



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Caracterización estructural, y de las propiedades ópticas
de absorción y fluorescencia, de un halogenuro alcalino
mixto impurificado con el ion Eu^{2+} bajo tratamiento
térmico**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

SAÚL SÁNCHEZ RESÉNDIZ



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Adolfo Ernesto Cordero Borboa
CIUDAD DE MÉXICO, 2019**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mis padres y a mi hermano. A pesar de todas las vicisitudes que se presentaron, ustedes me forjaron con el intelecto y los valores que me permitieron obtener el título de Físico, el cual no solamente es un reconocimiento a mi persona sino que también es un reconocimiento a su apoyo incansable e incondicional.

A Fanny. Agradezco mucho tu amor, el apoyo moral, las risas, los paseos y por creer en mí. Te amo muchísimo.

Al Fis. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, por construir el portamuestras de SiO₂, y al Técnico Axel Aquino Sánchez, del laboratorio de Procesos Térmicos y Crecimiento de Cristales del Instituto de Física, por el crecimiento cristalino que se utilizó para este trabajo.

Al Dr. Adolfo. Gracias por darme la oportunidad de trabajar junto con usted y por enseñarme de manera disciplinada lo que es realizar un proyecto de investigación. Todo lo que aprendí siempre lo tendré muy presente en lo que prosigue de mi carrera.

A Joaco. Te agradezco el apoyo moral, tu compañía, tu amistad y también te agradezco las correcciones de estilo que realizaste en este trabajo. Sin tu apoyo no hubiera terminado todo esto. Gracias por todo compa.

A Bafana, Mau, Prisca, Ceci, Roller, Marquitos, Felipe, Dan e Ivan. Ustedes me enseñaron a darle un tinte distinto a la vida, me apoyaron cuando necesite ayuda, me mostraron como apoyar a otros y, sobretodo, me ofrecieron su amistad; les soy sincero, no sé cómo sería el universo sin ustedes.

A la señora Guadalupe y a Jofer. Ustedes me enseñaron a ser maestro; valoro mucho su paciencia, su comprensión. Para mí, su presencia significó un apoyo importante para poder terminar la tesis.

A Osiel y Jaspe. Les agradezco las críticas a mi trabajo, la ayuda experimental y, también, por tu apoyo moral.

A Natalia. Te agradezco todo de principio a fin, ya que me apoyaste a tomar buenas decisiones utilizando la razón, me diste el proyector para mi clase de redacción y me escuchaste cuando nadie lo quería hacer.

A Rafael. Te agradezco la comprensión en todo este proceso de titulación y por brindarme tanto la ayuda como la guía que necesitaba. Valoro mucho el tiempo que dedicaste para atenderme. Gracias.

A Juan Ramón. Sin tu apoyo no hubiera podido iniciar ni terminar la tesis. Gracias por becarme y darme las facilidades de horarios para poder realizar mis experimentos y asistir a los seminarios de tesis.

A Luque. Gracias a que me mostraste las redes neuronales, pude ahorrar lo suficiente para poder terminar la tesis. La neta, me tiraste un parote cuando más lo necesitaba.

Índice General

Agradecimientosi
Introducción General1
El experimento	
Resumen3
Abstract4
1 Introducción5
2. Detalles experimentales6
2.1 Crecimiento cristalino6
a) Usando el método de Bridgman6
b) Mezcla de los reactivos: cálculo y medición de la masa de los reactivos6
c) Preparación del bulbo y su llenado con los reactivos8
d) Inducción de vacío, deshidratación de las sales y sellado del bulbo8
e) Fundición y solidificación de las sales. Apertura del bulbo9
2.2 Preparación de las muestras10
a) Para caracterización estructural por difracción de rayos X por el método de polvos (DRXP)10
b) Para el cálculo exacto y preciso del tamaño de la celda unidad por DRXP10
c) Para determinar el alcance del orden traslacional de la red cristalina por difracción de rayos X por el método de placa (DRXPla)12
d) Para seguir, por espectrofotometría óptica de absorción y fluorescencia, las cinética de agregación y precipitación del Eu^{2+}12
2.3 Difracción de rayos X por el método de polvos13
2.4 Difracción de rayos X por el método de placa15
2.5 Tratamientos térmicos de templado y añejamiento15
2.6 Espectrofotometría óptica de absorción18
a) El espectrofotómetro de absorción18
b) El experimento de absorción con la muestra de $\text{KCl}:\text{KBr}:\text{RbCl}$ impurificada con Eu^{2+}20
2.7 Espectrofotometría óptica de fluorescencia22
a) El espectrofotómetro de fluorescencia22
- Estructura general del fluorímetro22
- La lámpara de xenón23

- Monocromador de excitación23
- Cabina de detección del haz de referencia24
- La cabina de la muestra24
- El monocromador de fluorescencia25
- La cabina de detección del haz de fluorescencia26
b) El experimento de fluorescencia con la muestra de KCl:KBr:RbCl impurificada con Eu ²⁺26
2.8 Descomposición del espectro de fluorescencia en bandas gaussianas de emisión27
3. Resultados28
3.1 Caracterización estructural de una muestra sin tratamiento térmico28
a) Difractograma de rayos X para conocer la naturaleza estructural28
b) Indexación de los picos de difracción, determinación del sistema cristalino y del tipo de red de Bravais28
3.2 Medición exacta y precisa del tamaño de la celda unidad29
a) Introducción29
b) Descripción de los difractogramas30
c) Manipulación de los datos difractométricos35
d) Determinación de las posiciones en $2\theta_{HKL}$ de los picos de difracción HKL36
e) Corrección, con Si como estándar interno, de las posiciones $2\theta_{HKL}$40
f) Cálculo de las distancias interplanares d_{HKL} utilizando la Ley de Bragg44
g) Cálculo de los parámetros de red $a_{o_{HKL}}$ a partir de los valores d_{HKL}44
h) Cálculo exacto y preciso del tamaño a_0 de la celda unidad por el método de Nelson-Riley45
3.3 Determinación, por difracción de rayos X por el método de placa, del alcance del orden traslacional en la solución sólida KCl:KBr:RbCl49
3.4 Evolución, durante el envejecimiento térmico, de la intensidad del campo cristalino local en el sitio de la impureza51
a) Espectros de absorción de la muestra tal y como ésta creció, después de ser templada, y para varios tiempos de envejecimiento51
b) Medición de posiciones espectrales de las bandas de absorción y el cálculo del desdoblamiento $10Dq$55
3.5 Seguimiento de los cambios producidos en el espectro óptico de fluorescencia durante el templado y el envejecimiento térmico57

a) Espectros de fluorescencia de la muestra tal y como creció, recién templada y después de varios tiempos de envejecimiento57
b) Descomposición espectral en bandas de emisión tipo Gauss58
c) Cinética de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} en la matriz de la solución sólida KCl:KBr:RbCl bajo estudio68
4. Conclusiones77
Anexos	
A Elementos de cristalografía81
A.1 Clasificación de los estados de la materia de acuerdo a su ordenamiento81
A.2 Sólidos cristalinos: la red cristalina y el módulo mínimo material84
A.3 Elementos abstractos para el estudio del cristal: puntos de red y red puntual84
A.4 Vectores unidad, triada de vectores unidad, celda unidad y parámetros de red85
A.5 Sistemas cristalinos y redes de Bravais85
A.6 Planos racionales, familia de planos racionales, índices de familia de planos racionales87
A.7 Distancias interplanares87
A.8. Monocristalinidad y coherencias espacial, dimensional y química88
B. Difracción de rayos X por cristales88
B.1. Los rayos X88
B.2. Naturaleza de los rayos X90
B.3. El fenómeno físico Bremsstrahlung94
B.4. El fenómeno físico de excitación electrónica de los átomos95
B.5. El fenómeno de difracción en cristales96
B.6. Deducción de la Ley de Bragg98
B.7. Método de difracción de rayos X por cristales pulverizados102
B.8. Método de difracción de rayos X por placas monocristalinas104
C. Halogenuros alcalinos105
C.1. ¿Qué es un halogenuro alcalino?105
C.2. ¿Cómo se forma un cristal de un halogenuro alcalino?106
a) Energía de ionización y afinidad electrónica106
b) Enlace químico tipo iónico107
c) La electronegatividad y el tipo de enlace en los halogenuros alcalinos108

d) La formación del cristal iónico109
C.3. Características estructurales de un halogenuro alcalino tipo F110
D. Soluciones sólidas de halogenuros alcalinos112
D.1. Soluciones binarias y la regla de Vegard112
D.2. Soluciones ternarias113
E. El ion Eu^{2+} en halogenuros alcalinos113
E.1. Introducción113
E.2. La configuración electrónica del ion Eu^{2+}115
E.3. El entrono iónico del ion Eu^{2+} dentro de un halogenuro alcalino tipo F117
F. El fenómeno de absorción óptica119
F.1. La Ley de Beer-Lambert-Bourger y el coeficiente de absorción óptica119
F.2. Los coeficientes de absorción verdadera y de dispersión120
F.3. El concepto de densidad óptica124
G. El fenómeno de absorción óptica en halogenuros alcalinos impurificados con Eu^{2+}125
H. El fenómeno de fluorescencia óptica127
H.1. ¿Qué es la fluorescencia?129
H.2. El espectro de fluorescencia y el corrimiento de Stokes130
I. El fenómeno de fluorescencia óptica en halogenuros alcalinos impurificados con Eu^{2+}130
J. Los espectros de fluorescencia y absorción de monocristales de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$132
K. Programa computacional en el lenguaje Python para obtener el valor exacto y preciso del tamaño de una celda unidad cúbica tipo F134
Referencias140
Índice de figuras142
Índice de tablas145
Índice de ecuaciones147
Lista de símbolos147

Introducción General

Objetivos de la tesis: caracterizar estructuralmente mediante difracción de rayos X un lingote obtenido a partir de un fundente equimolar de las sales de KCl, KBr y RbCl e impurificado con el ion divalente de europio (Eu^{2+}), caracterizar las propiedades de fluorescencia y absorción óptica de este lingote bajo tratamientos térmicos de templado y añejado, asociar los cambios observados en tales propiedades con diferentes estados de agregación-precipitación secundaria, y proponer de acuerdo con esta asociación una cinética de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} dentro de la matriz huésped. Para lograr estos objetivos, primero se estudiaron los fundamentos teóricos y técnicos necesarios y suficientes.

Justificación de la tesis: los halogenuros alcalinos con red de Bravais tipo F , impurificados por el ion divalente de europio (Eu^{2+}) tienen propiedades ópticas tales que poseen dos bandas anchas de absorción en la región del UV-visible y una banda de fluorescencia en la región visible del violeta. Las propiedades de absorción se pueden explicar por medio de transiciones electrónicas del átomo de europio que van del estado base $4f^7$ a los niveles t_{2g} y e_g del orbital $5d$ y, por su parte, las propiedades de fluorescencia se explican mediante transiciones electrónicas que van del nivel t_{2g} al estado base del Eu^{2+} . Un compendio amplio sobre las propiedades ópticas de monocristales de halogenuros alcalinos impurificados por ion Eu^{2+} es mostrado en el artículo de Murrieta *et al.* (1983). Actualmente, las propiedades ópticas de interés del ion Eu^{2+} en soluciones sólidas de halogenuros alcalinos se han estudiado en casos muy particulares. Entre éstos están los de las soluciones sólidas binarias obtenidas mezclando KCl y KBr [Clark, 1987; Aguilar, 1998], NaCl y KCl [Clark, 1987], NaBr y NaCl [Pedrero, 1996], y, KBr y RbBr [Campos-González, 2016]; el de las soluciones sólidas ternarias obtenidas a partir de KCl, KBr y KI [Cordero-Borboa, 2012], y de KCl, KBr y RbBr [Martínez-González, 2018]; y el de la solución sólida cuaternaria con sales madre de KCl, KBr, RbCl y RbBr [Mijangos, 2001 y 2003]. El presente trabajo, forma parte de las investigaciones que actualmente se realizan dentro de esta tendencia, ya que las propiedades ópticas de ion divalente de europio inmerso como impureza sustitucional dentro de un cristal mixto de KCl, KBr y RbCl eran, hasta el conocimiento actual, desconocidas, puesto que, a pesar de que se ha confirmado que en concentraciones equimolares de las sales de KCl, KBr y RbCl se obtiene

una solución sólida [Mijangos, 1998], todavía no se ha medido de manera exacta y precisa el tamaño de celda unidad y solo se han hecho estudios de termoluminiscencia sobre una solución sólida con concentraciones molares relativas de 0.5, 0.25 y 0.25% de KCl, KBr y RbCl, respectivamente [Moroyoqui-Estrella, 2011].

La estructura de la tesis: este trabajo se divide, básicamente, en tres secciones: la primera, se enfoca al desarrollo del experimento, la segunda, contiene los anexos teóricos, y, la última, se encarga de las referencias citadas en el texto, el índice de las figuras, de las tablas, de las ecuaciones y la lista de símbolos. La primera sección se divide en 5 partes: primero, inicia con un resumen del experimento y un abstract, después una introducción donde se explican los objetivos del experimento y las estrategias a seguir para poder alcanzarlos; posteriormente, se tienen los detalles experimentales en donde se explican los instrumentos que se utilizaron, las técnicas experimentales, las condiciones en las que se desarrolló el experimento y los programas de cómputo que se usaron para llevar a cabo el análisis de los resultados; en lo que sigue, se presentan los resultados de cada experimento y, también, sus inferencias a partir de los resultados; y, en la última parte, se encuentran las conclusiones. En la segunda sección, se presentan los fundamentos teóricos y experimentales que son necesarios para entender los resultados experimentales, su análisis, y, por supuesto, las conclusiones experimentales. Esta sección posee elementos básicos de Cristalografía, los rudimentos del fenómeno de difracción de rayos X y de la naturaleza estructural de los halogenuros alcalinos, los antecedentes en el estudio de esta naturaleza, los aspectos teóricos y experimentales de las soluciones sólidas, los fenómenos de fluorescencia y absorción óptica, las propiedades de fluorescencia y absorción óptica de los halogenuros alcalinos impurificados con el ion Eu^{2+} , los espectros de fluorescencia y absorción de monocristales de KCl, KBr y RbCl, los halogenuros alcalinos usados como sales madre en este trabajo, impurificados con el ion Eu^{2+} y, el código de un programa computacional en el lenguaje Python, que se construyó para obtener el valor exacto y preciso del tamaño de la celda unidad cúbica tipo F . En la última sección, se tienen las referencias que se utilizaron a lo largo de todo este trabajo y los índices de figuras, tablas, ecuaciones y así como también la lista de símbolos.

El experimento

Resumen

En este trabajo se caracterizó, por difracción de rayos X de polvos y de placa, la estructura y el alcance del orden traslacional de un lingote obtenido a partir de un fundente equimolar de KCl, KBr y RbCl e impurificado al 0.5% en masa del ion divalente de europio (Eu^{2+}). La matriz resultó ser una solución sólida $\text{K}^+_x\text{Rb}^{+}_{1-x}\text{Cl}^-_y\text{Br}^-_{1-y}$ (donde x y y son las concentraciones molares K^+ and Cl^- del alkali y del haluro, respectivamente) cuya red de Bravais es cúbica tipo F , con un tamaño de celda unidad de $6.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$, y cuya coherencia espacial es la característica de un monocristal. También, se siguió, por espectrofotometría óptica para esta solución sólida, los cambios que sufren las propiedades de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} , como impureza dentro de esta matriz, al ser sometido el material a tratamientos térmicos de templado, de 773 K a temperatura ambiente, y, de añejamiento a 523 K, durante diferentes periodos de tiempo desde un minuto hasta 2098 horas. En paralelo, se registraron, a través de la modificación del valor de desdoblamiento $10Dq$, los cambios en intensidad que sufre, a consecuencia de los tratamientos térmicos, el campo cristalino local en el sitio de la impureza. Por otro lado, los espectros de fluorescencia fueron deconvolucionados en sus diferentes contribuciones gaussianas de emisión. Las bandas gaussianas con las que se descompuso el espectro de emisión tienen centro en 416, 421, 433 y 463 nm con valores de HWHM (por las siglas en inglés de Half Width at Half Maximum) de 8, 11, 15 y 24 nm, respectivamente, y cada una de estas bandas de descomposición se les identificó con algunos de los estados de agregación y precipitación de la impureza: una fase secundaria estable con estructura similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$, los complejos dipolares $I-V$, una fase metaestable tipo I con estructura que podría ser similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$, una fase secundaria metaestable tipo II con estructura que podría ser similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$, respectivamente. Con base en la evolución en los cambios de las intensidades de estas bandas, se pudo proponer una cinética de precipitación y agregación, la cual es detallada en las conclusiones.

Abstract

In this work, the structure and lattice translational order range of an ingot which was obtained from an equimolar melt of KCl, KBr and RbCl, doped with EuCl₂ salt (0.5% by weight), was characterized by means of powder and plate X-ray diffraction. It was found that the host matrix is a member of the $K^+_xRb^{+1-x}Cl^-_yBr^{-1-y}$ solid-solution family (where x and y are for the K⁺ and Cl⁻ alkali and halide molar concentrations, respectively) which has an F -type cubic Bravais lattice with a unit cell size of $6.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$, and is spatially coherent all across the crystal. The absorption and fluorescence properties of the Eu²⁺-ion, were monitored by optical spectrophotometry, during thermal treatments of quenching, from 773 K to room temperature, and of annealing at 523 K. Annealing was carried out for different periods of time in the range from 1 min to 2098 h. At the same time, intensity changes, due to the used thermal treatment, in the local crystalline field at the impurity site were registered through the modification of the $10Dq$ -splitting value. For its part, the fluorescence spectra were deconvolved in to different Gauss-type emission contributions. The used Gauss-type bands resulted to be are centred at about 416, 421, 433 and 463 nm, and bear HWHM-values of about 8, 11, 15 and 24 nm, respectively. These bands were associated to different agregation-precipitation states of the doping impurity as follows: a stable second phase with a structure which would be similar to that of a Eu(Cl,Br)₂ solid solution, I-V dipole complexes, a metastable type-I second fase with a structure which would be similar to that of a Eu(Cl,Br)₂ solid solution, and a metastable type II second phase with a structure which would be similar to that of the Eu(Cl, Br)₂. By monitoring the changes in intensity of these bands during the used annealing treament a kinetics for the precipitation phenomena of the doping ion is proposed.

1. Introducción

Los objetivos del experimento aquí reportado es caracterizar cristalográficamente un crecimiento cristalino obtenido a partir de un fundente equimolar de las sales de KCl, KBr y RbCl, impurificado con EuCl_2 en concentración de 0.5% en masa, el de estudiar las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia de este crecimiento bajo diferentes tratamientos térmicos, y a los cambios en intensidad que se observen en estas propiedades asociarlos con distintos estados de agregación-precipitación secundaria, y proponer con base en esta asociación la cinética de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} dentro del crecimiento cristalino.

La estrategia seguida, para alcanzar el objetivo del presente trabajo es descrita a la brevedad. Primero, se obtiene un crecimiento cristalino de KCl:KBr:RbCl, por el método de Bridgman, con una impurificación del Eu^{2+} al 0.5% en masa. Posteriormente, se preparan las muestras para la caracterización estructural y del alcance del orden traslacional, del material cristalino crecido, mediante difracción de rayos X por los métodos de polvos (DRXP) y de placa (DRXPla), respectivamente. Después, se utiliza una muestra para hacer un seguimiento por espectrofotometría óptica de los cambios que sufren las propiedades de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} , como impureza dentro de la matriz, al ser sometido el material a tratamientos térmicos de templado de 782 K a temperatura ambiente (TA) y de añejamiento a 523 K. Luego, se mide la separación $10Dq$ a partir de la separación entre las bandas en el espectro de absorción de este material y se observa cómo es que cambia este valor con el tiempo de añejamiento térmico (t_a). De manera paralela, los espectros de fluorescencia se descomponen en distintas bandas de emisión y, luego, se hace un seguimiento óptico de los cambios de intensidad de estas bandas con t_a . Estas bandas, con base en estudios anteriores, se asocian a distintos estados de agregación y precipitación del dopante y, a partir de esta asociación, se propone una cinética de esta agregación y precipitación de la impureza divalente con la ayuda de la evolución que sufren en intensidad las diferentes bandas de emisión durante el añejamiento.

2. Detalles experimentales

2.1 Crecimiento cristalino.

a) Usando el método de Bridgman

En este trabajo, el objeto de estudio es un material crecido por el técnico Axel Aquino Sánchez, del laboratorio de Procesos Térmicos y Crecimientos de Cristales del Instituto de Física de la UNAM. El material está constituido por una mezcla de tres sales, todas ellas con la misma concentración molar, de KCl, KBr y RbCl y 0.5% en masa de EuCl_2 . El material fue crecido básicamente por el método de Bridgman [1924] con el objetivo de producir un material con coherencia espacial (anexo A.8), por ello a continuación se explicarán las diferentes etapas de este método así como los detalles experimentales.

b) Mezcla de las sales madre: cálculo y medición de la masa de los reactivos.

El objetivo es obtener un crecimiento cristalino de KCl, KBr y RbCl impurificado con el ion Eu^{2+} , con un masa total de 10 gr. Por ello, se calcularon las masas molares de las sales madre. Por ejemplo, para la sal de KCl se localiza, en una tabla periódica, la masa atómica de cada uno de los elementos que conforman a dicha sal. El potasio tiene un valor de 39.10 gr/mol y el cloro de 35.45 gr/mol. Después, se suman las masas atómicas y el resultado corresponde a la masa molar del KCl: 74.55 gr/mol. Las masas molares que resultaron para las tres sales madre se enlistan en la segunda columna de la tabla I.

La mezcla fue elaborada a partir de las sales de KCl, KBr y RbCl, a una concentración equimolar de cada una de ellas, con una impurificación de europio al 0.5%; es decir, para cada 9.95 gramos de mezcla de las sales de halogenuros alcalinos (MSHA), se añadieron 0.05 gr de EuCl_2 . Para lograr esto, se calcularon primero las masas de las sales por cada 9.95 gr de MSHA, por ello, como la combinación de las sales es equimolar, para cada mol de MSHA, un tercio de mol le correspondió cada una de las sales. Se sabe, de acuerdo con la tabla I, que cada 104.83 gr de MSHA corresponderá a un mol de ésta, por lo que si se quiere obtener la masa de las sales madre, a partir de esto, primero se determina el número de moles que hay en 9.95gr de MSHA, después, se calcula el número de moles de alguna de la sales madre, para que, finalmente, a partir de este valor se determine la masa de la sal correspondiente. Para ejemplificar lo anterior, a continuación, calcularemos la masa de la sal de KBr.

Se conoce que 104.83 gramos de la mezcla equivalen a un mol de ésta,
entonces ¿a cuántos moles (x) de la mezcla equivaldrán 9.95 gramos?

Expresado esto en lenguaje matemático se tiene:

$$x = 9.95 \text{ gr}_{\text{KCl:KBr:RbCl}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{KCl:KBr:RbCl}}}{104.83 \text{ gr}_{\text{KCl:KBr:RbCl}}} \right) = 0.095 \text{ mol}_{\text{KCl:KBr:RbCl}}$$

Como se calculará la cantidad de moles de KBr que debe de tener en la mezcla de las tres distintas sales, planteamos la regla de tres de la siguiente manera:

*A cada mol de la mezcla le corresponde un tercio de mol de KBr,
entonces a ¿cuántos moles (z) de KBr le corresponden 0.095 mol de la mezcla de las sales?*

Si traducimos todo esto a una expresión matemática se tiene la siguiente ecuación:

$$z = 0.095 \text{ mol}_{\text{KCl:KBr:RbCl}} \left(\frac{\frac{1}{3} \text{ mol}_{\text{KBr}}}{1 \text{ mol}_{\text{KCl:KBr:RbCl}}} \right) = 0.032 \text{ mol}_{\text{KBr}}$$

Después, se calcula la cantidad de gramos que hay en 0.032 moles de KBr:

*Si un mol de KBr equivale al total de 119 gramos,
entonces ¿a cuántos gramos (y) de KBr equivaldrán 0.032 mol_{KBr}?*

Expresado esto analíticamente se tiene:

$$y = 0.032 \text{ mol}_{\text{KBr}} \left(\frac{119.00 \text{ gr}_{\text{KBr}}}{1 \text{ mol}_{\text{KBr}}} \right) = 3.76 \text{ gr}_{\text{KBr}}$$

En la tabla I se muestran los resultados de los cálculos realizados y, también, las masas medidas por una balanza de precisión marca *OHAUS* modelo *Adventurer* (E.U.A.). Una vez que se midió la masa de cada una de las sales, se deposita cada una de ellas en un mortero cerámico; se revuelve y muele las sales mezcladas hasta que quede un tamaño de grano lo suficientemente pequeño y uniforme al ojo.

c) Preparación del bulbo y su llenado con los reactivos

En esta parte se utilizaron dos tubos de SiO₂ amorfo, uno con diámetro externo de aproximadamente 1.5 cm y otro de 1 cm, para fabricar el bulbo en el que la solución sólida bajo estudio creció. Las figuras 2.1 *a-h* muestran un esquema de cómo fue fabricado el bulbo.

Tabla I				
Reactivos y mezcla cristalina; cálculo de las masas molares, masa para una tercera parte de mol de los reactivos, masa en gramos de cada reactivo para preparar una mezcla equimolar de las sales, este último con una masa de 9.95 gr, y medición de las masas molares usadas para determinar con qué cantidades de éstas se preparará la solución sólida.				
Reactivo	Masa molar (gr/mol)	Un tercio de la masa molar (gr/mol)	Masa por cada 9.95gr de la mezcla KCl:KBr:RbCl (gr)	Masa medida (gr)
KCl	74.55	24.85	2.36	2.35 ± 0.01
KBr	119.00	39.67	3.76	3.74 ± 0.01
RbCl	120.92	40.31	3.93	3.81 ± 0.01
EuCl ₂	220.86	-	0.05	0.10 ± 0.01
KCl: KBr:RbCl (concentraciones equimolares de cada sal)	104.83	-	9.95	9.90 ± 0.03
KCl: KBr:RbCl:Eu ²⁺	-	-	10	10.00 ± 0.04

En (a), se pueden ver los tubos usados; en (b), se presenta cómo el tubo de mayor diámetro fue calentado, con un soplete de gas butano, en uno de sus extremos (esto reduce el diámetro del tubo, hasta que tenga un diámetro igual al otro tubo); en (c), se encuentra el esquema de cómo, mediante el uso del soplete, se unen ambos tubos; en (d), se representa la forma en que fue calentado el otro extremo del tubo de mayor diámetro a una distancia aproximada de 5 cm con respecto a la unión de ambos tubos; en (e), se ilustra cómo la región calentada fue estirada mecánicamente; en (f), se observa cómo esta región se reduce en diámetro como resultado del estiramiento; y en (g), se aprecia la manera en la que el tubo queda sellado (el sellado del tubo debe ser en punta para que en ese lugar crezca la semilla que dará lugar a toda la solución sólida). Por último, se comprobó que no hubiera fugas en el bulbo y la mezcla homogénea fue depositada poco a poco utilizando la única abertura de acceso. La razón por la cual se unió el tubo cuyo diámetro es de, aproximadamente, 1 cm al de 1.5 cm es porque la manguera de la bomba de vacío tiene un diámetro interno similar al del tubo de menor diámetro.

d) Inducción de vacío, deshidratación de las sales y sellado del bulbo.

Se conectó, con las sales en su interior, al bulbo la manguera de una bomba de vacío. A la cápsula se le introdujo vacío a una atmósfera de alrededor de 500 mm Hg. Este vacío se mantuvo durante una hora. Después, en todo momento, el bulbo permaneció conectado a la bomba de vacío. El bulbo fue introducido en un horno vertical, diseñado en el propio laboratorio, a una temperatura entre 473 y 573 K durante un día, para deshidratar las sales. Luego, el bulbo fue extraído del horno y, después, fue calentado con el soplete, en la unión entre los tubos de mayor y menor diámetro, para adelgazar las paredes del bulbo hasta que finalmente la mezcla quedó encapsulada.

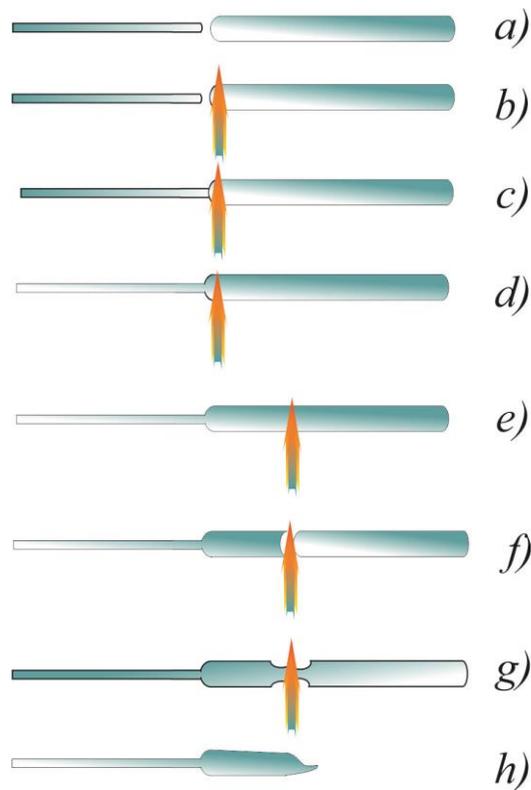


Fig 2.1 Esquema de la fabricación del bulbo. *a)* Tubos de SiO_2 ; *b)* Aquí se reduce el diámetro de uno de los tubos de SiO_2 ; *c)* se muestra el tubo de menor diámetro empujándose al de mayor diámetro; *d), e), f)* y *g)* tenemos el sellado del extremo derecho del tubo de SiO_2 con terminación en punta.

e) Fundición y solidificación de las sales. Apertura del bulbo.

La cápsula fue introducida a una mufla y se elevó la temperatura hasta 1073 K, empezando desde la del ambiente, en una rampa de temperatura de 4 horas; la temperatura de 1073 K está por encima de las de fusión de cada una de las sales de la mezcla. Una vez a 1073 K, esta temperatura fue mantenida durante una hora y, después, ésta decreció, en una rampa de temperatura de 96 horas, a 293 K, solidificando la mezcla de las sales.

Se mantuvo a la mufla a 293 K durante una hora y finalmente la cápsula fue extraída (ver Fig. 2.2a). Para extraer la solidificación, la cápsula fue rota con un martillo, envolviendo ésta previamente con una franela.

El material de estudio se dividió en once diferentes partes (Fig. 2.2b) que se utilizarán para su caracterización: estructural y medición exacta y precisa de sus parámetros de red por difracción de rayos X por el método de polvo (DRXP), para la determinación del alcance del orden traslacional de la red cristalina por difracción de rayos X por el método de placa DRXPla y, finalmente, para su tratamiento térmico y el seguimiento de la cinética de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} por Espectrofotometrías Óptica de Fluorescencia y de Absorción (EOF y EOA, respectivamente).

2.2 Preparación de las muestras.

a) Para caracterización estructural por difracción de rayos X por el método de polvos (DRXP).

En el método de DRXP se utilizaron las partes 4 y 5 (Fig. 2.2b) del lingote tal y como creció. La parte 5



Fig. 2.2 a) Aquí se muestra el bulbo que contiene la mezcla de las sales provenientes de $\text{KCl}:\text{KBr}:\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$ (0.5% en masa) y en b) las partes en las que el material se exfolió de manera natural.

y la mitad de la 4 fueron pulverizadas con un mortero de ágata hasta obtener una muestra con textura parecida al talco. Posteriormente, el polvo fue depositado en un portamuestras con profundidad de alrededor de 1.9 mm y 2.58 cm de diámetro (Fig. 2.3). Se usó este polvo para determinar si el material bajo caracterización es o no una solución sólida.

b) Para el cálculo exacto y preciso del tamaño de la celda unidad por DRXP.



Fig. 2.3 Portamuestras con muestra de KCl:KBr:RbCl en su interior



Fig. 2.4 a) A la izquierda un cernidor con tamaño de malla de $44 \mu\text{m}$ b) Del lado derecho un cernidor con tamaño de malla de $39 \mu\text{m}$.

A partir de un material conformado por el pulverizado para la caracterización estructural, la totalidad de la parte 3 (Fig. 2.2b) y lo que sobró de la parte 4, se llevó a cabo un control de grano. Este control consistió en hacer pasar el polvo por un cernidor cuyo claro de malla es de aproximadamente $44 \mu\text{m}$ (a en la Fig. 2.4); el material que pasó a través de este tamiz fue cernido, el tamiz posee un claro de malla es de cerca de $39 \mu\text{m}$ (b en la Fig. 2.4), y, finalmente, el polvo que no pasó por este último tamiz fue utilizado para el experimento. Este procedimiento (Fig. 2.5) dio granos cuyos tamaños se encuentra entre 44 y $39 \mu\text{m}$. El polvo con tamaño de grano controlado fue colocado en una balanza analítica marca Central Scientific CO. (New Rochelle) (Fig. 2.6a) obteniéndose una lectura de $474 \pm 2 \text{ mg}$. Después, se le agregó Si en polvo en una cantidad igual al 10% de la masa del polvo

por estudiar, es decir: $47 \pm 1 \text{ mg}$. Este Si fue utilizado como un estándar interno para calibrar las posiciones en 2θ de los picos de difracción en el difractograma del material. Esta corrección, conocida como de “estándar interno” [Millán-Malo, 1991], será detallada en la sección 2.2.e. La mezcla resultante fue de color gris y fue colocada en un portamuestras, con 0.7 mm de profundidad y 2.51 cm de diámetro (Fig. 2.6b), apto para el portamuestras del difractómetro de rayos X por cristales pulverizados.

c) Para determinar el alcance del orden traslacional de la red cristalina por el método de placa (DRXPla).

La preparación de la muestra para DRXPla consistió en tomar la parte 7 (Fig. 2.1) del lingote tal y como creció y exfoliarla para obtener especímenes en forma de placa rectangular de $4.13 \pm 0.02 \text{ mm}$, $3.73 \pm 0.01 \text{ mm}$

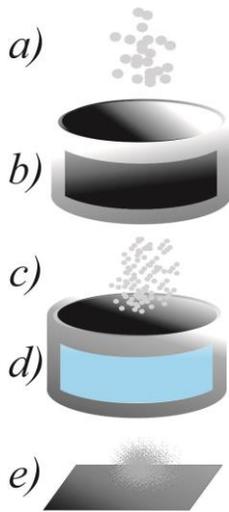


Fig. 2.5 Esquema del control de grano en *a)* Muestra del tamaño de grano mayor o igual a $44\ \mu\text{m}$ *b)* Cernidor con claro de malla de $44\ \mu\text{m}$ *c)* muestras con tamaño de grano menor a $39\ \mu\text{m}$ y menor a $44\ \mu\text{m}$ *d)* Cernidor con claro de malla de $39\ \mu\text{m}$ *e)* Muestra con tamaño de grano menor a $44\ \mu\text{m}$.

y $1.180 \pm 0.005\ \text{mm}$ en anchura, altura y espesor, respectivamente. El portamuestras (Fig. 2.7*a*) consiste en un mecanismo (m) de tuerca (t) y tornillo (s). El tornillo es un cilindro circular aplanado de diámetro $38\ \text{mm}$ y altura $6\ \text{mm}$. Éste se embona a la tuerca por medio de una cuerda (c) que permite variar su altura relativa, con respecto a la tuerca, con la ayuda de una ranura, para desarmador o moneda, que se encuentra en la cara inferior del tornillo. El

crystal se montó en la cara superior (p) del tornillo, poniendo primero plastilina y encima de ésta el cristal, de tal manera que una de sus dos caras más extensas resulte coplanar al plano de trabajo del portamuestras el cual coincide con el plano de trabajo del difractor. Para lograr tal coplanaridad (Fig. 2.7*b*), un portaobjetos de microscopio (pm) se fija manualmente sobre el borde (bd) del mecanismo tuerca-tornillo y, luego, se eleva la placa cristalina, girando. Esta elevación provoca que el cristal se presione contra el portaobjetos y,

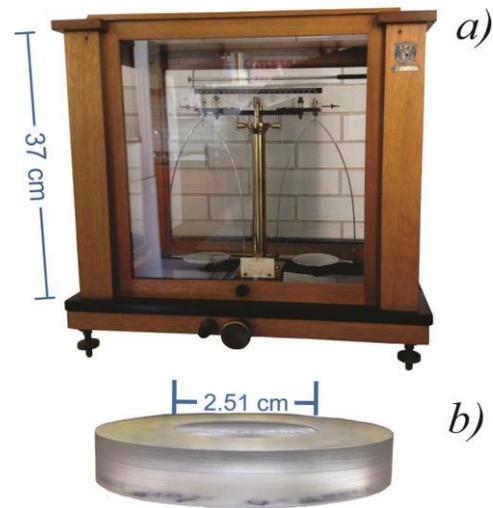


Fig. 2.6 *a)* En la parte superior Balanza Analítica *b)* en la parte inferior el porta muestras donde se depositó el polvo para difracción de rayos X.

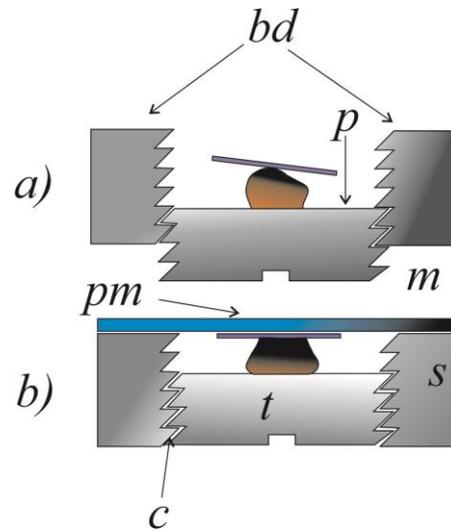


Fig. 2.7 En la figura *a)* el portamuestras se encuentra con la placa montada y en *b)* está la placa cristalina coplanar al portaobjetos y al plano de trabajo.

consecuentemente, se deforme la plastilina hasta que una de las caras más extensas de la placa cristalina logre la coplanaridad.

d) Para seguir, por espectrofotometría óptica de absorción y fluorescencia, la cinética de agregación y precipitación del ion Eu^{2+}

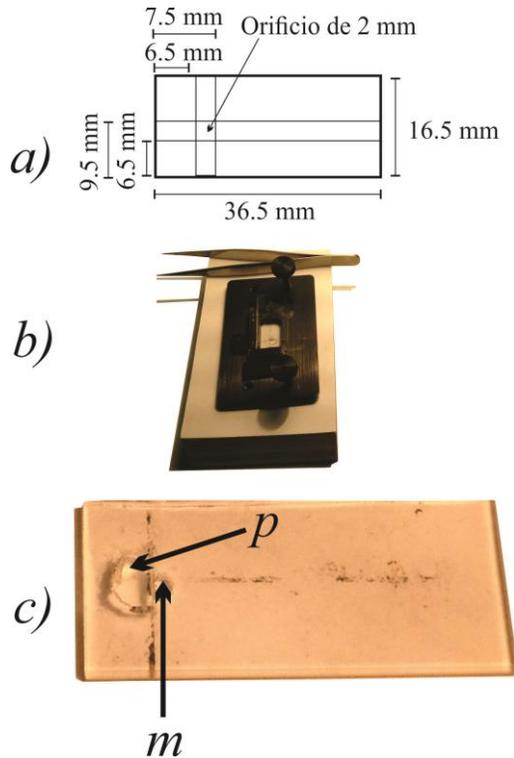


Fig. 2.8 a) Diseño del portaobjetos de SiO_2 . Las partes del portamuestras son: p soporte de SiO_2 y m orificio donde se coloca el cristal de estudio. b) Porta-portamuestras con portaobjetos y en c) con cristal.

Antes de preparar la muestra para el seguimiento óptico, se diseñó y fabricó un portaobjetos de SiO_2 amorfo (Fig. 2.8a y 2.8c). En este portaobjetos, construido por el Fis. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso (Técnico Académico del Instituto de Física de la UNAM), se puso un par de piezas de SiO_2 amorfo; este par de piezas se pegaron al cuerpo principal del portamuestras con silicón de alta temperatura marca *Transp Cart modelo 732*, para mantener el cristal alineado al orificio del portamuestras y siempre en la misma posición. Con este montaje fue posible manejar el cristal durante el seguimiento térmico a una temperatura de 523 K, sin tener que montarlo y desmontarlo de su

portamuestras al introducirlo o sacarlo de la mufla para su seguimiento. Para estos estudios, las muestras se exfoliaron del fragmento 9 (Fig. 2.2) del lingote. Las dimensiones de una muestra típica fueron las siguientes (mm): 0.491 ± 0.001 , 3.440 ± 0.007 y 2.457 ± 0.005 de grosor, altura y base, respectivamente.

El cristal fue colocado (m en la Fig. 2.8c) en el portamuestras de forma que cubriera su orificio y, a su vez, el portamuestras fue puesto en un porta-portamuestras común (Fig. 2.8b) a los espectrofotómetros de absorción y fluorescencia.

2.3 Difracción de rayos X por el método de polvos.

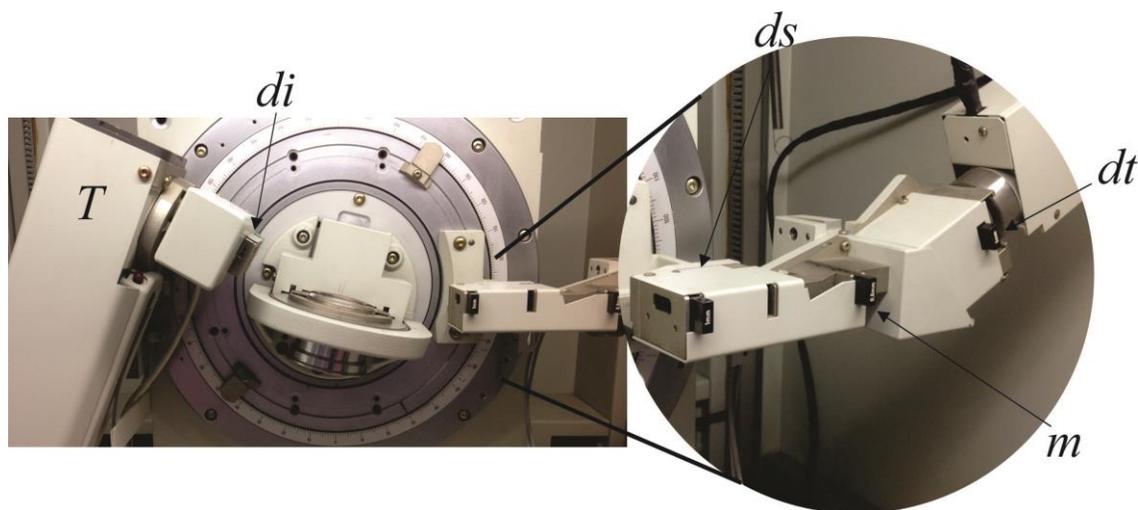


Fig. 2.9 Fotografía del interior del difractómetro. *T* es el brazo primario donde se encuentra el tubo de rayos X, *di* es la rejilla de divergencia, *ds* se refiere a la rejilla de dispersión, *m* a la rejilla de monocromador y *dt* a la rejilla de detección.

La difracción de rayos X por polvos se hizo, con la ayuda de un difractómetro (Fig. 2.9) *Siemens D5000* (Karlsruhe, Germany), para analizar estructuralmente la matriz del material bajo estudio. Los rayos X usados provinieron de un tubo con ánodo de Cu trabajando a una diferencia de potencial de 30 KV y una corriente de electrones viajeros de 20 mA. Con referencia a la Fig. 2.9, en el brazo primario se encuentra la torreta (T) en cuyo interior se localiza el tubo de rayos X, mientras que en el brazo secundario (detalle amplificado en la figura) estaba un monocromador de grafito para separar la radiación CuK_β de la CuK_α ; se utilizó un juego de rendijas de divergencia (*di*), de dispersión (*ds*), de monocromador (*m*) y de detector (*dt*) con aberturas de 2, 2, 0.2 y 6 mm, respectivamente. Entre la rendija de dispersión y de monocromador se encuentra una rendija tipo Soler. El difractograma, para fines de caracterización estructural (las características de la muestra se detallaron en la sección 2.1.a), se obtuvo en un intervalo, del doble del ángulo de Bragg (2θ), que va desde 20° a 70° , usando una razón de paso de $0.02^\circ/\text{s}$. Éste se analizó con la ayuda de los patrones de difracción de polvos de las sales madre, los cuales se encuentran en el archivo de Datos de Difracción de rayos X por Polvos (PDF, por sus siglas en inglés) del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD, por el idioma inglés). Este análisis permitió saber si el material de interés era o no una solución sólida, así como, en todo caso, obtener el sistema cristalino y el tipo de red de Bravais.

Para determinar los parámetros de red de manera exacta y precisa del material bajo estudio (preparado tal y como se especificó en la sección 2.2.b) se obtuvieron difractogramas con los siguientes intervalos y razones de paso: 25° - 115° y $0.02^{\circ}/3s$, 45° - 145° y $0.02^{\circ}/3s$, y, 100° - 146° y $0.02^{\circ}/12s$; a los difractogramas se les llamó D1, D2 y D3, respectivamente. A estos, secuencialmente, se les eliminó las contribuciones de $K\alpha_2$, “suavizó” para eliminar el ruido e indexó para saber las familias de planos racionales las cuales son responsables de los diferentes picos de difracción observados. Después, se midieron las posiciones en 2θ de estos picos. Con estas posiciones se hizo una corrección, usando Si como estándar interno (esta corrección se explica en la sección 3.2.e), de las posiciones medidas para los picos correspondientes al material de interés. Luego, utilizando las posiciones en 2θ corregidas, se obtuvieron las distancias interplanares de los planos racionales utilizando la Ley de Bragg (ver sección 3.2.f). Posteriormente, a partir de las distancias interplanares, se calcularon, utilizando una relación geométrica (Anexo A.7), los valores de los parámetros de red (ver sección 3.2.h). Finalmente, se realizó, por el método de Nelson-Riley [1945] (este método será explicado en la sección 3.2.h), el cálculo exacto y preciso de los parámetros de red de la celda unidad del lingote bajo estudio.

2.4 Difracción de rayos X por el método de placa.

Para DRXPla se hizo el montaje de la placa cristalina en el portamuestras, como fue especificado en la sección 2.2.c, y se colocó éste en el porta-portamuestras (Fig. 2.10) del difractómetro (Fig. 2.9). El difractograma se obtuvo en un intervalo de 2θ de 20 a 70° con una razón de paso de $0.02^{\circ}/10s$. En este difractograma se buscó una posible evidencia sobre el alcance del orden traslacional de la red puntual. Los resultados se explicarán en la sección 3.3.

2.5 Tratamientos térmicos de templado y añejamiento.

La muestra en forma de placa, preparada según lo expuesto en la sección 2.2.d, fue sometida a un tratamiento térmico particular conocido como “templado”. Este tratamiento consiste en subir hasta 782 K la



Fig. 2.10 Porta-portamuestras que se utilizó para montar el portamuestras de la Fig. 6b.

temperatura del cristal y, después, mantenerlo a esta temperatura por 15 minutos para, luego, bajarlo súbitamente hasta TA. El calentamiento se hizo con la ayuda de un horno cilíndrico fabricado en el laboratorio (ver Fig. 2.11a). El cristal se introdujo en este horno utilizando una chalupa cerámica. Una vez ahí, la placa estuvo durante

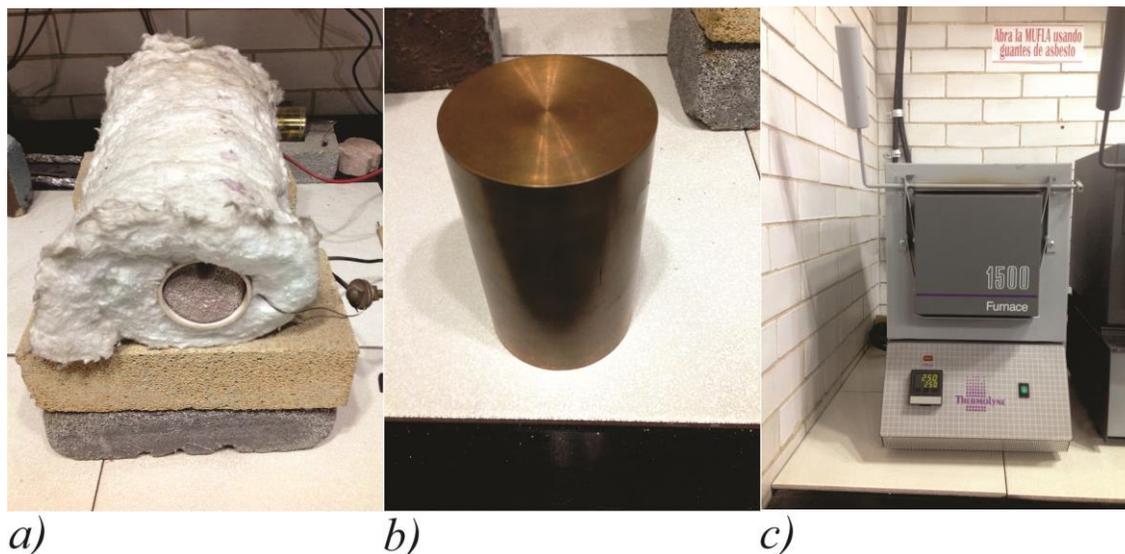


Fig. 2.11 Dispositivos que se utilizaron para llevar a cabo el templado y añejamiento de la muestra: a) horno donde se lleva a cabo el templado. b) bloque de Cobre v c) la mufla en donde se

15 minutos. Concluyendo este periodo de tiempo, la chalupa se extrajo del horno cilíndrico para enfriar el cristal súbitamente a TA en un bloque de cobre (Fig. 2.11b). Después de ser templada, la placa se añejó sucesivamente por diferentes periodos parciales de tiempo. Durante este añejamiento se llevaron a cabo los estudios espectrofotométricos. Estos estudios permitieron seguir ópticamente la cinética de precipitación y agregación de la impureza del Eu^{2+} dentro de la matriz del material bajo estudio.

Decimos que la muestra tuvo un tiempo parcial t de añejamiento térmico si se considera solo un periodo de tiempo, con duración t , en el cual el cristal se ingresa y se extrae de la mufla. Por otro lado, se dice que la muestra tuvo un tiempo total T de añejamiento térmico cuando para obtener este tiempo se suman diferentes tiempos parciales t a partir del primero.

El añejamiento se realizó a una temperatura de 523 K utilizando una mufla (Fig. 2.11c) *Thermolyne 1500 Furnace* (Dubuque, Iowa). Los tiempos parciales de añejamiento dependían de los cambios que se presentaban en los espectros de absorción y emisión de la muestra: si el cambio espectral era pequeño, en comparación con el observado en el tiempo parcial anterior, entonces se hacía que el siguiente tiempo parcial fuera mayor; y, si

se presentaban grandes cambios espectrales, al comparar el nuevo espectro con el espectro anterior, entonces se hacía que el siguiente periodo parcial de añejamiento fuera menor. Todos los tiempos parciales y totales se muestran en la Tabla II:

Tabla II			
Tiempos parciales y totales de añejamiento térmico			
Tiempos parciales de añejamiento térmico		Tiempos Totales de añejamiento térmico	
h	min	h	min
0	1	0	1
0	4	0	5
0	8	0	13
0	16	0	29
0	32	1	1
1	4	2	5
2	0	4	5
2	0	6	5
3	3	9	8
6	0	15	8
7	54	23	2
11	49	34	51
12	0	46	51
20	8	66	59
40	5	107	4
49	20	156	24
98	0	254	24
168	0	422	24
336	0	758	24
662	58	1421	22
670	16	2098	38

2.6 Espectrofotometría óptica de absorción.

a) El espectrofotómetro de absorción.

El espectrofotómetro que se usó para obtener los espectros de absorción es marca Varian modelo Cary 50. Este espectrofotómetro usa una lámpara de xenón; en la Fig. 2.12 se muestra el espectro de emisión de esta lámpara. Observemos, en esta figura, que el espectro de emisión del xenón, emite luz en un intervalo continuo de longitudes de onda que va desde 200 hasta 900 nm. Los espectros que se obtendrán en el presente trabajo estarán dentro de este intervalo, por lo que es importante entender cómo es que la luz que emite esta lámpara se usa para iluminar el material a estudiar.

El esquema del arreglo óptico del espectrofotómetro se representa en la Fig. 2.13 y a continuación describiremos el camino óptico.

