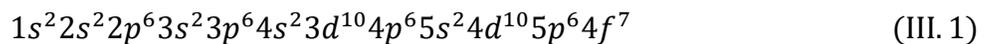


Figura III.2. La regla de las diagonales es muy útil para recordar el orden en que se van llenando los orbitales atómicos según el principio de Aufbau.

Consideremos, ahora, el caso del ión divalente del europio, el cual se obtiene removiendo los dos electrones de la subcapa 6s. La configuración electrónica del  $\text{Eu}^{2+}$  es, por tanto [Cotton, 1976]:

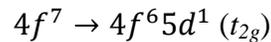
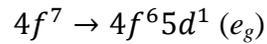


Cuando el ión  $\text{Eu}^{2+}$  se introduce como impureza sustitucional dentro de una matriz cristalina como la de los halogenuros alcalinos con red de Bravais tipo F, este ión se ve sometido a un campo cristalino de simetría cúbica [Sugano, et al., 1970] y entonces el orbital electrónico que está disponible después del  $4f^7$ , que es el  $5d$ , se desdobra en dos niveles. Uno de estos niveles está doblemente degenerado y se le denota por el símbolo  $e_g$  mientras que el otro está triplemente degenerado y se le denota por el símbolo  $t_{2g}$  (véase la figura III.3).

### III.3. Origen del espectro de absorción del ión $\text{Eu}^{2+}$ en una matriz cristalina de halogenuros alcalinos.

Cuando al ión  $\text{Eu}^{2+}$ , inmerso éste como impureza sustitucional en una matriz cúbica tipo F, se le hace incidir radiación electromagnética de energía adecuada, entonces uno de los electrones que están en el orbital  $4f^7$  puede dejar este orbital y pasar a los niveles  $e_g$  o  $t_{2g}$  del orbital  $5d$ . En

el primer caso, este salto electrónico da lugar, en el espectro óptico de absorción del cristal impurificado con el ión  $\text{Eu}^{2+}$ , a una banda de absorción que es comúnmente llamada como “la banda de alta energía”, mientras que en el segundo caso, da lugar, en este espectro, a una banda de absorción comúnmente denotada como “la banda de baja energía”. A este proceso se le denomina, en general, “transición electrónica”, y se puede denotar [López *et. al.* 1983] como:



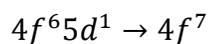
En la subcapa  $4f^7$  los electrones están su estado base, denotado como  $^8S_{7/2}$ . Las vibraciones térmicas de los iones en la red cristalina modifican el campo cristalino que actúa sobre la impureza sustitucional, provocando un ensanchamiento en las dos bandas de absorción; conforme disminuye la temperatura el ancho de la banda se reduce.

Como puede apreciarse en la Figura (III.3 a)) la banda de baja energía presenta un perfil característico de “escalera” en la que hay un escalón muy pronunciado; característica inexistente en la banda de alta energía. El origen de este escalón se atribuye a tres factores principales: las vibraciones térmicas, la interacción coulombiana entre los seis electrones del orbital  $4f$  y el electrón promovido al nivel  $t_{2g}$  y a la interacción de intercambio de los electrones. Estas últimas son la mitad de intensas una vez inmersas en la matriz cristalina, en comparación al ión fuera del cristal; esta reducción se debe a que el enlace del  $\text{Eu}^{2+}$  con los iones de la solución sólida es parcialmente covalente, así como a un efecto de apantallamiento del campo cristalino sobre el orbital  $5d$ .

A la separación entre los centros de gravedad de ambas bandas se le denomina “10Dq”. La separación entre el nivel  $t_{2g}$  y el nivel  $5d$  se le conoce como 4Dq y a la separación entre el nivel  $e_g$  y el  $5d$ , 6Dq. Tanto el 10Dq como el perfil de las bandas de absorción cambian si se somete a la solución sólida impurificada a un proceso de tratamiento térmico, debido a fenómenos que se expondrán en el capítulo siguiente de esta tesis.

### III.4. Origen del espectro de emisión del ión $\text{Eu}^{2+}$ en una matriz cristalina de halogenuros alcalinos.

A diferencia del espectro de absorción, el proceso de emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  se caracteriza por una banda única, cuyo pico máximo es propio de la matriz cristalina que aloje a esta impureza sustitucional. Se puede denotar como la transición inversa a la transición de la absorción



La existencia de una banda única se debe a que sólo hay un decaimiento posible entre el orbital  $5d$  y el  $4f$ : del nivel  $t_{2g}$  al estado base del electrón en el ión  $\text{Eu}^{2+}$ . No es posible un decaimiento del nivel  $e_g$  al  $4f$ , sólo puede haber un decaimiento: desde el nivel  $e_g$  al  $t_{2g}$  pero este no emite un fotón, la energía excedente contribuye por medio de un fonón (Figura III.3 b). Como se observa en esta Figura, el espectro consiste en una banda bien definida cuya forma recuerda al de una “campana gaussiana”, pero en muestras se muestra una asimetría entre el “ala derecha” y el “ala izquierda”.

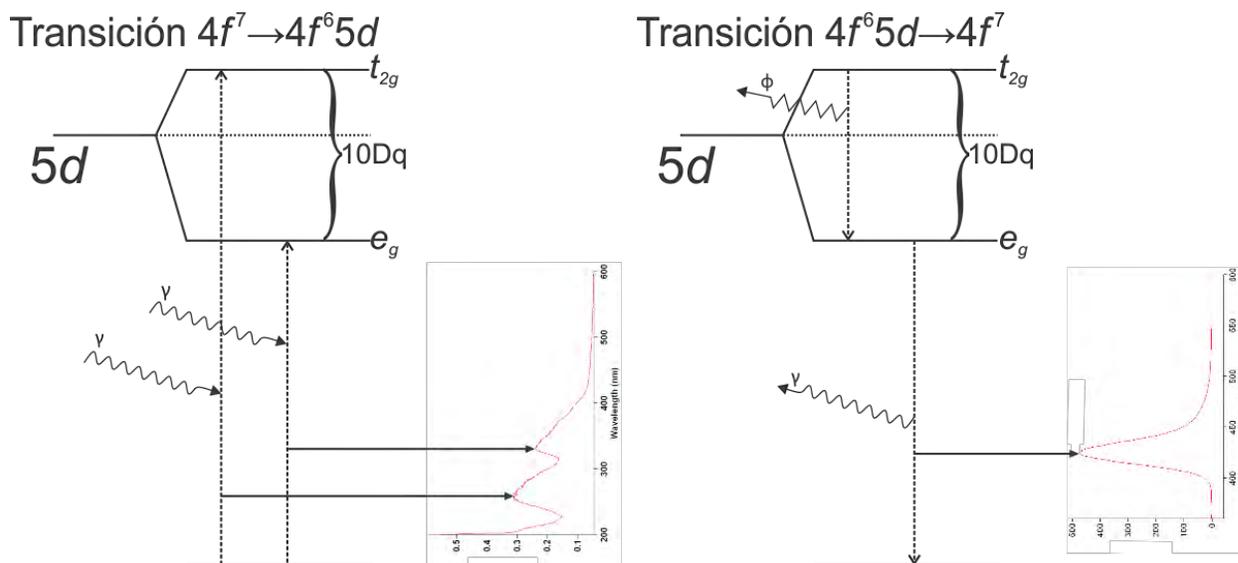


Figura III.3. a) esquema de la transición que da origen a las 2 bandas de absorción características del ión divalente de europio. b) esquema de la transición que origina la banda de emisión del  $\text{Eu}^{2+}$ ; esta banda es causada por la transición entre el nivel  $t_{2g}$  y el estado base. La otra transición posible es aquella entre los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$  pero esta da origen a un fonón ( $\phi$ ).

El perfil de la banda de emisión cambia si una muestra analizada se somete a un tratamiento térmico, pero, el cambio observado en el perfil es menor que el observado en el espectro

absorción. Este cambio consiste en que nuestro perfil va ganando simetría conforme aumenta el tiempo de añejamiento térmico.

### **III.5. Estados de agregación y precipitación del ión $\text{Eu}^{2+}$ como impureza sustitucional en cristales de KCl, KBr y RbBr.**

Cuando se funde un halogenuro alcalino, o una mezcla de éstos, junto con un pequeño porcentaje del ión divalente de europio se produce un mecanismo similar al de una solución sólida sustitucional: uno de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  sustituye a alguno de los cationes de la matriz cristalina, pero debido a que éstos tiene valencia +1 entonces, en la vecindad de la sustitución debe generarse una vacancia catiónica (Figura III.4), es decir, debe de ser expulsado un catión vecino al ión  $\text{Eu}^{2+}$  que sustituyó a otro catión; esto ocurre para conservar la neutralidad electrónica del cristal.

Cuando se genera la vacancia, los aniones vecinos a ésta dejan de sentir una fuerza de atracción y ahora sienten una fuerza de repulsión. Esta fuerza puede entenderse así: cuando los cationes desaparecen del lugar original, los aniones dejan de sentir la fuerza de atracción que experimentaban hasta antes de la aparición de la vacancia, entonces sienten un “tirón” hacia atrás que puede ser visto como una fuerza de repulsión cuyo origen está en la vacancia; así pues, la vacancia es vista por el entorno cristalino como un centro de carga eléctrica negativa. A este par de  $\text{Eu}^{2+}$  y vacancia catiónica de la red se le conoce como “dipolo impureza vacancia”, o simplemente como “dipolo  $I-V$ ”.

Durante el crecimiento del cristal, o bien, durante su almacenamiento a temperatura ambiente o su envejecimiento a temperaturas más altas que estas, puede ser que dos dipolos migren dentro de la matriz hasta encontrarse entre sí, formando lo que se conoce como un “dímero”. Si el encuentro se realiza entre tres dipolos entonces se formará lo que se conoce como un “trímero”.

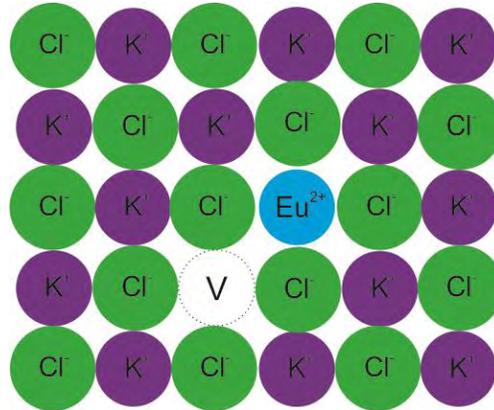


Figura III.4. Creación de una vacancia catiónica en la vecindad de la impureza sustitucional  $\text{Eu}^{2+}$ , este par impureza-vacancia es conocido como “dipolo  $I-V$ ” y constituye el ejemplo más sencillo que se trata en esta sección: un dipolo aislado dentro de matriz cristalina.

Estos primeros estados de agregación dipolar evolucionan [Cordero *et. al.*, 2003] hasta formar “rodillos” y “plateletas” dentro de la matriz cristalina, los cuales pueden observarse por medio de un microscopio óptico de epifluorescencia, tal como en la Figura III.5.

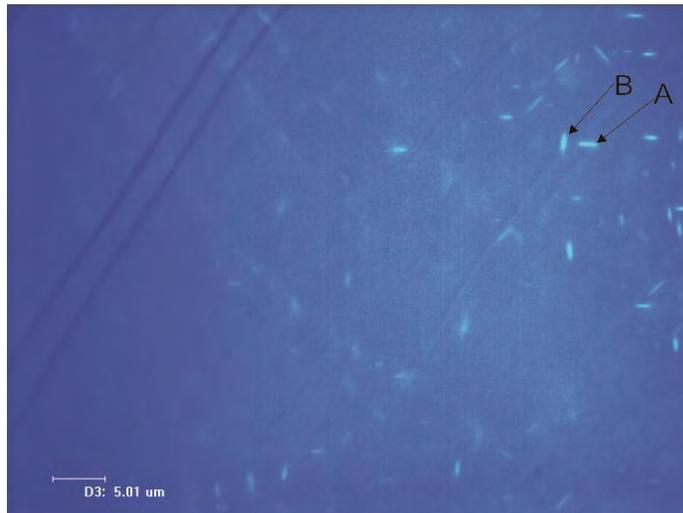


Figura III.5. Imagen obtenida de una muestra de  $\text{KCl:KBr:RbBr:Eu}^{2+}$  por medio de un microscopio óptico de epifluorescencia. En esta imagen se señalan dos zonas (A y B) en las que se han aglomerado grandes cantidades de dipolos  $I-V$ . A tales zonas se les denomina “rodillos”. Fotografía tomada por el Sr. Rodrigo Unda Ángeles en el Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del Instituto de Física de la UNAM.

Durante el período de crecimiento del cristal de halogenuros alcalinos impurificado con  $\text{Eu}^{2+}$ , se formarán estos agregados de manera aleatoria. Pero, si sometemos esta muestra a un

proceso de añejamiento térmico a temperaturas aproximadas a 200° C, obtendremos una “reordenación” en la distribución del ión divalente de europio de una manera más o menos controlada.

Primero, consideremos el caso en el que sometemos a una muestra cristalina a un proceso de “templado”. Durante un tiempo relativamente corto de calentamiento (aproximadamente 15 minutos) se expone a la muestra a una temperatura elevada pero debajo de su temperatura de fusión, esta es del orden de 800 K; dicho proceso de calentamiento normalmente se lleva a cabo en un horno. Durante este tiempo la energía calorífica es convertida en energía cinética, que es lo suficientemente grande como para arrancar a los iones  $\text{Eu}^{2+}$  de sus posiciones y “disolver” los agregados (rodillos y plateletas) que se hayan formado cuando el cristal fue crecido, por lo que los iones divalentes de europio empiezan a “viajar” a lo largo de toda la matriz cristalina. Al cambiar la muestra de un entorno con una temperatura elevada a uno con una temperatura mucho menor, parte de la energía se transfiere al baño térmico a una gran velocidad; por lo que los iones viajeros, prácticamente, se quedan en la posición que tenían al momento de templar la muestra. Esta disolución de agregados de europio cambia el campo eléctrico que actúa sobre la impureza y esto se traduce, en el caso de esta tesis en particular, a una reducción en la diferencia de energía entre el nivel  $t_{2g}$  y el  $e_g$ . Estos estados de precipitación pueden asociarse con el acercamiento entre los centros de gravedad de las dos bandas de absorción. Esto significa un cambio en el desdoblamiento del orbital  $5d$ . Esta disolución de los primeros agregados se manifiesta en una ganancia en la simetría del perfil del espectro de emisión, lo cual se observa en el KCl, el KBr y el RbBr así como con el la solución sólida obtenida a partir de estas sales. El cambio también se aprecia en el espectro de absorción, en el cual se aprecia un acercamiento entre los centros de gravedad de las bandas de alta y de baja energía, los cuales serán tratados con mayor detalle en los siguientes dos capítulos de este trabajo.

En cristales de soluciones sólidas de halogenuros alcalinos los dipolos actúan como centros de nucleación [Aguilar *et. al.*, 1998] para que se formen fases mixtas de dihaluro de Eu. El resultado de un tratamiento de añejamiento térmico [Murrieta *et. al.*, 1983] a una temperatura aproximada de 200° C en muestras de KCl, KBr y RbBr resulta en la formación de estados de precipitación bien conocidos que enlistamos en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Nombre de las fases secundarias de precipitación para las sales de KCl, KBr y RbBr impurificadas con  $\text{Eu}^{2+}$ , se enlistan también las posiciones de sus respectivos picos de emisión.

Halogenuro alcalino	Nombre de la fase secundaria	Posición del pico (nm)	Semi-anchura espectral (nm)
KCl	$\text{EuCl}_2$ Estable	410	9
	$\text{EuCl}_2$ Metaestable I	439	14
	$\text{EuCl}_2$ Metaestable II	478	22
KBr	$\text{EuBr}_2$ Estable	427	16
	$\text{EuBr}_2$ Metaestable	459	22
RbBr	$\text{EuBr}_2$ Estable	427	22
	$\text{EuBr}_2$ Metaestable I	440	20
	$\text{EuBr}_2$ Metaestable II	464	22

Debido a que el proceso de añejamiento térmico se lleva a una temperatura relativamente menor a la ocupada en el proceso de templado, la energía cinética de los iones viajeros es menor, lo cual da oportunidad para que los dipolos I-V se encuentren, vuelvan a aglutinarse y vayan precipitándose (Figura III.6), conforme aumenta la concentración de iones divalentes de europio el campo cristalino que actúa sobre cualquiera de éstos es diferente a aquel donde hay dipolos I-V aislados.

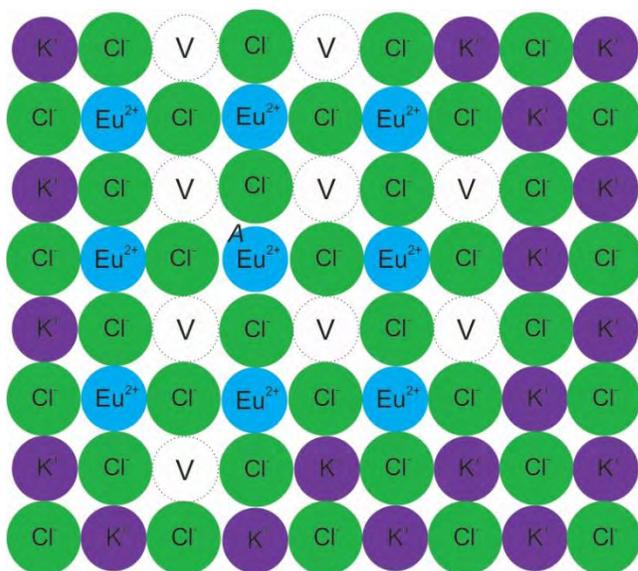


Figura III.6. Esquema de una fase secundaria de precipitación del  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de una matriz cristalina de KCl. En el ión A puede notarse cómo el ión está rodeado únicamente de cargas negativas en su primera y segunda capa de coordinación, haciendo que el campo cristalino sea muy diferente a aquel representado en la figura IV.1.

## Capítulo IV. Espectrofotometría óptica de absorción.

### Introducción.

La ciencia conocida como “espectroscopía” es una rama de la física que trata sobre el estudio de la radiación electromagnética absorbida, reflejada o emitida, por una sustancia. En general, el espectro electromagnético se divide en regiones, o gamas, espectrales. Los nombres de estas gamas así como sus cotas superiores e inferiores en longitud de onda y en frecuencia se muestran en la siguiente figura.

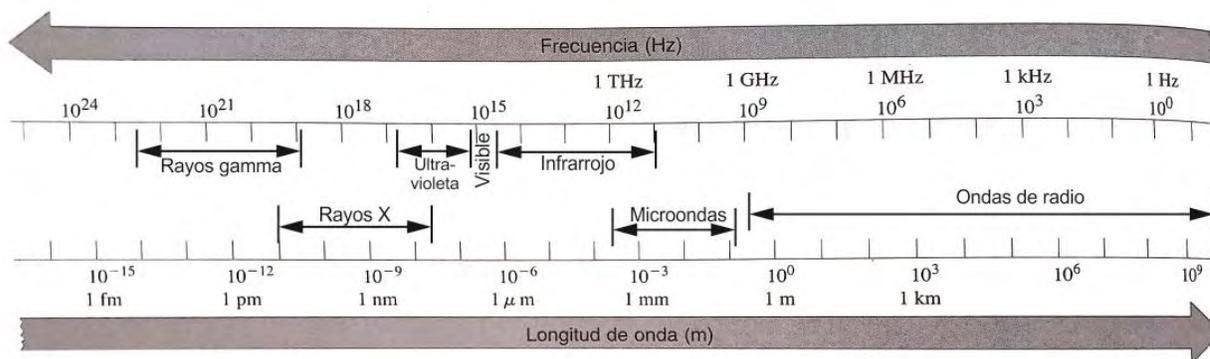


Figura IV.1. Esquema [modificado del libro escrito por Resnick, et al. 2002] que ilustra una división del espectro electromagnético en regiones, o gamas. En este esquema se muestran los nombres, las longitudes de onda y las frecuencias de estas gamas.

Desde un punto de vista histórico, la espectroscopía surgió en el siglo XVI [Solé *et al.*, 2005] como consecuencia de un famoso experimento llevado a cabo por Isaac Newton y explicado en su obra “Optiks” [1704]. En este experimento, Newton observó que la luz solar contiene todos los colores del arcoíris. Al comienzo del siglo XIX, el rango espectral proveído por Newton fue extendido con el descubrimiento de nuevos tipos de radiación electromagnética que no eran visibles: los rayos infrarrojos (IR) que están comprendidos entre 700 y 1,000,000 nm, descubiertos por Herschel [Rowan-Robinson, 2013] y la radiación ultravioleta (UV) contenida en el intervalo que va de los 100 a los 400 nm, descubierta por Wilhelm Ritter [Frercks *et al.*, 2009].

El presente capítulo se divide en 4 secciones. En la primera, abordamos los fundamentos físicos que hacen posible la espectrofotometría; en la segunda, estudiamos el concepto de “coeficiente de absorción óptica” para entender qué es lo que medimos cuando obtenemos un espectro de absorción; en la tercera, analizamos el espectro óptico de absorción del ión divalente

de europio en matrices cristalinas de KCl, KBr y RbBr. Esta última sección sirve como preámbulo para estudiar, en el capítulo VII, el espectro de esta impureza en una solución sólida de estas tres sales. Concluimos, en la cuarta sección, explicando el funcionamiento básico de un espectrofotómetro óptico de absorción, usando como base el equipo usado en este trabajo.

#### **IV.1. Fundamento físico de la espectrofotometría de absorción en las regiones visible y ultravioleta cercano.**

Como se mencionó en la introducción del capítulo III, la mecánica cuántica proveyó las herramientas conceptuales para abordar, entre otros, el problema de la interacción de la materia con la radiación electromagnética. En el año 1900, Max Planck [1900], retomando una idea central de Ludwig Boltzmann, enuncia su famosa hipótesis cuántica, en la que dice que un cuerpo negro está constituido por osciladores armónicos que sólo pueden absorber o emitir “cuantos” de energía de magnitud  $E$ , dada por:

$$E = h\nu \quad (\text{IV.1})$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de la onda electromagnética y  $h$  es la llamada “constante de Planck” cuyo valor es  $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ . En 1905, Albert Einstein publicó 4 artículos; uno de los cuales resolvía un problema conocido desde que Heinrich Hertz [1887] reportó por primera vez que un par de electrodos se descargaban más rápidamente si sobre ellos se incidía un haz de luz ultravioleta. El nombre del artículo al que nos referimos es [Einstein, 1905] “Sobre un punto de vista heurístico concerniente a la producción y transformación de la luz”; en este artículo, Einstein retoma la idea de Planck para explicar que los electrones que abandonan la superficie de un metal lo hacen por medio de la absorción de luz incidente. La idea de Planck también fue usada por Niels Bohr para explicar que las líneas de absorción del espectro de absorción del hidrógeno tienen su origen en la absorción de la energía de la luz incidente al hidrógeno por los electrones de éste.

Desde el punto de vista cuántico, una forma adecuada para describir el proceso de absorción óptica, en general, es mediante un “diagrama de coordenadas de configuración”, como el mostrado en la Figura IV.2. En dicho diagrama, se grafica la energía potencial del sistema contra una coordenada configuracional. Normalmente, para procesos de absorción y emisión óptica, la coordenada configuracional es la posición del sistema con respecto a su posición de

equilibrio. En un diagrama de energía potencial contra su coordenada de configuración, la curva correspondiente a la energía potencial del sistema tiene la misma forma general para muchos sistemas. La forma general de la curva de energía potencial se basa en el hecho de que, para pequeños desplazamientos, ésta puede modelarse como la energía potencial ( $E$ ) en un oscilador armónico simple, expresada como

$$E = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 \quad (\text{VI. 3})$$

donde  $k$  es la constante del oscilador, según la ley de Hooke, y  $\Delta x$  es la distancia a la posición de equilibrio.

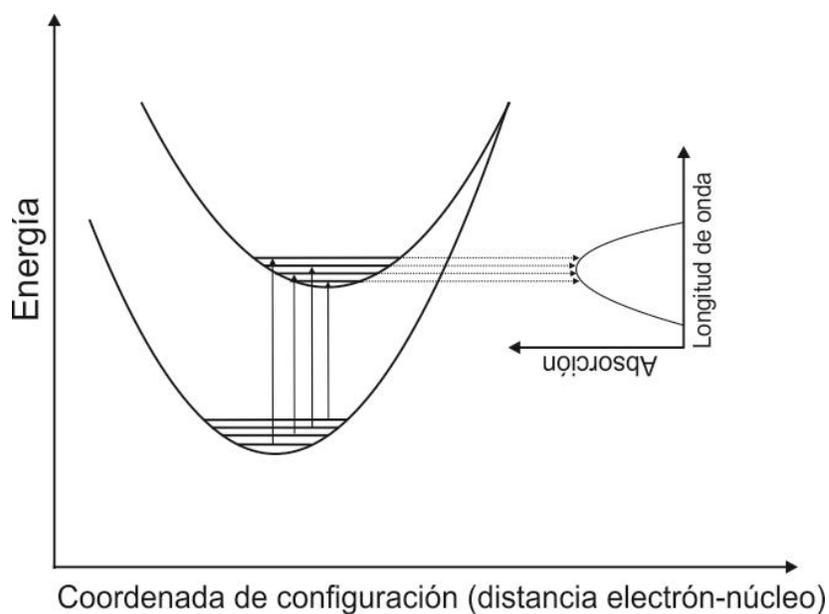


Figura IV.2. Diagrama configuracional de la energía de un electrón con respecto al núcleo. La energía del sistema puede modelarse, como primera aproximación, con la ley de Hooke, pues la parte más cercana al punto mínimo del pozo de potencial al que se ve sometido un electrón en el átomo es muy similar a una parábola (ver Figura I.6).

La gráfica de la energía potencial tiene una forma parabólica alrededor del mínimo estable, tal como se observa en la Figura IV.2. Las transiciones electrónicas entre el estado base y el estado excitado son de diferente magnitud de energía, lo que ocasiona la anchura de la banda de absorción. La diferente magnitud de energía, en las transiciones, se debe a la población de distintos estados de energía total del sistema; principalmente por la temperatura. Por otro lado, la forma del perfil de la banda de absorción se debe al tipo de distribución estadística que adquiere

el poblamiento de los distintos estados energéticos.

De manera general, cuando un haz de luz, de intensidad  $I_0$ , incide perpendicularmente (Figura IV.3) sobre un objeto de grosor  $x$ , este objeto transmitirá un haz de intensidad  $I_t$ . Normalmente,  $I_0$  es mayor que  $I_t$  debido a que parte de la energía de la luz incidente es absorbida por el objeto en el que incide. Esta disminución de la intensidad puede modelarse por la “Ley de Beer-Lambert”. Experimentalmente, se ha mostrado [Solé *et. al.*, 2005] que un cambio muy pequeño de intensidad, es decir, una disminución infinitesimal  $dI$  de la intensidad, al atravesar un grosor infinitesimal  $dx$  de material está dado por la expresión

$$dI = -\alpha I dx \quad (\text{IV. 4})$$

donde  $\alpha$ , llamado “coeficiente de absorción” del material, es una función de proporcionalidad que depende de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la luz que atraviesa el material. Integrando la expresión (IV.4), obtenemos:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = - \int_0^x \alpha dx$$

obtenemos

$$\ln(I_t) - \ln(I_0) = -\alpha x$$

despejando el lado izquierdo de la ecuación nos queda

$$\ln(I_t) = -\alpha x + \ln(I_0)$$

exponenciando ambos términos de la ecuación, obtenemos

$$e^{\ln(I_t)} = e^{-\alpha x + \ln(I_0)}$$

que, debido a la propiedad  $e^{xy} = e^x e^y$ , puede expresarse como

$$I_t = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{VI. 5})$$

esta expresión, conocida como “Ley de Beer-Lambert”, muestra una relación exponencial entre  $I_t$  e  $I_0$ .

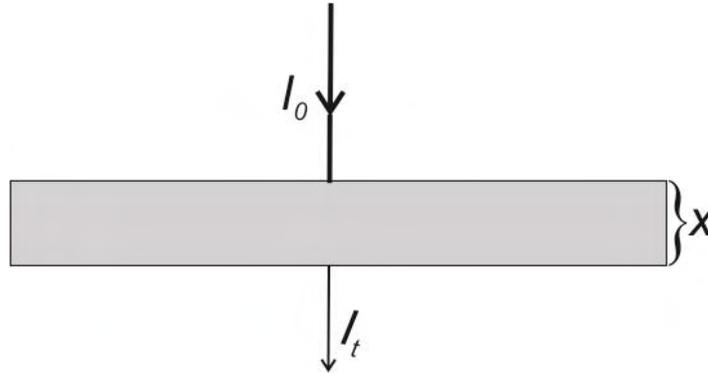


Figura IV.3. Normalmente, un rayo perpendicular de luz incidente (línea gruesa) tiene una intensidad mayor que la intensidad registrada de un rayo transmitido (línea delgada). Esta disminución muestra una dependencia tanto del grosor del material como de las características mismas del material.

#### IV.2. Determinación del coeficiente de absorción óptica.

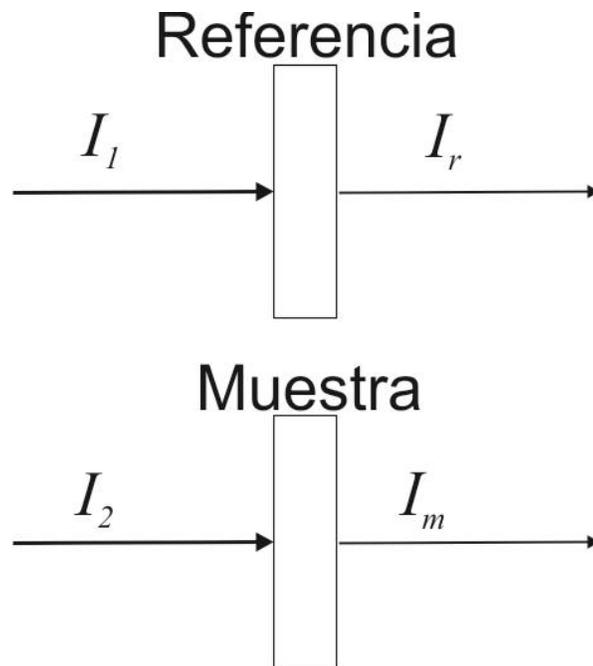


Figura IV.4. Esquematización de la obtención de la densidad óptica de una muestra. Primero se mide la intensidad transmitida por un material de referencia, la cual después se compara con la intensidad transmitida por la muestra que se desea analizar.

Para determinar el coeficiente de absorción óptica de un material es necesario, primero, conocer la densidad óptica ( $DO$ ) de ese material. La  $DO$  se define [Medrano, 1983] así:

$$DO = \log\left(\frac{I_r}{I_m}\right) \quad (\text{IV. 6})$$

donde,  $I_r$  es la intensidad del haz transmitido por una muestra usada como referencia e  $I_m$  es la intensidad del haz que ha sido transmitido por la muestra bajo caracterización (Figura IV.4).

Los espectrofotómetros miden la  $DO$  de los materiales, el registro de la  $DO$  con asistencia de un programa de cómputo suele mostrar un gráfico en el que la longitud de onda está en el eje de las abscisas y la  $DO$  en el eje de las ordenadas. Usualmente, en los aparatos comerciales, la  $DO$  se denota como “absorción” o “abs”. La obtención del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha_o$ ) el cual es característico del material del que se trate, a partir de la  $DO$ , se hace como se muestra a continuación.

