

Sistemas mixtos de metales de transición y tierras raras: efecto de la presión hidrostática

Autor: Jaime Hondal Malanda

Director: Rafael Valiente Barroso

Co-director: Javier Ruiz Fuertes

Septiembre 2019



Universidad de Cantabria - Facultad de Ciencias

Avenida de los Castros s/n - Santander

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 6 |
| 1.1. Absorción y emisión | 6 |
| 1.2. Tierras raras | 7 |
| 1.3. Metales de transición | 10 |
| 1.3.1. Diagramas de Tanabe Sugano | 11 |
| 1.4. Modelo coordenada configuracional | 12 |
| 1.4.1. Factor de Huang-Rhys | 13 |
| 1.5. Antecedentes en el platino | 15 |
| 2. Técnicas experimentales | 17 |
| 2.1. Técnicas de alta presión hidrostática | 17 |
| 2.2. Celdas de diamante | 18 |
| 2.2.1. Medio hidrostático | 20 |
| 2.2.2. Sensor de presión | 20 |
| 2.3. Absorción y emisión bajo presión | 21 |
| 2.4. Caracterización del $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ | 23 |
| 3. Resultados y análisis | 25 |
| 3.1. Absorción bajo presión | 25 |
| 3.2. Luminiscencia bajo presión | 29 |
| 4. Conclusiones | 34 |
| 5. Bibliografía | 35 |

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis directores del Trabajo de Fin de Grado, Rafael Valiente y Javier Ruiz, toda su ayuda y dedicación durante el desarrollo del trabajo, así como todos los conocimientos adquiridos y el buen ambiente de trabajo en las sesiones de laboratorio.

A Jesús González por su disponibilidad y ayuda en la toma de medidas con el Raman.

A Jose Antonio Barreda por su gran ayuda en los montajes experimentales y su buena actitud en el laboratorio.

A mi padre, a mi madre, mi hermana y al resto de familiares por su apoyo durante todos estos años.

Por último, a mis amigos y mi novia por los buenos momentos que me han ayudado durante este periodo de tiempo.

Resumen

Las técnicas de alta presión permiten investigar los cambios en las propiedades electrónicas de los materiales modificando la estructura local (distancias de enlace, número de coordinación y simetría) o la estructura cristalina sin modificar su composición química.

Las propiedades ópticas y magnéticas de los materiales basados en metales de transición y lantánidos están relacionadas con los niveles electrónicos d y f, respectivamente, donde se sitúan los electrones de valencia.

Los estados electrónicos asociados a estos niveles electrónicos f y d presentan diferente dependencia respecto a la fuerza del campo cristalino, creado por los iones vecinos. De modo que la modificación de las distancias mediante presión hidrostática permite estudiar la variación de las propiedades ópticas y/o magnéticas.

Este trabajo pretende poner de manifiesto además de la dependencia de las propiedades ópticas de estos iones, cómo se pueden inducir fenómenos de piezocroísmo y transferencia de energía entre metales de transición y tierras raras cuando ambos tipos de iones están presentes en la misma red cristalina.

Para el estudio de las muestras se ha utilizado una celda de yunques de diamante. Posteriormente, se ha realizado un análisis de la luminiscencia y absorción de la muestra tanto en condiciones ambiente como en función de la presión.

Palabras clave: metales de transición, iones vecinos, tierras raras, niveles electrónicos, red cristalina, presión hidrostática.

Abstract

High pressure techniques allow to investigate changes in the electronic properties of materials by modifying the local structure (bond distances, coordination number and symmetry) or the crystalline structure without modifying its chemical composition.

The optical and magnetic properties of materials based on transition metals and lanthanides are related to the electronic levels d and f, respectively, where the valence electrons are located.

The electronic states associated with these electronic f and d levels have a different dependence on the strength of the crystalline field created by neighboring ions. So that the modification of the distances by means of hydrostatic pressure, allows to study the variation of optical and/or magnetic properties.

The aim of this work is to highlight the dependence of the optical properties of these ions and how piezochromism and energy transfer phenomena can be induced between transition metals and rare earths ions when both are present in the same host lattice.

For the study of the sample a diamond anvil cell has been used. Later on, the analysis of absorption and luminescence properties was carried out, either at ambient condition or at high hydrostatic pressure.

Keywords: transition metals, neighboring ions, rare earths, electronic levels, crystal lattice, hydrostatic pressure.

1. Introducción

1.1. Absorción y emisión

La emisión depende directamente de la estructura del material, en concreto, de la interacción entre los centros luminiscentes y la red cristalina del material. Para explicar muchas de las propiedades ópticas y magnéticas de un material basado en metales de transición en ocasiones es suficiente partir de la aproximación de complejo. El complejo esta formado por el catión A rodeado por los iones vecinos más próximos, denominados ligandos, B, los cuales se encuentran separados una distancia r del ión A, tal como se muestra esquemáticamente en la Fig.1 para una simetría octaédrica.

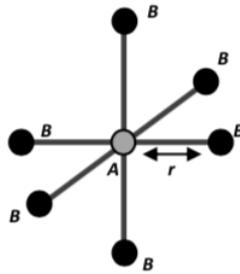


Figura 1: Estructura de complejo con simetría octaédrica.

Suponiendo que la estructura es una red cristalina, y que la distancia entre los iones A-B se mantiene fija, de manera que esta corresponde a la distancia promedio de su posición en el tiempo, los niveles energéticos del ión A se verán modificados por la influencia de los iones ligados B, a través del campo eléctrico producido por éstos en el sitio ocupado por A. En la red cristalina a este campo eléctrico estático se le denomina campo cristalino.

Dado que en la teoría del campo cristalino los electrones de valencia pertenecen al ion dopante A y el efecto de la red se considera como un campo electrostático, producido por los iones que lo rodean. Por tanto, se asume que los electrones de valencia están localizados en A, y que la carga generada por los iones B no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. De forma tal que el Hamiltoniano H queda compuesto por el Hamiltoniano del campo cristalino (H_{CF}) y el Hamiltoniano del ion A (H_{FI}). [1] Este último está determinado por las interacciones existentes entre el campo eléctrico que actúa en los electrones de valencia, debido al núcleo atómico y los electrones de capas más externas e internas, H_O , las perturbaciones debido a las interacciones coulombianas entre los electrones más externos (de valencia) H_{ee} y las interacciones espín-órbita sobre estos electrones H_{SO} .

$$H = H_{CF} + H_{FI} = H_{CF} + [H_O + H_{ee} + H_{SO}] \quad (1)$$

La solución de la ecuación Schrodinger queda en función de la magnitud del término H_{CF} en relación a H_{FI} , lo que da origen a tres aproximaciones:

- **Campo Cristalino Débil** [$H_{SO} \gg H_{CF}$]. En este caso, los niveles de energía del ión libre A se ven débilmente perturbados por el campo cristalino. Haciendo posible aplicar la teoría de perturbaciones, mediante el empleo de las funciones de onda asociadas a A, de esta forma H_{CF} resulta el Hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$, (donde S y L son el espín y el momento angular orbital total y $J = L + S$).

- **Campo Cristalino Intermedio** [$H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$]. En este caso el campo cristalino es más fuerte que la interacción espín-órbita, pero menos importante que el término de interacción interelectrónica. Por lo cual el campo cristalino se considera como una perturbación de los estados $^{2S+1}L_J$.

- **Campo Cristalino Fuerte** [$H_{CF} \gg H_{SO}$], donde este corresponde a la interacción que predomina sobre el resto. El término del campo cristalino domina sobre las interacciones espín-órbita y entre electrones de valencia. Los metales de transición se describen mediante este esquema, donde la interacción espín-órbita y la repulsión interelectrónica se introducen como perturbaciones

La aproximación del campo cristalino débil es la utilizada para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras, debido a que sus electrones de valencia correspondientes a la capa 4f, se encuentran apantallados por los electrones de los niveles $5s^2 5p^6$.

1.2. Tierras raras

Los lantánidos son elementos con un elevado número atómico y poseen una configuración electrónica que va desde la $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ del La, a la $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$ del Lu. [2] Estos elementos forman el conjunto denominado como Tierras Raras (TR), los cuales son aquellos minerales que se componen de ciertos elementos que se caracterizan por ser muy buenos conductores de electricidad y por sus propiedades magnéticas. Se las califica de "raras" debido a que son muy poco abundantes. [3]

Los elementos que componen las TR son los componentes del bloque f de la tabla periódica, además del itrio y el escandio Fig.4, caracterizados por radios iónicos muy parecidos debido a la contracción de los lantánidos el radio iónico disminuye al aumentar el número de electrones f.

Las TR no siguen las mismas reglas que los metales de transición. Esto es debido, a que en la mayoría de los metales de transición, los electrones de valencia se encuentran en las capas más alejadas del núcleo. En el caso de los lantánidos esto no es así, la capa electrónica incompleta f^n sufre un apantallamiento por electrones s y p de capas externas. Esto les proporciona una serie de propiedades que les diferencia del resto de los elementos. Entre ellas destacan sus estudios para aplicaciones de materiales fotónicos.

Los lantánidos poseen el orbital $6s^2$ lleno, y van completando el orbital 4f de manera progresiva. Por ello los electrones que componían la capa incompleta, se encontrarán en la capa 4f. El estado de ionización más común de los lantánidos es $3+$. Éstos electrones se encuentran apantallados del efecto del campo cristalino mediante los electrones de las capas completas $5s$ y $5p$ que son mas externas Fig.2.

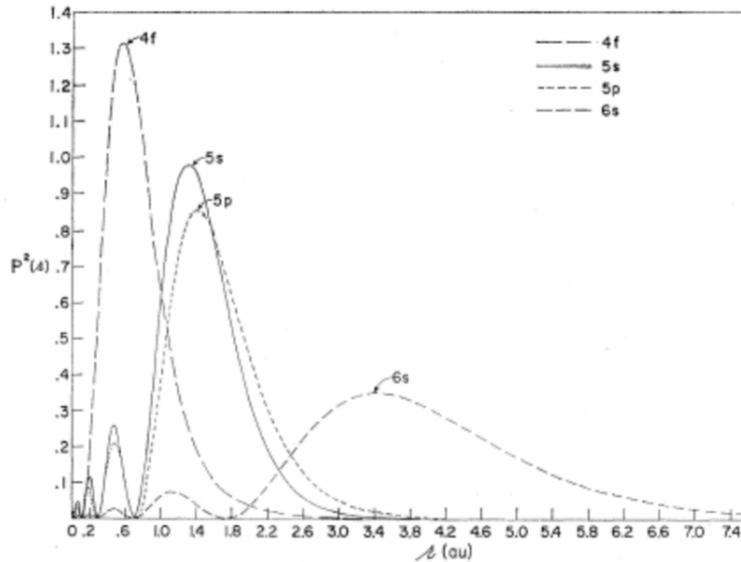


Figura 2: Distribución de carga radial de los orbitales 4f, 5s, 5p y 6s para un ión de TR^{3+} . [5]

El apantallamiento comentado anteriormente, produce que los electrones de valencia 4f se encuentren menos afectados por los ligandos vecinos. Este fenómeno implica que las transiciones electrónicas dan lugar a picos de absorción y emisión con anchuras muy reducidas debido a este apantallamiento y al acoplamiento débil electrón-fonón. [4] [6]

Las transiciones más comunes entre los estados $4f^n$ son intraconfiguracionales, sin embargo, también se pueden observar otras transiciones de más energía $4f \leftrightarrow 5d$ que son significativas debido al alto valor de la fuerza de oscilador de la transición. [4] Las energías de transición intraconfiguracionales f-f se encuentran generalmente en el rango visible, aunque también pueden llegar al infrarrojo o ultravioleta como se pueden observar en el diagrama de Dieke de la Fig.3