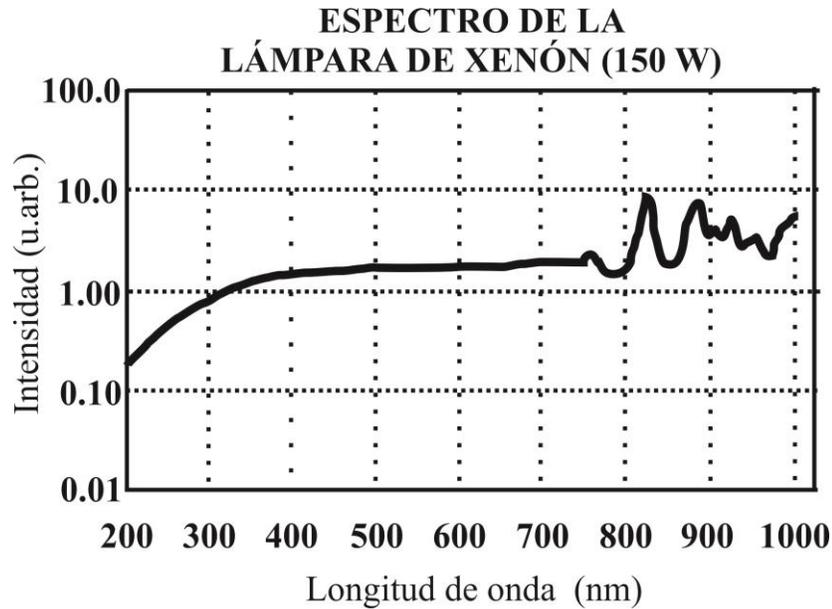


Fig. 2.12 Espectro de emisión de la lámpara de mercurio-xenón y la lámpara de xenón usada en el espectrofotómetro Cary 50 Conc.

Primero, la luz que sale de la lámpara de xenón es dirigida a un espejo esférico (EE) para concentrar la luz y hacerla converger hacia un punto. Después, este haz convergente, se refleja por un espejo plano (EPE) y luego se dirige hacia un disco de filtros (F). Los filtros en este disco determinan el ancho de banda de la luz que iluminará la muestra. Uno de los filtros permite pasar luz con longitudes de onda de entre 226 a 370 nm y los demás les corresponde, a cada uno, un ancho de banda de 370 a 570, 570 a 720 y 720 a 1100 nm; la selección de los filtros es un proceso automático del programa de cómputo del espectrofotómetro. Posteriormente, el haz de luz pasa por un monocromador conocido como Czerny-Turner, el cual está constituido por dos rendijas fijas, una de entrada (RE) y otra de salida (RS); dos espejos toroidales colimadores, uno inicial (ECA) y otro final (ECB); y, una rejilla de difracción (RD). Cuando la luz llega al monocromador, se focaliza en RE, después incide sobre ECA para que los rayos salgan paralelos entre sí; y finalmente llegan los rayos a RD. Es en este lugar donde se separa la luz en diferentes longitudes de onda. RD tiene 1200 líneas/mm, por lo que, cuando la luz llega ésta forma un ángulo θ con respecto a la normal de RD, difractando así esta luz. Si la separación entre cada línea es de 830 nm, entonces para cada ángulo θ habrá difracción en una sola longitud de onda (la ley que describe la difracción cumple la siguiente ecuación: $n\lambda = d \text{ sen}\theta$; donde λ es la longitud de onda, n el orden

de difracción, d la separación entre cada línea de RD y θ el ángulo que forma entre el haz de luz incidente y la normal de RD) y, por lo tanto, este valor θ será variado mecánicamente por el software del espectrofotómetro. Una vez que se tiene un haz monocromado por RD, este haz se dirige a ECB y, como inicialmente esta luz estaba colimada, termina focalizándose en RS. El haz que sale del monocromador Czerny-Turner se dirige a un divisor de haz DH, generando así dos haces a partir del primero. Uno de estos haces es enviado a un detector de referencia (DR), y el otro a un espejo plano (EPS) que dirige este haz hacia la cámara donde se coloca la muestra (M). Una vez que el haz atraviesa la muestra se mide su intensidad con un detector (DT). Tanto DR como DT son fotomultiplicadores; la función de estos es medir la densidad óptica, pues DR mide la intensidad inicial y DT la intensidad de luz monocromática después de atravesar el material.

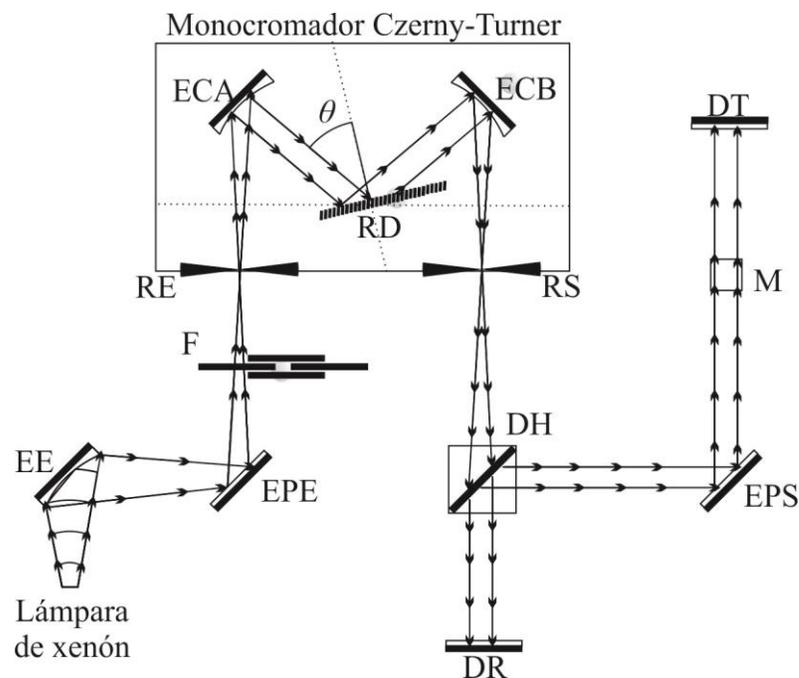


Fig. 2.13 Trayectoria óptica del espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 50 (véase en el texto principal la descripción de esta trayectoria).

b) El experimento de absorción con la muestra de KCl:KBr:RbCl impurificada Eu^{2+}



a)



b)

Fig. 2.14 a) Espectrofotómetro de absorción y b) portamuestras montado en el interior del espectrofotómetro.

Para conocer las propiedades ópticas de absorción del material cristalino bajo estudio, primero se obtuvo la llamada “línea base” del portamuestras de SiO_2 amorfo (el mismo de la sección 2.1.e) en el que se montará la placa cristalina. Esta línea base no es otra cosa más que el espectro de absorción del portamuestras sin la muestra montada en él. Después, se montó la muestra en el portamuestras y éste, a su vez, se colocó en el dispositivo porta-portamuestras (Fig. 2.14b) del espectrofotómetro de absorción. Se obtuvo el espectro de absorción de la muestra cristalina sin templar, después de templar y a diferentes tiempos totales t de añejamiento térmico (Tabla II). Los espectros fueron tomados en un intervalo de longitud de onda que va de 200 a 800 nm con una velocidad de 5nm/s.

A los espectros de absorción obtenidos se les eliminó la línea base y se les hizo pasar por un proceso de suavizado, con la ayuda del programa OriginPro 8, y esto se explicará en el siguiente párrafo.

Una vez que el software del espectrofotómetro registra los valores de la densidad óptica (para mayor profundización veasé el anexo F.3) para cada longitud de onda, los datos son guardados en un archivo con extensión “cvs” que son las siglas en inglés de comma-separated values, es decir: valores separados por comas. Estos archivos se pueden abrir directamente en el programa OriginPro 8, por lo que se mostrarán dos columnas con los valores medidos por el espectrofotómetro de absorción. Lo primero que se hace, con estos datos, es interpolar la línea base. Por ello, se seleccionan estas dos columnas, después, se dirige el cursor hacia a la pestaña “analysis”, de aquí, a la opción “spectroscopy” y, así, seleccionar la opción secundaria “create baseline”. El programa abrirá una ventana en la cual se podrá seleccionar el algoritmo para crear la línea base, así como

los puntos y el número de estos con los que se generará la línea base. En este trabajo, se utilizaron 30 puntos y la posición de estos fue seleccionada de manera manual para que, de esta forma, se generara la línea base; las demás opciones disponibles en esta ventana fueron las predeterminadas por el programa. Finalmente, se presiona, en la ventana, para generar la línea base, el botón “apply” y, en consecuencia, se crean dos nuevas columnas con los puntos de la línea base. Lo siguiente que se debe de hacer es sustraer la línea base, por lo que, a continuación, se seleccionan los datos correspondientes al espectro, después, se dirige el cursor, de nueva cuenta, a la pestaña analysis, en este lugar se elige la opción “data manipulation” y, de esta forma, aparecerá una nueva opción llamada “subtract reference data”. Una vez realizando esto, se genera una nueva ventana, en la que aparecen varias opciones. De entre estas se encuentra una opción llamada “reference data” en la cual tiene un botón, con forma tipo flecha, que al ser presionado despliega varias opciones, de entre estas se encuentra “select from worksheet”. Esta última opción permite que se seleccionen, las columnas con los puntos de la línea base. Entonces, una vez que se eligen los puntos de la línea base y se presiona el botón “OK”, de esta ventana, se obtiene una nueva pestaña en el libro de trabajo y es aquí en donde se muestra los puntos sin línea base. Una vez que se extrajo la línea base de los espectros de absorción, se procedió a hacer pasar estos por un suavizado. Por ello, se selecciona el par de columnas correspondientes a los datos del espectro sin línea base, después, se dirige a la pestaña analysis, posteriormente, se selecciona la opción “signal processing”, para que, de esta manera, se elija la opción “smoothing”. Consecuentemente, se abre una ventana con varias pestañas y, de entre éstas, se encuentran “method” y “points of window”. En la primera se seleccionó el algoritmo de Savitzky-Golay y, en la segunda, se tomaron 30 puntos para realizar este suavizado; las demás opciones se dejaron predeterminadas. Como resultado de esto, se obtuvieron los datos espectrofotométricos de absorción con los que se trabajarán en la sección 3.4.

2.7 Espectrofotometría óptica de fluorescencia.

a) El espectrofotómetro de fluorescencia.

-Estructura general del fluorímetro.

El espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse está constituido básicamente por una serie de compartimientos que cumplen distintas funciones: el módulo de la lámpara de xenón, los monocromadores de

excitación y fluorescencia, la cabina de la muestra, la de detección del haz de referencia y la del haz de fluorescencia. El recorrido de la luz se puede ver en la Fig. 2.15 y, en el siguiente párrafo, lo describiremos de manera somera.

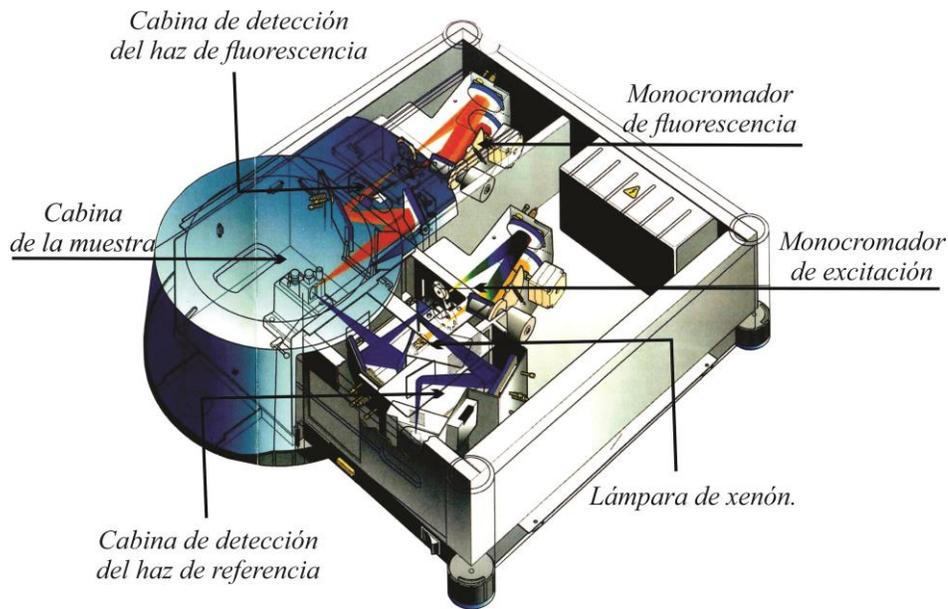


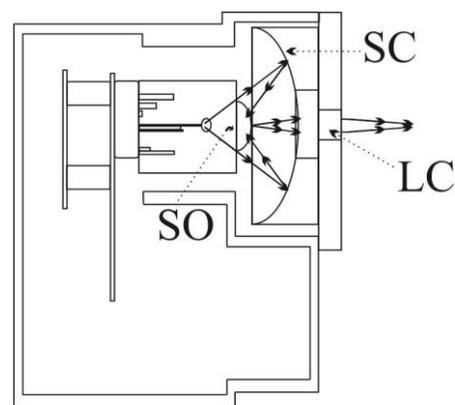
Fig. 2.15 Estructura general del espectrofotómetro de fluorescencia. (Ilustración tomada del manual del espectrofotómetro Cary Eclipse).

Primero, la luz es generada por la lámpara de xenón y esta tiene, como vimos en el sección 2.6, un rango de longitudes de onda muy amplio. Esta luz es enviada al monocromador de excitación, para seleccionar la longitud de onda que excitara a la muestra. Luego, esta luz se envía hacia la cabina de detección del haz de referencia y, ahí, se divide el haz monocromado en dos. Al primer haz, que es el 8% en intensidad del total, se le mide su longitud de onda, y al segundo, que es el 92% en intensidad del total, se le deja pasar. Posteriormente, la luz llega a la cabina de la muestra con la ayuda de un arreglo de espejos y, excita el material, produciendo así la fluorescencia que será estudiada. El haz emitido por la muestra se dirige al monocromador de fluorescencia, para que se seleccione la longitud de onda y, finalmente, se mida la intensidad del haz monocromado en el módulo de detección.

Teniendo en mente la estructura general de este espectrofotómetro, a continuación se describirá cómo se llevan a cabo las funciones de cada uno de los compartimientos anteriormente mencionados.

-La lámpara de xenón.

En la Fig. 2.16 se muestra el módulo de la lámpara de xenón de este fluorímetro. En esta, se ilustra, que el módulo tiene una lente convergente (LC) y un juego de espejos: un espejo Schwarzschild cóncavo (SC) y otro convexo (SO). La lámpara que utiliza este fluorímetro destella 80 veces por segundo y cada destello tiene una duración de entre 2 a 3 μs . Estos destellos salen con longitudes de onda que van desde 200 hasta 900 nm, ya que es la misma lámpara que se usa en el espectrofotómetro de absorción.



Módulo de la lámpara

Fig. 2.16 Esquema del módulo de la lámpara.

Una vez que sale el destello de la lámpara de xenón, este es colectado por SC y SO, en este orden, y, de ahí, el haz de luz se envía a LC para que, finalmente, se haga dirigir el haz hacia un punto. El lugar en donde el haz se focaliza es en la rendija del monocromador de excitación, el cual será descrito a continuación.

-El monocromador de excitación.

El monocromador de excitación está compuesto por un sistema óptico Czerny-Turner, dos rendijas de apertura variable (de entrada y de salida, R1E y R1S, respectivamente) y un disco de filtros (DF1). R1E y R1S pueden tener aperturas de 1.5, 2.5, 5.0, 10 y 20 nm rectangularmente y 10 nm circularmente. DF1 tiene en total cuatro filtros con distintos anchos de bandas: 250-395, 335-620, 550-1100 y 695-1100 nm. Además, DF1 cuenta con una posición abierta y cerrada.

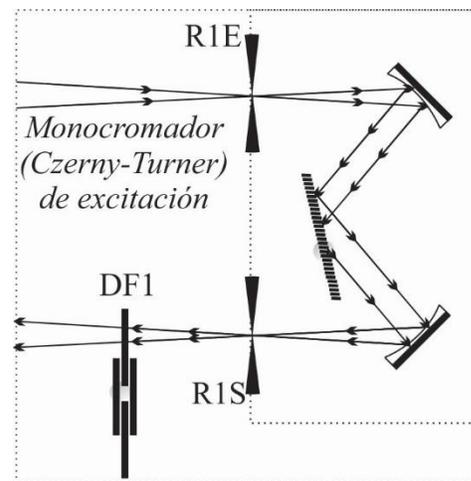


Fig. 2.17 El monocromador de excitación.

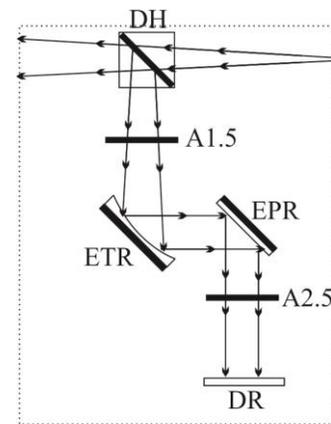
Como se puede ver en la Fig. 2.17, cuando el haz convergente sale del módulo de la lámpara de xenón, este pasa a través de R1E y, de esta manera, ingresa al sistema óptico Czerny-Turner para que, finalmente, salga por R1S. La función tanto de R1E como de R1S es controlar la resolución espectral, es decir, la

monocromaticidad de la luz. Posteriormente, este haz a atraviesa DF1 para evitar que el haz de luz tenga longitudes de onda de orden 2 en adelante.

-La cabina de detección del haz de referencia.

Esta cabina está constituida por dos atenuadores con absorbancia de 1.5 y 2.5 (A1.5 y A2.5 respectivamente); un espejo plano (EPR), uno toroidal (ETR), un tubo fotomultiplicador (DR) y un divisor de haz (DH) de SiO₂ amorfo. Si somos estrictos, siguiendo la trayectoria óptica de la Fig. 2.18, DH no pertenece a la cabina de detección; aun así, anexamos DH a este compartimiento debido a su utilidad.

Ahora, si continuamos con la descripción del camino óptico, el haz de luz monocromado incide en DH para dejar pasar el 92% del haz y reflejar el 8%. La luz reflejada pasa a través de A1.5, después llega a ETR y, consecuentemente, el haz convergente es dirigido hacia A2.5 para que, finalmente, llegue al detector DR, como se ilustra en la Fig. 2.18.



Cabina de detección del haz de referencia

-La cabina de la muestra

Para que la luz monocromada llegue a la cabina de la muestra, se utiliza, en este fluorímetro, un espejo plano (EE) y un espejo toroidal (ETE). Por otro lado, para dirigir el haz de fluorescencia de la muestra se usa otro espejo toroidal (ETF) y otro plano (EF). Un esquema de esto se puede observar en la Fig. 2.19.

Una vez que el haz, proveniente del monocromador de excitación, atraviesa DH, el 92% de éste es dirigido hacia EE. Donde el haz es reflejado en dirección hacia ETE y, de esta manera, el haz resultante es convergente. Este último

haz es el que excita a la muestra en su respectiva cabina para que se produzca fluorescencia. Los haces de fluorescencia se dirigen a todas las direcciones; en particular, uno de los haces va en dirección de ETF y, con

Fig. 2.18 Aquí se encuentra representada la cabina de detección del haz de referencia

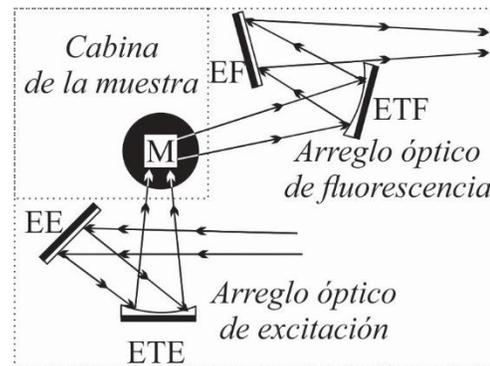


Fig. 2.19 Aquí, ilustramos la cabina de la muestra y los arreglos ópticos necesarios tanto para enviar el haz de luz de excitación, a la muestra, como para dirigir el haz de fluorescencia hacia su respectivo monocromador.

ayuda de éste, se hace focalizar el haz, no sin antes ser reflejado por EF. De esta manera, se hace que el haz de fluorescencia sea dirigido hacia el monocromador.

-El monocromador de fluorescencia.

Al observar la Fig. 2.20, se puede notar que el monocromador de fluorescencia, al igual que el de excitación, está constituido por un sistema óptico Czerny-Turner, una rendija de entrada (R2E), otra de salida (R1S) y un disco de filtros (DF2). Tanto R2E como R2S pueden variar sus aperturas de entre los valores de 1.5, 2.5, 5.0, 10 hasta 20 nm rectangularmente y 10 nm circularmente. Sin embargo, DF2 tiene cinco filtros con distintos anchos de bandas, un

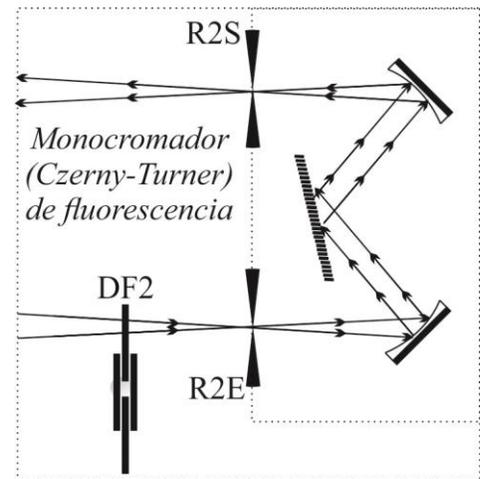


Fig. 2.20 Monocromador de fluorescencia.

atenuador de 3% y una posición tanto cerrada como abierta. Los anchos de banda de los cinco filtros son 250–395, 295–1100, 360–1100, 430–1100 y 550–1100 nm.

Si proseguimos con la descripción de la trayectoria óptica, el haz de luz de fluorescencia pasa a través de DF2, después se controla su resolución espectral con R2E para que, finalmente, llegue al monocromador Czerny-Turner. Por último, el haz monocromado atraviesa R2S para ser enviado a la cabina de detección.

-La cabina de detección del haz de fluorescencia.

De acuerdo con la Fig. 2.21, la cabina de detección del haz de fluorescencia está constituida por un espejo esférico de fluorescencia (EEF) y un detector DF el cual es un fotomultiplicador PMT2.

El haz convergente que proviene del monocromador de Czerny-Turner es dirigido a un EEF para que lo envíe colimado hacia DF y, de esta manera, se mida la intensidad de la luz de fluorescencia.

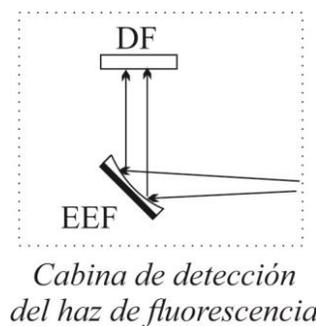


Fig. 2.21 Ilustración de la cabina de detección del haz de fluorescencia.

2.7.b El experimento de fluorescencia con la muestra de KCl:KBr:RbCl impurificada con Eu^{2+} .

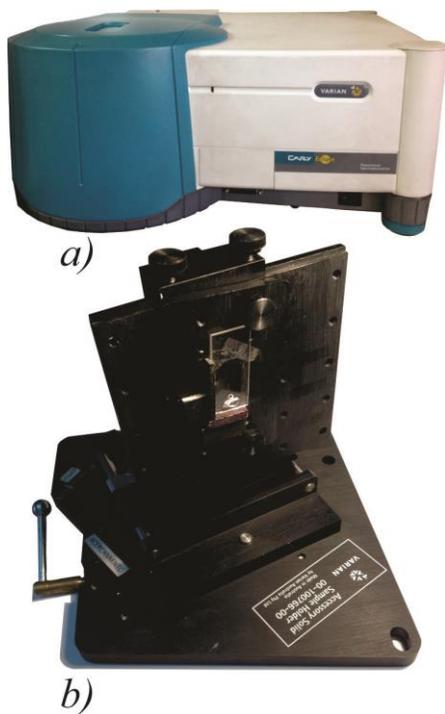


Fig. 2.22. En *a*) espectrofotómetro de fluorescencia y en *b*) el protamuestras montado en el espectrofotómetro de fluorescencia.

Para saber las propiedades ópticas de fluorescencia de la placa cristalina a estudiar, no fue necesario montar la muestra cristalina, en el portamuestras, porque se utilizó el mismo que se usó en la EOA, por lo que simplemente se colocó éste en el portamuestras (Fig. 2.22*b*) del aparato. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron de la muestra antes de templar, recién templada y a distintos tiempos totales t de añejamiento térmico (Tabla II). Se midieron las intensidades de fluorescencia para diferentes longitudes de onda emitidas; el intervalo que se exploró fue de 350 a 550 nm, salvo algunos espectros cuyos intervalos fueron de 400 a 800 nm y de 350 a 600 nm. Todos fueron tomados excitando con luz cuya longitud de onda fue 347 nm. La abertura de las rejillas de emisión y excitación fue de 2.5 nm. Este

experimento se realizó a una velocidad de 2 nm/s.

Para realizar el análisis de los espectros de fluorescencia, bajo el supuesto de que la concentración del Eu^{2+} es la misma a todo tiempo de añejamiento térmico, se procedió a normalizar cada uno de los espectros de fluorescencia, posteriores a la del templado, haciendo tener a estos un área igual a la del espectro de la muestra recién templada (*d* y *a* en la Fig. 2.23 son los espectros normalizado y el original). Posteriormente, se eliminó la línea base, ya que esta es originada por la fuente de excitación en la cabina de la muestra; esta línea contribuye al ala izquierda del espectro de fluorescencia. Para eliminar esta línea, primero se trazó una recta con altura de 0.5 U. Arb. (pues esta es la línea base de la muestra recién templada), después, se extrapoló, a mano alzada, la caída del ala derecha del espectro hasta que se intersecara con la primera recta y, finalmente, se trazó la línea base a mano alzada, prolongando la línea base hasta el punto de intersección (véase *b* en la Fig. 2.23). Una vez que se hizo esto, se digitalizó esta línea base y así eliminarla de la contribución del espectro. Para finalizar,

todos los espectros fueron suavizados con 15 puntos utilizando el algoritmo de Savitzky-Golay del programa Origin Pro 8.

2.8 Descomposición de los espectros de fluorescencia en bandas gaussianas de emisión.

Una vez obtenidos los espectros de fluorescencia, se realizó la descomposición de estos en diferentes componentes tipo Gauss de emisión. Este tipo de componentes de unió debido a que através de la hisotria del estudio de espectros de fluorescencia de materiales hablogueuros así se ha hecho [Murrieta *et al.*, 1983]. Los espectros se deconvolucionaron en el programa computacional Fittyk, con base en artículos anteriores, fijando valores de semi-anchura a la semi-altura de las diferentes componentes utilizadas (HWHM por las siglas del inglés Half Width at Half Maximum) como de la posición espectral del valor del máximo de estas componentes; se dejaron como parámetros libres las alturas de las gaussianas.

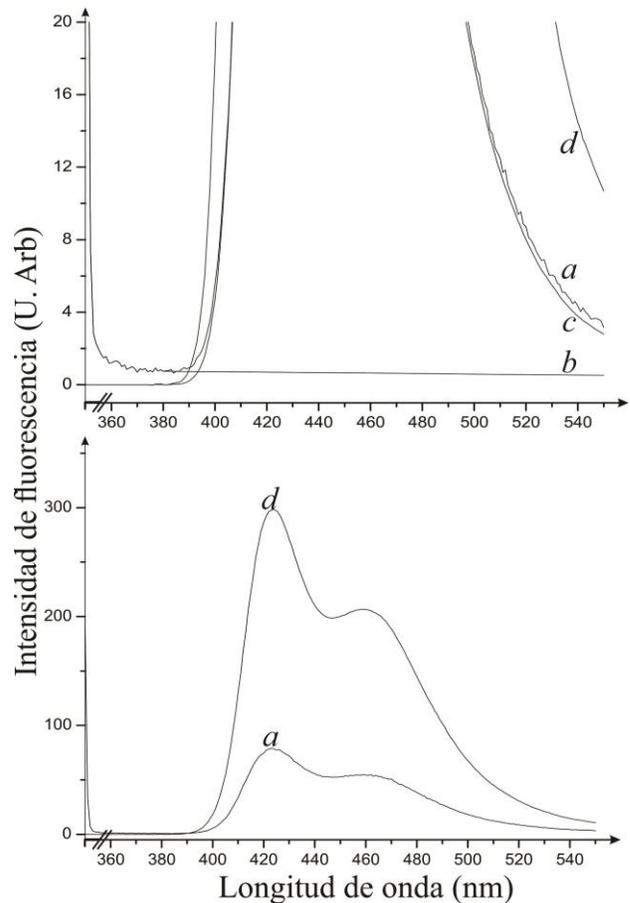


Fig. 2.23 Espectro de fluorescencia de la solución sólida bajo estudio después de 156 h 24 m de añejamiento térmico (a); línea base debida a la fuente de excitación de este espectro (b); espectro de fluorescencia sin su línea base (c); espectro sin línea base y suavizado (d).

3 Resultados

3.1 Caracterización estructural de una muestra sin tratamiento térmico

a) Difractograma de rayos X para conocer la naturaleza estructural.

En la Fig. 3.1 se muestra el primer difractograma obtenido por DRXP para caracterizar estructuralmente el lingote bajo estudio. Este difractograma fue tomado en un intervalo en 2θ de 20° hasta 70° . En éste se pueden encontrar 5 picos de difracción de gran intensidad (*a*, *b*, *c*, *d* y *e*, en la Fig. 3.1). La presencia de estos picos indica que el material es cristalino. También, en la figura, se encuentran sobrepuestas, al difractograma, las líneas patrón de difracción (HKL) de las sales madre: KBr [Nat. Bur. Stand., 1985], RbCl [Swanson *et al.*, 1953] y KCl [Welton *et al.*, 1989]. Nótese que los picos de difracción tienen una posición sistemática en 2θ que está entre las líneas correspondientes al patrón de las sales madre RbCl y KCl. Esta sistematicidad permite concluir que nuestro material es una solución sólida y, además, que su sistema cristalino así como el tipo de red de Bravais son heredados de las sales madre.

b) Indexación de los picos de difracción, determinación del sistema cristalino y del tipo de red de Bravais.

Gracias a los resultados que se obtuvieron en la sección anterior, se sabe que la estructura de la solución sólida bajo estudio es cúbica tipo *F* ya que sus sales madre tienen esa estructura. Además, como cada pico de difracción se localiza entre una triada de líneas patrón, cada una de las líneas perteneciente a una sal madre, todas en la triada con los mismos índices de reflexión, entonces cada pico de difracción también hereda los índices de su triada correspondiente de líneas patrón. Así, en la Fig. 3.1 se puede constatar que a los picos de difracción *a*, *b*, *c*, *d*, y *e* les corresponden índices de reflexión (200), (220), (222), (400) y (420), respectivamente. De manera análoga se indexarán los picos de difracción de los próximos difractogramas y, a partir de las indexaciones, se calculará el tamaño de la celda unidad.

En las siguientes secciones se procederá a medir la posición de los picos de difracción, se calculará las distancias interplanares para cada pico de difracción, se determinará el tamaño de celda unidad para cada

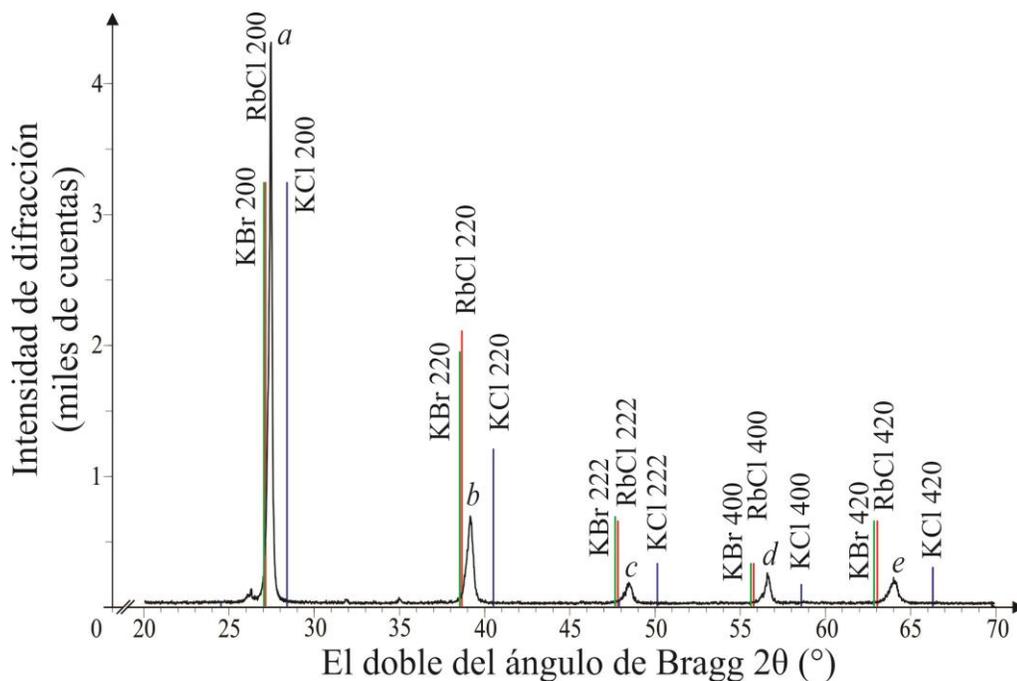


Fig. 3.1 Difractograma para la caracterización estructural de la material obtenido a partir de sales KCl, KBr y RbCl. En este difractograma se tiene sobrepuestas las líneas patrón de difracción de las sales madre KCl, KBr y RbCl- Estas líneas están etiquetadas con sus correspondientes índices de reflexión (AB HKL, donde A es el catión K o Rb y B es el anión Cl o Br). También los picos de difracción se encuentran etiquetados por *a*, *b*, *c*, *d* y *e*. Para cada uno de estos hay una triada de líneas patrón cada una proveniente de distinto material pero con el mismo índice de reflexión.

distancia interplanar y se obtendrá de manera exacta y precisa el tamaño de celda unidad por el método de Nelson-Riley.

3.2 Medición exacta y precisa del tamaño de la celda unidad

a) Introducción

Con el objetivo de medir el tamaño de la celda unidad de la solución sólida KCl:KBr:RbCl, se obtuvieron los difractogramas D1, D2 y D3 (ver sección 2.4). D1 da información de picos de difracción localizados hasta 115° en 2θ y tanto D2 como D3 dan información de picos de difracción presentes hasta 145° en 2θ . Con la ayuda de D1, se diseñó un programa en Python (Anexo K) el cual realiza los cálculos necesarios para medir de manera exacta y precisa el parámetro de red de la solución sólida; el carácter de estos cálculos se detallará más adelante en la sección 3.2.g. Con los picos de difracción en D2 y D3 se hizo una medición más exacta y más precisa del parámetro de celda unidad que la realizada a partir de D1. Esto se hizo aprovechando los picos de difracción cuyas posiciones en 2θ se encuentran entre 115° y 145° .

Es importante describir cada uno de los difractogramas bajo análisis y detallar cómo se extrajo la información de los difractogramas para la medición del tamaño de la celda unidad, por lo que, en las siguientes secciones, esto se llevará a cabo.

b) Descripción de los difractogramas.

Los difractogramas D1, D2 y D3, los cuales son mostrados en las Figs. 3.2, 3.3 y 3.4, respectivamente, corresponden a una mezcla entre el polvo de la solución sólida bajo estudio y el polvo de silicio que se usa como estándar interno. El difractograma D1 tiene un total de 18 picos indexados (1-18) de los cuales 10 (1, 3, 5, 7, 8,

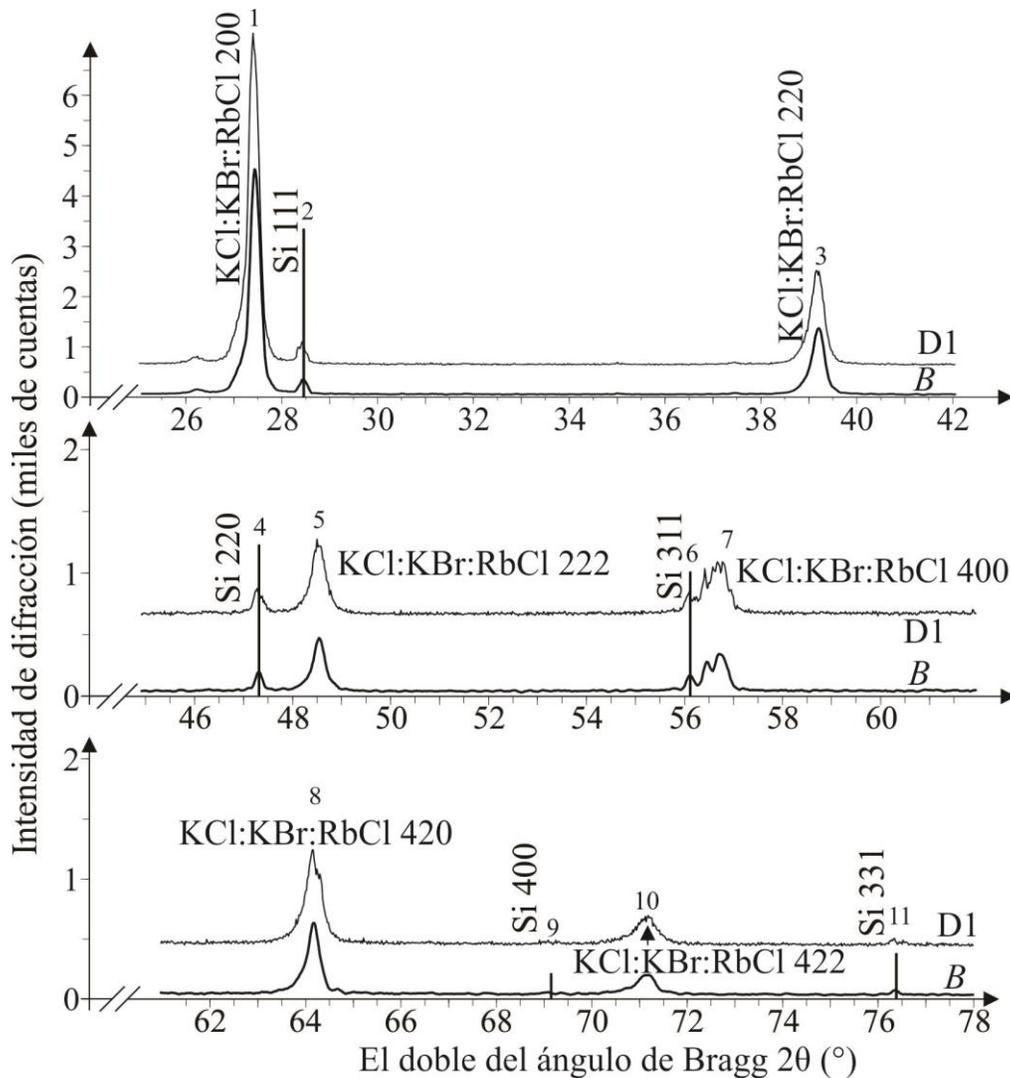


Fig. 3.2 Se muestra el difractograma original (A) de la solución sólida estudiada. Este difractograma se ha dividido en 5 segmentos (dos de ellos se muestran en la siguiente página) y para cada uno de ellos se han utilizado escalas arbitrarias por motivos de claridad. También se puede ver (B) en este difractograma una vez que fue despojado de la contribución $\text{CuK}\alpha_2$ y luego suavizado y, finalmente corregido por el estándar interno de Si. Las líneas de difracción de estándar del estándar se han etiquetado con sus respectivos índices de reflexión (Si HKL). De la misma forma, los picos de difracción se muestran con sus índices de reflexión (KCl:KBr:RbCl HKL).

10, 12, 14, 16 y 17) corresponden a la solución sólida y los demás al silicio. En D2 se tienen 22 picos en total (1-22) de los cuales 12 corresponden a la solución sólida (1, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 17, 19 y 20) y los demás al estándar interno. En D3 hay 9 en total (1-9) de los cuales 5 son del material bajo estudio (1, 3, 5, 6 y 9) y los otros son del Si.

En la Fig. 3.2 también se muestra el perfil *B* y éste es el resultado de haberle descontado la contribución K_{α_2} , se ha suavizado y se ha desplazado al difractograma original (D1). Además, en esta figura se pueden ver sobrepuestas a las líneas patrón de difracción del estándar interno (Si HKL). Por otra parte, los picos de difracción correspondientes a la solución sólida se han etiquetado con sus respectivos índices de reflexión (KCl:KBr:RbCl HKL).

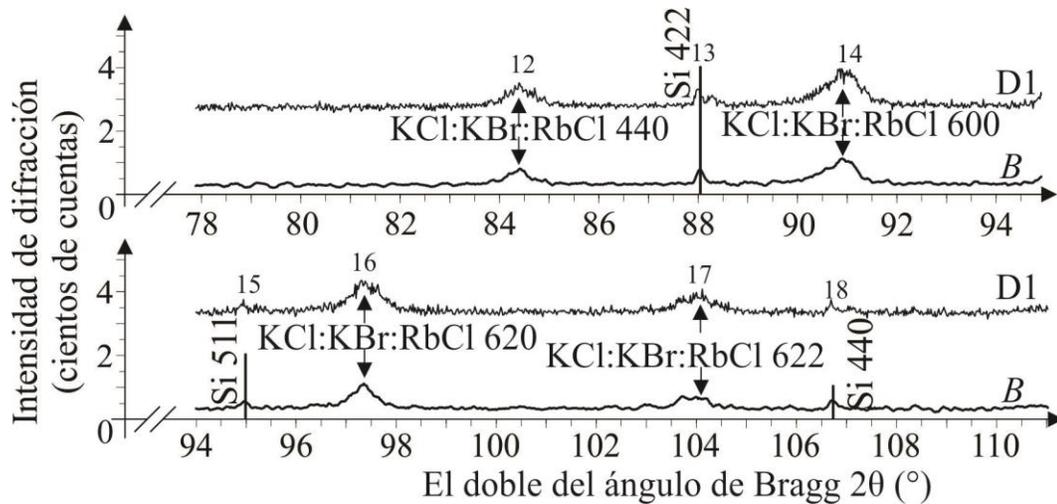


Fig. 3.2 (Continuación).

Los perfiles *B* de las Figs. 3.3 y 3.4 son los D2 y D3, respectivamente, después de haberles eliminado las contribuciones de los rayos X CuK_{α_2} y los perfiles *C* son los perfiles *B* suavizados. También, en estas figuras, se muestran sobrepuestas, a los distintos perfiles, las líneas patrón de difracción del estándar interno de Si, las cuales están etiquetadas cada una con el índice de reflexión asignado (Si HKL). De la misma manera, los picos de difracción de la solución sólida de las Figs. 3.3 y 3.4 se encuentran etiquetados cada uno con un índice de reflexión (KCl:KBr:RbCl HKL).

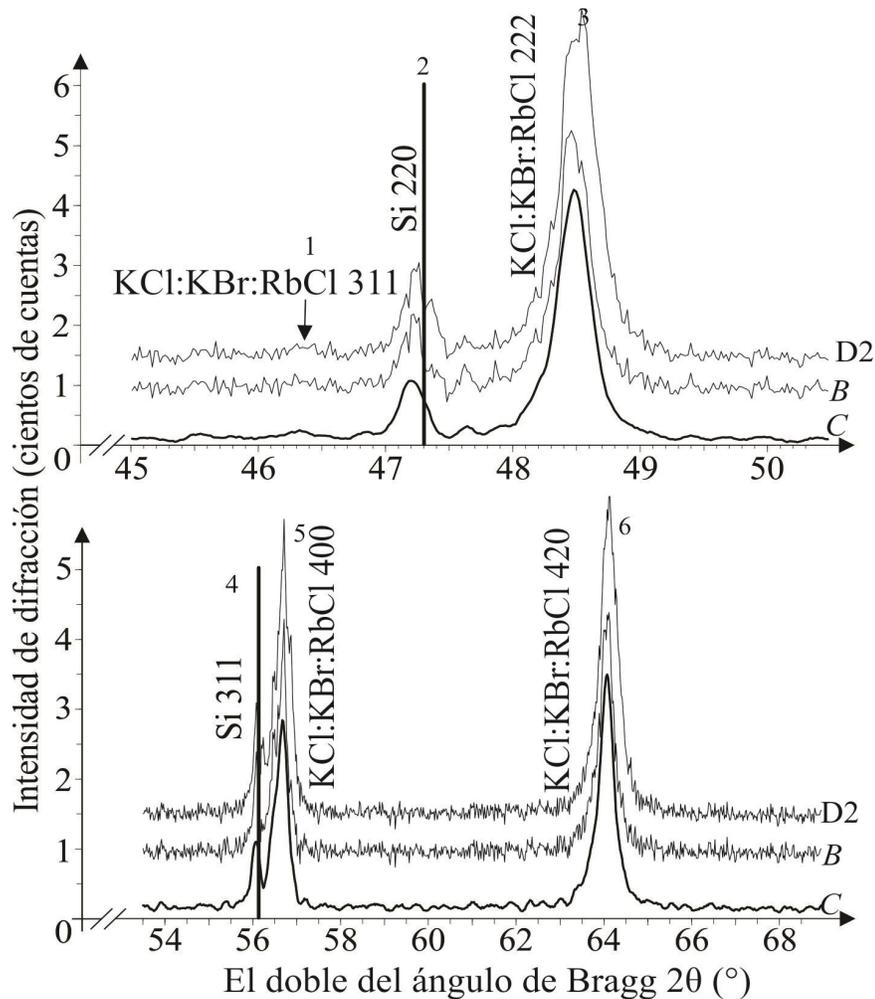


Fig. 3.3 Detalle, en el intervalo de 45° a 70° en 2θ , de un difractograma que fue tomado de la solución sólida bajo estudio. La solución sólida fue mezclada previamente con Si como estándar interno. El perfil A corresponde al registro original, el B al perfil anterior una vez que se le eliminó la contribución de la radiación $\text{CuK}\alpha_2$, y el C a este último ya suavizado. En la figura se han sobrepuesto las líneas de difracción del patrón del Si. Además, estas líneas se han etiquetado con sus correspondientes índices de reflexión (Si HKL). Los picos de difracción se muestran con sus índices de reflexión (KCl:KBr:RbCl HKL). El resto del difractograma, hasta un valor de $2\theta = 145^\circ$, se muestra en la siguiente página.

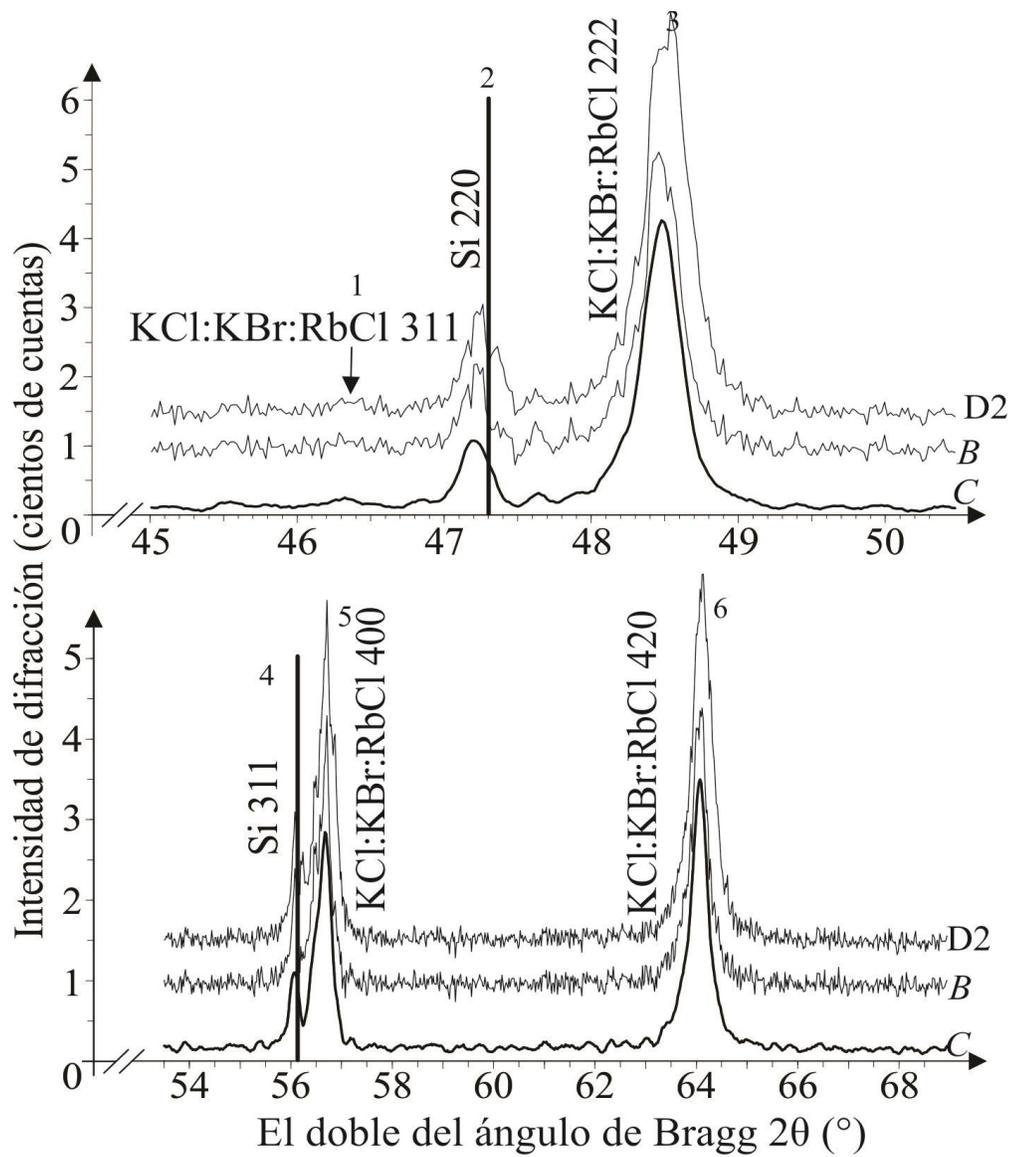


Fig. 3.3 (Continuación)

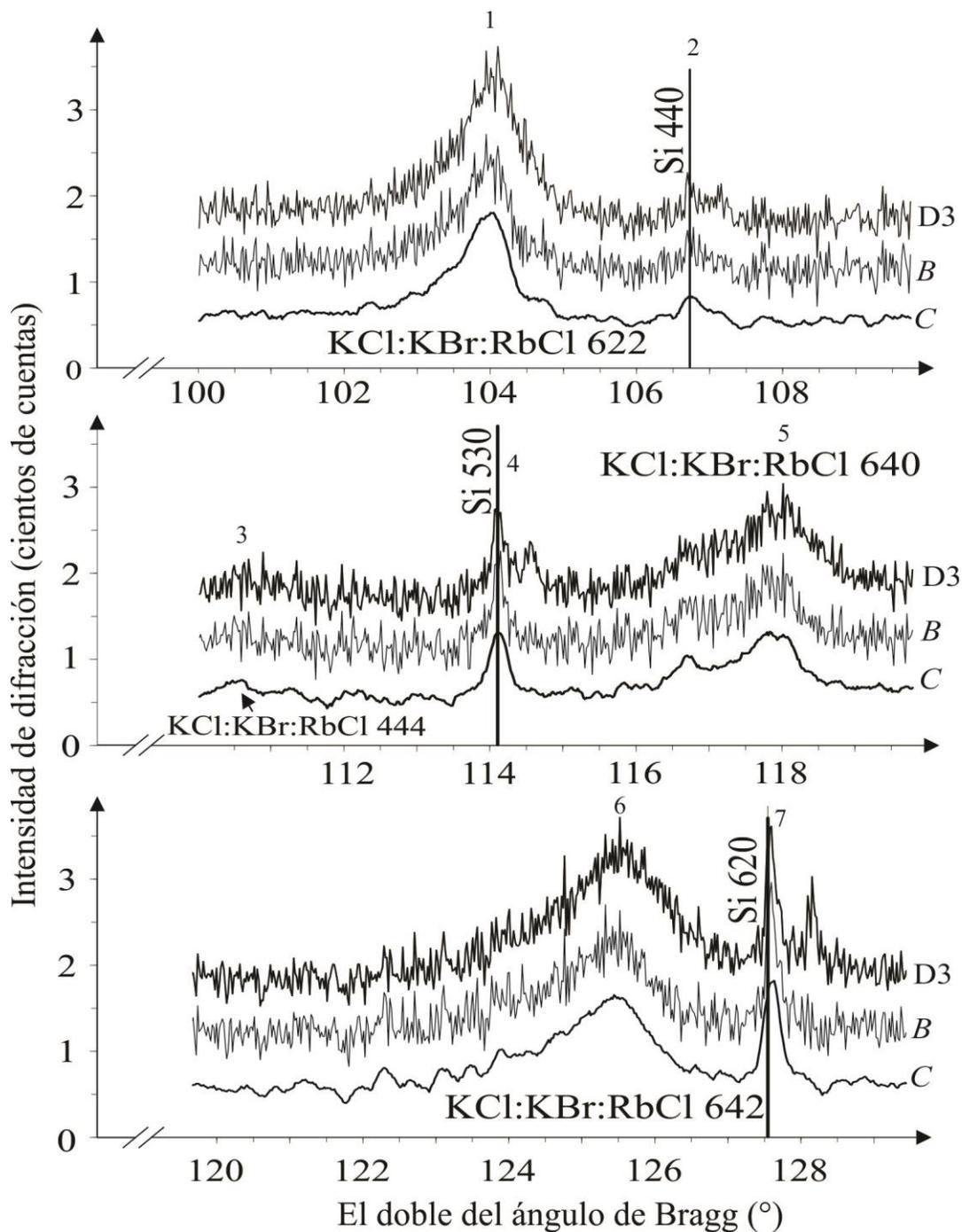


Fig. 3.4 Detalle, en el intervalo de 100° a 130° en 2θ , de un difractograma que fue tomado de la solución sólida bajo estudio y mezclada con Si como estándar interno, a una razón de paso de $0.02^\circ/12\text{s}$. El perfil A corresponde al registro original, el B a éste una vez que sin contribuciones de la radiación $\text{CuK}\alpha_2$, y el C a este último ya suavizado. Los picos de difracción se muestran etiquetados con sus índices de reflexión (KCl:KBr:RbCl HKL). El resto del difractograma, hasta un valor de $2\theta = 145^\circ$, se muestra en la siguiente página.