Usando la ley de Beer-Lambert en la ecuación (IV.6), podemos escribir:

$$DO = \log\left(\frac{I_1 e^{-\alpha_r x_r}}{I_2 e^{-\alpha_m x_m}}\right) \quad (\text{IV. 7})$$

donde  $\alpha_r$  y  $x_r$  son el coeficiente de absorción y el grosor de la muestra de referencia,  $\alpha_m$  y  $x_m$  son el coeficiente de absorción y el grosor de la muestra analizada, e  $I_1$  y  $I_2$  son las intensidades de los haces incidentes a la muestras de referencia y a la muestra analizada, respectivamente. Suponiendo que el material de referencia no absorbe radiación electromagnética en la longitud de onda utilizada entonces  $\alpha_r = 0$  por lo que podemos escribir la ecuación IV.7 como sigue:

$$DO = \log\left(\frac{I_1}{I_2 e^{-\alpha_m x_m}}\right) \quad (\text{VI. 8})$$

Si estamos usando la misma intensidad para ambas muestras, entonces  $I_1 = I_2$ , por lo que

$$DO = \log\left(\frac{1}{e^{-\alpha_m x_m}}\right) = \log(e^{\alpha_m x_m}) \quad (\text{IV. 9})$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos  $\log(x^n) = n\log(x)$ , podemos escribir (IV.9) como

$$DO = \alpha_m x_m \log(e) \quad (\text{IV. 10})$$

Despejando al coeficiente de absorción óptica de esta última expresión, tenemos:

$$\alpha_m = \frac{DO}{x_m \log(e)} = \frac{DO}{x_m \log(2.71828)} = \frac{DO}{0.43429x_m} = 2.30261 \frac{DO}{x_m} \quad (\text{IV. 11})$$

Dado que  $DO$  depende de la longitud de onda  $\lambda$  de la luz usada, entonces  $\alpha_m$  también lo hará, por lo que podemos escribir:

$$\alpha_m(\lambda) = 2.30261 \frac{DO(\lambda)}{x_m} \quad (\text{IV. 12})$$

### **IV.3 Espectro de absorción de un ión $\text{Eu}^{2+}$ inmerso como impureza sustitucional en una matriz de tipo halogenuro alcalino.**

Los estados de agregación de la impureza  $\text{Eu}^{2+}$  en matrices tipo halogenuro alcalino, vistos en la sección III.3, tienen asociados espectros de absorción bien conocidos. El espectro asociado a una muestra “tal y como creció” tiene un perfil típico consistente en dos bandas de absorción, llamadas “banda de baja energía” y “banda de alta energía”; la primera tiene una estructura típica de “escalera”. El origen de estas bandas se ha explicado, previamente, en la sección III.3 (Figura III.3a) de este trabajo. Para una matriz de KBr, los espectros de absorción correspondientes a una muestra que ha sido elevada a  $500^\circ \text{C}$  y luego templada (Q) a temperatura ambiente, para después ser añejada a 16 y 95 horas a  $200^\circ \text{C}$  se muestran, como ejemplos en la Figura IV.5. En esta figura, se agrega el espectro obtenido de la muestra tal y como creció.

Como puede verse en la Figura IV.5, un cambio importante en el espectro de absorción del europio, inmerso en una matriz cristalina de KBr, sucede cuando dicha matriz se somete a un proceso de templado, mencionado previamente en la sección III.3; en el espectro de absorción obtenido, después de templar, se observa una reducción en la diferencia de energía entre el nivel  $t_{2g}$  y el  $e_g$ . Con respecto a la separación espectral que existe entre estas bandas en el espectro del cristal tal y como creció cambio que se manifiesta en el acercamiento entre los centros de gravedad de las dos bandas de absorción. Esto significa un cambio en la magnitud de desdoblamiento del orbital  $5d$ , es decir, se obtiene un cambio en el valor  $10Dq$ . Este acercamiento tiene una dinámica muy particular: la banda de alta energía se desplaza hacia la derecha y la de baja hacia la izquierda, se ha notado que la banda de baja energía se desplaza más rápido que la de alta energía para la muestra de interés en este trabajo; dicho desplazamiento se trata en detalle en el capítulo VII.

Los cambios en los perfiles que hemos descrito pueden ser apreciados, de manera general, en la Figura IV.5.

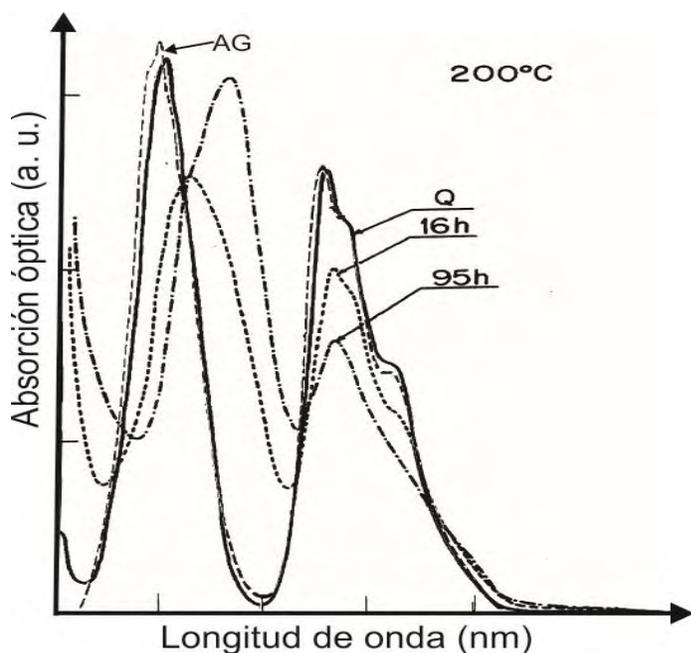


Figura IV.5. Espectros de absorción de una muestra de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  tal y como creció (AG), recién templada (Q) y luego añejada por 16 y 95 horas a  $200^\circ\text{C}$  [Aguilar *et al.*, 1982]. Nótese que los espectros consisten en dos bandas de absorción. Estas bandas se conocen como “banda de baja energía” y “banda de alta energía”. Nótese, también, la desaparición de la estructura de escalera (95h) en la banda de baja energía.

Los cambios sufridos por el espectro de absorción durante el añejamiento térmico pueden explicarse brevemente como sigue: ya que el proceso se lleva a una temperatura relativamente menor a la ocupada en un proceso de templado, la energía cinética de los iones viajeros es menor, lo cual da oportunidad para que los dipolos  $I-V$  se encuentren, queden unidos y vayan formando precipitados; conforme aumenta la agregación de dipolos  $I-V$  el campo cristalino que actúa sobre cualquiera de éstos es diferente a aquel que actúa sobre un dipolo  $I-V$  aislado. Así, la desaparición de la estructura de escalera se asocia con el tamaño de estos agregados. De la misma manera se puede explicar el cambio en la magnitud del  $10Dq$ , el campo cristalino que actúa sobre la impureza es diferente cuando ésta se ve rodeada por los iones de la matriz cristalina que cuando se ve rodeada de otros iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Los espectros de absorción obtenidos a lo largo de todo el proceso de tratamiento térmico, que incluye al templado y al añejamiento térmico, reflejan los cambios en las interacciones a nivel atómico.

#### IV.4. El espectrofotómetro de absorción.

A fin de ilustrar, *grosso modo*, el funcionamiento de un espectrofotómetro, explicaremos el

de un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 50. Nos auxiliaremos en el diagrama de la Figura IV.6.

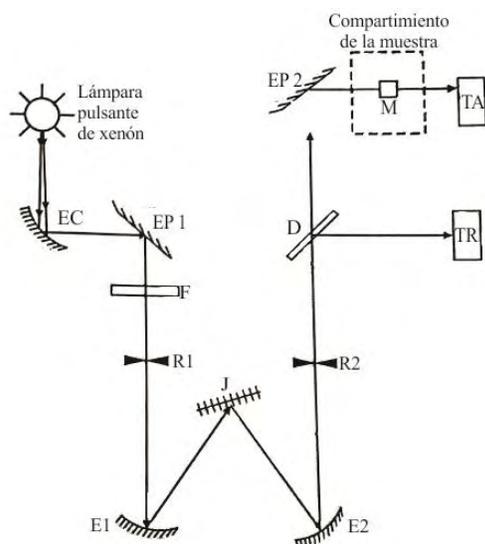


Figura IV.6. Esquema de la trayectoria de un haz de luz dentro de un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 50, desde que emana de la lámpara pulsante de xenón hasta que incide sobre una muestra analizada, pasando, entre otras etapas, por la difracción de éste por una rejilla difractora.

La fuente de luz es una lámpara pulsante de xenón. La luz emitida por esta lámpara es concentrada por un espejo condensador (EC) y dirigida hacia un espejo plano primario (EP1), éste refleja la luz hacia un disco de filtros (F). Los anchos de banda accesibles son: 226-270 nm, 370-570 nm y 720-1100 nm. Después de atravesar F la luz se dirige hacia un monocromador tipo Czerny-Turner, el cual consta de dos rendijas fijas, una de entrada R1 y una de salida R2, dos espejos colimadores E1 y E2, y una rejilla de difracción J.

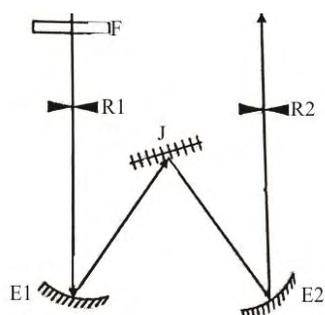


Figura IV.7. Esquema de un monocromador Czerny-Turner. En este dispositivo un haz incidente es difractado, y de él sólo salen las longitudes de onda deseadas.

La luz filtrada se enfoca en R1, la cual limita la intensidad de la luz que la atraviesa. Esta luz incide en E1, el cual se dirige a un haz de rayos paralelos a la rejilla J. Esta rejilla difracta la luz incidente según sus diferentes longitudes de onda de acuerdo con la ecuación [Serway, 2005].

$$n\lambda = d\text{sen}\theta$$

donde  $n$  es el llamado “orden de difracción”,  $d$  es la separación entre las líneas de la rejilla y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Esta ecuación principalmente nos dice tres cosas: primera, si mantenemos fijo  $n$  y  $d$  vemos que el ángulo de difracción es diferente para cada longitud de onda, segundo, para  $n$  y  $\lambda$  el seno del ángulo de difracción es inversamente proporcional a  $d$ , y tercera, que para  $d$  y  $\lambda$  fijos el seno del ángulo es proporcional a  $n$ .

Al girar la rejilla de difracción, por medio de un motor de pasos y un engrane, el abanico de colores de la luz difractada, en primer orden barre el segundo espejo E2, el cual concentra la luz de longitud de onda deseada en la rendija R2. El haz después de atravesar R2 es dirigida a un “divisor de haz” (D) el cual divide a la luz en dos haces. La luz reflejada llega al “detector de referencia” (TR) el cual es un tubo fotomultiplicador. La luz que pasa a través de D es desviada por un espejo plano secundario (EP2) hacia el compartimiento de la muestra (M). Dentro de éste se encuentra el portamuestras (N) junto con los dispositivos para su ajuste (Figura IV.8). Este portamuestras es posicionable en altura, a través del tornillo de ajuste (Ta), y acercamiento al haz incidente, por medio de un tornillo de ajuste (Tb) que permite el desplazamiento del portamuestras sobre un par de rieles (L1 y L2). El haz que atraviesa la muestra es detectado por el detector de absorción (TA).

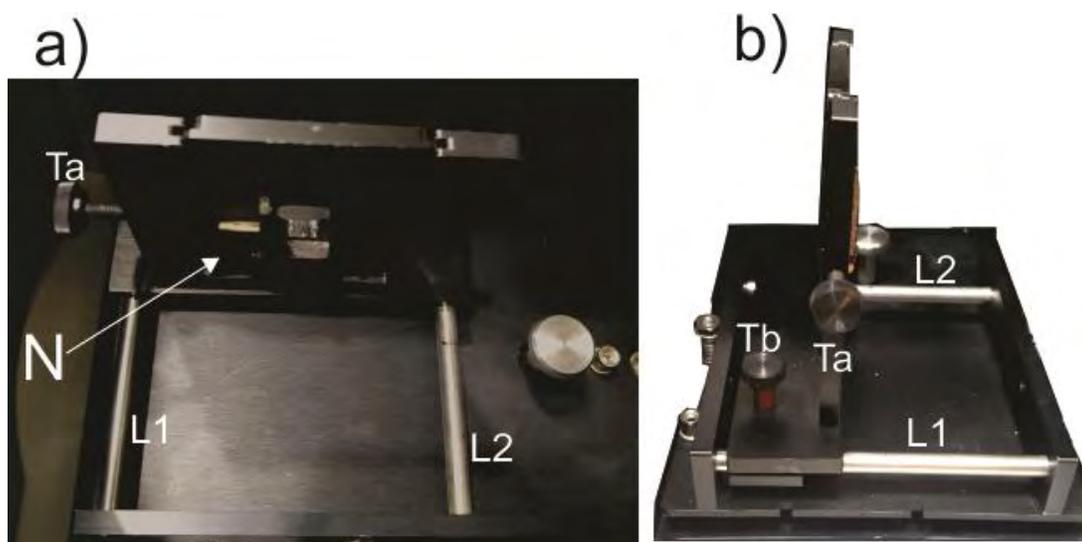


Figura IV.8. a) Interior del espectrofotómetro, visto de frente. b) Vista lateral del interior del espectrofotómetro.

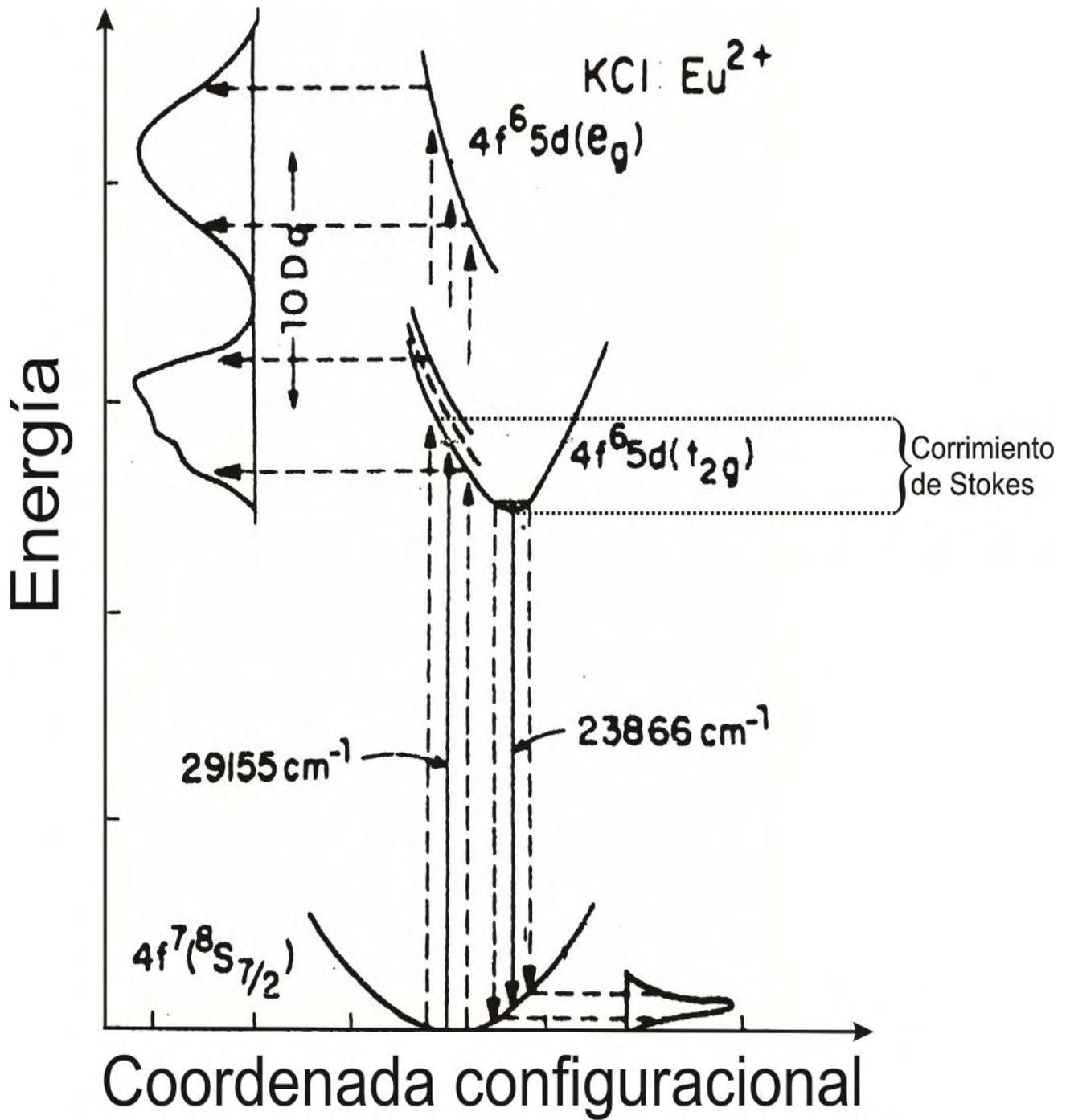


Figura IV.9. Esquema de las transiciones del ión divalente de europio dentro de una matriz cristalina de KCl. Este diagrama es útil para dar una explicación profunda y resumida de las bandas de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$ .

## Capítulo V. Espectrofotometría óptica de fluorescencia.

### Introducción.

La fluorescencia, probablemente, es uno de los fenómenos físicos más llamativos de la naturaleza. Los reportes de la fluorescencia no son algo reciente, ya en 1845 Wilhelm Herschel escribió sobre la fluorescencia en una solución de quinina. Uno de los reportes más antiguos es del que hizo en 1506 [Jameson, 2014] Fray Bernardino de Sahagún, en el código florentino detalló que los médicos de la civilización mexicana utilizaban tajadas del árbol conocido como “palo dulce” (*Eysenhardtia polystachya*) para tratar afecciones renales; Sahagún relató que al poner esas tajadas en un cuenco con agua a temperatura ambiente el agua se tornaba azulosa cuando se la veía a determinados ángulos con respecto a los rayos del sol, y cuanto mayor cantidad de palo dulce se agregaba al agua más intensas eran esas tonalidades.

En el caso de las observaciones hechas por la civilización mexicana, se descubrió que ese fenómeno se debía a la conversión de Coatlina B en Matlalina (de *matlali*, palabra náhuatl para azul) cuando la primera se disuelve en agua a temperatura ambiente [Acuña *et al.*, 2009], en el caso de la quinina la fluorescencia se debía a la molécula del mismo nombre. La fluorescencia es un fenómeno que normalmente se da en las llamadas “moléculas aromáticas” (cadenas moleculares cerradas) y no se presenta en los átomos en su fase condensada, siendo una notable excepción de ello los lantánidos [Lakowitz, 2006].

Ahora, abordaremos el estudio de otro fenómeno de interacción de la materia con la radiación electromagnética: la fluorescencia. Este fenómeno se estudia por medio de la “espectrofotometría de fluorescencia”. Esta espectrofotometría consiste en excitar ópticamente a la muestra, haciéndole incidir luz de cierta longitud de onda ( $\lambda_{exc}$ ) y cierta intensidad ( $I_0$ ) y, luego, medir la intensidad ( $I$ ) de la luz que emite la muestra, en cada longitud de onda, como resultado de esta excitación.

En nuestro sistema de  $\text{Eu}^{2+}$  inmerso como impureza sustitucional en una matriz de KCl:KBr:RbBr, la muestra, al ser excitada en la gama del UV cercano fluoresce en la gama visible, en el intervalo entre los 420 y los 520 nm. A la distribución de las intensidades de la luz emitida en relación a la frecuencia de emisión, o a la longitud de onda, se le llama "espectro óptico de fluorescencia".

De manera similar al capítulo anterior, el presente capítulo se divide en 3 secciones. En la primera sección, repasamos brevemente los conceptos físicos que hacen posible la espectrofotometría óptica de fluorescencia, así como algunos conceptos básicos relacionados con ésta y que nos sirven para hacer un análisis del espectro obtenido. En la segunda sección, analizamos el perfil del espectro de fluorescencia del ión divalente de europio dentro de una matriz de halogenuros alcalinos, así como el cambio que éste sufre cuando la matriz que hospeda al ión se somete a una serie de tratamientos térmicos. Estos cambios reflejan los cambios en la agregación y la precipitación que sufre esta impureza como consecuencia de su sometimiento a los diversos tratamientos térmicos. Concluimos este capítulo, en la sección tres, explicando el funcionamiento del espectrofotómetro de fluorescencia utilizado en este trabajo.

### **V.I. Fundamento físico de la espectrofotometría de fluorescencia en las regiones visible y ultravioleta cercano.**

Parte de la energía absorbida por una porción de materia cuando es irradiada con un haz de luz es usada para promover a un electrón a un nivel energético mayor que el que tenía hasta antes de dicha irradiación. Este electrón promovido hace que la molécula, átomo o ión adquiera un estado excitado, y la tendencia será revertir esta situación disipando la energía extra. La idea más natural es pensar que se eliminará esta energía emitiendo un fotón con la misma energía que la absorbida; si éste fuera el caso, el espectro de fluorescencia tendría máximos de emisión en la misma longitud de onda que los máximos de absorción. Pero en general, esto no suele ser así, tal como muestran los espectros de absorción y de fluorescencia de una gran cantidad de sustancias, en donde se observa un desplazamiento del espectro de fluorescencia hacia longitudes de onda más largas, con respecto al espectro de absorción. Esto implica que hay una pérdida de energía, a este fenómeno se le denomina corrimiento de Stokes, ya que fue el científico británico George Gabriel Stokes quien lo estudió por primera vez en 1852 [Lakowitz, 2006].

Esta pérdida de energía tiene su origen en varios factores. Para estudiarlos más a profundidad, consideremos que en cada estado de energía hay “subniveles” energéticos debidos a la rotación, la vibración o a una combinación de ambos, de las partículas de la materia involucradas en la absorción y en la fluorescencia (Figura V.1). Supongamos que un electrón es promovido a un estado excitado,  $S_1$ ; dependiendo de la cantidad de energía, puede elevarse a un subnivel superior al del subnivel más bajo de energía de ese estado, entonces, antes de regresar a

su estado base, G, primero descenderá a un subnivel de  $S_1$  en el que el descenso dé origen a un fotón que, por supuesto, tendrá menos energía que el absorbido. El descenso entre subniveles de un mismo estado energético se denomina “conversión interna” y siempre disipará energía en formas no-radiativas, normalmente en forma de fonones, debido a que no hay reglas de selección entre modos vibracionales de diferentes niveles energéticos que permitan la emisión de fotones.

Por otro lado, cuando el electrón es promovido a un estado excitado tendrá una interacción coulombiana, con los electrones internos del mismo átomo y con los electrones vecinos de los ligandos, diferente a la que tenía en su estado base. Entonces, habrá una distancia de equilibrio en el estado excitado diferente a la distancia de equilibrio en el estado base, esto provocará un desfase entre las curvas de potencial de ambos estados; por lo que el estado de energía más bajo de un orbital no coincidirá, en coordenada configuracional, con el estado energético más bajo del otro orbital. Aunado a lo anterior, la “constante” de nuestros osciladores será diferente, lo que provocará que las curvas que representan a la energía potencial en esos estados, base y excitado, posean perfiles diferentes entre sí. En nuestro sistema en particular, la conversión interna consiste en una relajación en la red del KCl:KBr:RbBr debida a los fonones emitidos por los electrones del  $\text{Eu}^{2+}$  que sufren su propia conversión interna.

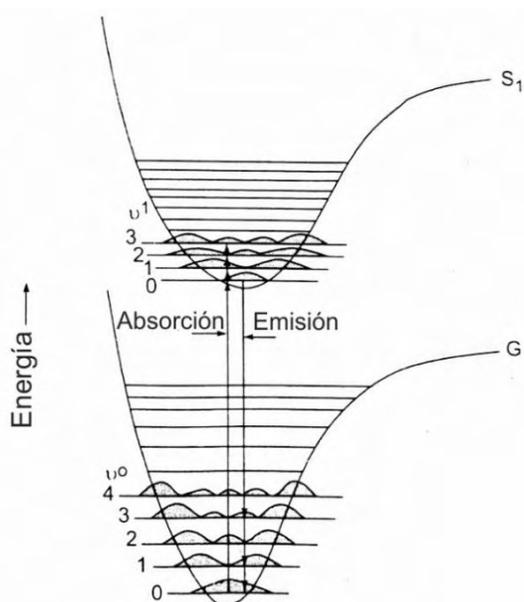


Figura V.1. Diagrama de los pozos de potencial de un electrón cuando está en su estado base (G) y cuando está en el primer estado excitado ( $S_1$ ), las áreas sombreadas muestran las probabilidades de encontrar al electrón dentro del subnivel respectivo.

Otro factor a considerar es la probabilidad de decaimiento entre los diferentes subniveles de los estados energéticos. En cada subnivel de energía habrá una probabilidad de encontrar al electrón, como en el problema muy conocido de la “caja de potencial” [Beiser, 1970]. Las transiciones más favorecidas serán aquellas en las que el traslapamiento de probabilidad en la coordenada configuracional sea máximo; es decir, si para un valor dado en la coordenada configuracional, en ambos subniveles, las probabilidades de encontrar al electrón son altas, entonces la transición entre esos estados también tiene una gran posibilidad de ocurrir. Si, por el contrario, coincide un valor mínimo de probabilidad con un valor máximo de probabilidad, la probabilidad de transición entre dichos estados es prácticamente nula, [Herman, 1998], (Figura V.1).

De acuerdo al texto de Herman, [1998], la absorción de la luz es un proceso que toma  $10^{-15}$  s, y el proceso de conversión interna es un proceso que lleva del orden de  $10^{-11}$  s, y, en total, la fluorescencia toma un tiempo de  $10^{-9}$  s. Existe un proceso similar a la fluorescencia, llamado fosforescencia, cuyo proceso de emisión es más lento, del orden de  $10^{-3}$  s.

A la razón entre el número de fotones incidentes ( $f_i$ ) con respecto al número de fotones emitidos por fluorescencia ( $f_e$ ) se le denomina “eficiencia cuántica” ( $Q$ ).

Esto quiere decir que si un material disipa mucha de la energía irradiada por medio de fonones u otro proceso no radiativo entonces este material tendrá una  $Q$  muy baja, en caso contrario, su  $Q$  será cercana a la unidad y, entonces, su espectro de fluorescencia será una imagen espejo de su espectro de absorción.

El tiempo de vida media de la fluorescencia, definida como el tiempo que tarda la intensidad de fluorescencia inicial ( $I_0$ ) en decaer  $1/e$ , es decir  $\sim 37\%$  de  $I_0$ , es directamente proporcional al poblamiento de los estados excitados; entre más poblados estén dichos estados, más tiempo durará la fluorescencia, por lo que saber la magnitud de alguna de las dos características nos proporciona datos sobre la otra; siendo más sencillo medir el tiempo de fluorescencia que calcular la población de los estados energéticos.

## V.2. Espectro de fluorescencia de un ión $\text{Eu}^{2+}$ inmerso como una impureza sustitucional en una matriz de tipo halogenuro alcalino.

Los cambios que sufre el espectro de fluorescencia del ión  $\text{Eu}^{2+}$ , inmerso como impureza sustitucional en una matriz de halogenuros alcalinos, cuando ésta se somete a tratamientos térmicos, muestran mejor los cambios en la cinética de agregación y precipitación secundaria dentro de tal matriz, que los cambios mostrados por el espectro de absorción de este ión. La diferencia fundamental entre el espectro de fluorescencia del ión  $\text{Eu}^{2+}$ , inmerso como impureza sustitucional en una matriz de halogenuros alcalinos [Murrieta *et al.*, 1983] y el de absorción es que en el caso de la fluorescencia, sólo existe una banda, a diferencia de las dos que existen en el espectro de absorción. Lo anterior se debe a que de las dos transiciones posibles, para un electrón, entre el orbital desdoblado  $5d$  y el orbital  $4f$  (véase la sección III.4), en sólo una de éstas se emite un fotón: la transición que va de la componente  $T_{2g}$  del orbital  $5d$  al orbital  $4f$ . La transición que empieza en la componente  $e_g$  y termina en la componente  $t_{2g}$  consiste en la emisión de un fonón (proceso de conversión interna), como se esquematiza en la Figura V.2.

Cuando se obtiene el espectro de fluorescencia de una muestra tal y como creció se presenta un perfil que recuerda mucho a la gráfica de una función gaussiana. Dicha semejanza aumenta cuando el material se eleva a una gran temperatura y luego se temple.

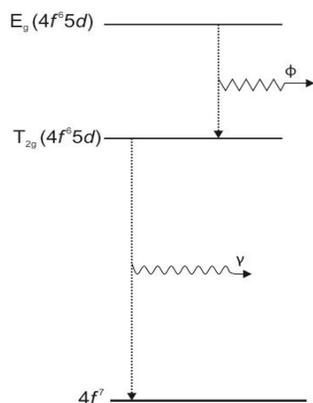


Figura V.2. La transición entre las componentes del nivel desdoblado  $5d$  sólo dan origen a fonones,  $\phi$ , los cuales contribuyen al aumento térmico de la red, la transición entre la componente  $T_{2g}$  y el estado base  $4f$  dan origen a los fotones,  $\gamma$ , reportados en la espectrofotometría óptica de fluorescencia.

Cuando la muestra se somete a un proceso de añejamiento térmico, similar al descrito en la sección IV.3, el cambio en el espectro de fluorescencia se manifiesta con la aparición de una o más protuberancias en el perfil de la campana de Gauss obtenida después del proceso de añejamiento térmico. Estas protuberancias aumentan a medida que el tiempo de añejamiento

térmico aumenta. El cambio en el perfil del espectro puede ser explicado como la suma de varias “campanas de gauss secundarias” cada una de ellas asociada a una fase secundaria de precipitación dentro del halogenuro alcalino, como se ve en la Figura V.2.b, véase la Tabla III.1 para mayor detalle.

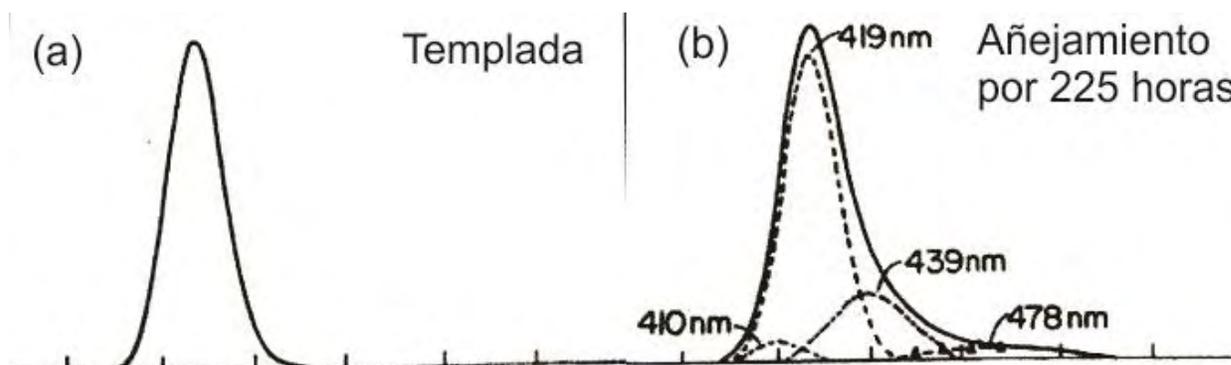


Figura V.3. Perfiles de los espectros de fluorescencia de una muestra de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  [Rubio *et al.*, 1981] cuando ésta ha sido templada (a) y cuando ha sido sometida a 225 horas de añejamiento térmico (b), obsérvese cómo el perfil obtenido en (b) ha sido descompuesto en 4 curvas gaussianas, cuyos centros respectivos se indican con flechas.

Debido a que el proceso de añejamiento térmico se lleva a una temperatura relativamente menor a la ocupada en el proceso de templado, la energía cinética de los iones viajeros es menor, lo cual da oportunidad para que los dipolos I-V se encuentren, queden unidos y vayan precipitándose (Figura IV.5). Este cambio se observa mediante la aparición de un hombro en el perfil que, por dar algunos ejemplos, en el caso del RbBr, KBr y KCl (Figura V.3) se presenta a ambos lados de la gaussiana, y para la solución sólida tratada en este trabajo sólo del lado derecho.

### V.3. El espectrofotómetro de fluorescencia.

A continuación, se explica a profundidad tanto la trayectoria que sigue la luz dentro de un espectrofotómetro de fluorescencia óptica marca Varian modelo Cary Eclipse como también los fenómenos físicos que se van produciendo a lo largo de tal trayectoria.

#### *Módulo de la lámpara.*

El espectrofotómetro utiliza el llamado “módulo de la lámpara” el cual posee una lámpara de xenón pulsante de alta intensidad que destella 80 veces por segundo con una duración de

destello (pulso) de 2 a 3 microsegundos. Dentro de este módulo se encuentran los espejos llamados “espejos de Schwarchild”, los cuales son, uno cóncavo y el otro convexo. El primero colecta la luz emitida por la lámpara y la refleja al segundo espejo, el cual, a su vez, la dirige a una lente convergente. Esta lente enfoca la luz a la llamada “rendija de entrada de excitación”

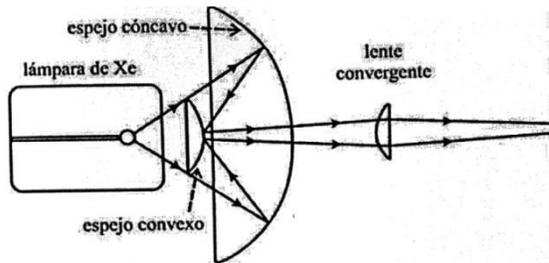


Figura V.4. Módulo de la lámpara.

