

Síntesis y caracterización estructural de las elpasolitas estequiométricas de Dy³⁺ y Ho³⁺

R.Acevedo^a, A.Soto-Bubert^a, G.Navarro^b y V.Martín^c

^aFacultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile,
Beauchef 850, Casilla 2777, Santiago-Chile,

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

^cGrupo de Materiales Nucleares, Comisión Chilena de Energía Nuclear,
La Reina, Casilla 188-D, Santiago-Chile

Recibido el 5 de noviembre de 2002; aceptado el 2 de junio de 2004

En este artículo se reporta un conjunto actualizado de datos experimentales, básicamente estructurales, de alta precisión para elpasolitas puras del tipo Cs₂NaLnCl₆; donde Ln³⁺ = Dy³⁺(*f*⁹), Ho(*f*¹⁰), caracterizadas por sitios de simetría octaédricos para los iones lantánidos trivalentes positivos. Existe, un conjunto importante de datos espectroscópicos para este tipo de sistemas; puros y dopados, al igual que diversos intentos tendientes a la identificación y asignación de los diversos picos de los espectros asociados. La interpretación de los datos experimentales es, un tema central y de gran relevancia, considerando las múltiples complejidades observadas en los espectros de absorción y de emisión, al igual que superposiciones de excitaciones electrónicas, dificultando la identificación y asignación de las transiciones electrónicas y haciendo evidente la necesidad de contar con modelos más generales y flexibles en dinámica de cristales. Estos deben ser capaces de acomodar las interacciones de largo y de corto alcance, dando cuenta de los acoplamientos entre las vibraciones internas y externas del sistema. Modelos generalizados y cálculos, a lo largo de esta línea son formidables y raramente contamos con una masa importante de datos experimentales; tanto estructurales como espectroscópicos, que nos permitan lograr estas generalizaciones. En este artículo, reportamos datos experimentales actualizados, esencialmente de origen y carácter estructural, los cuales han sido obtenidos en nuestro laboratorio. Los compuestos que se reportan han sido sintetizados por medio de una reacción de estado sólido y caracterizados por difracción de rayos X en polvos. Se reporta un espectrograma de difracción de neutrones, de carácter exploratorio, para el sistema Cs₂NaHoCl₆.

Descriptor: Parámetros estructurales; elpasolitas Cs₂NaLnCl₆; Ln³⁺=Dy(*f*⁹); Ho(*f*¹⁰).

In this research paper, we report an updated set of experimental data, mainly structural in character, accurately determined for pure elpasolite systems such as Cs₂NaLnCl₆; M³⁺ = Dy³⁺(*f*⁹), Ho(*f*¹⁰), where the trivalent lanthanide ions occupy sites of octahedral symmetries. There is a vast amount of experimental data from spectroscopic techniques for this type of systems both, pure and doped as well as several attempts leading to the identification and assignment of the various peaks for the associated spectra. The understanding of the experimental data, is central and most relevant, when the many complexities observed in both, the absorption and emission spectra are taken into account showing up the need for carrying out new experiments and developing more general physical models in the spectroscopy of solid state physics. These models should be able to accommodate both the long and short range interactions as well as to include, in an explicit form, the coupling between the internal and the external vibrations for these systems. A further reason to preclude more comprehensive theoretical studies in this area is the well known fact that, for these systems the experimental data available obtained from X-ray and spectroscopic studies is both scarce and incomplete. In the current research paper, we report updated experimental data, essentially structural in character, obtained in our laboratory utilizing X rays diffraction for powders and we also report a neutron diffraction pattern for the Cs₂NaHoCl₆.

Keywords: Structural parameters; elpasolites Cs₂NaLnCl₆; Ln³⁺=Dy(*f*⁹); Ho(*f*¹⁰).

PACS: 32.70.Cs

1. Palabras preliminares

En las últimas dos décadas, se ha publicado una serie de artículos en física de procesos radiativos (absorción y emisión) y no radiativos (emisión del calor al cristal), con referencia a sistemas del tipo elpasolitas cúbicas del tipo A₂BLnZ₆, A₂BLn_{1-x}Ln'_xZ₆ y A₂BLnZ₆:Ln'₆³⁻. En nuestra notación A⁺, B⁺, Ln³⁺, Ln'³⁺ y Z⁻¹, corresponden a metales alcalinos, lantánidos trivalentes positivos (Ln, Ln') e iones halogenuros, respectivamente. El análisis de los datos espectroscópicos, en absorción y en emisión para los sistemas señalados anteriormente, ha sido realizado por una serie de autores [1-14]. El trabajo realizado por estos investigadores fue diseñado a la identificación y asignación de los diversos

picos de los espectros asociados. En función de esta información, existe una serie de esfuerzos realizados tendientes a la obtención de conjuntos de parámetros, capaces de acomodar efectos no relativistas y relativistas asociados a un hamiltoniano electrónico modelo [1].