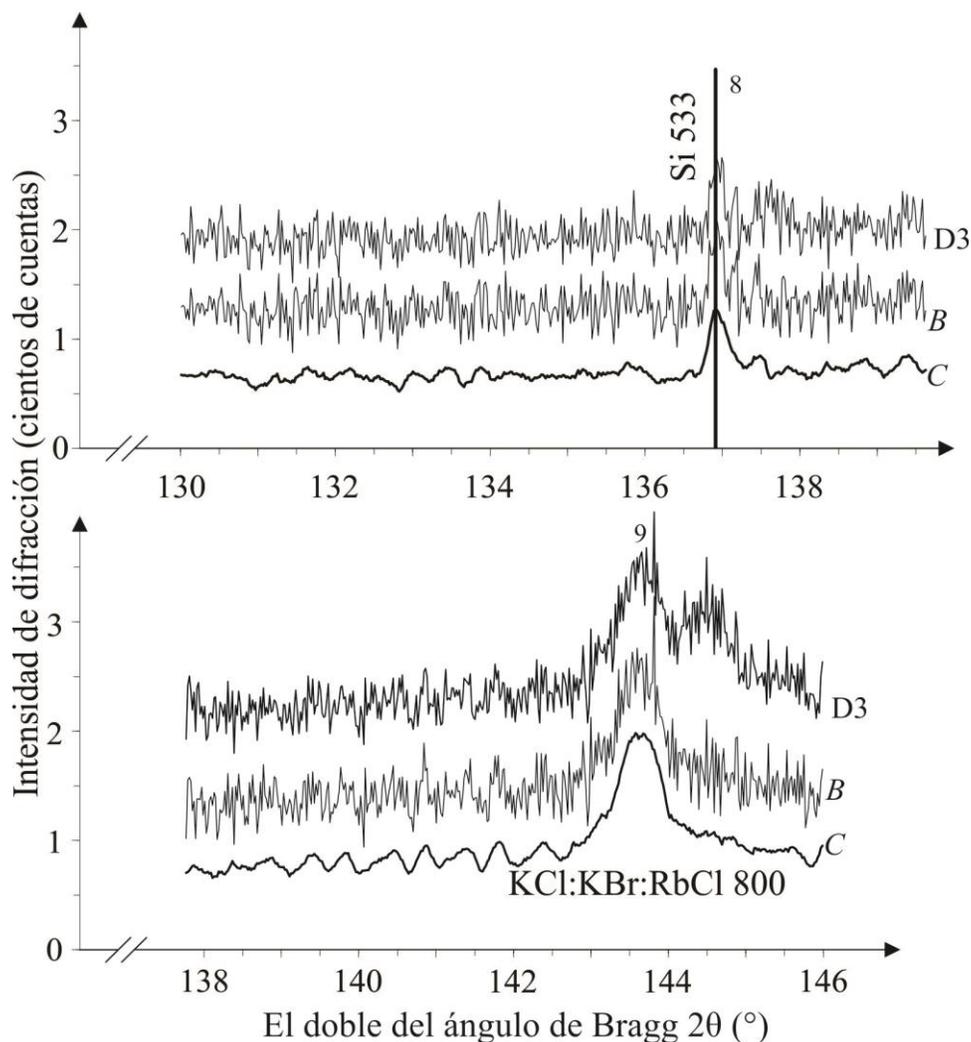


Fig. 3.4 (Continuación) En esta figura (tanto el detalle que se muestra aquí como la de la página anterior) se han sobrepuesto las líneas de difracción del patrón del Si, las cuales se han etiquetado con sus correspondientes índices de reflexión (Si HKL).

c) Manipulación de los datos difractométricos.

En todos los difractogramas, se eliminaron las contribuciones de la señal de rayos X CuK_{α_2} (ver anexo B). Para ello, se utilizó la función conocida como “Strip KA2” de un programa de cómputo llamado “EVA” (programa para el análisis de los difractogramas). Esta función se puede utilizar dirigiéndose a “ToolBox” o “caja de herramientas”, en el programa EVA, y seleccionando la pestaña “Scan”; ahí encontraremos el botón Strip KA2. La función usa un algoritmo basado en el método de Rachinger [1948] y, además, ésta depende de un parámetro variable que el programa nombra como “intensity ratio” o “razón de intensidad”. Los valores que

se utilizaron de la razón de intensidad son 0.500 para D1 y D2, y 0.514 para D3. Posteriormente, todos los difractogramas se suavizaron haciendo uso de otra función en EVA llamada “Smooth” o “suavizado”; la cual se encuentra en la caja de herramientas y en la misma pestaña que Strip KA2. La función de suavizado utiliza el algoritmo Savitzky-Golay [1964] y, al igual que la función Strip KA2, tiene un parámetro variable llamado “Smooth Factor” o “Factor de Suavizado”. Este factor fue para D1, D2 y D3 de 0.117, 0.153 y 0.201, respectivamente.

De manera particular, en el difractograma D1, se utilizó una función llamada “Displacement” o “Desplazamiento”, que pertenece al programa EVA, y ésta se empleó para la corrección de estándar interno por Si. Esta función traslada en 2θ a todo el difractograma y se ubica en la misma caja de herramientas de EVA; tiene un parámetro variable llamado “Height Error (in mm)” o “Error de la Altura (in mm)”, el cual este es una corrección a la no coplanaridad de la superficie de la muestra con respecto a la superficie de trabajo. El valor, de este parámetro, que se utilizó, como óptimo para hacer coincidir satisfactoriamente la mayoría de los picos de difracción observados del Si con sus respectivas líneas patrón, fue de -0.094 y éste la mayoría de los picos

de difracción de Si coincidieron en posición con respecto a sus respectivas líneas patrón.

d) Determinación de las posiciones en $2\theta_{HKL}$ de los picos de difracción HKL

A los picos de difracción de la solución sólida de interés en el perfil *B* de la Fig. 3.2 se les asociaron las posiciones en 2θ correspondientes a las de sus centros de gravedad ($2\theta_{HKL}^{CG}$). Los valores resultantes de estas posiciones junto con sus correspondientes índices de reflexión se enlistan en la Tabla III (segunda y primera columna, respectivamente). Los valores de $2\theta_{HKL}^{CG}$ se obtuvieron como resultado de la aplicación de la función

Tabla III		
Índices de reflexión (HKL) de los picos de difracción de la solución sólida equimolar KCl:KBr:RbCl, posición ($2\theta_{HKL}^{CG}$) del centro de gravedad de estos picos una vez que: ha sido eliminada las contribución K_{α_2} y que ha sido suavizado y desplazado, por corrección de estándar interno, el difractograma que se muestra en la Fig. 3.2.		
Número de pico	(HKL)	$2\theta_{HKL}^{CG}$ (°)
1	200	27.4 ± 0.1
3	220	39.2 ± 0.2
5	222	48.6 ± 0.1
7	400	56.8 ± 0.1
8	420	64.2 ± 0.2
10	422	72.1 ± 0.2
12	440	84.5 ± 0.2
14	600	91.0 ± 0.3
16	620	97.4 ± 0.3
17	622	104.0 ± 0.2

Tabla IV		
Los números asignados a los picos de difracción de la solución sólida equimolar KCl:KBr:RbCl, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}$ en el perfil C de la Fig. 3.3.		
Número de Pico	(HKL)	$2\theta_{HKL}$ (°)
1	311	$46.28 \pm 0.06^*$
3	222	56.7 ± 0.1
5	400	48.5 ± 0.1
6	420	64.1 ± 0.2
8	422	71.1 ± 0.1
10	440	84.3 ± 0.1
12	600	90.9 ± 0.2
14	620	97.3 ± 0.2
15	622	$103.9 \pm 0.3^*$
17	444	$110.56 \pm 0.09^*$
19	640	$117.7 \pm 0.4^*$
20	642	125.5 ± 0.2
*Estos valores fueron medidos, cada uno, con el promedio posicional de dos o tres máximos locales de ruido que están montados en la cumbre del pico de difracción HKL en el perfil B de la Fig. 3.3.		

Tabla V		
Los números asignados a los picos de difracción del Si, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}^{Si}$ en el perfil C de la Fig. 3.3.		
Número de Pico	(HKL)	$2\theta_{HKL}^{Si}$ (°)
2	220	47.22 ± 0.04
4	331	56.06 ± 0.02
7	400	69.06 ± 0.03
9	331	76.32 ± 0.06
11	422	87.98 ± 0.06
13	511	94.94 ± 0.06
16	440	$106.7 \pm 0.1^*$
18	530	$114.09 \pm 0.09^*$
21	620	$127.6 \pm 0.2^*$
22	533	$136.9 \pm 0.1^*$
*Estos valores fueron medidos, cada uno, con el promedio posicional de dos o tres máximos locales de ruido que están montados en la cumbre del pico de difracción HKL en el perfil B de la Fig. 3.3.		

“Area” de la caja de herramientas del programa EVA. Por otro lado, si nos referimos al perfil *B* mostrado en la Fig. 3.3, a los picos de difracción de este perfil se les midieron sus posiciones en 2θ de dos maneras distintas. Una de ellas, explicada a continuación, se usó cuando la intensidad de difracción era mayor que la amplitud de ruido, y, la otra, cuando estas dos cantidades eran comparables entre sí. Dado que cada pico de difracción en el perfil *B* tiene un correspondiente pico en el perfil *C*, la primera forma de medir la posición del pico en *B* consistió en obtener la posición 2θ ($2\theta_{HKL}$) del máximo del pico bajo análisis en el perfil *C*. La segunda, consistió en calcular el promedio posicional ($2\theta_{HKLp}$) de los dos o tres (esta cantidad depende totalmente del pico de difracción) máximos locales de ruido, montados en la cumbre del pico (como se muestra en el perfil B de la Fig. 3.5). Como consecuencia, a los picos 2-14 y 20 se les asoció $2\theta_{HKL}$ y los picos 1,15-19, 21 y 22 se les asignó la posición $2\theta_{HKLp}$. En la segunda columna de la tabla IV y en la tabla V se muestran los índices de los picos de difracción de la solución sólida y del polvo de

Si de la Fig. 3.3, respectivamente. En la tercera columna de estas tablas se muestran las posiciones $2\theta_{HKL}$ y $2\theta_{HKLp}$ del difractograma de 45° a 145° tomado rápidamente.

De manera análoga, en cuanto a los métodos usados para medir, se obtuvieron las posiciones en 2θ de los picos de difracción del difractograma correspondiente a un intervalo angular de 130° a 145° , tomado lentamente (Fig. 3.4). El primer método se aplicó a los picos 1 y 4-9, mientras que al segundo método se usó con los picos 2 y 3. Los valores medidos de la posición de estos picos de difracción se muestran en la Tabla VI y VII para la solución sólida y Si, respectivamente.

Las incertidumbres de las posiciones medidas para los picos de difracción en todos los difractogramas se tomaron como los correspondientes valores HWHM, particularmente, para los picos de Si, se tomó la mitad del HWHM. Estas incertidumbres se estimaron utilizando los difractogramas ya suavizados. El HWHM de cada pico de difracción HKL se midió haciendo uso de la función Area del programa EVA. Primero, una vez que se abrió el programa EVA, el usuario se dirige a la caja de herramientas, después a la pestaña Area y presiona el botón “create” y por último, el usuario selecciona visualmente la región de interés. En consecuencia, la función Area asigna dos puntos que caracterizan a dicha región, luego la función traza una línea recta que une estos puntos; a esta línea se le nombrará la “línea de fondo”. Posteriormente, se calcula la longitud en 2θ de una línea que es paralela a la línea de fondo y equidistante tanto al punto que representa “la Máxima Intensidad del Perfil Interpolado” (MIPI) como a la línea de fondo. La mitad de la longitud calculada es el HWHM del pico de difracción. Es importante comentar que la posición en 2θ del MIPI se adquiere seleccionando la región en donde se localiza el pico de difracción, mediante la función Area, para que se ajuste una parábola utilizando los puntos que están alrededor del ruido con máxima intensidad y cuyas alturas están por encima del 75% de la intensidad máxima observada, para, finalmente, tomar el máximo de dicha parábola.

Las posiciones en 2θ de los picos de difracción de la solución sólida ya se podrían utilizar para determinar el tamaño de celda unidad, sin embargo, hay un error sistemático y éste será corregido a continuación.

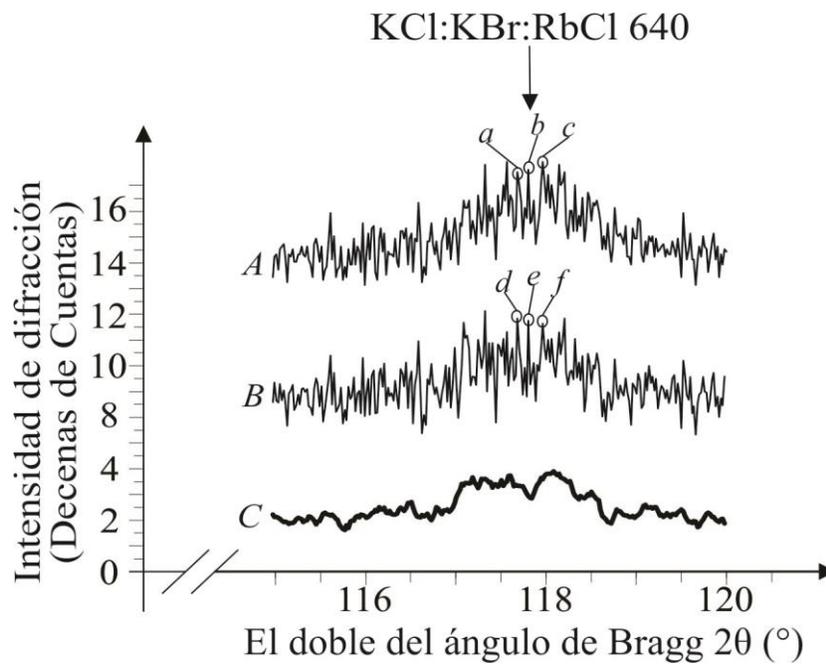


Fig. 3.5 Ejemplo de un pico de difracción para el cual se calculó la posición en 2θ utilizando el promedio posicional de a , b y c en el perfil A y d , e y f en el perfil B . Observe que el pico de difracción del perfil C , el cual está suavizado, no tiene un máximo de intensidad claro. En consecuencia, si se quiere asociar una posición en 2θ al pico de difracción, es necesario hacer uso del promedio posicional utilizando los máximos locales de ruido montados a la cumbre del pico de difracción (en el perfil A o B según sea el caso). La selección de estos máximos está determinada por las observaciones del experimentalista.

Tabla VI		
Los números asignados a los picos de difracción de la solución sólida equimolar KCl:KBr:RbCl, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}$ en el perfil C de la Fig. 3.4.		
Número de Pico	(HKL)	$2\theta_{HKL}$ (°)
1	622	104.02 ± 0.2
3	444	$110.6 \pm 0.1^*$
5	640	117.80 ± 0.07
6	642	125.5 ± 0.2
9	800	143.8 ± 0.3
*Este valor fue medido con el promedio posicional de dos o tres máximos locales de ruido que están montados en la cumbre del pico de difracción HKL en el perfil B de la Fig. 3.4.		

Tabla VII		
Los números asignados a los picos de difracción del Si, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}^{Si}$ en el perfil C de la Fig. 3.4.		
Número de Pico	(HKL)	$2\theta_{HKL}^{Si}$ (°)
2	440	$106.74 \pm 0.08^*$
4	530	114.11 ± 0.09
7	620	127.60 ± 0.08
8	533	137.0 ± 0.1
*Este valor fue medido con el promedio posicional de dos o tres máximos locales de ruido que están montados en la cumbre del pico de difracción HKL en el perfil B de la Fig. 3.4.		

3.2.e Corrección, con Si como estándar interno, de las posiciones $2\theta_{HKL}$.

La corrección de estándar interno por Si consiste, básicamente, en desplazar el difractograma, de tal forma que coincidan las posiciones ($2\theta_{HKL}^{Si}$) en 2θ de los máximos de los picos de difracción HKL del Si con las posiciones ($2\theta_{HKL}^l$) de las correspondientes líneas patrón de difracción de este elemento químico. Este desplazamiento ($\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta = 2\theta_{HKL}^l - 2\theta_{HKL}^{Si}$) corrige cualquier error sistemático ocasionado por la posible falta de coplanaridad entre las superficies del polvo bajo estudio y la de trabajo del difractómetro. A continuación, se aplicará, paso a paso, esta corrección a los difractogramas de la solución sólida a estudiar; estos difractogramas son los llamados D2 y D3 (Figs. 3.3 y 3.4, respectivamente).

Paso 1: Se enlistan, para los difractogramas D2 y D3, en la Tabla VIII y Tabla IX, respectivamente, los valores medidos $2\theta_{HKL}^l$, tal y como se tomaron de Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns (1976), $2\theta_{HKL}^{Si}$ y $\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ (segunda, tercera y cuarta columnas, respectivamente en dichas tablas).

Paso 2: Se grafica $\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ contra 2θ ; se obtiene una gráfica para D2 y otra para D3. Estas gráficas se muestran en la Figs. 3.6 y 3.7

Tabla VIII					
Índices de reflexión (HKL) del Si, posiciones en 2θ de las líneas HKL del patrón de difracción, posiciones de los máximos de intensidad de los correspondientes picos de difracción ($2\theta_{HKL}^l$ y $2\theta_{HKL}^{Si}$, respectivamente) y desviación en 2θ ($\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$) de los picos del Si con respecto a sus correspondientes líneas patrón para el difractograma de la Figs. 3.3.					
(HKL)	$2\theta_{HKL}^l$ (°)	$2\theta_{HKL}^{Si}$ (°)*	$\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ (°)**		
			Cota inferior	Valor central	Cota superior
220	47.303 ± 0.003	47.22 ± 0.04	0.04	0.08	0.12
311	56.122 ± 0.004	56.06 ± 0.02	0.04	0.06	0.08
400	69.130 ± 0.006	69.06 ± 0.03	0.04	0.07	0.10
331	76.375 ± 0.008	76.32 ± 0.06	0.00	0.05	0.10
422	88.03 ± 0.01	87.98 ± 0.06	-0.03	0.05	0.13
511	94.95 ± 0.01	94.94 ± 0.06	-0.06	0.01	0.08
440	106.71 ± 0.02	106.7 ± 0.1	-0.1	0.0	0.1
530	114.09 ± 0.02	114.09 ± 0.09	-0.09	0.00	0.09
620	127.54 ± 0.03	127.6 ± 0.2	-0.2	0.0.	0.2
533	136.90 ± 0.03	136.9 ± 0.1	-0.1	0.0	0.1

*En estas medidas se consideran todas las cifras obtenidas del programa EVA, ya que con estos se realizará el cálculo de las desviaciones.

**Las medidas están redondeadas

Tabla IX					
Índices de reflexión (HKL) del Si, posiciones en 2θ de las líneas HKL del patrón de difracción, posiciones de los máximos de intensidad de los correspondientes picos de difracción ($2\theta_{HKL}^l$ y $2\theta_{HKL}^{Si}$, respectivamente) y desviación en 2θ ($\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$) de los picos del Si con respecto a sus correspondientes líneas patrón para el difractograma de la Figs. 3.3.					
(HKL)	$2\theta_{HKL}^l$ (°)	$2\theta_{HKL}^{Si}$ (°)*	$\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ (°)**		
			Cota inferior	Valor central	Cota superior
440	106.71 ± 0.02	106.74 ± 0.08	-0.1	0.0	0.1
530	114.09 ± 0.02	114.11 ± 0.09	-0.1	0.0	0.1
620	127.54 ± 0.03	127.60 ± 0.08	-0.2	-0.1	0.1
533	136.90 ± 0.03	136.9 ± 0.1	-0.2	-0.1	0.1

*En estas medidas se consideran todas las cifras obtenidas del programa EVA, ya que con estos se realizará el cálculo de las desviaciones.
 **Aquí tenemos las medidas redondeadas.

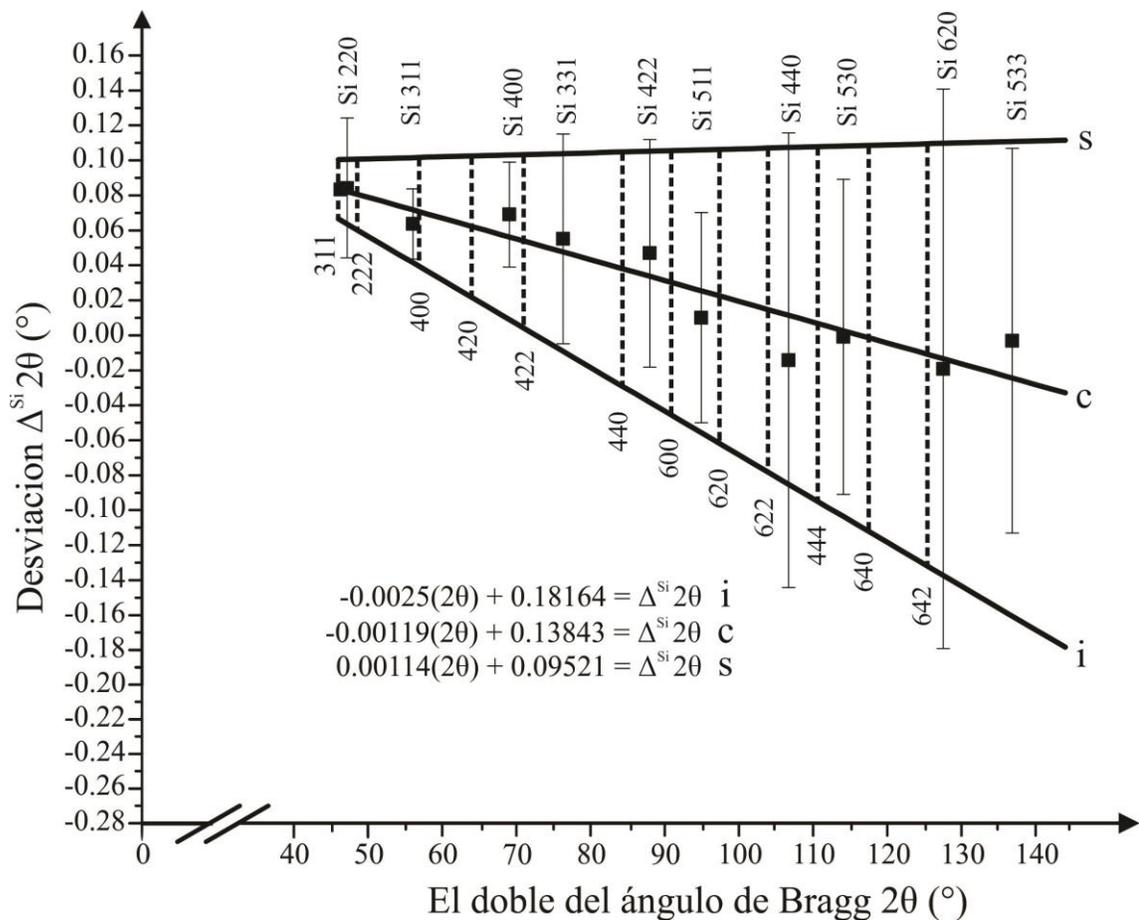


Fig. 3.6 Gráfica de $\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ contra 2θ del difractograma D2. Se hizo un ajuste lineal a los puntos experimentales ($2\theta_{HKL}^{Si}, \Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$) y, mediante este ajuste se interpolaron y extrapolaron las desviaciones de los picos de difracción de la solución sólida KCl:KBr:RbCl. Tanto las desviaciones medidas como las interpoladas (o extrapoladas), estas últimas se representan con líneas punteadas en la figura, para cada pico de difracción del difractograma D2 se encuentran etiquetadas con sus correspondientes triadas de índices de difracción (Si HKL para el silicio y HKL para la solución sólida). Las rectas resultantes de los ajustes lineales a los valores centrales, las cotas superiores e inferiores también se muestran (c, s e i, respectivamente) junto con sus expresiones analíticas.

Paso 3: En las gráficas mostradas en las Figs. 3.6 y 3.7, se ajustan los datos experimentales.

Paso 4: Se obtienen las expresiones analíticas de los ajustes del paso anterior. Para el difractograma D2 se obtuvo:

$$\Delta 2\theta = -0.0025 (2\theta) + 0.18164^\circ \quad (1i)$$

$$\Delta 2\theta = -0.00119 (2\theta) + 0.13843^\circ \quad (1c)$$

$$\Delta 2\theta = 0.00114 (2\theta) + 0.09521^\circ \quad (1s)$$

Donde (1c), (1s) y (1i) son las expresiones para los ajustes a los valores centrales, cotas superiores e inferiores, respectivamente, de los datos experimentales.

En cuanto difractograma D3, las ecuaciones de los ajustes lineales son:

$$\Delta 2\theta = -0.0028 (2\theta) + 0.1996^\circ \quad (2i)$$

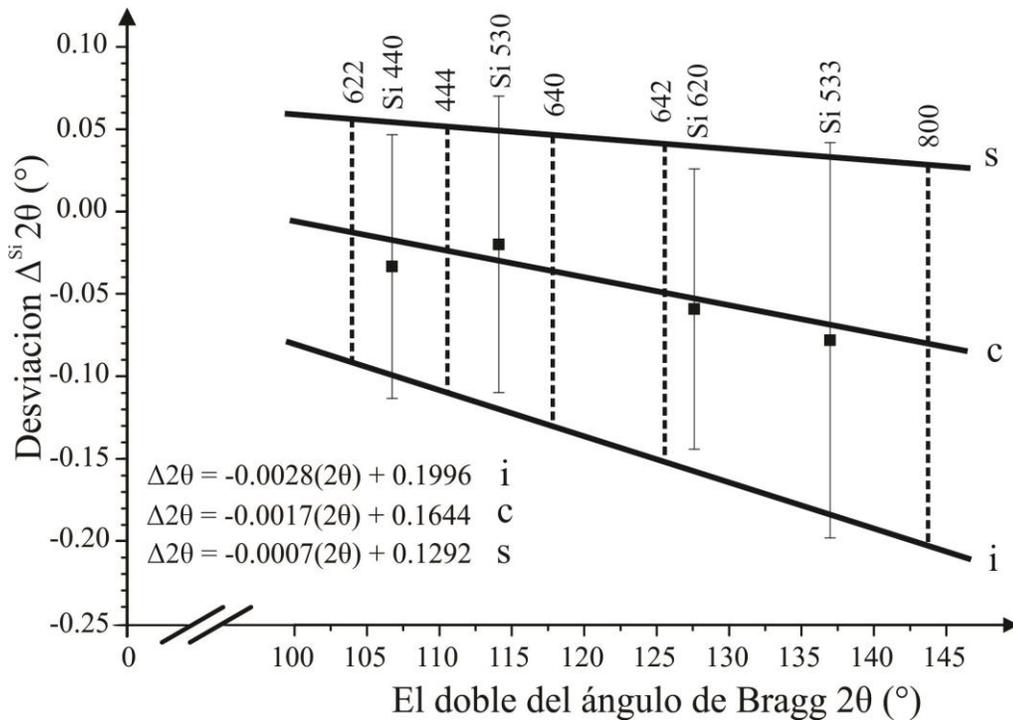


Fig. 3.7 Gráfica de $\Delta_{\text{HKL}}^{\text{Si}} 2\theta$ contra 2θ del difractograma D3. Se hizo un ajuste lineal a los puntos experimentales ($2\theta_{\text{HKL}}^{\text{Si}}, \Delta_{\text{HKL}}^{\text{Si}} 2\theta$) y, mediante este ajuste se interpolaron y extrapolaron las desviaciones de los picos de difracción de la solución sólida KCl:KBr:RbCl. Tanto las desviaciones medidas como las interpoladas (o extrapoladas), estas últimas se representan con líneas punteadas en la figura, para cada pico de difracción del difractograma D3 se encuentran etiquetadas con sus correspondientes triadas de índices de difracción (Si HKL para el silicio y HKL para la solución sólida). Las rectas resultantes de los ajustes lineales a los valores centrales, las cotas superiores e inferiores también se muestran (c, s e i, respectivamente) junto con sus expresiones analíticas.

$$\Delta 2\theta = -0.0017 (2\theta) + 0.1644^\circ \quad (2c)$$

$$\Delta 2\theta = 0.0007 (2\theta) + 0.09521^\circ \quad (2s)$$

Donde (2c), (2s) y (2i) son las expresiones para los ajustes a los valores centrales, cotas superiores e inferiores, respectivamente, de los datos experimentales.

Tabla X		
Índices de reflexión (HKL), desviaciones ($\Delta_{HKL} 2\theta$) inter- y extrapoladas de las posición en 2θ para cada pico de difracción HKL de la solución sólida bajo estudio y su correspondiente posición corregida por estándar interno de Si para el difractograma de la Figs. 3.3.		
(HKL)	$\Delta_{HKL} 2\theta$ (°)	(°)
311	0.08 ± 0.08	46.37 ± 0.09
222	0.06 ± 0.04	56.8 ± 0.2
400	0.07 ± 0.06	48.6 ± 0.1
420	0.05 ± 0.12	64.2 ± 0.2
422	0.0 ± 0.13	71.1 ± 0.2
440	0.01 ± 0.1	84.4 ± 0.2
600	0.0 ± 0.3	91.0 ± 0.3
620	0.0 ± 0.2	97.4 ± 0.3
622	0.0 ± 0.3	103.9 ± 0.3
444	0.0 ± 0.2	110.6 ± 0.2
640	0.08 ± 0.08	117.7 ± 0.5
642	0.06 ± 0.04	125.5 ± 0.3

Tabla XI		
Índices de reflexión (HKL), desviaciones ($\Delta_{HKL} 2\theta$) inter- y extrapoladas de las posición en 2θ para cada pico de difracción HKL de la solución sólida bajo estudio y su correspondiente posición corregida por estándar interno de Si para el difractograma de la Fig. 3.4.		
(HKL)	$\Delta_{HKL} 2\theta$ (°)	(°)
622	-0.01 ± 0.08	104.0 ± 0.3
444	-0.02 ± 0.09	110.6 ± 0.2
640	-0.04 ± 0.09	117.8 ± 0.2
642	0.0 ± 0.1	125.5 ± 0.2
800	-0.1 ± 0.1	143.7 ± 0.4

Paso 5: se inter- y extrapolan las desviaciones de las posiciones en 2θ de los picos de difracción de la solución sólida, a partir de las ecuaciones (1i), (1c) y (1s), para el difractograma D2, y (2i), (2c) y (2s), para el difractograma D3; estos se encuentran en la columna 2 de la Tabla X para el difractograma D2 y XI para D3.

Paso 6: finalmente, se corrigen las posiciones $2\theta_{HKL}$, a través de la suma de los valores inter- y extrapolados; estas correcciones se muestran en la columna 3 de la Tabla X, para el difractograma D2, y XI, para el difractograma D3.

Una vez ya corregidas las posiciones en 2θ de los picos de difracción lo que procede es realizar los cálculos de las distancias interplanares y esto se realizará en la siguiente sección.

3.2.f Cálculo de las distancias interplanares d_{HKL} utilizando la Ley de Bragg.

Para realizar el cálculo de la distancia interplanar d_{HKL} de cada uno de los picos de difracción se utiliza la ley de Bragg (véase el anexo B.6):

$$2d_{HKL}\text{sen}(\theta_{HKL}) = \lambda$$

La longitud de onda λ corresponde a las transiciones CuK_{α_1} del cobre, es decir, 1.540562 Å y el ángulo de Bragg asociado al pico de difracción (θ_{HKL}). En la tercera columna de las tablas XII, XIII y XIV, se muestran todas las distancias interplanares calculadas a partir de las posiciones en 2θ de los difractogramas D1, D2 y D3, respectivamente.

3.2.g Cálculo de los parámetros de red a_{0HKL} a partir de los valores d_{HKL}

Gracias a los resultados de la sección 3.1.b. se sabe que la solución sólida bajo estudio tiene asociada una red de Bravais cúbica tipo F. Por lo tanto, se utilizó la relación geométrica (véase el anexo A.7):

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

para calcular el tamaño de la celda unidad a_{0HKL} a partir de las distancias interplanares y sus respectivos índices (HKL). Los resultados se muestran en la tercera columna de las tablas XII, XIII y XIV, para los difractogramas D1, D2 y D3, respectivamente.

Tabla XII				
Índices de reflexión (HKL), ángulo de Bragg (θ_{HKL}), distancias de planos racionales (d_{HKL}), tamaño de celda unidad (a_{0HKL}) y el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \theta_{HKL}$) del difractograma de la Fig. 3.2.				
(HKL)	θ_{HKL}	d_{HKL}	a_{0HKL}	$\cos^2 \theta_{HKL}$
200	13.71 ± 0.07	3.25 ± 0.01	6.50 ± 0.03	0.9438 ± 0.0006
220	19.62 ± 0.08	2.294 ± 0.009	6.49 ± 0.03	0.887 ± 0.0009
222	24.29 ± 0.08	1.873 ± 0.006	6.49 ± 0.02	0.831 ± 0.001
400	28.39 ± 0.07	1.620 ± 0.004	6.48 ± 0.01	0.774 ± 0.001
420	32.09 ± 0.09	1.450 ± 0.004	6.48 ± 0.02	0.72 ± 0.01
422	35.6 ± 0.1	1.323 ± 0.004	6.48 ± 0.02	0.66 ± 0.02
440	42.2 ± 0.1	1.146 ± 0.002	6.48 ± 0.01	0.55 ± 0.02
600	45.5 ± 0.1	1.080 ± 0.003	6.48 ± 0.02	0.49 ± 0.02
620	48.7 ± 0.1	1.025 ± 0.002	6.48 ± 0.01	0.43 ± 0.02
622	52.0 ± 0.1	0.977 ± 0.001	6.48 ± 0.01	0.38 ± 0.02

Tabla XIII				
Índices de reflexión (HKL), ángulo de Bragg (θ_{HKL}), distancias de planos racionales (d_{HKL}), tamaño de celda unidad (a_{0HKL}) y el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \theta_{HKL}$) del difractograma de la Fig. 3.3.				
(HKL)	θ_{HKL}	d_{HKL}	a_{0HKL}	$\cos^2 \theta_{HKL}$
311	23.185 ± 0.045	1.956 ± 0.004	6.49 ± 0.01	0.845 ± 0.006
222	28.4 ± 0.1	1.619 ± 0.005	6.48 ± 0.02	0.774 ± 0.001
400	24.3 ± 0.05	1.872 ± 0.004	6.48 ± 0.01	0.8306 ± 0.0007
420	32.1 ± 0.1	1.449 ± 0.004	6.48 ± 0.02	0.718 ± 0.001
422	35.55 ± 0.1	1.325 ± 0.003	6.49 ± 0.02	0.662 ± 0.002
440	42.2 ± 0.1	1.147 ± 0.002	6.49 ± 0.01	0.549 ± 0.002
600	45.5 ± 0.15	1.080 ± 0.003	6.48 ± 0.02	0.491 ± 0.002
620	48.7 ± 0.15	1.025 ± 0.002	6.48 ± 0.01	0.437 ± 0.003
622	51.95 ± 0.15	0.978 ± 0.002	6.49 ± 0.01	0.380 ± 0.002
444	55.3 ± 0.1	0.937 ± 0.001	6.491 ± 0.008	0.324 ± 0.002
640	58.85 ± 0.25	0.900 ± 0.002	6.49 ± 0.02	0.268 ± 0.004
642	62.75 ± 0.15	0.866 ± 0.001	6.484 ± 0.009	0.210 ± 0.002

Tabla XIV				
Índices de reflexión (HKL), ángulo de Bragg (θ_{HKL}), distancias de planos racionales (d_{HKL}), tamaño de celda unidad (a_{0HKL}) y el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \theta_{HKL}$) del difractograma de la Fig. 3.4.				
(HKL)	θ_{HKL}	d_{HKL}	a_{0HKL}	$\cos^2 \theta_{HKL}$
622	52 ± 0.15	0.977 ± 0.002	6.48 ± 0.01	0.379 ± 0.002
444	55.3 ± 0.1	0.937 ± 0.001	6.491 ± 0.008	0.324 ± 0.002
640	58.9 ± 0.1	0.8996 ± 0.0009	6.487 ± 0.007	0.267 ± 0.001
642	62.75 ± 0.1	0.8664 ± 0.0008	6.484 ± 0.006	0.210 ± 0.001
800	71.85 ± 0.2	0.8106 ± 0.0009	6.485 ± 0.007	0.097 ± 0.002

3.2.h Cálculo exacto y preciso del tamaño a_0 de la celda unidad por el método de Nelson-Riley.

A partir de los parámetros de celda unidad a_{0HKL} calculados, de la solución sólida KCl:KBr:RbCl, se usará el método de Nelson-Riley para determinar el valor exacto y preciso del tamaño de la celda unidad. En este trabajo se llevó a cabo dos veces este método; el primero, para el difractograma D1 y, el segundo, para los difractogramas D2 y D3 tal y como se explicaron en la sección 3.2.a. En los siguientes renglones se explicará, paso a paso, en qué consiste este método.

Paso 1: se grafica $a_{0_{HKL}}$ contra el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \theta_{HKL}$); donde a cada $a_{0_{HKL}}$ se le asigna su respectiva incertidumbre ($\delta a_{0_{HKL}}$). En las Figs. 3.8 y 3.9 se muestran las gráficas para los difractogramas D1 y, en conjunto, D2 y D3, respectivamente. Se debe notar que para la Fig. 3.8, se utilizó los últimos 8 picos de difracción de la solución sólida del perfil B excluyendo los picos de difracción correspondientes a (220) y (200). En el caso de los difractogramas D2 y D3, para el método de Nelson-Riley, se usaron todos los picos de difracción salvo aquellos que pertenecen tanto a D2 como a D3 y poseen índices de reflexión (622), (444) y (640). Esto último se hizo de esta manera porque los picos de difracción tienen una incertidumbre muy grande en D2. Para comprobar esta afirmación se puede comparar entre los picos de difracción con índices de reflexión (640), (444) y (640) de la Fig. 3.3 con respecto a sus similares en la 3.4.

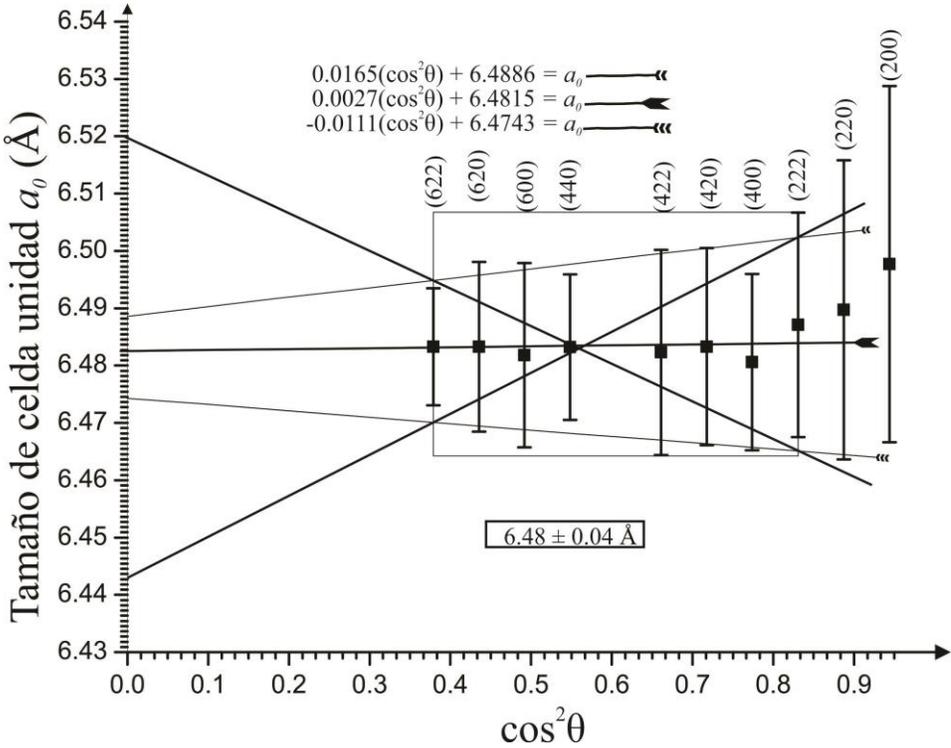


Fig. 3.8 Gráfica del método de Nelson-Riley para el difractograma de la Fig. 3.2. Aquí se muestran los tamaños de la celda unidad, calculados a partir del ángulo de Bragg θ_{HKL} , contra el coseno cuadrado del θ_{HKL} . Estos datos se muestran con sus incertidumbres en el tamaño de la celda unidad y se encuentran etiquetados con sus índices de reflexión (HKL). En este esquema se muestra la zona experimental delimitada por un rectángulo. También están tres rectas que ajustan los valores centrales medidos de la celda unidad, a las cotas superiores de las incertidumbres y las cotas inferiores de las incertidumbres. Hay otras dos rectas más que se obtienen a partir de las intersecciones entre las rectas ajustadas para las cotas superiores e inferiores y el rectángulo que delimita la zona experimental.

Paso 2: se hace un ajuste lineal de los puntos $(\cos^2 \theta_{HKL}, a_{0HKL})$ al igual que las cotas superiores $(\cos^2 \theta_{HKL}, a_{0HKL} + \delta a_{0HKL})$ e inferiores $(\cos^2 \theta_{HKL}, a_{0HKL} - \delta a_{0HKL})$.

Paso 3: se obtiene las expresiones analíticas de los ajustes lineales. Para el caso del difractograma D1, se tiene:

$$a_0 = 0.0165 \text{ \AA} (\cos^2 \theta) + 6.4886 \text{ \AA} \quad (3s)$$

$$a_0 = 0.0027 \text{ \AA} (\cos^2 \theta) + 6.4815 \text{ \AA} \quad (3c)$$

$$a_0 = -0.0111 \text{ \AA} (\cos^2 \theta) + 6.4743 \text{ \AA} \quad (3i)$$

Donde (3s) corresponde a la ecuación resultante del ajuste de las cotas superiores, (3c) a las cotas de los valores centrales y (3i) a las cotas inferiores. En cuanto a los ajustes lineales de los datos experimentales de los difractogramas D2 y D3

$$a_0 = 0.0165 \text{ \AA} (\cos^2 \theta) + 6.4886 \text{ \AA} \quad (4s)$$

$$a_0 = 0.0027 \text{ \AA} (\cos^2 \theta) + 6.4815 \text{ \AA} \quad (4c)$$

$$a_0 = -0.0111 \text{ \AA} (\cos^2 \theta) + 6.4743 \text{ \AA} \quad (4i)$$

La ecuación (4s) corresponde al ajuste de las cotas superiores, (4c) a los valores centrales y (4i) a las cotas inferiores.

Paso 4: se define la zona experimental, la cual se encuentra en el interior de un rectángulo. Este rectángulo tiene como vértices los siguientes puntos:

$$(\min\{\cos^2 \theta_{HKL}\}, \min\{a_{0HKL} - \delta a_{0HKL}\})$$

$$(\min\{\cos^2 \theta_{HKL}\}, \max\{a_{0HKL} + \delta a_{0HKL}\})$$

$$(\max\{\cos^2 \theta_{HKL}\}, \min\{a_{0HKL} - \delta a_{0HKL}\})$$

y

$$(\max\{\cos^2 \theta_{HKL}\}, \max\{a_{0HKL} + \delta a_{0HKL}\})$$

Donde $\min\{\cos^2 \theta_{HKL}\}$ y $\max\{\cos^2 \theta_{HKL}\}$ corresponden al valor mínimo y máximo de los cosenos cuadrados del ángulo de Bragg, respectivamente. Por otro lado, $\min\{a_{0HKL} - \delta a_{0HKL}\}$ y $\max\{a_{0HKL} + \delta a_{0HKL}\}$ son el

mínimo de las cotas inferiores de los tamaños de celda unidad y el máximo de las cotas superiores, respectivamente.

Paso 5: utilizando la zona experimental, se busca la intersección entre las rectas ajustadas y la frontera de la zona experimental, la cual está definida por los lados del rectángulo, y resulta entonces, para cada gráfica, cuatro puntos.

Paso 6: a partir de los puntos resultantes del paso anterior, se trazan líneas que se prolongan hasta que se intersequen con el eje de las ordenadas. Para ejemplificar el trazo de las líneas vea las Figs. 3.5 y 3.6.

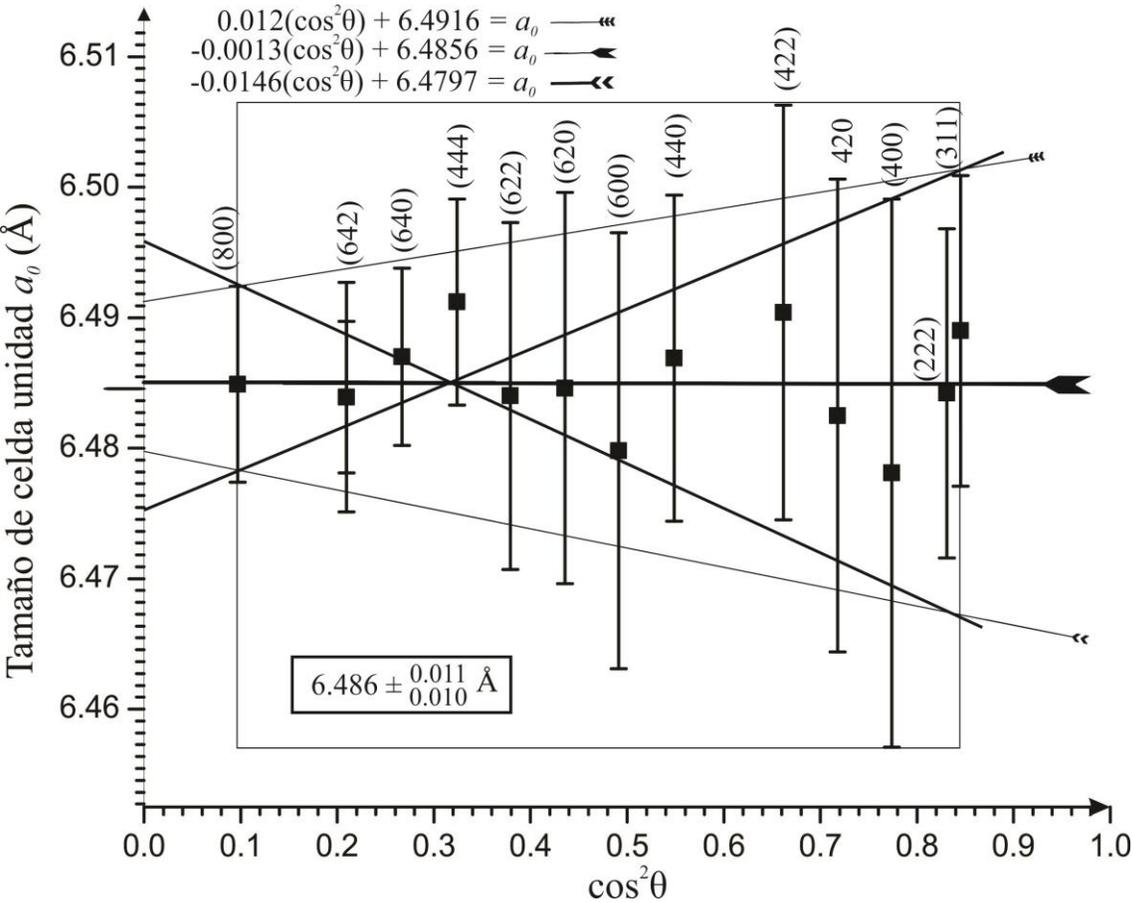


Fig. 3.9 Gráfica del método de Nelson-Riley para los difractogramas de las Figs. 3.3 y 3.4. Aquí se muestran los tamaños de la celda unidad, calculados a partir del ángulo de Bragg θ_{HKL} , contra el coseno cuadrado del θ_{HKL} . Estos datos se muestran con sus incertidumbres en el tamaño de la celda unidad y se encuentran etiquetados con sus índices de reflexión (HKL). En este esquema se muestra la zona experimental delimitada por un rectángulo. También están tres rectas que ajustan los valores centrales medidos de la celda unidad, a las cotas superiores de las incertidumbres y las cotas inferiores de las incertidumbres. Hay otras dos rectas más que se obtienen a partir de las intersecciones entre las rectas ajustadas para las cotas superiores e inferiores y el rectángulo que delimita la zona experimental.

Paso 7: mediante el uso de las rectas trazadas, se obtienen ordenadas al origen a las que llamaremos b_1 y b_2 . Si b_i (donde i puede ser igual a 1 ó 2) es mayor a la ordenada que corresponde a la recta ajustada por los puntos $(\cos^2 \theta_{HKL}, a_{0HKL})$ entonces b_i será la cota superior de la incertidumbre asociada; por otro lado, si b_i es menor a la ordenada ajustada por los puntos $(\cos^2 \theta_{HKL}, a_{0HKL})$ entonces b_i será la cota inferior de la incertidumbre asociada.

El resultado que se obtuvo, para D1, fue un tamaño de celda unidad de $6.48 \pm 0.04 \text{ \AA}$. El tamaño de celda unidad para la solución sólida mediante el método de Nelson-Riley para los difractogramas D3 y D4 fue de $6.486 \pm \begin{matrix} 0.011 \\ 0.010 \end{matrix} \text{ \AA}$.

Al comparar el tamaño de celda unidad entre $6.48 \pm 0.04 \text{ \AA}$ y $6.486 \pm \begin{matrix} 0.011 \\ 0.010 \end{matrix} \text{ \AA}$, se puede decir que los difractogramas con un alto ángulo de Bragg (2θ mayor a 115°) otorgan al método de Nelson-Riley una mayor precisión y exactitud. En efecto, como se muestra en la Fig. 3.7, el tamaño de la celda unidad que se obtuvo a partir de los difractogramas D2 y D3, tiene una mayor precisión con relación al valor de la celda unidad que fue medido para la Fig. 3.2. Además el tamaño de celda unidad fue re-direccionado y por tanto se midió un valor de este, para las Figs. 3.3 y 3.4, con una mayor exactitud con respecto al que se midió para la Fig. 3.2.

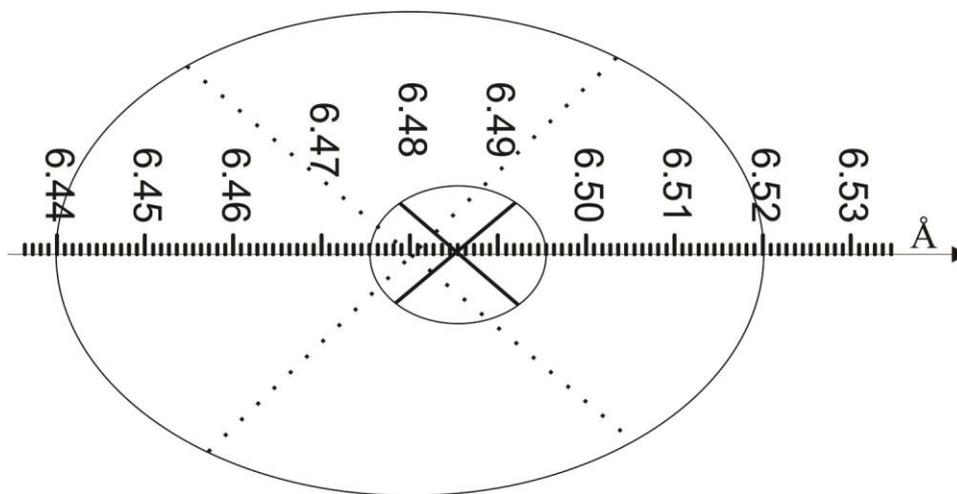


Fig. 3.10 En esta figura se muestran los dos tamaños de celda unidad obtenidos para la solución sólida, donde la elipse con eje mayor más grande corresponde al tamaño de celda unidad calculado para el difractograma D1 y la elipse de eje mayor más pequeño corresponde al calculado para los difractogramas D2 y D3. El par de rectas que emergen de cada elipse se intersecan en un valor que corresponde al tamaño de celda unidad calculada por método de Nelson-Riley. El tamaño del eje mayor para ambas elipses corresponde a la incertidumbre del tamaño de celda unidad.

3.3 Determinación, por difracción de rayos X por el método de placa, del alcance del orden traslacional en la solución sólida KCl:KBr:RbCl.

Con motivo a determinar el alcance del orden traslacional de la solución sólida bajo estudio, se llevó a cabo un experimento de DRXPla. La placa cristalina utilizada para este experimento se puede ver en la Fig. 3.11.