*Monocromador de excitación.*

El espectrofotómetro cuenta con dos sistemas monocromadores, uno de excitación y otro de emisión el primero se utiliza para excitar la muestra con la luz de la longitud de onda deseada y, el segundo, para estudiar la luz que emite la muestra en todas y cada una de sus longitudes de onda por separado. El haz de luz emerge del monocromador de excitación a través de R2 y, entonces, pasa a través del disco de filtros, F1. Estos filtros sólo permiten pasar luz de un determinado intervalo de longitud de onda (llamado “ancho de banda del filtro”), bloqueando así la luz difractada en órdenes superiores. Los anchos de banda accesibles son: 250-395 nm, 335-620 nm, 550-1100 nm y 695-1100 nm. Además, el disco de filtros cuenta con una posición abierta y otra cerrada.

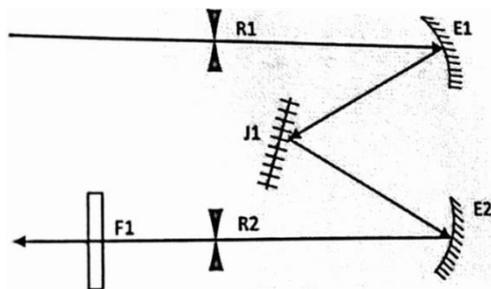


Figura V.5. Esquema del monocromador de excitación

En particular, en nuestro equipo podemos escoger de entre seis diferentes rendijas R1 y R2, cuyas aperturas son: 1.5, 2.5, 5.0, 10 y 20 nm rectangulares, y 10 nm circulares. Estas rendijas

están montadas sobre un disco que se mueve por un motor de pasos. R1 y R2 determinan tanto la resolución espectral como la sensibilidad.

#### *Rama y detector de referencia.*

La llamada “rama de referencia” de la trayectoria lumínica se explicará con la ayuda de la Figura V.6. La luz que pasa a través del disco de filtros, es dirigida a un “divisor de haz”, D, el cual divide a la luz en dos haces. D, hecho de bióxido de silicio amorfo para transmitir una región del espectro ultravioleta, está diseñado para dejar pasar el 92% del haz, y reflejar el 8%. La luz reflejada pasa a través de un atenuador de 1.5 de absorbancia (A1) para llegar a un espejo cóncavo (E3). E3 concentra la luz y la enfoca hacia un espejo plano (E4) el cual la redirige a través de un atenuador de 2.5 de absorbancia (A2) y, finalmente, la luz llega al “detector de referencia” (T1) el cual es un tubo fotomultiplicador.

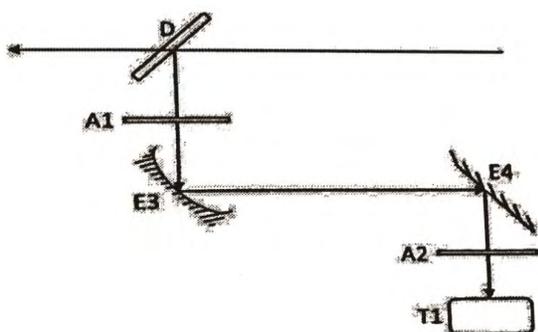


Figura V.6. Rama de referencia de la trayectoria lumínica.

#### *Compartimiento de la muestra.*

El 92% de la luz que atraviesa el divisor, es desviada por un espejo plano (E5; en la figura V.8) a un espejo cóncavo (E6). Este último enfoca la luz hacia la muestra (M), la cual se encuentra en el llamado “compartimiento de la muestra”. Dentro de este compartimiento está el portamuestras (N) junto con los dispositivos para su ajuste (Figura V.7). M se coloca en un portamuestras cilíndrico protegida por un vidrio de bióxido de silicio (O). Este portamuestras es posicionable en altura, desplazamiento lateral, acercamiento al haz incidente y giro, a través de los tornillos de ajuste Ta, Td, Tc y Td, respectivamente, con la ayuda de las escalas respectivas Ea, Ed, Ec y Ed. La muestra es entonces excitada y, generalmente, como consecuencia, emite radiación electromagnética. Los fenómenos físicos de excitación y emisión para el caso particular

de monocristales de KCl, KBr y RbBr, todos impurificados con el ión  $\text{Eu}^{2+}$ . La luz emitida por la muestra es colectada por un espejo tórico (E7), el cual la enfoca hacia un espejo plano (E8) con el fin de que éste la redirija al “monocromador de emisión”.

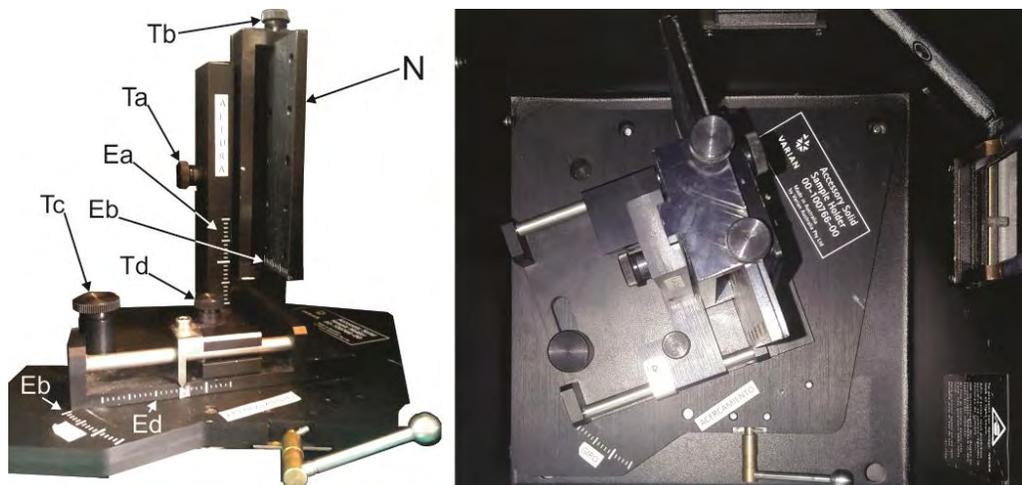


Figura V.7. Interior del compartimiento de la muestra. Del lado izquierdo se muestra el dispositivo para fijar el portamuestras en el compartimiento, del lado derecho este mismo dispositivo una vez que está montado en el compartimiento.

#### *Monocromador de emisión.*

El monocromador de emisión se diferencia al de excitación en los siguientes detalles: a) en el monocromador de emisión, el disco de filtros (F2) se encuentra antes de la rendija de entrada (R3) mientras que el de excitación está después de la rendija de salida, b) en el monocromador de emisión, F2 cuenta con ocho posiciones, en las cinco primeras tiene filtros cuyos anchos de banda son 250-395 nm, 295-1100 nm, 360-1100 nm, 430-1100 nm y 550-1100 nm, en la sexta tiene un atenuador de 3% en la transmitancia, y las dos últimas posiciones son una cerrada y otra abierta. Al igual que el de excitación, el monocromador de emisión tiene rendijas de entrada (R3) y de salida (R4) con aperturas seleccionables entre las siguientes opciones: 1.5, 2.5, 5.0, 10 y 20 nm rectangulares y 10 nm circular.

#### *Detector de emisión.*

Siguiendo con la descripción de la trayectoria del haz, el espejo E8 dirige el haz hacia F2. Después de atravesar el monocromador de emisión, el haz emerge por R4 para dirigirse a un espejo esférico (E11) el cual condensa la luz sobre el llamado “detector de emisión” (T2).

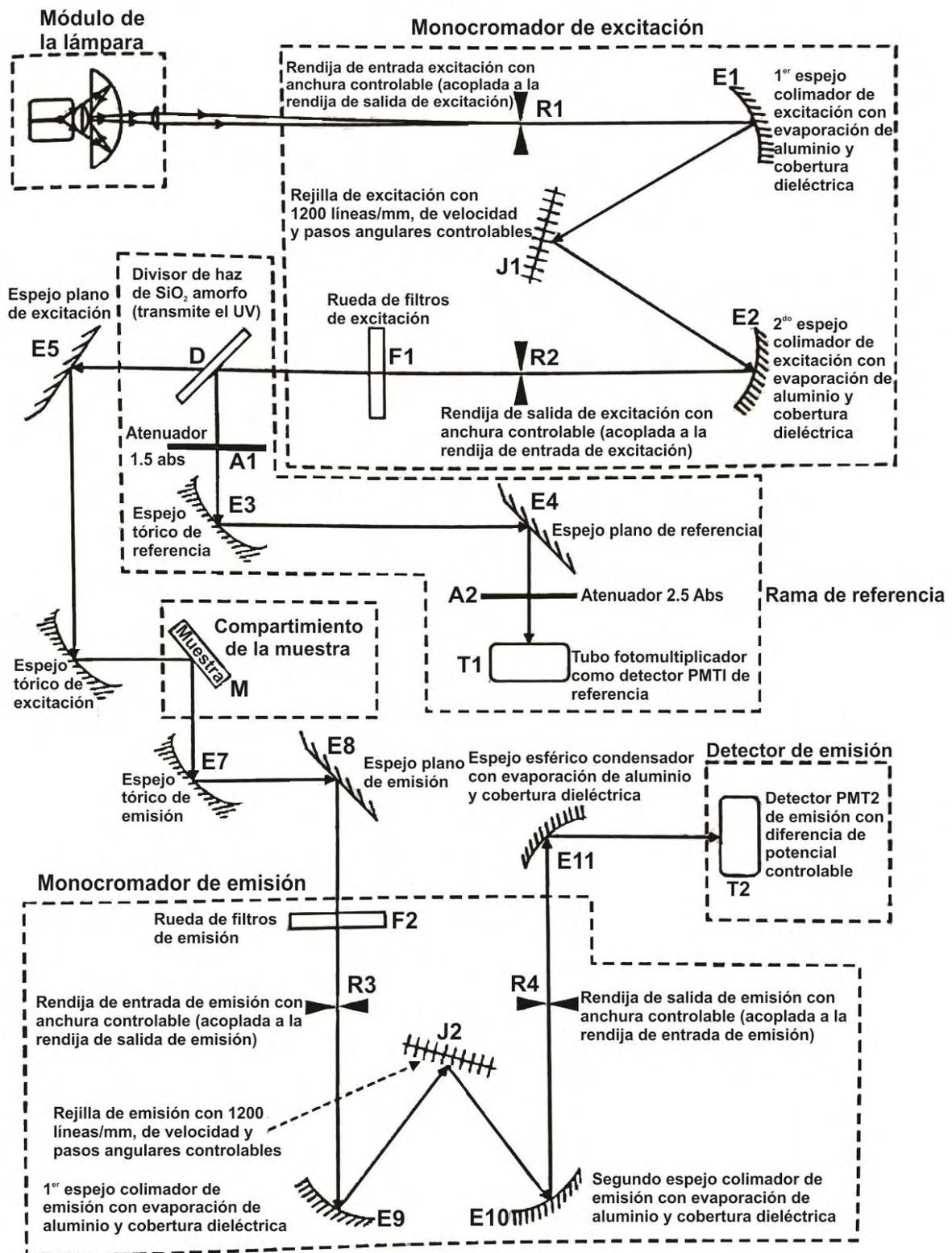


Figura V.8. Esquema de los componentes internos del espectrofotómetro óptico de fluorescencia marca Varian, modelo Cary Eclipse.

## Capítulo VI. Difracción de rayos X por cristales.

### Introducción.

Aunque no es uno de los tópicos más usuales en las conversaciones sobre la ciencia, la cristalografía de rayos X es una de las ramas científicas que más premios Nobel ha recibido, pudiéndose contar a 48 de ellos. El presente capítulo se divide en 4 secciones. En la primera, se hará un breve repaso sobre la historia y la naturaleza de los rayos X, así como de la forma en que estos se producen. En la segunda, se estudia el fenómeno de la difracción de los rayos X por los cristales, para ello mencionaremos brevemente la interpretación de Max Von Laue por razones históricas, no obstante, profundizaremos en la explicación dada por los Bragg, pues es un enfoque sencillo pero poderoso para comprender el fenómeno en una gran extensión. En las últimas dos secciones, la tercera y la cuarta, se tratarán los métodos de la difracción de rayos X por cristales pulverizados y por placas cristalinas, respectivamente. Este capítulo se escribe con la intención de ser un breviario teórico sobre las técnicas y los resultados obtenidos en la primera parte del experimento llevado a cabo en estos trabajos de tesis.

### VI.1. Elementos históricos y teóricos sobre los rayos X y su producción.

La historia del estudio de los rayos X empieza con Whilhelm Röntgen cuando se le atribuyó el descubrimiento de los rayos X, hecho por el que se le concedió el primer Premio Nobel de Física de la historia. Röntgen denominó rayos X a su descubrimiento, pues ignoraba cual era la naturaleza de éstos y durante algunos años su naturaleza no pudo dilucidarse [Flint, 1966]. Algunos físicos los consideraban oscilaciones de tipo electromagnético de muy pequeña longitud de onda, como Sommerfeld; otros, rayos de carácter emisor, debido a que experimentalmente no se lograba suscitar en ellos fenómenos de reflexión, refracción o interferencia. Esto obedecía a que las más finas rejillas de difracción que se podían crear artificialmente no influían en los rayos X.

Se le denomina “rayos X” a la región del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 10 nm y 0.1 nm [Cullity, 1977], la energía asociada a esta radiación está, por tanto, en el intervalo energético de 100 a  $10^6$  eV (véase Figura IV.1). Los rayos X son emitidos por los electrones de las capas internas de los átomos, mientras que la luz visible, los

rayos infrarrojos y los rayos UV son emitidos por los electrones de las capas exteriores de los átomos o de las moléculas, y por estas últimas al girar u oscilar [Timoreva, 1977].

El mecanismo básico para producir los rayos X se basa en un tubo de vacío en el cual la fuente de electrones es un cátodo caliente K del que se desprenderán *termoelectrones*. Frente a éste, se coloca un cuerpo sólido macizo A, llamado anticátodo, en el cual chocan los electrones. Para acelerar a los electrones entre el cátodo y el anticátodo se aplica una diferencia de potencial del orden de varias decenas de kilovoltios. La superficie del anticátodo es la que sirve de fuente de rayos X. De la energía que se pierde cuando se frena un torrente de electrones por medio de un blanco macizo, aproximadamente, un 1% se convierte en rayos X, y dado que gran parte de la energía cinética que los electrones pierden al chocar con un blanco es obligatorio contar con un sistema de enfriamiento para evitar que éste se funda.

## VI.2. La Ley de Bragg.

La primera teoría sobre el fenómeno de difracción de los rayos X por un cristal fue realizada por el mismo Max Von Laue, esta explicación se basaba en la idea de que la ordenación periódica de los átomos dentro del cristal funcionaba como una rejilla de difracción en tres dimensiones. En Inglaterra, William Henry Bragg y su hijo, William Lawrence Bragg, prepararon una teoría que explicaba la difracción de rayos X por cristales, esta es notablemente más sencilla que la ofrecida por Von Laue. La exposición que hicieron los Bragg les valió el premio Nobel de Física de 1915, un año después de que lo ganara Max Von Laue.

La deducción que aquí se presenta es una alternativa geométrica a la que expusieron los Bragg. Creemos que esta versión alternativa es poco frecuente (menos de lo que creemos suficiente) en los libros de texto, por lo cual sólo nos enfocamos en ella.

Dado el tamaño infinito del número de átomos en un cristal podemos definir un diferencial de volumen  $dV$  que tendrá asociada una densidad electrónica  $d\rho_e$ . Si en un punto coordenado tenemos un  $dV$ , y por tanto una  $d\rho_e$  en otro punto cualquiera se tendrá una  $d\rho_e$  igual. Asociándole un punto a este  $dV$  y por repetición obtendremos la red puntual que describimos en la sección I.4.3.

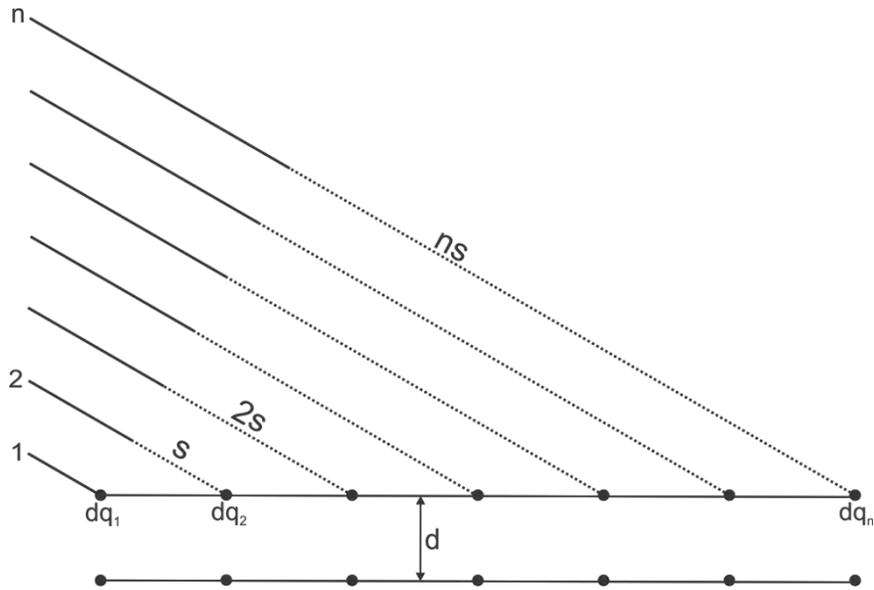


Figura VI.1. Esquema de un frente de onda incidiendo sobre la red puntual de un cristal con una distancia interplanar  $d$ .

Imaginemos que un frente plano de ondas incide sobre una porción de esta red puntual (Figura VI.1), cuando el primer rayo, 1, toca al primer punto  $dq_1$  el rayo 2 distará del punto  $dq_2$  una longitud  $s$  (línea punteada en la figura) el rayo 3 distará  $2s$  y así sucesivamente hasta que el rayo  $n$  distará del punto  $dq_n$  una distancia  $(n-1)s$ . Cuando el rayo 2 toca el  $dq_2$ , el rayo 1 ya ha sido dispersado en todas direcciones por el  $dq_1$ , esta dispersión esférica puede ser representada bidimensionalmente por una circunferencia  $C$ , cuyo radio tiene una magnitud  $s$  (Figura VI.2), dado que la velocidad de dispersión tendrá la misma velocidad que la radiación incidente.

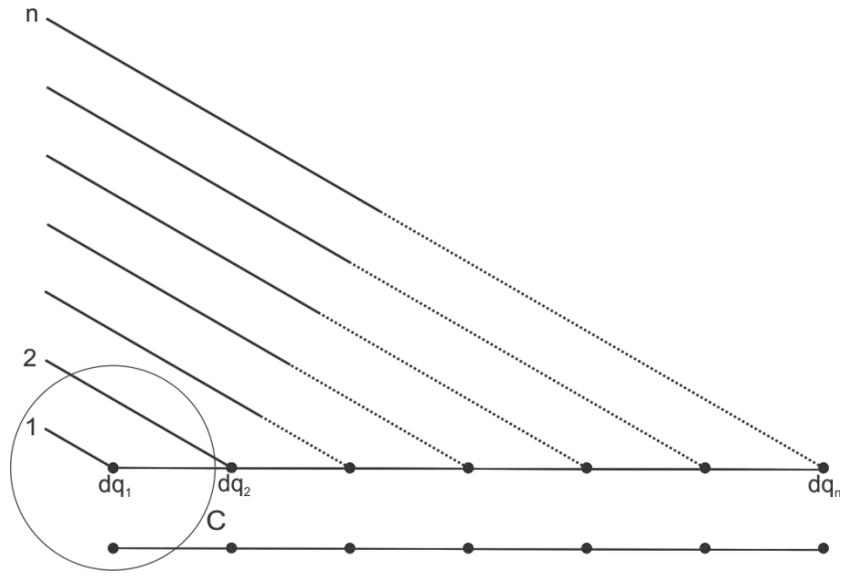


Figura VI.2. La dispersión del rayo  $I$  por el  $dq_1$  es igual en todas direcciones, por lo que en un corte transversal toma la forma de una circunferencia.

La repetición de este fenómeno en todos los demás  $dq$  y el enorme número de éstos provoca que las superficies de todas las dispersiones esféricas formen el manto de un cono (Figura VI.3).

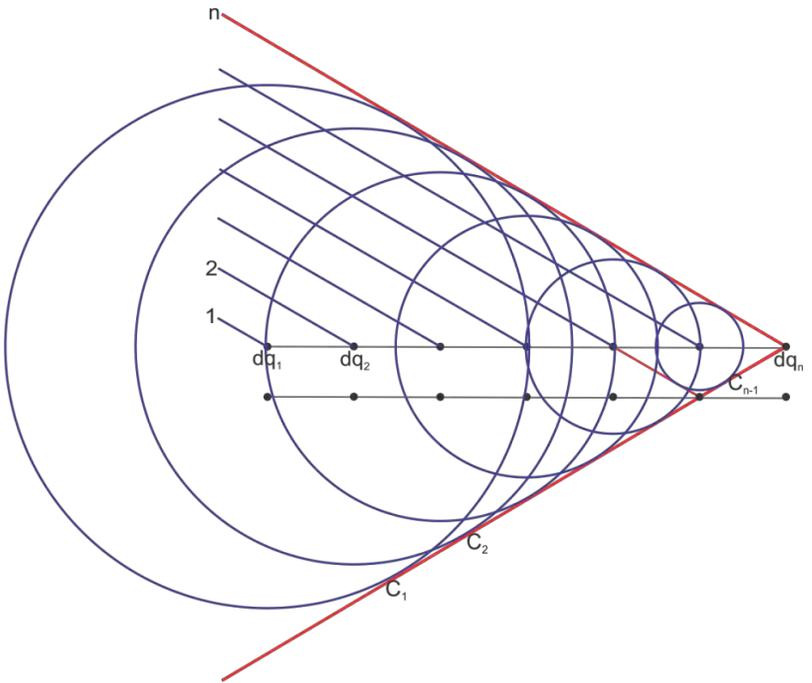


Figura VI.3. La envolvente de todas las circunferencias creadas por la dispersión del frente de onda incidente crea un cono, cuyo ángulo es el mismo que el ángulo de incidencia.

Todas las ondas reflejas por un plano cristalino estarán en concordancia de fase y sólo, bajo ciertas condiciones determinadas lo estarán también las ondas reflejadas por los distintos planos sucesivos entre sí. Dicha condición es que la diferencia de camino óptico entre las ondas difractadas debe ser un número entero de longitudes de onda  $n\lambda$ . Si consideramos dos ondas reflejadas, la diferencia de recorrido está dada por  $\Delta = \overline{BA} + \overline{AC}$  y dado que los triángulos  $ABO$  y  $ACO$  son congruentes, entonces  $\overline{BA} = \overline{AC}$

$$\Delta = 2d \quad (\text{VI. 1})$$

Entonces

$$2d \text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{VI. 2})$$

Sustituyendo esta expresión por su correspondiente forma HKL

$$2d_{\text{HKL}} \text{sen}\theta_{\text{HKL}} = n\lambda \quad (\text{VI. 3})$$

De lo anterior podemos escribir

$$\lambda = 2 \frac{d_{\text{HKL}}}{n} \text{sen}\theta_{\text{HKL}} \quad (\text{VI. 4})$$

con  $\frac{d_{\text{HKL}}}{n}$  la familia de planos ficticios.

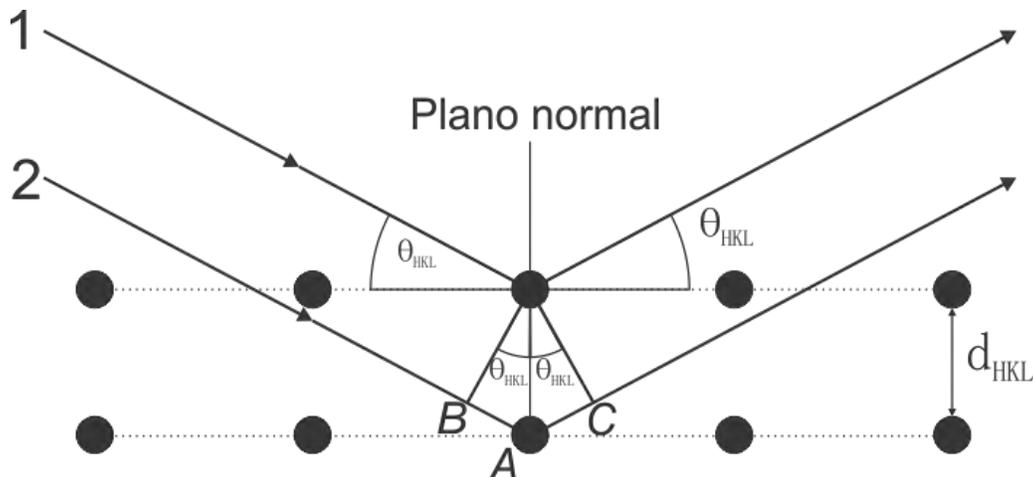


Figura VI.4. Dos planos reticulares del cristal presentarán el fenómeno de la difracción siempre que la distancia entre los planos y el ángulo de incidencia cumplan la condición de Bragg.

### VI.3. Difracción de rayos X por cristales pulverizados.

Después del experimento de Max Von Laue fueron creadas diversas técnicas para analizar la materia por medio de los rayos X; ejemplos de éstas son el método de Bragg, el método de Debije-Scherrer, el método del cristal giratorio y el método de polvos. El método de Debije y Scherrer usa cristales en polvo (triturados) y no un monocristal. La gran cantidad de cristales hace que éstos se acomoden de forma azarosa al ser depositados en un portamuestras. De esta manera se asegura que haya cristales en los que las familias de planos ( $hkl$ ) que los componen estén orientados de tal manera que se satisfaga la Ley de Bragg para rayos X de una longitud de onda dada.

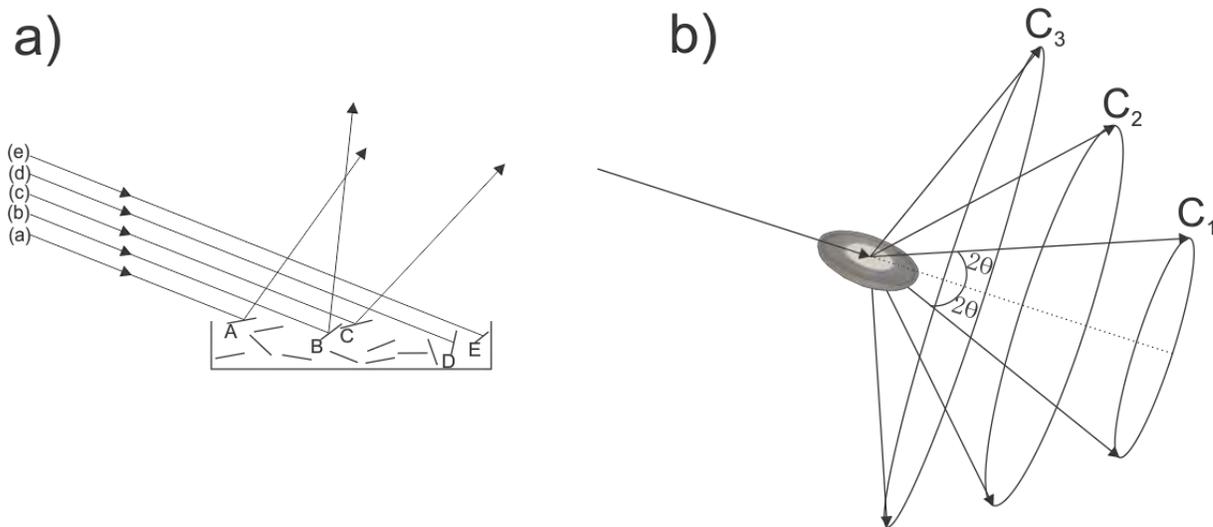


Figura VI.5 a) No todos los granos en los que se ha pulverizado la muestra bajo análisis difractan cuando incide un haz a determinado ángulo sobre la muestra, en esta imagen, sólo los granos A, B y C lo hacen. b) Dada la enorme cantidad de posibles orientaciones, no importa el ángulo en que el haz de rayos X incida sobre la muestra, siempre habrán granos que generen conos de difracción.

De esta manera, cuando se echa a andar un difractómetro de Bragg-Brentano, el haz incide de manera rasante en la muestra, y debido a la disposición azarosa antes explicada habrán cristales que producirán difracción; también, debido a esta azarosidad, la difracción se presentarán en otros ángulos secundarios (conservando el ángulo de difracción). El conjunto de estos otros rayos difractados generará el manto de un cono, al cual llamaremos cono de difracción. Y dado que algunos otros cristalitos difractarán se generará una familia de conos de difracción

coaxiales con el haz incidente, y cuyo ángulo semiápico es igual a  $2\theta$  (Figura VI.5b). La orientación de estos conos es fija, pues no importa si el ángulo de incidencia del rayo cambia, ya sea por un cambio en el ángulo de incidencia del rayo mismo o un cambio de orientación de la muestra, pues al cambiar el ángulo, algunos cristales dejan de difractar, pero otros empezarán a hacerlo. Esta característica es aprovechada por el difractor de Bragg-Brentano, como el usado en estos trabajos de tesis. Anteriormente los conos de difracción se detectaban con placas fotográficas que se introducían dentro de cámaras Debye-Scherrer, obteniendo resultados como los mostrados en la Figura II.3, hoy en día estas películas se han sustituido por detectores electrónicos que interceptan estos conos. El funcionamiento de este método se detallará en la sección VII.3.4.

#### **VI.4. Difracción de rayos X por una placa cristalina en un difractor de polvos.**

Supongamos que tenemos una muestra en la que todos los cristallitos estén orientados de tal manera que las familias de planos racionales que las componen estén alineadas en una misma dirección, este es el caso de una placa monocristalina. Siendo este caso, habrán sólo algunos ángulos, dado un haz de rayos X de una longitud de onda determinada, en los que se presente el fenómeno de difracción. Esto hará que la intensidad de los conos de difracción sea mucho mayor que en una muestra equivalente por polvos, en los que sólo una fracción de las familias totales difractará.

Por poner un ejemplo, tomemos al KCl, cuya estructura se modela con una red de Bravais cúbica tipo *F*. Dada esta característica estructural, un hendimiento en un monocristal será en la forma cristalográfica {100}, por lo que la familia de planos racionales más superficial del cristal será paralela a esta forma cristalográfica y, por lo tanto, todas las del cristal lo serán. Entonces, las únicas familias que difractarán serán aquellas con índices 200, 400, 600 y así sucesivamente.

## Capítulo VII. El Experimento.

### VII.1. Resumen.

Para realizar el experimento se utilizó un cristal de KCl:KBr:RbBr dopado con  $\text{Eu}^{2+}$  al 2% crecido mediante la técnica Czochralski. Se realizó sobre el cristal un proceso de templado, introduciendo una pequeña muestra cristalina en un horno de fabricación propia a una temperatura de 773 K durante 15 minutos, y templada sobre una placa de aluminio enfriada a 183 K con nitrógeno líquido. También se aplicó sobre la muestra un proceso de añejamiento térmico en una mufla Thermo Scientific modelo Thermolyne a una temperatura constante de 523 K. Para determinar la estructura exacta de la matriz cristalina se utilizó la técnica de difracción de rayos X por placa en un espectrómetro Siemens modelo D5000, encontrando que esta tenía una estructura de solución sólida cúbica tipo F cuyo parámetro de red es de  $6.59 \pm 0.02 \text{ \AA}$ .

Para el análisis de la formación y la dinámica de los precipitados y agregados del europio en la matriz cristalina se utilizaron técnicas de espectrofotometría óptica de absorción y emisión con un espectrofotómetro Varian Cary 50 y Varian Cary Eclipse, respectivamente. Se tomaron dichos espectros después de haber sido crecido el cristal, después de haber sido templado y a diferentes tiempos de añejamiento, a saber: 1, 5, 13, 26, 36, 60, 82, 154, 322, 890 y 1250 horas.