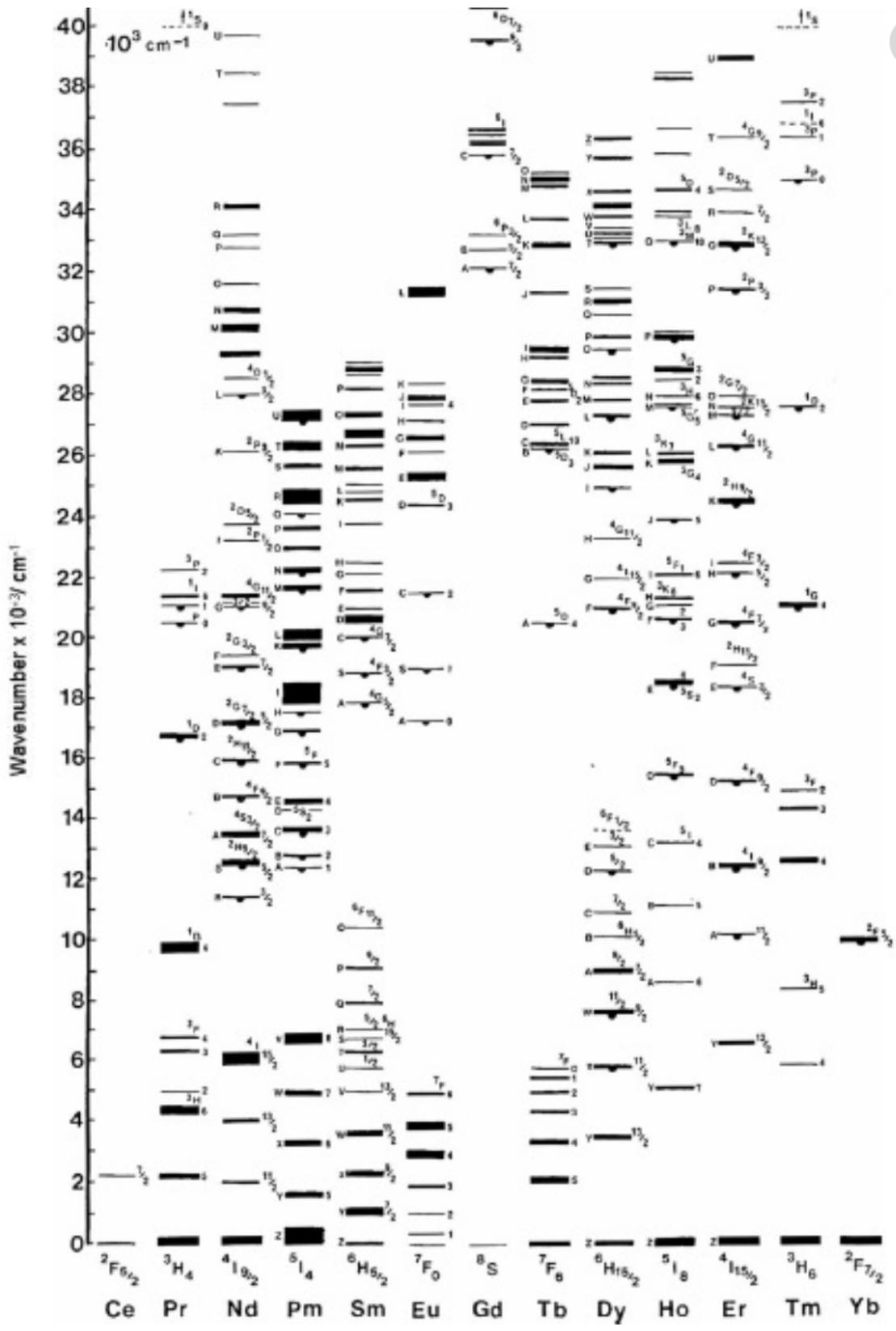


Figura 3: Diagrama de Dieke. Energía de cada multiplete $2S+1L_J$ en unidades cm^{-1} para los iones trivalentes de TR obtenidas en LaCl_3 . [7]

1.3. Metales de transición

Los metales de transición son aquellos elementos químicos que se encuentran situados en la parte central de la tabla periódica Fig.4, en el bloque d, cuya característica principal es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, el cual está parcialmente lleno de electrones. Esta definición se puede ampliar considerando como elementos de transición a aquellos que poseen electrones alojados en el orbital d, esto incluiría a zinc, cadmio, y mercurio. Por tanto, se define como un elemento cuyo átomo tiene una subcapa d (subnivel de energía) incompleta o que puede dar lugar a cationes.

Como se sabe, los iones de metales de transición se caracterizan por tener una estructura de capa abierta con configuración d^n asociada a los orbitales de valencia tipo d. Los estados electrónicos asociados a la configuración d^n correspondiente del ión del metal de transición se ven alterados por la presencia de los ligandos. Para entender este comportamiento se puede recurrir a la teoría del campo cristalino, que establece que los niveles del metal de transición se verán afectados por el campo electrostático creado por los ligandos, considerando éstos como cargas puntuales.

El nombre de "transición" proviene de una característica que presentan estos elementos de la posibilidad de ser estables por sí mismos sin necesidad de una reacción con otros elementos. Cuando a su última capa de valencia le faltan electrones para estar completa, los extrae de capas más internas. Con eso es más estable, pero le faltarían electrones en la capa donde los extrajo, así que los completa con otros electrones propios de otra capa. Y así sucesivamente, este fenómeno se le llama "Transición electrónica". Esto también tiene que ver con que estos elementos sean tan estables y a su vez difíciles de hacer reaccionar con otros. Aunque, muchas propiedades interesantes de los elementos de transición como grupo son el resultado de su subcapa d parcialmente completa. Las tendencias periódicas del bloque d son menos predominantes que en el resto de la tabla periódica. A través de ésta, la valencia no cambia porque los electrones añadidos al átomo van a capas internas.

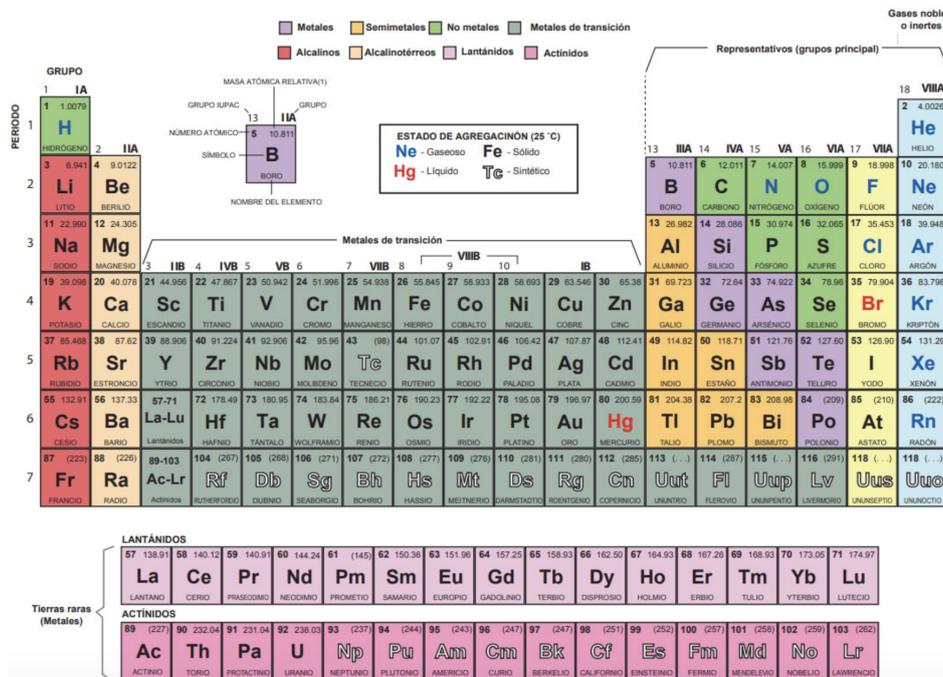


Figura 4: Tabla periódica donde se observan los diferentes elementos de transición.

La mayoría de los elementos son metales típicos, de elevada dureza, con elevados puntos de fusión y ebullición, además de buenos conductores tanto del calor como de la electricidad. Gran parte de las propiedades de los metales de transición se deben a la capacidad de los electrones del orbital d de localizarse dentro de la red metálica. En metales, cuantos más electrones compartan un núcleo, más fuerte es el metal.

1.3.1. Diagramas de Tanabe Sugano

Los diagramas de Tanabe Sugano representan la diferencia de energía de una determinada transición electrónica (en unidades de E/B) frente a la energía del campo cristalino (en unidades de $10Dq/B$) respecto al estado fundamental [8], que se representa sobre el eje de abscisas. En el eje de ordenadas ($10Dq=0$) se representan los términos de Russell-Saunders correspondientes a la configuración d^n (Fig.5). El número de líneas intersectadas por una línea vertical para un valor de $10Dq$ dado, permite identificar las posibles transiciones entre estados. En nuestro caso, el diagrama de la Fig.5 ha sido obtenido para una relación $C/B=4.709$ [9], donde C y B son los parámetros de Racah, dentro la aproximación de campo fuerte, en geometría octaédrica y despreciando la interacción spín órbita. Los sistemas que posean la misma configuración electrónica tendrán el mismo diagrama para la misma relación C/B .

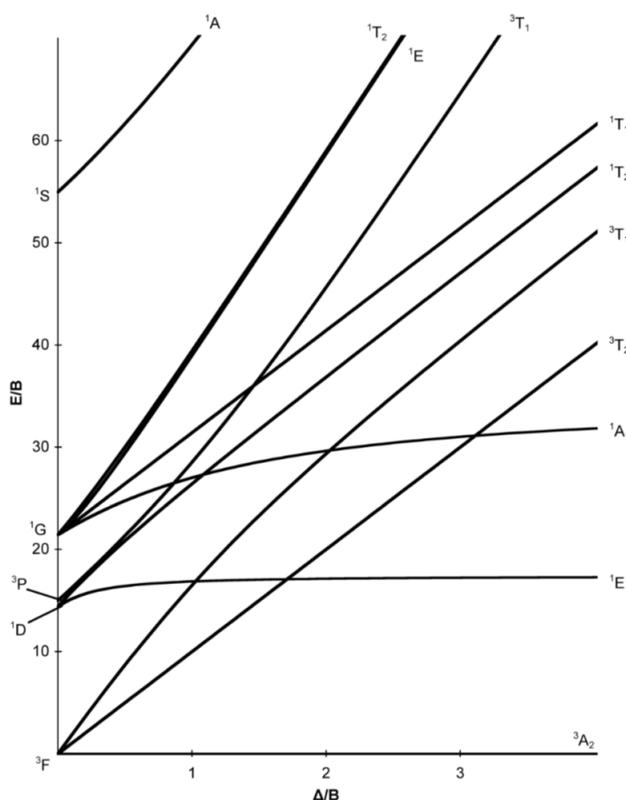


Figura 5: Diagrama de un compuesto octaédrico de configuración d^8 con $C/B=4.709$. Los estados (términos) del ión libre se representan a la izquierda. [9]

1.4. Modelo coordenada configuracional

El modelo de coordenada configuracional (CC) permite entender las características principales de las bandas de absorción y emisión. Este modelo se basa en que la energía potencial de los estados electrónicos fundamental y excitados del centro ópticamente activo se puede representar en función de la coordenada normal más relevante. Se puede representar por medio del diagrama de CC. [10]. Las transiciones en este diagrama son verticales, esto se debe a que son instantáneas en relación al movimiento de los núcleos ligado a la vibración.

Este modelo trata de explicar la importancia de las vibraciones y el acoplamiento vibracional, ya que son las responsables de la anchura de las bandas que se observan en los centros ópticamente activos, bien a través de los espectros de absorción o de emisión, o ambos.

El modelo de coordenada configuracional está basado en la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer [12], la cual se basa en el hecho de que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos. En dicho modelo se considera que el ión se mueve muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, por lo que el movimiento electrónico tiene lugar cuando el núcleo tiene una posición prácticamente fija, es decir, el electrón se mueve sin percibir cambio alguno en la posición del núcleo. Ya que el núcleo es mucho más pesado que los electrones, y por lo tanto, se mueve a una escala de tiempo mucho menor. Con la aproximación adiabática, el movimiento nuclear y electrónico podrían ser resueltos independientemente y la energía electrónica podría representarse en función por ejemplo de la distancia metal-ligando. La energía electrónica del complejo en función de las coordenadas de los núcleos (o coordenadas normales del complejo) constituye lo que normalmente se denomina curva configuracional del sistema.

En la Fig.6 se presenta el diagrama de coordenada configuracional para el estado fundamental y el estado excitado, con los diferentes estados vibracionales asociados, así como las posibles transiciones electrónicas y cómo estas dan lugar a bandas.

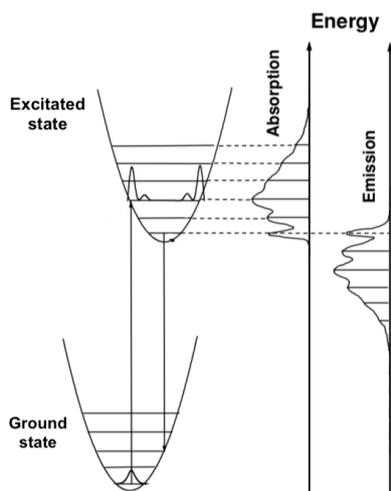


Figura 6: Diagrama de coordenada configuracional donde se muestran las transiciones entre dos estados electrónicos, fundamental y excitado. En la figura se asume la misma constante de fuerza y frecuencia de vibración para ambos estados. [12]

La Fig.6 muestra un diagrama de coordenada configuracional donde se representan las principales características observadas en un proceso de absorción o emisión que ocurre en un centro ópticamente activo. El eje vertical

corresponde a la energía total del sistema mientras que el eje horizontal corresponde a la coordenada normal, la cual especifica el modo vibracional y, por tanto, el movimiento de los elementos de la red que rodean al ión considerado. Además, se puede observar una diferencia en la posición entre la banda del espectro de absorción y la banda de emisión, este fenómeno es conocido como desplazamiento de Stokes Fig.7, que puede considerarse como un buen indicativo del nivel de interacción entre los centros y la red. Por ello, en el caso de centros poco acoplados a la red el desplazamiento será pequeño, produciéndose las absorciones y emisiones a energías muy parecidas (por ejemplo: Tierras raras), mientras que en el caso de interacciones fuertes el desplazamiento de Stokes puede ser muy grande.