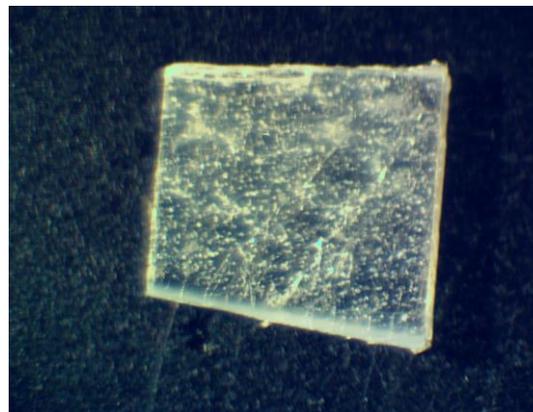


Fig. 3.11 Fotografía de la placa a partir de la cual se obtuvo el difractograma por DRXPla.

En la Fig. 3.12 se muestra el difractograma que fue obtenido por este método y, en éste, se encuentran sobrepuestas las líneas patrón de difracción 200 y 400 de las sales madre. Este difractograma consta de dos picos de difracción (A y B, en la Fig.). El pico A se encuentra posicionado entre las líneas patrón 200 del RbCl y KCl, por otro lado, el pico de difracción B se encuentra posicionado entre las líneas patrón 400 de las mismas sales. Esto nos permite concluir que los picos de difracción A y B tienen índices de difracción 200 y 400, respectivamente. A partir de estas observaciones se puede deducir que B es el armónico de A y, por lo tanto, la

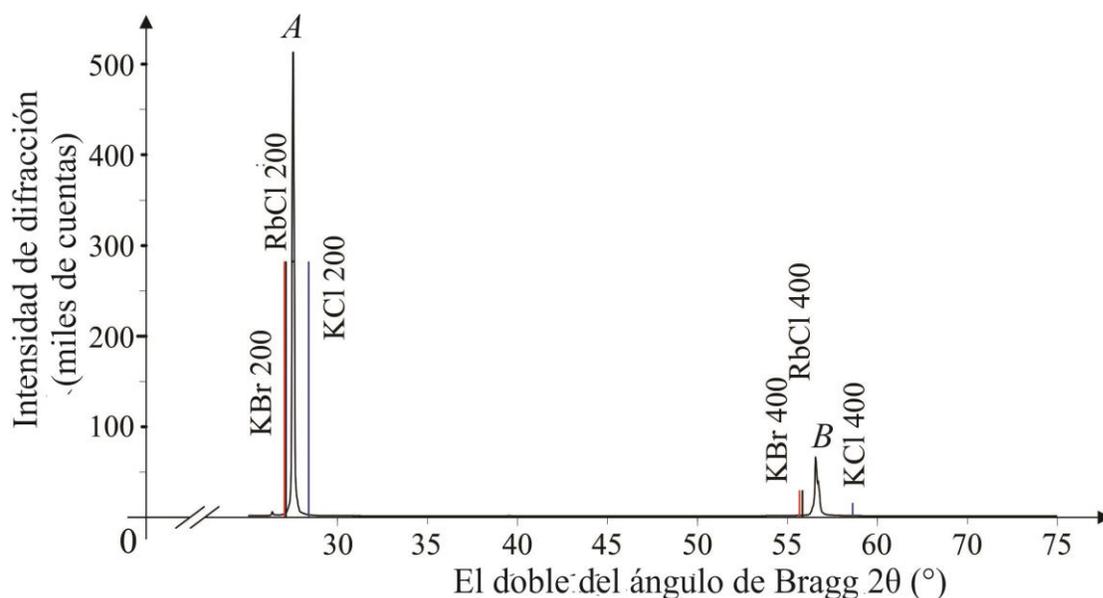


Fig. 3.12. Este difractograma se obtuvo por el método de placa de la solución sólida KCl:KBr:RbCl y fue tomado tal y como se especificó en la sección 2.5. Los picos de difracción se encuentran etiquetados con las letras A y B. Por otra parte, en este difractograma se sobrepusieron las líneas patrón de las sales madre; éstas fueron etiquetadas con el nombre de la sal madre correspondiente y su índice de reflexión asociado CD HKL, donde C puede ser un catión K^+ o Rb^+ y D puede ser el anión Cl^- o Br^- .

única familia de planos racionales que está difractando es la (200). El arreglo experimental fue de tal manera que las caras exfoliadas del cristal eran coplanares a la superficie de trabajo (tal y como se especificó en la sección 1.5), por lo que podemos deducir, con base en las observaciones del difractograma de placa, que el plano de exfoliación es paralela a la familia de planos racionales (200) y, en consecuencia, la triada de índices de Miller de los planos de exfoliación es (100). Otra conclusión importante, con base a las observaciones anteriores, es que el lingote bajo estudio es coherente espacialmente en toda la extensión del cristal. Además, dado que los picos de difracción del difractograma por DRXPla tienen una gran intensidad y su anchura es pequeña en comparación con sus correspondientes picos 200 y 400 en el difractograma por DRXPol, se puede decir que el material está bien crecido.

3.4 Evolución, durante el envejecimiento térmico, de la intensidad del campo cristalino local en el sitio de la impureza.

3.4.a Espectros de absorción de la muestra tal como ésta creció, después de ser templada, y para varios tiempos de envejecimiento.

En la Fig. 3.13, se observan dos espectros de absorción: el primero corresponde a la muestra tal y como creció (AG) y el otro es de la muestra recién templada (T). Lo primero que se puede observar es que tanto el espectro AG como el T tienen dos bandas de absorción; la banda que se encuentra a longitudes de onda más cortas es la que llamaremos “banda de alta energía” y la que está a longitudes de onda más largas la nombraremos “banda de baja energía”. La banda de alta energía del espectro AG tiene un ancho mayor y está desplazada hacia longitudes de onda mayores con respecto a la del espectro T, además, la banda de alta energía del espectro T es simétrica. Por otra parte, tanto la banda de baja energía del espectro T como la de banda de baja energía de AG tienen, en el ala derecha, una estructura tipo escalera; sin embargo, la estructura tipo escalera de la banda del espectro T se encuentra muy bien definida en comparación con la del espectro AG. También, es importante mencionar que la banda de baja energía del espectro T es más angosta y está desplazada hacia longitudes de onda pequeñas con respecto a la del espectro AG. Si se continúan analizando los espectros, y se considera la separación espectral entre los puntos máximos de las bandas de alta energía y de baja de cada espectro, se puede concluir que esta separación es mayor para el espectro AG que la de T.

Si ahora se procede a la manipulación de los datos del espectro de absorción de la muestra recién templada, se pueden realizar los cálculos de los centros de gravedad de la banda de alta energía y la de baja (CG_{BA} y CG_{BB} , respectivamente). En este caso, se obtuvieron los centros de gravedad de las bandas a partir de intervalos de longitudes de onda que van desde 217 hasta 300 nm para la banda de alta energía y desde 300 hasta 417 nm para la banda de baja. Por consiguiente, se obtuvo que los centros de gravedad para estas bandas fueron de 251

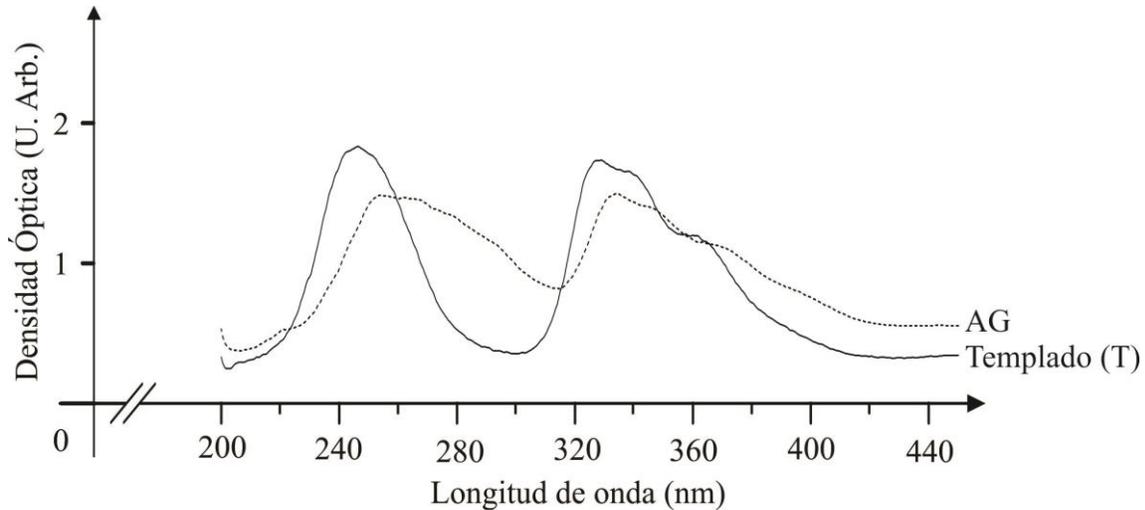


Fig. 3.13. Espectros de absorción de una solución sólida de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} tal y como creció AG y recién templada.

y 347 nm, para la banda de alta y baja energía, respectivamente, y, a su vez, estas tienen un HWHM de 17 y 26 nm, respectivamente. De la diferencia de estos valores se obtiene que el desdoblamiento $10Dq$ para la muestra templada, es de aproximadamente $11,023 \text{ cm}^{-1}$. Este valor resulta así:

$$10Dq [\text{nm}^{-1}] = \frac{1}{CG_{BA}} - \frac{1}{CG_{BB}} = \frac{1}{251 \text{ nm}} - \frac{1}{347 \text{ nm}} = 3.9841 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1} - 2.8818 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \\ = 1.1023 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$$

Dado que $10^7 \text{ cm}^{-1} = \text{nm}^{-1}$ se obtiene que:

$$10Dq [\text{cm}^{-1}] = (1.1023 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}) \left(\frac{10^7 \text{ cm}^{-1}}{\text{nm}^{-1}} \right) = 11,023 \text{ cm}^{-1}$$

De acuerdo con estudios anteriores, para muestras recién templadas de KCl, KBr y RbCl se obtuvieron valores del desdoblamiento $10Dq$ de $11,997 \text{ cm}^{-1}$ [J.Rubio *et al*, 1981], $10,930 \text{ cm}^{-1}$ [M. Aguilar *et al*, 1982]

y $10,565 \text{ cm}^{-1}$ [C.Medrano, 1983], respectivamente. Por lo tanto, como el material bajo estudio es una solución sólida la cual tiene una red de Bravais cúbica tipo F , obtenida a partir de un fundente con concentraciones equimolares de estas sales, entonces al calcular el promedio de los desdoblamientos $10Dq$ de estas sales, se obtiene un valor igual a $11,164 \text{ cm}^{-1}$. Este valor tiene una desviación porcentual, con respecto a valor medido de $10Dq$ para nuestra solución sólida recién templada, de 1.3%. Por consiguiente, utilizando este resultado, se puede concluir que las bandas de absorción de alta y baja energía bajo estudio se deben a transiciones electrónicas del orbital $4f^7$ a los niveles e_g y t_{2g} , respectivamente, del orbital $4f^6 5d$ del ion Eu^{2+} .

Ya que explicamos tanto el origen de la existencia como la estructura del espectro de absorción de la muestra recién templada, vamos a describir, refiriéndonos a la Fig. 3.14, cómo es que los espectros de absorción van cambiando conforme son añejados térmicamente a una temperatura de 523 K. Los espectros que se encuentran en esta figura, están ordenados de acuerdo al tiempo total de su añejamiento térmico hasta un tiempo máximo de 2098 h 38 min. Si bien, tanto la existencia como la estructura de las bandas de absorción en estos espectros tienen el mismo origen que en el espectro de la muestra recién templada (T), hay diferencias significativas, entre éste y aquellos. Estas diferencias se detallan enseguida. Primero, los espectros correspondientes a tiempos de añejamiento desde 1 min hasta 6 h 5 min presentan un desplazamiento, hacia longitudes de onda más largas, y un ensanchamiento en la banda de alta energía, con respecto a la posición y anchura de esta banda en el espectro de la muestra recién templada; este desplazamiento y este ensanchamiento aumentan conforme evoluciona el añejamiento térmico en el intervalo temporal considerado. En este intervalo de tiempo, también se puede observar que la banda de alta energía sufre un cambio en su perfil tal que éste va siendo cada vez más asimétrico. El desplazamiento espectral observado de la banda de alta energía, se puede explicar pensando que el añejamiento térmico de la solución sólida genera una disminución de la intensidad del campo cristalino local en el sitio de la impureza. Esta disminución indica que hay un cambio en el entorno iónico alrededor de ésta y, a su vez, sugiere que tal impureza cambia su estado dipolar $I-V$ a otro estado de agregación o precipitación secundaria. En todo caso, el nuevo estado tendría que ser tal que en él la fuerza de repulsión entre los aniones de la matriz (Cl^- y Br^-) y los electrones, en el nivel de energía e_g del ion Eu^{2+} , se

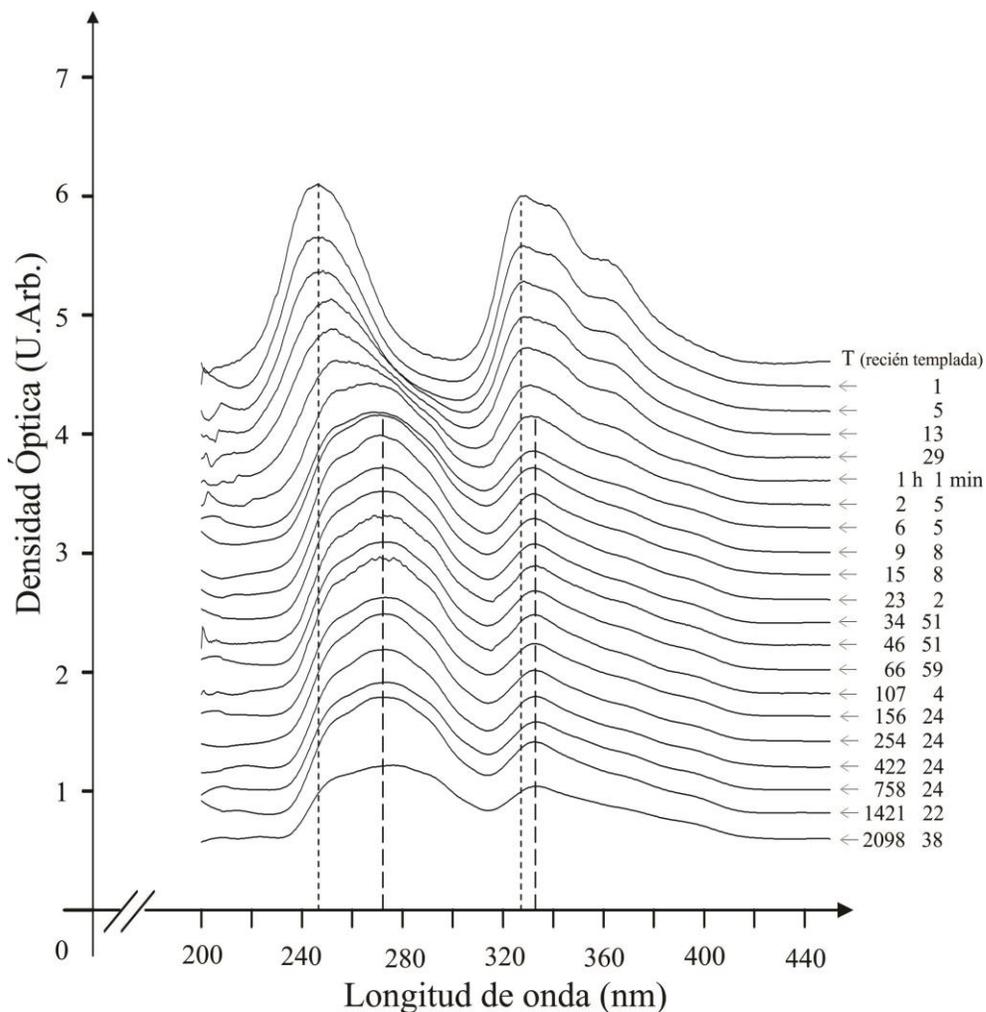


Fig. 3.14. Espectros de absorción a diferentes tiempos de añejamiento térmico de una solución sólida obtenida a partir de una mezcla equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con Eu^{2+} .

debilita en relación a esta repulsión en el caso del ion en estado dipolar $I-V$, ocasionando, de esta manera, que la energía necesaria para la transición electrónica $4f \rightarrow 4f5d(e_g)$ disminuya. Por su parte, la banda asociada a transiciones electrónicas $4f \rightarrow 4f5d(t_{2g})$ va perdiendo su estructura tipo escalera y, también, se puede observar un ligero corrimiento espectral del máximo hacia longitudes de onda más largas conforme el añejamiento avanza. La pérdida de la estructura tipo escalera podría ser debida a que la banda de baja energía que se observa en el espectro de muestras añejadas no es más que la superposición de varias bandas de baja energía, cada una debida a un estado diferente de agregación-precipitación y con su propia estructura de escalera; bajo esta superposición estas estructuras de escalera individuales no son observables dando lugar a un

perfil total sin estructura. Sin embargo, más estudios se requieren para discernir si la pérdida de la estructura de escalera se puede explicar de esta manera o es debida a otra cosa.

Todos los cambios que se mencionaron se estabilizan a partir de 15 h 8 min de añejamiento térmico, por tanto, se puede deducir que los cambios en el entorno iónico de la impureza no alteran, en gran medida, a la intensidad del campo cristalino local en el sitio de ésta. Para hacer esto más claro, en la siguiente sección se hablará de cómo es que el desdoblamiento $10Dq$ evoluciona conforme la muestra es añejada y, las causas de tales cambios

3.4.b Medición de las posiciones espectrales de las bandas de absorción y cálculo del desdoblamiento $10Dq$.

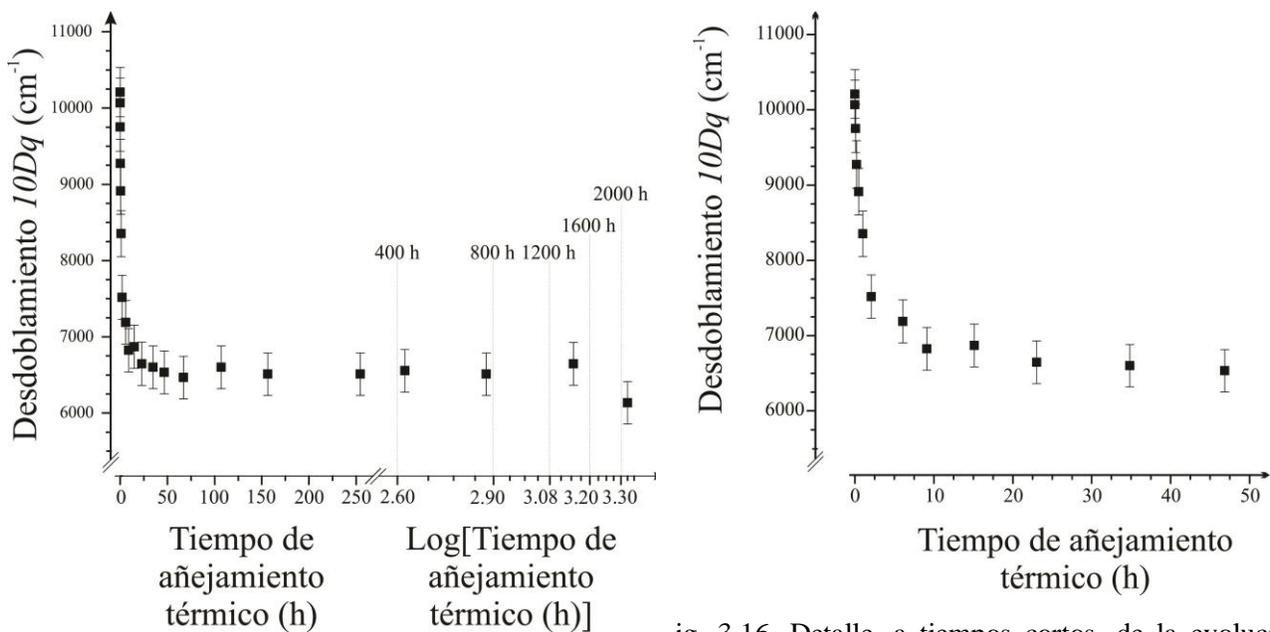
Con el objetivo de hacer una descripción estimada de la evolución temporal del desdoblamiento $10Dq$, se procederá a realizar mediciones de las posiciones de los máximos de intensidad de la banda de alta y baja energía correspondientes a cada uno de los espectros mostrados en la Fig. 3.14. La razón por la cual se mide los máximos de intensidad de cada una de estas bandas, es porque al avanzar el añejamiento térmico de la solución sólida, las bandas de alta y baja energía de los espectros de absorción se traslapan y, por tanto, este método es una buena estimación del desdoblamiento $10Dq$.

En la tabla XV, se muestran los máximos de las bandas de alta y baja energía así como su desdoblamiento $10Dq$, calculado a partir de estos máximos, para cada tiempo total de añejamiento térmico de los espectros de absorción mostrados en la Fig. 3.14.

TABLA XV				
Tiempos de añejamiento a 573 K de la solución sólida obtenida a partir de un fundente equimolar de KCl, KBr y RbCl impurificado con el ion Eu^{2+} . Máximos de las bandas de alta y baja energías de los espectros de absorción mostrados en la Fig. 3.14 y los correspondientes desdoblamientos $10Dq$ calculados a partir de estos máximos.				
Tiempo de añejamiento o tratamiento térmico de la muestra		Máximo de la banda de alta energía (nm)	Máximo de la banda de baja energía (nm)	Desdoblamiento $10Dq$ (cm^{-1})
h	min	-	-	-
0	1	246 ± 2	327 ± 2	10069 ± 450
0	5	248 ± 2	328 ± 2	9753 ± 444

TABLA XV (Continuación)				
Tiempo de añejamiento o tratamiento térmico de la muestra		Máximo de la banda de alta energía (nm)	Máximo de la banda de baja energía (nm)	Desdoblamiento $10Dq$ (cm^{-1})
h	min	-	-	-
0	13	251 ± 2	328 ± 2	9273 ± 436
0	29	255 ± 2	330 ± 2	8913 ± 425
1	1	259 ± 2	330 ± 2	8353 ± 415
2	5	268 ± 2	332 ± 2	7238 ± 398
6	5	269 ± 2	333 ± 2	7190 ± 391
9	8	271 ± 2	332 ± 2	6825 ± 387
15	8	271 ± 2	333 ± 2	6870 ± 387
23	21	272 ± 2	332 ± 2	6645 ± 386
34	51	273 ± 2	333 ± 2	6600 ± 383
46	51	273 ± 2	333 ± 2	6533 ± 382
66	59	274 ± 2	333 ± 2	6466 ± 381
107	4	273 ± 2	333 ± 2	6600 ± 383
156	24	274 ± 2	333 ± 2	6511 ± 381
254	24	274 ± 2	333 ± 2	6511 ± 381
422	24	274 ± 2	334 ± 2	6556 ± 380
758	24	274 ± 2	333 ± 2	6511 ± 381
1421	22	273 ± 2	333 ± 2	6645 ± 383
2098	38	276 ± 2	333 ± 2	6136 ± 377

La gráfica de los tiempos de añejamiento contra los correspondientes desdoblamientos $10Dq$ se muestra en la Fig. 3.15. En esta figura se observa, de manera clara, que el desdoblamiento $10Dq$ tiende a un valor constante a partir de las 15 h 8 min de tratamiento térmico (espectro 10 en la figura). Los cambios en el desdoblamiento $10Dq$, que son significativos, suceden dentro de las primeras 60 horas de tratamiento térmico (véase la Fig. 3.16), pasando de un valor inicial del $10Dq$ de $10,209 \pm 324 \text{ cm}^{-1}$ hasta terminar en $6,645 \pm 284 \text{ cm}^{-1}$; es decir, una disminución de $3,564 \pm 608 \text{ cm}^{-1}$ de este desdoblamiento. Se sabe (véase el anexo E) que la intensidad del campo cristalino local en el sitio de la impureza es proporcional al desdoblamiento $10Dq$ y, por tanto, se puede observar con base a la mediciones de la tabla XV, que cuando la muestra es templada, la intensidad del campo tiene su valor máximo. Esto se puede deber a que los estados de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} se disuelven preferentemente en dipolos $I-V$ y, por consiguiente, conforme el añejamiento de la muestra avanza los estados de agregación-precipitación y fases secundarias del ion Eu^{2+} , que se van formando, atenúan la intensidad del campo cristalino.



ig. 3.16. Detalle, a tiempos cortos, de la evolución mostrada en la Fig. 3.15

Fig. 3.15 Evolución temporal del desdoblamiento 10Dq de una muestra de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion divalente de europio tratada térmicamente.

3.5 Seguimiento de los cambios producidos en el espectro óptico de fluorescencia durante el templado y el tratamiento térmico de envejecimiento.

a) Espectros de fluorescencia de la muestra tal y como creció, recién templada y después de varios tiempos de envejecimiento.

En la Fig. 3.17 se muestran dos espectros de fluorescencia de la solución sólida equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con Eu^{2+} ; uno (AG), corresponde a la muestra tal y como creció y, el otro (T), a la muestra templada. Lo primero que se puede observar es que el espectro AG tiene un máximo de intensidad en aproximadamente 430 nm y que su ala derecha se encuentra más abultada en comparación a la de su lado izquierdo. Por su parte, el espectro de fluorescencia de la muestra recién templada tiene una estructura simétrica y, ésta se encuentra, centrada en 421 nm. Como este último espectro es simétrico, es lógico pensar que éste se puede aproximar con una distribución gaussiana. Ahora, si utilizamos el hecho de que el material es una solución sólida, entonces se esperarí que la posición central de esta distribución gaussiana se acerque al promedio de las posiciones de la banda de emisión observada en los espectros de fluorescencia de muestras templadas de las sales madre; esto lo explicamos enseguida. Se sabe que los espectros de fluorescencia de monocristales,

impurificados con el ion Eu^{2+} , de las sales de KCl, KBr y RbCl tienen centros en 419 nm [F.J. López *et al*, 1980], 423 nm [M.G. Aguilar *et al*, 1982] y 421 nm [C.P. Medrano *et al*, 1984], respectivamente. Entonces, si promediamos estos valores se obtiene 421 nm lo cual coincide con el centro observado para la banda de emisión en el espectro de fluorescencia de la muestra recién templada. Esta coincidencia, sustenta la hipótesis de que el espectro de fluorescencia de la solución sólida debe ser originado por transiciones electrónicas del ion Eu^{2+} que van del nivel de energía t_{2g} del orbital $4f^65d$ al estado base del orbital $4f^7$ de este ion.

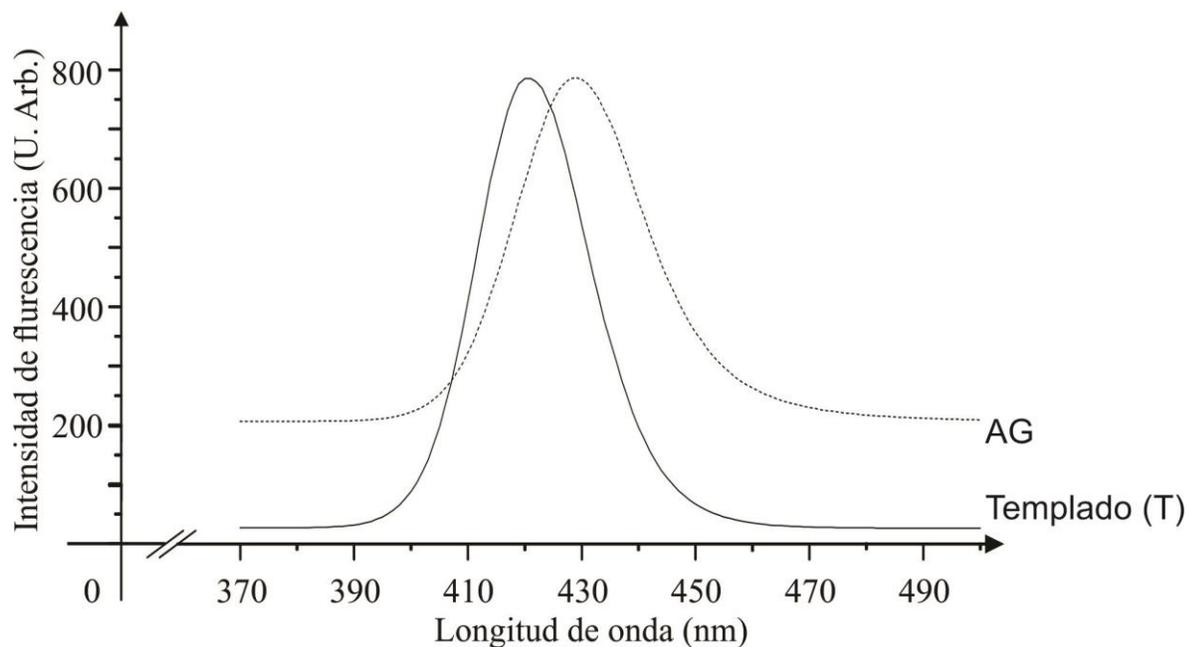


Fig. 3.17. Espectros de fluorescencia de una solución sólida, obtenida a partir del fundente de una mezcla equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} , tal y como creció y recién templada.

El corrimiento espectral que se observa entre el máximo del espectro de fluorescencia de la muestra recién templada y el de la solución sólida tal y como creció, puede deberse a que el templado disuelve los estados de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} , presentes en la muestra sin tratamiento térmico, en complejos dipolares $I-V$ y, en consecuencia, que el campo cristalino local en el sitio de la impureza es menos repulsivo en la muestra recién templada que la muestra sin templar. Esta reducción en repulsión originaría un corrimiento del baricentro del orbital $5d$ mayor que la componente $4Dq$ del desdoblamiento $10Dq$, originándose así una separación energética entre el nivel t_{2g} y el estado base $4f^7$ que es más grande en la muestra recién templada que en la muestra sin templar. Por su parte, la simetría del espectro de la muestra recién templada se puede explicar

suponiendo que las transiciones, de los electrones en el ion Eu^{2+} , $4f5d(t_{2g}) \rightarrow 4f$ suceden de un estado vibracional cuya energía es la más pequeña, hacia estados vibracionales, del estado base, que tengan energía también pequeña.

A continuación, se describirán los cambios en intensidad que tienen lugar en los espectros de fluorescencia de la solución sólida bajo estudio conforme el tratamiento de añejamiento térmico avanza. En la Fig. 3.18 se muestran estos espectros, ordenados de acuerdo a los tiempos totales de añejamiento térmico. En esta figura se puede observar que los espectros se vuelven cada vez más asimétricos conforme el tiempo total de añejamiento térmico aumenta. Particularmente, en las primeras 15 h se observa cómo se va abultando el ala derecha de estos espectros, hasta que, a partir de las 23 h 21 m de tratamiento térmico se forma, de manera clara, una “meseta”

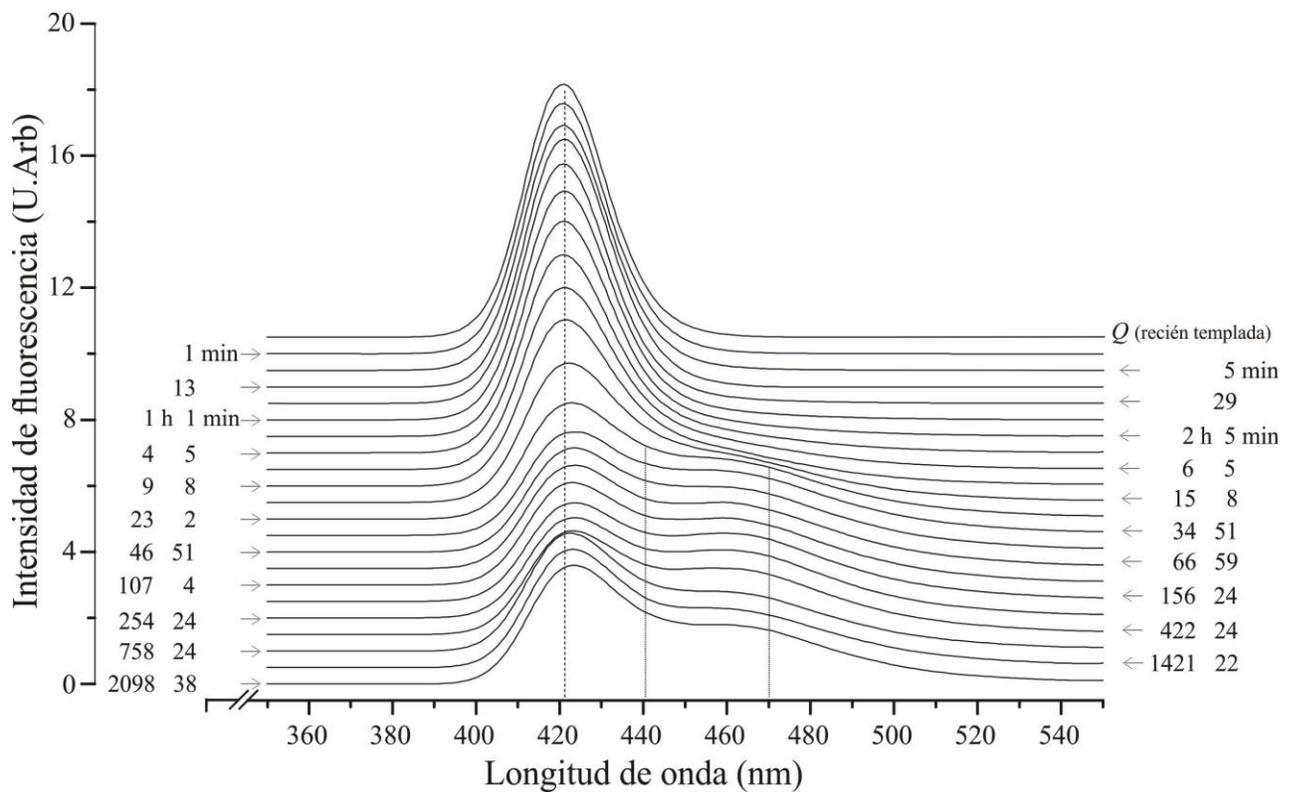


Fig. 3.18. Perfiles de los espectros de fluorescencia de la solución sólida obtenida a partir del fundente de una mezcla equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} a diferentes tiempos de envejecimiento térmico.

localizada dentro el intervalo que va de 440 a 470 nm. Esta meseta va creciendo en intensidad y en longitud espectral hasta un tiempo total aproximado de 156 h y, a tiempos posteriores, se ve una estabilización en los cambios espectrales. Se puede dar una respuesta satisfactoria que explique los cambios en intensidad observados

en estos espectros, suponiendo que los estados de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} modifican las diferencias energéticas entre el estado vibracional del electrón, con el nivel de energía más bajo, en el nivel t_{2g} y los estados vibracionales, de éste, en el estado base del orbital $4f^7$. La cinética de agregación-precipitación será descrita en las siguientes secciones.

3.5.b Descomposición espectral en bandas de emisión tipo Gauss.

En estudios anteriores, trabajando con monocristales de KCl [López *et al.*, 1980; Rubio *et al.*, 1981], KBr [M.G. Aguilar *et al.*, 1982] y RbCl [Medrano *et al.*, 1984; Medrano, 1983] impurificados con el ion Eu^{2+} bajo un tratamiento térmico, se hizo una descomposición, de cada uno de sus correspondientes espectros, en bandas de emisión tipo Gauss. Estas bandas fueron asociadas a distintos estados de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} . En la tabla XVI se muestran, para cada una de las sales madre de la solución sólida, las posiciones espectrales de los máximos, y los valores de HWHM, de las bandas de emisión con las que se realizaron las correspondientes deconvoluciones (columnas 2, 3 y 4) así como, también, los estados de agregación-precipitación de la impureza que se asociaron en tales estudios a cada una de estas bandas (columna 1). Entonces, con base en esta información, en lo que sigue, se procederá a proponer las posiciones espectrales de los máximos de intensidad y los valores de HWHM de las bandas de emisión tipo Gauss con las que se deconvolucionarán los espectros de fluorescencia de nuestro material. La primera banda de emisión que se propone tiene su máximo en 421 nm y un HWHM de 10 ± 2 nm (primer renglón de datos columna 5 de la tabla XVI); estos valores fueron obtenidos como promedios; el primero, de las posiciones espectrales de los máximos de intensidad de las bandas de emisión correspondientes a estados dipolares y a primeros productos de agregación dipolar en KCl, KBr y RbCl (primer renglón de datos en columnas 2, 3 y 4, respectivamente, de la tabla XVI) y, el segundo, de sus respectivos HWHM (mismos renglón y columnas). La segunda banda gaussiana propuesta tiene un máximo de intensidad en 435 nm y un HWHM de 13 ± 2 nm (quinto renglón de datos en la quinta columna de la tabla XVI). Estos valores se obtuvieron también como promedios; el primero, se calculó a partir de las posiciones espectrales de los máximos de dos bandas de emisión, una de ellas asociada a una fase metaestable tipo EuCl_2 en un monocristal, impurificado con Eu^{2+} , de KCl y, la otra, asociada a un mismo tipo de fase pero en un

monocristal impurificado con Eu^{2+} de RbCl (segundo renglón de datos en las columnas 2 y 4, respectivamente, de la tabla XVI) y, el segundo, con los HWHM de las correspondientes bandas (mismos renglón y columnas). A la tercera banda tipo Gauss propuesta le corresponde un pico de intensidad en 466 nm, y un valor de HWHM de 26 ± 2 nm (sexto renglón de datos de la columna 5 de la tabla XVI); el primer valor se determinó como el promedio de las posiciones espectrales de los máximos de intensidad de las bandas asociadas a estados metaestables EuCl_2 , para las sales KCl y RbCl impurificadas con Eu^{2+} (tercer renglón de datos de las columnas 2 y 4, respectivamente, de la tabla XVI) y, tipo EuBr_2 , para la sal de KBr impurificada con Eu^{2+} (cuarto renglón de datos en la columna 3 en la tabla XVI), y, el segundo valor, se calculó a partir de sus correspondientes valores de HWHM (mismos renglones y columnas). La última banda gaussiana propuesta tiene un pico intensidad de 418 nm y un valor HWHM de 10 ± 2 nm (noveno renglón de datos de la columna XVI). Estos valores resultaron de promediar, el primero, las posiciones espectrales de los máximos de intensidad de las bandas de deconvolución correlacionadas con fases secundarias estables en las sales de KCl y KBr impurificadas con europio divalente (séptimo renglón de datos de la columna 2, y octavo renglón de las columna 3, respectivamente, en la tabla XVI); y, el segundo, los HWHM de estas bandas (mismos renglones y columnas).

Debido a la manera con la cual se propusieron las posiciones y anchuras espectrales de las distintas bandas con las que se deconvolucionará a los espectros de fluorescencia bajo análisis, es posible proponer a cada una de estas bandas un probable estado de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} , dentro de la matriz de esta solución sólida. Entonces, a las bandas con posiciones espectrales en 418, 421, 435 y 466 nm les corresponderían los siguientes estados de agregación-precipitación secundaria: fase estable tipo $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$, estado dipolar $I-V$ (dipolo eléctrico formado por el ión Eu^{2+} y una vacancia de K^+ o Rb^+) y sus primeros productos de agregación (dímeros, trímeros, etc), fase metaestable tipo $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$ y otra fase metaestable tipo $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$, respectivamente (vea la primera columna de la tabla XVI). A estas dos últimas fases las denotaremos en este trabajo como fases “metaestables I y II”, respectivamente.

En la Fig. 3.19 se muestran las deconvoluciones, en diferentes bandas gaussianas de emisión (línea punteada), de los espectros de fluorescencia (línea continua negra) correspondientes a la muestra recién

templada (*a*) y a esta muestra después de haber sido añejada por los diferentes periodos temporales, mostrados en la segunda columna de la tabla II sección 1.5, en el intervalo de 1 min a 2098 h 38 min (*b-u*); así como también la curva resultante (línea roja) de la suma de las bandas gaussianas propuestas. Estas bandas tienen sus máximos en 416.2, 421.5, 433.0 y 463.0 nm y sus valores de HWHM de 8, 12.1, 15 y 24 nm (“bandas 416, 421, 433 y 463 nm”), respectivamente. En la figura, se muestran también las gráficas de intensidad residual entre el perfil experimental y la suma de las bandas de descomposición. Se puede observar que: a) las intensidades residuales son menores al 0.7%, con respecto al máximo de intensidad de su espectro de la muestra recién templada, para todo tiempo de añejamiento térmico en el intervalo espectral que va de aproximadamente 400 a 480 nm; esto nos dice que las bandas propuestas descomponen de manera efectiva a los espectros de fluorescencia en este intervalo; y b) que para valores espectrales mayores, es decir, en la región de bajas energías de la caída del espectro, las intensidades residuales tienen valores mayores al 1%, hasta llegar a un 10%, con respecto al máximo de intensidad del espectro, para tiempos de añejamiento térmico mayores a 9 h aproximadamente. Los orígenes de esta diferencia espectral no se abordan en esta tesis pero, sin embargo, se podrían aquí especular. La primera hipótesis que se puede pensar es la existencia de una quinta banda de descomposición, sin embargo, esto puede ser muy aventurado de suponer, ya que en los estudios ópticos de fluorescencia de las sales madre no se ha observado una quinta banda, hasta donde el autor tiene conocimiento. La segunda hipótesis que se podría pensar es que el gran corrimiento de Stokes correspondiente a la banda de emisión de descomposición centrada en 463 nm (este corrimiento tiene un valor de aproximado de 7220 cm^{-1} mientras el corrimiento para la muestra recién templada es de aproximadamente 5065 cm^{-1}) originaría que las transiciones electrónicas del nivel t_{2g} al nivel $4f^7$ se produjeran hacia estados vibracionales cuya energía potencial estaría en la pared derecha del pozo de energía potencial correspondiente a este último nivel. Esta situación, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 3.20, daría lugar a una banda de emisión no gaussiana sino de asimetría derecha. Sin embargo, como el objetivo de esta tesis es proponer la cinética de agregación y precipitación, será suficiente con descomponer los espectros con las bandas gaussianas propuestas.

Tabla XVI

Estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} ; posiciones espectrales de los máximos de las bandas de emisión, y sus respectivos valores HWHM, originadas por la cinética de precipitación y agregación de este ion dentro de las matrices de KCl, KBr y RbCl; y tales parámetros para las bandas 416, 421, 433 y 463 nm propuestas para descomponer los espectros de fluorescencia experimentales de la solución sólida KCl:KBr:RbCl.

Estado de agregación y precipitación del ion divalente de europio dentro de matrices de halogenuros alcalinos.	KCl (270 ppm) bajo 200°C		KBr (660 ppm) bajo 200 °C		RbCl (30 ppm) bajo 200 °C		KCl:KBr:RbCl :Eu ²⁺ (0.5% en masa) bajo 250°C	
	Pico (nm)	HWHM (nm)	Pico (nm)	HWHM (nm)	Pico (nm)	HWHM (nm)	Pico (nm)	HWHM (nm)
Dipolos y primeros productos de agregación	¹ 419	10 ± 2 (0.075 eV)	³ 423	³ 10 ± 2	⁴ 421	⁵ 11 ± 2	421	10 ± 2
Fase metaestable con estructura similar a la de EuCl_2	² 439 (fase bidimensional)	15 ± 2			⁴ 430	⁵ 12 ± 2		
Fase metaestable con estructura similar a la de EuCl_2	² 478 (fase bidimensional)	20 ± 2			⁴ 461	⁵ 29 ± 2		
Fase metaestable con estructura muy similar a la del EuBr_2			³ 459	³ 28 ± 2				
Fase secundaria metaestable tipo I con estructura similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$							435	13 ± 2
Fase secundaria metaestable tipo II con estructura similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$							466	26 ± 2
Fase estable EuCl_2	² 410	8 ± 2			*			
Fase estable secundaria de EuBr_2			³ 427	³ 13 ± 2				
Fase secundaria estable $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$							418	10 ± 2

1. [F.J. López *et al*, (1980)] 3. [M.G. Aguilar *et al*, (1982)] 5. [C.P. Medrano, (1983)]

2. [J.O. Rubio *et al*, (1981)] 4. [C.P. Medrano *et al*, (1984)]

* No se ha observado (por baja concentración de europio).

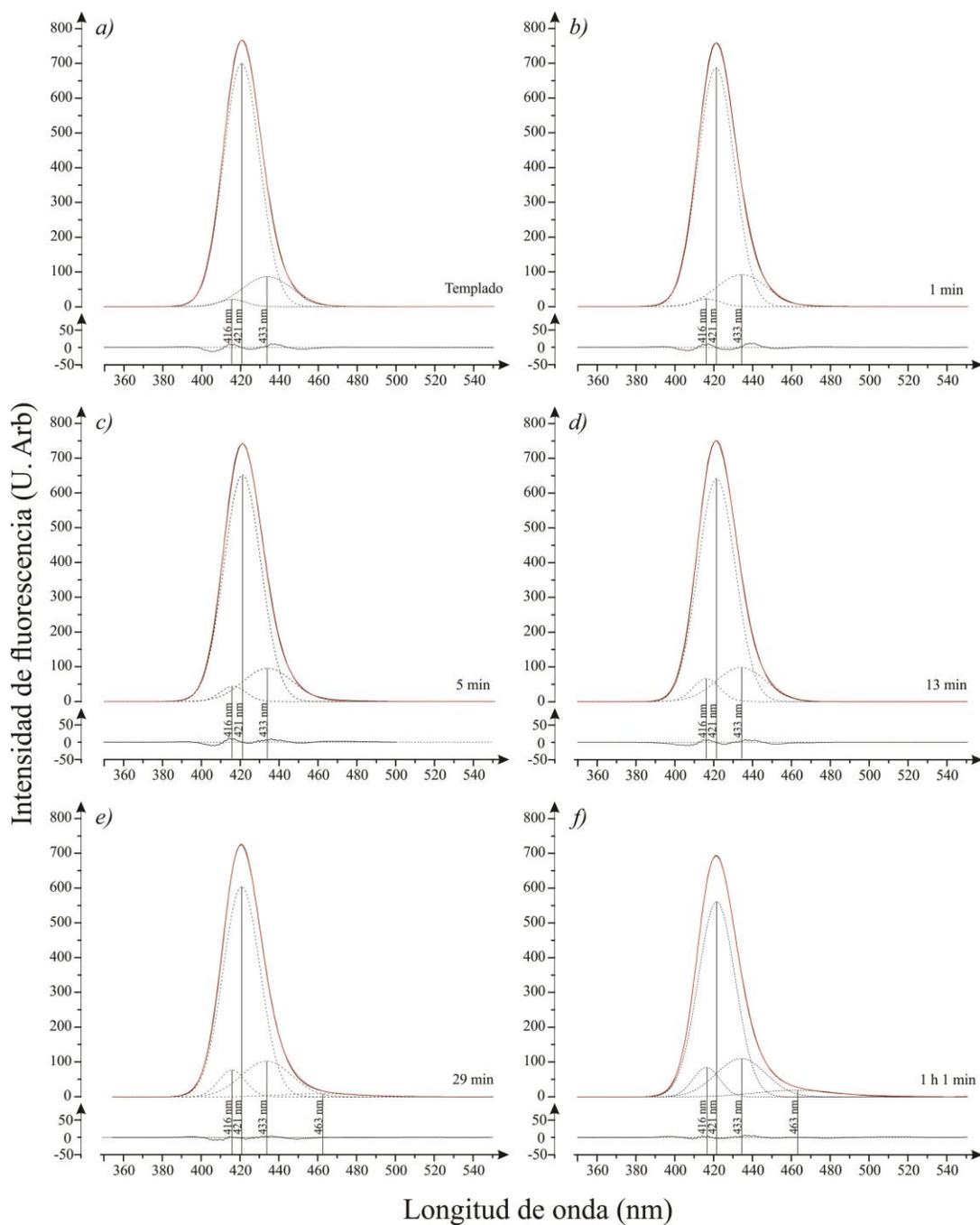


Fig. 3.19 Espectros de fluorescencia (línea negra continua) de la solución sólida obtenida a partir de un fundente equimolar de KCl, KBr y RbCl impurificado con EuCl_2 (0.5% en peso) correspondientes a muestras sometidas a distintos tiempos de añejamiento térmico (leyenda horizontal). Se incluyen también: las bandas gaussianas de emisión con máximos en intensidad en 416, 421, 433, 463 nm (líneas punteadas) con las cuales se descompusieron estos espectros, la suma de estas bandas (línea roja continua), la gráfica (debajo de los espectros) entre tal suma y el espectro bajo deconvolución.

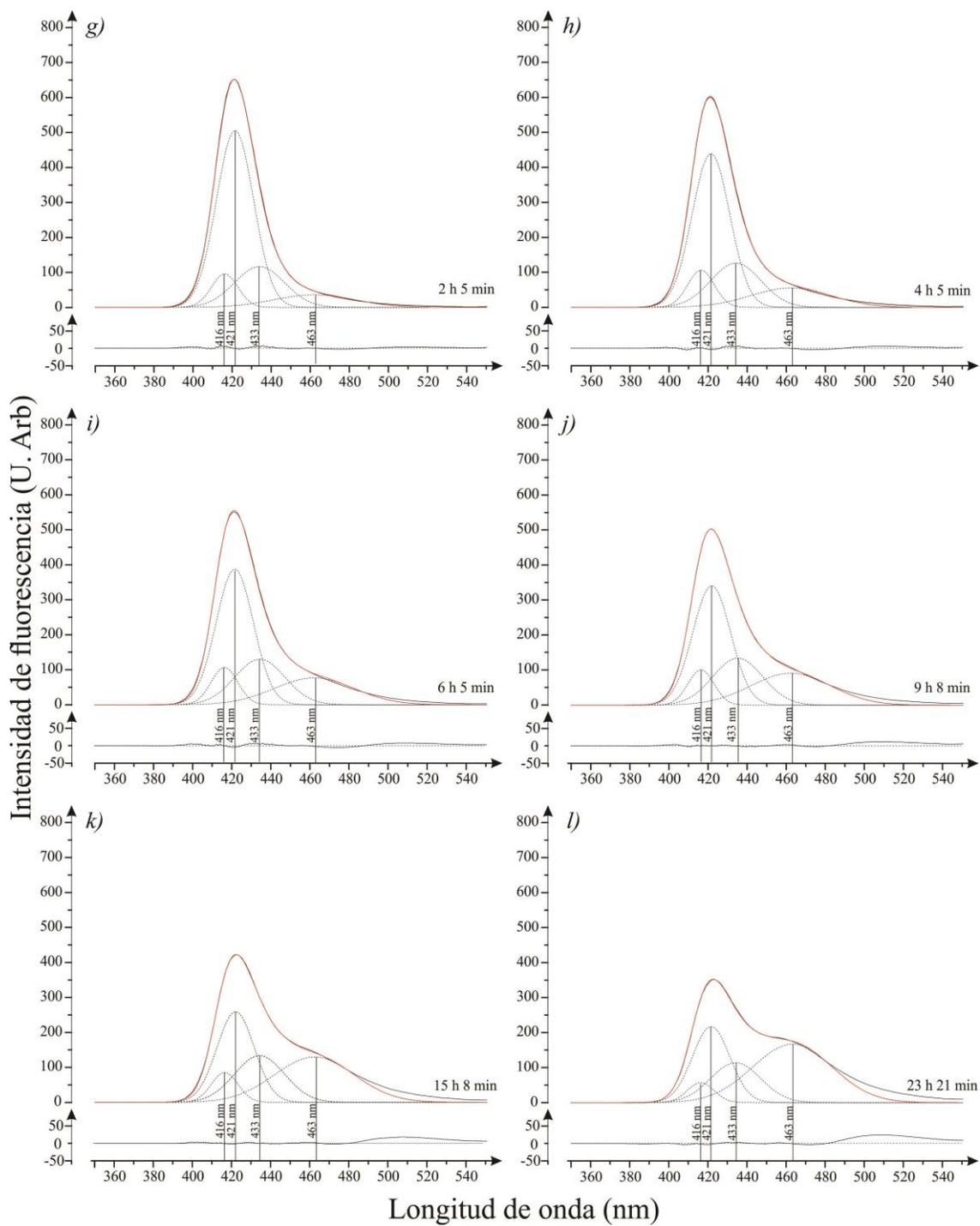


Fig. 3.19 (continuación).