Se encontró que las fases de agregación y precipitación formados en la matriz cristalina durante los procesos de crecimiento, templado y añejamiento térmico se heredan de las sales madre (KCl, KBr y RbBr). El espectro de fluorescencia y absorción de especímenes analizados tal como crecieron son, respectivamente:  $424 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ , y dos bandas, de alta y baja energía, respectivamente, cuyos máximos se reportaron a  $253 \pm 2$  y  $332 \pm 2 \text{ nm}$ , también se midió el desdoblamiento  $10Dq$ , siendo este de  $10800 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros ópticos, tanto de emisión como de absorción, cambian cuando son sometidos a un tratamiento térmico a 523 K hasta alcanzar las 1250 horas. De esa manera el espectro de emisión evoluciona de una única banda bien definida, hasta una banda en la que aparece un hombro de emisión en el ala derecha; este hombro empieza a manifestarse claramente después de las primeras 13 horas de añejamiento, y crece rápidamente hasta las 322 horas, alcanzando en ese momento una cierta estabilidad.

## VII.2. Objetivo.

Caracterización cristalográfica, por medio de difracción de rayos X, de un crecimiento cristalino obtenido a partir de un fundente equimolar de KCl, KBr y RbBr impurificado con  $\text{Eu}^{2+}$ . Así como realizar el seguimiento de las propiedades ópticas de este ión cuando su matriz hospedante se somete a tratamientos térmicos de templado, de 773 K a temperatura ambiente, y de envejecimiento térmico a 523 K.

## VII.3. Detalles experimentales.

### VII.3.1. Los crecimientos cristalinos.

Los especímenes analizados en estos trabajos de tesis fueron dos crecimientos monocristalinos fabricados mediante el método Czochralski (crecimientos 1462 y 1463). Los cristales fueron crecidos por el Fis. Edilberto Hernández Juárez, del departamento de Materia Condensada del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. El crecimiento clasificado con el número 1462 se hizo a partir de un fundente equimolar compuesto de KCl(33.33%), KBr(33.33%), RbBr(33.33%) (Figura VII.1a) al que se le agregó una pequeña cantidad de  $\text{EuCl}_2$  (2% en peso). Antes de fundir la mezcla se sometió a un proceso de secado a 573 K, en seguida, se vertió la mezcla en un crisol de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figura VII.1c) y luego se introdujo durante 5 horas, aproximadamente, dentro de un horno cilíndrico (Figura VII.1c); esto último para desalojar toda el agua que pudieran tener las sales madre. Posteriormente, se introdujo la muestra a un horno, (Figura VII.1b), se tapa el horno y se le extrae el aire, reemplazando a éste por argón, para que la atmósfera de trabajo sea lo más inerte posible.

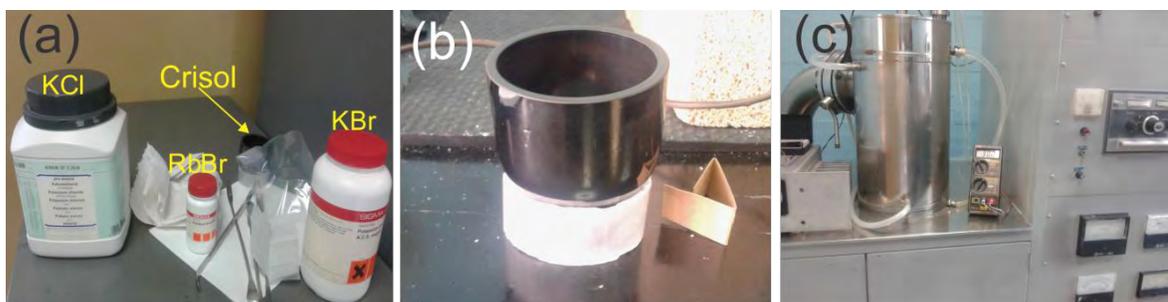


Figura VII.1. Proceso de fabricación de un cristal mediante la técnica Czochralski; a) sales utilizadas para preparar el fundente; b) crisol de alúmina donde se vertió la mezcla a fundir; c) horno utilizado en la fabricación de los cristales usados en este trabajo.

Una vez que la mezcla se ha fundido, se hace bajar una varilla (Figura VII.2a), que consiste en dos tubos concéntricos separados entre sí una cierta distancia. En el extremo inferior de ésta se coloca un monocristal de NaCl (Figura VII.2c), denominado “semilla”, la varilla se inserta dentro del horno (Figura VII.2b) y se baja hasta que la semilla apenas toque la superficie del fundente (Figura VII.2d), así, la superficie de contacto del fundente se adherirá a la superficie de la semilla por cohesión (Figura VII.3a). Posteriormente, la varilla, se hace subir muy lentamente, a un ritmo de 1 cm por hora, mediante un motor de pasos al que está fija la varilla; de esta manera la parte adherida a la semilla se solidificará, empezando a formar el cristal (Figura VII.3b); este proceso continúa hasta obtener un lingote de forma cilíndrica. La formación del cristal tiene una duración aproximada de 12 horas.

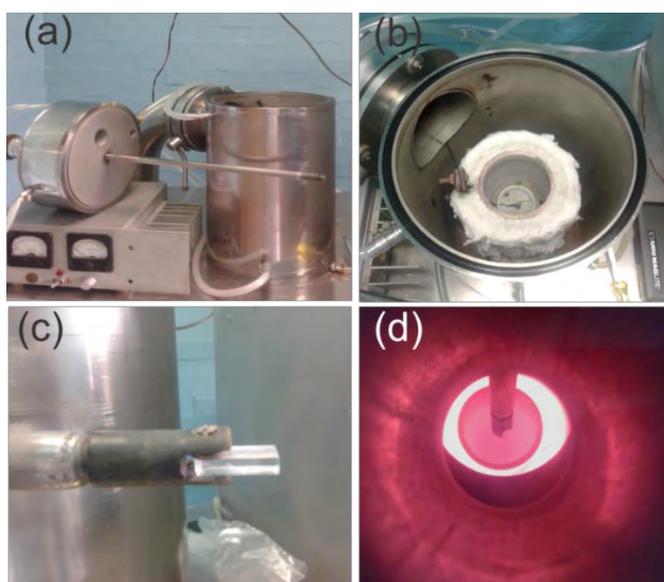


Figura VII.2. a) Horno destapado, se aprecia como la varilla atraviesa la tapa del horno; b) interior del horno, se aprecia que la constitución de éste es similar al horno descrito a detalle en la imagen VII.10; c) detalle de la punta de la varilla; d) interior del horno cuando éste ha alcanzado una temperatura de 1055 K.

La apariencia del cristal, fue la de un lingote con 3 zonas claramente diferenciadas por su opacidad y su blancura, las cuales llamamos “transparente”, “semitransparente” y “opaca”, estas características nos llevaron a pensar que se trataba de un espécimen fallido, por lo que el registro fotográfico, de su llegada al laboratorio y su proceso de exfoliación, no se realizó. Aún así, este crecimiento, se exfolió separando las 3 zonas anteriormente descritas. El cristal se analizó por métodos de EFOA y EFOF para obtener los espectros ópticos de absorción y fluorescencia,

respectivamente de la impureza  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la matriz cristalina; también se analizó por DRXpol para caracterizar la estructura de la matriz cristalina y, para obtener de manera exacta y precisa el parámetro de red; por último, por DRXpla para determinar el alcance del orden dentro del cristal. No obstante, debido a que los picos de difracción obtenidos, en el difractograma de polvos correspondiente a este crecimiento, coinciden en posición con las líneas del patrón internacional de difracción de rayos X para la solución KBr, una de las sales usadas como sales madre en este trabajo, fue necesario crecer un nuevo cristal con una estequiometría no equimolar y constatar que los picos de difracción observados en el difractograma de este nuevo crecimiento no coincidieran con las posiciones esperadas para las líneas de difracción de los patrones internacionales de difracción de rayos X por polvos, correspondientes a los halogenuros alcalinos utilizados como sales madre en este trabajo. Este nuevo crecimiento se numeró como el 1463.

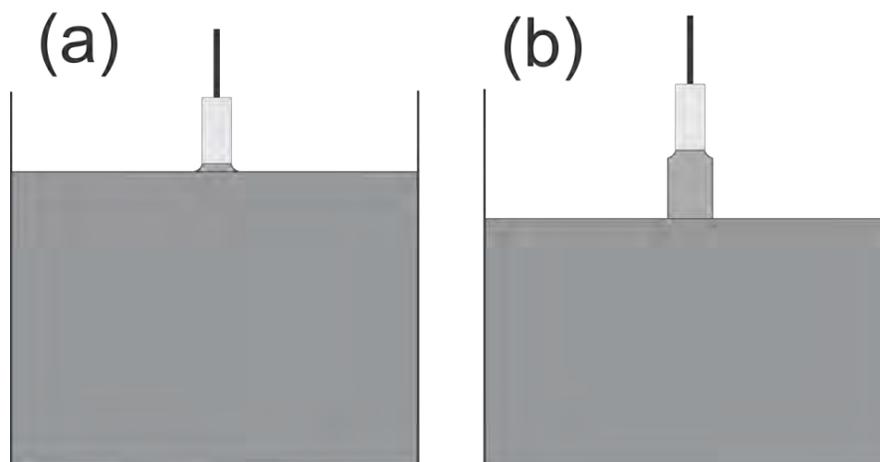


Figura VII.3. a) La semilla cristalina toca la superficie del fundente, y al separarse muy levemente de ella se forma un menisco del fundente debido a las fuerzas de cohesión entre éste y la semilla; b) mientras la semilla se eleva, el fundente se adhiere a ésta, y posteriormente al cristal formado, se solidifica.

El crecimiento clasificado con el número 1463 (Figura VII.4) se fabricó a partir de un fundente compuesto de KCl, KBr, RbBr cuyos porcentajes molares fueron de 65, 25 y 15%, respectivamente, e impurificado con  $\text{EuCl}_2$  (2% en peso), con proceso de fundido y de enfriado igual al del crecimiento 1462. El crecimiento 1463 sólo se analizó por DRXpol, en lo general, para saber si la combinación de las sales madre habían formado una solución sólida; y, en particular, para determinar de manera exacta y precisa el parámetro de red.

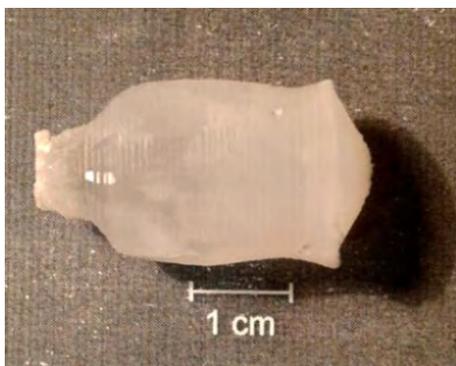


Figura VII.4. Fotografía del crecimiento 1463. Nótese los pequeños “surcos” a lo largo del monocristal. Estos surcos proceden de los sucesivos pasos de tracción vertical con los que se va jalando el lingote en crecimiento.

### VII.3.2. Preparación de muestras.

#### A) Generalidades de la obtención de muestras y de la medición de sus dimensiones.

A su llegada al laboratorio, se realiza un registro fotográfico de los lingotes que se utilizaron en estos trabajos de tesis. En seguida, los lingotes se clivan (Figura VII.5a) sobre los planos de la forma cristalográfica  $\{100\}$  con ayuda de una delgada hoja de navaja. De los fragmentos así obtenidos se extraen las placas necesarias para los trabajos de experimentación.

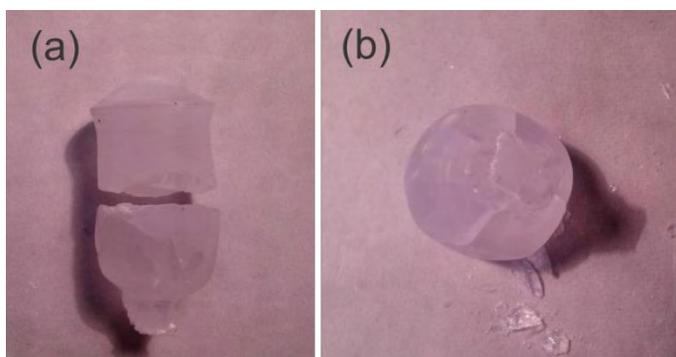


Figura VII.5. a) Crecimiento 1463 exfoliado en 2 partes; b) parte tomada para los análisis que se realizaron a lo largo de este trabajo.

Las dimensiones de estas placas se midieron utilizando un microscopio estereoscópico marca Iroscope (Figura VII.6). Nos auxiliamos de un par de oculares “20X”, el ocular derecho tiene una regla en la lente para medir las muestras que se observan. La medición se realiza contando el número de líneas que abarca el objeto, este número se multiplica por la longitud entre dos líneas. La longitud entre dos líneas ha sido previamente calibrada para diferentes valores de la amplificación (zoom) del microscopio.



Figura VII. 6. Microscopio estereoscópico utilizado para medir las dimensiones de las muestras

### B) Especímenes para DRXpol.

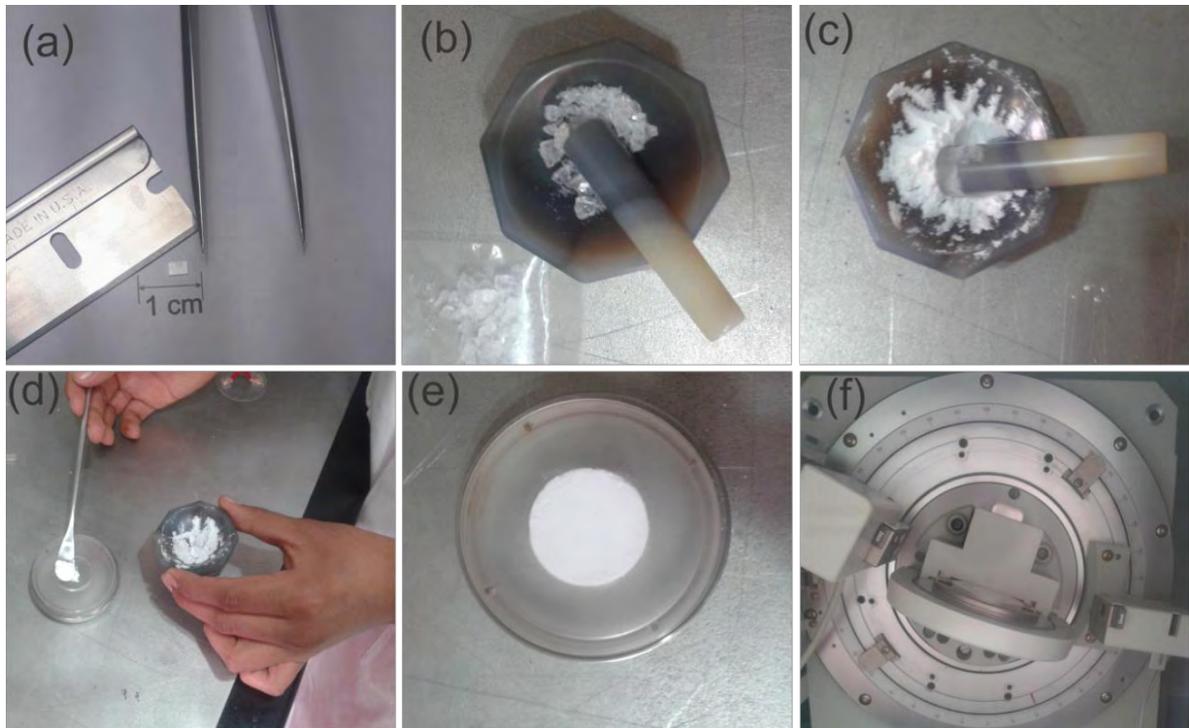


Figura VII.7. Secuencia de la preparación de una muestra cristalina para su análisis por DRXpol; a) exfoliación del monocristal; b) pulverización de la muestra en un mortero de ágata; c) polvo fino obtenido después de una molienda cuidadosa; d) polvo cristalino siendo vertido en el portamuestras; e) portamuestras lleno después de verter la muestra pulverizada; f) portamuestras montado en el difractómetro.

Las placas extraídas para ser usadas en difracción de rayos por polvos tienen un tamaño que no supera los 5 milímetros (Figura VII.7a). Estas placas se pulverizan en un mortero de ágata (Figura VII.7b). La dureza del ágata (7 en la escala de Mohs) permite una pulverización fina

(Figura VII.7c) sin contaminar la muestra bajo análisis. Posteriormente, el polvo se vierte sobre el portamuestras (Figura VII.7d), debiendo procurarse que la superficie del polvo sea coplanar a la del portamuestras (Figura VII.7e). Y, por último, este portamuestras se monta en el difractómetro (Figura VII.7f).

### C) Especímenes para DRXpla.

Se exfolió el monocristal 1462 para extraer de él una placa, cuyas dimensiones fueron:  $2.32 \pm 0.02$  mm de largo (Figura VII.8a),  $2.03 \pm 0.02$  mm de anchura y  $0.482 \pm 0.004$  mm de grosor (Figura VII.8b).

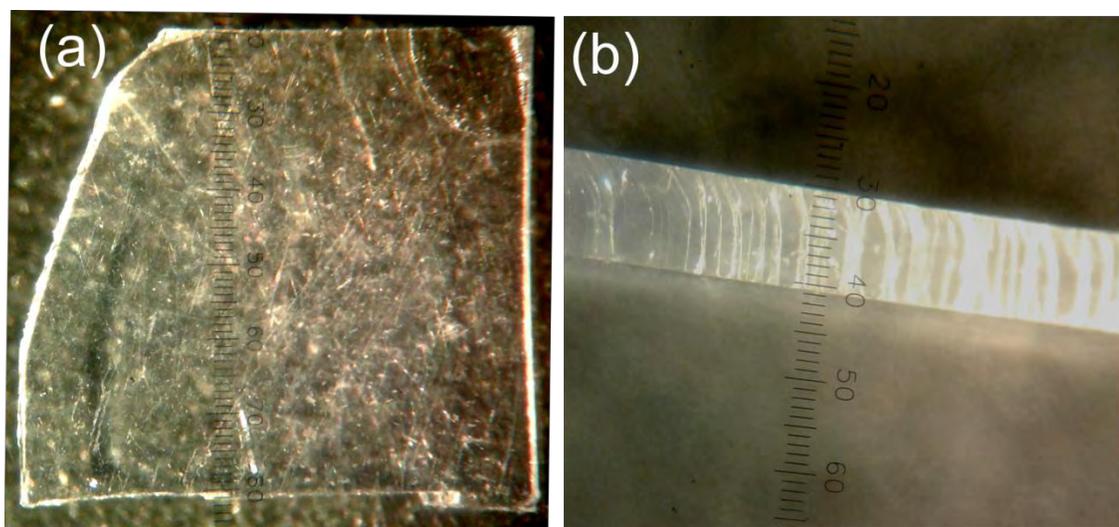


Figura VII.8. a) Microfotografía de área del espécimen usado para DRXpla; b) microfotografía que muestra el grosor de esta muestra.

### D) Especímenes para EFOA y EFOF.

Para la aplicación de estos métodos, se extrajeron un total de 20 placas del crecimiento 1462, las cuales, debido a sus características físicas (grosor y área) eran demasiado frágiles; sólo dos muestras, la 19 y la 20, pudieron resistir los tratamientos térmicos llevados a cabo a lo largo de estos trabajos de tesis. Las microfotografías de estas placas se aprecian en las Figuras VII.9a y VII.9b, mientras que sus dimensiones se enlistan en la Tabla VII.1.

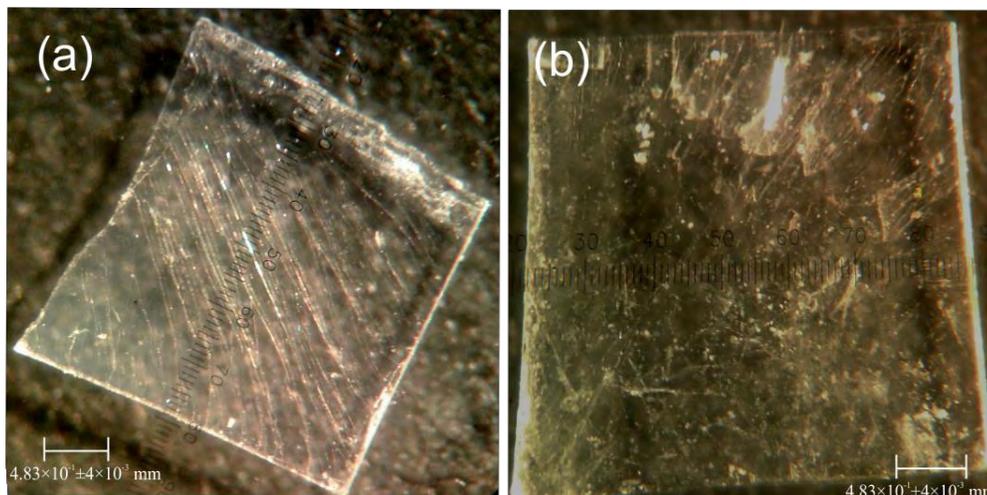


Figura VII.9. a) Microfotografía de la muestra 19; b) microfotografía de la muestra 20. Obsérvese la reglilla usada para medir las dimensiones de las muestras.

Tabla VII.1. Medidas (mm), obtenidas con el microscopio, de las muestras analizadas en este trabajo.

Número de muestra	19	20
Forma	Trapezoidal	Rectangular
Altura (mm)	$2.67 \pm 0.02$	$2.92 \pm 0.03$
Anchura (mm)	$0.327 \pm 0.003$	$0.389 \pm 0.003$
Longitud (mm)	$1.46 \pm 0.01$	$2.72 \pm 0.02$

### VII.3.3. Procesos de templado y añejamiento térmico.

Para estudiar la cinética de agregación del  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la red cristalina del  $\text{KCl}:\text{KBr}:\text{RbBr}$ , se comparan los espectros ópticos obtenidos de la muestra, tal como ésta creció, con los espectros obtenidos de la muestra después de calentarla y luego templarla. Posteriormente, se comparan todos estos espectros con los espectros obtenidos a diferentes tiempos de añejamiento térmico. Además, los espectros obtenidos a diferentes tiempos de añejamiento térmico se comparan, también, entre sí.

El primero de los tratamientos térmicos mencionados en el párrafo anterior consiste en elevar la temperatura de la muestra hasta 773 K y, después, bajar súbitamente la temperatura de la misma a 193 K. Para llevar a cabo estos tratamientos, la placa se coloca dentro de una “chalupa” de alúmina y, en seguida, se introduce durante un período de 15 minutos dentro de un horno cilíndrico fabricado en el propio laboratorio (Figura VII.10a). Al finalizar este periodo de tiempo, se retira la chalupa del horno y, rápida y cuidadosamente, se voltea sobre una placa de aluminio

(Figura VII.10b), previamente colocada cerca de la entrada del horno, para que la muestra caiga sobre ella a la brevedad posible y, así, se enfríe súbitamente. La placa de aluminio tiene forma circular, y se modeló para que pudiera ser colocada encima de un vaso térmico de uso doméstico (Figura VII.10c). La temperatura de la placa de aluminio se disminuye vertiendo nitrógeno líquido dentro del vaso térmico. De esta manera, se logra que la temperatura de la placa sea de 193 K; así, la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y la placa de aluminio durante este proceso fue de 580 K, lo que favoreció un buen templado.

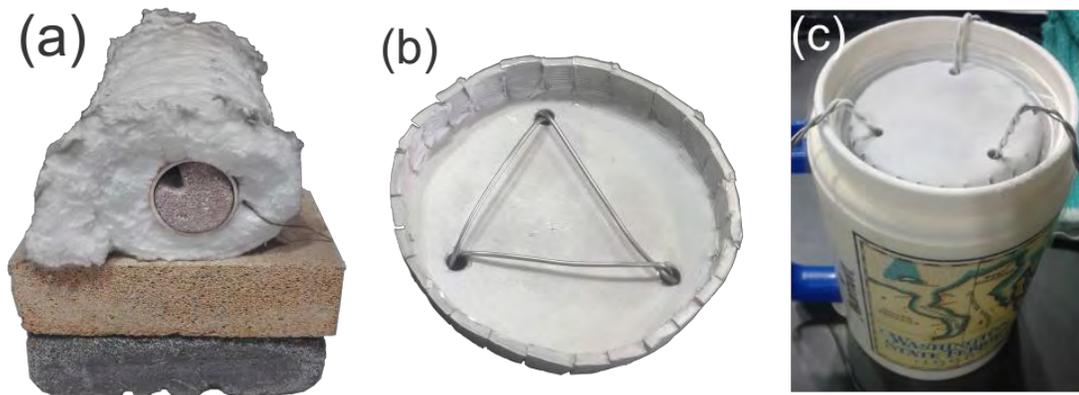


Figura VII.10. a) Fotografía del horno utilizado para elevar la temperatura de las muestras. El horno funciona por medio de una resistencia de Kanthal; b) vista inferior de la placa utilizada para templar las muestras; c) envase utilizado en el templado, el interior de éste es de unicel (Poliesterino extendido, EPS).

Después de templar ambas muestras, cada una se montó sobre una placa de  $\text{SiO}_2$  amorfo (Figura VII.11a). Ya que su espectro de absorción y de emisión, en los intervalos de longitud de onda utilizados en este experimento, es nulo. Y, además, porque el  $\text{SiO}_2$  puede introducirse dentro de la mufla sin que se funda ni contamine la muestra. El uso de la placa de  $\text{SiO}_2$  amorfo, a diferencia de una placa de aluminio, permite no mover la muestra durante los tratamientos térmicos y la toma de espectros ópticos. Esta placa tiene un pequeño agujero circular de 1.2 mm, donde se coloca el espécimen. Para fijar la muestra a la placa de  $\text{SiO}_2$  amorfo se adhirieron, con silicón de alta temperatura marca Dow Corning modelo 732, 3 pequeños trozos del mismo material para crear una “estructura de sostén” (Figura VII.11b). Tanto la placa como los trozos de  $\text{SiO}_2$  amorfo fueron proveídos por el Fís. Héctor Cruz Manjarrez.

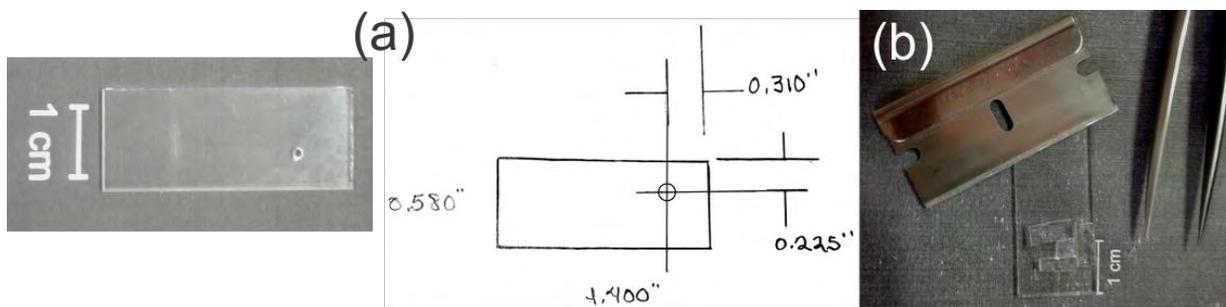


Figura VII.11.a) Placa de  $\text{SiO}_2$  amorfo con su diagrama de dimensiones y posición del espécimen; b).espécimen fijado a la placa por medio de la estructura de sostén.

Una vez montados los cristales se introdujeron dentro de una mufla marca Thermo Scientific, modelo 1500 (Figura VII.12), a una temperatura de 523 K. Los tiempos de añejamiento usados fueron: 1, 3, 5, 13, 26, 36, 60, 82, 154, 322, 592, 890, 1250, y 1700 horas.



Figura VII.12. Mufla utilizada para el añejamiento térmico de las muestras cristalinas. La mufla cuenta con controles electrónicos para ajustar la temperatura de operación.

#### VII.3.4. Difractometría de rayos X por polvos.

Los fines de la difractometría de rayos X por polvos fueron tres:

- i. Saber si el material analizado estaba en estado cristalino.
- ii. En tal caso, saber si éste era una solución sólida o no.
- iii. En todo caso, caracterizar estructuralmente al material de interés.

Los difractogramas se obtuvieron utilizando un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 (Figura VII.13a). Este equipo consta de un transformador de alto voltaje que eleva el potencial eléctrico de 240 a 35,000 V, un panel de control donde se ajustan los parámetros de

operación del tubo de rayos X, y de una cabina de protección radiológica donde se lleva a cabo el fenómeno de difracción. Dentro de esta cabina (véase la Figura VII.13b) hay un goniómetro fijo, en cuyo centro se ubica el porta-portamuestras del aparato. Este porta-portamuestras puede girar en el ángulo  $\theta$  en un intervalo que va desde 0 hasta  $70^\circ$  gracias a un motor de pasos. En el lado izquierdo, se encuentra el “brazo primario” el cual consiste de una “torreta” que encierra al tubo generador de rayos X. El ánodo de este tubo es de cobre. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron: una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo de 30kV y una corriente de 20 mA de electrones viajeros del cátodo al ánodo . El brazo primario cuenta, además, con una rendija de divergencia fija con apertura de 2 mm. Del lado derecho se encuentra el “brazo secundario” (Figura VII.13c), el cual consta de una “rendija de dispersión” con una apertura fija de 2 mm, una “rendija tipo Soller”, una “rendija del monocromador” con apertura de 0.2 mm y una “rendija del detector” con apertura fija de 6 mm; además de un detector tipo “centelleo”.

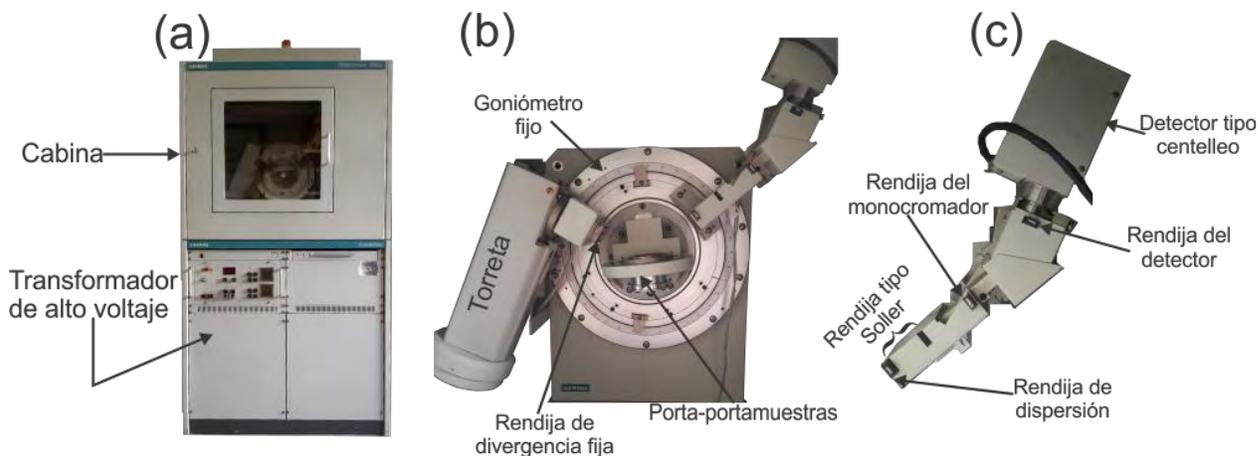


Figura VII.13. a) Fotografía completa del difractómetro utilizado para obtener los difractogramas por polvos y por placa; b) interior de la cámara de difracción; c) brazo secundario del espectrofotómetro.

Del crecimiento 1462, se obtuvieron cuatro difractogramas. El primero, tomado en un intervalo angular del doble del ángulo de Bragg ( $2\theta$ ) de  $4^\circ$  a  $120^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo por paso de 2 s, sirvió para determinar la naturaleza estructural del crecimiento; El espécimen provino de una mezcla de muestras de las tres zonas en las que se dividió el crecimiento según lo descrito en la sección VII.4.1: transparente, opaca y semitransparente. El segundo y el tercero, registrados en un intervalo de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$  con una razón de paso de

0.02°/s, se tomaron para saber si había una diferencia estructural entre la zona transparente del cristal y la zona opaca; los especímenes provinieron, respectivamente, de tales zonas. El cuarto, corrido de 4° a 70° a un ritmo de 0.002°/s, se llevó a cabo tal y como se explicita en la sección VII.5, para verificar la persistencia de la naturaleza estructural del cristal después de añejarlo a 523 K durante 90 horas.