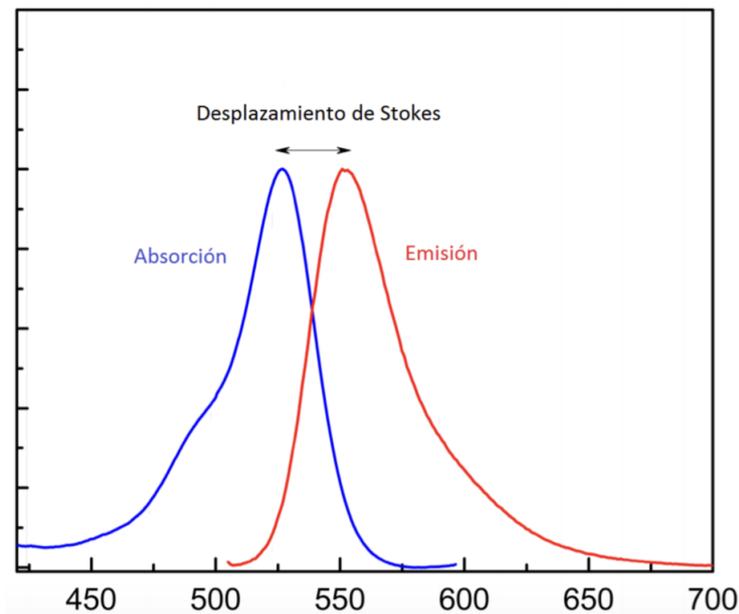


Figura 7: Desplazamiento de Stokes. Diferencia entre el máximo de la banda de absorción y el de la banda de emisión.

1.4.1. Factor de Huang-Rhys

El desplazamiento de Stokes generalmente se mide en términos del desplazamiento entre el mínimo correspondiente al estado fundamental y el estado excitado, $\Delta Q = Q_0 - Q'_0$ como se puede observar en la Fig.8. Un gran desplazamiento de Stokes entre el estado fundamental y el excitado indica una fuerte diferencia en el acoplamiento red-electrón para estos dos estados electrónicos. [12]

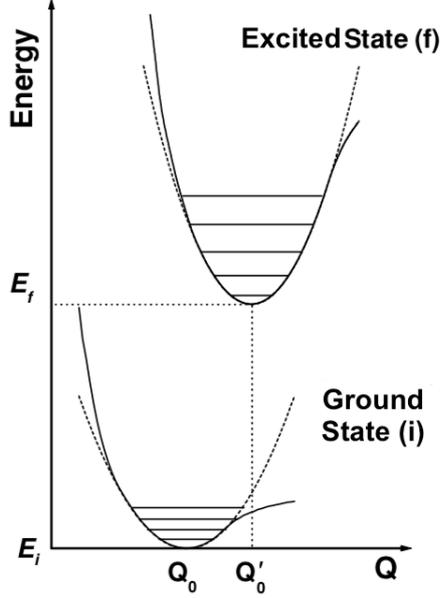


Figura 8: Diagrama configuracional. Las curvas son parábolas dentro de la aproximación de un oscilador armónico en función de la coordenada normal Q . Las líneas horizontales son estados vibracionales, en este caso el estado fundamental y excitado poseen distinta constante de fuerza y frecuencia vibracional.

Para cuantificar de alguna manera la diferencia del acoplamiento electrón-red, se utiliza un parámetro adimensional conocido como parámetro de Huang-Rhys, S . Este parámetro S permite también relacionar el desplazamiento con la anchura y la forma de las bandas. Asumiendo la diferencia de energía de las bandas de absorción y emisión (desplazamiento de Stokes) se puede relacionar con la energía de los modos vibracionales acoplados, $\hbar\omega$.

$$\frac{1}{2}M\omega^2(\Delta Q)^2 = S\hbar\omega \quad (2)$$

Por lo tanto, el parámetro Huang-Rhys es una medida del desplazamiento de Stokes en función de \hbar y ω . Ec.2

$$E_{abs} - E_{em} = 2\frac{1}{2}M\omega^2(\Delta Q)^2 - 2\frac{1}{2}\hbar\omega = (2S - 1)\hbar\omega \quad (3)$$

donde $E_{abs} - E_{em}$ es el desplazamiento de Stokes Ec.3, E_{abs} es la energía en el máximo de absorción (correspondiente a AB en la Fig.6) y E_{em} es la energía en el máximo de emisión.

El parámetro S se puede estimar a través de los espectros ópticos y da una idea de la magnitud del acoplamiento electrón-vibración de un determinado estado electrónico. Por lo que cuando $S \gg 1$ estamos en el rango de acoplamientos fuertes, mientras que $S \ll 1$ de acoplamientos débiles. El último de ellos se observa en las tierras raras dando lugar a las líneas de absorción y emisión finas, en cambio el otro caso ocurre en los metales de transición donde las bandas son, en general, significativamente más anchas. [12]

Esta aproximación se apoya en el hecho de que tiempos característicos de vibración ($< 10^{-13}$ s) son mucho mayores que los tiempos propios de las transiciones electrónicas ($\approx 10^{-15}$) [11]. Con esto, y dentro de la descripción estática del complejo, la energía de la transición dependerá no sólo de la diferencia de energía entre los estados inicial y final, sino del valor de la coordenada configuracional Q en el instante de la transición.

1.5. Antecedentes en el platino

El platino (II) tiene configuración electrónica d^8 que tiene el estado fundamental un singlete. En el caso del estado fundamental 3A_2 de un complejo d^8 plano-cuadrado, todos los electrones están en pares y el compuesto adopta una multiplicidad de 1 (singlete, $S=0$). El diagrama Tanabe-Sugano correspondiente a una simetría octaédrica para la configuración d^8 se muestra en la Fig.5 y representa los niveles de energía de un complejo d^8 en función del campo cristalino. En un complejo octaédrico d^8 , encontramos un estado fundamental 3A_2 con todos los orbitales llenos t_{2g} y orbitales e_g cada uno de ellos ocupados por un electrón con espín paralelo. En el diagrama de Tanabe Sugano, las reglas de selección de espín permiten las transiciones a estados excitados de la misma multiplicidad que el estado fundamental, mientras que las transiciones a un estado excitado de multiplicidad diferente están prohibidas.

Las transiciones d-d están prohibidas por las reglas de selección (paridad). Esta regla de selección indica que se permite una transición electrónica atómica cuando $\Delta l = \pm 1$, por lo tanto, una transición de los orbitales de $d \rightarrow p$, $p \rightarrow s$ ó $f \rightarrow d$. Para las moléculas con simetría que poseen centro de inversión, la regla de selección indica que las transiciones $\Gamma_g \leftrightarrow \Gamma_u$ están permitidas, las transiciones $\Gamma_g \leftrightarrow \Gamma_g$ y $\Gamma_u \leftrightarrow \Gamma_u$ están prohibidas, donde los índices g y u indican la existencia de un centro de inversión, e indican la paridad de la función de ondas total. Los estados pares con respecto a la inversión se denotan como g (del alemán gerade), los impares se denotan u (del alemán ungerade).

Las propiedades luminiscentes de compuestos Pt^{2+} con simetría plano-cuadrada en función de la temperatura y de la presión han sido estudiados debido a su gran interés. Uno de los más relevantes es el uso del Cisplatino, que forma parte de un grupo de medicamentos denominados citostáticos que se utilizan en el tratamiento del cáncer y es capaz de destruir células que pueden causar determinados tipos de cáncer (tumor de testículos, tumor de ovario, tumor de vejiga, tumor epitelial de cabeza y cuello, cáncer de pulmón, y cáncer de cuello uterino en combinación con radioterapia).

Dichos compuestos se caracterizan por tener una simetría D_{4h} . La luminiscencia observada de este compuesto ha sido asignada a transiciones ($d \rightarrow d$). La aplicación de presión externa proporciona un medio para inducir cambios en las geometrías moleculares de estos sistemas modelo que revelan la correlación entre las propiedades estructurales y electrónicas.

Para comprender mejor este trabajo es importante repasar los estudios realizados previamente sobre este metal de transición bajo los efectos de la presión.

Sobre este elemento se han realizado estudios sobre como afecta la presión a la estructura interna de un compuesto cristalino formado por tierras raras y platino. Debido a los efectos de la presión el parámetro de malla de la red cristalina y sus propiedades espectroscópicas varían, lo que se traduce en desplazamientos en la energía de emisión, anchura de la banda e intensidad. Además se han observado transiciones de fase que pueden derivar en fenómenos de piezocroísmo e incluso un cambio en la forma de la muestra que se está estudiando. [13]

Existe un interés en las propiedades fotofísicas y químicas de los complejos de Pt(II). Un ejemplo relevante es el de $Pt(bpy)Cl_2$ que tiene dos tipos de estructuras cristalinas estables a temperatura ambiente, lo que se conoce como polimorfismo. Una de ellas posee un color amarillo, y la otra rojo. Como cabe esperar, las estructuras electrónicas y, como consecuencia, las propiedades espectroscópicas ópticas son diferentes en los dos casos. Se llegó a la conclusión de que el origen de las emisiones de la forma amarilla y roja es completamente diferente, aunque el máximo de las bandas de emisión es aproximadamente el mismo en condiciones ambiente. En la for-

ma amarilla débilmente luminiscente los compuestos de Pt(II) están espacialmente bien separados uno del otro, pero en la forma roja de emisión fuerte el plano-cuadrado Pt(bpy)Cl₂, las unidades se apilan para formar una cadena de Pt-Pt [13]. Debido a estudios previos realizados se sabe que los sistemas que forman cadenas lineales han demostrado que sus propiedades de absorción y luminiscencia electrónica dependen en gran medida de la separación Pt-Pt.

La utilización de las técnicas de alta presión nos permite reducir la distancia Pt-Pt de manera continua. En la Fig.9 se pueden observar los espectros de emisión a distintas presiones del Pt(bpy)Cl₂. En ella se puede observar el cambio en la energía del máximo de la banda hacia menores energías y como por encima de 17.7 kbar se produce un salto en la banda de emisión, que se desplaza unos 2000 cm⁻¹ hacia mayores energías, indicativo de que ha tenido lugar una transición de fase. [13]

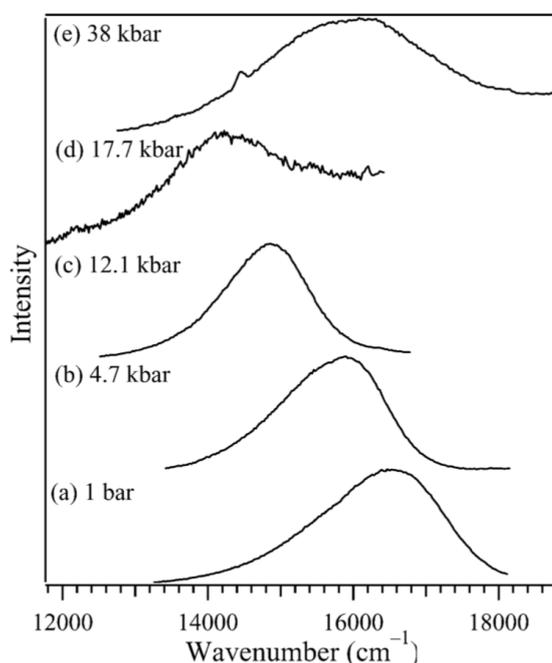


Figura 9: Dependencia del espectro de luminiscencia con la presión a temperatura ambiente de la forma roja del Pt(bpy)Cl₂. [13]

En el estudio del Eu₂[Pt(CN)₄]₃·18H₂O [14] se estudió el efecto de la presión hidrostática para estudiar la transferencia de energía entre el Pt²⁺ y el Eu³⁺. En este trabajo pudieron observar, a partir de los espectros de emisión del Pt²⁺ y de absorción del Eu³⁺ la integral de solapamiento entre la emisión del donador ($\Psi_{em}(D)$) y la absorción del aceptor ($\Psi_{abs}(A)$)

$$\int_V \Psi_{em}(D) \cdot \Psi_{abs}(A) d\nu \quad (4)$$

En la Fig.10 se muestra el resultado obtenido para la Ec.4 en el rango 20 a 30 kbar a una temperatura de 100 K.