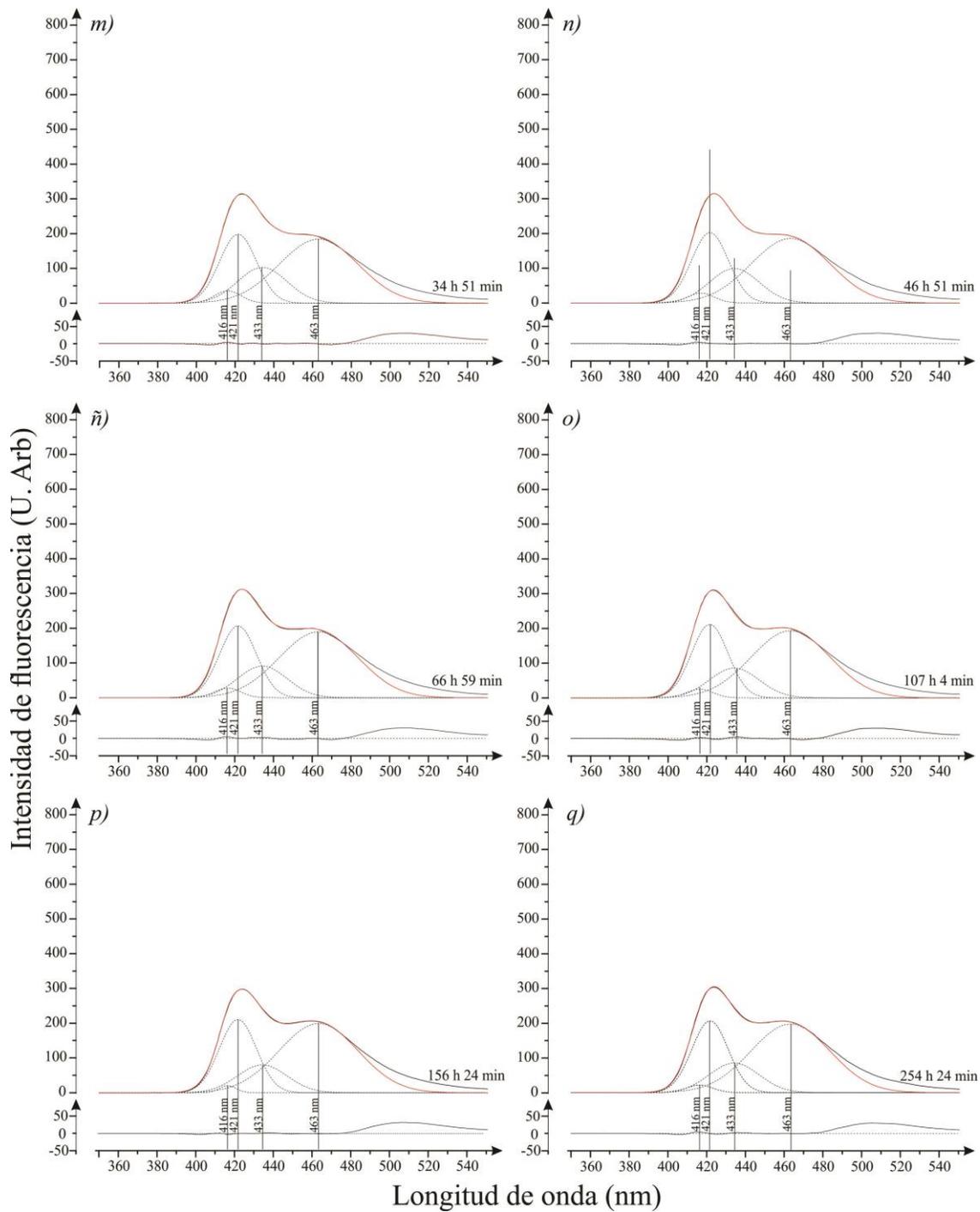


Fig. 3.19 (continuación).

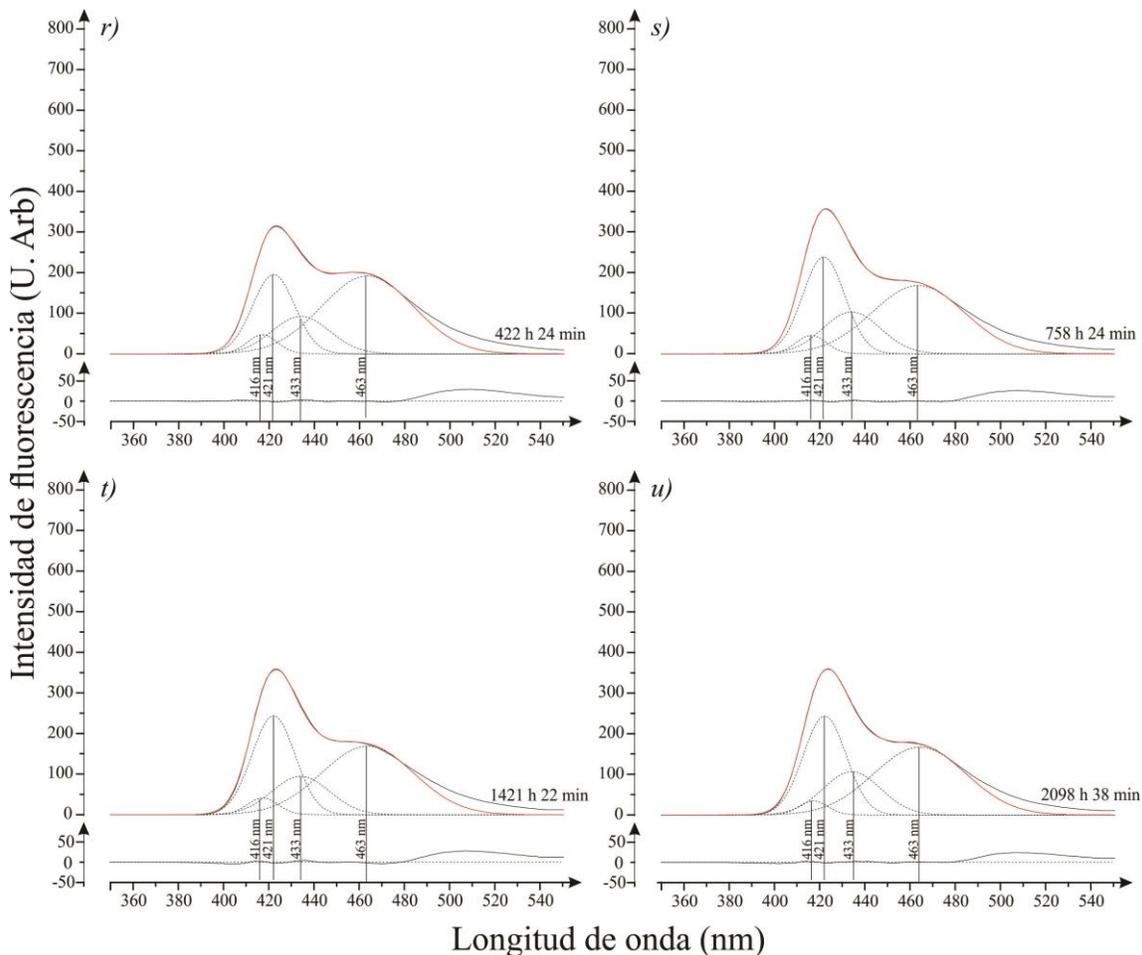


Fig. 3.19 (continuación).

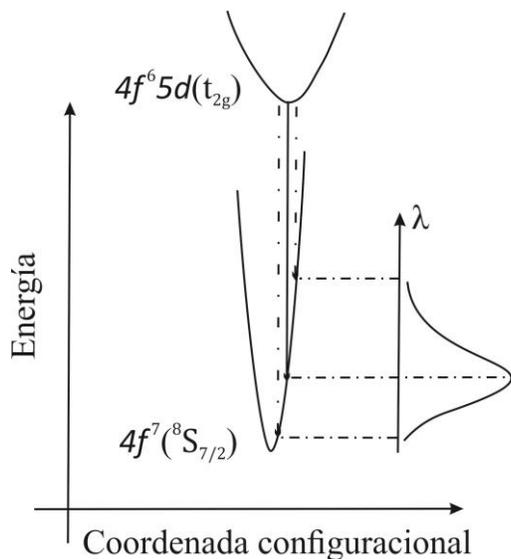


Fig. 3.20 En este diagrama, se ilustra a los dos pozos de potencial correspondientes al nivel $4f^6 5d(t_{2g})$ y $4f^7 (^8S_{7/2})$ cuyas transiciones electrónicas son responsables del espectro de fluorescencia. Observemos que cuando los desplazamientos de Stokes son grandes, las transiciones electrónicas generan un espectro de fluorescencia que tiene una asimetría derecha.

3.5.c Cinética de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} en la matriz de la solución sólida

KCl:KBr:RbCl bajo estudio.

Tabla XVII

Tiempos de añejamiento térmico, máximos de intensidades de las bandas de emisión con las que se deconvolucionó cada uno de los espectros de fluorescencia en distintos tiempos de añejamiento térmico y un re-escalamiento de estos datos de la solución sólida obtenido a partir de un fundente equimolar de KCl:KBr:RbCl e impurificado con el ion Eu^{2+} .

Tiempo de añejamiento		Bandas con las que se deconvolucionó el espectro de fluorescencia.				Bandas con intensidades reescaladas (700 ~ 100) el espectro de fluorescencia.			
		Centro de la banda (nm)				Centro de la banda (nm)			
		416	421	433	463	416	421	433	463
h	min	HWHM (nm)				HWHM (nm)			
		8	11	15	24	8	11	15	24
		Intensidades (U. Arb.)				Intensidades re-escaladas (U. Arb.)			
0	0	21	700	86	0	3	100	12	0
0	1	22	687	92	0	3	98	13	0
0	5	43	652	95	0	6	93	14	0
0	13	66	642	98	0	9	92	14	0
0	29	77	602	103	9	11	86	15	1
1	1	85	562	110	19	12	80	16	3
2	5	95	504	116	36	14	72	17	5
4	5	106	439	126	55	15	63	18	8
6	5	106	387	130	76	15	55	19	11
9	8	101	341	134	93	14	49	19	13
15	8	85	259	133	130	12	37	19	18
23	21	57	217	114	167	8	31	16	24
34	51	36	198	103	184	5	28	15	26
46	51	29	202	99	185	4	29	14	26
66	59	28	207	91	190	4	30	13	27
107	4	25	213	82	193	4	30	12	28
156	24	21	211	80	199	3	30	11	28
254	24	22	207	84	197	4	28	13	28
422	24	47	295	92	192	7	29	13	27
758	24	45	238	103	168	6	34	15	24
1421	22	41	244	95	169	6	35	13	24
2098	38	34	244	106	167	5	35	15	24

Al obtener las bandas de deconvolución de los espectros de fluorescencia de la muestra recién templada y, después, añejada por diversos periodos temporales, fue posible medir los máximos de intensidad de emisión de estas bandas. Estas intensidades se muestran bajo el encabezado “Intensidades (U. Arb.)” de la tabla XVII. Debido a que se busca una descripción de cómo es que varían los máximos en intensidad de las bandas de

emisión conforme el tiempo de añejamiento avanza y, también, comparar estas intensidades entre las bandas de tal forma que se pueda hacer un análisis sencillo, se procedió a cambiar la escala de intensidades de los espectros convirtiendo 700 U. Arb. a 100 U. Arb. Estas intensidades normalizadas se muestran bajo el encabezado “Intensidades re-escaladas (U. Arb.)” en la tabla XVII.

En las Figs. 3.21, 3.22 y 3.23, se encuentran las gráficas de las intensidades de emisión, re-escaladas, contra el tiempo de añejamiento térmico dentro de los siguientes intervalos: de 0 a 10 h, de 0 a 50 h y de 0 a 2200 h, respectivamente. En los próximos párrafos, se describen estas gráficas y se hacen las inferencias correspondientes acerca de la cinética de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} dentro de la matriz de solución sólida bajo estudio. Además, estas inferencias se apoyarán, cuando sea necesario, de las concentraciones relativas de los estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} que son mostrados en la tabla XVIII. Las concentraciones relativas se calcularon bajo el supuesto de que la cantidad del ion Eu^{2+} dentro de la solución sólida se conserva y, también, que la intensidad del máximo de cada banda de fluorescencia es proporcional a la concentración del estado de agregación y precipitación asociado a esta banda. Así, la concentración total de todos los estados de agregación y precipitación se considera como la suma de las intensidades de las bandas a cada tiempo de añejamiento térmico, y el cociente entre esta suma y la banda de interés, en cada caso, no es más que la fracción en concentración del estado de agregación y precipitación asociado a esta banda; al final se multiplican por cien estos valores para obtener los porcentajes correspondientes.

Inmediatamente después del templado. Se observa, en la Fig. 3.21, que la banda 421 nm posee una gran intensidad (aproximadamente de 100 U. Arb) mientras que la banda 463 nm es nula. También, se observa que las bandas 433 y 416 nm no son nulas sino que poseen intensidades aproximadas de 12 y 3% (véase la Fig. 3.21), respectivamente, de la intensidad que se aprecia para la banda 421 nm. De estas observaciones, se puede inferir que, en la muestra recién templada, se tiene a la impureza divalente en: un estado de complejos dipolares, es decir, tanto en un estado dipolar $I-V$ como en estados de primeros agregados dipolares (dímeros, trímeros, etc.), principalmente; una fase metaestable con estructura similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$, a la cual nos referiremos

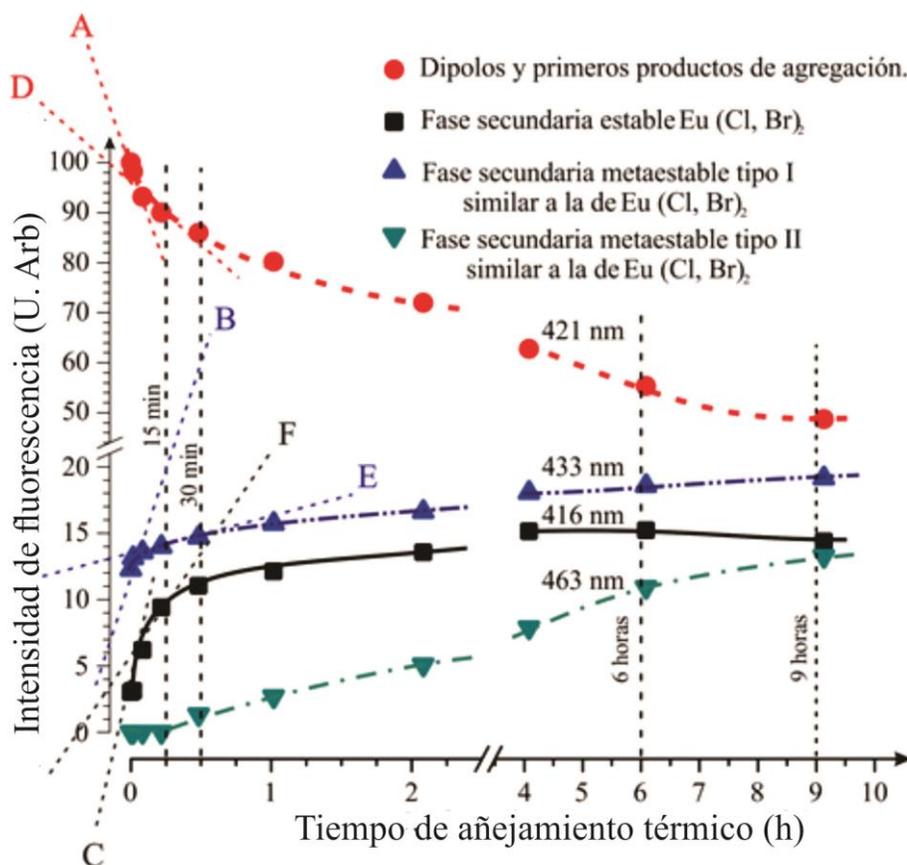


Fig. 3.21. Gráfica en la que se muestra la evolución temporal, en las primeras 5 horas de añejamiento, de las intensidades, una vez que fueron transformadas de 700 a 100 U.Arb, de cada banda con la que se deconvoluciona cada espectro de fluorescencia de la solución sólida $\text{KCl}:\text{KBr}:\text{RbCl}$ impurificada con el ion Eu^{2+} a distintos tiempos de añejamiento térmico.

como “la fase metaestable tipo I”; y una fase estable $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$. Es importante notar que estas fases secundarias, tanto la fase metaestable tipo I como la estable, se presentan como remanentes de las fases secundarias que existían en el crecimiento cristalino sin tratamiento térmico alguno. Estas remanencias pueden significar que el proceso de templado no pudo disolver totalmente todas las fases secundarias presentes en tal crecimiento. Tal incapacidad podría deberse a que el tiempo (15 min) durante el cual se mantuvo la muestra a 773 K no fue lo suficientemente largo o a que esta temperatura no fue la adecuada (esta última posibilidad es poco probable ya que demuestran que las temperaturas a las cuales se disuelven las fases secundarias de europio en las sales madre son menores a 773 K) o a que el tiempo durante el cual se disminuyó la temperatura de la muestra de 773 K a temperatura ambiente no fue lo suficientemente corto o, bien, todos estos factores juntos. Sin embargo, la incapacidad de disolver completamente las fases secundarias, no demerita al proceso de templado por la razón que se explica a continuación. Si se suman las intensidades de los máximos de las bandas 416 nm, 421 nm y

433 nm, en el espectro de la muestra recién templada, se obtiene un total de 115 U. Arb. Este total se puede considerar proporcional a la concentración del ion divalente de Eu^{2+} dentro del material y, por consiguiente, si se piensa que 115 U. Arb corresponden a 100 iones Eu^{2+} entonces 87 de estos estarán conformados por complejos dipolares, 10 serán parte de la fase metaestable tipo I y 3 formarán parte de la fase estable (primer renglón de datos en la tabla XVIII). Por lo tanto, con base en este análisis semi-cuantitativo, se puede decir que el proceso de templado es excelente para disolver la fase estable y muy eficiente para la fase metaestable tipo I. Para finalizar las inferencias a partir de las observaciones hechas al inicio de este párrafo, hay que recordar que una fase secundaria metaestable con estructura similar a $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$ fue asociada a la banda 463 nm, a esta fase le llamaré “fase metaestable tipo II”. Por tanto, como la banda 463 nm no existe, entonces se puede decir que esta fase no existe en el cristal recién templado.

Primeros 5 minutos de añejamiento. Se observa, en la Fig. 3.21, que la intensidad de la banda 421 nm disminuye abruptamente (véase la gran pendiente negativa marcada con la línea discontinua A) y que, también, en este intervalo temporal, se nota que tanto la banda 433 nm como la banda 416 nm aumentan en intensidad abruptamente (véase las grandes pendientes positivas marcadas con las líneas discontinuas B y C, respectivamente) mientras que la banda 463 nm permanece nula. De esta observación, se puede inferir que las concentraciones y/o los tamaños de los precipitados correspondientes a las fases metaestable tipo I y estable crecen abruptamente a expensas de material proveniente de los complejos dipolares mientras que los precipitados metaestables tipo II no existen.

De 5 a 15 minutos de añejamiento. Se nota, en la Fig. 3.21, que la intensidad de la banda en 421 nm prosigue decreciendo abruptamente pero ahora con una rapidez de decrecimiento menor con respecto a la rapidez de decrecimiento observada para esta banda durante los primeros 5 minutos de tratamiento (obsérvese la pendiente negativa de la línea discontinua D y compárese esta pendiente con la de la línea discontinua A), que durante este periodo la intensidad de la banda 433 nm ya no crece a la misma velocidad pronunciada, aunque menor que la correspondiente a los primeros 5 minutos (obsérvese la pendiente positiva de la línea discontinua E y compárela con la de la línea discontinua B) y, también, que la banda 416 nm prosigue creciendo a una

velocidad similar a la que tenía durante los primeros 5 minutos (obsérvense las pendientes positivas de las líneas discontinuas F y C), mientras que la banda 463 nm prosigue sin surgir. De estas observaciones se pueden

Tabla XVIII				
Las concentraciones relativas de los 4 estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} dentro de la matriz de KCl:KBr:RbCl a distintos tiempos de añejamiento térmico.				
	Complejos dipolares	Fase secundaria metaestable tipo I similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$	Fase secundaria estable $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$	Fase secundaria metaestable tipo II similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl}, \text{Br})_2$
Q	87%	10%	3%	0%
15 min	10%	12%	8%	0%
29 min	76%	13%	10%	1%
6 h	55%	19%	15%	11%
9 h	51%	20%	15%	14%
15 h	43%	22%	14%	21%
34 h	38%	20%	7%	35%
46 h	39%	19%	6%	36%
758 h	43%	19%	8%	30%

inferir dos posibles situaciones en la cinética de agregación-precipitación en estudio y estas son las siguientes: la primera, es que el material proveniente de los complejos dipolares alimenta el crecimiento en concentración y/o en tamaño de los precipitados correspondientes a las fases metaestable tipo I y la estable; la segunda, es que aquel material proveniente de los complejos dipolares alimenta solo a la fase metaestable tipo I y esta, a su vez, funciona como intermediario para alimentar a la fase estable. De cualquier modo, se infiere que los complejos dipolares disminuyen su concentración y comienzan a surgir las fases metaestable tipo I y estable. Además, como ya se mencionó, en estos primeros 15 minutos de añejamiento térmico, la banda 463 nm no existe, por lo que se permitiría pensar que la fase metaestable tipo II aún no ha precipitado dentro de la solución sólida bajo estudio.

De 15 minutos hasta 6 horas de añejamiento térmico. En este periodo de tiempo se observa (vea por favor la Fig. 3.21) que la banda 421 nm continua disminuyendo en intensidad pero a una velocidad cada vez más lenta, que las bandas 416 nm y 433 nm prácticamente se estabilizan y alcanzan su máximo de intensidad a las 4 y 6 h, respectivamente, y que la banda 463 nm deja de ser nula y crece a una velocidad mayor que de las bandas 433 y 416 nm (vea a los 30 min de añejamiento térmico en la Fig. 3.21). Mediante estas observaciones, se puede inferir que los complejos dipolares continúan formando los estados de precipitación-agregación

metaestable tipo I y estable y, además, dan lugar a un nuevo estado de agregación-precipitación: el estado metaestable tipo II; y que las fases metaestable tipo I y estable comienzan a alcanzar su límite de concentración dentro del cristal y, que el material proveniente de los complejos dipolares empieza a formar la fase metaestable tipo II. La concentración de la fase metaestable tipo II crece rápidamente en comparación con las fases metaestable tipo I y estable. Sin embargo, como la fase metaestable tipo II es inexistente a los primeros 15 min de añejamiento térmico, el material proveniente de los complejos dipolares no es el único que alimenta el crecimiento en concentración de la fase metaestable tipo II, sino que, también, las fases metaestable tipo I y estable podrían contribuir al crecimiento de la metaestable tipo II. Si se atisba el seguimiento óptico de la muestra a periodos mayores a 15 horas de añejamiento térmico (Fig. 3.23), se puede notar que la banda 433 nm y 463 nm tienen un comportamiento inverso. Por lo tanto, se infiere que la fase metaestable tipo II crece a expensas del material proveniente de la fase metaestable tipo I y los complejos dipolares. Al término de este periodo temporal se estima que la fase estable, los complejos dipolares, la fase metaestable tipo I y la fase metaestable tipo II, tienen concentraciones relativas del 15, 55, 19 y 11%, respectivamente.

De 6 horas a 9 horas de tratamiento térmico. En este periodo de tiempo (Fig. 3.22), se observa que las bandas tienen el mismo comportamiento que en el periodo anterior salvo la banda de 416 nm ya que ésta comienza a decrecer. A partir de esta observación se puede inferir que la fase estable alcanza su máximo de concentración a las 6 horas y, posteriormente, esta concentración comienza a decrecer.

De 9 horas a 34 horas de tratamiento térmico (vea la Fig. 3.22). La intensidad de la banda 421 nm continúa disminuyendo y, por su parte, la banda 463 nm crece aún más hasta superar las intensidades de las bandas 416 y 433 nm a las 9 y 15 h, respectivamente; estas dos últimas bandas decrecen en intensidad lentamente. Estas observaciones nos permitirían inferir que la concentración de los complejos dipolares, en este periodo de tiempo, continúa decreciendo lentamente para dar lugar solo a la fase metaestable tipo II. Si bien, estos complejos dipolares también pueden dar lugar a la fase estable y/o la metaestable tipo I, esta posibilidad quedaría descartada bajo la suposición de que las concentraciones de éstas disminuyen debido a que la matriz cristalina ya no permite que sigan creciendo. Además, como la fase estable se formó, principalmente, a partir de los complejos dipolares, dado que llegó a su límite de concentración, el añejamiento orilla a que esta fase se disuelva

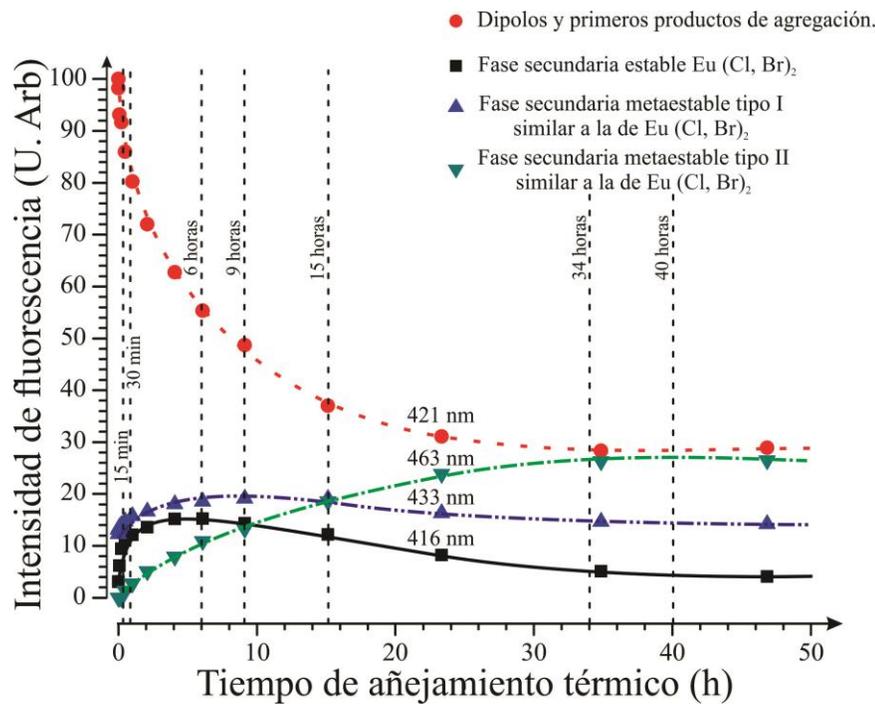


Fig. 3.22. Gráfica en la que se muestra la evolución temporal, en las primeras 50 horas de añejamiento, de las intensidades, una vez que fueron transformadas de 700 a 100 U.Arb, de cada banda con la que se deconvoluciona cada espectro de fluorescencia de la solución sólida KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} a distintos tiempos de añejamiento térmico.

parcialmente y, así, deje de alimentarse de los complejos dipolares. A su vez, la fase metaestable tipo II crece en concentración y su crecimiento depende tanto de los complejos dipolares como de la fase metaestable tipo I. Esto se propone así porque después de las primeras 9 horas de añejamiento térmico no se observa un crecimiento significativo de la fase metaestable tipo I sino que, al contrario, hay una disminución de su concentración. Esta disminución puede ser debida a dos posibles razones: la disolución de esta fase por el añejamiento térmico y/o a que ésta da a lugar a otro estado de agregación y precipitación, en este caso, a la fase metaestable tipo II.

A tiempos posteriores a 40 horas y menores a 500 horas de añejamiento térmico (vea la Fig. 3.23). En este periodo, se observa la estabilidad en las cuatro bandas sugiriendo que la cinética de agregación-precipitación ha finalizado. Sin embargo, se encuentran pequeñas variaciones en la intensidad de estas bandas. Estas variaciones son tales que: la banda en 463 nm crece mientras que la banda 433 nm disminuye en comportamiento espejo de la primera (el espejo se insinúa usando la línea discontinua corta M), y, por su parte, la banda en 421 nm remonta en intensidad mientras que la banda 416 nm ahonda su disminución. La primera de estas variaciones sugeriría que las fases secundarias tipo I y II están acopladas de tal forma que, en este periodo temporal, la segunda se

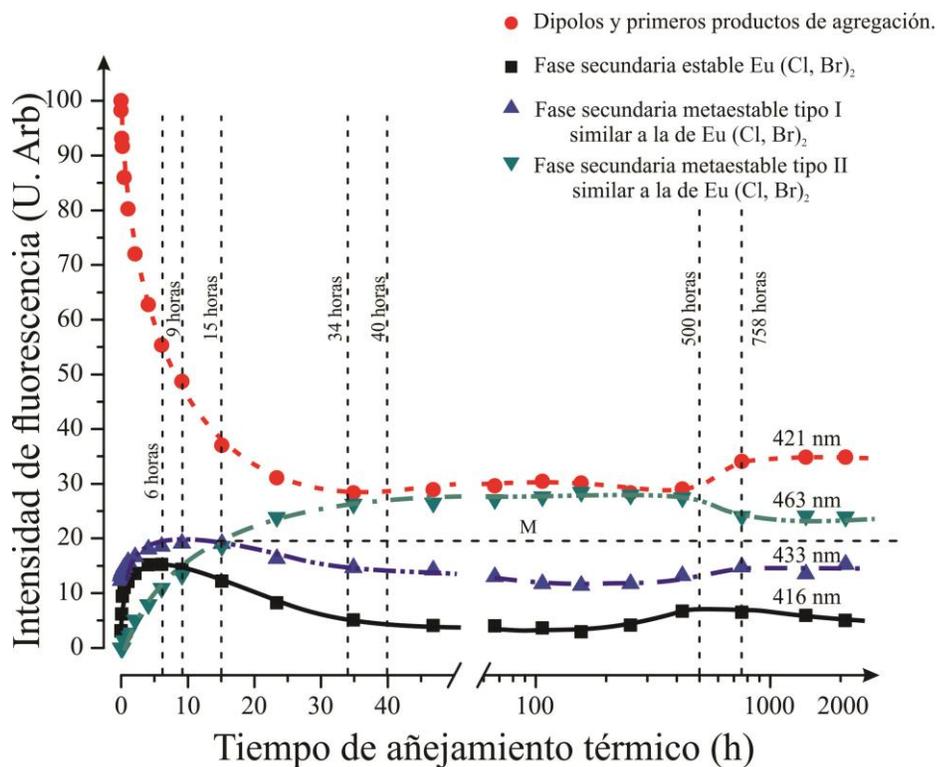


Fig. 3.23 Evolución temporal de las intensidades, una vez que fueron transformadas de 700 a 100 U.Arb, de las bandas de emisión con las que se deconvolucionan los espectros de fluorescencia de la solución sólida KCl:KBr:RbCl, impurificada con el ion Eu^{2+} , durante el añejamiento térmico a 523 K.

alimenta de la primera; la segunda variación, significaría que el estado de la fase estable y el estado de los complejos dipolares están acoplados. Este acoplamiento es tal que al existir una disminución (de 40 a aproximadamente 100 h) o un crecimiento (de 100 a 500 h) de la concentración y/o tamaño de los precipitados de la fase estable existiría un comportamiento inverso de la concentración de los complejos dipolares. Este comportamiento inverso podría ser explicado pensando que, en esta parte de la cinética de agregación precipitación, están involucrados fenómenos evaporación y condensación del material impureza. Bajo esta hipótesis, la evaporación se llevaría a cabo de la superficie de los precipitados de la fase secundaria hacia la matriz y, ya en ella, se llevarían a cabo los mecanismos de compensación de carga eléctrica necesarios hasta formar una vacancia vecina al ion impureza y, entonces, integrarse a los complejos dipolares. También, bajo esta hipótesis, la condensación se presentaría partiendo de los complejos dipolares hacia la matriz y, estando ahí, se conglomerarían para pasar a formar parte de un nuevo precipitado o uno ya existente. Sin embargo, para confirmar o rechazar esta hipótesis hace falta realizar nuevos experimentos. Por otra parte, con base en el acoplamiento inferido, y mencionado en este párrafo, entre los complejos dipolares y la fase estable, se puede

discernir una de entre las dos posibles situaciones que fueron inferidas sobre la cinética de agregación-precipitación durante el periodo que va de 5 a 15 min. Esta situación es la de que, durante ese periodo, el material proveniente de los complejos dipolares alimenta de manera directa a la fase secundaria estable sin la necesidad de alimentar, como intermediaria, a la fase metaestable tipo I

De 500 horas de añejamiento térmico en adelante. Se puede observar (véase la Fig. 3.23) un cambio significativo en intensidad de tres de las cuatro bandas entre las 500 horas y las 758 horas de añejamiento térmico; las bandas 421 y 433 nm vuelven a crecer, en intensidad, mientras que la de 463 nm decrece por vez primera, después de su cuasi-estabilidad. Sin embargo, las intensidades de las bandas 416, 421, 433 y 463 nm terminan estabilizándose y, al término de las 2098 h, en valores de aproximadamente 5, 35, 15 y 24 U.Arb, respectivamente. De manera peculiar, tanto la banda de 463 nm como la de 433 nm culminan con intensidades similares a las que tenían cuando la muestra había sido añejada 23 h. A partir de los cambios significativos observados se puede sugerir que la fase metaestable tipo II provee material para aumentar la concentración de los complejos dipolares y de la fase metaestable tipo I. Esta sugerencia podría confirmar lo inferido entre los primeros 15 min y 6 h de añejamiento térmico; esto es: que tanto los complejos dipolares como la fase metaestable tipo I atenúan, durante ese periodo, su concentración en favor de la de la fase metaestable tipo II. El cambio significativo en intensidad de las bandas en 421, 433 y 463 nm, presente durante el intervalo de 500 a 758 h, nos permite pensar que quizá el añejamiento térmico ocasionó que aumentara la concentración de la fase metaestable tipo I y los complejos dipolares por factores como serían la red de Frenkel, la recristalización del material o la formación de nuevas vacancias. Sin embargo, para dar una explicación completa sobre este fenómeno se tendría que realizar un estudio más completo. Por último, las concentraciones de los diferentes estados de agregación y precipitación, a tiempos mayores a 758 h, se estabilizan tendiendo a un valor constante; particularmente las fases metaestable tipo I y tipo II alcanzan una concentración similar a la que tenían cuando la muestra había sido añejada 23 horas. Se estima que la cinética de agregación y precipitación de los complejos dipolares, la fase estable y las fases metaestables tipos I y II concluye a un tiempo de añejamiento de aproximadamente 758 h, con una concentración relativa de 44, 6, 19 y 31%, respectivamente.

4. Conclusiones

El lingote cristalino que se obtuvo, por el método de Bridgman, a partir de un fundente equimolar de las sales de KCl, KBr y RbCl y de una pequeña cantidad de EuCl_2 (0.5% en masa), es un miembro de la familia de soluciones sólidas $\text{KCl}:\text{KBr}:\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$. Esta solución es espacialmente coherente en toda su extensión y puede ser estudiada usando una red de Bravais cúbica tipo F cuyo vector unidad mide $6.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

El espectro de absorción de la solución sólida $\text{KCl}:\text{KBr}:\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$ recién templada (de 723 K a temperatura ambiente) posee dos bandas anchas de absorción, una de alta energía y otra de baja energía. La primera, de perfil casi simétrico, está en un intervalo espectral que va de 217 a 300 nm, aproximadamente, y tiene un centro de gravedad que está en $251 \pm 17 \text{ nm}$, mientras que, la segunda, con una estructura tipo escalera, está en un intervalo espectral que va de 300 a 415 nm, aproximadamente, con centro de gravedad en $347 \pm 26 \text{ nm}$. Estas bandas probablemente se originan en transiciones electrónicas, del estado base del orbital $4f^7$ al nivel de energía e_g del orbital $5d$, y del orbital $4f^7$ al nivel de energía t_{2g} del orbital $5d$, respectivamente, del ion Eu^{2+} . La separación $10Dq$ entre estas bandas es de $11023 \pm 487 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de la muestra a distintos tiempos de añejamiento térmico presentan, al igual que el espectro de la muestra recién templada, dos bandas anchas de absorción de características generales similares a la de ésta. Sin embargo, hay diferencias importantes. Primero, los espectros correspondientes a las primeras 6 h de añejamiento térmico se desplazan, principalmente la banda de alta energía, hacia longitudes de onda mayores y, también, la banda de alta energía se ensancha. Este desplazamiento y ensanchamiento aumentan con el tiempo de añejamiento. El desplazamiento seguramente se debe a un cambio del estado dipolar $I-V$ de la impureza hacia otros estados de agregación o precipitación secundaria, el cual genera un cambio en el entorno iónico alrededor del ion Eu^{2+} . Los nuevos estados serían tales que en ellos la fuerza de repulsión entre los aniones de la matriz (Cl^- y Br^-) y los electrones en el nivel de energía e_g del ion Eu^{2+} se debilita en relación a esta repulsión en el caso del ion en el estado dipolar $I-V$, ocasionando, así, que la energía necesaria para la transición electrónica $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(e_g)$ disminuya. Los ensanchamientos y corrimientos observados se estabilizan después de 6 h de añejamiento indicando que los cambios, después de este periodo temporal, en el entorno iónico de la impureza ya no alterarían, en gran medida,

la intensidad del campo cristalino local en el sitio de ésta. El desdoblamiento $10Dq$ disminuye de $10209 \pm 449 \text{ cm}^{-1}$, para muestras recién templadas, a $6136 \pm 377 \text{ cm}^{-1}$, para muestras añejadas por 2000 h, indicando que el campo cristalino local en el sitio de la impureza disminuye en aproximadamente 60% como consecuencia del añejamiento térmico. Segundo, la banda de baja energía va perdiendo su estructura tipo escalera mientras que la banda de alta energía sufren un ensanchamiento y una pérdida de su simetría, debido a que, seguramente, estas bandas son la superposición de varias bandas de baja y alta energías originadas por estados diferentes de agregación-precipitación de la impureza. Cada una de las primeras con su propia estructura de escalera.

El espectro de fluorescencia de la muestra recién templada consta de una banda de emisión, simétrica y centrada en aproximadamente 421 nm, la cual se origina, probablemente, por transiciones electrónicas del que van del nivel de energía t_{2g} del orbital $5d$ al estado base del orbital $4f^7$ ion Eu^{2+} . El corrimiento de Stokes asociado con nuestros experimentos, en muestras recién templadas, es de $5065 \pm 280 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros del material tanto recién templado como también después de distintos tiempos de añejamiento térmico, se descompusieron en cuatro bandas de emisión tipo Gauss cuyos centros están en 416, 421, 433 y 463 nm, y, cuyas anchuras (HWHM) son 8, 11, 15 y 24 nm, respectivamente. Los estados de agregación-precipitación que se asociaron, en esta tesis, a estas bandas son: fase secundaria estable con estructura $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$ (“fase estable”), complejos dipolares $I-V$, fase secundaria metaestable con estructura similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$ (“fase metaestable tipo I”) y fase secundaria metaestable con estructura similar a la de $\text{Eu}(\text{Cl},\text{Br})_2$ (“fase metaestable tipo II”), respectivamente.

La cinética de agregación-precipitación que se asoció al ion Eu^{2+} , durante el añejamiento térmico del material, es el siguiente:

Inmediatamente después del templado, se encuentran los complejos dipolares, la fase metaestable tipo I y la fase estable con concentraciones relativas de 87, 10 y 3 %, respectivamente. La concentración de los primeros complejos dipolares disminuye drásticamente en los primeros 15 minutos de añejamiento térmico y el material liberado se utiliza para aumentar las concentraciones tanto de la fase secundaria metaestable tipo I como de la fase secundaria estable. Después (de 15 a 30 min), los complejos dipolares continúan disminuyendo en

concentración, aunque no tan abruptamente como antes y sin alcanzar una condición de estabilidad, mientras que las fases metaestable tipo I y estable continúan creciendo pero con menor velocidad que antes, presumiblemente alimentadas por el material de los complejos dipolares en disminución; por su parte, la fase metaestable tipo II empieza a formarse. Esta formación se llevaría a cabo usando el material liberado de los complejos dipolares de manera directa y, también, se alimenta del material liberado por la fase metaestable tipo I. A los 30 min, las fases tipo I y estable inician su estabilización. Posteriormente, de 30 min a 6 h de añejamiento, los complejos dipolares continúan decreciendo todavía, pero a un ritmo menor y constante, mientras que las fases metaestable tipo I y estable se estabilizan temporalmente; durante este periodo la fase metaestable continúa aumentando su concentración gracias al material proveniente de los complejos dipolares. Los comportamientos descritos para de los diferentes estados de agregación y precipitación prosiguen, de 6 a 9 h de añejamiento, exceptuando la fase estable, puesto que ésta comienza a decrecer lentamente, y la fase metaestable tipo I, ya que ésta alcanza su máximo de concentración relativa (entre 20 y 22%). El origen del desajuste observado (del 1 al 10% en intensidad) entre el espectro de emisión, después de 9 h de añejamiento, y la suma de las componentes gaussianas, en la región de baja energía (longitudes de onda mayores a 480 nm), se podría explicar suponiendo la existencia de una quinta banda de descomposición; sin embargo no hay manera de sustentar del todo esta posibilidad porque solo se han observado a lo más cuatro bandas en la cinética de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} dentro de las sales madre de la solución sólida. Otra explicación del origen este desajuste podría estar asociado, como hipótesis, con el gran corrimiento de Stokes (con un valor aproximado de 7220 cm^{-1}) que se observó para la banda en 463 nm, puesto que tal corrimiento originaría una banda de emisión no gaussiana sino de asimetría derecha. Para el periodo que va de 9 a 34 h de añejamiento, los complejos dipolares disminuyen en concentración cada vez más lentamente, la concentración de la fase metaestable tipo I comienza decrecer y, por su parte, la fase estable continúa disminuyendo. A su vez, en este periodo, la fase metaestable tipo II sigue creciendo en concentración hasta superar la de las otras dos fases secundarias. En 6 a 34 h, el material proveniente de las complejos dipolares, así como también, de la fase metaestable tipo I, se utiliza para alimentar a la fase metaestable tipo II. En este mismo periodo, la fase estable presenta un disgregación parcial, generándose como resultado de ella nuevos complejos dipolares. A tiempos de

añejamiento que van de 40 a 500 h, los cuatro estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} se estabilizan, salvo algunas pequeñas variaciones en concentración. Estas variaciones permiten decir que la fase metaestable tipo I y la tipo II varían sus concentraciones y/o tamaño de precipitados mediante un comportamiento espejo mientras que los complejos dipolares y la fase estable varían sus concentraciones mediante un mecanismo de evaporación y condensación del material impureza. La evaporación se llevaría a cabo de la superficie de los precipitados de la fase secundaria hacia la matriz y, ya en ella, se llevarían a cabo los mecanismos de compensación de carga eléctrica necesarios hasta formar una vacancia vecina al ion impureza y, entonces, integrarse a los complejos dipolares. La condensación sería de los complejos dipolares para pasar a formar parte de un nuevo, o ya existente, precipitado. Sin embargo, falta realizar más experimentos para confirmar estos procesos. En el periodo que va de 500 a 758 h, los estados de agregación-precipitación cambian abruptamente, exceptuando la fase estable, de tal manera que los complejos dipolares y la fase metaestable tipo I aumentan en concentración. Este aumento desprovee de material a la fase metaestable tipo II. Finalmente, después de 758 h de añejamiento térmico, que los cuatro estados de agregación-precipitación se estabilizan, culminando así su cinética de agregación-precipitación.

A Elementos de cristalografía

A.1 Clasificación de los estados de la materia de acuerdo a su ordenamiento

Ante la necesidad de analizar la materia se ha clasificado a ésta en tres categorías diferentes de acuerdo a sus propiedades macroscópicas y estas son: el estado sólido, el estado líquido y el estado gaseoso. Esta clasificación es la convencional y es suficiente para explicar muchos fenómenos. Sin embargo, no es la única manera de clasificar a la materia; existe también la posibilidad de categorizarla de acuerdo a sus propiedades microscópicas.

Las evidencias experimentales de la existencia de partículas elementales que conforman a la materia justifican que pueda realizarse una clasificación diferente y en ciertas situaciones, no en todas, tal clasificación será más útil para profundizar el estudio de la materia. En el presente texto se abordará la clasificación a nivel microscópico.

A partir de los conocimientos de la clasificación convencional de la materia, se observará que hay ciertas características en común entre los estados de la materia a nivel microscópico y, con esto, se podrá hablar de solo dos: *el estado ordenado* y *el desordenado*. Empezaremos esta descripción con el estado gaseoso, describiendo primero el gas ideal y, luego, el gas real.

El gas ideal, también conocido como el gas perfecto, es una idealización de las propiedades que debe tener un gas. Las partículas que lo constituyen, que pueden ser monoatómicas o poliatómicas, deben de estar separadas por grandes distancias o muy grandes comparados con sus propios tamaños (el volumen disponible para cada partícula debe tener un orden mayor a 1 nm^3), además, la interacción entre estas partículas debe ser prácticamente nula. Estas características nos garantizan que la posición, de cada una de partículas, sea independiente de las otras y, por lo tanto, se dice que estas partículas se encuentran en un *estado desordenado*. A su vez, las partículas se encuentran en continuo movimiento y no interactúan con ninguna otra, ya que estas son partículas libres. Entonces, cada una de las partículas tiene una energía cinética y ésta va depender de la temperatura en la que se encuentre el gas ideal.

Si ahora consideramos el gas real, éste tiene una serie de características importantes: las distancias entre las partículas son pequeñas (pues el volumen disponible para cada partícula es de un orden menor a décimas de nm^3 [Guinier A., 1984]), no se puede despreciar la interacción entre partículas y la temperatura no depende de manera lineal con respecto a la energía cinética promedio total de todas las partículas. Sin embargo, el desordenamiento de los gases ideales se sigue presentando en los gases reales aun cuando se tenga un comportamiento distinto entre ambos (gases), y esto se debe a que cuando se descomprime un gas real este comienza a tener características muy parecidas a un gas ideal. Entonces, en resumen, el estado gaseoso se encuentra en general en el *estado desordenado* desde el punto de vista microscópico.

Un ejemplo de un gas real sería el vapor de agua, por lo que sería interesante saber ¿qué pasa con el orden de las moléculas del agua al hacer que éste vapor tenga una transición de fase, por ejemplo de vapor a líquido? Normalmente, se espera que exista un punto en el que haya un cambio abrupto de volumen cuando esté sucediendo la transición de fase, es decir, un cambio brusco de densidad; esto se espera así, ya que las sustancias en estado líquido son más densas que las mismas sustancias en estado gaseoso y, por lo tanto, cuando se presenta el cambio abrupto tenemos una discontinuidad en la densidad. Sin embargo, de acuerdo con André Guinier, el agua puede pasar del estado gaseoso al líquido sin existir una discontinuidad en su densidad (ver la transición $C \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow D$ en la Fig. A.1). Por ello, en general, se concluye que cuando se realiza este tipo de transiciones, lo único que habrá cambiado será la densidad y el movimiento de las moléculas de la sustancia, más no su desorden, ya que, las maneras para alcanzar esa transición es con variaciones de presión y temperatura; la presión comprime o reduce el volumen disponible de las partículas (cuando la temperatura es fija) y la temperatura, tal y como habíamos mencionado, aumenta o disminuye el movimiento de éstas. Entonces por eso se puede decir de manera justificada que los estados líquido y gaseoso pertenecen al *estado desordenado*.

Si ahora se realiza una transición de fase de un estado líquido al estado sólido, solo pueden existir dos situaciones: existe una forma de hacer la transición de manera continua o bien no. En el primer caso, el material resultante, después de la transición, se le conoce como “sólido amorfo” y éste se caracteriza por tener partículas

que vibran alrededor de un punto de equilibrio y no se intercambian entre ellas; con estas cualidades microscópicas se pueden explicar propiedades macroscópicas de los sólidos amorfos como podría ser: que no fluyen de la misma manera que lo hacen tanto los líquidos como los gases, que tienen una forma macroscópica bien definida y que presentan resistencia ante deformaciones. Por otro lado, desde el punto de vista microscópico, el sólido amorfo sigue presentando el mismo desordenamiento al igual que los estados líquido y gaseoso, afirmación que se justifica gracias a que los sólidos amorfos se obtienen por una transición de fase continua (un ejemplo de un material amorfo puede ser el vidrio). Entonces, si no existe una transición continua de un líquido a un sólido, decimos que el material, después de la transición, se encuentra en *un estado ordenado* que también se le conoce como “sólido verdadero” o “sólido cristalino”.

Se define un material que tiene “un desorden completo” cuando dada una partícula ésta se considera como el origen de coordenadas y la posición de cualquier otra partícula está absolutamente indeterminada. Este desorden completo se puede tener para sustancias que tienen grandes densidades (gases comprimidos, líquidos y sólidos amorfos) solo cuando consideramos distancias mayores a ciertos diámetros moleculares (>5). Por ello, se dice que los gases, los líquidos y los sólidos amorfos son estados con orden de corto alcance.

En conclusión, los gases, los líquidos y los sólidos amorfos son estados que pertenecen a uno en común porque siempre se puede hacer una transición entre estos continuamente ya sea por un cambio de temperatura

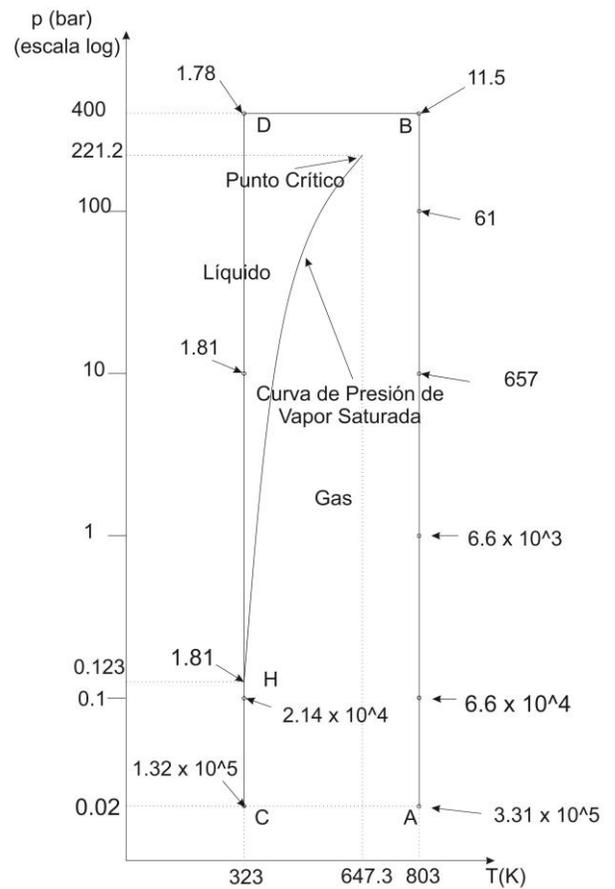


Fig. A.1 Diagrama PT del H₂O en donde se ejemplifica los dos caminos termodinámicos en los que hay una transición de fase discontinua $C \rightarrow H \rightarrow D$ y una transición de fase continua $C \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow D$. En los diferentes caminos aparecen valores adimensionales que se refieren al cociente del volumen disponible por molécula entre el volumen real de la molécula de H₂O.

o presión o los dos. Por otro lado, el estado ordenado debe ser un estado con orden de largo alcance y éste se abordará en profundidad en la siguiente sección.

A.2 Elementos abstractos para el estudio del cristal: la red cristalina y el módulo mínimo material.

A diferencia de los estados desordenados, los átomos en un sólido cristalino están arreglados de una manera regular formando una estructura perfectamente ordenada la cual puede obtenerse mediante la repetición traslacional, periódica, tridimensional e infinita de un conjunto mínimo de átomos (Fig. A.2 a) a esta estructura le llamamos “Red Cristalina”. Al conjunto mínimo de átomos con esta propiedad se le nombra, siguiendo la tradición de la escuela mexicana de cristalografía [Fabregat], “módulo mínimo material” (*mmm*). El *mmm* es la mínima porción de materia que mediante traslaciones espaciales puede reproducir toda la estructura del cristal.

A.3 Elementos abstractos para el estudio del cristal: punto de red y red puntual

Los átomos de los *mmm* son recurrentemente representados por esferas. Este tipo de representación se basa en el modelo equipotencial eléctrico de las moléculas. Al identificar el *mmm* de un cristal, le asociamos un

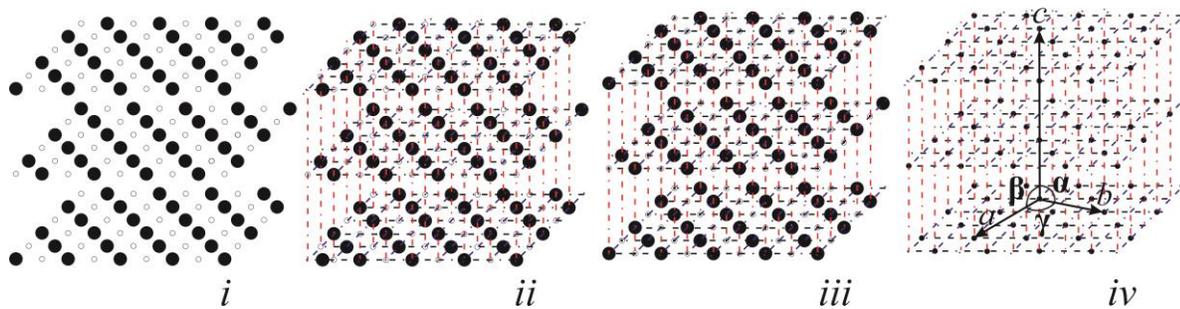


Fig. A.2 Construcción de la red puntual y celda unidad a partir de los átomos del cristal. En i) se muestra un sólido con su representación atómica ii) misma estructura con líneas imaginarias iii) sólido con su punto de red asociado iv) triada derecha a la red cristalina.

punto abstracto que se encuentra en una cierta posición y cierta dirección con respecto al *mmm* y, luego, se realiza lo mismo para todos los *mmm* que forman el cristal. El proceso antes mencionado sintetiza la estructura cristalina a tal grado de que si se tiene un *mmm* de cualquier número de átomos, todos estos átomos en conjunto son representados ahora por un solo punto. Al punto que se le asigna a cada *mmm* se le nombra “punto de red” y al conjunto de puntos de red se le denomina “red puntual o red cristalina” (Fig. A.2.c).