Del crecimiento 1463, se extrajeron muestras para dos difractogramas. El primero, tomado en el intervalo angular de 21° a 42° en  $2\theta$  con una razón de 0.02°/s, se corrió para confirmar la naturaleza estructural del material. El segundo, se corrió de  $2\theta = 20^\circ$  a  $2\theta = 120^\circ$ , a un ritmo de 0.01°/s. Éste sirvió para medir con precisión y exactitud el parámetro de red de la matriz, según el proceso descrito en la sección VII.4.6. Para lo cual se miden primero los valores del doble del ángulo de Bragg que corresponden a los picos de difracción.

### VII.3.5. Obtención de las posiciones en $2\theta$ de los picos de difracción.

Antes de medir las posiciones en  $2\theta$  de los picos de difracción, preparamos el difractograma así:

- a) Para eliminar la señal  $K_{\alpha_2}$ , y tomar en cuenta sólo la contribución  $K_{\alpha_1}$ , usamos la herramienta  $K_{\alpha_2}$  que se encuentra en la función *Scan* de la caja de herramientas *ToolBox* del subpaquete “EVA” del paquete de programación “Diffract AT” propio del difractómetro.
- b) Con el fin de eliminar el ruido en el difractograma, se suaviza éste usando la herramienta *Smooth* de la caja de herramientas *ToolBox*.

Una vez que el difractograma ha sido preparado, se miden las posiciones en  $2\theta$ . Para encontrar los centros de las medidas, se determinan los centros de gravedad de los picos de difracción de interés. Mientras que como incertidumbres de las medidas, se toman las mitades de las anchuras de los picos de difracción; tales anchuras surgen a la mitad de las alturas de los picos (FWMH). Estos centros de gravedad y estas mitades de anchuras se toman de los datos de salida de la herramienta *Create* de la función *Area* de la caja de herramientas *ToolBox* del programa “Diffract AT”. Esta opción habilita al cursor en la pantalla para que se seleccione un intervalo del

difractograma. Esta herramienta permite al programa calcular el área bajo el pico de difracción, para así calcular el centro de gravedad y la anchura del pico a la mitad de su altura.

### VII.3.6. Medición exacta y precisa del parámetro de red.

Para obtener el parámetro de red de nuestro material es necesario tomar en cuenta las diversas fuentes de error que pudieran afectar la medición. Una de estas fuentes es la debida a una posible no coplanaridad entre la superficie del polvo en el portamuestras y la superficie de trabajo de éste. Para poder descontar el error producido por esta no coplanaridad se mezcló la muestra con polvo de silicio (en un porcentaje aproximado de 5% en peso) para ser usado como un estándar interno. Así, cualquier variación posicional observada entre los picos del silicio y las líneas de su patrón internacional podrá ser usada para corregir las posiciones observadas de los picos de difracción de nuestra muestra. En el caso particular de nuestro experimento esta corrección no fue necesaria porque los picos a ángulos altos coincidían mejor que los de ángulos bajos, y siempre debe darse prioridad a los ángulos altos, pues son más exactos.

El parámetro de red de la matriz del material bajo estudio se determinó por el método de Nelson-Riley [1954]. Para ello, primero, asignamos a cada pico de difracción una tríada de índices HKL, asociada ésta a la familia de planos racionales HKL. La metodología de asignación se detalla en la sección de resultados VII.5.1. Posteriormente, calculamos los parámetros de red  $a_{0_{HKL}}$  asociados a las reflexiones de Bragg HKL. Este cálculo se lleva a cabo utilizando la siguiente ecuación [Cullity, 1978]:

$$a_{0_{HKL}} = \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \cdot d_{HKL}$$

Las distancias interplanares  $d_{HKL}$  fueron registradas según los datos que arrojaba el software del difractómetro; estas distancias fueron calculadas electrónicamente, a partir de los valores correspondientes  $2\theta_{HKL}$ , usando la Ley de Bragg (sección VI.2.1). Para este cálculo se tomó un valor de  $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ , correspondiente a la radiación  $\text{Cu}_{K\alpha_1}$  [Cullity, 1978].

El método de Nelson-Riley consiste en graficar los valores  $a_{0_{HKL}}$  vs  $\cos^2\theta_{HKL}$ ; luego, con los puntos obtenidos, se hace una regresión lineal; y, por último usando esta regresión, extrapolamos el valor de  $a_0$  en  $\theta_{HKL} = 90$ .

### VII.3.7. Difractometría de rayos X por placa.

Los fines de la difractometría de rayos X por placa fueron.

- i. Saber cuál es el alcance del orden traslacional dentro del cristal analizado.
- ii. Saber cuál es la orientación espacial de la red cristalina en relación a las caras de exfoliación del cristal.

Por esta difractometría, se obtuvo un solo difractograma en un intervalo  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$ , a una velocidad de  $0.02^\circ/\text{s}$ . Se eligió este intervalo ya que en éste se encuentran los picos de difracción correspondientes a la familia 200 y su primer armónico (400). Para realizar el análisis, la placa se colocó sobre un soporte de plastilina en el centro de un portamuestras metálico (Figuras VII.14a y b). El soporte es necesario para que entre el cristal y la superficie metálica exista el mayor distanciamiento posible con el fin de minimizar cualquier tipo de interferencia creada por la interacción del metal con los rayos X.

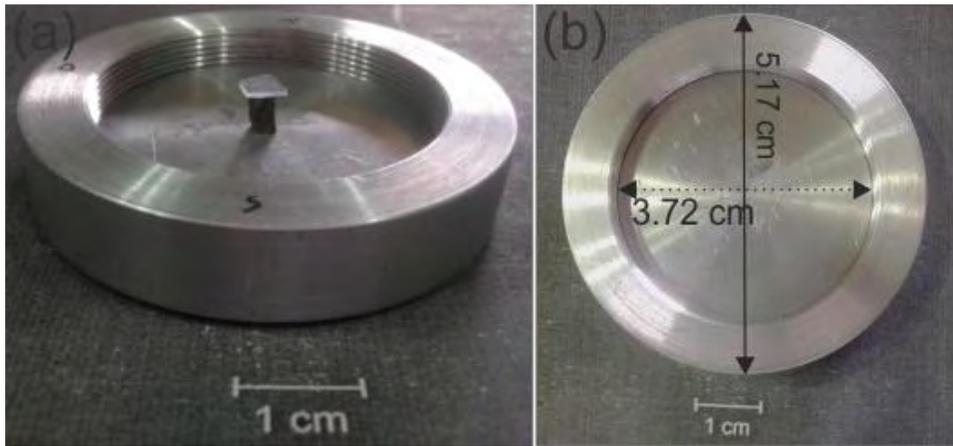


Figura VII.14. a) Muestra cristalina montada sobre el portamuestras metálico; b) vista superior del portamuestras metálico, se muestran las medidas de los diámetros externo e interior.

Un requisito fundamental para llevar a cabo el experimento es que la cara más extensa de la placa cristalina sea coplanar a los bordes del portamuestras. Esto se logra subiendo o bajando la superficie del portamuestras usando su mecanismo de tornillo. Una vez montada la placa, se coloca este portamuestras en el porta-portamuestras del goniómetro del difractómetro.

### VII.3.8. Espectrofotometría óptica de absorción.

Los espectros ópticos de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro UV visible marca Cary modelo 50 (Figura VII.15). La trayectoria óptica del haz dentro de este equipo se detalló en la sección IV.4. Por medio del software auxiliar del espectrofotómetro se ajustaron los parámetros experimentales. Los espectros se tomaron en el intervalo de longitud de onda con que fueron tomados los espectros fue de 200 a 800 nm con una apertura de rendija de 2.5 nm y una velocidad de barrido de 60 nm por minuto.

El cristal se monta sobre una placa de SiO<sub>2</sub> amorfo la cual, a su vez, se coloca sobre un portaplaquetas metálico tal y como se muestra en la Figura VII.17a. Por último, se introduce en el compartimiento de la muestra según se ha descrito en la sección IV.4.

### VII.3.9. Espectrofotometría óptica de fluorescencia.



Figura VII.16. Vista frontal del fluorímetro.

Los espectros ópticos de fluorescencia se obtuvieron usando un fluorímetro marca Cary modelo Eclipse (Figura VII.16). Los componentes de este equipo y la trayectoria óptica del haz dentro de él se describieron en la sección V.3. Como en el caso del espectrofotómetro de absorción, por medio del software auxiliar del fluorímetro se ajustaron las condiciones para llevar a cabo el experimento: el intervalo utilizado fue de 350 a 600 nm, con una apertura de rendija de



Figura VII.15. Vista frontal del espectrofotómetro de absorción.

2.5 nm y una velocidad de barrido de 30 nm por minuto. Para introducir la muestra dentro del espectrofotómetro de fluorescencia, ésta se monta sobre sendas placas metálicas, tal como se muestra en la Figura VII.17b. Por último, el porta-portaplaca se monta sobre el espectrofotómetro de fluorescencia, tal como se muestra en la Figura V.7.

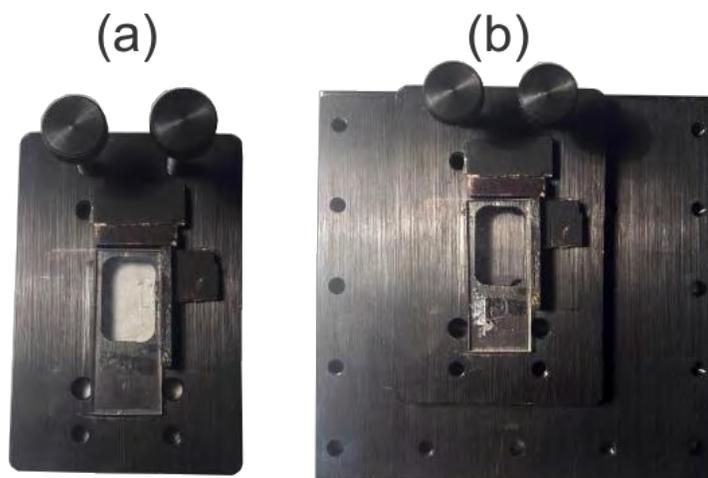


Figura VII.17. a) Placa de SiO<sub>2</sub> montada sobre el portaplaca con la orientación requerida para ser montada en el espectrofotómetro de absorción; b) montaje utilizado para analizar el cristal en el fluorímetro.

### VII.3.10. Extracción y adecuación de los datos espectrofotométricos para el análisis de los espectros ópticos.

Para analizar los espectros de absorción y emisión, los archivos se guardan con extensión .csv. Bajo este formato, los datos de intensidad de emisión o absorción contra longitud de onda de excitación o incidente, respectivamente, se encuentran en diferentes columnas y separados por comas (ver ejemplo en la Figura VII.18). Una vez en este formato, los espectros son manejables por paquetes de programas del tipo de “Origin® Pro”. Nosotros usamos la versión 8 de esta paquetería. En ella, la preparación de los datos se llevó a cabo en 3 y 4 pasos para los casos de las espectrofotometrías ópticas de absorción y fluorescencia, respectivamente. Los pasos a), b) y c) se aplicaron a ambos conjuntos de datos; el paso d) únicamente se realiza en el segundo caso. Estos pasos son:

a) Creación de una línea de fondo, también llamada “línea base”.

i. En una hoja de trabajo (*worksheet*), los datos se ordenan en un par de columnas.

- ii. Usando el comando *plot* y la opción *line*, los datos se grafican asignando la longitud de onda al eje de las abscisas, y la intensidad al eje de las ordenadas.
- iii. Aparecerá, entonces, una ventana que muestra la gráfica resultante, y ésta se selecciona usando el apuntador del cursor. En la barra de menús mostrada cuando la ventana “*graph*” está activa, se sigue la ruta *Analysis*→*Spectroscopy*→*Create Baseline*→*Open Dialog*. Esto abrirá un cuadro de diálogo que muestra del lado derecho a la gráfica seleccionada con una serie de puntos conectados con una línea (Figura VII.18). Esta es la línea de fondo creada automáticamente por el software, su forma puede ser cambiada moviendo los puntos con el cursor; el número de puntos se modifica en la opción *Number of Baseline Points*, pudiéndose crear tantos puntos como el usuario desee. Una vez creada la línea base, se oprime el botón *Apply*; esto cerrará la ventana y creará un nuevo conjunto de datos ordenados en dos columnas, el cual se encuentran en la misma hoja de trabajo que los datos originales.

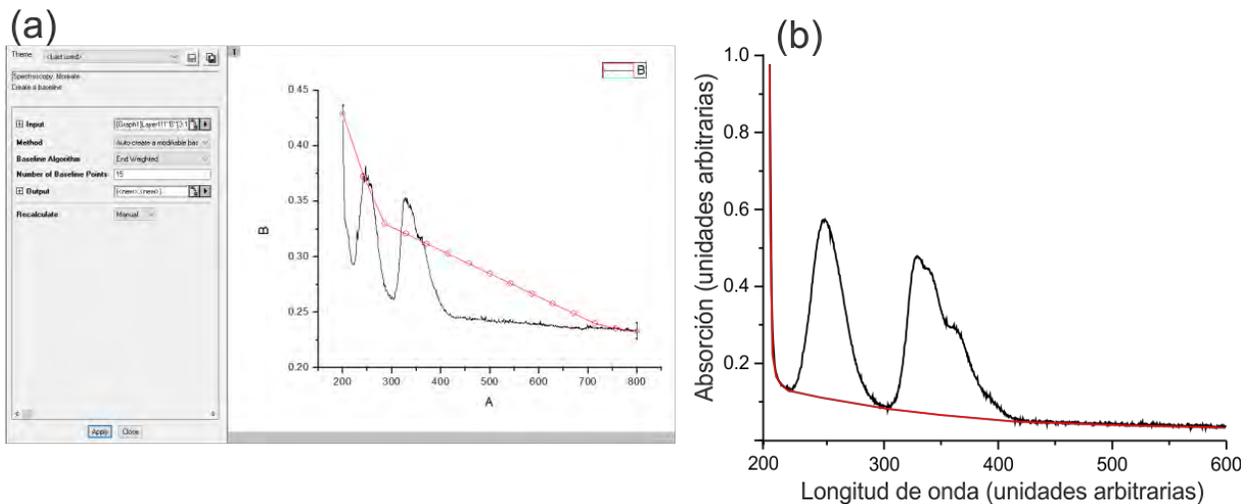


Figura VII.18. a) Línea base (rojo) que el usuario puede adecuar según sus necesidades, para ello se coloca el cursor sobre los círculos rojos y los arrastra a donde considere conveniente; b) línea base usada para los datos de este experimento.

b) Sustracción de la línea base.

- i. Seleccionamos la ventana donde tenemos nuestra hoja de trabajo, damos clic derecho sobre la barra de título y seleccionamos la opción *Show Script Panel*.

Esta opción activa un panel donde podremos introducir las instrucciones necesarias para restar la línea de fondo recién creada a los datos espectrales (Figura VII.19a)

- ii. En la parte inferior del panel, introducimos la instrucción “blsubtract a b;”, donde “a” es el número de la columna donde están los datos correspondientes a la longitud de onda, y “b” es el número de la columna donde están los datos de las abscisas correspondientes a la línea base. En seguida, presionamos el botón *Execute All*. Esto creará una nueva hoja de trabajo titulada “Subtracted1” dentro del mismo libro de trabajo. Graficando este par de columnas obtenemos la resta de la gráfica original menos su línea base (Figura VII.19b).

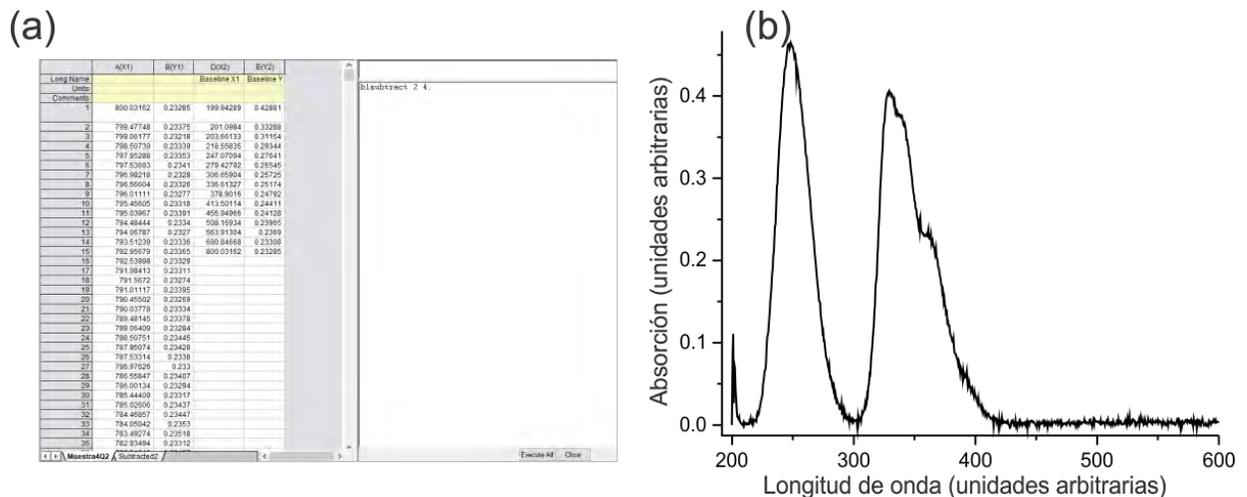


Figura VII.19. a) *Script Panel* donde se ingresa el comando para sustraer la línea base de nuestra gráfica; b) resultado obtenido al sustraer esta línea base.

c) Suavizado.

- i. Se cambia de la venta de los datos a la ventana de la gráfica.
- ii. Se selecciona la curva a suavizar, y en la barra activa de menús se sigue la ruta *Analisis*→*Signal Processing*→*Smoothing*→*Open Dialog*, lo cual abrirá una ventana, que del lado derecho mostrará a la gráfica, y del lado izquierdo una serie de parámetros que podemos ajustar para obtener el suavizado deseado (Figura VII.20).

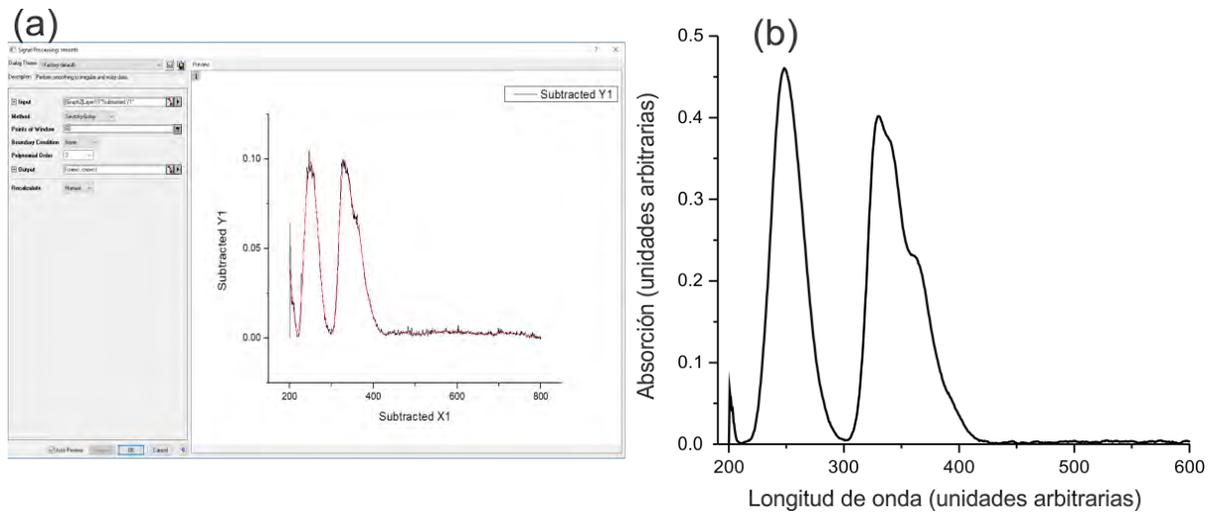


Figura VII.20. a) Panel donde se controlan las condiciones de suavizado de una gráfica; b) resultado final suavizado.

d) Normalización de los datos.

- i. Para normalizar, se sigue la ruta *Analysis* → *Mathematics* → *Normalize* → *Opendialog* → *Normalizemethods* → *Divide by a specified value*. Esto mostrará el cuadro de diálogo, Figura VII.21.

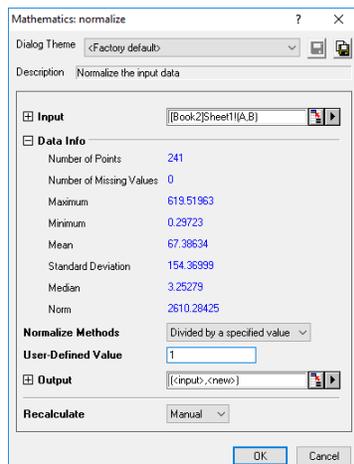


Figura VII.21. Cuadro de diálogo *Normalize*, utilizado para normalizar todas las curvas a un valor de referencia.

- ii. En la caja de texto *User-Defined Value* se coloca el cociente del área a normalizar con el área que se va a tomar como referencia, en nuestro caso este valor de referencia es el área del espectro correspondiente a la muestra recién templada.

## VII.4. Resultados y análisis.

### 4.1. De la difracción de rayos X.

#### A. Caracterización estructural de la matriz de $\text{KCl}(1/3):\text{KBr}(1/3):\text{RbBr}(1/3)$ .

A continuación, se muestra en la figura VII.22 el difractograma de polvos de una muestra extraída del crecimiento 1462. Con el propósito de comparar entre sí este difractograma y los patrones de líneas de difracción correspondientes a las sales madre, estos patrones se muestran también en la figura VII.22 (líneas rojas, KBr; líneas azules, RbBr; líneas negras, KCl). Tales patrones se tomaron del Archivo de Difracción de Polvos (*Powder Diffraction File, PDF*) del Centro Internacional de Datos de Difracción (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*), según los trabajos de Swanson & Tatge [1950], Swanson *et. al* [1957] y Copper & Rouse [1973].

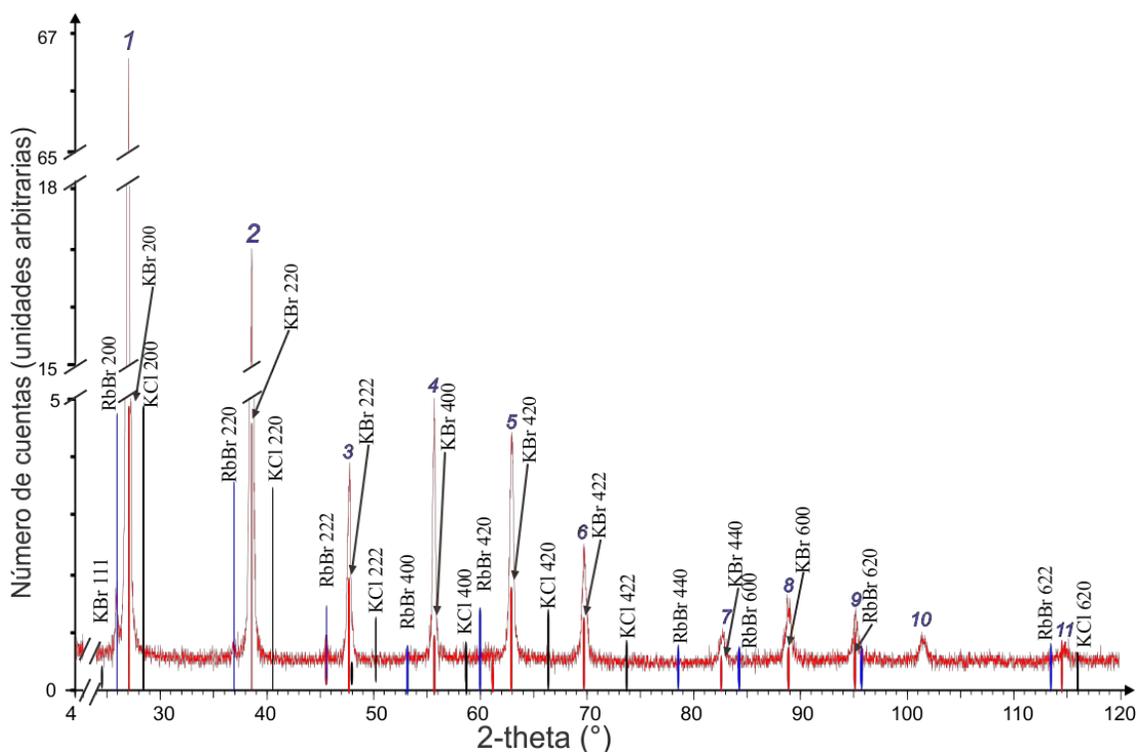


Figura VII.22. Difractograma de polvos del crecimiento 1462 junto con los patrones de líneas de difracción de las sales madre (líneas rojas, KBr; líneas azules, RbBr; líneas negras, KCl), colocando sobre cada una de las líneas el nombre de la sal madre a la que pertenece así como su triada de índices HKL.

El difractograma bajo análisis consta de 11 picos de difracción bien definidos (1-11, en la

figura) los cuales corresponden a las familias de planes racionales con tríadas de índices de reflexión 200, 220, 222, 400, 420, 422, 440, 600, 620, 622 y 640, respectivamente. La asignación de estas tríadas se hizo observando que las reflexiones de Bragg del difractograma del lingote están entre las líneas de difracción correspondientes a las reflexiones de Bragg del RbBr, KBr y KCl. Más aún, se puede ver también que los picos de difracción coinciden en posición con las líneas patrón correspondientes al KBr. De esta situación se sigue que, a partir del difractograma de marras, es imposible saber si la muestra es o no es una solución sólida. Para discernir esto, como ya se mencionó en la sección VII.4.1, es que se decidió crecer otro monocristal a partir de un fundente preparado con las siguientes concentraciones molares: KCl (65%), KBr (25%) y RbBr (15%). Este fue el crecimiento 1463 y su difractograma se muestra en la Figura VII.23. En esta figura, se conserva el código de colores de la Figura VII.22 y, además, se agrega el patrón de líneas de difracción del Si, el cual se usó como estándar interno.

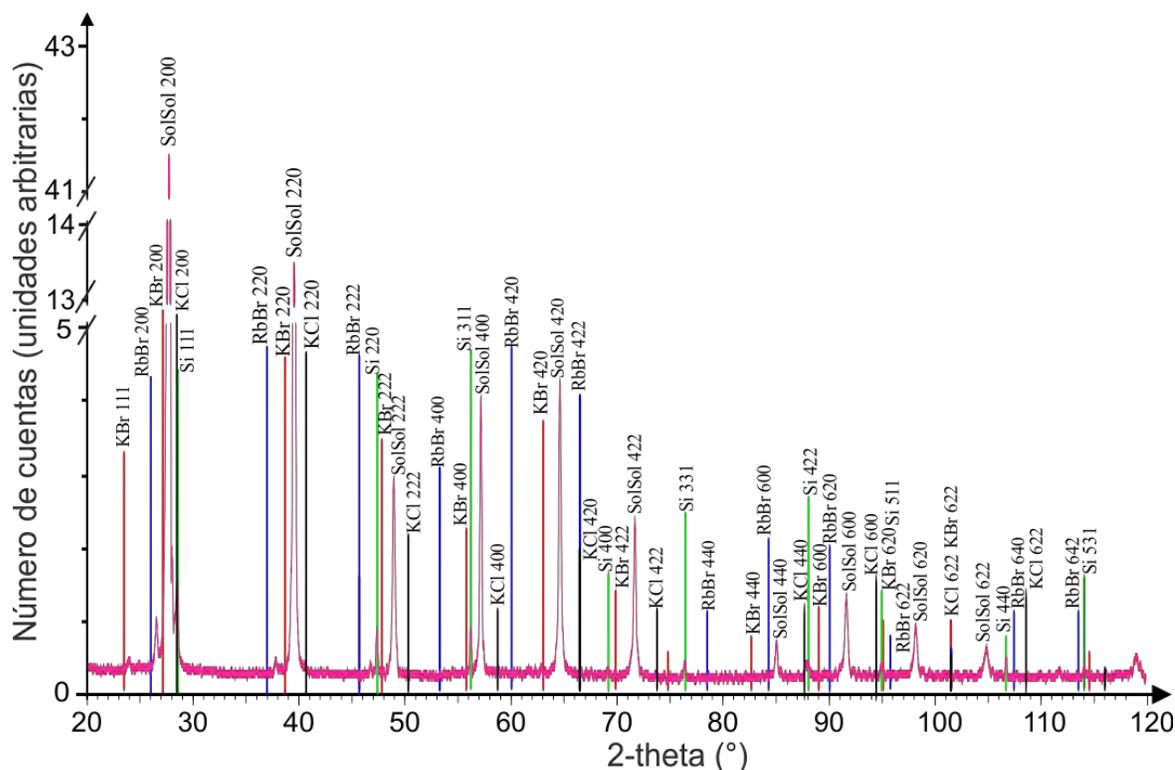


Figura VII.23. Difractograma de polvos del crecimiento 1463 junto con los patrones de líneas de difracción de las sales madre (líneas rojas, KBr; líneas azules, RbBr; líneas negras, KCl), colocando sobre cada una de las líneas el nombre de la sal madre a la que pertenece así como su tríada de índices HKL. También se muestra el patrón de líneas de difracción del silicio (verde).

En la Figura VII.23, puede verse cómo los picos de difracción del crecimiento 1463 se han movido respecto a los picos de difracción del crecimiento 1462, acercándose más a las posiciones correspondientes a las líneas de difracción del KCl. Este desplazamiento permite establecer la secuencia posicional RbBr-KBr-Lingote-KCl para todos los picos observados. Tal orden secuencial revela que el crecimiento 1463 es una solución sólida, que puede ser estudiada con una red de Bravais cúbica tipo F, cuyo parámetro de red tiene que encontrarse entre los valores de los parámetros de red del KBr y del KCl (estos valores pueden verse en la Tabla VII.2). Por lo tanto, el crecimiento 1462 también es una solución sólida, cuya estructura se modela con una red de Bravais cúbica tipo F, con un parámetro de red cercano al del KBr.

Tabla VII.2. Sales madre de los cristales analizados en estos trabajos de tesis, con sus respectivos parámetros de red.

Halogenuro alcalino	KCl	KBr	RbBr
Parámetro de red (Å)	6.2917	6.5966	6.899

**B) Medición exacta y precisa del parámetro de red de la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3).**

Con el fin de medir de manera exacta y precisa el parámetro de red  $a_0$  de nuestra solución sólida, se usó el siguiente procedimiento (con referencia a la Tabla VII.3):

Tabla VII.3. Resultados de la difracción de rayos X por polvos del crecimiento 1462.