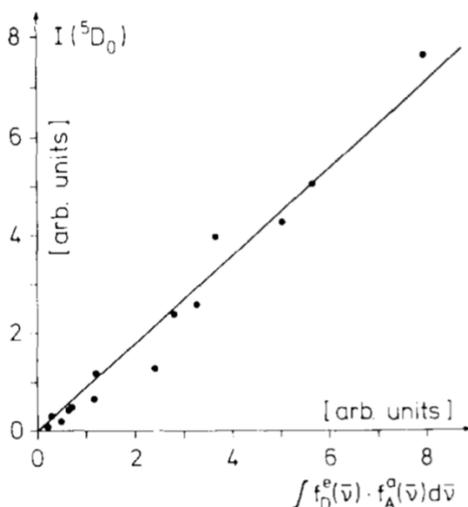


Figura 10: Resultado obtenido para la integral de solapamiento para un rango de presión entre 20 y 30 kbar (Temperatura del cristal: 100 K). [14]

2. Técnicas experimentales

2.1. Técnicas de alta presión hidrostática

Para llevar a cabo este trabajo en condiciones de alta presión, es necesario la utilización de las celdas de diamante que permitirán alcanzar valores de presión de hasta 1 Mbar. La aplicación de altas presiones permite una modificación continua de la estructura y del entorno de coordinación, que puede incluso conducir a cambios de fase estructurales asociados a la mayor estabilidad de otras estructuras, más densas, sin modificar la composición química. Esto se debe a que es capaz de reducir los volúmenes hasta un 50 % y, por tanto, también, las distancias interatómicas en un 20 % en sólidos cristalinos. Por tanto, las propiedades electrónicas y ópticas pueden verse notablemente afectados por la presión. El interés de las técnicas de alta presión en relación con las técnicas de espectroscopía óptica se encuentra en la posibilidad de establecer correlaciones entre las propiedades espectroscópicas y estructurales en función del volumen.

Es importante destacar que desde un punto experimental, la aplicación de presiones desde una atmósfera hasta los 100 GPa se consigue generalmente por medio de las denominadas celdas de yunque de diamante. En dispositivos experimentales, la presión necesaria se consigue en una cavidad metálica en la que se encuentra el medio hidrostático. En dicho medio hidrostático, se encuentra inmersa la muestra y todo el conjunto suele ser micrométrico, entre 50-300 μm Fig.11. La medida de la presión se realiza *in situ*, para ello es necesario utilizar patrones y técnicas experimentales y el que se ha utilizado es la luminiscencia del rubí. La adaptación de las técnicas espectroscópicas como sondas eficaces para explorar el comportamiento de la materia en condiciones extremas de alta presión a través de los diamantes supone una cierta dificultad debido a las limitaciones impuestas por las geometrías y tamaños de las celdas de presión, lo cual obliga a adaptar las técnicas espectroscópicas convencionales. [15]

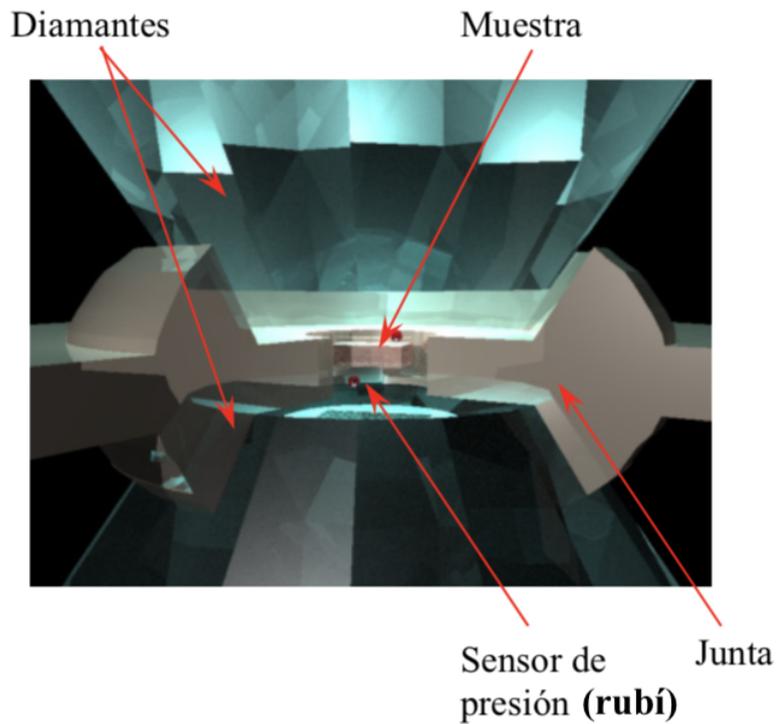


Figura 11: Cavidad hidrostática creada al perforar la junta en el centro de la huella de los dos diamantes enfrentados.

2.2. Celdas de diamante

La celda de presión está formada por dos diamantes tallados los cuales se encuentran enfrentados en la puntas y forman una superficie casi circular (culata) y están soportados por un armazón metálico. Entre ellos se encuentra el gasket. La fuerza se aplica sobre la cara más ancha del diamante la cual se encuentra asentada sobre una superficie dura y móvil (plato) para realizar el alineamiento correctamente Fig.12.

La celda utilizada para este trabajo ha sido la celda de yunque de diamante, (DAC por sus siglas en inglés). Este dispositivo se utiliza en medidas ópticas, Raman y difracción de rayos X bajo presión debido a su reducido tamaño. La celda, cuyo cuerpo está fabricado de acero, está diseñada para soportar presiones de hasta 40 GPa.

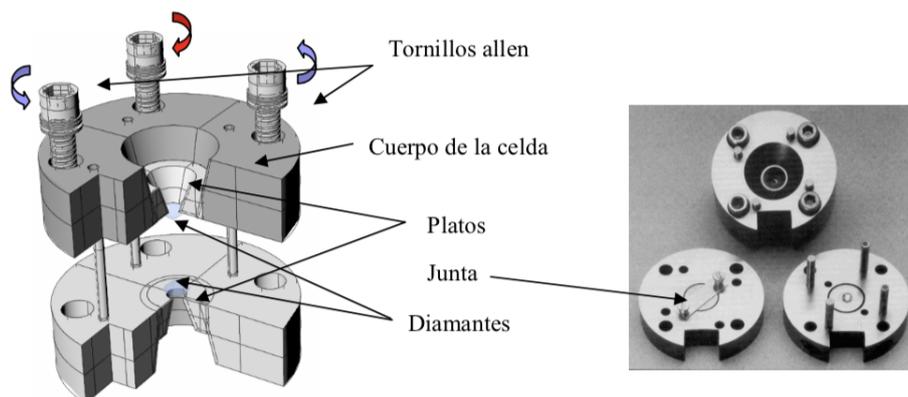


Figura 12: Celda de yunque de diamante. Modelo Brillouin Raman. [16]

El funcionamiento de las celdas de presión a través de la utilización de yunques se basa en la aplicación mediante diferentes métodos de una fuerza, que se transmite a través de la cara opuesta del yunque, sobre un área reducida. Si la superficie de la culata es pequeña, la presión que se puede llegar a alcanzar es del orden de varios cientos de GPa. Someter a un material a altas presiones con una DAC requiere la utilización de una junta metálica que se indenta previamente (preindentación) con el fin de aumentar su dureza. A continuación se perfora el centro de la huella que dejan los yunques con ayuda de un microtaladro de electroerosión (BETSA), dependiendo del tamaño del orificio se podrá alcanzar una u otra presión, a menor diámetro mayor será la presión. 2.3

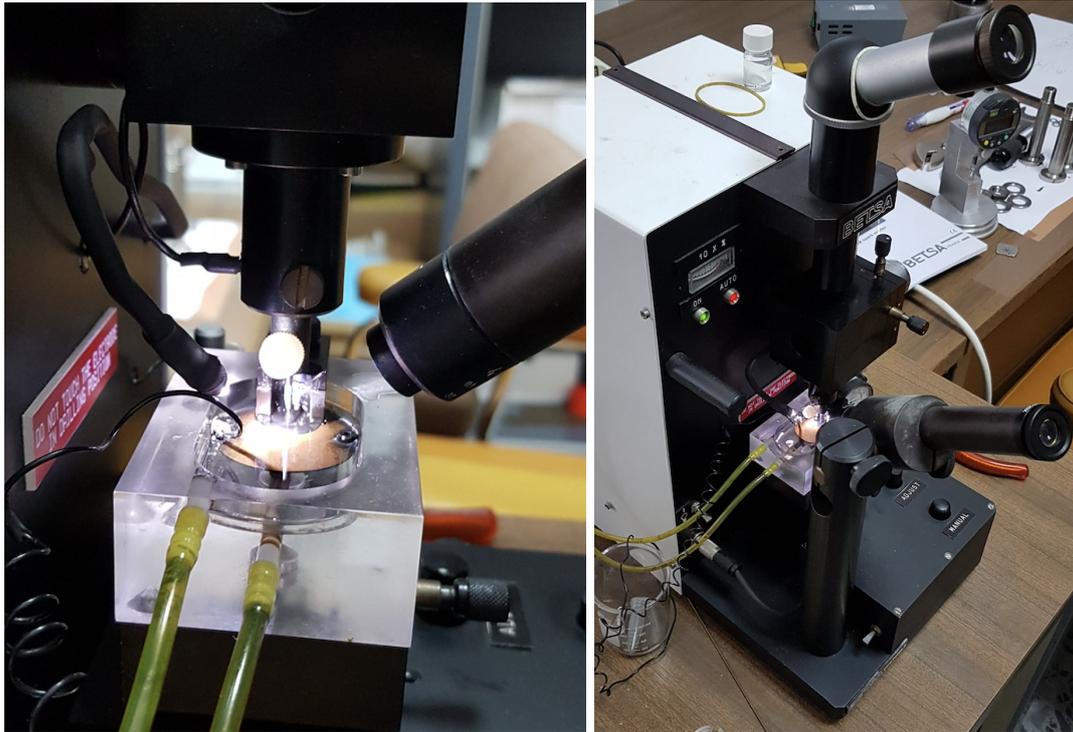


Figura 13: Microtaladro BETSA para la realización del orificio en la junta metálica.

Existe una gran variedad de materiales utilizados como junta, en este caso se empleó el wolframio. Habitualmente se utiliza aluminio o cobre para experiencias de baja presión y acero de diferentes composiciones para presiones moderadas, y renio y wolframio para medidas a muy altas presión.

Para alcanzar las máximas presiones, los diamantes deben estar perfectamente alineados en los orificios de los platos con el fin de que toda la superficie se encuentre asentada homogéneamente. Los diamantes se pueden fijar mediante un pegamento o resina epoxi, o se pueden engarzar mediante alguna arandela de metal blando que les confine en el lugar deseado del plato.

Los diamantes son del tipo IIa (con bajo contenido en nitrógeno) para evitar la presencia de impurezas ópticamente activas. De esta forma los diamantes son apropiados para experiencias de espectroscopía óptica y Raman.

Para este trabajo se ha utilizado la DAC del tipo Boehler-Almax, (Fig.14). Esta celda es similar a las de tipo Merrill-Bassett, con la peculiaridad del diseño del soporte cónico de los yunques de diamante y la forma de aplicar la fuerza mediante tres tornillos síncronos. El soporte del yunque inferior aporta mayor estabilidad en la alineación, mayor apertura y menor coste porque el diámetro necesario del yunque (diamante) puede reducirse

considerablemente. Las superficies del soporte pueden ser rectificadas para lograr mejor área de contacto con la superficie troncocónica de la parte inferior del yunque.

Los yunques pueden ser utilizados con culatas de diferentes tamaños. En nuestro caso se utilizaron diamantes de 0.35 mm de culata. A la hora de seleccionar los diamantes se debe tener en cuenta que cuanto menor es su tamaño, mayor es la presión que se puede alcanzar, aunque las medidas resultan más complicadas.