A.4 Vectores unidad, triada de vectores unidad, celda unidad y parámetros de red.

Para proseguir en esta descripción, la cual es únicamente geométrica, se define una triada vectorial derecha \vec{a}_0, \vec{b}_0 y \vec{c}_0 . Estos vectores tienen como origen común un punto de red y deben de terminar en otros puntos de red tales que estos sean los más próximos, en las direcciones vectoriales escogidas, al origen. A \vec{a}_0, \vec{b}_0 y \vec{c}_0 se les nombra “vectores unidad” (Figura 1d). Nótese que bajo estas definiciones puede haber muchas triadas posibles de vectores unidad para una misma red puntual. Al paralelepípedo generado por los vectores \vec{a}_0, \vec{b}_0 y \vec{c}_0 se le nombra “celda unidad” y a sus magnitudes a_0, b_0 y c_0 se les llama “parámetros longitudinales de red” mientras que a los ángulos α, β y γ (entre \vec{b} y \vec{c} , \vec{a} y \vec{c} , y \vec{a} y \vec{b} respectivamente), se les nombra “parámetros angulares de red”; y a todos ellos, en general, “parámetros de red”

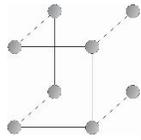
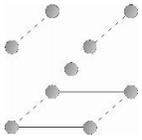
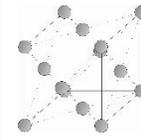
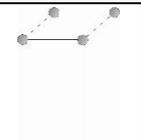
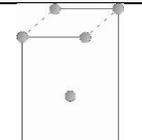
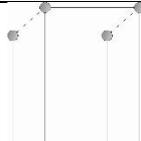
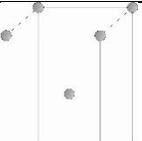
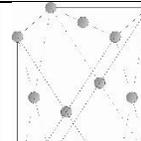
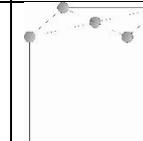
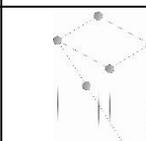
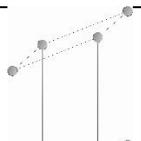
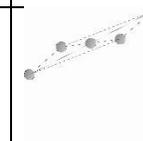
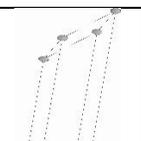
A.5 Sistemas cristalinos y redes de Bravais.

Gracias a los trabajos del botánico, físico, astrónomo y cristalógrafo francés, Auguste Bravais (1811 - 1863), las redes puntuales correspondientes a todos los cristales del universo pueden agruparse en solo 14 tipos. A estas distintas redes les llamaremos “redes de Bravais” las cuales satisfacen sólo 6 (ó 7, según la escuela a seguir) condiciones geométricas diferentes. Estas condiciones se llaman “sistemas cristalinos”.

Los sistemas cristalinos así como las redes de Bravais se muestran en tabla A. Las redes de Bravais tipo P tienen únicamente puntos de red en las esquinas de la celda unidad; todas las condiciones geométricas tienen una de este tipo. La red tipo I corresponde a todas las redes que tienen un punto de red en el interior de su celda unidad; los sistemas cristalinos que tienen este tipo de red son la ortorrómbica, la cúbica y la tetragonal. Las redes de Bravais que se les nombra tipo F corresponden a sistemas cristalinos tales que tienen puntos de red en las caras de la celda unidad; las condiciones geométricas que tienen este tipo de red son el sistema cúbico y el ortorrómbico. También hay redes de Bravais tipo C y son aquellas redes que tienen un punto de red en dos de sus caras; cada punto es antípoda de otro y solo las condiciones geométricas monoclinica y ortorrómbica son de este tipo. Finalmente, la red tipo R se le llama así a las celdas unidades que tengan dos puntos de red en su diagonal; sólo existe de este tipo para las redes hexagonales.

Tabla A.I

Sistemas cristalinos, condiciones geométricas de los parámetros de red y tipos de redes de Bravais.

Sistema Cristalino	Condiciones geométricas de los parámetros de red.	Tipo P	Tipo I	Tipo F	Tipo C	Tipo R
Cúbico (isométrico)	$a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Tetragonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Ortorrómico	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Hexagonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					
Monoclínico	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ y $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $\beta \neq 90^\circ$					
Triclínico	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					

A.6 Planos racionales, familia de planos racionales, índices de familia de planos racionales

Se sabe que hay una infinidad de puntos de red y estos se pueden dividir en una familia de planos de la siguiente forma: dados tres puntos no colineales, estos definen un plano P y se nombra como “plano racional” al conjunto de todos los puntos de red que se encuentren viviendo en P . Al conjunto de todos los planos racionales que sean paralelos a éste se le denomina “familia de planos de racionales”. Cada una de las familias de planos racionales se les puede caracterizar por tres números llamados “índices de familia de

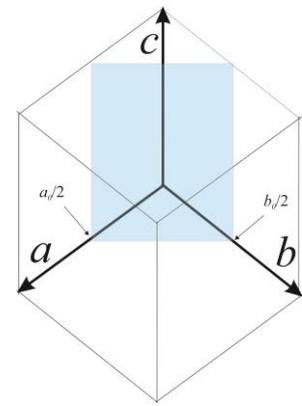


Fig. A.3 Porción de la celda unidad y se calcula la distancia en cada una de las direcciones.

planos”, para ello se debe seguir los siguientes pasos: Primero, una vez ubicada la triada derecha se localiza el plano racional (de alguna familia de planos racionales) que se encuentre lo más cercano al origen. Después, se calcula la distancia del plano racional al origen de cada una de las direcciones en las que se encuentran los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , por ejemplo, en la dirección \vec{a} la distancia puede ser $a_0/2$, en la dirección \vec{b} la distancia puede ser $b_0/2$ y en la dirección \vec{c} infinito pues suele suceder que el plano racional es paralelo a esa dirección. Luego, se acomodan dichos números en una triada en donde la primera entrada corresponde al múltiplo de a_0 el segundo al múltiplo de b_0 y el último el correspondiente al múltiplo de c_0 ($1/2 \ 1/2 \ \infty$). Posteriormente, se obtiene el recíproco de cada una de las entradas de la triada formando así una triada nueva (220). Por último, se divide por el máximo común divisor de las tres entradas (110). De esta manera, existe una infinidad de familia de planos racionales que se caracterizan perfectamente por los índices (hkl) .

A.7 Distancias interplanares.

La distancia entre cada plano racional de una familia de planos racionales se llama “distancia interplanar” y se denota d_{hkl} , la cual, caracteriza a toda la familia debido a que todos los planos son paralelos y tienen la misma distancia entre ellos. Dependiendo del sistema cristalino la distancia interplanar tendrá un valor diferente y este valor variará en función de los índices de la familia de planos racionales y el tamaño de la celda unidad.

A nosotros solo nos va interesar relacionar la distancia interplanar de la red de Bravais Cúbica Tipo F y a continuación se presenta su expresión.

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{A.1})$$

Donde a_0 se refiere al tamaño de la celda unidad y los valores h , k y l corresponden a los tamaños de celda unidad

A.8 Monocristalinidad y coherencia química, dimensional y espacial.

Cuando se tiene un material que pasa de un estado desordenado a un estado ordenado, en general se obtiene un sólido cristalino, el cual, se encuentra compuesto por diferentes granos con redes cristalinas distintas o desorientadas entre sí. Entonces se puede decir que un monocristal es aquel material que solo tiene un tipo de red cristalina. Ejemplos en la naturaleza son el diamante, el zafiro o incluso el topacio pero también hay algunos que son sintetizados como son el rubí, grandes cristales de cuarzo o silicio. Los monocristales son materiales que poseen tres propiedades de gran importancia: coherencia química, dimensional y espacial. La primera se refiere a que dado cualquier porción de materia del material de interés, entonces los átomos que conforman dicha porción de materia, se podrán encontrar en cualquier otro lugar dentro del material bajo estudio. El segundo concepto define aquellos cristales que al comparar cualesquiera dos de sus celdas unidades, ubicadas en distintas partes, tienen siempre sus parámetros angulares y longitudinales iguales. El último concepto se refiere a aquellos materiales que al comparar la triada de vectores unidad de distintas celdas unidad se obtendrá que son paralelos. Estos conceptos pueden ser propiedades de materiales cristalinos pero que no son monocristales y, por tanto, se pueden utilizar para describir materiales no monocristalinos como podría ser una solución sólida.

B Difracción de rayos X por cristales

B.1 Los rayos X

En una noche de noviembre de 1895, el alemán Wilhem Conrad Röntgen (1843-1923) estaba experimentando, en el interior de su laboratorio y en una profunda oscuridad, con los rayos catódicos en su tubo de Crookes. Röntgen era un físico que padecía de daltonismo, pero eso no impidió que él se dedicara a la óptica, pues se convirtió en un científico muy observador y perspicaz. Estas dos cualidades de Röntgen permitieron,

que en aquella noche de noviembre, él notara un brillo sobre una banca de su laboratorio en el preciso momento en el que conectaba el ánodo y el cátodo, del tubo de Crookes, al voltaje eléctrico; posteriormente se percató que este brillo se extinguía al desconectar el tubo, por lo cual Röntgen se acercó a la banca y notó que sobre ella se encontraba una pequeña letra A pintada con platinocianuro de bario (se cree que dicha letra fue escrita por alguno de sus alumnos quien dibujó la inicial de su nombre [Cordero, 1999]). No había razón alguna para divagar en el pensamiento, la A fluorecía en la banca cada vez que viajaban los rayos Catódicos en el interior del tubo y Röntgen concluyó, a partir de estas observaciones, que cierta energía desconocida se trasladaba desde el interior del tubo hasta la banca y encendía la letra A. Ésta fue la primera observación de la existencia de los rayos X.

A pesar de que el descubrimiento de Röntgen se llamaría como él, el físico óptico prefirió el término de rayos X puesto que nadie entendía estos notables rayos. El hallazgo de este tipo de radiación se puede afirmar que fue accidental, pero verdaderamente Röntgen tenía un objetivo del por qué experimentar con el tubo de rayos catódicos, tal y como lo menciona Arthur H. Compton: "...Fue en el transcurso de un intento sistemático para ver si se podría producir una radiación que pudiera atravesar la materia, que para la luz ordinaria se consideraría opaca, cuando Roentgen descubrió los rayos X..." [1925].

Los rayos X no solo producen fluorescencia en ciertas sales, también, se observó que estos rayos velan las placas fotográficas. Este velamiento fue evidente cuando se colocó un objeto en cuyos lados tenía una fuente de rayos X y en el opuesto una película fotográfica; esto genera una sombra sobre la película creando lo que se conoce actualmente como radiografía (equisgrafía). A partir de esta observación, los científicos que experimentaban con los rayos X se percataron que la materia que no es densa permite que atraviese una porción más grande de radiación con respecto a las porciones con mayor densidad. Por otra parte, también se notó que los rayos X al atravesar un cierto gas, este último terminaba siendo ionizado. De esta manera, se conjuntaban tres métodos diferentes que permitirían el estudio de los rayos X: visual (fluorescencia), fotográfico (velación de películas) y el eléctrico (ionización de gases). Sin embargo, los rayos X no son objeto de refracción ni de reflexión como la luz ordinaria, ni son modificados por un campo magnético como lo eran los rayos catódicos. La naturaleza exacta de los rayos X fue esclarecido en 1912. En ese año el fenómeno de difracción de rayos X

por cristales fue descubierto, y esto simultáneamente comprobaba la naturaleza ondulatoria de los rayos X que a su vez abría una nueva línea de investigación en la estructura de la materia.

B.2 Naturaleza de los rayos X

En la actualidad se sabe que los rayos X son radiación electromagnética, la cual tiene la misma naturaleza que de la luz, pero con ciertas características distintas. En general, la descripción de la luz como una onda electromagnética fue predicha por el físico matemático escocés James Clerk Maxwell (1831 – 1879) y comprobada rigurosamente por el físico y filósofo alemán Henrich Rudolf Hertz (1857 – 1894). El trabajo que desarrolló Maxwell fue el de sintetizar todo el conocimiento acerca de los fenómenos electromagnéticos en cuatro ecuaciones y es a partir de estas ecuaciones que él obtiene la famosa ecuación de onda para los campos eléctrico y magnético; por su parte, el trabajo de Hertz fue el de crear ondas electromagnéticas, detectarlas y medir la velocidad con las que se propagaban. Para comprender el trabajo de estos científicos, a continuación, nosotros haremos una descripción breve de cómo es que se definen el campo eléctrico y magnético, así como también la explicación de donde proviene la deducción de la ecuación de onda para estos campos y, por último, hablaremos un poco sobre la detección de estas ondas.

Para comenzar, se introduce un sistema de coordenadas al espacio. Este sistema de coordenadas va a corresponder con el que se conoce como el cartesiano, es decir, un sistema coordenado X, Y, Z. Ahora, si se tiene una partícula con carga eléctrica Q (que puede ser un pedazo de seda después de haber frotado una barra de vidrio y cuya carga, de este pedazo, se define como negativa) se sabe que al introducir una carga de prueba q (que podría ser una barra de vidrio que se carga al frotar un pedazo de seda en su superficie y cuya carga, de esta barra, se define como positiva), en alguna parte del espacio, esta última experimentará una fuerza electrostática \vec{F} debido a la carga eléctrica Q y esta fuerza deberá seguir la ley de Coulomb. Dado que, es en cualquier parte del espacio donde se experimenta una fuerza electrostática debido a las cargas Q y q, entonces se puede asociar a cada punto del espacio un vector que mide la interacción entre la carga Q y la de prueba q, en donde el origen de nuestro sistema coordenado corresponde a la posición de la carga Q; es importante decir que pedimos que la carga de prueba siempre tenga un valor positivo. Por lo cual, si se hace que la carga de prueba tienda a tener el valor más diminuto posible (que es del orden de la carga del electrón pero con signo

positivo) entonces al conjunto de vectores asociados a cada punto del espacio es lo que se denomina como “el campo eléctrico \vec{E} producido por la carga eléctrica Q ”.

Por otro parte, si se deposita limadura de hierro sobre una hoja de papel y por debajo de esta hoja se coloca un imán permanente, lo que se observa es una orientación de las limaduras de hierro de forma tal que se dibujan ciertas líneas, y son a estas líneas las que se definen como “líneas de campo magnéticas”. Estas líneas, se pueden calcar y parametrizar mediante una función matemática y asociarle vectores tangentes a cada punto de nuestras líneas magnéticas. Sin embargo, ¿cuál debe ser la magnitud de estos vectores tangentes? Para asignarle el valor correspondiente a la magnitud, se puede utilizar la fuerza de Lorentz. Esta fuerza se percibe al introducir un flujo de carga a través de un punto perteneciente de las líneas de campo; al hacer esto se nota que sobre estas cargas eléctricas hay una fuerza que desvía la trayectoria de las cargas. Esta fuerza debe ser proporcional tanto a la carga eléctrica q como a la rapidez v de cada una de las partículas que atraviesan un punto de las líneas de campo:

$$F \propto q v \quad (\text{B.1})$$

Por lo cual, si nosotros podemos medir esta fuerza, la velocidad y la carga de cada una de estas partículas, entonces al obtener el cociente de la magnitud de la fuerza entre la carga y la rapidez de esta partícula, se obtiene un valor numérico. Este valor obtenido, únicamente va a depender de la posición de cada punto de las líneas de campo, por lo tanto podemos definir “al campo magnético \vec{B} ” como el conjunto de todos esos vectores tangentes tales que su magnitud respeta la Fuerza de Lorentz.

De manera aparente, tanto el campo eléctrico como el magnético pertenecen a naturalezas distintas debido a que las fuentes que los producen, aquí expuestas, son de origen distinto, sin embargo, se relacionan a través de las ecuaciones de Maxwell que no son más que la sintetización de todos los posibles fenómenos electromagnéticos y estas ecuaciones se muestran a continuación:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\text{B.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{B.4})$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{B.5})$$

Donde la ecuación B.2 es la ley de Gauss, B.3 representa la inexistencia de los monopolos magnéticos, B.4 la ley de Faraday y B.5 la ley de Ampere con la corrección hecha por Maxwell; μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, ϵ_0 es la permitividad del vacío, \vec{J} la densidad de corriente y ρ es la distribución de carga. Todas las ecuaciones están expresadas en un medio sin materia.

A partir de las ecuaciones de Maxwell y considerando que las fuentes que producen esos campos electromagnéticos se encuentran en una región muy alejada, podemos obtener que los campos eléctricos y magnéticos deben de seguir necesariamente una ecuación de onda:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{B.6})$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (\text{B.7})$$

En donde $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ es la velocidad de la luz en el vacío. Las ondas electromagnéticas se encuentran caracterizadas, por su longitud de onda λ que mide en distancia la periodicidad; esta periodicidad puede ser medida con la distancia entre valle y valle subsecuente o cresta y cresta subsecuente, de la onda. También, estas ondas pueden ser caracterizadas por su frecuencia ν ; ésta mide cuantas veces tiene el mismo valor en magnitud y dirección el vector de campo eléctrico o magnético, en una posición dada, por cada segundo. La longitud de onda y la frecuencia se relacionan a través de la velocidad de la onda con la ecuación $c = \lambda \nu$.

La deducción de las ecuaciones de onda para los campos eléctrico y magnético la omitimos, pero si el lector quiere profundizar sobre este tema puede consultar el libro de Wangsness [1986].

La primera detección de las ondas electromagnéticas fue realizada por Hertz, tal y como ya habíamos mencionado, y de acuerdo a una de sus biografías [Coulston, 1981], Hertz produjo ondas electromagnéticas con un circuito abierto conectado a una bobina de inducción, y las detectaba con un simple lazo de alambre abierto. Él consideró su dispositivo de detención como el más original en su carrera, porque no había teoría alguna que pudiera haber predicho que funcionara. En un salón oscuro, de la Escuela Politécnica de Karlsruhe en Alemania, pudo ver débiles chispas en el entrehierro del detector, después de producir las supuestas ondas electromagnéticas. Mediante el cambio de posición del detector en diferentes partes del salón, Hertz midió la longitud de las ondas electromagnéticas; con este valor y la frecuencia de oscilación calculada, obtuvo la velocidad de las ondas. Para Hertz la determinación de la velocidad de las ondas electromagnéticas –igual a la enorme velocidad de la luz-, a finales de 1887, fue un momento muy emocionante, pues él y otros colegas vieron la primera demostración de la propagación finita de una supuesta acción a distancia.

Las ondas electromagnéticas tienen valores que van, en frecuencia, desde 10 Hz hasta 10^{26} Hz. El espectro visible, es decir la luz que nos ilumina día con día, se encuentra en el rango de 10^{14} Hz hasta 10^{16} Hz (y a su vez longitudes de onda de aproximadamente de 340 y 760 nm). En este trabajo solo nos interesará las frecuencias localizadas en el intervalo de que va de 10^{18} hasta 10^{20} Hz; este intervalo corresponde a la región de los rayos X, en donde para cada una de estas frecuencias tiene asociada una única longitud de onda comprendida entre, aproximadamente, 0.5 y 2.5 Å.

Hasta ahora hemos considerado que la radiación electromagnética, particularmente los rayos X, son ondas desplazándose en el espacio de acuerdo con la teoría electromagnética. Sin embargo, de acuerdo con la teoría cuántica, la radiación electromagnética puede también ser considerada como un flujo de partículas llamadas cuantos o fotones. Cada fotón tiene asociado, con esta hipótesis, una cantidad de energía $h\nu$ donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} Js) y ν es la frecuencia de oscilación de la onda. Esta descripción de las ondas electromagnéticas se utiliza principalmente para explicar ciertos fenómenos en los que interviene las interacciones al nivel atómico.

Ya que se tiene una perspectiva, un tanto superficial, acerca de qué son las ondas electromagnéticas, particularmente los rayos X, es importante saber qué mecanismos nos permiten producir rayos X. Básicamente son dos mecanismos los que producen estos rayos y estos mecanismos se describirán en las secciones subsecuentes.

B.3 El fenómeno físico Bremsstrahlung

Los rayos X pueden producirse cuando partículas cargadas, con suficiente energía cinética, son rápidamente desaceleradas. Las partículas que se utilizan para este propósito son, por lo general, los electrones y estos son acelerados en un tubo de rayos X. El tubo de rayos X está constituido por dos metales como electrodos, un ánodo y un cátodo, y en medio una fuente de electrones. Al producirse una diferencia de potencial (algunas decenas de miles de volts) entre el ánodo y el cátodo, los electrones son acelerados y golpean al ánodo a una velocidad muy grande. Los rayos X son producidos en el punto de impacto y a partir de este punto es donde surge la irradiación hacia todas las direcciones. Si e es la carga del electrón y ΔV la diferencia de potencial que hay entre los electrones, entonces la energía cinética de los electrones que impactan está dado por la ecuación:

$$KE = e\Delta V = \frac{mv^2}{2} \quad (B.8)$$

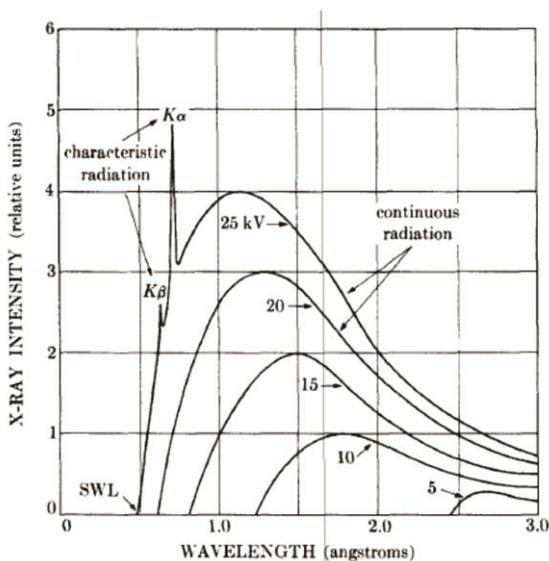


Figura B.1 Gráfica de la radiación producida por el fenómeno de Bremsstrahlung [Cullity, 1976]

Donde m es la masa del electrón y v es su velocidad justo antes del impacto. En tubos con una diferencia de potencial de 30,000 volts, la velocidad se aproxima a una tercera parte de la velocidad de la luz. La mayor parte de la energía cinética de los electrones colisionando en el ánodo se convierte en calor, mientras que menos del 1% de la energía es transformada en rayos X.

Cuando se analizan los rayos procedentes del ánodo, se encuentra que consiste en una mezcla de diferentes longitudes de onda, y la variación de la

intensidad de estos rayos con respecto a la longitud de onda depende directamente de la diferencia de potencial introducida en el tubo. La intensidad de los rayos X es distinta de cero a partir de cierta longitud de onda; a esta longitud de onda le llamaremos “la longitud de onda corta límite” y la denotamos como λ_c . Al analizar la gráfica de la intensidad de los rayos X con respecto a la longitud de onda, se observa que hay un rápido incremento de la intensidad hasta cierta longitud de onda en la que se alcanza un máximo en la gráfica. Posteriormente, la intensidad decrece, sin un límite bien definido, para longitudes de onda cada vez más grandes. Cuando la diferencia de potencial aumenta en el tubo, además de aumentar la intensidad, hay un desplazamiento en el valor de λ_c así como la posición, en longitud de onda, del máximo hacia valores más pequeños. Se presenta, en la Fig. B.1, la gráfica de intensidad contra longitudes de onda en donde se observa, de manera evidente, la suavidad de la curva; esta curva fue obtenida después de acelerar electrones, en un tubo de rayos X con un ánodo de Molybdeno, con voltajes de aproximadamente 20 KV. La radiación representada por tales curvas se le nombra “radiación heterocromática”, “radiación continua” o “radiación blanca” y esto se debe a que al igual que la luz blanca tiene radiación de varias frecuencias. La radiación blanca es también llamada Bremsstrahlung, palabra que procede del alemán cuyo significado es radiación de frenado.

B.4 El fenómeno físico de excitación electrónica de los átomos

Ya sabemos que si los electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial de miles de volts y son forzados a chocar con los átomos de un objeto de cierto material, entonces se produce radiación. Sin embargo, estas partículas no solo son frenadas en la placa si no que, a causa de que los electrones son muy energéticos, estos son capaces de arrancar electrones de la capa K del átomo (esto se refiere al primer orbital del átomo), por tanto, debe de existir un electrón de capas superiores que pueda cubrir el hueco en la capa K , es decir, hay una transición electrónica, y, por tanto, se emite un fotón muy energético debido a la transición. A este fotón, es decir, esta radiación, la cual se produce por las transiciones electrónicas le llamaremos radiación por “excitación electrónica de los átomos”. Si el electrón realiza la transición desde la capa L a la capa K , el fotón que emite se nombra K_α ; si la transición sucede de la capa M hacia la capa K , el fotón emitido se le llama K_β ; si la transición ocurre desde la capa N hacia la capa K , el fotón recibe el nombre de K_γ ; y, si el electrón

realiza su transición desde la capa M hasta la capa L, el fotón emitido será nombrado como L_α . En general, los fotones emitidos debido a estas transiciones se les llama X_w , en donde X se refiere a la capa hacia la que el electrón realizó su transición, la cual puede corresponder a K, L, M o algún otra capa, y w nos dirá a cuántas capas atómicas se encontraba el electrón inicialmente; si electrón se encontraba en la primera capa superior, con respecto a la que transitó entonces $w = \alpha$, si se encontraba a dos capas de distancia entonces $w = \beta$ y si se encontraba a tres capas de distancia entonces $w = \gamma$. Por lo general, no existen fotones de una sola longitud de onda que sean producidos por transiciones similares (la transición entre las dos mismas capas), por lo que, la manera de diferenciar estos fotones será utilizando sus longitudes de onda; es decir, por mencionar un ejemplo, el molibdeno tiene fotones K_α que corresponden a dos longitudes de onda: uno tiene longitud de 0.709 \AA y otro de 0.714 \AA , por lo cual se les nombra K_{α_1} y K_{α_2} , respectivamente.

Con todo lo que se ha visto anteriormente, podemos diferenciar los dos mecanismos para producir radiación electromagnética. En el primero, correspondiente al espectro continuo de radiación, la radiación es producida por la rápida desaceleración de los electrones (al colisionarse contra el ánodo), mientras que, en el segundo, la radiación es producida por excitación atómica y las longitudes de onda dependen totalmente del ánodo.

A nosotros nos va interesar la radiación producida por la colisión de electrones sobre un ánodo de cobre, por tanto, las longitudes de onda de los rayos X característicos de este elemento son las siguientes:

Tabla B.I				
Longitudes de onda características de la radiación producida por excitación atómica del cobre.				
	K_α^*	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β_1}
Longitudes de onda	1.541838	1.540562	1.544390	1.392218
*Es el promedio ponderado de las longitudes de onda de los fotones K_{α_1} y K_{α_2} y es calculado así: $K_\alpha = (2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2})/3$.				

B.5 El fenómeno de difracción en cristales

En 1912, los físicos Max Theodore von Laue (1879-1960), Walter Friedrich (1883-1968) y Paul Knipping (1883-1935) realizaron un experimento que consistió, básicamente, en interponer un cristal, durante cierto

tiempo, en la trayectoria de un haz de rayos X dirigido a una placa fotográfica virgen y, después, en revelar esta placa; este experimento fue realizado utilizando un cristal de sulfato de cobre aportado por Paul Groth (el cristalógrafo más importante de la época) mientras que la fuente de rayos X fue ni más ni menos que un tubo prestado por Röntgen. El resultado fue algo totalmente diferente a lo esperado ya que, al revelar la placa, se encontraban manchas de velamiento aisladas unas de otras en lugar de simplemente una gran mancha. Este aislamiento de las manchas de velamiento indicó a Max von Laue que los rayos X, después de atravesar el cristal, eran desviados en direcciones privilegiadas. Este comportamiento asociado a la desviación de los rayos X ya se conocía en la luz, cuando ésta era difractada después de atravesar una rejilla mecánica. Por tanto, con base en las observaciones realizadas en la equisgrafía obtenida por el experimento que se mencionó al principio de este párrafo, Max von Laue deduciría las siguientes dos afirmaciones: lo primero, fue que los átomos del sulfuro de cobre (SO_4Cu) efectivamente se encontraban colocados de manera ordenada dentro del cristal, confirmando la concepción que ya se tenía acerca de los módulos mínimos materiales, y, lo segundo, fue que la naturaleza de los rayos X era la misma que la de la luz, y que el tamaño, en longitud de onda, de cada uno de estos rayos era parecido al de las celdas unidad de los cristales. De acuerdo con Laue, la difracción se producía ahora en una rejilla no mecánica sino atómica, puesto que el cristal se podría entender como una rejilla tridimensional generada por el arreglo traslacional, periódico, tridimensional e infinito de los módulos mínimos materiales. Después del experimento con los rayos X y el cristal de sulfuro de cobre, Von Laue se dedicó a realizar una teoría que describiera la difracción de los rayos X sobre los cristales y, en tan solo una semana, realizó un trabajo excelso, a tal grado, que por dicho trabajo mereció ser galardonado con el premio Nobel de Física en 1914.

A principios de 1913, los físicos británicos William Henry Bragg (1862-1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890-1971) simplificaron la teoría hecha por Laue tratando a la difracción de los rayos X con un comportamiento similar a la reflexión de la luz sobre un espejo, pero en ciertas direcciones privilegiadas. Esta forma de hacer la descripción de la difracción de los rayos X les permitió alcanzar el máximo reconocimiento posible para cualquier científico, al obtener, ambos, el premio Nobel de Física en 1915. Su teoría se basa en una ecuación que actualmente conocemos como la ley de Bragg, la cual da las condiciones suficientes y necesarias

para que haya difracción en ciertas direcciones privilegiadas. Esta ley será deducida con sumo detalle en la siguiente sección, por tanto invitamos al lector a otorgarnos su atención e interés para alcanzar este objetivo altamente útil.

B.6 Dedución de la Ley de Bragg

Para hacer la deducción de la Ley de Bragg de la forma más rigurosa posible, justificaremos un par de suposiciones útiles.

Dado un cristal cualquiera, si utilizamos la representación geométrica del sistema cristalino asociado a este cristal entonces se puede decir que las propiedades electromagnéticas de éste (cristal), son periódicas y, esta afirmación, se debe a la forma en cómo está constituida la representación geométrica del cristal, es decir, se debe a la periodicidad traslacional, tridimensional e infinita de los puntos de red. Para ser más claros, expliquemos con un mayor detalle lo anterior. Primero, se puede decir que cada mmm interactúa con todos los mmm a su alrededor mediante una fuerza electrostática, que aunque no se representa en la abstracción matemática del cristal, es razón suficiente para explicar el por qué se encuentra en una posición de equilibrio el mmm con respecto a toda la estructura cristalina. Segundo, debido a que los mmm están conformados por átomos y a su vez estos están constituidos por electrones, protones y neutrones, podemos decir que en efecto en cada punto de red hay un cierto valor de carga. Por consiguiente, cuando se quiere hablar de las propiedades electromagnéticas del cristal, es necesario hablar de su distribución de carga la cual queda determinada una vez que se conozca el mmm y la red de Bravais del cristal, además como el cristal tiene una estructura periódica entonces la distribución de carga eléctrica presentará una simetría traslacional.

Recordemos la manera en cómo se construyó la red puntual asociada a cualquier cristal. Esta construcción dependió totalmente de la representación, mediante un punto abstracto llamado punto de red, del mmm, sin embargo, la forma en cómo se le asigna el punto de red al mmm es arbitraria y, por consiguiente, no existe manera de saber un valor numérico de la carga, en ese punto, pero si se puede construir una red puntual en donde, en cada punto de red tenga el mismo valor de la carga. Para justificar esto último, recordemos también que el punto red asociado a cada mmm se realizó de la misma manera para cada mmm, por lo tanto podemos afirmar que cada punto de red tiene el mismo valor de carga y, debido a la arbitrariedad en la forma en cómo se

le asigna el punto de red a cada mmm, sin pérdida de generalidad, se puede asignar el punto de red al mmm de tal manera que la carga, en la posición del punto de red, sea el mismo valor y distinto de cero.

Para hacer la deducción de la Ley de Bragg supongamos que tenemos un cristal al cual a cada punto de red que constituye la red puntual asociada a este cristal tiene, en la posición de cada punto, un valor en la carga distinta de cero, que con base en los párrafos anteriores esta suposición no le demerita la generalidad a la deducción de esta ley. A su vez, considere una familia de planos racionales tal y como se muestra en la Fig. B.2.I; cuyos puntos se encuentran enumerados de acuerdo a un cierto orden. También, supongamos que se envían rayos X hacia el cristal; esto último significa que tenemos una onda electromagnética plana que incide en un ángulo α con respecto a un eje normal de la familia de planos racionales (Fig. B.2.II). Al llegar la onda electromagnética al punto de red $2a$, si nosotros le asociamos, mentalmente, una partícula puntual a la carga que hay en ese lugar entonces inicialmente esta partícula se encuentra en reposo, sin embargo, debido al campo eléctrico y magnético de la onda arribando en la posición de la partícula, esta última terminará oscilando pues estos campos ejercen sobre ella una fuerza electromagnética. La fuerza más predominante será la fuerza eléctrica y, por consiguiente, debido a las oscilaciones de esta partícula, se generará una fuente puntual de ondas electromagnéticas (Fig. B.2.III). Cabe observar que en el preciso momento en el que la onda plana, asociada a los rayos X, llega al punto de red $2a$, esta onda no se encuentra interactuando con el punto de red $3a$. Si se deja que el fenómeno siga su proceso natural, entonces al momento que la onda plana, asociada a los rayos X, interactúe con el punto de red $3a$, la onda generada por la fuente puntual, en la posición del punto de red $2a$, ha recorrido una distancia menor que la distancia entre el punto de red $2a$ y el $3a$ (Fig. B.2.IV). Esta situación sucede de manera similar cuando la onda plana, asociada a los rayos X incidentes, comienza a interactuar con el punto de red $4a$: la primera onda que se generó ha recorrido una cierta distancia mayor con respecto a la segunda onda generada y, a su vez, la primera onda generada, ha recorrido el doble que de la tercera onda generada (Fig. B.2.V).

Supongamos que la onda plana incidente, asociada a los rayos X, ya ha interactuado con la carga de varios puntos de red y, por consiguiente, generado diferentes frentes de onda esféricos, entonces trazamos la envolvente de todos los frentes de onda (Fig. B.2.V). La envolvente de los frentes de onda, de acuerdo con el

principio de Huygens, es la onda resultante de la suma de todas las ondas, en este caso la envolvente es producida por la interacción constructiva de los frentes de onda esféricos y, además, la envolvente es tangente a todos los frentes de onda. La envolvente es un cono y dicho cono tiene un ángulo medido desde el eje (en donde el eje es paralelo a la familia de planos racionales) igual a θ_β (Fig. B.2.V). A nosotros nos interesa saber cuál es el valor del ángulo que hay entre los rayos de la nueva onda y los planos racionales. De hecho, podemos afirmar que si el ángulo entre los planos racionales y los rayos de la onda incidente es igual a α , entonces los rayos de la envolvente también forman un ángulo con respecto a los planos racionales igual a α ; esta afirmación la podemos constatar mediante el uso de la Fig. B.2 (VI) y el siguiente razonamiento: primero, notemos que la dirección de los rayos X de la envolvente es perpendicular a su frente onda, por lo cual, si el ángulo entre los rayos X y la familia de planos racionales es β , entonces el ángulo del frente de onda de la envolvente con respecto al plano racional es igual al complementario de β , es decir θ_β . Posteriormente, consideremos un rayo tal que interactúa con un punto de red puntual; al prolongar este rayo incidente en su dirección de propagación, si se considera el segmento que va desde el punto de red hasta el frente de onda esférico (generado por la interacción carga-rayos X) asociado a este punto, entonces este segmento funciona como un “diámetro” y debido a que la envolvente debe ser tangente a los frentes de onda esféricos, se tiene como resultado que la envolvente debe ser perpendicular a la prolongación de los rayos X. El último argumento da lugar a la formación de un triángulo rectángulo ficticio, e implica que el ángulo θ_β es igual al complemento de α . Por tanto, podemos concluir que efectivamente α y β son iguales.

La última afirmación del párrafo anterior es lo que hizo ser merecedores del premio Nobel a los Bragg, puesto que implica que el frente de onda de la envolvente las ondas esféricas generadas por la interacción carga-rayos X no es más que la reflexión del frente de onda de los rayos X incidentes sobre el cristal.

Entendido todo esto, si desmenuzamos más que es lo que sucede cuando se envían los rayos X sobre el cristal entonces puede suceder que los rayos X también se reflejen en el plano racional subsecuente produciendo así una diferencia entre los caminos que recorren las dos ondas tal y como se muestra en la Fig. B.2.VII.

Si se utilizan las relaciones geométricas apropiadas, resulta que en consecuencia la diferencia de los caminos recorridos de los rayos es igual a

$$2d_{hkl}\sin(\alpha) \tag{B.9}$$

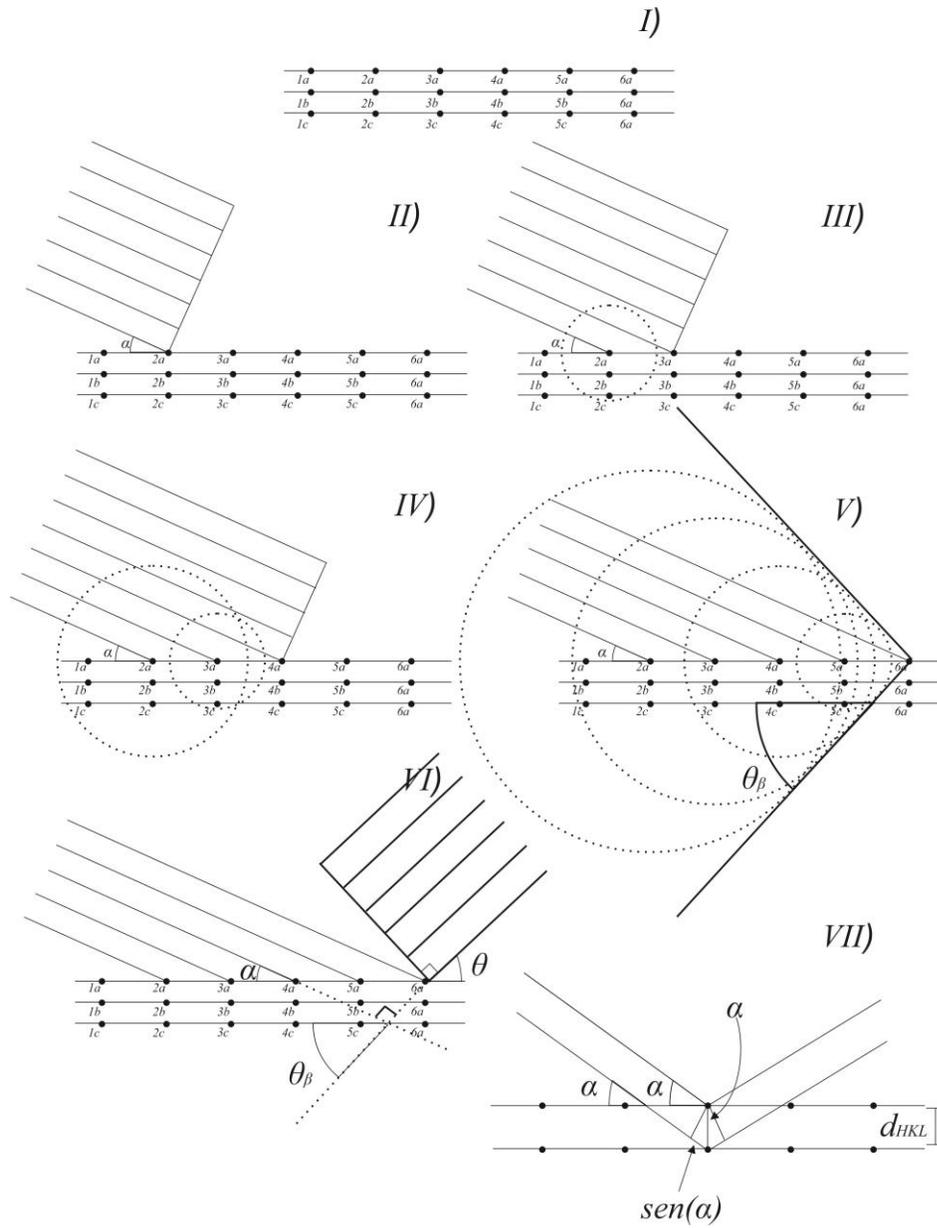


Fig. B.2 Deducción de la ley de Bragg

Donde d_{hkl} es la distancia entre cada plano de la familia de planos racionales y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X. Ahora, la condición para que exista la difracción de rayos X es que la diferencia de caminos de los dos frentes de onda reflejados y producidos tanto por el primer plano racional y el segundo sea algún múltiplo entero positivo de la longitud de onda, es decir:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\alpha) \quad (\text{B.10})$$

La ecuación (B.10) se le conoce como la “ley de Bragg” y esta ley es una función que relaciona el ángulo en el que es enviado el frente de onda plano de los rayos X (θ), la distancia interplanar de la familia de planos racionales (d_{hkl}), la longitud de onda del haz de rayos X (λ) y el número n de la ecuación se le denomina como el orden de la difracción. Cabe decir, que debido a que no se sabe con exactitud el valor de n entonces se tiende a reescribir la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$\lambda = 2(d_{hkl} / n) \sin(\alpha_{hkl}) = 2d_{HKL}\sin(\alpha_{HKL}) \quad (\text{B.11})$$

En donde se define $d_{HKL} = d_{hkl} / n$ como la “distancia interplanar de planos ficticios”

A continuación utilizaremos los conceptos desarrollados anteriormente para abordar los métodos experimentales que nos otorgarán información del espécimen a estudiar; esto se refiere principalmente a sus propiedades estructurales cómo son: la identificación de las fases cristalinas, la determinación de la red de Bravais, el sistema cristalino correspondiente, el tamaño de la celda unidad y la coherencia espacial. Por lo tanto, será relevante conocer en qué consisten dichos métodos experimentales, para que, de esta manera, tengamos herramientas que nos permitan interpretar los resultados obtenidos.

B.7 Método de difracción de rayos X por cristales pulverizados.

Un difractómetro de polvos está conformado básicamente por una cámara de emisión, la cual es una fuente de rayos X, una placa o soporte en el que se encuentra el polvo del cristal y un detector de rayos X. Además, en todo difractómetro hay un goniómetro colocado de tal forma que la cámara de emisión y el detector se localicen sobre la circunferencia del goniómetro. La cámara de emisión se encuentra fija a la circunferencia mientras que el detector de rayos X, además de localizarse sobre la circunferencia del goniómetro, tiene la libertad de cambiar

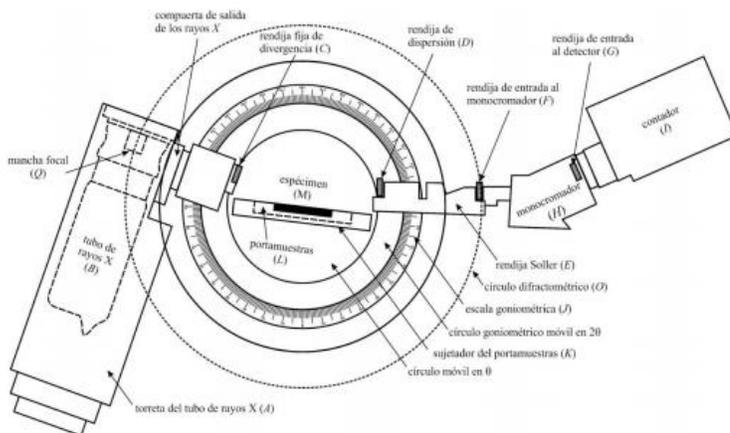


Fig. B.3 Esquema básico del difractograma SIEMENS D5000 [Campos-González, 2016]

su posición sobre todos los valores de los ángulos permitidos salvo aquellos que presenten limitaciones físicas. En el centro del goniómetro se localiza el soporte y, ahí, a su vez, se tiene un portamuestras en donde se deposita el material a estudiar.

Existen varias configuraciones del funcionamiento de un

difractómetro de polvos, sin embargo, a nosotros nos interesa aquella en la que se explore los ángulos de difracción mediante un movimiento en el que tanto el soporte de la muestra como el detector de rayos X se desplacen un ángulo θ y 2θ , respectivamente; esta configuración se le conoce como la de Bragg-Brentano y para mayor profundidad sobre esta configuración puede consultar las siguientes referencias:

La razón por la cual se utiliza un cristal pulverizado para obtener los ángulos de difracción se explica a continuación. La cámara de emisión de rayos X manda un haz a la muestra con un ángulo θ (este es el ángulo que forma el haz incidente con respecto a la superficie del portamuestras), después, los rayos interactúan con los polvos del cristal y se da el fenómeno de difracción, ya que el polvo cristalino está conformado de pequeños granos cristalinos y estos últimos se acomodan de manera tal que no tienen una orientación exclusiva, es decir, de manera aleatoria y, por tanto, existen granos que se orientan de una manera tal que se satisface la ley de Bragg. Además, es importante observar que los planos de estos granos no necesariamente deben formar con respecto al haz de rayos X incidente un ángulo θ . Esto último permite concluir que cuando los rayos X inciden sobre la muestra se tiene que todos los conos de difracción existentes (un cono de difracción no es más que la envolvente de las ondas esféricas generadas por la interacción carga-rayo X tal y como se mencionó en la sección anterior) son generados. Ahora, dado que el ángulo del haz de incidencia es θ , solo consideraremos los cristales que se orienten con respecto a la superficie de trabajo, para ello, el detector se ubicará a un ángulo 2θ con respecto a la prolongación de la dirección en la que se propagan los rayos X incidentes y, de esta forma, se

detectarán los rayos difractados de aquellos granos del cristal que se encuentren orientados con respecto a la superficie de trabajo.

Después de la detección de los rayos X, el difractómetro genera lo que se conoce como difractograma el cual es una gráfica del número fotones de rayos X detectados para cada 2θ ; si en algún ángulo de incidencia hubo difracción, en la gráfica se mostrará un pico de con una gran cantidad de fotones registrados (B.11).

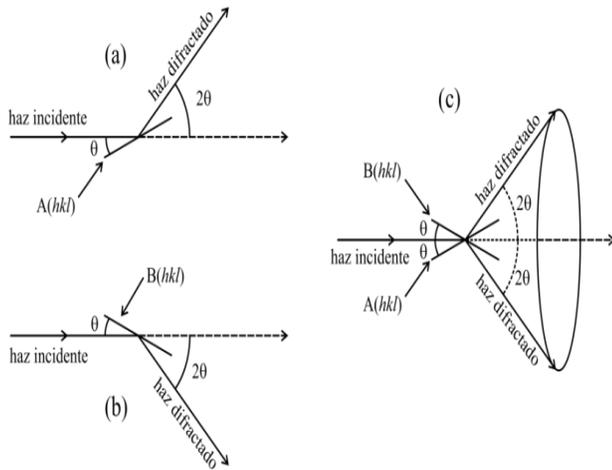


Fig. B.4 Conos de difracción [Campos-González, 2016]

En el método de rayos X por placas monocristalinas se necesita obtener, por hendimiento, una muestra monocristalina con forma de placa o por lo menos que el material extraído del cristal tenga una de sus caras completamente plana. Cristales con un sistema cúbico y red de Bravais tipo F, normalmente, se pueden hendir de manera tal que las caras exfoliadas son paralelas a los planos racionales de la forma (100); un ejemplo de dichos cristales puede ser el cloruro de sodio. Una vez que se tiene una muestra con las características deseadas (las que se describieron en el párrafo anterior), ésta se coloca en el portamuestras del difractómetro y de una forma tal que una de sus caras exfoliadas sea coplanar a la superficie de trabajo de este portamuestras. El difratograma resultante de un experimento realizado por el método de placa de algún halogenuro alcalino con red de Bravais tipo F está constituido, básicamente, por la reflexión 200 y sus armónicos; es decir, además de esta reflexión, las reflexiones 400, 600, y 800 aparecen en el difractograma y, también, se registra en este difractograma que las intensidades de estas reflexiones tienen una gran magnitud en comparación con las mismas reflexiones pero en el difractograma de polvo. Esto sucede así porque hay una orientación preferencial de todos los dominios cristalinos que conforman a la placa cristalina

Mediante el método de difracción de rayos X por cristales pulverizados se puede determinar para un cristal: la existencia de fases secundarias, la determinación de la red de Bravais, el sistema cristalino correspondiente y el tamaño de la celda unidad.

B.8 Método de difracción de rayos X por placas monocristalinas.

En el método de rayos X por placas

y la orientación de estos dominios es paralela a la superficie de trabajo, por tanto, al realizar el experimento de placa, debido a la cantidad de materia que tiene la orientación antes mencionada, el difractograma resultante únicamente detectará los haces difractados (las reflexiones) correspondientes a las familias de planos racionales paralelas al plano de trabajo del difractómetro; las cuales son aquellas familias paralelas a la familia de la forma (100).

El experimento por difracción de rayos X por placas cristalinas permite determinar si hay fases cristalinas secundarias dentro de un cristal cuando estas fases tienen una concentración muy pequeña y, también, este tipo de experimentos permite determinar si hay coherencia espacial del cristal; todo esto permite decir que este método es de gran utilidad.

C Halogenuros Alcalinos

C.1 ¿Qué es un Halogenuro Alcalino?

Los halógenos son un conjunto de elementos que pertenecen a la séptima familia de la tabla periódica y se encuentran caracterizados por ser altamente reactivos desde el punto de vista químico; esto último es consecuencia a la manera en cómo ocupan los electrones, pertenecientes a algún halógeno, las diferentes capas atómicas. A todos los electrones que son intermediarios en la formación de compuestos les llamamos *electrones de valencia*. Los halógenos tienen generalmente siete electrones de valencia y, por tanto, les hace falta un electrón para tener la configuración de un gas noble y ser estable. Estos elementos los podemos encontrar, normalmente, en estado gaseoso o líquido. En un gran número de reacciones químicas los halógenos ganan electrones, por lo cual les llamamos *agentes oxidantes*. A los elementos que ceden sus electrones a los agentes oxidantes se les dice que pasan por un *proceso de oxidación*.

Los metales alcalinos son aquellos elementos que pertenecen a la primera familia de la tabla periódica salvo el hidrógeno. Estos tienen solo un electrón de valencia y esto nos indica que al momento de reaccionar químicamente con otros elementos, generalmente, van a ceder su electrón. A todos aquellos elementos que ceden los electrones les llamamos *agentes reductores* y a los elementos que aceptan dichos electrones se dice

que pasan por un *proceso de reducción*. Los metales alcalinos se encuentran comúnmente formando compuestos por ser agentes reductores y, también, se sabe que estos materiales reaccionan de manera violenta con el agua, produciendo explosiones que pueden afectar a los alrededores. [Chang, 2008]

C.2 ¿Cómo se forma un halogenuro alcalino?

Las características de los halógenos y los metales alcalinos, mencionadas anteriormente, nos permitirán explicar cómo es que se forma un halogenuro alcalino utilizando, superficialmente, la Teoría de Enlace-Valencia desarrollada principalmente por Heitler, London, Slater y Pauling. Para introducirse en este tema necesitamos de varios conceptos importantes que se desarrollan en las secciones subsecuentes.

C.2.a Energía de ionización y afinidad electrónica.

La *energía de ionización* es la energía mínima que se requiere para quitar un electrón de un átomo; este átomo se encuentra en forma gaseosa y en el estado de nivel energético más bajo. En otras palabras, la energía de ionización es la cantidad de energía en kilojoules que se necesita para quitar un mol de electrones a un mol de átomos en estado gaseoso. Esta magnitud refleja lo fuertemente que se encuentra unido un electrón al átomo.

Tendencia general de la primera energía de ionización



8.4

Fig. C.1. Energías de ionización [Chang,2008]

Por su parte, se conoce como primera energía de ionización de un átomo a aquella energía necesaria para quitar el electrón de la capa más externa de este átomo. Desde el punto de vista químico, este proceso de ionización es endotérmico (absorbe energía) y, por convención, la energía absorbida por los átomos durante el proceso de ionización tiene un valor positivo [Chang, 2008].

Por otra parte, la *afinidad electrónica* es el cambio de energía que ocurre cuando un átomo, en estado gaseoso, acepta un electrón para formar un anión. Esta cantidad entre más positiva, mayor es la tendencia de un



Fig. C.2 Tabla de afinidades electrónicas

átomo para aceptar un electrón. En consecuencia, un valor positivamente elevado de la afinidad electrónica significa que el ion negativo es muy estable (en otras palabras, el átomo tiene un gran tendencia a aceptar un electrón). Experimentalmente, la afinidad electrónica se determina quitando el electrón adicional de un anión. Sin embargo, por su parte en contraste con la energía de ionización, la afinidad electrónica es difícil de medir porque los aniones de muchos elementos son inestables. La formación de aniones, debido a la atracción electrónica, se considera un fenómeno exotérmico (libera energía) [Chang, 2008].