HKL	2θ	d <sub>HKL</sub>	$a_{0\text{HKL}}^{+\delta a_{0\text{HKL}} - \delta a_{0\text{HKL}}}$	Cos <sup>2</sup> θ
	(°)	(Å)	(Å)	
222	47.7±0.2	1.906±0.005	6.60 ± 0.01	0.824±0.003
400	55.7±0.2	1.650±0.005	6.60 ± 0.01	0.783±0.001
420	63.0±0.2	1.480±0.005	6.60 ± 0.02	0.727±0.002
422	69.8±0.2	1.347±0.004	6.60 ± 0.01	0.673±0.002
440	82.8±0.3	1.165±0.004	6.59 ± 0.01	0.563±0.003
600	89.0±0.3	1.0995±0.03	6.60 ± 0.01	0.509±0.003
620	95.3±0.3	1.043±0.002	6.59 ± 0.01	0.454±0.003
622	101.5±0.4	0.994±0.002	6.60 ± 0.01	0.400±0.003
640	114.9±0.4	0.914±0.002	6.59 ± 0.01	0.290±0.003

- Medición de las posiciones angulares  $2\theta$  (segunda columna) de cada uno de los picos HKL (primera columna) de difracción.
- Usando las mediciones anteriores y la Ley de Bragg (ecuación VI.2), se calcularon las correspondientes distancias interplanares  $d_{\text{HKL}}$  (tercera columna).
- Con tales distancias, se obtuvieron, para cada una de ellas, los valores  $a_{0\text{HKL}}$  (cuarta columna) correspondientes del parámetro de red. Esto se hizo con ayuda de la ecuación .
- Enseguida, usando el método de Nelson-Riley, descrito en la sección VII.3.6, obtenemos el valor exacto y preciso del parámetro de red de la solución sólida (Figura VII.25). Este valor es:

$$a_0 = 6.59 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

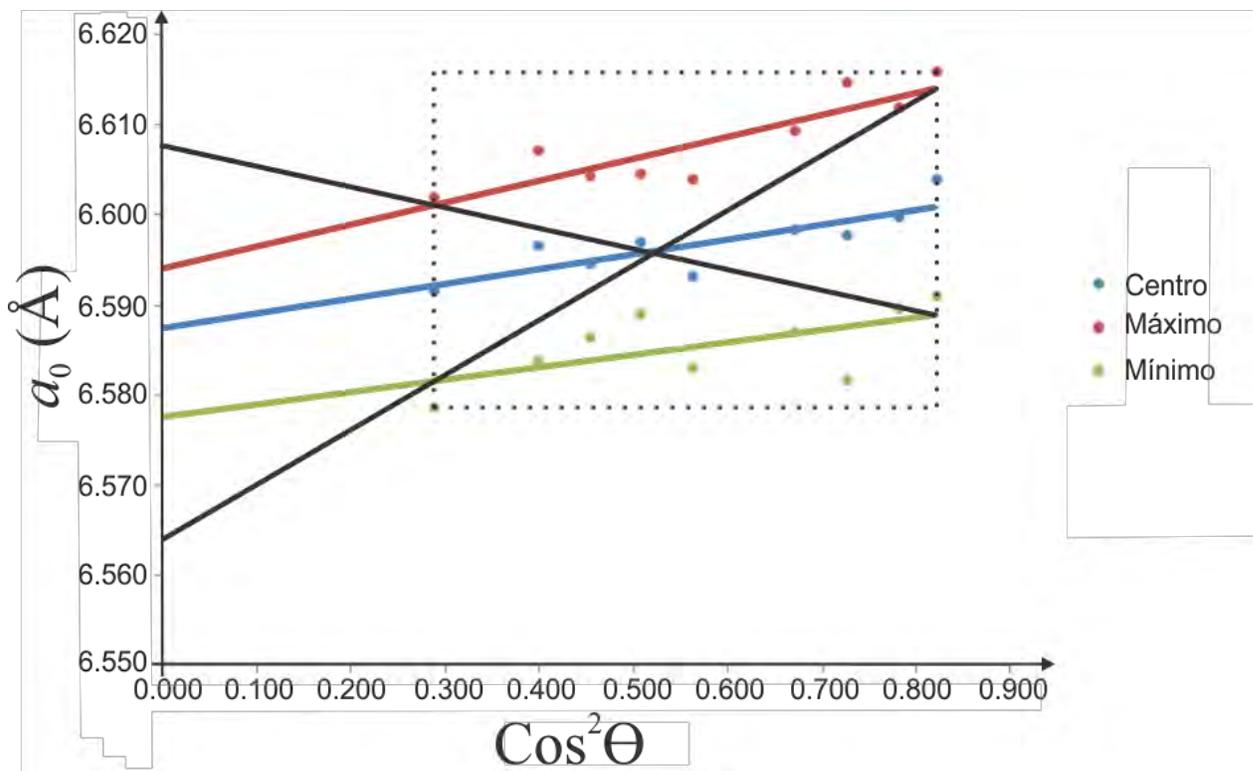


Figura VII.25. Análisis del gráfico obtenido por medio del método de Nelson-Riley para calcular el parámetro de red del crecimiento 1462.

### C) Determinación del alcance del orden traslacional de la red cristalina de la solución sólida.

En la Figura VII.26, se muestra el difractograma de placa de un monocristal exfoliado del crecimiento 1462, cuya metodología de obtención se detalló en la sección VII.3.7. En este difractograma, pueden verse dos únicos picos cuyas posiciones angulares  $2\theta$  coinciden con las de las observadas para los picos 200 y 400 en el patrón de polvos mostrado en la figura VII.22, por lo que estos picos deben estar asociados a las familias 200 y 400.

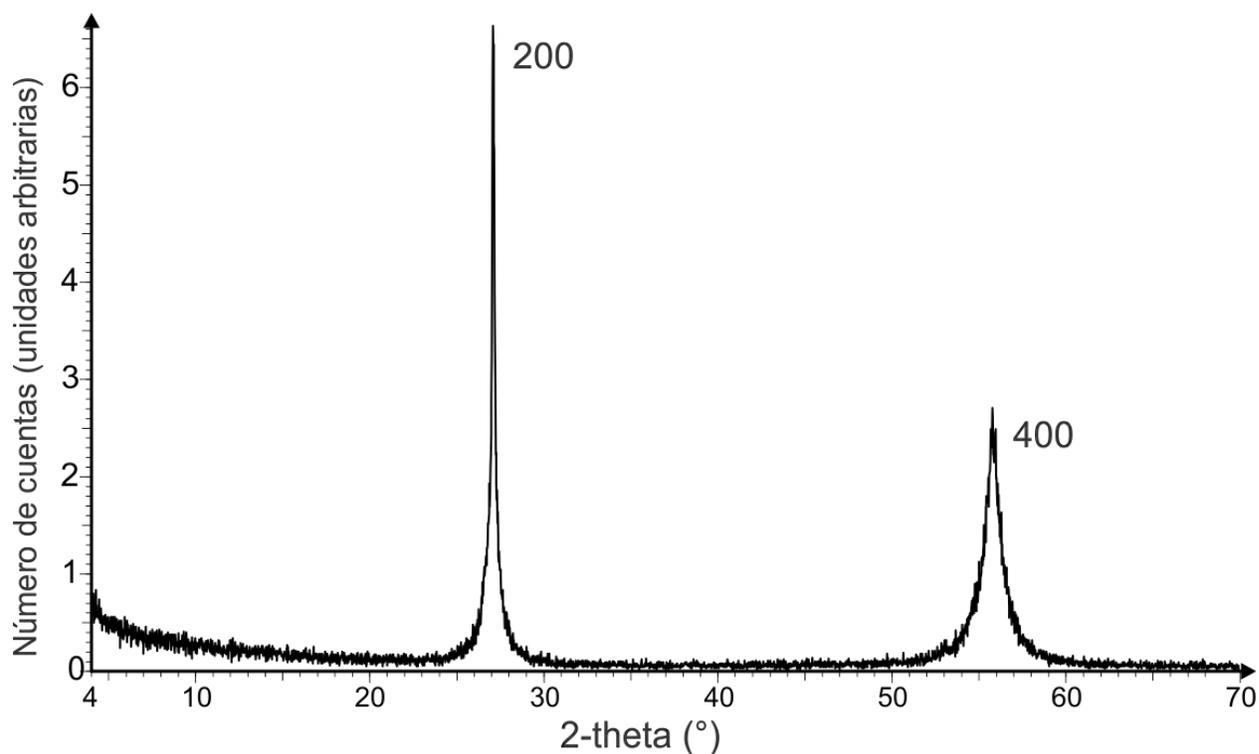


Figura VII.26. Difractograma de una muestra monocristalina en forma de placa. En él se pueden ver dos únicos picos de difracción cuyas posiciones angulares coinciden con las de los picos 200 y 400 en el patrón de difracción por polvo de la Figura VII.22.

La no existencia de picos de difracción asociados a otras familias de planos racionales revela que el alcance del orden traslacional en el crecimiento cristalino bajo caracterización es del orden del tamaño de este crecimiento, es decir, que el crecimiento es espacialmente coherente en toda su extensión.

#### D) Descripción de la orientación relativa de la red cristalina de la solución sólida.

También, de la figura VII.26 se concluye, debido a la manera en que fue montada la placa monocristalina en el portamuestras (descrita en la sección VII.3.7), que los planos de exfoliación mecánica del crecimiento cristalino son paralelos a las caras de la forma cristalográfica {100}.

#### 4.2. De la espectrofotometría óptica de absorción.

##### A) Propiedades ópticas de absorción del $\text{Eu}^{2+}$ en la solución sólida $\text{KCl}(1/3):\text{KBr}(1/3):\text{RbBr}(1/3)$ antes y después del templado térmico.

En la Figura VII.27 se muestra el espectro de absorción óptica una vez que se le ha extraído la línea base y que se ha suavizado (sección VII.4.10) de una placa exfoliada del crecimiento 1462 sin tratamiento térmico alguno. Este espectro consta de dos bandas de absorción: la “banda de baja energía” y la “banda de alta energía”. La primera se extiende, aproximadamente, desde los 310 a los 410 nm con un máximo de absorción  $M_b$  alrededor de  $332 \pm 2$  nm; la segunda, va de los 230 hasta los 310 nm con un máximo de absorción  $M_a$  cercano a  $258 \pm 2$  nm.

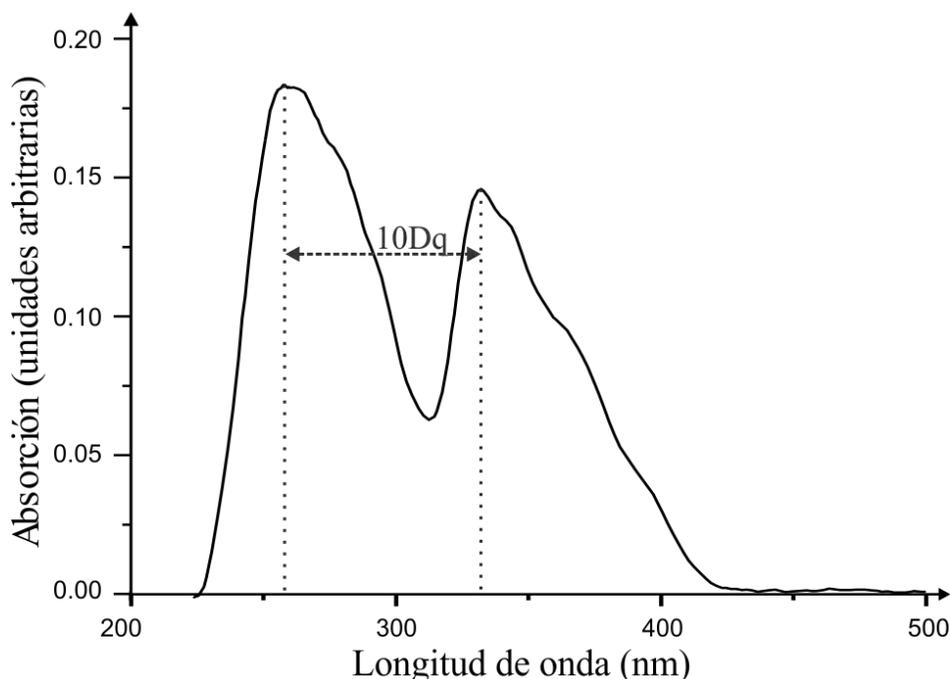


Figura VII.27. Espectro de absorción de una muestra sin tratamiento térmico del crecimiento 1462. Apréciase la estructura de escalera en la banda de baja energía, típica de las 3 sales madre impurificadas con  $\text{Eu}^{2+}$  que conforman a esta solución sólida.

Aún cuando el valor de desdoblamiento  $10Dq$  se toma usualmente como la diferencia entre los centros de gravedad de las bandas de absorción de alta y baja energías, un valor aproximado de este desdoblamiento puede obtenerse restando entre sí las posiciones espectrales de los máximos de estas dos bandas. Así, tomando en cuenta los valores  $M_b$  y  $M_a$  se puede estimar la intensidad del campo cristalino local en el sitio de la impureza en nuestro material. Para ello, aproximamos el valor  $10Dq$  (véase la sección III.3) como la diferencia observada, expresada en  $\text{cm}^{-1}$ , entre  $M_b$  y  $M_a$ . Enseguida, expresamos en  $\text{cm}^{-1}$  tal diferencia, a partir de las mediciones obtenidas en nm.

$$M_a = 258 \pm 2 \text{ nm}$$

$$M_b = 332 \pm 2 \text{ nm}$$

donde se ha estimado una incertidumbre de la mitad de la apertura de las rendijas de incidencia y absorción del espectrofotómetro usado (sección IV.4). Primero expresamos ambas posiciones en cm:

$$M_a = (2.58 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$M_b = (3.32 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Ahora, calculamos el recíproco de ambas cantidades:

$$M_a = (3.8760 \pm 0.0302) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$M_b = (3.0120 \pm 0.0183) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

La resta, entonces, nos arroja la medida del  $10Dq$ :

$$10Dq = 8639 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$$

En la figura VII.27, se puede ver que la banda de baja energía tiene un perfil de tipo escalera, muy típico en las matrices de halogenuros alcalinos impurificadas con  $\text{Eu}^{2+}$ . Esto se puede apreciar en los espectros de absorción del KCl [Rubio *et. al*, 1981], del KBr [Aguilar *at. al*, 1982] y del RbBr [Medrano *et al*, 1983] impurificados con  $\text{Eu}^{2+}$  los cuales se muestran en las Figuras VII.28 a, b y c, respectivamente. Al observar estas figuras se puede apreciar una gran similitud entre los espectros de nuestra solución sólida y los de sus sales madre, lo que sugiere

que estos cuatro espectros tienen un origen electrónico común. Así, de acuerdo a lo descrito en la sección III.3, las bandas de absorción de baja y alta energía de nuestra solución sólida KCl:KBr:RbBr tienen su origen en transiciones electrónicas del orbital  $4f^7$  a los componentes de desdoblamiento por campo cristalino local,  $t_{2g}$  y  $e_g$ , respectivamente, del orbital  $5d$  del ión  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la solución sólida.

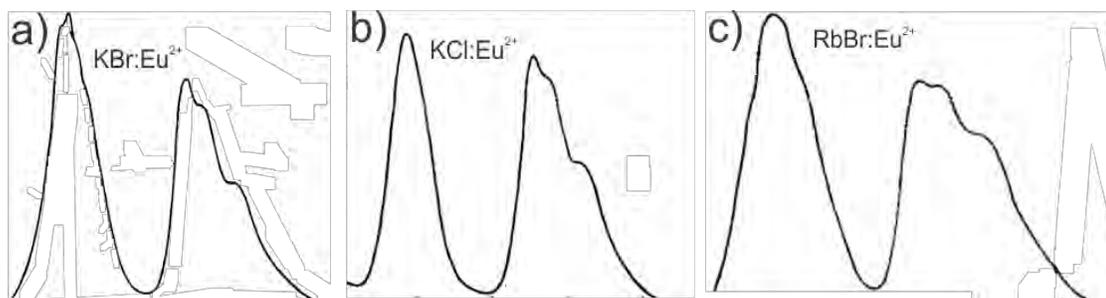


Figura VII.28. Espectros de absorción de las tres sales madre de nuestra solución sólida, tal y como se tomaron de los trabajos citados en el texto principal.

En la Figura VII.29 se muestra el espectro de absorción del espécimen cuyo espectro se muestra en la Figura VII.27, pero una vez que ha sido templado (sección VII.4.3). Este espectro muestra ambas bandas más separadas y una estructura de escalera más marcada. La banda de baja energía se extiende desde los 300 a los 420 nm, con un máximo de absorción ubicado alrededor de los  $328 \pm 2$  nm.

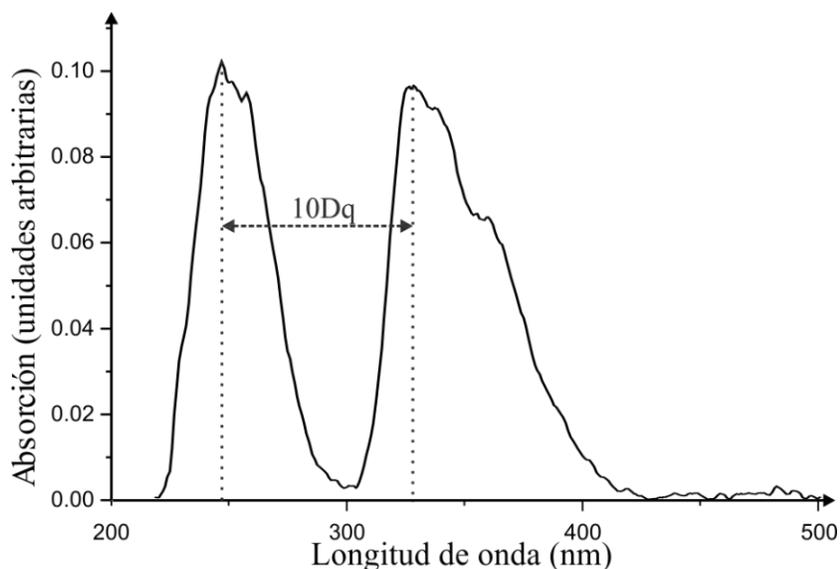


Figura VII.29. Espectro de absorción del crecimiento bajo análisis después de ser sometido a un proceso de templado. Este perfil se ha suavizado y se le ha extraído la línea base.

Por otra parte, la banda de alta energía se extiende desde los 210 a los 300 nm, cuyo máximo de absorción se ubica a aproximadamente en los  $247 \pm 2$  nm. Con estos valores, calculamos un valor aproximado de la magnitud del 10Dq, de manera análoga al caso anterior, el valor obtenido es de  $9998 \pm 143$  cm<sup>-1</sup>. Analizando este par de mediciones notamos dos cosas: los máximos de las bandas se han desplazado, y, la magnitud del 10Dq ha aumentado a consecuencia del templado, es decir, del calentamiento a 773 K y posterior enfriamiento de tal temperatura a temperatura ambiente. El aumento en la magnitud del 10Dq puede deberse a que los estados de agregación y precipitación del ión divalente de europio dentro de la matriz, antes y después de templarse, han evolucionado, es decir, el campo cristalino local que actúa sobre la impureza ha aumentado en intensidad.

**B) Evolución de las propiedades ópticas de absorción del Eu<sup>2+</sup> en la solución sólida KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) durante el tratamiento térmico de añejamiento.**

A continuación, se muestra la evolución del espectro de absorción a diferentes tiempos de añejamiento térmico a 523 K (consúltese la sección VII.3.3), después del templado.

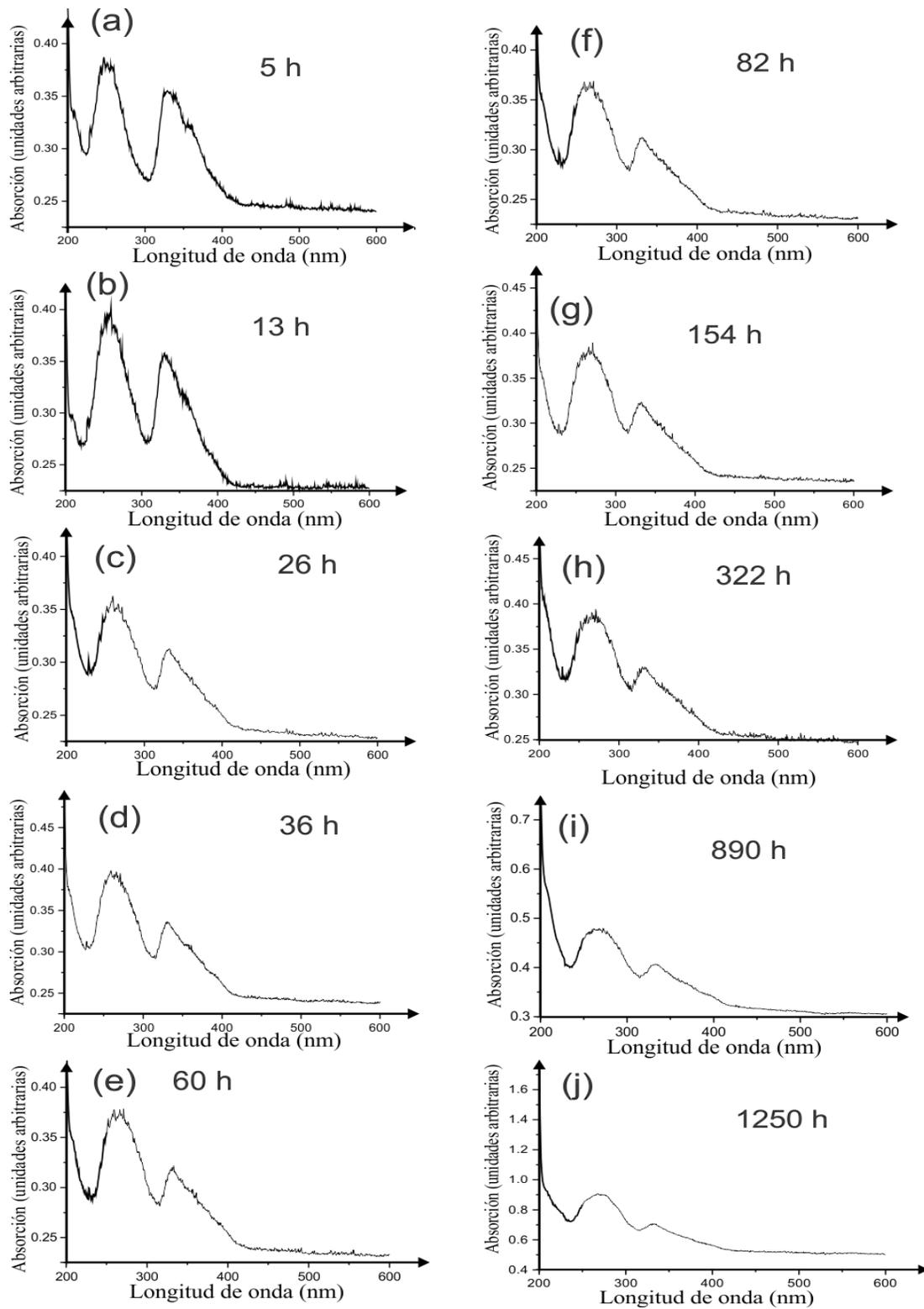


Figura VII.30. Secuencia donde se muestran los espectros de absorción a diferentes tiempos de añejamiento térmico. Estos espectros no han sido tratados con ninguno de los métodos descritos en la sección VII.3.10

Con el fin de apreciar mejor la evolución de estos espectros, se muestran, una vez suavizados (sección VII.4.10a), superpuestos en un solo gráfico en la Figura VII.31

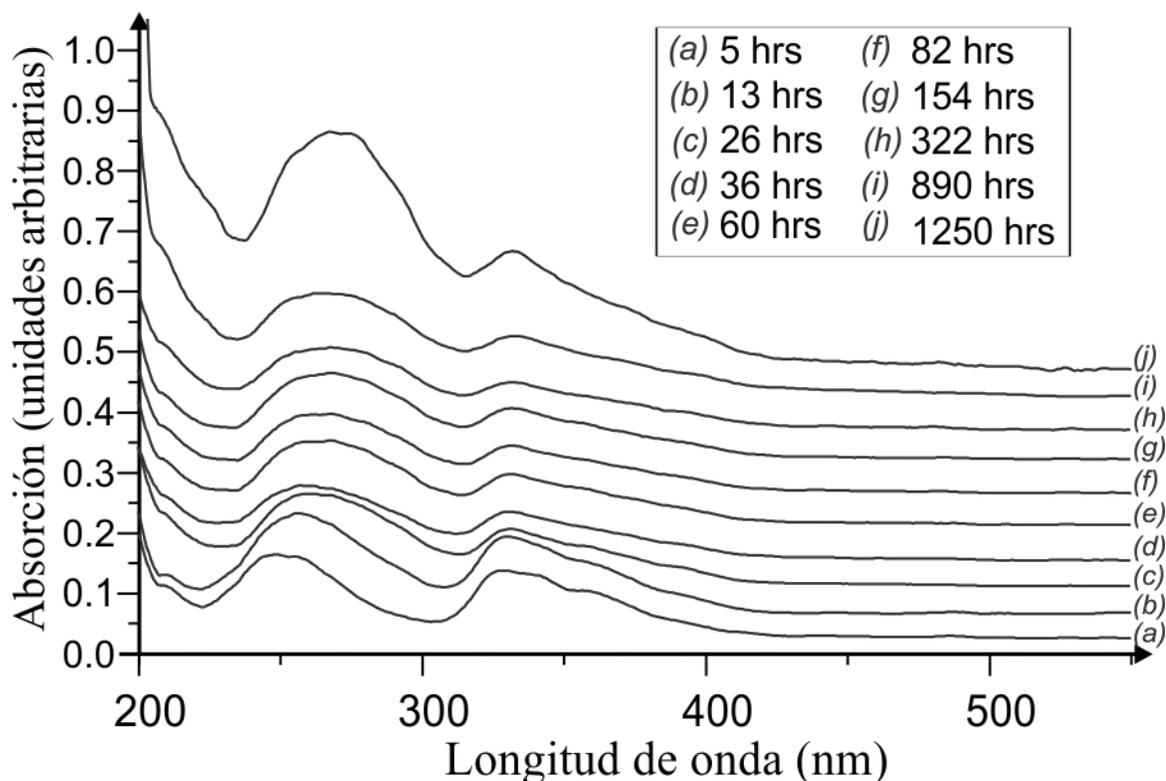


Figura VII.31. Espectros de absorción de la muestra a diferentes tiempos de añejamiento térmico. Con el fin de apreciar mejor los cambios, no se les ha sustraído la línea base.

De esta evolución, el cambio más importante es la progresiva desaparición de la estructura de escalera en la banda de baja energía. Lo anterior, aunado al origen electrónico de esta estructura (sección III.3), indica que han aparecido nuevas fases de precipitación del europio divalente dentro de la matriz cristalina. Estas nuevas fases causan la aparición de otros espectros de absorción con estructuras de escalera similares pero ligeramente desplazadas entre sí. Este desplazamiento pudiera ser la causa de la desaparición de la estructura de escalera en el espectro de absorción del cristal añejado. El surgimiento de nuevas fases de precipitación y agregación del  $\text{Eu}^{2+}$  durante el añejamiento térmico también pudiera ser responsable de la aparición de un ensanchamiento en el ala derecha de la banda de alta energía, que crece a medida que aumenta el tiempo de añejamiento térmico.

Los valores de los máximos de las bandas de alta y baja energías,  $M_a$  y  $M_b$ , respectivamente, a diferentes tiempos de añejamiento se enlistan en la Tabla VII.4.

Tabla VII.4. Cambio de posición de los máximos de absorción de las bandas de alta y baja energías.

Añejamiento (h)	M <sub>a</sub> (±2 nm)	M <sub>b</sub> (±2 nm)	10Dq (cm <sup>-1</sup> )	Añejamiento (h)	M <sub>a</sub> (±2 nm)	M <sub>b</sub> (±2 nm)	10Dq (cm <sup>-1</sup> )
1	247	328	9998±143	60	266	331	7382±100
5	248	328	9835±140	82	269	331	6963±95
8	252	328	9195±130	154	271	331	6689±91
13	258	331	8399±119	322	271	332	6780±91
26	259	331	8396±116	890	273	333	6600±89
36	262	330	7865±108	1250	272	333	6735±91

Estos datos nos dicen que la magnitud del 10Dq disminuye progresivamente a lo largo del añejamiento y, consecuentemente, se infiere que la intensidad del campo cristalino local que actúa sobre la impureza se va debilitando conforme el tiempo de añejamiento aumenta. Este debilitamiento indica que las fases de precipitación y agregación del Eu<sup>2+</sup> evolucionan como resultado del tratamiento térmico, de tal manera que los estados de agregación de la impureza tienden a ser similares a aquellos que predominan antes del templado. Con base en los estudios sobre el Eu<sup>2+</sup> inmerso como impureza en las sales madre de este sistema, podemos esperar que después de templar estos estados se disuelvan en dipolos *I-V* y primeros agregados. La disminución observada del valor 10Dq conforme el tratamiento de añejamiento térmico avanza se estudia a mayor profundidad, analizando la evolución del espectro de fluorescencia durante el añejamiento térmico, enseguida.

### 4.3. De la espectrofotometría óptica de fluorescencia.

#### A) Propiedades ópticas de fluorescencia del Eu<sup>2+</sup> en la matriz de KCl(1/3):KBr(1/3):RbBr(1/3) antes y después del templado térmico.

En lo concerniente a los resultados de fluorescencia, mostramos en la Figura VII.32 los espectros de fluorescencia de la muestra sin tratamiento térmico alguno (línea continua) y después de haber sido templada (línea punteada), superpuestos uno a otro con el fin de facilitar su comparación. Estos espectros constan de una sola banda de emisión cuyos máximos se encuentran en  $424 \pm 2$  nm y  $420 \pm 2$  nm, respectivamente. Es de notarse que la banda de emisión del segundo espectro es muy semejante al de una curva *gaussiana* mientras que en el primero se observa una asimetría derecha. El desplazamiento observado, para la máxima intensidad, y la forma gaussiana del espectro del cristal templado se deben a que las fases de precipitación y agregación de Eu<sup>2+</sup>, formadas durante el crecimiento del cristal, se han disuelto a consecuencia

del proceso de templado quedando sólo dipolos  $I-V$  y dímeros y trímeros. El  $\text{Eu}^{2+}$  que forma parte de estos dipolos y primeros agregados es el que emite en el cristal templado, y lo hace con una distribución de frecuencias de forma gaussiana cuyo máximo de emisión se desplaza a mayores energías que el máximo de emisión de las fases formadas durante el crecimiento del cristal. Este desplazamiento indica, basados en el origen electrónico propuesto para la banda de emisión (sección III.4), que la componente  $t_{2g}$  del orbital  $5d$  se encuentra más separada del orbital  $4f$  en los átomos de europio que forman parte de la fase dipolar que aquellos en los que forman parte de estados de precipitación secundarios.

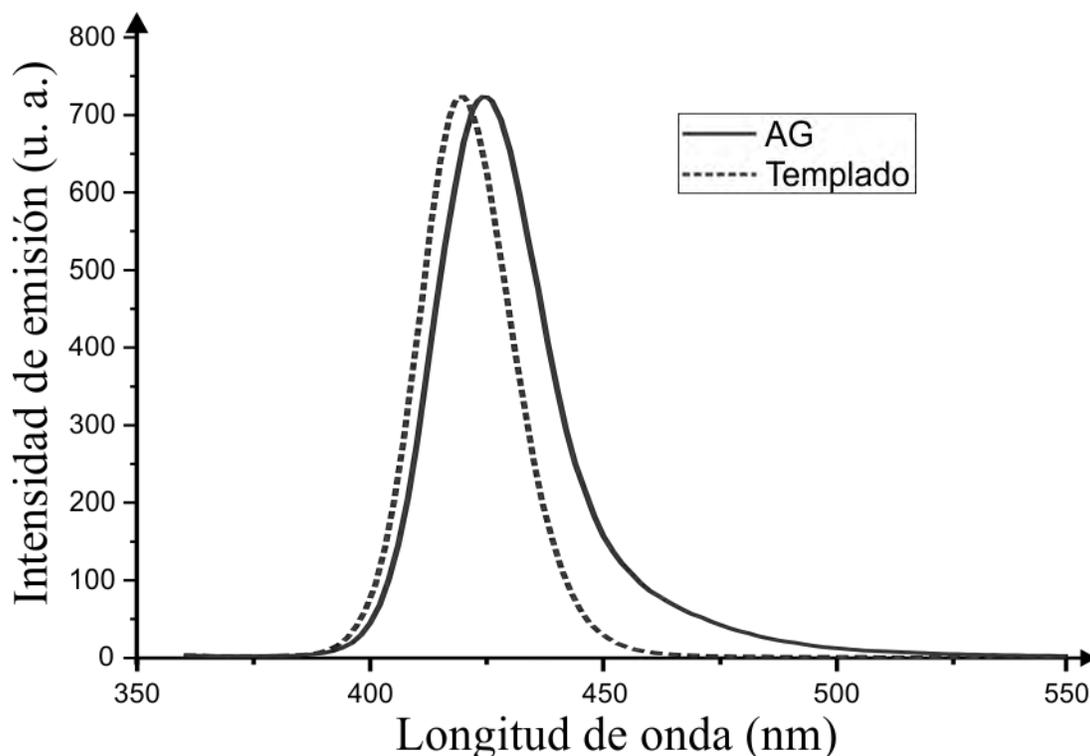


Figura VII.32. Espectros de fluorescencia de la muestra tal como creció y después de ser templada.

**B) Evolución de las propiedades ópticas de fluorescencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz de  $\text{KCl}(1/3):\text{KBr}(1/3):\text{RbBr}(1/3)$  sometida a añejamiento térmico.**

En la Figura VII.33 se muestran los espectros de fluorescencia de la misma muestra con la que se preparó la Figura VII.32, pero después de ser sometida a diferentes tiempos de añejamiento térmico a 523 K. En esta secuencia espectral se observa una marcada evolución del espectro de fluorescencia conforme el añejamiento térmico progresa. Esta evolución indica que el estado de agregación y precipitación del  $\text{Eu}^{2+}$  cambia como resultado del añejamiento térmico.