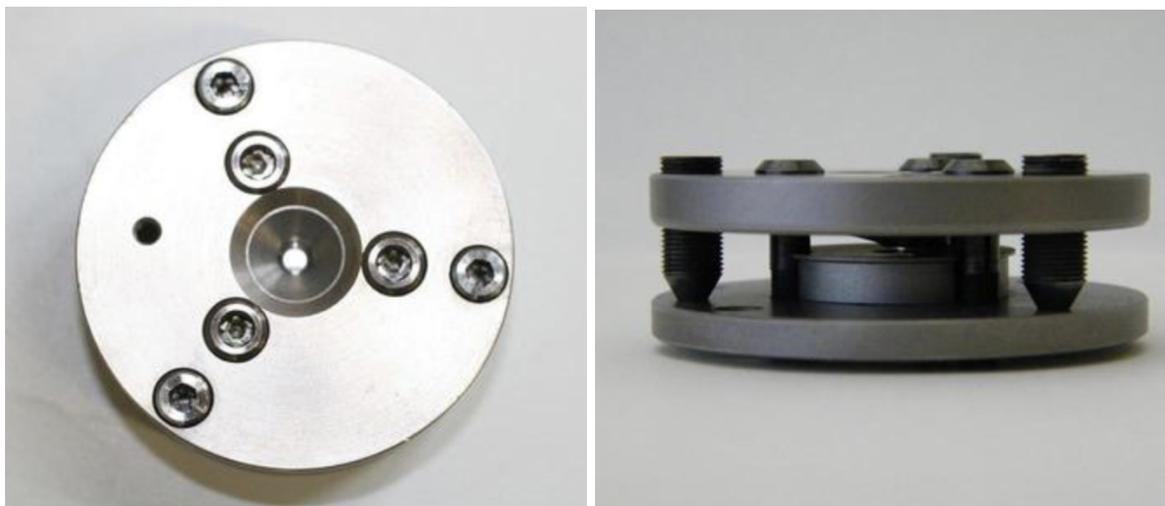


Figura 14: Celda Boelher-Almax utilizada para las medidas bajo condiciones de presión.

2.2.1. Medio hidrostático

La presión máxima alcanzada y las condiciones de hidrostaticidad dependen en gran medida del medio transmisor de presión que se utilice. Es importante para ello utilizar una sustancia que mantenga su hidrostaticidad en el rango más amplio de presiones. Para celdas de yunque de diamante, es frecuente el uso de diversos líquidos y gases nobles [16]. En el caso de las medidas espectroscópicas, un requerimiento adicional es que el medio sea transparente en el rango de longitudes de onda que es objeto de estudio. Debido a esto, en nuestro caso se ha utilizado parafina, cuya hidrostaticidad se mantiene hasta aproximadamente unos 6-7 GPa.

2.2.2. Sensor de presión

Debido a sus múltiples ventajas, el uso de rubí en mediciones de presión es un tema de amplio interés en la ciencia actual. El procedimiento se basa en la existencia de una relación proporcional entre las condiciones de presión y temperatura aplicadas, y la variación en la longitud de onda de emisión del rubí [17]. Su nula reactividad ante una amplia gama de compuestos hace que el rubí pueda ser utilizado sin generar complicaciones experimentales en ellos. Se trata de una condición vital para registrar la presión de un material y analizar su comportamiento. La capacidad del rubí de ser reducido a partículas extremadamente pequeñas (de 5 a 20 μm de diámetro promedio) permite la accesibilidad de este procedimiento a lugares con dimensiones microscópicas como en el caso de las celdas mencionadas.

La técnica empleada consiste en utilizar las propiedades de luminiscencia del rubí ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Básicamente, al excitar con una láser verde el rubí presenta dos picos de luminiscencia estrechos e intensos, R1 y R2. El pico más intenso (R1) se encuentra a una longitud de onda de 694.38 nm en condiciones ambientales. A medida que se aplica presión, ambos picos de luminiscencia se desplazan hacia energías más bajas, es decir, longitudes de onda más grandes. Fig.15

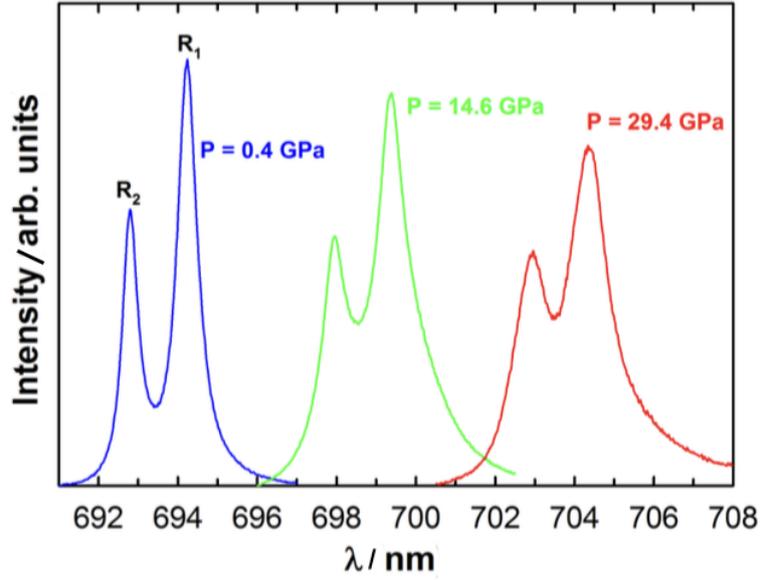


Figura 15: Luminiscencia del rubí a diferentes presiones.

La posición de las líneas R1 y R2 del rubí varían linealmente con la presión en un rango de 0 a 20 GPa [18] de la forma:

$$P = 2,75 \Delta\lambda \quad (5)$$

La Ec.6 se utiliza para estimar la presión con base en la mencionada relación que tiene la línea R2 con la referencia (presión ambiente y a temperatura ambiente).

$$P(GPa) = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (6)$$

donde λ_0 es la posición de las líneas a presión ambiente, $\Delta\lambda$ es la variación con respecto a λ_0 y B es un parámetro cuyo valor es 7.665 en medios hidrostáticos pero se modifica en condiciones de no hidrostaticidad hasta $B \sim 5$. [19]

Por último, los valores de la presión han sido estimados por medio de una aplicación para smartphone llamada Ruby Pressure Calculator que hace uso de estas ecuaciones.

2.3. Absorción y emisión bajo presión

Cuando la luz atraviesa un medio sufre una atenuación, descrita por la ley de Lambert-Beer (Ec.7) que relaciona la intensidad incidente con la transmitida I de la siguiente forma:

$$I = I_o \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (7)$$

donde α es el coeficiente de absorción de la muestra, y x su espesor. A partir de la Ec.8 se puede obtener la absorbancia $A(\lambda)$ como:

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \rightarrow \frac{I}{I_o} = 10^{-\alpha x} = 10^{-A(\lambda)} \quad (8)$$

En la Fig.16 se muestra el equipo empleado para obtener el espectro de absorción del monocristal en condiciones ambiente.



Figura 16: Espectrofotómetro de doble haz de haz Cary 6000i que se usó para obtener los espectros de absorción de las diferentes muestras en condiciones ambiente.

Para realizar las medidas de absorción bajo presión, se utilizó el montaje que se muestra en la Fig.17.

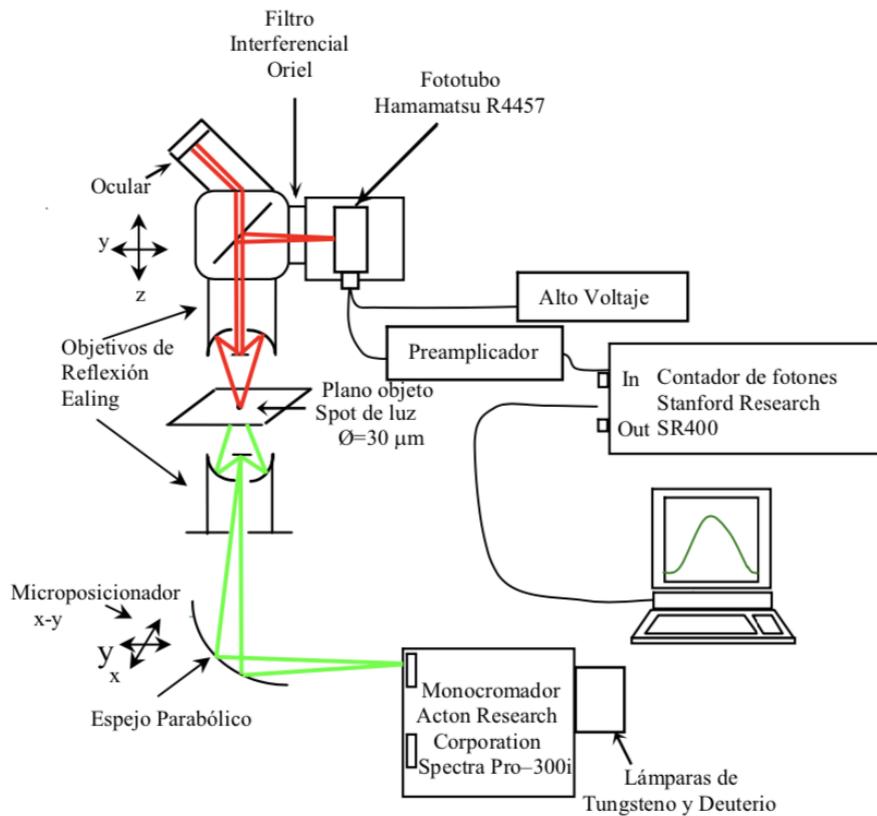


Figura 17: Montaje para la medida de los espectros de absorción bajo presión. [20]

Es importante que en experiencias de alta presión con DAC se realice la medida de I_0 e I ambas dentro de

la cavidad para compensar los efectos de la absorción de los yunques de diamante y del medio transmisor de presión. En el caso en que la diferencias de los índices de refracción entre la muestra y el medio transmisor de presión sean importantes es conveniente realizar la corrección de reflexión por las superficies de la muestra para preservar la forma espectral de las bandas de absorción.

En la Fig.18 se muestra el equipo utilizado para el estudio de la espectroscopía de emisión del compuesto cristalino.



Figura 18: Raman T6400 de Jobin Yvon utilizado para la realización de las medidas de luminiscencia del $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ bajo presión.

2.4. Caracterización del $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$

El objetivo principal de este trabajo es el estudio mediante técnicas de espectroscopía del compuesto cristalino $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 19). Previamente, se conocen ciertas características sobre este cristal. Este compuesto (en su forma roja) cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $Pbcn$ (fase 1), con $a=15.4848 \text{ \AA}$, $b=13.8186 \text{ \AA}$, $c=19.07820 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y $Z=4$.



Figura 19: Monocristal del compuesto $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ entre polarizadores cruzados.

El interés de los compuestos de Pt^{2+} radica en que se sabe que la posición de la primera banda de absorción en el visible se correlaciona con la distancia Pt-Pt de manera bien definida [21]. Además, se encontró que la posición de la banda de luminiscencia también estaba correlacionada con la distancia Pt-Pt, R , por medio de la Ec.9

$$\nu_{max} = 29500 - 5,4 \cdot 10^5 R^{-3} \quad (9)$$

Siendo R la distancia Pt-Pt y ν_{max} la frecuencia máxima de emisión. La ν_{max} se expresa en cm^{-1} y R en Å .

Esta correlación se estableció a partir del estudio de varios sistemas basados en $\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ que presentaban diferentes distancias Pt-Pt obtenidas mediante difracción de rayos X [23] mediante la aplicación de presión química [26]. La estructura cristalina muestra un aspecto similar de cadenas de unidades plano cuadradas $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ paralelas al eje c Fig.20. Las unidades $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ se encuentran escalonadas (ángulos de torsión C-Pt-Pt-C de 37.1° a 40.1°). En esta estructura, ninguno de los átomos de Pt dentro de las cadenas son equidistantes. Las distancias respectivas son 3.1625 Å y 3.1891 Å cuya (distancia media R , es 3.1758 Å).

Como también puede verse en la Fig.20, los átomos de Er unen dos cadenas de Pt vecinas al coordinarse con dos grupos de cianuro, uno de cada cadena. Las diferencias entre las distancias Pt-Pt se vuelven más claras describiendo las estructuras en términos de capas apiladas a lo largo del eje c . La capa mixta de Pt y Er es seguida por dos capas de Pt, separadas por moléculas de H_2O , y finalmente una capa mixta de Pt, Er.