C.2.b Enlace químico tipo iónico

Nosotros sabemos que cualquier compuesto químico puede formarse a partir de enlaces. El concepto de enlace químico nos permitirá entender la formación de los halogenuros alcalinos, por ello, nos basaremos en la concepción que tenía Pauling de enlace: Eu^{2+}

“Debemos decir que hay un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos [si] las fuerzas, [que actúan] entre ellos, [son] tales que conducen a formar un agregado con suficiente estabilidad [...y, por tanto, ser considerado...] una especie molecular independiente” [Pauling, 1960].

La definición anterior nos da una libertad de considerar una gran cantidad de tipos de enlaces químicos. Sin embargo, nuestro interés se va reducir únicamente a los enlaces del tipo iónico, que son un caso particular de un enlace más general que define Pauling de la siguiente manera:

“En caso de que se pueda asignar a cada dos átomos o grupos de átomos una estructura electrónica definida, esencialmente independiente de la presencia del otro átomo o grupo de átomos, tales que las interacciones electrostáticas conforman una fuerte atracción y [, por consiguiente,] la formación de un enlace químico, decimos que el enlace es *un enlace electrostático*.” [Pauling, 1960]

El enlace del tipo iónico es el enlace más importante de entre los del tipo electrostático, ya que se pueden distinguir de las demás por *la atracción puramente Coulombiana del exceso de cargas eléctricas de iones cargados opuestamente*. Para justificar por qué los halógenos alcalinos forman un enlace iónico tenemos que utilizar el concepto de *electronegatividad*.

C.2.c La electronegatividad y el tipo de enlace en los halógenos alcalinos

La electronegatividad se puede definir como la capacidad que tiene un átomo para atraer hacia sí los electrones en el enlace químico. Los elementos con electronegatividad alta tienen más tendencia a atraer electrones que los elementos con electronegatividad baja. Como se debe esperar, la electronegatividad se relaciona con la afinidad electrónica y la energía de ionización. La electronegatividad es un concepto relativo, en el sentido de que la electronegatividad de un elemento sólo se puede medir con respecto a la de otros elementos. A pesar de ello, Pauling desarrolló un método para calcular las electronegatividades relativas de la mayoría de los elementos.

Los átomos de los elementos con grandes diferencias de electronegatividad tienden a formar enlaces iónicos entre sí, porque el átomo del elemento menos electronegativo cede sus electrones al átomo del elemento más electronegativo.

Los metales alcalinos tienen un valor de electronegatividad muy baja y los halógenos son elementos con alta electronegatividad, por

La electronegatividad de los elementos comunes

Increasing electronegativity																																			
1A												3A		4A	5A	6A	7A	8A																	
H	2.1											B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0														
Li	1.0	Be	1.5											Al	1.5	Si	1.8	P	2.1	S	2.5	Cl	3.0												
Na	0.9	Mg	1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Zn	1.6	Ga	1.6	Ge	1.8	As	2.0	Se	2.4	Br	2.8	Kr	3.0									
K	0.8	Ca	1.0	Sc	1.3	Ti	1.5	V	1.6	Cr	1.6	Mn	1.5	Fe	1.8	Co	1.9	Ni	1.9	Cu	1.9	Zn	1.6	Ga	1.6	Ge	1.8	As	2.0	Se	2.4	Br	2.8	Kr	3.0
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	1.2	Zr	1.4	Nb	1.6	Mo	1.8	Tc	1.9	Ru	2.2	Rh	2.2	Pd	2.2	Ag	1.9	Cd	1.7	In	1.7	Sn	1.8	Sb	1.9	Te	2.1	I	2.5	Xe	2.6
Cs	0.7	Ba	0.9	La-Lu	1.0-1.2	Hf	1.3	Ta	1.5	W	1.7	Re	1.9	Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2	Au	2.4	Hg	1.9	Tl	1.8	Pb	1.9	Bi	1.9	Po	2.0	At	2.2		
Fr	0.7	Ra	0.9																																

Fig. C.3 Tabla de electronegatividad [Chang, 2008]

lo cual, al formar el compuesto de estos dos distintos elementos obtenemos que se debe dar lugar a un enlace del tipo iónico.

Los átomos de elementos metálicos suelen perder sus electrones exteriores fácilmente, mientras que los elementos no metálicos tienden a ganar electrones; de esta forma, pueden formarse cationes y aniones estables, respectivamente, los cuales conservan sus estructuras electrónicas cuando forman el enlace del tipo iónico (de acuerdo a la definición de Pauling de enlace electrostático).

C.2.d La formación de cristales iónicos.

Para hacer la descripción a profundidad de la formación de los halogenuros alcalinos continuaremos con la descripción de Pauling. El término de cristal iónico, se refiere a las estructuras cristalinas que están conformadas por compuestos que realizan un enlace del tipo iónico. Estos son un tipo de agregado que desde un punto de vista teórico son simples, y esta simplicidad se debe en parte a que entre todas las interacciones interiónicas una es del tipo colombiano y, en parte, también se debe a la simetría esférica de las distribuciones electrónicas de los iones con configuraciones de gas noble (lo cual es consecuencia del tipo de enlace que se tiene); esto último nos dice que la interacción de los iones con otros iones es independiente de la dirección.

Supongamos que tenemos en el espacio un elemento que es un metal alcalino y otro que es un halógeno. Debido a la electronegatividad, estos dos elementos formarán un enlace del tipo iónico, pero, antes de suceder esto, debido a la afinidad electrónica, el metal alcalino se encuentra en un estado de inestabilidad al igual que el halógeno, por tanto el metal alcalino se oxidará y el halógeno se reducirá, es decir el metal alcalino cederá su electrón de valencia hacia el halógeno produciéndose así un catión (el metal alcalino) y un anión (un halógeno). Supongamos que se tiene al catión (el metal alcalino) y al anión (el halógeno) con carga eléctrica efectiva $z_i e$ y $-z_j e$ respectivamente, en donde e es el valor absoluto de la carga eléctrica del electrón. Entonces, a largas distancias estos iones se atraen uno a otro por la interacción coulombiana de sus cargas y, consecuentemente, la energía potencial de este arreglo es $\frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}}$ en donde r_{ij} es la distancia entre estos dos iones. Ahora, es importante mencionar que la fuerza generada por la polarización de un ion debido a la introducción de un campo eléctrico externo es despreciable en comparación con la fuerza de atracción o repulsión, cuando las distancias entre los

iones son mayores o iguales a la distancia del enlace. Por otra parte, como estos iones se atraen de forma tal que se encuentran muy cercanos, las órbitas de los electrones de las capas exteriores de ambos iones llegan a traslaparse y, por tanto, dan lugar a una fuerza repulsiva. Esta última fuerza repulsiva se opone a la atracción coulombiana entre ion positivo y el negativo ocasionando un equilibrio a una distancia internuclear bien definida. El potencial asociado a esta fuerza repulsiva decae rápidamente conforme incrementa r_{ij} ; una aproximación a ese potencial fue sugerido por Born al considerar que es inversamente proporcional a una potencia de r_{ij} . Entonces, la energía potencial mutua de dos iones se puede escribir como

$$V_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{b_{ij} e^2}{r_{ij}^n} \quad (\text{C.1})$$

Con base en todo lo anterior, podemos inferir que la formación del halogenuro alcalino se da cuando los módulos mínimos materiales, los cuales están constituidos por el catión del metal alcalino y el anión del halógeno, se conglomeran gracias a la interacción descrita por la ecuación C.1. Esto nos dice que se necesita una energía mínima para formar un halogenuro alcalino y ésta se puede obtener mediante la suma de los términos V_{ij} para cada módulo mínimo material sobre todo el cristal. Gracias al arreglo periódico de los distintos iones y, también, debido a que las distancias interatómicas se pueden considerar muy pequeñas, podemos hacer que la suma converja y, por tanto, se obtiene que la energía para formar el cristal es igual a:

$$V = -\frac{Az^2 e^2}{R} + \frac{Be^2}{R^n} \quad (\text{C.2})$$

Donde A es la constante de Madelung, la cual puede calcularse por métodos matemáticos sencillos, z es un número entero que depende del cristal iónico, R es la distancia interiónica y B es un constante que caracteriza a las fuerzas de repulsión debido a los traslapamientos electrónicos de todos los iones.

C.3 Características estructurales de un halogenuro alcalino tipo F.

Al formarse los halogenuros alcalinos, sus átomos se acomodan mediante un arreglo cristalino y este arreglo se puede clasificar en dos tipos de entre las cuales solamente estudiaremos las estructuras tipo cloruro de sodio. El cloruro de sodio es una sal muy común pero importante porque muchas estructuras actualmente conocidas tienen el mismo sistema cristalino. Si nosotros observamos su ficha que pertenece al sistema

internacional notamos que tiene un sistema cúbico. El número de coordinación de este sistema es cuatro (el número de coordinación nos dice cuántos mmm tiene en cada celda unidad) por lo cual podemos decir que es un sistema cúbico con red de Bravais tipo F. Como es un sistema cúbico, solo se determina un parámetro de red el cual es un parámetro longitudinal y este tiene un valor de 5.6402 Å. Es importante saber que la familia de planos racionales que difractan son (111), (200), (220), (311), sus respectivos armónicos de estas familias de planos (los armónicos son aquellos que son múltiplos enteros de los índices anteriores) y entre otros; este hecho caracteriza a los sistemas cúbicos tipo F, siendo esto una manera de identificar fácilmente a estos materiales mediante su difractograma.

En la tabla C.1 se puede observar que los tamaños de la celda unidad de los diferentes halogenuros alcalinos con red de Bravais tipo F toman valores entre 4 y 7.5 Å. Las mediciones que se realizaron fueron hechas a temperatura ambiente (de 25 a 27 °C) y se pueden considerar como experimentos en condiciones perfectas ya que todos estos datos pertenecen a una recopilación del registro internacional.

Tabla C.1		
Tabla que relaciona a cada halogenuro alcalino con la temperatura en la que se realizaron las medidas de los tamaños de celda unidad así como también el valor medido del tamaño de celda unidad		
Halogenuro alcalino	T (°C)	a [Å]
LiF	26	4.0270
LiCl	25	5.1396
LiBr	26	5.5013
LiI	25	6.0228
NaF	26	4.6344
NaCl	26	5.6102
NaBr	26	5.9772
NaI	26	6.4728
KF	26	5.347
KCl	25	6.2931
KBr	25	6.6000
KI	25	7.0655
RbF	25	5.6216
RbCl	27	6.5810
RbBr	25	6.889
RbI	27	7.342
CsF	25	6.014

D. Soluciones Sólidas de halogenuros alcalinos.

D.1. Soluciones binarias y la regla de Vegard.

Cuando hablamos de una mezcla de dos cristales, se podría pensar en una combinación de estos en el mismo sentido que en la química elemental: es decir, si a simple vista podemos distinguir los materiales que conforman a la mezcla, entonces decimos que tenemos una mezcla heterogénea y si no es así, entonces decimos que es homogénea. Sin embargo, normalmente los conceptos de mezclas homogéneas y heterogéneas se utilizan cuando uno de los componentes a mezclar es agua y el otro es un sólido y estos, a su vez, se les suele llamar “solvente” y “soluto”, respectivamente. Teniendo en cuenta este visor, sería conveniente tratar de generalizar estos conceptos en el caso de que las sustancias a mezclar sean materiales cristalinos, por ello ampliaremos nuestra concepción a partir de experiencias previas y que, en estas experiencias, se haya podido lograr una mezcla de dos cristales la cual le denominaríamos, abusando del concepto, mezcla homogénea.

La mezcla de dos sólidos se ha conocido desde la antigüedad, ejemplo de ello fue la producción de un material que está constituido por estaño y cobre, y que dio nombre a la edad de bronce. Sin embargo, no se tenía en aquel entonces un criterio para determinar cuándo se podría dar una mezcla de dos diferentes metales y, en consecuencia, esto diera como producto un nuevo sólido, ni mucho menos se sabía si se podría producir un material nuevo a partir de sólidos cerámicos (un material cerámico es aquel compuesto sólido que está constituido por un metal y un no metal); como podrían ser dos sales como los halogenuros alcalinos. En 1917, el físico noruego Lars Vegard (1880 – 1963) postuló, basándose en sus observaciones experimentales [1917], que cuando se tiene dos halogenuros alcalinos con el mismo tipo de red de Bravais y sus tamaños de celda unidad se parecen mucho, es decir, si la diferencia entre los dos tamaños de celda unidad es menor o igual al 12% [Kitaygorodsky, 1984], entonces existe la posibilidad de que estos dos materiales se puedan mezclar y producir un nuevo que tenga propiedades similares a un cristal (salvo algunas excepciones) e incluso, este nuevo material, presenta un patrón de difracción similar al de los materiales que lo formaron, pero sin que los ángulos de difracción sean iguales. En consecuencia, a este nuevo material se le suele llamar “solución sólida” y que, haciendo una analogía con respecto a lo que ya sabemos acerca de las mezclas, sería lo equivalente a una mezcla homogénea. Vegard, también postulo que el tamaño de celda unidad de la solución sólida deberá ser igual al

promedio ponderado de los tamaños de celda unidad de los halogenuros alcalinos madre y, que esta ponderación, estaría dada mediante la concentración molar porcentual de cada uno de los dos cristales; a esta relación entre el tamaño de celda unidad de la solución sólida y sus sales madre le llamamos “Ley de Vegard”. Muchos científicos realizaron investigaciones similares a lo que hizo Vegard y, posteriormente, se desarrolló una teoría en la que se dan las condiciones en las se pueda producir una solución sólida; esta teoría utiliza diferentes mecanismos para que esto suceda, de entre los cuales hay uno muy importante nombrado “sustitución simple” [Cullity, 1977]. La sustitución simple consiste en la ocupación de los lugares vacantes que dejan algunos átomos pertenecientes al mmm del cristal de mayor concentración (este cristal sería el análogo al solvente) por ciertos átomos del módulo mínimo material del cristal de menor concentración (lo que vendría siendo el análogo al soluto); hasta donde se sabe la sustitución siempre se lleva a cabo de forma tal que un catión sustituye a un catión y un anión sustituye a un anión.

Una manera sencilla de tener una mejor comprensión de todo lo mencionado en el párrafo anterior, es mostrando un ejemplo. Supongamos que tenemos dos halogenuros alcalinos como podrían ser KCl y RbBr, los cuales tienen un tamaño de celda unidad igual a 6.6005 ± 0.0001 y 6.889 ± 0.001 Å, respectivamente. Notemos que la diferencia porcentual entre estos parámetros es de un orden menor al 5% y, también, que estas sales tienen el mismo sistema cristalino y el mismo tipo de red de Bravais. Por consiguiente, de acuerdo a estudios anteriores, se sabe que si se hace un mezcla del 0.51 y 0.49 % en concentración molar, a partir de la fundición, de las sales de KCl y KBr, respectivamente, entonces se produce una solución sólida la cual tiene el mismo sistema cristalino y tipo de red de Bravais que las sales madre; además, el tamaño de celda unidad resulta ser igual a aproximadamente de 6.743 ± 0.001 Å [Campos-Gonzalez, 2016]. Por otra parte, si aplicamos la Ley de Vegard se obtiene que:

$$(6.6005 \pm 0.0001)(0.51) + (6.889 \pm 0.001)(0.49) \text{ \AA} = 6.742 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

Se sabe que la mezcla de KCl y KBr, a partir de la fundición de estas sales, produce una solución sólida, y, además, esta se forma mediante la sustitución simple, es decir, se sustituye a cada anión de Cl por un anión de

Br en la matriz de KCl. En general, en los halogenuros alcalinos, el mecanismo para producir una solución sólida se da mediante la sustitución simple.

Las soluciones sólidas no solamente se forman por sustituciones simples, también se pueden producir gracias a ocupaciones en los intersticios de los átomos de la matriz huésped (el solvente siguiendo la analogía) a este tipo de soluciones sólidas se les conoce como “soluciones sólidas intersticiales” [Cullity, 1977]. Sin embargo, en esta tesis no trabajaremos con este tipo de soluciones sólidas, por lo cual no profundizaremos más sobre esto, pero si el lector quiere saber más acerca de las soluciones sólidas puede consultar los artículos de Westgren *et al* [1924] y Wasastjerna [1939] los cuales son los primeros pasos al estudio de la naturaleza de las soluciones sólidas.

D.2. Soluciones ternarias.

En la sección anterior se habló de las condiciones necesarias para producir una solución sólida de dos halogenuros alcalinos. Sin embargo, ¿qué pasaría si tenemos tres halogenuros alcalinos? ¿Bajo qué condiciones se produciría una solución sólida? La respuesta a estas preguntas aún son imposibles de encontrar, ya que, hasta donde el autor sabe, solo existen tres soluciones sólidas ternarias y estas son: KCl:KBr:KI [Cordero *et al.*, 2012], KCl:KBr:RbBr [Martínez-González, 2018] y KCl:KBr:RbCl [Mijangos, 1998; Moroyoqui-Estrella, 2011].

Por lo tanto, siguiendo esta línea de investigación, uno de los objetivos de esta tesis es confirmar que en efecto un lingote obtenido por la técnica de Bridgman, a partir de un fundente equimolar de las sales de KCl, KBr y RbCl y que contiene EuCl_2 , es una solución sólida y, también, realizar su caracterización estructural, lo cual conlleva a determinar tanto el sistema cristalino como el tipo de red Bravais y, a su vez, medir los parámetros de celda unidad de manera exacta y precisa; esto último nunca se había hecho hasta donde el autor tiene conocimiento.

E. El ion Eu^{2+} en halogenuros alcalinos.

E.1 Introducción

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar las propiedades ópticas del ion Eu^{2+} en el interior de una matriz de halogenuros alcalinos tipo *F*. Es decir, obtener sus espectros de absorción y de fluorescencia, antes y

después de tratar térmicamente un halogenuro alcalino impurificado con esta tierra rara. Por lo que, si queremos analizar e interpretar nuestros resultados, entonces, es necesario entender cómo se comporta el ion Eu^{2+} dentro de los cristales de halogenuros alcalinos. Por tanto, abordaremos la configuración electrónica del ion Eu^{2+} y, después, veremos cómo se encuentra el entorno iónico de este ion dentro de la matriz. A partir de aquí, suponemos que el lector está familiarizado con la descripción cuántica del átomo, ya que haremos uso de los números cuánticos del átomo y las transiciones electrónicas. En el transcurso de este texto habrá referencias que ayudarán a profundizar ciertos temas, pero las nociones básicas se pueden consultar en los libros de Beiser [1980] y Levine [2001].

E.2 La configuración electrónica del ion Eu^{2+} .

Si consultamos en una tabla periódica, las propiedades químicas del átomo de europio encontraremos que tiene un número atómico igual a 63. Esto quiere decir que el número de protones que hay en el núcleo son 63, y que, por tanto, el núcleo tiene 63 electrones a su alrededor. La forma en cómo estos electrones se acomodan en los distintos orbitales del átomo se conoce como su “configuración electrónica”. Para determinarla, se puede usar la llamada “regla de Keller” (también conocida como la regla de las diagonales) [Bedolla, 2011]. A continuación, se encontrará la configuración electrónica del europio usando esta regla y con la ayuda de la Fig. E.1.

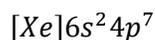
Primero, el orden en que se llenarán los orbitales será de acuerdo con lo establecido por la línea flechada y empezando siempre con el orbital 1s. En otras palabras, si acomodamos linealmente el orden de los orbitales, de acuerdo con la Fig. E.1, tendremos que:

$$1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d7p8s$$

Donde los símbolos s , p , d y f se refieren a los orbitales. En estos, se pueden acomodar 2, 6, 10 y 14 electrones [Beiser, 1980], respectivamente; el número en el lateral izquierdo de uno de estos símbolos se refiere a la capa que le corresponde. Después, como el europio tiene el número atómico igual a 63, al llenar los orbitales según la secuencia antes mencionada, resulta que este átomo tiene la configuración electrónica siguiente:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$$

Esta configuración se puede simplificar de la siguiente manera:



en donde el símbolo $[\text{Xe}]$ denota a la configuración electrónica del Xenón.

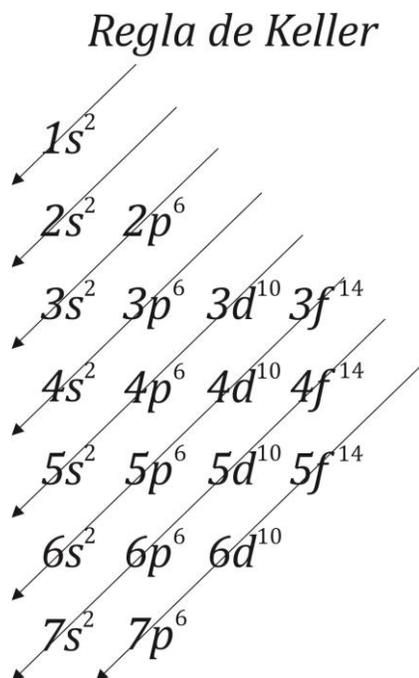
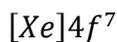


Fig. E.1 La regla de Keller, representado en este esquema, nos dice el orden en el que se deben llenar los orbitales atómicos.

Ahora bien, para formar la configuración electrónica del ion Eu^{2+} , se reescribe la anterior configuración sin considerar dos electrones. Los electrones que tengan el número de capa (también conocido número cuántico principal n) más grande, serán los que no se consideren en esta nueva configuración. Así pues, la configuración electrónica del ion Eu^{2+} es:



A partir de la configuración electrónica del ion Eu^{2+} , se puede determinar que el estado base de este ion es, en notación espectroscópica, $^8S_{7/2}$. Éste se determina como se describe a continuación.

Primero, se debe notar que los electrones en la subcapa $4f$ son los que determinarán las propiedades espectroscópicas del Eu^{2+} , puesto que los electrones de las demás capas y subcapas tienen una configuración electrónica igual a la del xenón. Entonces, como buscamos el estado base del ion Eu^{2+} , de acuerdo con la regla de Hund [Levine, 2001], éste tiene la propiedad de que la suma de todos los espines de los electrones en la subcapa $4f$ alcanza un valor máximo. Este máximo solo se logra si los electrones se encuentran desapareados

y sus espines son igual a $1/2$. Los electrones de la subcapa $4f$ tienen, cada uno, un valor de n igual a 4 y un valor en el número cuántico orbital l igual a 3. Por lo tanto, los posibles valores en su número cuántico magnético m_l son: $-3, -2, -1, 0, 1, 2$ y 3 . Como en el estado base del ion Eu^{2+} los electrones de la última subcapa tienen el mismo valor de espín, por el principio de exclusión de Pauli, estos electrones tienen, cada uno, un único valor distinto de m_l . Sabemos [Levine, 2001] que el número cuántico magnético total M es igual a la suma de todos los m_l de los electrones. Además, el número cuántico orbital total L siempre tiene un valor entero y positivo, pero no solo eso, sino que, a su vez, determina los posibles valores de M , pues el número cuántico magnético total solo puede tener los valores siguientes: $-L, -L + 1, -L + 2, \dots, 0, \dots, L - 2, L - 1, L$ [Levine, 2001]. Entonces, con base en las observaciones anteriores, para el ion Eu^{2+} , el valor de M es igual a cero porque a cada electrón le corresponde un valor distinto de m_l de entre $-3, -2, -1, 0, 1, 2$ y 3 , y, consecuentemente, la suma de estos valores es igual a cero. Además, como solo existe una forma de acomodar los electrones tales que M sea igual a cero y que los electrones estén desapareados, se concluye que el único valor de L debe ser cero. Para hacer evidente esto último, supongamos que $L \neq 0$: esto significa que M puede tener un valor distinto de cero, pero esto solo sucede si alguno de los electrones está apareado y, por tanto, no estaríamos describiendo el estado base del ion Eu^{2+} . En general si se tiene el valor de L y el espín total S , el símbolo correspondiente a esa configuración electrónica en la notación espectroscópica es [Levine, 2001]:

$$^{2S+1}[L]_{L+S}$$

donde el símbolo $[L]$ se refiere a la letra, en notación espectroscópica, asociada a cada valor numérico de L (para los valores de L igual a $0, 1, 2$ y 3 se les asignan los símbolos S, P, D y F , respectivamente). Por lo tanto, como $S = 7/2$ y $L = 0$, el estado base del ion Eu^{2+} es $^8S_{7/2}$.

E.3 El entorno iónico del ion Eu^{2+} en el interior de un halogenuro alcalino tipo F .

De acuerdo a estudios anteriores [Murrieta et al., 1983, 76], el Eu^{2+} entra sustitucionalmente en la matriz cristalina de un halogenuro alcalino tipo F . Esto significa que este ion divalente ocupa la posición de un catión en el interior de la matriz. Como consecuencia de esto, dado que el ion de europio tiene una carga neta $+2$ y los

cationes de esta matriz cristalina tienen una carga neta de +1, se genera una vacancia en el entorno iónico alrededor del europio para mantener el equilibrio electrostático, como se muestra en la Fig. E.2.a.

Con base en estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) [Murrieta et al., 1983, 87], se estableció que la vacancia catiónica se encuentra en una posición de primeros vecinos con respecto al Eu^{2+} . Puesto que la vacancia es de un catión de la red, entonces la red la ve como si estuviera cargada negativamente. Así, esta vacancia forma un dipolo eléctrico con el Eu^{2+} (dipolo I-V). Un estudio sobre las simetrías alrededor de la impureza de europio dentro de los halogenuros alcalinos [Rubio et al., 1980], mediante la técnica de RPE, permitió concluir que el Eu^{2+} tiene una simetría fundamentalmente cúbica octaédrica, pero con una pequeña distorsión ortorrómbica. Sin embargo, en la realidad, la vacancia catiónica dentro de la matriz de los halogenuros alcalinos tipo *F* ocasiona una deformación muy compleja, a la simetría octaédrica del entorno iónico (véase en la Fig. E.2), que en la actualidad no se conoce, de manera precisa, si existe alguna simetría del entorno iónico del ion Eu^{2+} .

El entorno iónico anteriormente mencionado genera un campo eléctrico en el ion Eu^{2+} el cual es conocido como el “campo cristalino local”. Este campo cristalino perturba al ion divalente de tal forma que rompe la degeneración electrónica del orbital *5d*. Esta ruptura es fundamental para explicar las propiedades ópticas de

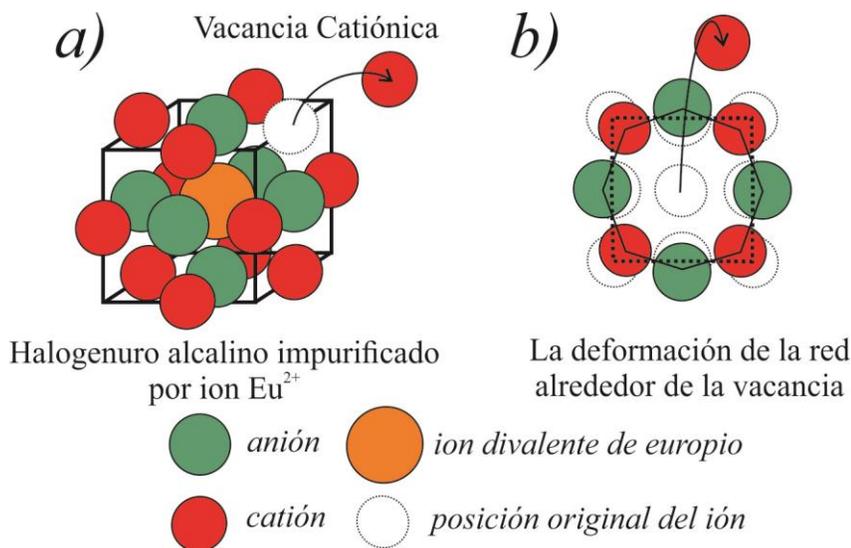


Fig. E.2 En *a)* se muestra el esquema que representa la vacancia que deja el catión debido al ingreso sustitucional del ion divalente de europio y en *b)* se muestra la deformación en la red debido a la vacancia catiónica vista desde un plano.

los halogenuros alcalinos. Por lo tanto, en los siguientes capítulos, fundamentaremos los fenómenos de absorción y fluorescencia para que de esta manera abordemos, de manera particular, las propiedades de fluorescencia y absorción de halogenuros alcalinos impurificados por el ion Eu^{2+} .

F. El fenómeno de absorción óptica.

F.1 La Ley de Beer-Lambert-Bourguer y el coeficiente de absorción óptica.

Los científicos alemanes August Beer (1825 - 1863) y Johann Heinrich Lambert (1728 - 1777) y el científico francés Pierre Bourguer (1698 - 1758) describieron, de manera independiente, cómo se comportaba la luz al atravesar un medio translúcido. Observaron [Jenkins 1957, p 200, ec. 11] que si la luz, una onda electromagnética plana con cierta frecuencia dentro de la gama visible, e intensidad inicial I_0 , atraviesa un material con grosor infinitesimal dx , entonces la razón entre el infinitésimo de la intensidad perdida ($-dI$) y la intensidad de la luz, es proporcional al grosor infinitesimal del material:

$$-\frac{dI}{I} = \alpha dx \quad (\text{F.1})$$

Si se opera matemáticamente, integrando ambos lados de esta igualdad y despejando a I , se obtiene la Ley de Beer-Lambert-Bourguer

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{F.2})$$

Tanto en (1) como en (2), I se refiere a la intensidad de la luz después de atravesar el material, x es el camino óptico recorrido por la luz a través del medio (o el grosor del material) y α es lo que se conoce como el “coeficiente de absorción” del material; α depende de la densidad ρ del material y la frecuencia ω de la luz que lo atraviesa. En la Fig. F.1 tenemos una representación del experimento que describe esta ley. Es muy importante hacer énfasis en que α no es del todo un coeficiente de absorción, ya que, si lo fuera, la energía de la luz que atraviesa el medio translúcido se convertiría completamente en calor. En la realidad, parte de la luz se termina dispersando dentro del medio y, por tanto, obliga a que el coeficiente α considere tanto la llamada “dispersión” como la “absorción real”. Este coeficiente debe ser igual a la suma del coeficiente de absorción real α_v y el coeficiente de dispersión α_d . Tanto α_v como α_d dependen de las mismas variables que α [Rossi].

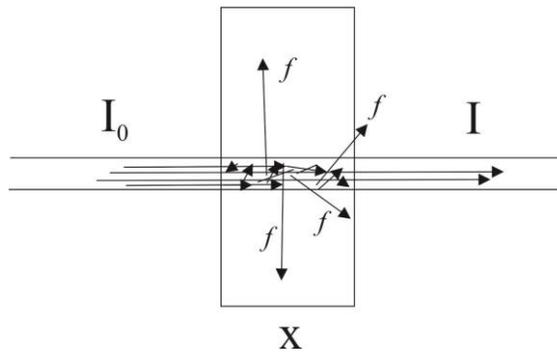


Fig. F.1 Esquema donde se representa el fenómeno descrito por la Ley de Beer-Lambert-Bourger. I_0 es la intensidad inicial del rayo incidente, I es la intensidad de la luz después de atravesar el material y x es el grosor del material. Parte de la luz es dispersada y otra es absorbida por los átomos del material; la que es absorbida se convierte en calor y también produce fluorescencia (rayos en f).

F.2 Los coeficientes de absorción verdadera y de dispersión.

Para explicar la naturaleza de los coeficientes de absorción verdadera y de dispersión es necesario utilizar un modelo microscópico del material. En general, se sabe que la materia está constituida por compuestos, y estos compuestos se pueden modelar desde un punto de vista clásico como dipolos oscilantes, cuyas oscilaciones son tanto amortiguadas como forzadas. Partiendo de la suposición de que el material es un dieléctrico compuesto de muchos dipolos, primero describamos a un dipolo, utilizando la dinámica de una partícula cargada negativamente y considerando la interacción con otros dipolos. Con estas hipótesis se tiene la siguiente ecuación [Jackson, p 309 ec. 7.49]:

$$m \left[\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{x} \right] = -e \mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) \quad (\text{F.3})$$

Donde t es el tiempo, γ un coeficiente de amortiguamiento debido a la interacción del dipolo con otros dipolos, $\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t)$ el campo eléctrico de la onda plana, \mathbf{x} el vector de posición de la partícula cargada, m la masa de esta partícula, ω_0 la frecuencia característica del dipolo y e la carga eléctrica de la partícula cargada. Cada término en (3) tiene un significado físico, así: en el miembro izquierdo de la ecuación tenemos la aceleración $\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2}$ de la partícula cargada, una fuerza de amortiguamiento $m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt}$ (la cual es generada tanto por la excitación electrónica y la radiación dipolar como por las colisiones dipolares) y una fuerza $m\omega_0^2 \mathbf{x}$ que hace oscilar al sistema; por otra parte $-e\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t)$ es la fuerza eléctrica que actúa sobre la partícula cargada. Es muy importante hacer notar

que en este modelo se desprecian las contribuciones del campo magnético debido a que es una fuerza muy pequeña en comparación con la fuerza eléctrica.

De antemano se sabe que el momento dipolar \mathbf{P}_e es igual a $-e\mathbf{x}$ [Sears, p 735, ec 21.14], por lo que, si sustituimos esto en (F.3), tenemos que:

$$\frac{d^2\mathbf{P}_e}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{P}_e}{dt} + \omega_0^2\mathbf{P}_e = -\frac{e^2}{m}\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) \quad (\text{F.4})$$

Entonces, si la onda plana varía armónicamente con respecto al tiempo con una frecuencia ω , de tal manera que su variación puede ser descrita por una función $\exp(-i\omega t)$, entonces (F.4) tiene como solución la siguiente [Jackson, p309, ec. 7.50]:

$$\mathbf{P}_e = \frac{e^2}{m}(\omega_0^2 - \omega - i\omega\gamma)^{-1}\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) \quad (\text{F.5})$$

En (F.5), solo se describe un dipolo entre muchos dipolos, por lo que, si indexamos con j a cada una de las frecuencias características de los dipolos en el material y etiquetamos estas frecuencias como ω_{0j} , entonces, por el principio de superposición, tenemos que el vector de polarización (el cual es igual a la suma de todos los momentos dipolares dentro del material) es igual a:

$$\mathbf{P} = N \frac{e^2}{m} \sum_j f_j (\omega_{0j}^2 - \omega - i\omega\gamma)^{-1} \mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) \quad (\text{F.6})$$

En esta ecuación N es el número de partículas cargadas por unidad de volumen y f_j el número de partículas cargadas con frecuencia ω_{0j} .

Para determinar el campo eléctrico \mathbf{E} resultante de la suma de \mathbf{E}_p y \mathbf{P} , se puede aprovechar el hecho de que se sabe que \mathbf{E} debe ser proporcional al campo eléctrico \mathbf{E}_p (por ser un material dieléctrico), por lo que, sin pérdida de generalidad, podemos trabajar con una constante de proporcionalidad igual a la unidad entre \mathbf{E} y \mathbf{E}_p [Rossi, p 344]. Entonces esta igualdad implica que \mathbf{P} y \mathbf{E} son proporcionales, y, que a su vez, el vector de desplazamiento \mathbf{D} , es proporcional tanto a \mathbf{P} como a \mathbf{E} . Estas dos afirmaciones se justifican en el libro de Rossi en la página 345. Estas proporcionalidades propician la siguiente ecuación:

$$\epsilon \mathbf{E} = \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + N \frac{e^2}{m} \sum_j f_j (\omega_{0j}^2 - \omega - i\omega\gamma)^{-1} \mathbf{E} \quad (\text{F.7})$$

Donde ϵ es la permeabilidad dieléctrica del material y ϵ_0 es la permeabilidad del vacío. Si pasamos todo a uno de los lados de la ecuación y factorizamos \mathbf{E} tenemos:

$$\mathbf{E} \left[\epsilon - \epsilon_0 - N \frac{e^2}{m} \sum_j f_j (\omega_{0j}^2 - \omega - i\omega\gamma)^{-1} \right] = \mathbf{0} \quad (\text{F.8})$$

Entonces, como \mathbf{E} no es nulo obtenemos que ϵ debe respetar la siguiente ecuación:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + N \frac{e^2}{m\epsilon_0} \sum_j f_j (\omega_{0j}^2 - \omega - i\omega\gamma)^{-1} \quad (\text{F.9})$$

En general, el llamado “número de onda” k está definido como un número complejo [Jackson, p 310, ec. 7.53]:

$$k = \beta + \frac{i\alpha}{2} \quad (\text{F.10})$$

donde α es el coeficiente de absorción dado en la ecuación (F.1) y β es un valor real. Por otra parte, el índice de refracción n se define como [Sears, p 1124, ec 33.1]

$$c/v \quad (\text{F.11})$$

Además, sabemos que n se relaciona tanto con k como con ϵ y ϵ_0 [Jackson, p 296, ec 7.5] , para un medio dieléctrico de siguiente manera:

$$\sqrt{\epsilon/\epsilon_0} = n = \frac{kc}{\omega} \quad (\text{F.12})$$

Si usamos (F.11) y (F.12) se obtiene:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{F.13})$$

Por otro lado, si elevamos al cuadrado a k de acuerdo a la ecuación (F.10), tenemos que:

$$k^2 = \beta^2 - \frac{\alpha^2}{4} + i\beta\alpha \quad (\text{F.14})$$

Entonces, utilizando (F.13) y (F.14), puesto que, las partes reales e imaginarias de estas ecuaciones deben ser correspondientemente iguales, se pueden obtener las siguientes igualdades:

$$\beta^2 - \frac{\alpha^2}{4} = \frac{\omega^2}{c^2} \text{Re } \epsilon / \epsilon_0 \quad (\text{F.15})$$

$$\beta\alpha = \frac{\omega^2}{c^2} \text{Im } \epsilon / \epsilon_0 \quad (\text{F.16})$$

Si se cumple la condición de que $\alpha \ll \beta$ (esto ocurre siempre y cuando no exista una gran absorción de la luz por el material o bien si $\text{Re } \epsilon$ es negativo) entonces (F.15) y (F.16) se convierten en:

$$\beta^2 \approx \frac{\omega^2}{c^2} \text{Re } \epsilon / \epsilon_0 \quad (\text{F.17})$$

$$\beta\alpha = \frac{\omega^2}{c^2} \text{Im } \epsilon / \epsilon_0 \quad (\text{F.18})$$

Ahora, si dividimos (F.18) entre (F.17) y después despejamos α obtenemos:

$$\alpha \approx \frac{\text{Im } \epsilon}{\text{Re } \epsilon} \beta \quad (\text{F.19})$$

Por otra parte, si obtenemos la raíz cuadrada de (F.15), entonces:

$$\beta \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\text{Re } \epsilon / \epsilon_0} \quad (\text{F.20})$$

Estas últimas ecuaciones nos permiten conectar a la Ley de Beer-Lambert-Bourguer con lo que sucede microscópicamente en el material. Es evidente que α depende de ω , tal y como se mencionó en la sección titulada La ley de Beer-Lambert-Bourguer. α depende, a su vez, de los diferentes valores de ω_{0j} y, de manera implícita, de ρ mediante el número N .

Con base en el modelo dipolar recién expuesto, podemos decir que cuando la luz atraviesa un medio translúcido, la atenuación de su intensidad es causada por la excitación de los dipolos. Sin embargo, la estructura espectral es producida por las colisiones entre los dipolos dentro del material y la interferencia incoherente con las ondas secundarias generadas por los dipolos, entre otras causas; la excitación de los dipolos y las colisiones entre ellos dan lugar a α_v y la interferencia incoherente con las ondas secundarias a α_d .

Si graficamos ϵ en función de la frecuencia se obtiene un par de gráficas como las que aparecen en la Fig. F.2. Sabemos que ϵ se relaciona con el índice de refracción como se puede ver en la ecuación (12). Haciendo uso de este hecho podemos interpretar las gráficas de la siguiente manera. Observemos que en las frecuencias cercanas a las frecuencias características de un material tenemos un aumento drástico de la parte imaginaria. Éste corresponde a una atenuación de la luz. Por otro lado, la parte real nos habla de cómo se desvían los rayos de luz. El fenómeno que vemos en la Fig. F.3, se llama dispersión anómala y se da porque la luz, que atraviesa al

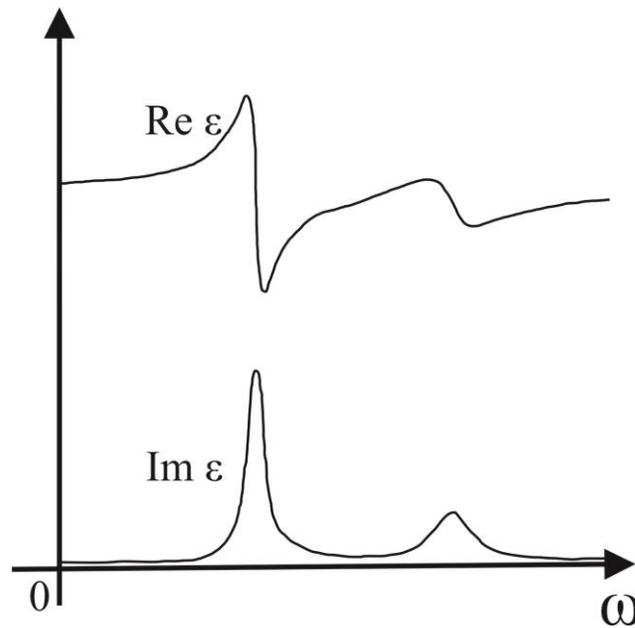


Fig. F.2 Gráficas de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica con respecto a la frecuencia angular entorno a dos frecuencias características [Jackson, p 311]. La región de dispersión anómala es alrededor de un máximo local de la parte imaginaria; esta región coincide con el intervalo de absorción.

material, tiene una frecuencia que coincide con la de algunos dipolos del material. Los intervalos de frecuencias en donde hay dispersión anómala son los mismos en donde hay absorción verdadera.

F.3 El concepto de densidad óptica.

Los espectros de absorción de una muestra obtenidos con un espectrofotómetro normalmente muestran una gráfica entre un parámetro adimensional conocido como densidad óptica (DO) [Hernández, 1980], en el eje de las ordenadas, y la longitud de onda, de la luz incidente, en el eje de las abscisas. DO se define como [Medrano, Tesis, p 32]:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{F.21})$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz antes de atravesar el material bajo estudio e I es la intensidad después de atravesar este material. Si el material tiene un grosor Δx entonces, aplicando (F.2), se obtiene que:

$$DO = \log \frac{I_0}{I_0 e^{-\alpha \Delta x}} = \log \frac{1}{e^{-\alpha \Delta x}} \quad (\text{F.22})$$

A partir de esta ecuación y utilizando las propiedades de la función logaritmo tenemos que se encuentra una relación entre DO y α :

$$DO = \log \frac{1}{e^{-\alpha \Delta x}} = \log 1 - \log e^{-\alpha \Delta x} = 0 - (-\alpha \Delta x) \log e = \alpha \Delta x \log e \quad (\text{F.23})$$

Despejando α , tenemos que:

$$\alpha = \frac{DO}{\Delta x \log e} = \left(\frac{1}{\log e} \right) \frac{DO}{\Delta x} = 2.30261 \frac{DO}{\Delta x} \quad (\text{F.24})$$

Esta ecuación nos dice que si Δx es constante, entonces DO depende de las mismas variables que el coeficiente de absorción, es decir, de elementos químicos que constituyen al material (absorción verdadera) y los estados de agregación de éste (absorción por dispersión). Normalmente α se expresa en función de la frecuencia ω (o la longitud de onda) de la luz incidente, por lo que la DO también dependerá de esta variable.

G. El fenómeno de absorción óptica en halogenuros alcalinos impurificados con Eu^{2+}

Se sabe que el espectro de absorción (una gráfica de la absorción del material contra longitud de onda) del ion Eu^{2+} dentro de una matriz de halogenuros alcalinos tipo F , consiste de dos bandas anchas en la región UV del espectro electromagnético (véase la Fig. G.1) [Murrieta *et al.*, 1983]. Por lo que, a continuación, explicaremos de manera detallada el origen del espectro de absorción, la existencia de dos bandas de absorción y la estructura de estas bandas.

Con base en la sección titulada “El entorno iónico del ion Eu^{2+} en el interior de un halogenuro alcalino tipo F ”, podemos suponer que el ion Eu^{2+} se encuentra, en una primera aproximación, en un entorno iónico,

dentro de la matriz, que puede ser modelado geoméricamente como se ilustra en la Fig. G.2 [Hernández, 1980, p 17]. La simetría del entorno iónico alrededor del ion Eu^{2+} ocasiona que el campo cristalino local separe al nivel de energía correspondiente al orbital $5d$, el cual está 5 veces degenerado (ya que m_l puede tomar cinco valores diferentes: -2, -1, 0, 1 y 2), en un nivel doblemente degenerado e_g y en uno triplemente degenerado t_{2g} ; este último es el nivel de energía más bajo si el ion Eu^{2+} está en el interior de un halogenuro alcalino tipo F . La separación entre sí de los niveles de energía e_g y t se conoce como la separación $10Dq$ y esta separación es la que nos da información acerca de la intensidad del campo cristalino local. Para mayores detalles de cómo se obtiene esta separación a partir de la función de onda del electrón en el átomo, se puede consultar las ecuaciones 2.10 y 2.11 de la página 10 del libro de Sugano, Tanabe y Kamimura [1970].

Para contestar la pregunta de cómo es que se forman las dos bandas de absorción detallaremos el diagrama de la Fig. G.3. Primero, cuando la luz UV atraviesa un halogenuro alcalino impurificado con el ion Eu^{2+} , ocurre que este ion es excitado y, por tanto, el electrón que está situado en el orbital $4f$ es promovido al orbital $4f5d$,

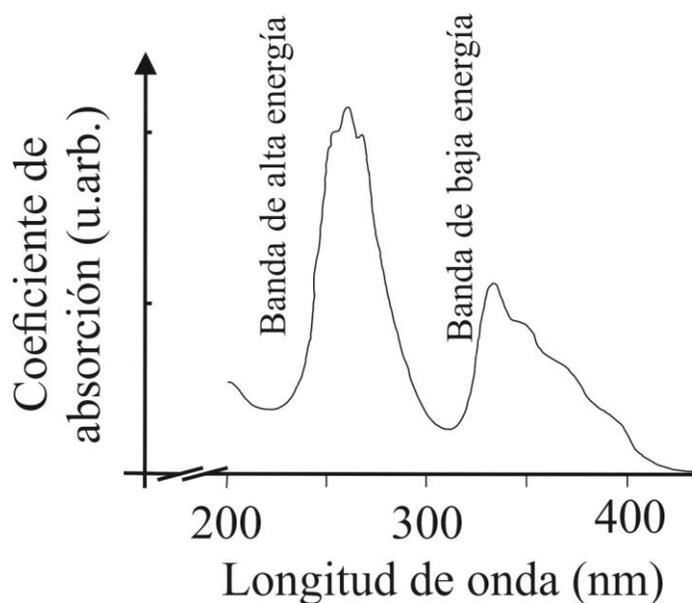


Fig. G.1 Espectro de absorción tomado a temperatura ambiente de un cristal recién templado de NaCl impurificado con el ion divalente de europio. La concentración del europio es de 600 ppm [Lopez *et al.*, 1980].

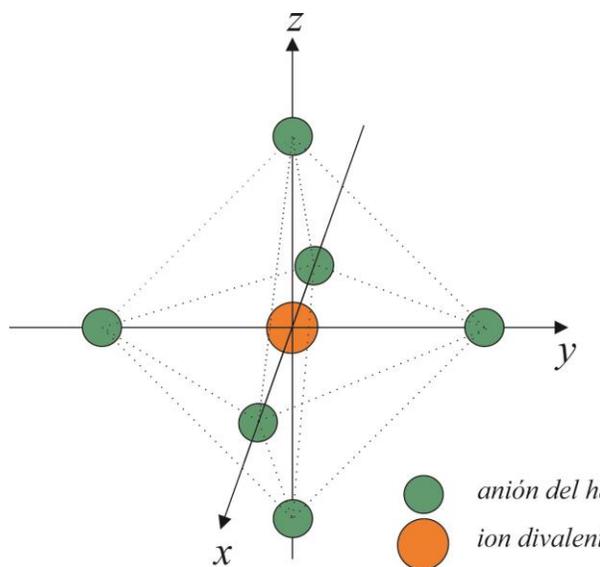


Fig. G.2 Aquí se muestra cómo se sitúa el ion divalente de europio, al sustituir un catión dentro de un halogenuro alcalino. De acuerdo con Hernández (1980) y Murrieta *et al.* (1983), se puede aproximar que la simetría en este sistema es cúbica octaédrica.

en cualquiera de sus niveles e_g o t . Estas dos posibles transiciones del electrón dan origen a las dos bandas de absorción. Por consiguiente, esta luz se ve atenuada en intensidad y, si recurrimos a la descripción corpuscular de la luz, podemos decir que un cierto porcentaje de fotones no atraviesan al material debido a transiciones electrónicas $4f \rightarrow 4f5d(e_g)$ y $4f \rightarrow 4f5d(t_{2g})$. Ahora, la razón por la cual hay bandas anchas de absorción se debe a que no todos los electrones en el estado base tienen el mismo estado vibracional; de la misma manera

sucede con los electrones en los niveles e_g y t_{2g} . Consecuentemente, a partir del espectro de absorción podemos saber cómo se distribuyen estadísticamente las brechas energéticas entre el estado base y los estados excitados, del ión Eu^{2+} , e_g y t_{2g} . La estructura general de las bandas de absorción del ion Eu^{2+} en el interior de un halogenuro alcalino tipo F (Fig. G.2.a) se puede explicar completamente considerando, además de una fuerte división del nivel $5d$ en sus orbitales t_{2g} y e_g , una fuerza de repulsión electrostática y de intercambio entre los electrones $5d$ y $4f$.

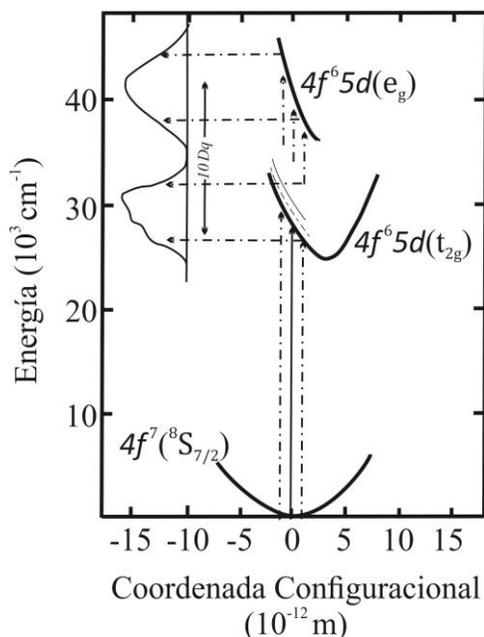


Fig. G.3 Transiciones responsables de la absorción y su espectro [Murrieta *et al*, 1983].

H El fenómeno de fluorescencia.

H.1 ¿Qué es la fluorescencia?

En el libro titulado “Antología de la fluorita” [1948], David Shields nos dice que “...la fluorita, también conocida como fluoruro de calcio, es un mineral no metálico de coloraciones sumamente variadas. El hombre conoció la fluorita en la antigüedad y la aprovechó para los fines más variados; de entre estos, se encuentra las placas ornamentales y otros adornos. El nombre de este mineral deriva de la palabra latina *fluere*, que significa fluir lo cual indica que los romanos probablemente conocieron sus propiedades como fundente. Los cristales

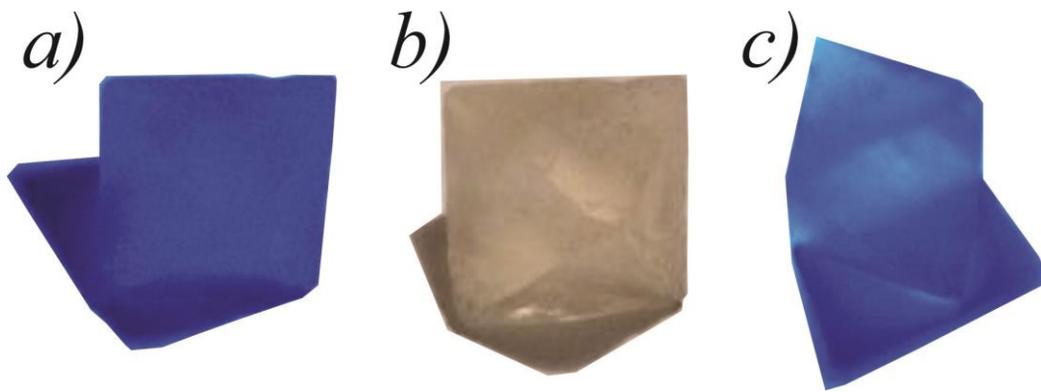


Fig. H.1. En estas imágenes se muestra a una pieza de fluorita iluminada en *a)* por luz con longitud de onda de 254 nm, *b)* por luz blanca y *c)* por luz de longitud de onda de 365 nm.

transparentes y sin color de la fluorita exhiben un tinte azulado cuando son iluminados [véase en la Fig. H.1], y esta propiedad, por lo mismo, ha recibido el nombre de fluorescencia...”.