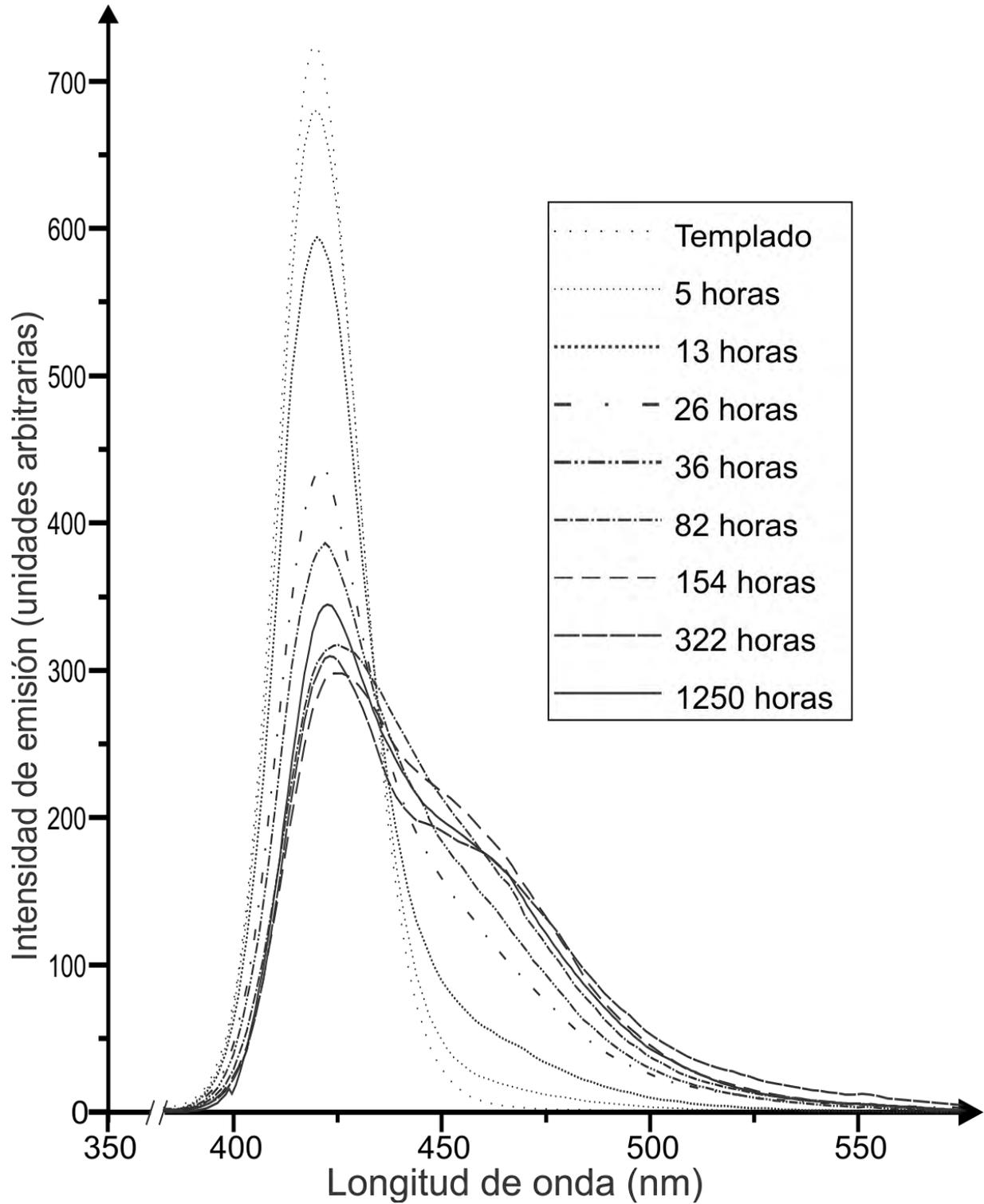


Figura VII.33. Evolución del espectro de fluorescencia del la impureza  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la solución sólida bajo estudio. Los espectros han sido normalizados en al área del espectro correspondiente a la muestra templada. Nótese la variación de la forma del perfil espectral conforme avanza el tiempo de añejamiento térmico.

Con el fin de conocer de forma detallada los cambios sufridos por las propiedades de fluorescencia del ión  $\text{Eu}^{2+}$ , en el sistema de solución sólida bajo estudio, conforme los procesos de agregación y precipitación secundarios se llevan a cabo, se realizó un procedimiento de deconvolución de los espectros bajo análisis en sus diferentes contribuciones de emisión. Este procedimiento se reporta enseguida.

### **C) Criterios seguidos para deconvolucionar los espectros de fluorescencia en sus diferentes contribuciones de emisión.**

Según lo detallado en la sección III.5, las sales madre de la solución sólida, impurificadas con el ión  $\text{Eu}^{2+}$ , presentan 3 fases de precipitación secundaria (excepto el KBr que presenta 2) y un estado de agregación dipolar  $I-V$  (incluyendo dímeros, trímeros, etcétera de estos dipolos). Por esto es de esperar que el espectro de fluorescencia de nuestra muestra bajo añejamiento térmico tenga, como componentes, 4 o 3 bandas diferentes de emisión; cada una de éstas asociada a un estado de agregación y precipitación distinto. Con el fin de conocer cuáles son estas bandas, es decir, cuáles son sus posiciones y anchuras espectrales, así como cuantificar sus respectivas contribuciones, i. e. sus intensidades de emisión, se procedió a deconvolucionar en componentes tipo gaussianos, utilizando la paquetería de programación “Fityk”, los espectros de interés.

Nuestro punto de partida fue deconvolucionar el espectro de la muestra recién templada (línea discontinua en la Figura VII.32). Elegimos este espectro porque sabemos que éste es debido, básicamente, a la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  en forma de dipolos  $I-V$  y sus primeros agregados. El resultado se puede ver en la Figura VII.34. En esta figura, el máximo de la gaussiana única, obtenida de la deconvolución, se ubica en  $420 \pm 2$  nm, y su anchura media a la mitad de su altura (HWHM, del inglés Half Width at Half Maximum) es aproximadamente de  $11 \pm 2$  nm. Como esta posición espectral del máximo de emisión se encuentra entre las posiciones espectrales conocidas de los máximos de las bandas de emisión debidas al estado de dipolos  $I-V$ , y primeros agregados de europio, en KCl (419 nm) [Rubio *et al.*, 1981], KBr (423 nm) [Aguilar *et al.*, 1982] y RbBr (419 nm) [Medrano *et al.*, 1983], impurificados con  $\text{Eu}^{2+}$ , entonces se robustece la suposición de que el espectro bajo análisis se debe, básicamente, al  $\text{Eu}^{2+}$  en estos estados de agregación. Por lo tanto, se tomarán, durante la deconvolución de los espectros de fluorescencia de las muestras que han sido sometidas a mayores tiempos de añejamiento térmico, los valores

obtenidos de 420 y 11 nm como los correspondientes al máximo y al HWHM de una de las bandas de deconvolución. A esta banda se le llamará la “banda 420 nm”.

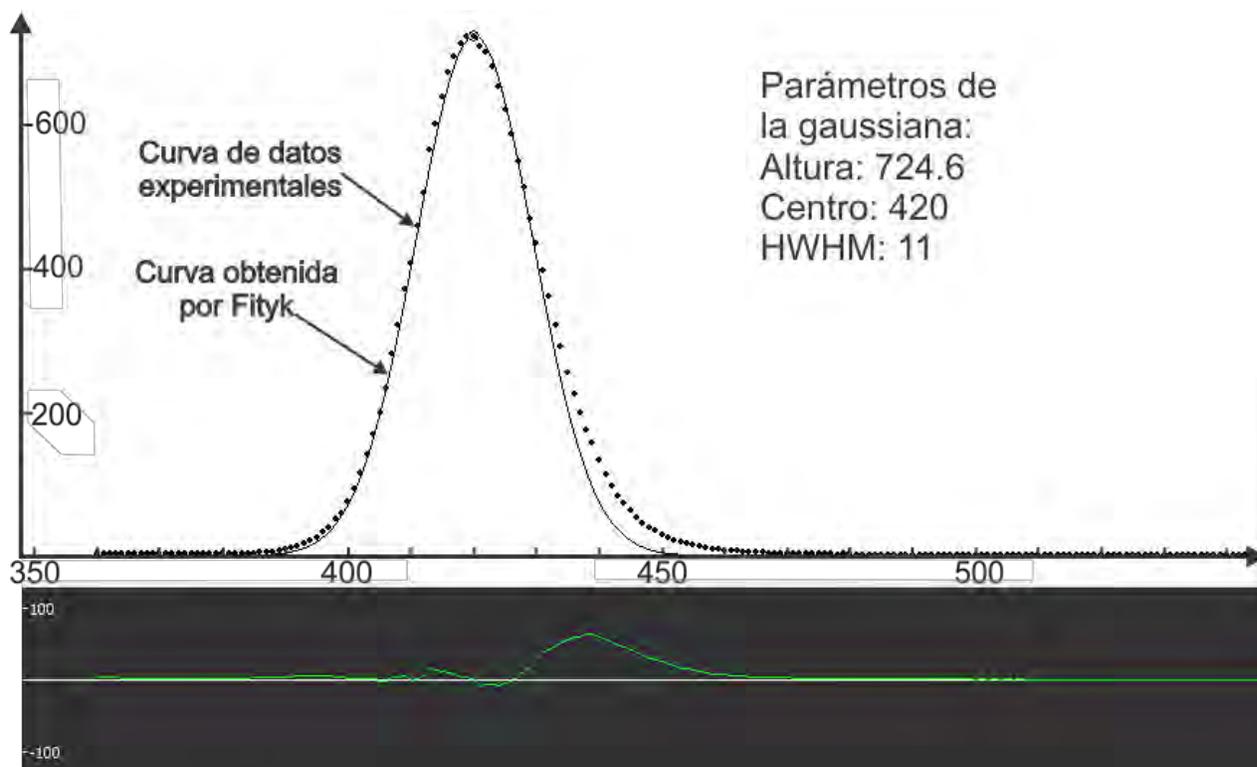


Figura VII.34. Deconvolución del espectro de fluorescencia de la muestra después de ser templada (línea punteada). La línea inferior indica la discrepancia entre la curva analizada y la curva obtenida con las deconvoluciones (línea continua).

Posteriormente, deconvolucionamos el espectro de fluorescencia de la muestra sin tratamiento térmico alguno (línea continua en la Figura VII.32). La deconvolución se limitó a una sola componente gaussiana ya que el espectro es casi simétrico (Figura VII.35). Los valores obtenidos para la posición espectral del máximo y el HWHM de esta gaussiana son  $424 \pm 2$  y  $13.5 \pm 2$  nm, respectivamente. Esta posición es cercana al valor promedio ( $421.3$  nm) de las posiciones espectrales de los máximos de emisión para las fases de dihaluros estables cuyas existencias han sido reportadas [Murrieta *et al.*, 1983] en las tres sales madre, impurificadas con  $\text{Eu}^{2+}$ , para tiempos de añejamiento de 215 h para el KCl [Rubio *et al.*, 1981], 88 h para el KBr [Aguilar *et al.*, 1982] y 48 h para el RbBr [Medrano *et al.*, 1983], a 473 K. Esta cercanía podría indicar que la banda en 424 nm tiene su origen en la aparición de dihaluros estables en nuestro material. Se asignarán los valores de 424 y 13.5 nm como los correspondientes para el máximo y

el HWHM de otra de las bandas por usar para las deconvoluciones bajo desarrollo. A esta banda se le llamará, de ahora en más, la “banda 424 nm”.

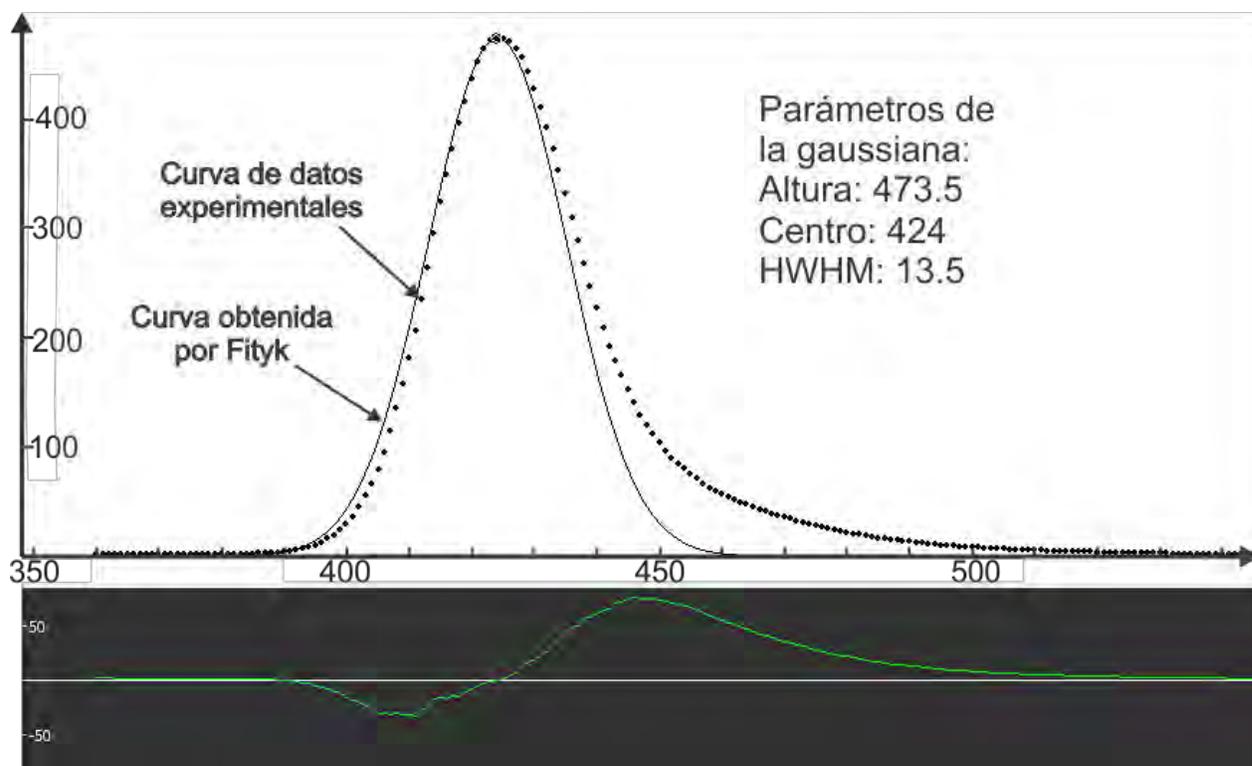


Figura VII.35. Deconvolución del espectro de fluorescencia de la muestra sin tratamiento térmico.

El siguiente paso en este proceso fue tomar el espectro de fluorescencia de la muestra después de haber sido añejada durante 890 h, ya que este espectro ha evolucionado tanto que debería de contener las contribuciones de emisión debidas a todos los posibles estados de agregación del ión impureza en nuestro material. Para encontrar el máximo de la siguiente banda de emisión por usar como componente en los procesos de deconvolución, tomamos como punto de partida el valor promedio (446 nm, según la Tabla III.1) de los máximos de emisión para la fase de dihaluros metaestables en las matrices de las sales madre. La nueva banda componente podría no tener su máximo en el promedio que acabamos de mencionar; probablemente esté desplazada respecto a este valor en una forma similar a como lo está la posición del máximo de emisión de la banda en 424 nm con respecto al promedio (421.3 nm) correspondiente a la fase de dihaluros estables. Para calcular este último desplazamiento, se dividió 424 nm entre 421.3 nm obteniendo 1.00641. Este valor se usó como factor de corrección para proponer un valor inicial de la posición espectral del máximo de la tercera banda de emisión por usar en la deconvolución

de los espectros. El valor resultó ser 449 nm, el cual asignamos a la banda de descomposición correspondiente en este material. Para darnos una idea sobre el valor del HWHM nos basamos en la anchura de las bandas asociadas a la fase dihaluros metaestables, cuyo valor es 22 nm (ver tabla III.2). Estos dos últimos valores se tomarán como los correspondientes a la tercera componente gaussiana de emisión, que denominaremos a partir de aquí como “banda 449 nm”.

Para obtener los valores espectrales de posición y HWHM de una posible cuarta componente gaussiana, se combinó el mejor ajuste automático de deconvolución con un ajuste manual, basado en la posición espectral del máximo de emisión del estado de dihaluros metaestables II de las sales KBr y RbBr. Con base en lo anterior, la posición espectral del máximo de emisión de esta banda se fijó en 480 nm y su media anchura espectral en 22 nm.

El resultado de la deconvolución usando las bandas anteriormente descritas se presenta en la Figura VII.36.

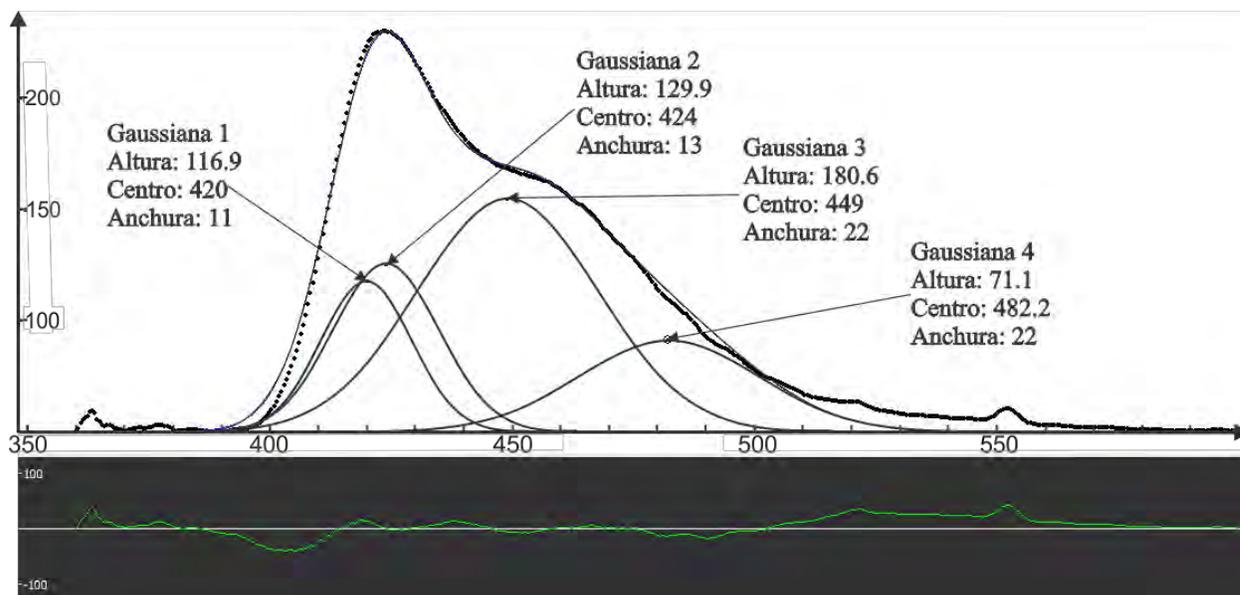


Figura VII.36. Descomposición de la curva de datos en una primera aproximación. Esta curva pertenece al espectro de la muestra después de ser añejada 890 horas. Las zonas de mayor discrepancia son los extremos izquierdo y derecho del espectro.

A partir de la figura se nota que los extremos del perfil son los que presentan mayores problemas para realizar un ajuste perfecto. Esto se soluciona cambiando la anchura y la posición del centro, pero sólo dentro de la resolución ( $\pm 2.5$  nm) experimental espectrofotométrica, que es

el tamaño de la apertura de la rendija en el fluorímetro, con la excepción de la segunda banda, a cuya posición espectral del máximo de emisión se le asignó un valor cercano a 427 nm, por lo que esta banda, finalmente, toma el nombre de “banda 427 nm”. El resultado de este nuevo ajuste puede verse en la Figura VII.37, donde podemos apreciar cómo la discrepancia del ala izquierda disminuye considerablemente. También puede verse que estos pequeños cambios influyen más de lo que podría esperarse en las intensidades de las bandas componentes. El nivel de coincidencia obtenido nos sirvió para obtener la metodología a seguir en las descomposiciones de las demás curvas.

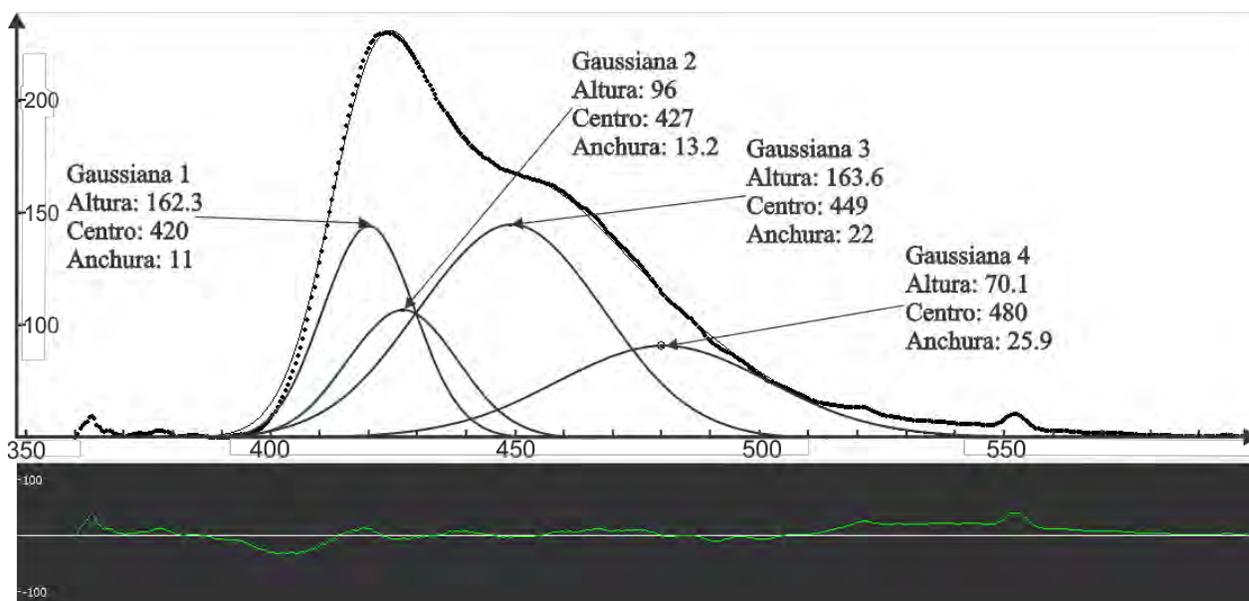


Figura VII.37. Segunda aproximación de deconvolución de la curva de datos.

El último escollo que se nos presentó es que los perfiles, especialmente aquellos de altas horas de añejamiento, tienen una cola muy larga, en el ala derecha, que no puede ajustarse con las 4 bandas hasta ahora encontradas. Este desajuste se comenta en la sección de conclusiones.

#### **D) Deconvolución de los espectros de fluorescencia en sus diferentes componentes de emisión según los criterios adoptados.**

La Figura VII.38 muestra los espectros de fluorescencia, una vez deconvolucionados en sus componentes gaussianas, para diferentes tiempos de añejamiento térmico. La cinética de agregación-precipitación del ión  $\text{Eu}^{2+}$  como consecuencia del envejecimiento térmico se estudia en la siguiente sección.

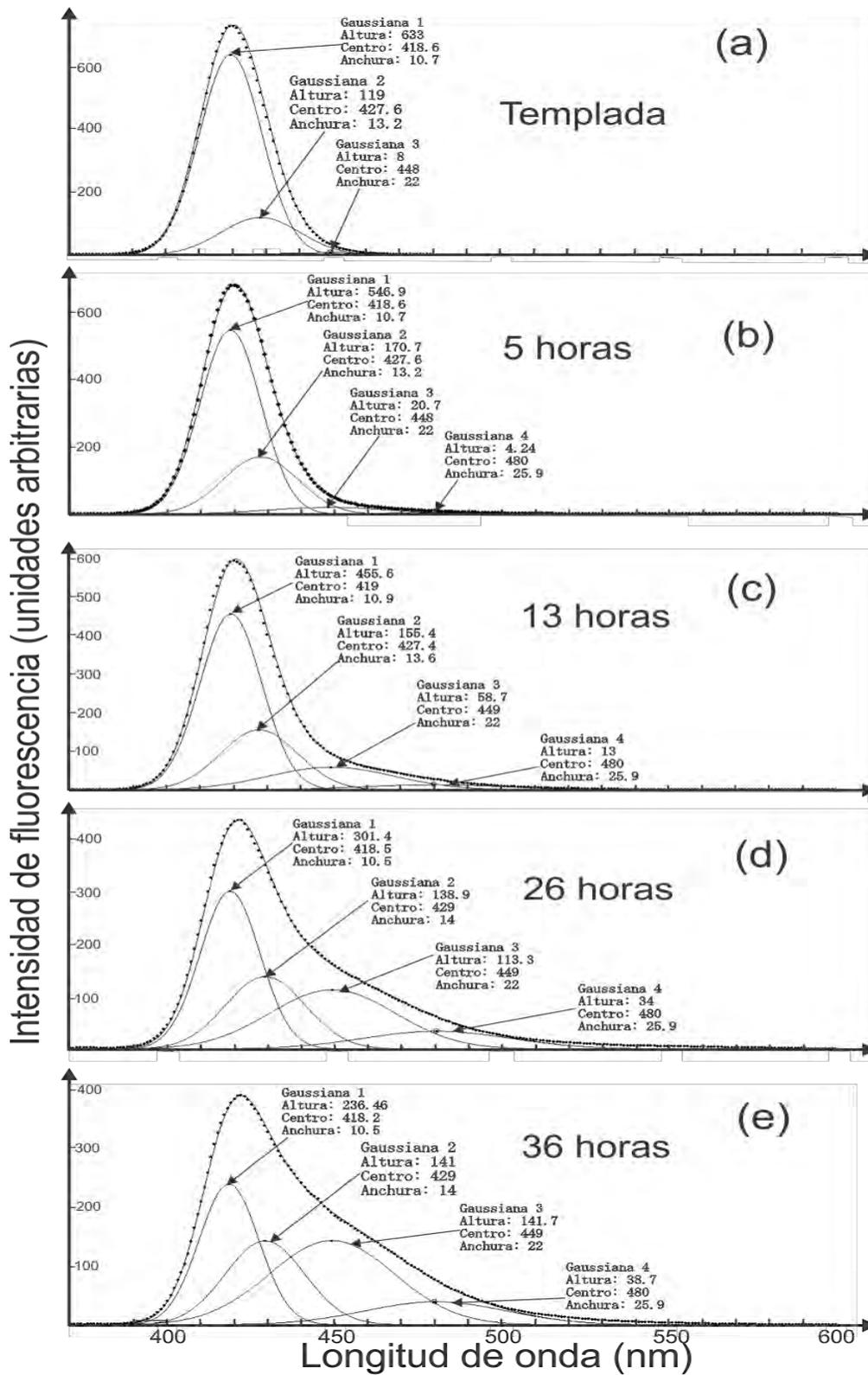


Figura VII.38. Los espectros mostrados en la Figura VII.33 se presentan aquí (líneas punteadas) junto con sus diferentes contribuciones gaussianas de emisión (líneas continuas). También, se han colocado los centros, las alturas y las anchuras correspondientes a estas contribuciones.

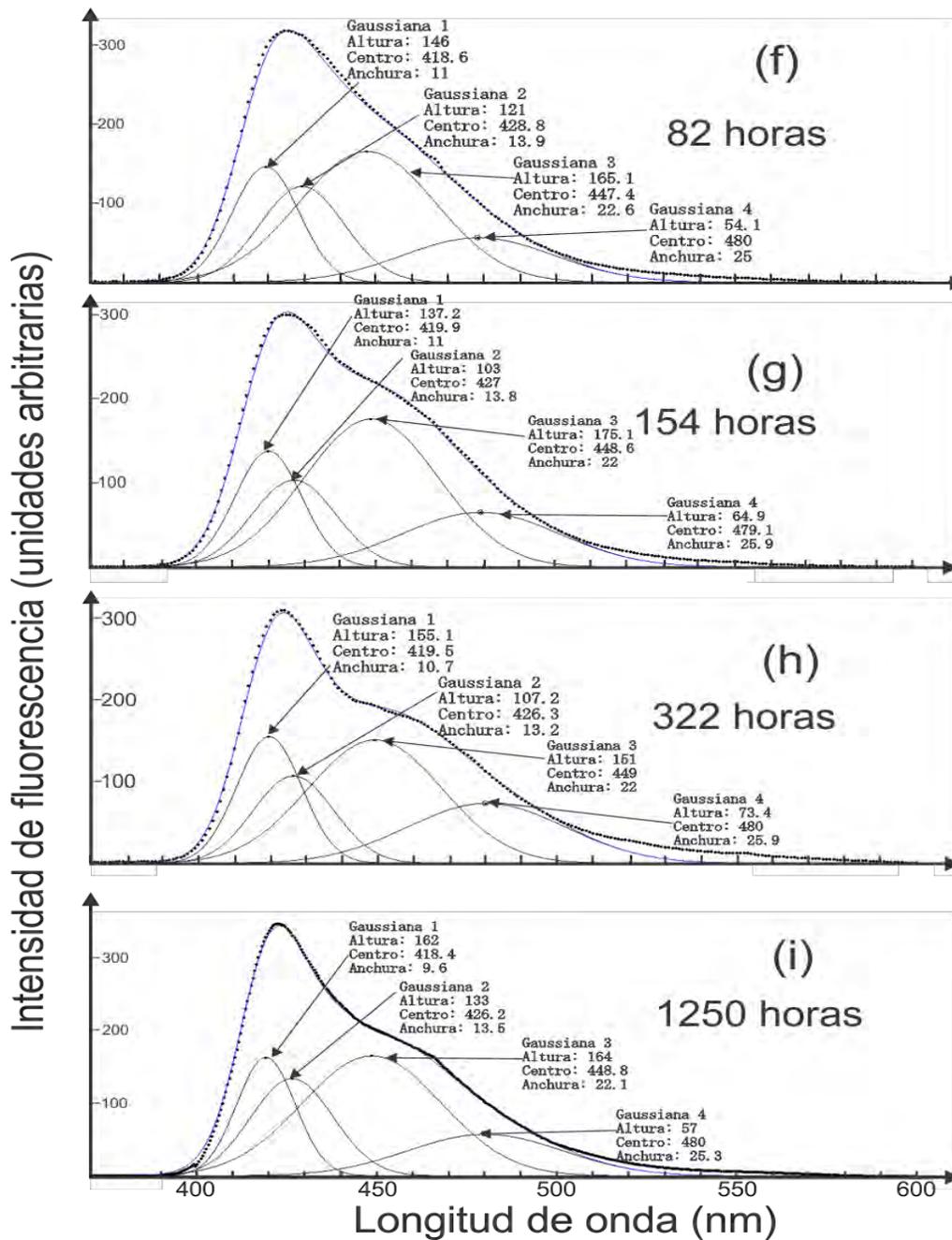


Figura VII.38 (continuación).

**E) Seguimiento de la cinética de precipitación del ión  $\text{Eu}^{2+}$  en la solución sólida de  $\text{KCl}(1/3):\text{KBr}(1/3):\text{RbBr}(1/3)$  a través de la medición de los cambios en intensidad sufridos por las diferentes componentes de emisión durante el añejamiento térmico.**

A lo largo de las deconvoluciones para cada espectro se observa una coincidencia casi total entre los espectros obtenidos en el fluorímetro y la suma de las componentes gaussianas propuestas. Esto indica que los estados de agregación formados a lo largo de los tratamientos térmicos son al menos los cuatro que se han encontrado previamente en los trabajos de F. López *et al.* [1980], J. Rubio *et al.* [1981], M. Aguilar *et al.* [1982] y de Carolina Medrano *et al.* [1983].

Una manera conveniente de estudiar la dinámica de formación de precipitados de  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de nuestra matriz cristalina es monitorear el cambio con respecto al tiempo de añejamiento térmico, de cada componente gaussiana de emisión.