En este cristal, hay dos átomos de Pt cristalográficamente no equivalentes. Los ángulos C-Pt-C y N-C-Pt entre de 87.9 a 91.8° y entre 176.2 a 177.5° . Las distancias Pt-C y C-N varían de 1.981 Å a 2.013 Å y de 1.124 Å a 1.148 Å , respectivamente. El átomo de Er está coordinado con seis moléculas de H_2O y con dos átomos de N del cianuro de dos cadenas de Pt diferentes. Las distancias Er-N son $2.393(6)$ y 2.392 Å , y las distancias Er-O varían de 2.292 Å a 2.417 Å . La geometría de coordinación del Er puede describirse como un dodecaedro distorsionado. [22]

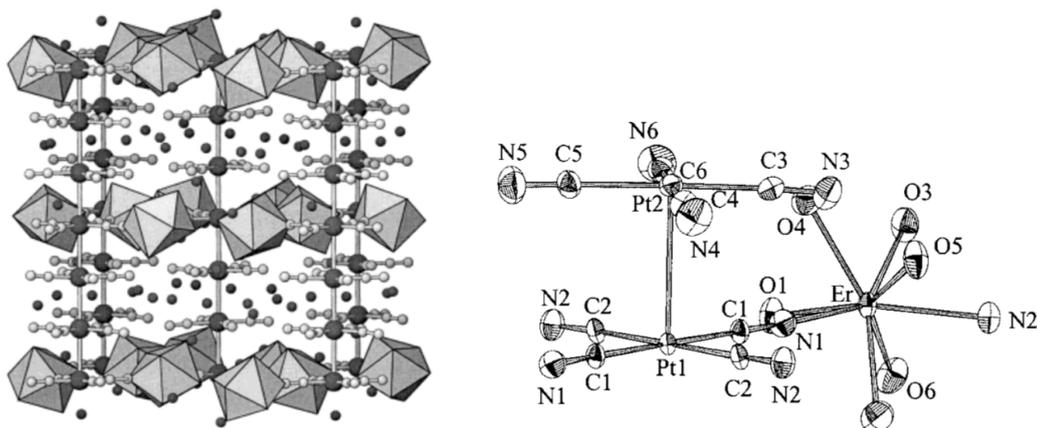


Figura 20: a) Estructura de la red cristalográfica del compuesto $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. b) Esquema de la disposición de los átomos del cristal $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. En la figura las cadenas Pt-Pt se extienden alineadas a lo largo del eje c de abajo hacia arriba. [22]

3. Resultados y análisis

3.1. Absorción bajo presión

Las distancias Pt-Pt se pueden variar de acuerdo con la elección de los cationes y/o el contenido de agua en la estructura cristalina. Por otra parte, la aplicación de alta presión permite variar las distancias interatómicas y, por tanto, modificar la interacción en la cadena. En consecuencia, las propiedades espectroscópicas también pueden transformarse.

En estos compuestos, las cadenas de tetracianoplatinato (II) (donantes) se excitan y la energía se transfiere a los iones de tierras raras (aceptores) bajo la condición de un solapamiento entre emisión y absorción. Dado que la alta presión permite cambiar a través de las distancias interatómicas la emisión del Pt^{2+} en varios miles de números de onda, la superposición espectral puede ajustarse en un amplio rango y, por lo tanto, la transferencia de energía variaría rápidamente con la presión.

A continuación se muestra el espectro de absorción en función de la energía a presión y temperatura ambiente.

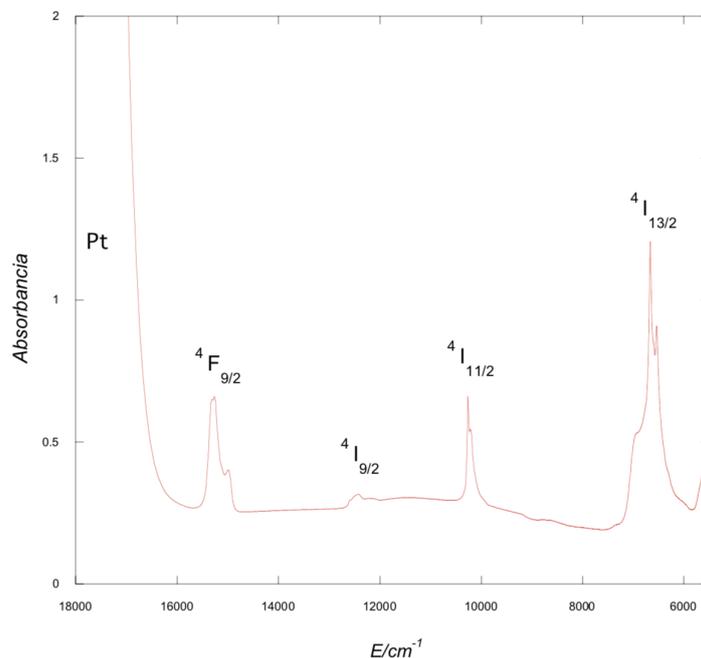


Figura 21: Espectro de absorción de la muestra de Er₂[Pt(CN)₄]₃·21H₂O a presión y temperatura ambiente en función de la energía expresada en cm⁻¹.

En la Fig.21 se pueden apreciar las transiciones del Er³⁺ desde su estado fundamental ⁴I_{15/2} a los estados excitados ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2} y ⁴F_{9/2}, respectivamente.

La Fig.21 se ha comparado con un estudio previo correspondiente a este compuesto [22]. El espectro del Er₂[Pt(CN)₄]₃·21H₂O muestra transiciones anchas e intensas por encima de 16000 cm⁻¹, así como bandas estrechas y débiles características de las transiciones f-f en Er³⁺. La banda intensa por encima de 16000 cm⁻¹ es debida a transiciones entre niveles del complejo [Pt (CN)₄]²⁻. Como se puede ver en las figuras Fig. 22 y Fig. 23, puesto que los ligandos CN⁻ generan un campo cristalino muy intenso el Pt²⁺ tiende a mostrar una configuración de bajo espín que en configuración planar deja un CN *p* como primer nivel vacío. Por tanto, esta banda se debe a una transición ¹A_{1g} → E_u, desde un nivel preponderantemente 5d_{z²} del Pt²⁺ a niveles π*6p_z básicamente de los ligandos CN⁻ siendo dipolar permitida y por tanto muy intensa. Por tanto, tiene carácter de banda de transferencia de carga metal-ligando. [26]

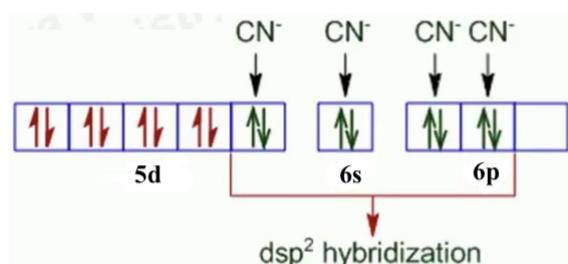


Figura 22: Hibridación dsp².

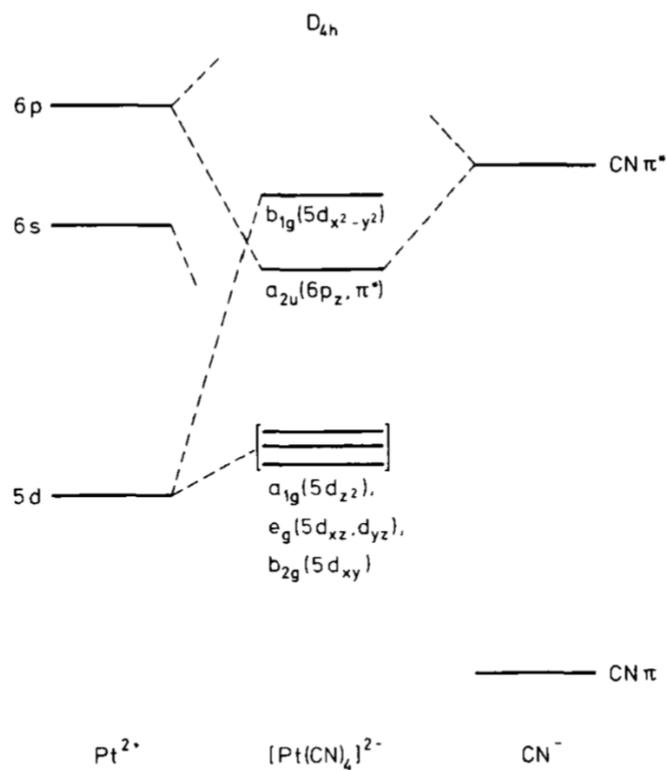


Figura 23: Transiciones D_{4h} de los tetracianoplatinatos $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. [26]

En este estudio se ha centrado en la medida de las bandas del Pt^{2+} , que por otro lado son las más sensibles a lo variación de presión. A continuación en la Fig.24 se muestran los espectros de absorción óptica entre los niveles d del Pt^{2+} en la muestra de $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ a diferentes presiones en un rango de energía entre 12000 y 28000 cm^{-1}

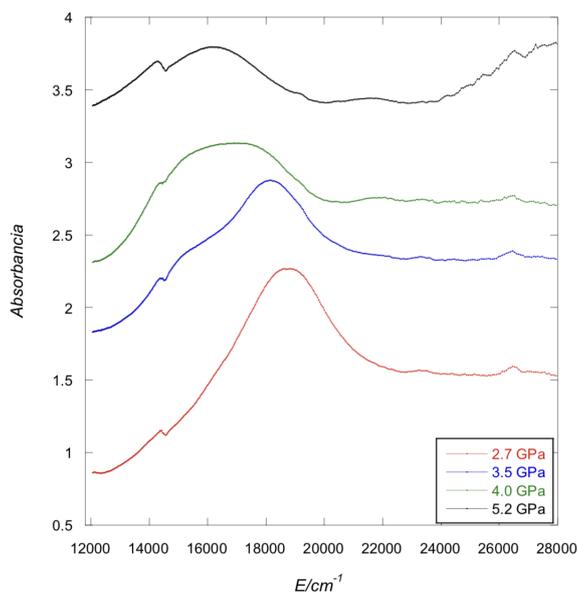


Figura 24: Espectro de absorbancia del Pt^{2+} en la muestra de $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ para diferentes presiones en función de la energía expresada en cm^{-1} .

Debido al tipo de celda de diamante utilizada, Boelher-Almax, la carga de la celda y pasos entre presiones imposibilita hacer cambios de presión con precisión. Por esto, el primer punto de esta medida comienza en 2.7 GPa. Se verá mas adelante que esto implica que el experimento comienza en la fase 2.

Conforme se aumenta la presión decrece la absorbanca y las bandas de absorción se desplazan hacia energías menores. Esto se traduce en longitudes de onda más grandes. A partir de 3.5 GPa junto con la banda principal (18000 cm^{-1}) aparece un hombro en torno a 16000 cm^{-1} . A presiones mayores la intensidad de este hombro aumenta dando lugar a una banda de intensidad equivalente a la primera como se puede observar en el espectro a 4 GPa en la Fig.24. Si se continua aumentando la presión la banda inicial desaparece quedando solo la nueva. La aparición de esta banda se asocia a una transición de fase. Como se verá más adelante, esta transición ocurre entre la fase 2 y 3 estableciendo el comienzo de la transición en torno a 3.5 GPa.

En la Fig.25 se representa la energía máxima de la banda de Pt^{2+} frente a la presión obtenidos directamente de los espectros de absorbanca.

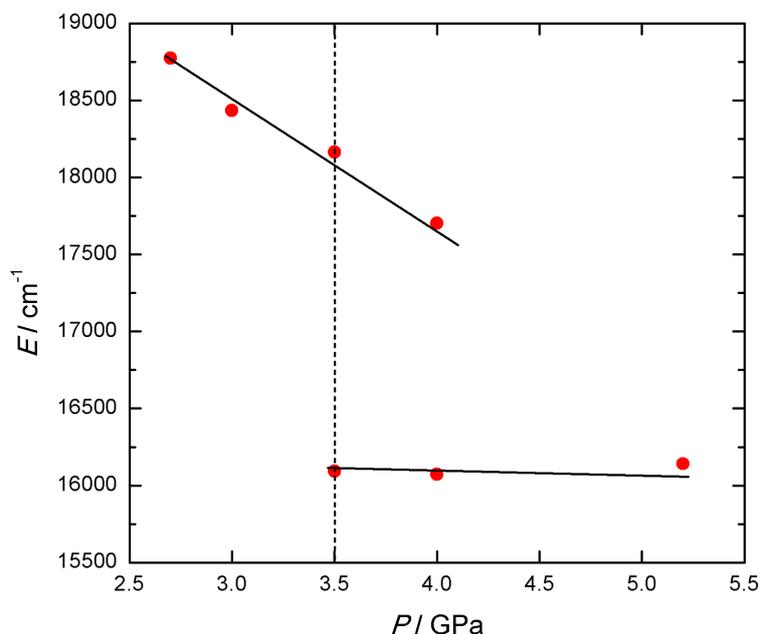


Figura 25: Evolución en presión del máximo de la banda de absorción del Pt^{2+} .

De esta última gráfica, se puede obtener la dependencia lineal de la energía con la presión hasta 4 GPa. Obteniendo para la fase 2: $E = (-790 \pm 70) \cdot P + (20900 \pm 200)$ en cm^{-1} . Esto se traduce en que conforme la presión aumenta, la energía disminuye.