La fluorescencia es la propiedad de los materiales que consiste en absorber la luz de una longitud de onda particular y, después, en un breve intervalo de tiempo (denominado el tiempo de vida de fluorescencia) reemite luz a longitudes de onda más largas [Herman, 1998]. La fluorescencia tiene una explicación que extiende nuestra percepción hasta aquí planteada con respecto a las transiciones electrónicas en el interior del átomo (o molécula según sea el caso). Por ello, explicaremos lo elemental para entender la fluorescencia.

En el diagrama *a)* de la Fig. H.2 observamos las gráficas de la energía contra la coordenada configuracional. Estas curvas están representando la energía potencial que mantiene ligado a los electrones en cierto orbital atómico o molecular; B y E1 representan el estado base y el estado excitado, respectivamente. Cuando un electrón está confinado en un pozo de potencial, como los de las gráficas B y E1, éste tiene diferentes formas de distribuirse en el espacio: en otras palabras, el electrón tiene, para una energía cuantizada dada, una función de distribución electrónica. Cada función de distribución nos dice cuál es la probabilidad de encontrar un electrón en una región del espacio. Las áreas sombreadas en la Fig. 1*a* representan la probabilidad de encontrar al electrón, por lo que las únicas transiciones permitidas entre el estado base y el excitado son aquellas

en
las
que
las

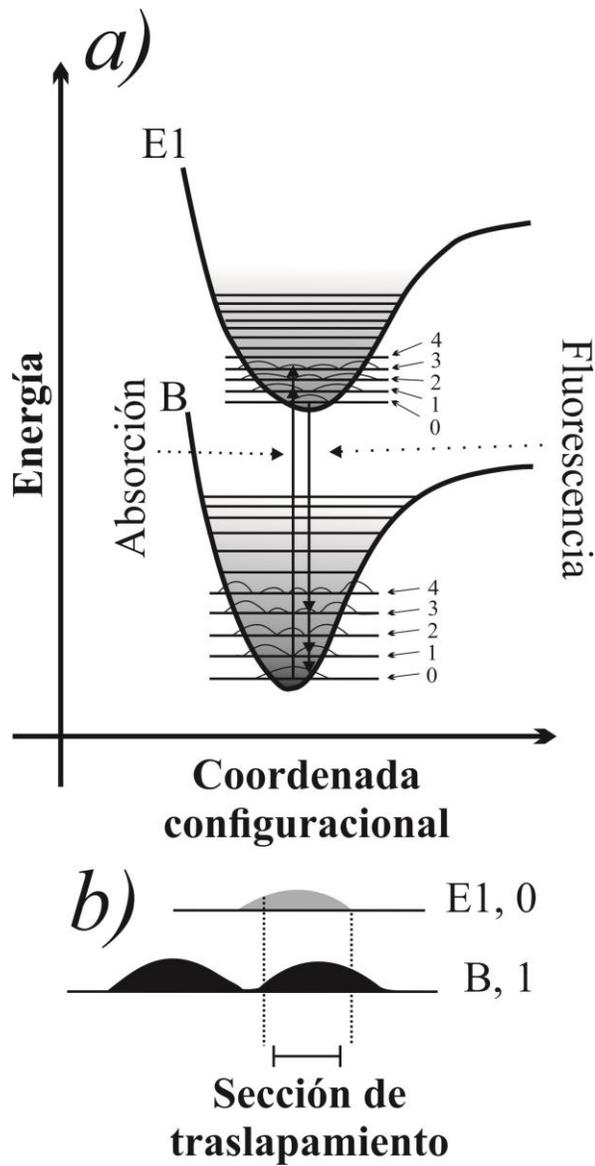


Fig. H.2 En *a)* [Herman, 1998] se tiene el diagrama de transiciones entre el nivel de energía B y el E1. Cada nivel de energía tiene 5 funciones de distribución las cuales fueron enumeradas. Las líneas flechadas se refieren a transiciones permitidas entre los dos niveles; las flechas que se dirigen hacia arriba son de absorción y las que van hacia abajo son las de fluorescencia. En *b)* se muestran dos funciones de distribución electrónica en distintos niveles energéticos en los cuales hay transición electrónica; en esta imagen se hace evidente que la transición es permitida por un traslapamiento de las funciones de distribución.

funciones de distribución se traslapan en la mayor cantidad de área posible (véase Fig. H.1*b*). Si seguimos con este diagrama notaremos que hay dos tipos de flechas: unas apuntan hacia arriba, las cuales representan las transiciones debido a la absorción y otras hacia abajo, las que indican la transición de electrones que causan la fluorescencia [Herman, 1998].

H.2 El espectro de fluorescencia y el corrimiento de Stokes

El espectro de fluorescencia se puede obtener excitando el material, con una longitud de onda fija, de forma tal que observemos fluorescencia y, a su vez, midamos la intensidad de la luz para cada longitud de onda emitida. Este espectro es generado por transiciones electrónicas en el interior del átomo (o molécula) que van desde el fondo del pozo de potencial, refiriéndonos a la Fig. H.2.a, del nivel E1 hasta el nivel B en alguno sus estados permitidos.

La fluorescencia de un material generalmente está desplazada a longitudes de onda más largas que las de absorción, ya que la emisión ocurre desde el estado excitado de más baja energía hasta el estado base. La brecha energética entre la energía de absorción y la de fluorescencia se conoce como corrimiento de Stokes. La existencia del corrimiento de Stokes es fundamental para hacer que la espectrometría de fluorescencia sea una técnica muy sensible, puesto que permite medir intensidades pequeñas de la luz emitida [Herman, 1998].

Es importante mencionar que nuestro interés en el fenómeno de fluorescencia se enfocará en el ion Eu^{2+} . Por consiguiente, en las próximas secciones se explicarán las transiciones electrónicas correspondientes a la fluorescencia del ion Eu^{2+} en el interior de un halogenuro alcalino, la estructura del espectro de fluorescencia, y, finalmente, describiremos el espectrofotómetro de fluorescencia que se utilizará en esta tesis.

I El fenómeno de fluorescencia óptica en halogenuros alcalinos impurificados con Eu^{2+}

En el capítulo anterior se dijo que cuando el ion Eu^{2+} dentro de la matriz de halogenuros alcalinos era excitado, promovía un electrón del orbital $4f$ y éste subía al orbital $4f^65d$ con la energía ganada. Sin embargo, los electrones que llegan a este orbital no mantienen este estado de manera permanente, sino que tienden a su estado basal. Por lo tanto, los electrones que estén en el nivel e_g o bien en t_{2g} van a regresar al $4f$. Con base en observaciones experimentales, se ha deducido que existen dos tipos de pares de transiciones electrónicas del ion excitado Eu^{2+} dentro de una matriz cristalina en la que el anión corresponde un halógeno [Murrieta *et al*, 1983]. Uno de los pares de transiciones no emite radiación debido a que un estado excitado del orbital $4f$ tiene una

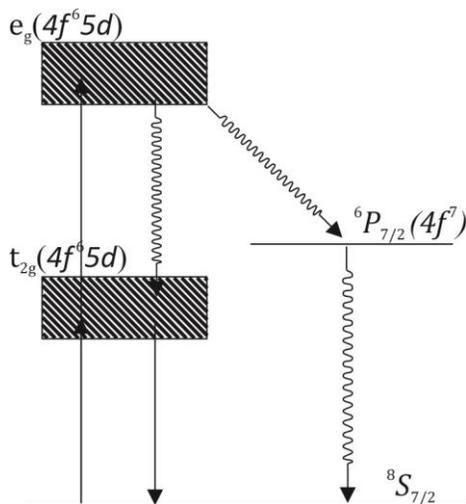


Fig. I.1 Diagrama de transiciones electrónicas [Murrieta *et al*, 1983]

debido a la transición $4f5d \rightarrow 4f$. Es decir, que si un electrón se encuentra en el nivel e_g , entonces éste emite fonones hasta que desciende al nivel t_{2g} y, de aquí, el electrón sufre una transición que va desde t_{2g} hasta el

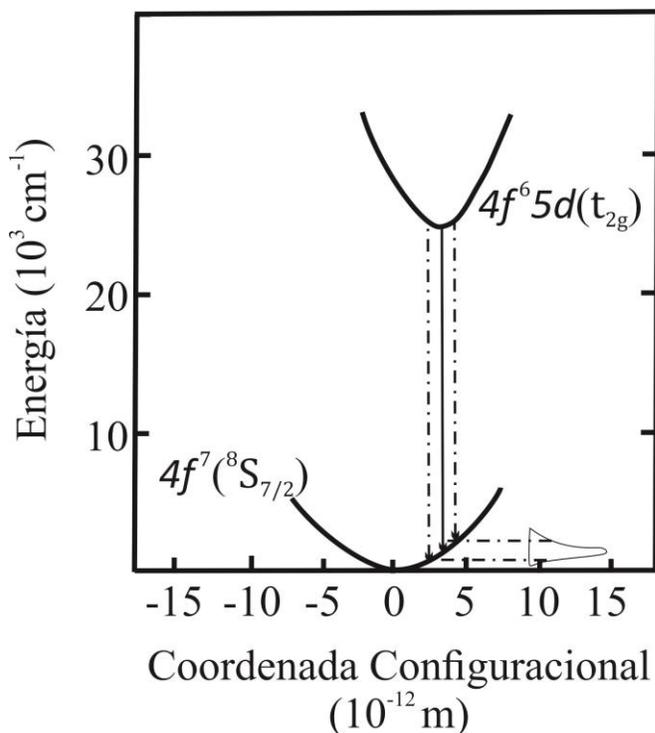


Fig. I.2 Aquí se muestran las transiciones responsables de la fluorescencia y del espectro de fluorescencia del ion Eu^{2+} en un halogenuro alcalino.

energía muy alta en comparación con el nivel t_{2g} (véase la Fig. I.1.). Por lo que, si un electrón está en el nivel e_g , el electrón descenderá energéticamente hasta al orbital $4f$ pero en un estado excitado del ion Eu^{2+} , que en notación espectroscópica es ${}^6P_{7/2}$, para que, finalmente, el electrón tenga una transición intraconfiguracional $4f \rightarrow 4f$ que va del estado ${}^6P_{7/2}$ hasta ${}^8S_{7/2}$. El segundo par de transiciones emite radiación

estado basal del orbital $4f$. Empero, se han observado en estudios de halogenuros alcalinos tipo F impurificados con el ion Eu^{2+} que las transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ no suceden [Murrieta *et al*, 1983]. Por lo tanto, la transición $4f5d(t_{2g}) \rightarrow 4f({}^8S_{7/2})$ es la que explica la fluorescencia del ion Eu^{2+} en el interior del halogenuro alcalino. Entonces, después de que la luz en la región UV excita al Eu^{2+} suceden las transiciones $4f({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f5d(t_{2g})$ y $4f({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f5d(e_g)$. Debido a la relajación del electrón, éste tiende a su estado basal liberando un fotón cuya longitud

de onda depende de la brecha energética entre $4f5d(t_{2g})$ y $4f({}^8S_{7/2})$. Sin embargo, el espectro de

fluorescencia es ancho, lo cual se debe a que las brechas energéticas entre el estado excitado y el estado basal son distintas para cada electrón. Es muy importante hacer énfasis de que la transición $4f5d(t_{2g}) \rightarrow 4f(^8S_{7/2})$ se da cuando un electrón, en el nivel T_{2g} , está en el estado vibracional más bajo y, y en consecuencia, podemos averiguar, con ayuda del espectro de fluorescencia, cómo es que se distribuyen estadísticamente los niveles vibracionales de los electrones, dentro del pozo de potencial del orbital del $4f$. Está distribución estadística, de acuerdo con Murrieta *et al* (1983), es una función gaussiana para todos los espectros de fluorescencia de halogenuros alcalinos impurificados con el ion Eu^{2+} que hayan sido templados.

J.- Los espectros de fluorescencia de las matrices de KCl: Eu^{2+} , KBr: Eu^{2+} y RbCl: Eu^{2+} .

En las Figs. J.1, J.2 y J.3 se muestran los espectros de fluorescencia y absorción de las matrices de KCl, KBr y RbCl impurificadas con el ion Eu^{2+} , respectivamente. Estos halogenuros alcalinos fueron templados previamente. El tratamiento térmico del templado a temperatura ambiente consiste en elevar la temperatura del cristal, durante cierto tiempo, hasta alcanzar una temperatura bien determinada y, así mantenerlo unos momentos, para que, finalmente, sea enfriado súbitamente a temperatura ambiente. Entonces, si decimos que el templado de un cristal fue de 15 minutos a 773 K, significa que se mantuvo este cristal dentro de un horno durante 15 minutos a una temperatura de 773 K antes de ser enfriado a temperatura ambiente. Estos cristales de KCl, KBr y RbCl tienen espectros de fluorescencia con centros en 419, 423 y 421 nm, respectivamente, y anchos

Espectro de absorción y fluorescencia KCl:Eu²⁺

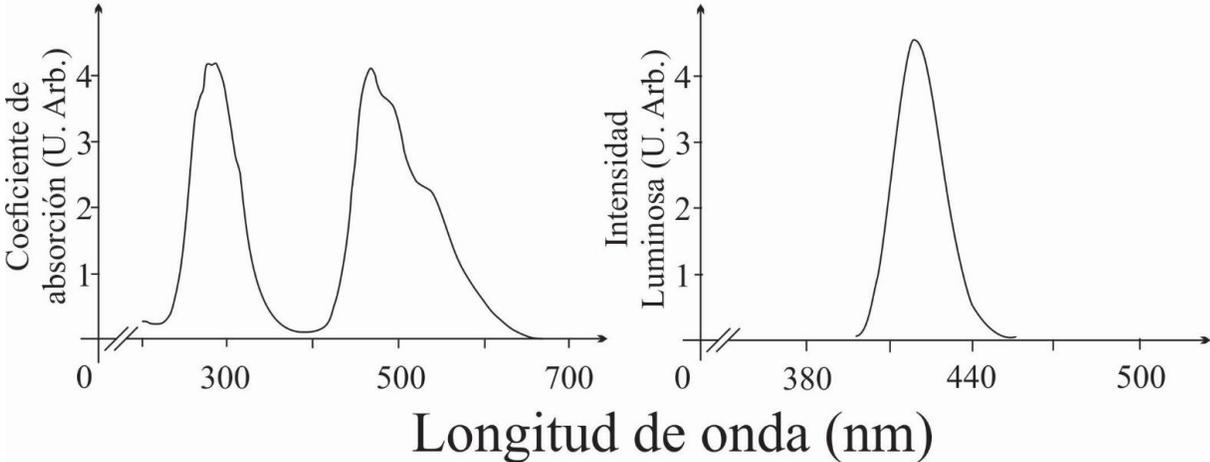


Figura J.1. En este esquema se muestra tanto el espectro de absorción como el de fluorescencia de la matriz de KCl impurificada por el ión divalente de Europio [F.J. Lopez et al, (1980)].

de bandas de 10, 10, y 11 nm, respectivamente. A su vez, las bandas de alta energía de los espectros de absorción de las matrices de KCl, KBr y RbCl tienen centros de gravedad en 41068, 39809 y 40950 cm^{-1} , respectivamente, y las bandas de baja energía tienen sus centros de gravedad en 29120, 28509 y 29030; la separación $10Dq$ entre estas bandas es 11948, 11300 y 11920, respectivamente.

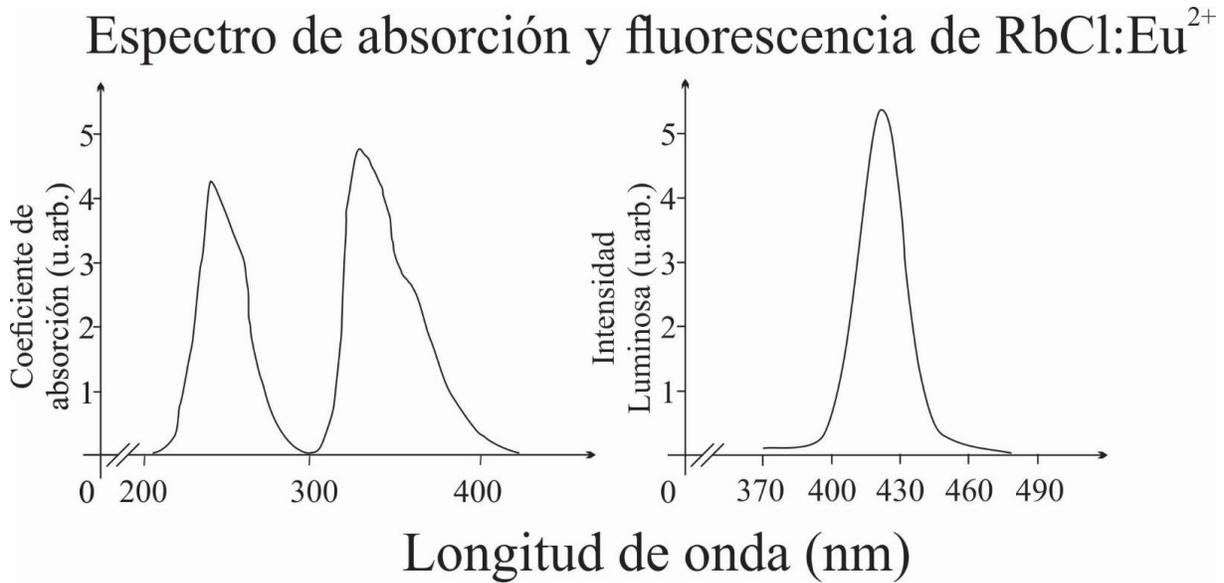


Fig. J.3. En este esquema se muestra tanto el espectro de absorción como el de fluorescencia de la matriz de RbCl impurificada por el ión divalente de Europio [C.P. Medrano et al, (1984)].

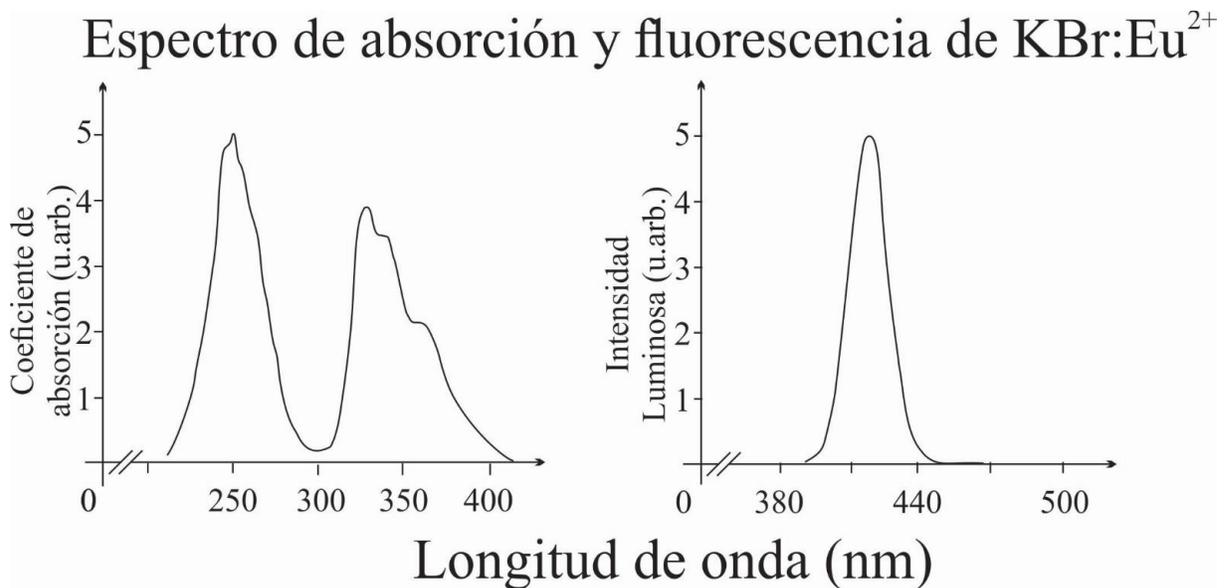


Fig. J.2. En este esquema se muestra tanto el espectro de absorción como el de fluorescencia de la matriz de KBr impurificada por el ión divalente de Europio [M.G. Aguilar et al, (1984)].

K. Programa computacional en Python 3.5 para obtener el valor exacto y preciso del tamaño de una celda

unidad cúbica tipo *F*.

```
__1 #!/usr/bin/env python
__2 -*- coding: utf-8 -*-
__3 #Método de Cohen-Nelson-Riley
__4 import numpy as np
__5 from numpy import *
__6 from numpy.linalg import inv
__7 #def Cohen_Nelson_Riley (A , lambda):
__8 A=np.loadtxt('datos_28032018.txt', delimiter=',')
__9 lambda1=1.540562
__10 m=A.shape
__11 #A es una matriz y, en esta, se guarda la información de los
__12 #ángulos de Bragg
__13 #y sus índices respectivamente
__14 d=zeros((2,m[0]))
__15 for i in range(0,m[0]):
__16     c=zeros((1,3))
__17     d[0,i]=lambda1/(2*sin(A[i,0]*pi/360))
__18     #d(0,i) es la distancia interplanar de i_ésimo ángulo y
__19     #lambda es la longitud de onda de los rayos X difractándose;
__20     #la formula anterior
__21     #corresponde a la ley de Bragg
__22     c[0,0]=lambda1/(2*sin((A[i,0]+(A[i,1]/2))*pi/360))
__23     c[0,1]=lambda1/(2*sin((A[i,0]-(A[i,1]/2))*pi/360))
__24     #c[0,k] corresponde a las cotas inferior y superior de la
__25     #distancia
__26     #a la distancia interplanar. A[1,i] corresponde a la
__27     #incertidumbre asociada
__28     #2theta donde theta es el ángulo de Bragg
__29     c[0,2]=max( d[0,i]-c[0,0],c[0,1]-d[0,i])
__30     d[1,i]=c[0,2]
__31     #la incertidumbre asociada a la distancia interplanar d[0,i]
__32     #será el valor
__33     #máximo de las diferencias entre la cota superior e inferior
__34     #de las distancias
__35     #interplanares con respecto a la distancia interplanar. La
__36     #incertidumbre asociada
__37     #a la distancia interplanar d[0,i] la guaramos en d[1,i]
__38 #En este primer "for" se calcula las distancia interplanares
__39 #para cada ángulo correspondiente a un pico de difracción
__40 #Como al sistema se le puede asociar una estructura cúbica, el
__41 #cálculo del parámetro
__42 #de la celda unidad es sencillo
__43 I=zeros((1,m[0]))
__44 J=zeros((1,m[0]))
__45 K=zeros((1,m[0]))
```

```

_46 a=zeros((3,m[0]))
_47 for i in range(0,m[0]):
_48     I[0,i]=int(A[i,2]/100)
_49     J[0,i]=int((A[i,2]-100*I[0,i])/10)
_50     K[0,i]=A[i,2]-(I[0,i]*100)-(J[0,i]*10)
_51     a[0,i]=d[0,i]*
            sqrt(I[0,i]*I[0,i]+J[0,i]*J[0,i]+K[0,i]*K[0,i])
_52     a[1,i]=d[1,i]*
            sqrt(I[0,i]*I[0,i]+J[0,i]*J[0,i]+K[0,i]*K[0,i])
_53     a[2,i]=(cos(A[i,0]*pi/360))*(cos(A[i,0]*pi/360))
_54 #la rutina anterior obtiene un valor del parámetro de celda
_55 #unidad asociado a cada pico de difracción, además le asociamos,
_56 #a cada valor de la celdad unidad, el
_57 #coseno
_58 #cuadrado del ángulo de Bragg; por medio de las distancias
_59 #interplanares y los cosenos cuadrados se realiza el método
_60 #de Nelson-Riley-Cohen
_61 BM=zeros((2,3))
_62 YS=zeros((1,m[0]))
_63 AS=zeros((2,m[0]))
_64 YC=zeros((1,m[0]))
_65 YI=zeros((1,m[0]))
_66 #Antes de continuar, se realiza un ajuste de mínimos cuadrados
_67 #de las incertidumbres
_68 #superiores, inferiores y los valores centrales de las
_69 #distancias interplanares, como
_70 #ordenadas, y los cosenos del ángulo de bragg como abscisas
_71 for i in range (0,m[0]):
_72     AS[0,i]=a[2,i]
_73     AS[1,i]=1
_74     YS[0,i]=a[0,i]+a[1,i]
_75     YC[0,i]=a[0,i]
_76     YI[0,i]=a[0,i]-a[1,i]
_77 BM[0,0]=dot(dot(inv(np.dot(AS,np.transpose(AS))),AS),
            np.transpose(YS))[0]
_78 BM[0,1]=dot(dot(inv(np.dot(AS,np.transpose(AS))),AS),
            np.transpose(YC))[0]
_79 BM[0,2]=dot(dot(inv(np.dot(AS,np.transpose(AS))),AS),
            np.transpose(YI))[0]
_80 BM[1,0]=dot(dot(inv(np.dot(AS,np.transpose(AS))),AS),
            np.transpose(YS))[1]
_81 BM[1,1]=dot(dot(inv(np.dot(AS,np.transpose(AS))),AS),
            np.transpose(YC))[1]
_82 BM[1,2]=dot(dot(inv(np.dot(AS,np.transpose(AS))),AS),
            np.transpose(YI))[1]
_83 #La matriz BM tiene guardadas la información de las pendientes y
_84 #ordenadas al origen ajustadas
_85 #mediante el método de mínimos cuadrados
_86 #A continuación se definirá la región experimental
_87 y1=max(d[0,:]+d[1,:])
_88 y2=min(d[0,:]-d[1,:])
_89 x1=max(a[2,:])

```

```

_90 x2=min(a[2,:])
_91 #A partir de la región experimental se determinará las
_92 intersecciones entre las rectas
_93 #ajustadas y los límites de la zona experimental
_94 PIA=zeros((1,2))
_95 PIB=zeros((1,2))
_96 PSA=zeros((1,2))
_97 PSB=zeros((1,2))
_98 if BM[0,2]*x1+BM[1,2]>=y2 and BM[0,2]*x2+BM[1,2]>=y2:
_99     PIA[0,0]=x1
100     PIA[0,1]=BM[0,2]*x1+BM[1,2]
101     PIB[0,0]=x2
102     PIB[0,1]=BM[0,2]*x2+BM[1,2]
103 elif BM[0,2]*x1+BM[1,2]>=y2 and BM[0,2]*x2+BM[1,2]<=y2:
104     PIA[0,0]=x1
105     PIA[0,1]=BM[0,2]*x1+BM[0,2]
106     PIB[0,0]=(y2-BM[1,2])/BM[0,2]
107     PIB[0,1]=y2
108 elif BM[0,2]*x1+BM[1,2]<=y2 and BM[0,2]*x2+BM[1,2]>=y2:
109     PIA[0,0]=(y2-BM[1,2])/BM[0,2]
110     PIA[0,1]=y2
111     PIB[0,0]=x2
112     PIB[0,1]=BM[0,2]*x2+BM[1,2]
113 if BM[0,0]*x1+BM[1,0]>=y1 and BM[0,0]*x2+BM[1,0]>=y1:
114     PSA[0,0]=x1
115     PSA[0,1]=BM[0,0]*x1+BM[1,0]
116     PSB[0,0]=x2
117     PSB[0,1]=BM[0,0]*x2+BM[1,0]
118 elif BM[0,0]*x1+BM[1,0]>=y1 and BM[0,0]*x2+BM[1,0]<=y1:
119     PSA[0,0]=x1
120     PSA[0,1]=BM[0,0]*x1+BM[1,0]
121     PSB[0,0]=(y2-BM[1,0])/BM[0,0]
122     PSB[0,1]=y2
123 elif BM[0,0]*x1+BM[1,0]<=y1 and BM[0,0]*x2+BM[1,0]>=y1:
124     PSA[0,0]=(y2-BM[1,0])/BM[0,0]
125     PSA[0,1]=y2
126     PSB[0,0]=x2
127     PSB[0,1]=BM[0,0]*x2+BM[1,0]
128 #Obtuvimos cuatro puntos que son las intersecciones de los
129 #límites experimentales
130 #y las rectas ajustadas
131 ba=zeros((1,2))
132 if abs(PSB[0,0]-PIA[0,0])>=0 and abs(PSA[0,0]-PIB[0,0])>=0:
133     ba[0,0]=(PSB[0,0]*PIA[0,1]-PSB[0,1]*PIA[0,0])/(PSB[0,0]-PIA[0,0])
134     ba[0,1]=(PSA[0,0]*PIB[0,1]-PSA[0,1]*PIB[0,0])/(PSA[0,0]-PIB[0,0])
135 d1=abs(ba[0,0]-BM[1,1])
136 d2=abs(ba[0,1]-BM[1,1])
137
138 dM=max(d1,d2)
139
140 k=0
141 j=-1

```

```
142
143 while (k==0):
144     j=j+1
145     k=int(dM*(10**(j)))
146 D=zeros((1,2))
147 D[0,1]=round(dM,j)
148 D[0,0]=round(BM[1,1],j)
149
150 print (D[0,0],'+/-',D[0,1], 'ångströms')
```

Referencias

- Aguilar, A.M., Benítez, F., Verdiguél, H., Aguilar, G.S, Camarillo, E., Hernández, J.A, Cabrera, E.B y Murrieta, H.S. (1998) “*Optical studies of divalente europium doped mixed KCl-KBr crystals*” Radiat. Eff. Def. Solids 145, 233-244.
- Aguilar, M.G., Rubio, J.O., López, F.J., García-Solé, J y Murrieta, H.S. (1982) “*Optical absorption and fluorescence investigation of the precipitated phases of Eu^{2+} in KBr single crystals*”, Solid State Communications. 44, 2, 141-144.
- Bedolla, C.A. (2011). “*Jaime Keller Torres (1936-2011)*” Educación química, 22.
- Beiser, A. (1980). “*Conceptos de Física Moderna.*” Edo. De México: McGraw-Hill de México, S.A. de C.V.
- Bridgman, P.W. (1924) “*Physical properties of single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc and Tin*”, Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 60 6 305-383.
- Campos-González, M.A. (2016) “*Propiedades ópticas de crecimientos cristalinos obtenidos a partir de fundentes mixtos de halogenuros alcalinos*”, Tesis Profesional, Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM.
- Chang, Raymond (2008) “*Química General*”, 4ª ed McGraw-Hill, México.
- Clark, A., Pérez, R., Aceves, R., Hernández, J. A. y Rubio, J.O. (1987) “*Optical, electrón paramagnetic Resonance, and ionic thermocurrent investigation of divalent europium in $\text{Na}_{x-1}\text{K}_x\text{Cl}$ and $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$* ”, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. 14, 91-104.
- Cordero-Borboa, A.E., Flores-Jiménez, C., Campos-González, M.A., Hernández-Alcántara, J.M. y Murrieta-Sánchez, H., (2012) “*Optical properties of Eu^{2+} -ions immersed as substitutional impurities in a novel spatially-coherent composite host a obtained from a melt of KCl, KBr and KI*”, J. Phys. Chem. Solids. 73, 1235-1239.
- Cordero-Borboa, A.E. y Campos-González, M.A. (2012) “*Optical properties of Eu^{2+} -ions immersed as substitutional impurities in a mixed KBr-RbBr host*”, Solid State Communications 152, 341-344.

- Cordero Borboa 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.
- Coulston G., C. (1981) “*Dictionary of Scientific Biography Vol. VI*” (Charles Scribbers Sons, New York, USA)
- Cullity, B.D. (1977). “*Elements of X-Ray Diffraction*” (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Indiana, USA)
- D.B.Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra. (2001) “*Alkali Halides: A handbook of Physical Properties of Materials.*” (Springer-Verlag, Berlín)
- Herman B. (1998) “*Fluorescence Microscopy*” (Springer)
- Guinier, A., (1984) “*The Structure of Matter, from the blue sky to liquid crystals*” (Edwards Arnold, London)
- Compton A. H., & K. Allison, S. (1925) “*X-Rays in Theory and Experiment*” (D. Van Nostrand Company Inc., USA)
- Kitaygorodsky, A. I. (1984) “*Mixed Crystals Vol 33*” (Springer Series in Solid State Sciences)
- Jackson, J.D. (1975) *Frequency Dispersion Characteristics of Dielectrics, Conductors, and Plasmas en “Classical Electrodynamics.”* (John Wiley & Sons, Inc, New York, USA)
- Jenkins, A. F. & White H. E. (1957) “*Fundamentals of Optics*” (McGraw-Hill Book Company, New York, USA)
- Levine N. I. (2001) “*Quantum Chemistry*” (Prentice Hall, USA)
- López, F.J., Murrieta, H.S., Hernández, J.A. y Rubio, J.O. (1980) “*Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals*”, *Phys. Rev. B*, 22, 12, 6428-6439.
- Martínez-González, J.U., (2018) “*Estructura y propiedades ópticas de absorción y emisión de un cristal ternario de KCl, KBr y RbBr impurificado con el ion Eu^{2+}* ”, Tesis Profesional, Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM.
- Medrano, C.P., Murrieta H.S. y Rubio J.O. (1984) “*Europium precipitation in monocrystalline RbCl and RbBr monitored by optical techniques*”, *Journal of Luminescence*, 29, 223-233.

- Medrano, C.P. (1983) "*Estudio de las fases precipitadas de Eu²⁺ en monocristales de RbCl y RbBr utilizando las técnicas de absorción ópticas y fotoluminiscencias*". Tesis Doctoral, CDMX: UNAM.
- Millán-Malo, B.M. (1991) "*Difracción de rayos X por el método de Debye-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños en la celda unidad de los cristales*", Tesis Profesional, Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM.
- Mijangos, R.R., Alvarez, E., Pérez-Salas, R., y Duarte, C. (2004) "*Optical study of a novel dielectric ternary cristal doped with europium*" *Optical Materials* 25, 279-283.
- Mijangos, R.R., Cordero-Borboa, A., Alvarez, E. y Cervantes, M. (2001) "*Optical study in a novel quaternary ionic cristal doped with europium*" *Phys. Lett. A* 282, 198-200.
- Mijangos, R.R., Cordero-Borboa, A., Camarillo, E., Riveros, H. y Castaño, V.M. (1998) "*A novel ternary alkali-halide crystal*" *Phys. Lett. A* 245, 123-226.
- Mijangos R.R., Riveros, H., Álvarez, E., Atondo, M., Vázquez-Polo, G. y González, G.M., (2003) "*Defects in a novel ionic mixed crystallographic family*" *Radiat. Eff. Def Solids* 158, 513-519.
- Moffatt, W.G., Pearsall, G.W. & Wulff, J. (1964). "*Structure, Volume I: The Structure and Properties of Materials.*" New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Moroyoqui-Estrella, G., Péres Salas, R. y Mijangos, R.R. (2011) "*A generalized rule of average for glow peak temperatura of ternary alkali halide systems*" *Revista Mexicana de Física* 57, 2, 154-157
- Murrieta, H.S., Hernández, J.A. y Rubio, J.O. (1983) "*About the optical properties of the Eu-ion as an impurity in non-metallic crystals*" *KINAM* 5, 75-121.
- Nelson, J.B. y Riley, D.P. (1945) "*An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals.*" *Proc. Phys. Soc.* 57, 160-177.
- Pauling, L. (1960). "*The nature of the chemical bond and the structure of molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry.*" Ithaca, New York: Cornell University Press.
- Pedrero, E.N., Hernández, J.A, Orozco, E.M y Murrieta, H.S. (1996) "*Precipitation processes of divalent europium ions in NaBr_{1-x}Cl_x mixed crystals*" *Radiat. Eff. Def. Solids* 138, 277-284.

- Savitzky, A. & Golay, M.J.E. (1964) “*Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*”. Analytical Chemistry, 36, 1627-1639]
- Rachinger, W.A.J. (1948) “*A Correction for the $\alpha_1 \alpha_2$ Doublet in the Measurement of Widths of X-ray Diffraction Lines*” Sci. Instrum 25, 254.
- Rossi, B. (1966) “*Luz y Materia en Fundamentos de óptica*” (Reverte, Barcelona, España).
- Rubio, J.O., Murrieta, H.S. y Hernández, J.A. (1981) “*Addendum to Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals*”, Phys. Rev. B, 24, 8, 4847-4851.
- Sears, Zemansky, Young & Freeman. (2009). “*Física Universitaria con física moderna Volumen 2*” (Pearson Educación, México).
- Standard X-ray Diffraction Powder Patterns (1985) National Bureau of Standards, U.S.A.: US Government Printing Office, Washington DC, Monogr. 22
- Standard X-ray Diffraction Powder Patterns (1976) National Bureau of Standards, U.S.A.: US Government Printing Office, Washington DC, Monogr. 25
- Sugano, S., Tanabe, Y. & Kamimura, H. (1970). “*Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*” (Academic Press, New York, USA)
- Swanson, H.E., Tatge, E. (1953) “*Standard X-ray Diffracton powder, vol.1*”, U.S.A.: National Bureau of Standards, US Government Printing Office, Circular 539, 66-67.
- Torrens M. H. (1948) “*Antología de la fluorita*” (Organización de los Estados Americanos)
- Wangness, R. (1986) “*Electromagnetic Fields*” (John Wiley & Sons, Canada)
- Wasastjerna, J. A. (1939) “*On the Structure of Solid Solutions*” Phys. Rev. 55, 986
- Westgren, A., & Phramén (1925) “*X-ray analysis of copper-zinc, silver-zinc and gold-zinc alloys.*” Phil. Mag. Series 6. 50, 777-788.
- Welton, J., McCarthy, G. (1989) “*JCPDS Grand-in-Aid Report*” (North Dakota State University)

Índice de figuras

Figura	Título	Página
2.1	Esquema de la fabricación del bulbo.	9
2.2	Bulbo que contiene el lingote crecido y las partes del lingote una vez roto el bulbo	10
2.3	Portamuestras con muestra de KCl:KBr:RbCl en su interior	11
2.4	Tamices	11
2.5	Esquema del control de grano	12
2.6	Blanza Analítica y portamuestras	12
2.7	Portamuestras para el método de placa	12
2.8	Diseño del portamuestras y el portamuestras	13
2.9	Fotografía del interior del difractómetro	14
2.10	Porta-portamuestras del difractómetro	15
2.11	Dispositivos que se utilizaron para llevar a cabo el templado y añejamiento de la muestra	16
2.12	Espectro de emisión de la lámpara de mercurio-xenón usada en el espectrofotómetro Cary 50 Conc	18
2.13	Trayectoria óptica del espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 50	19
2.14	Espectrofotómetro de absorción	20
2.15	Estructura general del espectrofotómetro de fluorescencia	22
2.16	Esquema del módulo de la lámpara	23
2.17	El monocromador de excitación espectrofotómetro de fluorescencia	23
2.18	Cabina de detección del haz de referencia	24
2.19	La cabina de la muestra del espectrofotómetro de fluorescencia	24
2.20	Monocromador de fluorescencia	25
2.21	Cabina de detección del espectrofotómetro de fluorescencia	25
2.22	Espectrofotómetro de fluorescencia	26
2.23	Espectro de fluorescencia de la solución sólida bajo estudio	27
3.1	Difractograma para la caracterización estructural de la material obtenido a partir de sales KCl, KBr y RbCl.	29
3.2	Difractograma D1 de la solución sólida bajo estudio	30-31
3.3	Difractograma D2 de la solución sólida bajo estudio	32-33
3.4	Difractograma D3 de la solución sólida bajo estudio	34-35
3.5	Ejemplo de un pico de difracción para el cual se calculó la posición en 2θ	39
3.6	Gráfica de $\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ contra 2θ del difractograma D2	41
3.7	Gráfica de $\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$ contra 2θ del difractograma D3	42
3.8	Gráfica del método de Nelson-Riley para el difractograma D1	46
3.9	Gráfica del método de Nelson-Riley para los difractogramas de las Figs. 3.3 y 3.4	48
3.10	Comparación de la mejora de precisión y exactitud calculada para los difractogramas D1 y en conjunto D2 y D3.	49

Figura	Título	Página
3.11	Fotografía de la placa a partir de la cual se obtuvo el difractograma por DRXPla.	50
3.12	Difractograma obtenido a partir del método de placa de la solución sólida bajo estudio.	50
3.13	Espectros de absorción de una solución sólida de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} tal y como creció AG y recién templada.	52
3.14	Espectros de absorción a diferentes tiempos de añejamiento térmico de una solución sólida obtenida a partir de una mezcla equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con Eu^{2+} .	54
3.15	Evolución temporal del desdoblamiento $10Dq$ de una muestras de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion divalente de europio tratada térmicamente.	57
3.16	Detalle, a tiempos cortos, de la evolución mostrada en la Fig. 3.15	57
3.17	Espectros de fluorescencia de una solución sólida, obtenida a partir del fundente de una mezcla equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} , tal y como creció y recién templada.	58
3.18	Perfiles de los espectros de fluorescencia de la solución sólida obtenida a partir del fundente de una mezcla equimolar de KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} a diferentes tiempos de envejecimiento térmico.	59
3.19	Espectros de fluorescencia de la solución sólida obtenida a partir de un fundente equimolar de KCl, KBr y RbCl impurificado con EuCl_2 (0.5% en peso) correspondientes a muestras sometidas a distintos tiempos de añejamiento térmico (leyenda horizontal).	64-67
3.20	Diagrama que explicaría la asimetría de las bandas a longitudes de onda largas.	67
3.21	Gráfica en la que se muestra la evolución temporal, en las primeras 5 horas de añejamiento, de las intensidades, una vez que fueron transformadas de 700 a 100 U.Arb, de cada banda con la que se deconvoluciona cada espectro de fluorescencia de la solución sólida KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} a distintos tiempos de añejamiento térmico.	70
3.22	Gráfica en la que se muestra la evolución temporal, en las primeras 50 horas de añejamiento, de las intensidades, una vez que fueron transformadas de 700 a 100 U.Arb, de cada banda con la que se deconvoluciona cada espectro de fluorescencia de la solución sólida KCl:KBr:RbCl impurificada con el ion Eu^{2+} a distintos tiempos de añejamiento térmico.	74
3.23	Evolución temporal de las intensidades, una vez que fueron transformadas de 700 a 100 U.Arb, de las bandas de emisión con las que se deconvolucionan los espectros de fluorescencia de la solución sólida KCl:KBr:RbCl, impurificada con el ion Eu^{2+} , durante el añejamiento térmico a 523 K.	75
A.1	Diagrama PT del H_2O	83

Figura	Título	Página
A.2	Construcción de la red puntual y celda unidad a partir de los átomos del cristal	84
A.3	Porción de la celda unidad y las posiciones de intersección con el plano generado por el plano racional en cada una de las direcciones.	87
B.1	Gráfica de la radiación producida por el fenómeno de Breemstrahlung	94
B.2	Deducción de la ley de Bragg	101
B.3	Esquema básico del difractograma SIEMENS D5000	103
B.4.	Conos de difracción	104
C.1	Energías de ionización	106
C.2	Esquema que representa el aumento de las afinidades electrónicas en la tabla periódica	107
C.3	Tabla de electronegatividad	108
E.1	La regla de Keller, representado en este esquema, nos dice el orden en el que se deben llenar los orbitales atómicos.	118
E.2	El esquema que representa la vacancia que deja el catión debido al ingreso sustitucional del ion divalente de europio y el esquema de la deformación en la red debido a la vacancia catiónica vista desde un plano.	120
F.1	Esquema donde se representa el fenómeno descrito por la Ley de Beer-Lambert-	120
F.2	Gráficas de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica con respecto a la frecuencia angular entorno a dos frecuencias características	124
G.1	Espectro de absorción tomado a temperatura ambiente de un cristal recién templado de NaCl impurificado con el ion divalente de europio.	126
G.2	Aquí se muestra cómo se sitúa el ion divalente de europio, al sustituir un catión dentro de un halogenuro alcalino.	126
G.3	Transiciones responsables de la absorción y su espectro	127
H.1	La fluorita a iluminada de diferentes maneras	128
H.2	Diagrama que explica la fluorescencia y absorción	129
I.1	Diagrama de transiciones electrónicas	131
I.2	Aquí se muestran las transiciones responsables de la fluorescencia y del espectro de fluorescencia del ion Eu^{2+} en un halogenuro alcalino.	131
J.1	El espectro de absorción y el de fluorescencia de la matriz de KCl impurificada por el ión divalente de europio	132
J.2	El espectro de absorción y el de fluorescencia de la matriz de KBr impurificada por el ión divalente de europio	133
J.3	El espectro de absorción y el de fluorescencia de la matriz de RbCl impurificada por el ión divalente de europio	133

Lista de tablas

Tabla	Título	Página
I	Reactivos y mezcla cristalina; cálculo de las masas molares, masa para una tercera parte de mol de los reactivos, masa en gramos de cada reactivo para preparar una mezcla equimolar de las sales, este último con una masa de 9.95 gr, y medición de las masas molares usadas para determinar con qué cantidades de éstas se preparará la solución sólida.	8
II	Tiempos parciales y totales de añejamiento térmico	17
III	Índices de reflexión (HKL) de los picos de difracción de la solución sólida equimolar KCl:KBr:RbCl, posición ($2\theta_{HKL}^{CG}$) del centro de gravedad de estos picos una vez que: ha sido eliminada la contribución $K\alpha_2$ y que ha sido suavizado y desplazado, por corrección de estándar interno, el difractograma que se muestra en la Fig. 3.2.	36
IV	Los números asignados a los picos de difracción de la solución sólida equimolar KCl:KBr:RbCl, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}$ en el perfil C de la Fig. 3.3.	37
V	Los números asignados a los picos de difracción del Si, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}^{Si}$ en el perfil C de la Fig. 3.3.	37
VI	Los números asignados a los picos de difracción de la solución sólida equimolar KCl:KBr:RbCl, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}$ en el perfil C de la Fig. 3.4.	39
VII	Los números asignados a los picos de difracción del Si, índices de reflexión (HKL) y sus respectivas posiciones $2\theta_{HKL}^{Si}$ en el perfil C de la Fig. 3.4.	39
VIII	Índices de reflexión (HKL) del Si, posiciones en 2θ de las líneas HKL del patrón de difracción, posiciones de los máximos de intensidad de los correspondientes picos de difracción ($2\theta_{HKL}^l$ y $2\theta_{HKL}^{Si}$, respectivamente) y desviación en 2θ ($\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$) de los picos del Si con respecto a sus correspondientes líneas patrón para el difractograma de la Figs. 3.3.	40
IX	Índices de reflexión (HKL) del Si, posiciones en 2θ de las líneas HKL del patrón de difracción, posiciones de los máximos de intensidad de los correspondientes picos de difracción ($2\theta_{HKL}^l$ y $2\theta_{HKL}^{Si}$, respectivamente) y desviación en 2θ ($\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$) de los picos del Si con respecto a sus correspondientes líneas patrón para el difractograma de la Figs. 3.3.	41

Tabla	Título	Página
X	Índices de reflexión (HKL), desviaciones ($\Delta_{HKL} 2\theta$) inter- y extrapoladas de las posición en 2θ para cada pico de difracción HKL de la solución sólida bajo estudio y su correspondiente posición corregida por estándar interno de Si para el difractograma de la Figs. 3.3.	43
XI	Índices de reflexión (HKL), desviaciones ($\Delta_{HKL} 2\theta$) inter- y extrapoladas de las posición en 2θ para cada pico de difracción HKL de la solución sólida bajo estudio y su correspondiente posición corregida por estándar interno de Si para el difractograma de la Fig. 3.4.	43
XII	Índices de reflexión (HKL), ángulo de Bragg (θ_{HKL}), distancias de planos racionales (d_{HKL}), tamaño de celda unidad (a_{0HKL}) y el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \Theta_{HKL}$) del difractograma de la Fig. 3.2.	44
XIII	Índices de reflexión (HKL), ángulo de Bragg (θ_{HKL}), distancias de planos racionales (d_{HKL}), tamaño de celda unidad (a_{0HKL}) y el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \Theta_{HKL}$) del difractograma de la Fig. 3.3.	45
XIV	Índices de reflexión (HKL), ángulo de Bragg (θ_{HKL}), distancias de planos racionales (d_{HKL}), tamaño de celda unidad (a_{0HKL}) y el coseno cuadrado del ángulo de Bragg ($\cos^2 \Theta_{HKL}$) del difractograma de la Fig. 3.4.	45
XV	Tiempos de añejamiento a 573 K de la solución sólida obtenida a partir de un fundente equimolar de KCl, KBr y RbCl impurificado con el ion Eu^{2+} . Máximos de las bandas de alta y baja energías de los espectros de absorción mostrados en la Fig. 3.14 y los correspondientes desdoblamientos $10Dq$ calculados a partir de estos máximos.	55-56
XVI	Estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} ; posiciones espectrales de los máximos de las bandas de emisión, y sus respectivos valores HWHM, originadas por la cinética de precipitación y agregación de este ion dentro de las matrices de KCl, KBr y RbCl; y tales parámetros para las bandas 416, 421, 433 y 463 nm propuestas para descomponer los espectros de fluorescencia experimentales de la solución sólida KCl:KBr:RbCl.	63
XVII	Tiempos de añejamiento térmico, máximos de intensidades de las bandas de emisión con las que se deconvolucionó cada uno de los espectros de fluorescencia en distintos tiempos de añejamiento térmico y un re-escalamiento de estos datos de la solución sólida obtenido a partir de un fundente equimolar de KCl:KBr:RbCl e impurificado con el ion Eu^{2+} .	68
XVIII	Las concentraciones relativas de los 4 estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} dentro de la matriz de KCl:KBr:RbCl a distintos tiempos de añejamiento térmico.	72

Tabla	Título	Página
A.I	Sistemas cristalinos, condiciones geométricas de los parámetros de red y tipos de redes de Bravais.	86
B.I	Longitudes de onda características de la radiación producida por excitación atómica del cobre.	96
C.1	Tabla que relaciona a cada halogenuro alcalino con la temperatura en la que se realizó las medidas de los tamaños de celda unidad así como también el valor medido del tamaño de celda unidad	111

Lista de ecuaciones

Ecuación	Título	Página
A.1	La distancia interplanar de la Red de Bravais Cúbica Tipo F	88
B.2	Ley de Gauss	92
B.3	Inexistencia de los monopolos magnéticos	92
B.4	Ley de Faraday	92
B.5	Ley de Ampere con la corrección hecha por Maxwell	92
B.6	La ecuación de onda del campo eléctrico	92
B.7	La ecuación de onda del campo magnético	92
B.10	La ley de Bragg	102
C.1	La energía potencial mutua de dos iones	110
C.2	Energía necesaria para formar un cristal	110
F.2	Ley de Beer-Lambert-Bourguer	119
F.3	La ecuación de un oscilador armónico subamortiguado de una partícula cargada	120
F.9	Módulo microscópico de la permitividad	122
F.19	Definición de la densidad óptica	123
F.22	Coeficiente de absorción	125

Lista de símbolos

Símbolo	Nombre
e_g	Nivel de energía doblemente degenerado del orbital $5d$ (notación de Sugano-Tanabe)
t_{2g}	Nivel de energía triplemente degenerado del orbital $5d$ (notación de Sugano-Tanabe)
Eu^{2+}	Ion divalente de europio
KCl	Cloruro de potasio
KBr	Bromuro de potasio
RbCl	Cloruro de rubidio
KI	Ioduro de potasio
NaCl	Cloruro de sodio
NaBr	Bromuro de sodio
SiO_2	Dioxido de silicio

Si	Silicio
Símbolo	Nombre
CuK_α	Rayos X producidos por transiciones electrónicas que van de la capa K hasta la L del átomo de cobre
CuK_β	Rayos X producidos por transiciones electrónicas que van de la capa K hasta la M del átomo de cobre
2θ	Dos veces el ángulo que forma los rayos X y la superficie difractada
(HKL)	Índices de planos racionales ficticios
HKL	Índices de reflexión correspondientes al pico de difracción de los rayos X producidos por el plano racional ficticio cuyos índices son (HKL).
(hkl)	Índices de planos racionales
HWHM	La mitad de la anchura a la mitad de la altura
$2\theta_{HKL}^{CG}$	La posición en 2θ de una reflexión HKL obtenida a partir del centro de gravedad de esta reflexión
$2\theta_{HKL}$	La posición en 2θ del máximo del pico de difracción HKL
$2\theta_{HKLp}$	Promedio posicional de dos o tres máximos locales de ruido, montados en la cumbre del pico de difracción HKL
$2\theta_{HKL}^{Si}$	La posición en 2θ del máximo del pico de difracción HKL del difractograma del silicio
$2\theta_{HKL}^l$	La posición en 2θ de la línea patrón de difracción HKL del difractograma del silicio
$\Delta_{HKL}^{Si} 2\theta$	Desplazamiento en 2θ del pico de difracción HKL del Si para corregir el error sistemático ocasionado por la posible falta de coplanaridad entre las superficies del polvo bajo estudio y la de trabajo del difractómetro
$\Delta_{HKL} 2\theta$	Desviación inter- y extrapoladas en 2θ del pico de difracción HKL de la solución sólida.
θ_{HKL}	El ángulo de Bragg del pico de difracción HKL
d_{HKL}	Distancia interplanar del plano racional ficticio con índice HKL
a_{0HKL}	Tamaño de la celda unidad del sistema cristalino cúbico y red de bravais tipo F
$10Dq$	Separación que hay entre los niveles de energía e_g y t_{2g}
F	Fuerza
B	Campo magnético
v	Velocidad
q	Carga eléctrica
ρ	Densidad de carga eléctrica
\vec{J}	Densidad de corriente
\vec{E}	Campo eléctrico
μ_0	Permeabilidad magnética del vacío
ϵ_0	Permitividad del vacío