Reconocemos que estas intensidades están sujetas a diversas fuentes de error, tales como: posición de la muestra en el portamuestras, oscilaciones de corriente en la alimentación eléctrica del fluorímetro, cambios en la cantidad de  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz bajo estudio, normalización de los datos, la deconvolución de los espectros y la malla experimental proporcionada por el fluorímetro. Las primeras cuatro fuentes de error se minimizaron, respectivamente, como se detalla a continuación: uso de una placa de  $\text{SiO}_2$  amorfo (sección VII.4.8), uso de un regulador eléctrico, suposición de que la cantidad de  $\text{Eu}^{2+}$  en la muestra se conserva; por último, dado que el proceso de normalización de datos es multiplicar a éstos por una constante, la incertidumbre de los datos también se multiplica por una constante, ya que los datos tienen una incertidumbre despreciable, el proceso de normalización origina una incertidumbre despreciable. Una vez consideradas estas fuentes de error, procedemos a considerar aquella asociada a la deconvolución, la cual se estimó como se describe a continuación: tomamos los valores absolutos de la resta de los valores de las intensidades de emisión de las bandas componentes del espectro de fluorescencia correspondiente a 82 h de añejamiento térmico que se ve en la Figura VII.38 con las intensidades respectivas que se observan en otra deconvolución del mismo espectro, siendo estas operaciones matemáticas (en unidades arbitrarias) las que se describen a continuación: para la primera banda,  $146 - 134 = 12$ ; para la segunda,  $135 - 121 = 14$ ; para la tercera,  $168 - 165 = 3$ ; y para la cuarta banda  $54 - 53 = 1$ . Posteriormente, se dividió cada resta entre el valor correspondiente a la intensidad de emisión de la banda gaussiana que compone al espectro añejado 82 h en la Figura VII.38, con lo que se

obtienen los porcentajes de incertidumbre para cada banda componente, estos valores son: para la banda 420 nm, 4%; para la banda 427 nm, 10%; para la banda 449 nm, 1%; y para la banda 480 nm, 1%. Este porcentaje de incertidumbre se ha tomado como la incertidumbre correspondiente a las demás deconvoluciones de los espectros de fluorescencia. Al final, consideramos la incertidumbre asociada a la malla experimental del fluorímetro. Para estimar dicha incertidumbre, localizamos las coordenadas correspondientes al máximo espectral del espectro a considerar. Tomemos, por ejemplo, el espectro de la muestra después de ser envejecida térmicamente durante 26 horas, las coordenadas del máximo son: 421.07 nm y 437.65 unidades arbitrarias; las coordenadas del punto anterior son: 420 nm y 435.03 unidades arbitrarias; y las coordenadas del punto siguiente son: 423.07 nm y 429.49 unidades arbitrarias. La resta de las intensidades de emisión en el punto central con la del punto siguiente, y la del punto central con la del punto anterior son, respectivamente: 2.62 y 7.69. Tomaremos el valor más grande como la incertidumbre asociada al espectro correspondiente. Los datos arrojados por el análisis experimental nos indican que se tiene un gran desconocimiento sobre la influencia de la contribución de la banda 427 nm al espectro de fluorescencia de la muestra, con respecto al nivel de desconocimiento de las otras tres bandas.

Las intensidades de cada una de las bandas componentes del espectro de fluorescencia, con sus correspondientes incertidumbres, se enlistan en las tablas que mostramos a continuación:

Tabla VII.5. Evolución de las intensidades, normalizadas a un valor de 100 y en unidades arbitrarias, las bandas de emisión que componen los espectros de fluorescencia, durante el envejecimiento a una temperatura de 523 K.

Añejamiento (h) \ Banda de emisión	0	1	3	5	13	26	36
420 nm	100 ± 4	94 ± 4	93 ± 4	86 ± 3	72 ± 3	48 ± 2	37 ± 2
427 nm	19 ± 2	21 ± 2	25 ± 3	27 ± 3	25 ± 3	22 ± 2	22 ± 2
449 nm	1 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	3.3 ± 0.4	9.3 ± 0.4	17.9 ± 0.7	22.4 ± 2
480 nm	0	0.3 ± 0.3	1 ± 1	0.7 ± 0.3	2.1 ± 0.4	5.4 ± 0.6	6.1 ± 0.3

Tabla VII.5 (continuación).

Añejamiento (h) \ Banda de emisión	60	82	154	322	890	1250
420 nm	23.4 ± 0.9	23.1 ± 0.9	21.7 ± 0.9	24 ± 1	24 ± 1	25 ± 1
427 nm	21 ± 2	19 ± 2	16 ± 2	17 ± 2	17 ± 2	21 ± 2
449 nm	26.7 ± 0.2	26.1 ± 0.1	27.68 ± 0.04	23.9 ± 0.1	25.9 ± 0.03	26.1 ± 0.3
480 nm	8.1 ± 0.2	8.6 ± 0.1	10.3 ± 0.1	11.6 ± 0.1	11.0 ± 0.1	9.00 ± 0.09

Con los datos de las dos tablas anteriores realizamos un gráfico en el que se muestran las intensidades de las componentes gaussianas de emisión como función del tiempo de añejamiento térmico. Este gráfico, mostrado en la Figura VII.39, se analiza a continuación: Inmediatamente después del templado, se cuenta con una alta intensidad de emisión (~100 u. a.) de la banda de 420 nm, así como una intensidad mediana (~18 u. a.) de la banda de emisión de 427 nm. La presencia de estas dos bandas implica que el tratamiento de calentamiento antes del templado no fue suficiente para disgregar totalmente, en dipolos *I-V* y sus primeros agregados, al estado de precipitación secundario de la llamada “fase estable” el cual se forma durante el crecimiento del cristal o, bien, que el templado después de tal calentamiento no fue lo suficientemente rápido como para evitar la posterior precipitación en esta fase de material disgregado. Las intensidades de las bandas de emisión en 449 y 480 nm son prácticamente nulas en la muestra recién templada por lo que, inmediatamente después del templado, no se observa la presencia de los estados de precipitación que se asociaron (ver sección VII.5.1C) con estas bandas, estados de “fase secundaria metaestable I” y “fase secundaria metaestable II”. Durante las primeras 5 h de envejecimiento térmico la intensidad de la banda en 427 nm crece rápidamente mientras que la banda en 420 nm decrece dramáticamente. Este comportamiento significaría que, en las primeras 5 h de envejecimiento, los precipitados de la fase secundaria estable, remanente después del templado, aumentan en número, o en tamaño, a expensas de los dipolos *I-V* y sus primeros agregados. Al inicio del mismo período temporal, las bandas de 449 y 480 nm surgen en el espectro de fluorescencia, indicando que la precipitación de las fases secundarias metaestables I y II comienza con el envejecimiento térmico. Después de surgir, estas bandas crecen en intensidad conforme el envejecimiento térmico toma lugar. Sin embargo, el crecimiento de la banda en 480 nm es relativamente lento desde que esta banda surge hasta su estabilización en aproximadamente 300 h de añejamiento, mientras que el crecimiento de la banda en 449 nm es relativamente rápido

durante las primeras 5 h de tratamiento térmico. Esta diferencia en las velocidades de crecimiento es más evidente en la Figura VII.40 la cual muestra con mayor detalle el comportamiento de las bandas de emisión durante las primeras 80 h de tratamiento térmico. En esta figura se han trazado arbitrariamente líneas a través de los puntos experimentales con el fin de facilitar al lector el seguimiento del presente análisis. Una de estas líneas (línea de guiones en la Figura VII.40), se ajustó a los datos correspondientes a la banda de 449 nm en el intervalo de 0 a 5 h, solamente, mientras que otra (línea tipo cadena en la Figura VII.40), se ajustó a los datos de esta banda pero en el intervalo de 5 a 80 h. Para poder comparar entre sí el comportamiento general de estas dos líneas la primera se extendió de manera libre hasta las 80 h de añejamiento térmico. Como resultado de tal comparación se evidencia que la razón de crecimiento de la banda en marras es marcadamente mayor durante el intervalo de 5 a 80 h que durante el intervalo de 0 a 5 h. A consecuencia de esto, se puede hablar de un punto de transición ( $P$  en la figura) en cinética de precipitación en la fase metaestable I. Por otro lado, en la Figura VII.40, el comportamiento de la banda en 427 nm, asociada a la fase secundaria de dihaluros estables, también muestra un punto de transición ( $Q$ ) evolutiva en aproximadamente 5 h de añejamiento térmico. Esta coincidencia temporal sugiere que la fase secundaria metaestable I, la cual crece inicialmente durante las primeras 5 h de añejamiento, gracias a los dipolos  $I-V$  y sus primeros agregados, continúa su crecimiento, a partir de las 5 h de añejamiento, alimentándose de material proveniente de la disolución de la fase secundaria de dihaluros estables. El crecimiento lento, ya mencionado, observado de la banda de 480 nm, en el intervalo de 0 h hasta añejamientos largos, conforme la banda en 420 nm disminuye, primero abruptamente y después de manera lenta, significaría que el estado de precipitación secundaria metaestable II se ve beneficiado, básicamente, por la disminución de dipolos  $I-V$  y sus primeros agregados. La observación de la existencia de un punto ( $Q$  en la Figura VII.40) en el cual la banda en 427 nm deja de crecer abruptamente y empieza a disminuir, es decir, la observación de que la fase estable responsable de esta banda es disgregada como resultado del calentamiento a 773 K, apoya la idea de que la existencia de esta fase inmediatamente después del templado no se debe a que el calentamiento antes del templado no fue suficiente para disolver a la fase estable, sino que el tiempo del templado no fue lo suficientemente corto como para impedir la reorganización de las fases de dihaluros estables. Regresando al análisis de la Figura VII.39 se encuentra que, aproximadamente a las 150 h de añejamiento térmico, las contribuciones de las diferentes bandas de emisión al espectro de

fluorescencia de nuestro material se estabilizan. De este descubrimiento se induce que la cinética de agregación y precipitación de los diferentes estados de agregación se estabiliza a tales tiempos. Sin embargo, a tiempos aún mayores la gráfica bajo análisis hace ver que las intensidades de las bandas de 427 y 480 nm pierden su estabilidad. La banda en 427 nm empieza a aumentar ligeramente y la de 480 nm a disminuir, también, ligeramente. Este comportamiento inverso, en largos tiempos de envejecimiento revela que la disgregación de la fase dihaluros metaestables II alimenta el aumento en los precipitados de la fase de dihaluros estables.

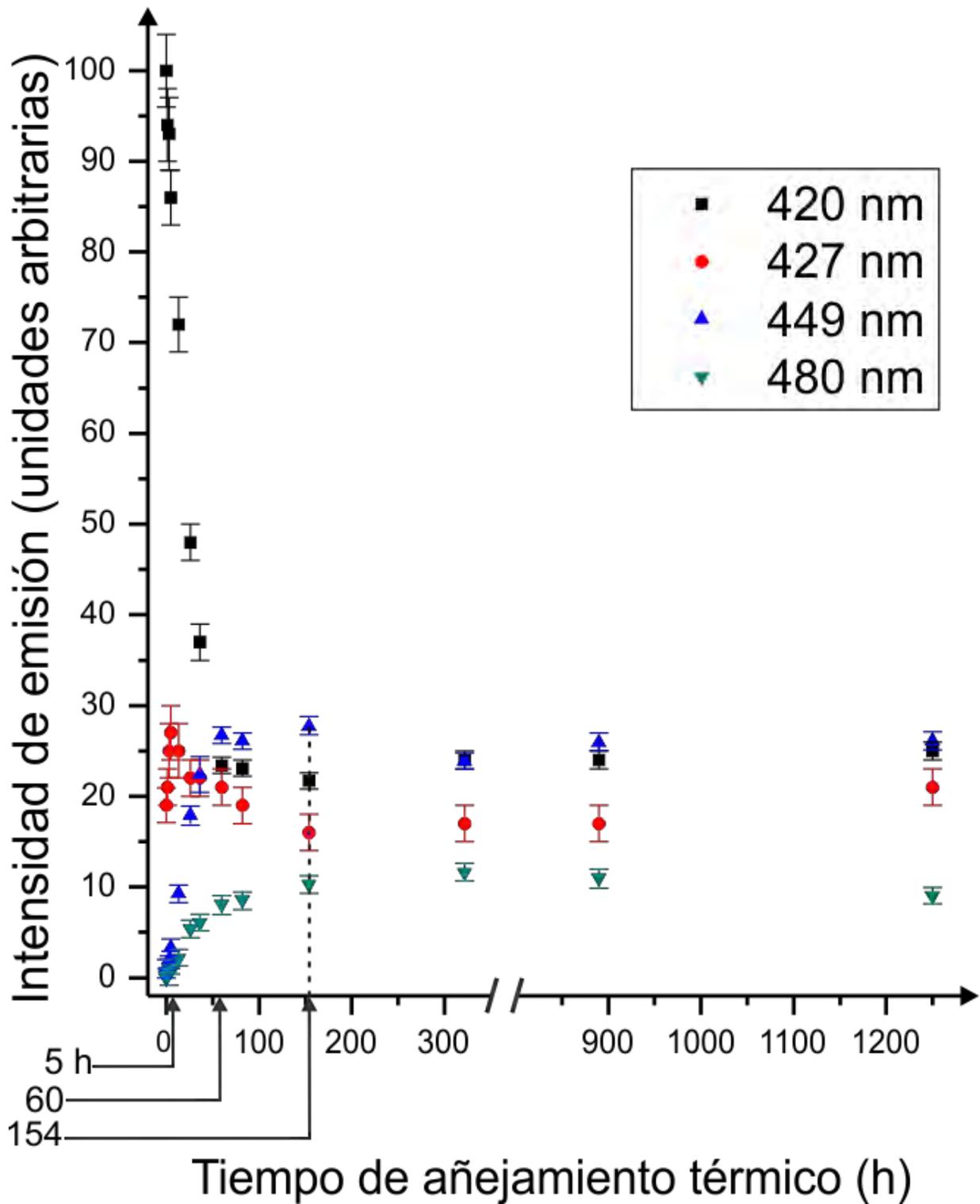


Figura VII.39. Gráfica que muestra los cambios de intensidad de las componentes gaussianas con respecto al tiempo de añejamiento térmico. La referencia a las componentes gaussianas de emisión que se han encontrado en estos trabajos de tesis se hace usando las respectivas posiciones de sus centros.

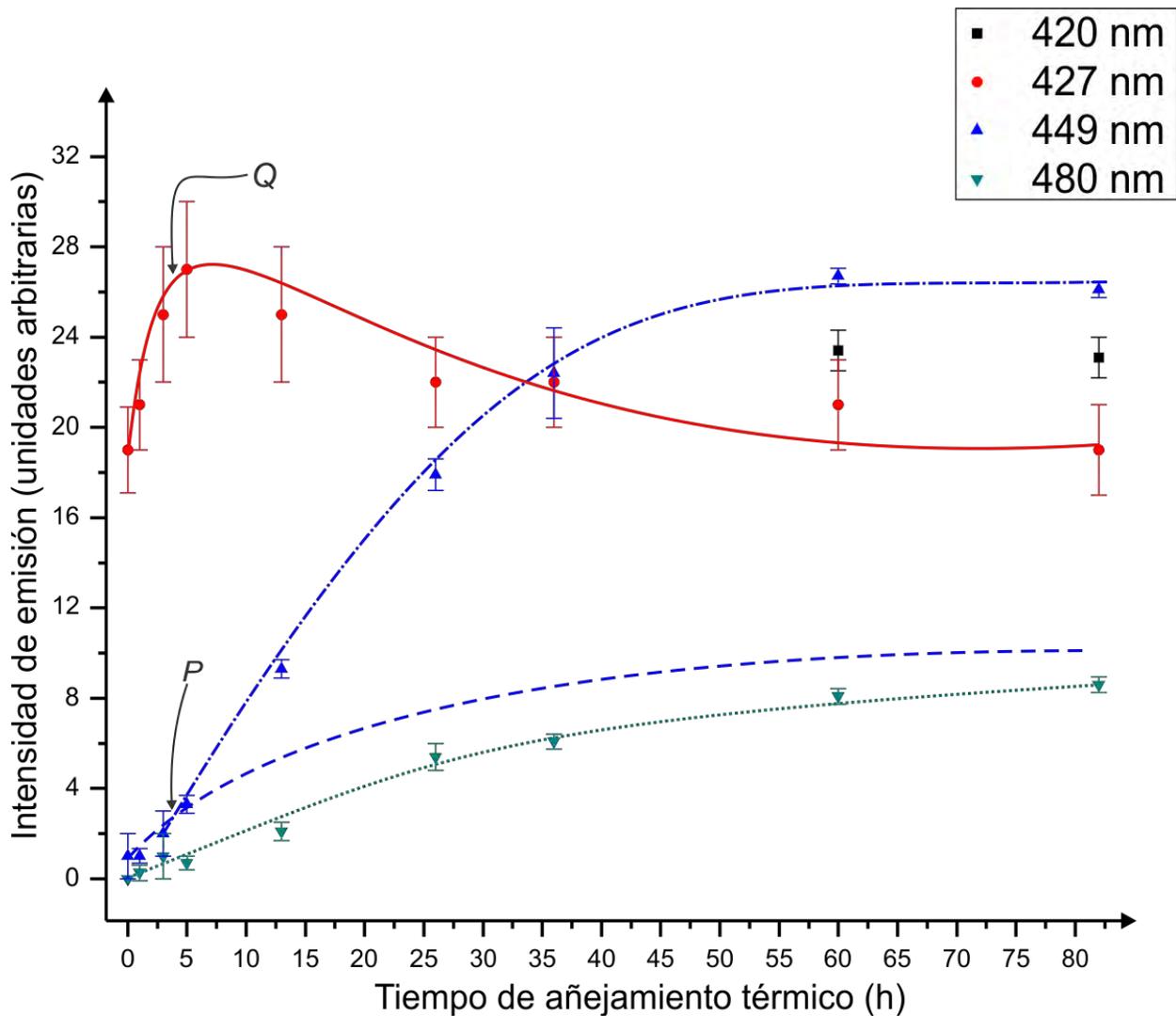


Figura VII.40. Detalle de una región del gráfico de la Figura VII.39, en el que se muestran las primeras 80 h de añejamiento térmico. A fin de observar más fácilmente el comportamiento de los puntos experimentales éstos se han ajustado a curvas hechas a mano alzada.

### VII.5. Conclusiones.

- i) Los estudios, por difracción de rayos X, de la matriz cristalina del material  $\text{KCl}(1/3):\text{KBr}(1/3):\text{RbBr}(1/3):\text{Eu}^{2+}(2\%)$  indican que ésta es una solución sólida con una red de Bravais cúbica tipo  $F$ , con un parámetro de red de  $6.59 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , espacialmente coherente en toda la extensión del crecimiento cristalino. Además, de estos estudios, resulta tal y como era esperado, los planos de exfoliación mecánica del crecimiento cristalino son paralelos a las caras de la forma cristalográfica  $\{100\}$ .

- ii) El espectro de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la matriz cristalina, sin tratamiento térmico consta de dos bandas de absorción cuyos correspondientes máximos están en 258 y  $332 \pm 2$  nm. Los perfiles de estas bandas son similares a los de las correspondientes bandas en los espectros de absorción óptica del ión  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de los halogenuros alcalinos utilizados como sales madre. Esta similitud, incluyendo la típica estructura tipo escalera de la banda de baja energía, ha sugerido que el origen electrónico de estas dos bandas son las transiciones electrónicas del orbital  $4f^7$  a los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ , respectivamente, del orbital  $5d$  del ión impureza  $\text{Eu}^{2+}$ . La separación  $10Dq$ , medida para esta muestra, es  $8639 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$ .
- iii) El espectro de fluorescencia de la muestra sin tratamiento térmico alguno consiste de una sola banda ancha de emisión, la cual es asimétrica en su ala derecha, con un máximo de emisión en  $424 \pm 2$  nm. Esta banda, análoga a la que se presenta en los espectros de fluorescencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en KCl, KBr y RbBr, tiene su origen en la transición electrónica del nivel  $t_{2g}$  del orbital  $5d$  al orbital  $4f^7$  del ión impureza  $\text{Eu}^{2+}$ .
- iv) Los espectros de absorción y fluorescencia del material bajo estudio dependen fuertemente del estado de agregación y precipitación del ión  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la matriz cristalina. Por lo que, los correspondientes perfiles espectrales cambian conforme se aplican a las muestras diferentes tratamientos térmicos; en particular, tratamiento de templado, de 773 K a temperatura ambiente, y de envejecimiento a 523 K.
- v) A consecuencia del templado, la banda de absorción de alta energía se desplaza de  $258 \pm 2$  nm a  $247 \pm 2$  nm, mientras que la otra banda de absorción se recorre de  $332 \pm 2$  nm a  $328 \pm 2$  nm. Esto indica que la diferencia en energía entre el orbital  $4f^7$  y el baricentro de los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  del orbital  $5d$  ha aumentado con el templado. Este aumento podría deberse a que el entorno electrónico alrededor de la impureza atrae en mayor medida a los electrones externos de la impureza en el material templado que en el material sin tratamiento térmico. Sin embargo el desplazamiento observado para la banda de alta energía ( $11 \pm 4$  nm) es mayor que el observado para la banda de baja energía ( $4 \pm 4$  nm). Esto muestra que la intensidad del campo cristalino local que actúa sobre la impureza ha aumentado con el templado. Todos estos cambios pueden ser adscritos al hecho de que la impureza adopta, en el cristal recién templado, estados de agregación y precipitación diferentes a los que adopta en el cristal sin ser templado.

- vi) Este cambio en los estados de agregación y precipitación también induce un cambio en el espectro de fluorescencia. La banda de emisión en  $424 \pm 2$  nm se vuelve más simétrica y su máximo de emisión se desplaza hacia longitudes de onda más cortas ( $420 \pm 2$  nm). Este desplazamiento está de acuerdo con los cambios sufridos por el espectro de absorción a consecuencia del templado.
- vii) Durante el tratamiento térmico, la separación  $10Dq$  disminuye progresivamente, de  $9998 \pm 143$  nm a  $6735 \pm 91$   $\text{cm}^{-1}$ , haciendo evidente que el entorno del ión impureza cambia de tal manera, durante el tratamiento térmico, que la intensidad del campo cristalino local en el sitio de la impureza disminuye.
- viii) Durante el envejecimiento térmico, en general, el perfil de la banda de emisión, en el espectro de fluorescencia pudo ser descompuesto en 4 componentes gaussianas de emisión cuyos correspondientes máximos están en  $420 \pm 2$  nm,  $427 \pm 2$  nm,  $449 \pm 2$  nm y  $480 \pm 2$  nm.
- ix) Las cuatro componentes gaussianas de emisión se asociaron a los siguientes estados de agregación y precipitación de la impureza dentro de la solución sólida: dipolos  $I-V$  y sus primeros agregados, dihaluros estables y dihaluros metaestables (tipo I y II).
- x) Consideramos de interés mencionar en estas conclusiones que estas 4 bandas no fueron suficientes para ajustar debidamente la cola de emisión presente en el ala derecha de la banda única de emisión del espectro de fluorescencia de la muestra. Esta insuficiencia podría, cómodamente, ser solucionada proponiendo la existencia de una quinta componente gaussiana de emisión. Sin embargo, el autor de esta tesis considera que muy probablemente su origen esté relacionado con una asimetría en la distribución estadística de la población electrónica en los orbitales  $4f^7$  y  $5d$  (nivel  $t_{2g}$ ) del ión  $\text{Eu}^{2+}$  en los dihaluros metaestables tipo II. Esta hipótesis podría ser un tema de investigación futura.
- xi) La existencia de la contribución en emisión debida a la fase de dihaluros estables en el espectro de la muestra recién templada revela que el templado térmico al que se sometió la muestra no fue lo suficientemente rápido para impedir la reorganización de los dipolos  $I-V$  y sus primeros agregados en las fases que el calentamiento a 773 K disolvió.

- xii) Durante las primeras 5 h de envejecimiento térmico la componente gaussiana en 420 nm disminuye su intensidad, y simultáneamente se observa un aumento en la razón de crecimiento de la intensidad de la componente gaussiana en 449 nm. Lo anterior significa que los dipolos *I-V* y sus primeros agregados alimentan a los agregados de la fase de dihaluro estable, y, por otro lado, propician la aparición de las fases metaestable tipo I y metaestable tipo II.
- xiii) Después de las 5 h de añejamiento térmico, la fase de dihaluros metaestables tipo I se alimenta de la disminución, en número o tamaño, de los agregados de la fase de dihaluros estables, así como de los dipolos *I-V* y sus primeros agregados.
- xiv) Después de las 300 h de envejecimiento, la banda de emisión en 427 nm empieza a aumentar ligeramente y, simultáneamente, la banda en 480 nm disminuye ligeramente; esto revela que un envejecimiento prolongado de este sistema provoca una disgregación de la fase de dihaluros metaestables tipo II y que los iones disgregados alimentan a los precipitados de la fase de dihaluros estables.

## Referencias.

- Acuña, A. U., Amat-Guerri, F., Morcillo, P., Liras, M., & Rodriguez, B. (2009). Structure and Formation of the Fluorescent Compound of *Lignum nephriticum*. (*Organic letters*), **11**.
- Aguilar, M. A., Rubio J. O., López F. J., García-Solé J., Murrieta H. S. (1982) Optical Absorption and Fluorescence Investigation of the Phases of  $\text{Eu}^{2+}$  in KBr Single Crystals (*Solid State Communications*) **44**
- Aguilar, M. A., Benítez H. F., Verdiguél G. H., Aguilar S. G., Camarillo E., Hernández A., Cabrera B. E., Murrieta S. H. (1998) Optical Studies of Divalent Europium Doped Mixed KCl-KBr Crystals (*Radiation Effects & Defects in Solids*) **145**.
- Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. (1976) *Solid State Physics*. (Philadelphia: W.B. Saunders Company).
- Authier A. (2013) *Early Days of X-ray Crystallography* (Oxford university press).
- Bedolla, C A. (2011). Jaime Keller Torres (1936– 2011). *Educación química*, **22**.
- Beets, H. N. (1925). A Determination of The Angle Between The Cleavage Faces of Calcite By Use of X-Rays, *Physical Review* **25**, 621-624.
- Beiser, A. (1970) *Conceptos de Física Moderna* (McGraw Hill, México, 1a Edición) p. 58
- Bohr, N. (2016). On the constitution of atoms and molecules. In *Niels Bohr, 1913-2013* (pp. 13-33). Birkhäuser, Cham.
- Borchardt-Ott, W. (2011) *Crystallography An Introduction* (Springer, 3rd. Edition).
- Bragg, W. H. & Bragg W. L. (1913) The Reflection of X-Rays by Crystals, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **88**, 428-438.
- Bravais, M. A. (1850) Mémoire sur le systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan dans l'espace (*Journal de l'École Polytechnique*).
- Carmona, G., (2005) *Termodinámica Clásica* (Prensa de Ciencias).

- Cordero, A. E. (1999) "El origen del estudio de los cristales en México. Primera parte: Roentgen, von Laue y Bragg" *Ciencia y Desarrollo*, XXV, 148,60-5
- Cordero-Borboa, A. E. & Jiménez-García L. F. (2003) Spatial distribution of europium chloride precipitates in NaCl:Eu<sup>2+</sup> crystals as determined by eplifluorescence optical microscopy. (*Philosophical Magazine Letters*) **83**, p. 241-253.
- Cordero-Borboa, A. E., A.E., Mijangos, R.R. & Flores-Morales (2008) Structural and textural characterization of a novel spatially coherent crystalline nanocomposite obtained from a melt of KBr, RbCl, RbBr, KI, RbI, and KCl salts, *Journal Of Material Sciencies*, **43**, 4573-4582.
- Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. (*Annalen der physik*), **322**, p. 132-148.
- Ficek, Z. (2016) *Quantum Physics For Beginners* (Pan Stanford Publishing) apéndice C.
- Flint, E. (1965) *Principios de cristalografía* (Editorial Mir).
- Frercks, J., Weber, H., & Wiesenfeldt, G. (2009). Reception and discovery: the nature of Johann Wilhelm Ritter's invisible rays. (*Studies in History and Philosophy of Science Part A*), Vol. 40, p. 143-156.
- Guinier, A., 1984. *The Structure of Matter, from the blue sky to liquid crystals* (Edwars Arnold LTD).
- Haüy, R. J. (1784). *Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux*. (Gougué & Née, Paris) **1784**.
- Havighurst, R. J., Mack E., Blake F. C. (1925) Solid Solutions of the Alkali and Ammonium Halides, *Journal of the American Chemical Society*, **47**, p. 29-43.
- Herman B. (1998) *Fluorescence Mircoscopy* (Springer) p. 4.
- Hertz, H. (1887). Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung.(*Annalen der Physik*), **267**.

- Hooke, R. (1665) Micrografía o algunas descripciones fisiológicas de los cuerpos diminutos realizadas mediante cristales de aumento con observaciones y disquisiciones sobre ellas (Alfaguara, trad. de Carlos Solís).
- Jackson, D. J. (1975) Classical Electrodynamics (John Wiley & Sons, 2nd Edition).
- Jameson D. M. (2014) Introduction to Fluorescence (CRC Press).
- Kauzmann W. (1970) Teoría cinética de los gases, Volumen 1 (Editorial Reverté S. A.).
- Kitaigorodski, A. (1975) Introducción a la Física (Editorial Mir).
- Kitaigorodski, A. I. (1984) Vol 33, Mixed Crystals (Springer Series In Solid State Sciences).
- Kittel, C. (2005) Introduction to Solid State Physic (Wiley&sons Inc. 8th edition).
- Lakowitz R. J. (2006) Principles of Fluorescence Spectroscopy. (Springer, 3rd. Edition).
- Lewis, G. N. (1916) The atom and the molecule. Journal of the American Chemical Society, **38**, 762-785
- Linus, P., (1939) The Nature of Chemical Bond And The Structure of Molecules And Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry (Cornell University Press, 3rd Edition).
- López F. J., Murrieta H. S., Hernández J. A., Rubio J. O. (1980) Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of  $\text{Eu}^{2+}$  in NaCl and KCl single Crystals (Physical Review B) **22**, 6428.
- Medrano C. P., Murrieta H. S., Rubio J. O. Estudio de las fases precipitadas de  $\text{Eu}^{2+}$  en monocristales de RbCl y RbBr utilizando las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia, Ph. D. Thesis, Distrito Federal: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Moffat, G. W., Pearsall W. G., Wulff J. (1979) Introducción a la ciencia de Materiales, Volumen 1: Estructura (Editorial Limusa, S. A.).
- Moore, W. J., (1953) Química Física (Manuel Marín Cía., Editores).

- Murrieta, H., Hernández J., Rubio J. (1983). About the optical properties of the Eu-ion as an impurity in non-metallic crystals. *Kinam* **5**, 75-121.
- Newton, I., (1704) *Opticks: or, a treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colours of light.* Also two treatises of the species and magnitude of curvilinear figures.
- Pauling, L. (1959) *General Chemistry* (W. H. Freeman and Company, second edition).
- Pauling, L., (1960). *The Nature of Chemical Bond* (Oxford University Press).
- Planck, M. K. E. L. (1900). Zur theorie des gesetzes der energieverteilung im normalspectrum. (Verhandl. Dtsc. Phys. Ges), **2**.
- Resnick, R., Halliday D., Krane K. (2002) *Física* (Compañía editorial continental, 5ta. edición).
- Rowan-Robinson, M. (2013) *Night Vision: Exploring the Infrared Universe* (Cambridge University Press).
- Rubio J. O., Murrieta H. S., Hernández J. A. (1981) Addendum to “Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of  $\text{Eu}^{2+}$  in NaCl and KCl single Crystals (Physical Review B) **24**.
- Schrödinger, E. (1926), Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.*, **4**: 361–376.
- Serway, R. A., Jewett J. W. (2005) *Física para ciencias e ingeniería con física moderna* (Cengage Learning 7ma. Edición).
- Sirdeshmukh, D. B., Srinivas K. (1986) Physical properties of mixed crystals of alkali halides, *Journal Of Material Sciencies*, **21** 4117-4130.
- Sirdeshmukh, D. B., Srinivas K. (1986). Physical properties of mixed crystals of alkali halides (Journal Of Material Sciencies) Vol. 21 p. 4117-4130.
- Solé, G. J., Bausá L. E., Jaque D. (2005) *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids.* (John Wiley & Sons, Ltd.).
- Spiegel, M., R. (1970) *Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas* (Mc Graw-Hill de México, S. A. de C. V., México).

Sugano, S., Tanabe Y., Kamimura H. (1970). A series of Monographs and Textbooks, Pure and Applied Physics, Multiplets of Transition-Metal Ions Crystals. (Academic Press), **33**.

Tammann, G. & Krings, W. (1923) Über die Unterschiede zwischen Mischkristallen aus Schmelzen und aus Lösungen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **130**.

Vegard, L. (1917) Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, Mit zwei Abbildungen und einer Tafel, 17-26.

Vegard, L. (1921). The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms Physikalische Zeitschrift, **17**, 17-26.

Vegard, L., & Schjelderup, H. (1917) Constitution of mixed crystals, Physikalische Zeitschrift, **18**, 93-96.