A 3.5 GPa, en la transición de fase se observa un colapso de la banda de $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.3\text{ eV}$). Puesto que no se conoce la estructura cristalina de las fases 2 y 3 no se puede dar una explicación al colapso de la energía de la banda. La resolución estructural de las fases 2 y 3 se deja para trabajos futuros. No obstante, sabemos que una bajada de la energía de la banda del Pt^{2+} implica necesariamente un aumento abrupto de la distancia Pt-Pt en la transición de fase. Pese a que no disponemos de un estudio estructural, esta situación podría explicarse mediante un deslizamiento transversal de los Pt en el plano **ab** dejando de estar alineados a lo largo de la dirección cristalográfica [001] (20).

3.2. Luminiscencia bajo presión

La energía de las bandas de absorción y emisión se correlaciona fuertemente con la distancia Pt-Pt (R). Este comportamiento se racionalizó suponiendo interacciones dipolo-dipolo entre vecinos más cercanos dentro de las cadenas $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ Fig.26. La relación entre las bandas de absorción correspondientes y la distancia R viene dada por la ecuación Ec.9. Como la presión debe dar lugar a una reducción de las distancias Pt-Pt, R , bajo compresión se puede variar de forma controlada la energía de las transiciones electrónicas en un rango de miles de números de onda accediendo a información adicional sobre la naturaleza de los estados electrónicos [23], así como estudiar propiedades físicas interesantes, como la transferencia de energía sintonizable y las transiciones de fase inducidas por la presión.

En la Fig.27 se muestran los espectros de emisión de Pt^{2+} en el compuesto $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ obtenidos a diferentes presiones.

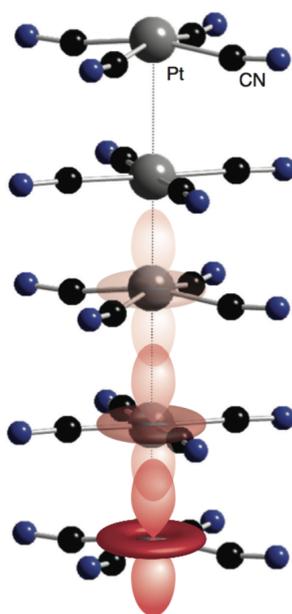


Figura 26: Representación de la cadena $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

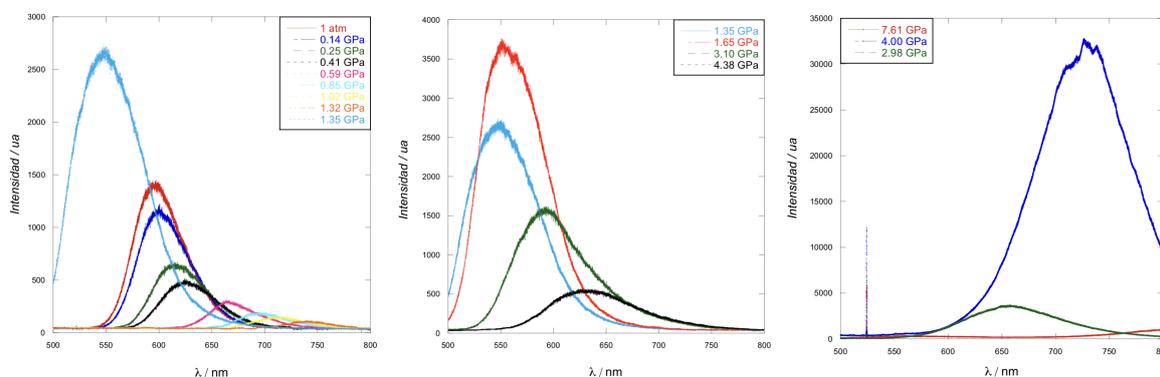


Figura 27: Espectros de emisión de Pt^{2+} en la muestra de $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ para diferentes presiones en función de la longitud de onda. En la figura de la izquierda se muestran los espectros para la fase 1, y en la figura del centro se muestran los espectros una vez producida la transición a la fase 2. En la figura de la derecha se muestra el espectro medido a presión más alta en subida y un espectro antes y después de una transición de fase en bajada de presión.

En la fase 1 [Fig.27(izquierda)], se observa un desplazamiento del máximo de la banda hacia mayores longitudes de onda a medida que aumenta la presión. A su vez la intensidad también disminuye con la presión, de modo que a 1.32 GPa el máximo de la banda se encuentra en su valor máximo y su intensidad es mínima. Esto puede deberse en parte a la falta de simetría entre la banda de absorción y la longitud de onda del láser de excitación. Justo a 1.35 GPa se produce un cambio en la posición de la banda dando un salto a menores longitudes de onda y un aumento considerable de su intensidad.

Por otro lado en la Fig.27(centro), se puede apreciar que esta transición de fase acaba a 1.65 GPa cuando la intensidad de esta banda es máxima. Conforme se aumenta la presión, la banda se desplaza hacia mayores longitudes de onda a la vez que la intensidad disminuye hasta la presión de 4.38 GPa.

En la Fig.27(derecha) se muestra un espectro medido a más alta presión (7.61 GPa) y dos espectros medidos en bajada correspondientes a las presiones anterior y posterior de la segunda transición de fase (fase 3 \rightarrow fase 2).

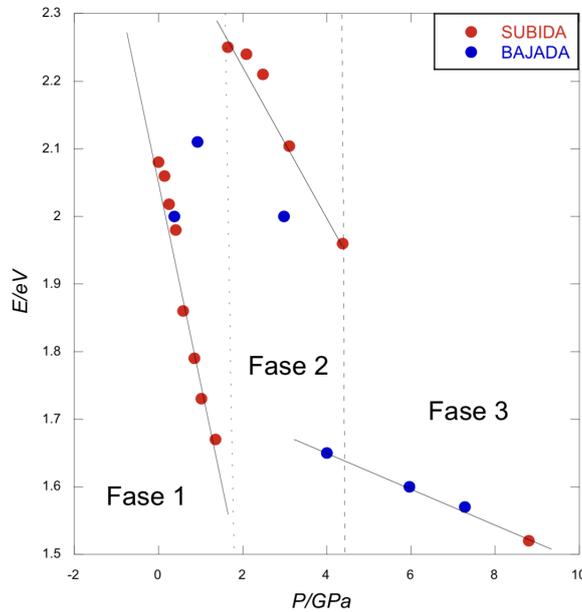


Figura 28: Energía máxima de cada espectro de emisión para diferentes valores de presión.

Los tres rangos de comportamiento descritos en la Fig. 27 y correspondientes a las tres fases observadas bajo presión se pueden observar con claridad en la Fig.28. Hasta 1.32 GPa se puede apreciar un comportamiento lineal en la subida de presión. A medida que se aumenta la presión el máximo de la banda se desplaza hacia energías menores con un coeficiente de presión de $dE/dP = -0.334 \pm 0.021$ eV/GPa. A partir de 1.35 GPa se observa un aumento abrupto de la energía de la banda asociado a la transición de fase fase 1 \rightarrow fase 2. Conforme aumenta la presión la banda sigue desplazándose linealmente hasta energías menores con un coeficiente de presión de $dE/dP = -0.114 \pm 0.011$ eV/GPa hasta que a ~ 4.2 GPa la banda colapsa ~ 0.3 eV para seguir desplazándose con la presión a energías menores, pero ahora con un coeficiente de presión de $dE/dP = -0.027 \pm 0.001$ eV/GPa Este último colapso es que hemos asociado a la segunda transición de fase fase 2 \rightarrow fase 3 y que hemos explicado como un posible desalineamiento de los Pt a lo largo de c .

Respecto a la reversibilidad de las dos transiciones de fase, esta queda constatada en la Fig. 28 con histéresis de máximo 0.2 GPa.

Por medio de la Ec.9 se ha estimado la variación de la distancia Pt-Pt para la fase 1 obteniéndose una variación de $\Delta R = -0.26 \text{ \AA}$ de presión ambiente a 1.7 GPa. Los valores extremos varían desde $R=3.49 \text{ \AA}$ para la presión ambiente hasta $R=3.23 \text{ \AA}$ para 1.7 GPa. Por tanto, la Ec.9 predice un decrecimiento en R para la fase 1 que se traduce en una compresibilidad lineal. Comparando los datos previamente obtenidos con [13] son bastante aproximados, donde se obtuvieron los valores $R=3.45 \text{ \AA}$ y $R=3.25 \text{ \AA}$. Por otro lado, en torno a 2 GPa la energía máxima sufre un salto considerable, lo que muestra la evidencia de que se produce una transición de fase cristalográfica.

Dado que a presión normal las energías de emisión son muy sensibles a un cambio del valor R , se supone que las distancias Pt-Pt intracadena cambian apreciablemente en estas regiones de presión. Es probable que ocurran transformaciones estructurales. Por ejemplo, los reordenamientos de los enlaces de hidrógeno que unen los nitrógenos de los complejos $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ a los alrededores pueden resultar dentro del rango de transformación. La aparición de transformaciones estructurales se ve corroborada por la observación de que los cristales a veces se agrietan en estos rangos de transformación, acompañados de una pérdida de sus propiedades de emisión anisotrópica.

Por otro lado, en la Fig.29, se muestra la distancia Pt-Pt frente a la subida de presión.

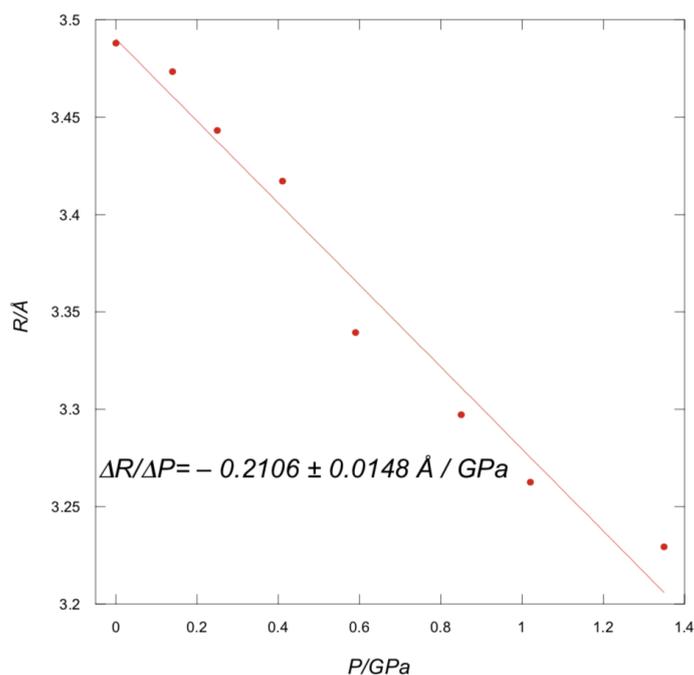


Figura 29: Representación gráfica de la dependencia de la distancia Pt-Pt medida en \AA frente a la presión correspondiente medida en GPa.

Se observa la relación lineal entre la distancia Pt-Pt y la presión. Esto se traduce a que un aumento en la presión conllevará a una reducción de la distancia de las cadenas lineales Pt-Pt.

Se ha comparado el resultado de la pendiente de la recta de la Fig.29 (-0.2106 \AA/GPa) con el obtenido por medio de la Ec.9 el cual fue -0.26 \AA a 1.7 GPa y se puede apreciar que el obtenido por medio de dicha ecuación es ligeramente mayor.

Por medio de la Fig.30, se puede observar a su vez el comportamiento lineal del máximo de emisión frente al cubo inverso de la distancia Pt-Pt.

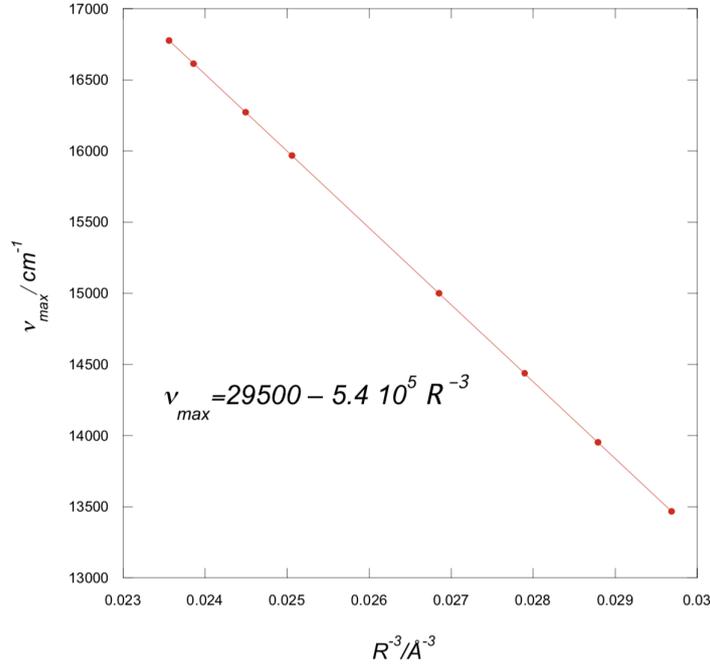


Figura 30: Se representa la dependencia lineal del pico de energía máximo de emisión ν_{max} en función del cubo inverso de la separación Pt-Pt de la subida de presión de acuerdo con la Ec.9.