A partir de conjuntos, actualizados pero necesariamente incompletos de datos experimentales derivados de técnicas instrumentales en óptica lineal y no lineal y con la utilización de métodos semi-empíricos, se han reportados cálculos de niveles de energías con distintos grados de precisión. De esta forma, en el trabajo de la Ref. 1, se observa que el ajuste entre los datos observados y los niveles calculados produce desviaciones cuadráticas medias en el intervalo entre los 0 y los 39 cm⁻¹. En estos procedimientos de optimización y,

en particular para la serie de las elpasolitas estequiométricas (A_2BLnZ_6), el número de niveles de energías utilizados varía entre 5 y 61.

Como el lector podrá apreciar, en estos cálculos y ajustes se utiliza un hamiltoniano electrónico modelo (\hat{H}), correspondiente a una partición en dos términos: $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_{CF}$. En esta notación, el primer término del miembro de la derecha, incorpora las componentes isotrópicas del hamiltoniano (incluye la contribución esféricamente simétrica de las interacciones de campo cristalino asociadas a los electrones $4f$), en cambio el segundo operador representa las contribuciones de simetría distinta a la esféricamente simétrica del campo cristalino (CF), términos pares frente a la inversión. Con relación al procedimiento de optimización de parámetros, podemos anticipar que a nivel del hamiltoniano atómico \hat{H}_A , estos son los que indicamos:

- (a) tres del tipo Slater: F^k ($k = 2, 4, 6$),
- (b) tres de interacción de configuraciones (*Trees corrections*): α, β, γ ;
- (c) seis electrostáticos, dependientes de las coordenadas de tres cuerpos: T^i ($i = 2, 3, 4, 6, 7, 8$);
- (d) interacción espín electrónico-órbita propia: ζ_{s0} ;
- (e) espín electrónico-otras órbitas: M^j ($j = 0, 2, 4$) y
- f) tres parámetros espín-órbita, electrostáticamente correlacionados: P^k ($k = 2, 4, 6$).

Adicionalmente, se incluye la energía efectiva media E_{ave} , con el propósito de acomodar el ordenamiento energético global (traslación del origen de energías). Por otra parte, el término correspondiente a la contribución de campo cristalino \hat{H}_{CF} , introduce naturalmente dos parámetros no relativistas adicionales; a saber: $B_0^{(4)}$ y $B_0^{(6)}$. Cuando un modelo de esta naturaleza es empleado, observamos que, en principio el número de parámetros a ser ajustado de los datos experimentales es igual a 22. Se trata, en consecuencia de un problema de envergadura y, un análisis de la bibliografía nos sugiere utilizar relaciones semi-empíricas del tipo: $M^2 = 0.56M^0$, $M^4 = 0.38M^0$, $P^4 = 0.75P^2$ y $P^6 = 0.80P^2$, con lo cual el número de parámetros se reduce a 18. Un cálculo de esta naturaleza requiere de una masa de datos experimentales formidable y muy completa, lo cual es con muy escasas excepciones impracticable. En la práctica, es necesario conformarnos con aproximaciones relativamente gruesas en los modelos y estrategias de cálculo y avanzar en la creación de nuevos experimentos diseñados a la obtención de nuevos datos, tanto a nivel estructural como espectroscópico. Trabajos recientes realizados en nuestro grupo de investigación para sistemas tales como Cs_2UBr_6 [15], $Cs_2NaSmCl_6$ y $Cs_2NaEuCl_6$ [16], han enfatizado la necesidad de diseñar nuevos experimentos en espectroscopía de uno y de dos fotones con el propósito de enriquecer nuestras bases de datos y de esta forma lograr cálculos en dinámica de cristales, con inclusión explícita de

las interacciones de corto y de largo alcance. Nuestros trabajos en curso en este laboratorio, apuntan en esta dirección y adicionalmente a los datos espectroscópicos necesitamos de datos estructurales derivados de técnicas de difracción de rayos X y de neutrones. En nuestra experiencia estos datos, de difracción de rayos X y de neutrones son relevantes, complementándose entre sí y de esta forma, nos permiten estudiar la dispersión de los modos $\tau_{1u}(LO, TO)$. Con relación a la elpasolita $Cs_2NaDyCl_6$ [2], se reportaron los espectros de luminiscencia del sistema diluido $Cs_2NaGdCl_6:DyCl_6^{3-}$ y los espectros de absorción para el sistema puro $Cs_2NaDyCl_6$, en el intervalo de temperaturas entre 5–300 K, los ajustes de los parámetros se han realizado empleando un conjunto de 40 niveles de energías, con una desviación cuadrática media de 4, 60 cm^{-1} [1,2]. Con relación a sistemas con Ho^{3+} , se dispone del conocimiento de 61 niveles de energías, lo cual arroja una desviación cuadrática media de 13, 20 cm^{-1} [1,3-13].