Es importante destacar que la variación de la energía con respecto a la distancia Pt-Pt no depende de la polarización de la muestra. [25]

Esta relación lineal recuerda a la correlación entre la energía de emisión y R^{-3} encontrada para los complejos $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ con valores R de 3.7 a 3.1 \AA . La pendiente de la recta (Fig.30) cuyo valor es $(-5.4 \cdot 10^5 \text{\AA}^3 \text{ cm}^{-1})$ es ligeramente menos pronunciada que la encontrada para las cadenas lineales de tetracianoplatinato ($-6.3 \cdot 10^5 \text{\AA}^3 \text{ cm}^{-1}$, $E \perp c$, triplete; $-8.0 \cdot 10^5 \text{\AA}^3 \text{ cm}^{-1}$, $E \parallel c$, singlete. [27]). Debido a la distancia Pt-Pt se esperan bandas de absorción y emisión más amplias para el compuesto $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, siempre que las interacciones vecinas más cercanas sean responsables de los cambios de la banda [27]. En la cual el valor de ν_{max} como $R \rightarrow \infty$ ($R^{-3} \rightarrow 0$) corresponde a la transición electrónica $d\sigma^* \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ en ausencia de acoplamientos electrónicos entre complejos, es decir, la transición a $[d_{z^2}(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})]$ [13]. Las emisiones en estos dos sistemas se originan en diferentes estados excitados. En el caso de las cadenas lineales de tetracianoplatinato $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, hay dos niveles emisivos, un singlete y un triplete, y ambos están predominantemente centrados en el metal. Los cálculos realizados predicen la dependencia observada de la gap de la banda $d\sigma^* - p\sigma$ con R^{-3} . Estos cálculos, así como los estudios de enlaces $d^8 - d^8$, indican que la energía del HOMO ($d\sigma^*$) es considerablemente más sensible a la separación metal-metal que la energía LUMO ($p\sigma$).

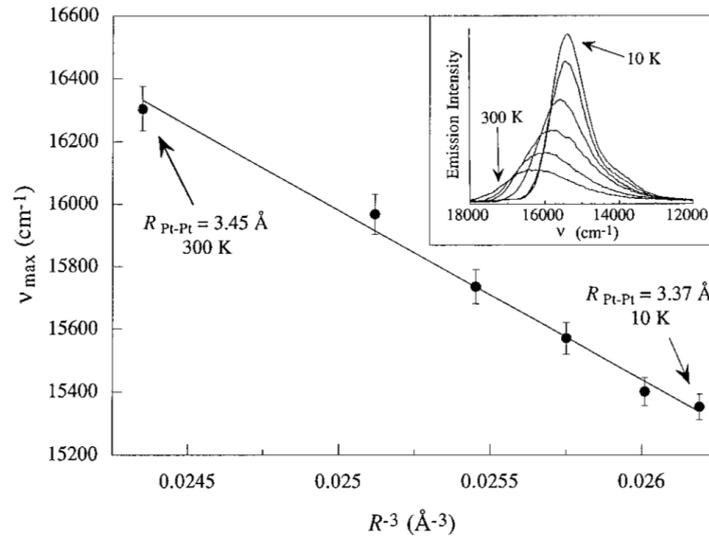


Figura 31: El máximo de energía de emisión (ν_{max}) en función del cubo inverso de la separación Pt-Pt (R^{-3}). El ajuste lineal corresponde a la Ec.9. El valor de la pendiente es $-5.2 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$ [27]

Comparando los datos obtenidos de la Fig.30 y la Fig.31 por medio de la Fig.32 se puede observar que ambas gráficas tienen un comportamiento lineal muy semejante:

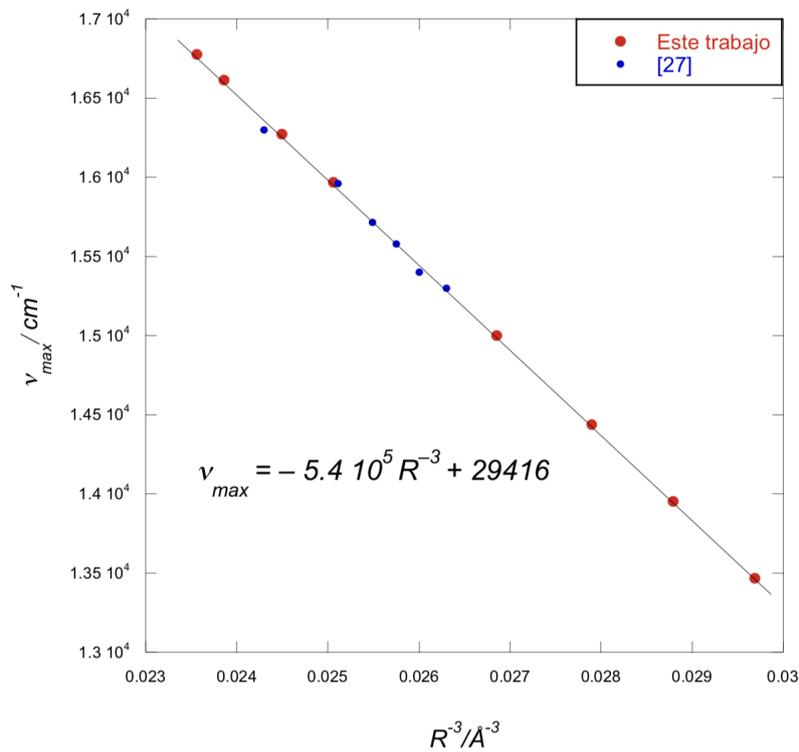


Figura 32: Comparación de los datos obtenidos experimentalmente con los obtenidos en [27] para la dependencia lineal de los picos de energía de emisión en función del cubo inverso de la separación Pt-Pt.

Combinando ambos datos experimentales, se puede apreciar que la dependencia lineal continúa siendo evidente. Esto quiere decir que las cadenas lineales Pt-Pt se comportan de manera similar.

Estos resultados demuestran que la distancia Pt-Pt puede reducirse mediante la aplicación de alta presión.

4. Conclusiones

En este trabajo se han utilizado técnicas de alta presión para estudiar las propiedades electrónicas y la estructura cristalina a nivel local del compuesto $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

El uso de presión ha permitido estudiar la dependencia de las propiedades ópticas de los iones Pt^{2+} que se encuentran dentro de la misma red cristalina mientras se modifican sus distancias intramoleculares.

Por medio de la absorción óptica a presión ambiente se han podido observar las transiciones f-f del Er^{3+} y como afecta la transferencia de carga metal-ligando a dichas transiciones al ser esta última considerablemente más grande.

Con respecto a la absorción bajo presión, cabe destacar que hay dependencia en comportamiento de las bandas con respecto a la presión. Conforme se aumenta la presión la absorbancia y las bandas se desplazan hacia menores energías. Además de observarse de manera clara la aparición de una banda que supone un transición de fase.

Se ha observado una dependencia lineal de la energía de la banda del Pt^{2+} con respecto a la presión. En torno a 3.5 GPa se produce una transición de fase y se observa un colapso de la banda. Aunque este efecto no se puede explicar puesto que no se conoce la estructura cristalina de este compuesto en las fases 2 y 3, por lo que se deja para el estudio para trabajos futuros si hemos propuesto una hipótesis para explicar dicha transición.

Como se sabe la energía de las bandas de absorción y emisión se correlaciona fuertemente con la distancia Pt-Pt. Por medio del estudio de la luminiscencia bajo presión en el cristal se ha podido estudiar la transición de fase producida entre las fases 1 y 2 y el comportamiento lineal en la subida de presión obteniendo así una variación de 0.26 \AA/GPa y comparada con la Fig.29.

Mediante el estudio de luminiscencia de la banda del Pt^{2+} bajo presión se ha determinado la dependencia en presión de esta para la fase 1 obteniendo un coeficiente de presión de $dE/dP = -0.334 \pm 0.021 \text{ eV/GPa}$ hasta 1.35 GPa cuando la banda aumenta abruptamente de energía. Dicho aumento se ha asociado a una transición de fase fase 1 \rightarrow fase 2. También se ha determinado el coeficiente de presión de la banda en la fase 2 ($dE/dP = -0.114 \pm 0.014 \text{ eV/GPa}$) y se ha confirmado la segunda transición de fase fase 2 \rightarrow fase 3 observada mediante absorción óptica.

Por último, se ha observado la dependencia lineal del pico de energía máximo de emisión ν_{max} frente a R^{-3} y comparado el valor obtenido en la recta de ajuste con otros estudios previamente realizados. Además de observar que los cálculos obtenidos, indican que la energía del HOMO ($d\sigma^*$) es considerablemente más sensible a la separación metal-metal que la energía LUMO ($p\sigma$).

5. Bibliografía

- [1] T. C. Brunold y H. U. Güdel, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, editado por A. B. P. Lever (John Wiley Sons, Inc., **1**) (1999).
- [2] . R. T. Wegh, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki y H. Jorma, *J. Lumin.* 87-89, 1002 (2000).
- [3] N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn and A.T. Hutton. (2005). *Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC Recommendations 2005 (Red Book)*.RSC Publishing (IUPAC), Norfolk, UK (2005).
- [4] J.C.G. Bunzli, S. Comby, A.S. Chauvin and C.D.B. Vandevyer. (2007). New opportunities for lanthanide luminescence. *Journal of Rare Earths.* 25, 257 (2007).
- [5] A.J. Freeman and R.E. Watson. *Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-earth Ions.* 127, 2058-2075 (1962).
- [6] B.G. Wybourne. *Spectroscopic Properties of Rare Earths.* Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney (1965).
- [7] G. H. Dieke, en *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions* (Wiley Interscience, New York) (1968).
- [8] S. Sugano, Y. Tanabe y H. Kamimura, en *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York (1970).
- [9] D.F. Shrivre, P.W. Atkins, C.H. Lanford. *Inor. Chem.* 683 (1990).
- [10] B. e Imbusch, G.F. , *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press (1989).
- [11] M. de Jong, L.Seijo, A. Meijerinka and F.T.Rabouwa. Resolving the ambiguity in the relation between Stokes shift and Huang-Rhys parameter (2015).
- [12] J. Sole. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (2005).
- [13] R. Valiente, J. M. García-Lastra, P. García-Fernández, S. García-Revilla, and O.S. Wenger. Red-to-Yellow Pressure-Induced Phase Transition in Pt(bpy)Cl₂: Spectroscopic Study Supported by DFT Calculations (2007).
- [14] G. Gliemann, H. Yersin, W. v. Ammon, M. Stock. Non-Radiative Energy Transfer from Tunable Donor States to Eu³⁺ Ions (1979).
- [15] I. Hernández. Nuevos fenómenos fotoluminiscentes inducidos a alta presión en materiales de Mn²⁺ y Cr³⁺. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria (2006).
- [16] F. Aguado. Comportamiento de Sistemas Jahn-Teller de Cu²⁺ y Mn³⁺ sometidos a altas presiones, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria (2005).
- [17] K. Syassen, *High Pressure Research*, **28**, 75-126 (2008).
- [18] R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.S. y Block, S. , *Science*, **176**, 284 (1972).
- [19] W.B. , *J. App. Phys.*, **93**, 1813. (2003)
- [20] S. García Revilla Estudio espectroscópico de materiales fotoluminiscentes con metales de transición y tierras raras. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria (2006).

- [21] W.B. Connick. *Inor. Chem.* **35**, 6261 (1996).
- [22] Andreas Loosli, Markus Wermuth, and Hans-Ueli Güdel. Crystal Structure and Optical Spectroscopy of $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Er}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ (2000).
- [23] G. Gliemann, H. Yersin. Spectroscopic Properties of the Quasi One-Dimensional Tetracyanoplatinate(II) Compounds (1985).
- [24] G. Gliemann, H. Yersin. *H. Struct. Bonding* (1985).
- [25] H. Yersin, G. Glieman. On the Nature of Energy Bands in Tetracyanoplatinates (2005).
- [26] G. Gliemann, H. Yersin. Spectroscopic Studies of $\text{M}_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (1977).
- [27] William B. Connick, Lawrence M. Henling, Richard E. Marsh, and Harry B. Gray Emission Spectroscopic Properties of the Red Form of Dichloro(2,2'-bipyridine)platinum(II). Role of Intermolecular Stacking Interactions (1995).