En este artículo abordaremos algunos aspectos estructurales de las elpasolitas estequiométricas cloradas de Dy^{3+} y Ho^{3+} , para las cuales los iones lantánidos trivalentes positivos, ocupan sitios esencialmente octaédricos y los espectros, a nivel de intensidades están, básicamente dominados por transiciones vibrónicas del tipo $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \nu_k$ ($k = 3, 4, 6$), donde las frecuencias se refieren a los modos normales impares frente a la inversión en el grupo octaédrico.

En este artículo centraremos nuestra discusión en una revisión actualizada de aspectos tales como: síntesis, análisis térmicos, caracterización elemental densidades y caracterización estructural por difracción de rayos X y reportamos, para efectos ilustrativos, el espectro de difracción de neutrones para el cristal $Cs_2NaHoCl_6$. Estos datos serán utilizados en estudios posteriores en dinámica de cristales para estos sistemas y para la formulación de modelos teóricos con relación al acoplamiento ión-fonón y mecanismos de intensidades espectrales.

2. Introducción y sección experimental

Existen una gran variedad de estudios experimentales reportados en la literatura en relación con la síntesis de compuestos del tipo hexaclorometalados, que responden a fórmulas empíricas del tipo general: $Cs_2NaLnCl_6$ [17-22]. El trabajo de Morss y colaboradores [21,22], se refiere básicamente a la síntesis y determinación de algunos parámetros estructurales para una variedad de cationes del tipo M(III), ubicados en sitios de simetría octaédricos, con un índice de coordinación 6, con respecto de los iones cloruro. Un número importante de estos compuestos, al ser comparados con los triclорuros anhídridos, poseen una serie de propiedades interesantes desde un punto de vista experimental, tales como: son isoestructurales, solubles en agua o en ácidos diluidos, presentan una estabilidad térmica y química importante y, por lo tanto es posible prepararlos por una variedad de métodos, lo cual en una gran cantidad de casos conduce a la obtención de cristales de buena calidad. De esta forma, la preparación de $Cs_2NaAmCl_6$ [18] consiste de la evaporación de

una solución de 2Cs^+ , Na^+ y AmCl_3 en ácido clorhídrico a sequedad. También, en el caso de $\text{Cs}_2\text{NaBkCl}_6$ [20], éste es precipitado a partir de una solución diluida de HCl , burbujando gas de este ácido sobre la solución y posteriormente enfriando. Una situación, notablemente distinta aparece en el caso de algunos cristales del tipo elpasolitas estequiométricas $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$, cuya síntesis y caracterización estructural no es trivial, en particular en el caso de los iones lantánidos trivalente positivos más livianos.

En las situaciones anteriores, las estructuras cristalinas asociadas se caracterizan por exhibir una marcada higroscopicidad y, deben en consecuencia ser sintetizadas y preservadas en condiciones especiales. Lo señalado sugiere que estos cristales sean sintetizados por medio de reacciones de estado sólido en vacío o atmósfera controlada, a temperaturas elevadas del orden de 800°C y utilizando reactivos químicos de alta pureza. El proceso químico, en sí mismo, es controlado empleando análisis térmico (DTA/TGA), con el propósito

de analizar los eventuales cambios de fases y proceder a establecer los intervalos óptimos de temperatura asociados a los procesos de cristalización. El proceso global consiste de las siguientes etapas: síntesis, análisis térmicos, caracterización elemental y estructural, caracterización espectroscópica y proposición de modelos y estrategias de cálculo de intensidades y de mecanismos de decaimiento tanto radiativo como no radiativo.

En términos generales los procedimientos de síntesis fueron realizados considerando reacciones químicas en estado sólido. Lo anterior, considerando que los métodos, reportados en la literatura [20,21], producen cantidades muy pequeñas del producto que nos interesa estudiar, lo cual es una limitante importante. Adicionalmente, este producto tan poco abundante, aparece mezclado con una cantidad importante de cristales correspondientes a los reactivos iniciales y otras fases, que en la mayoría de los casos no han sido identificadas. En la Fig. 1, se entrega para efectos ilustrativos un diagrama

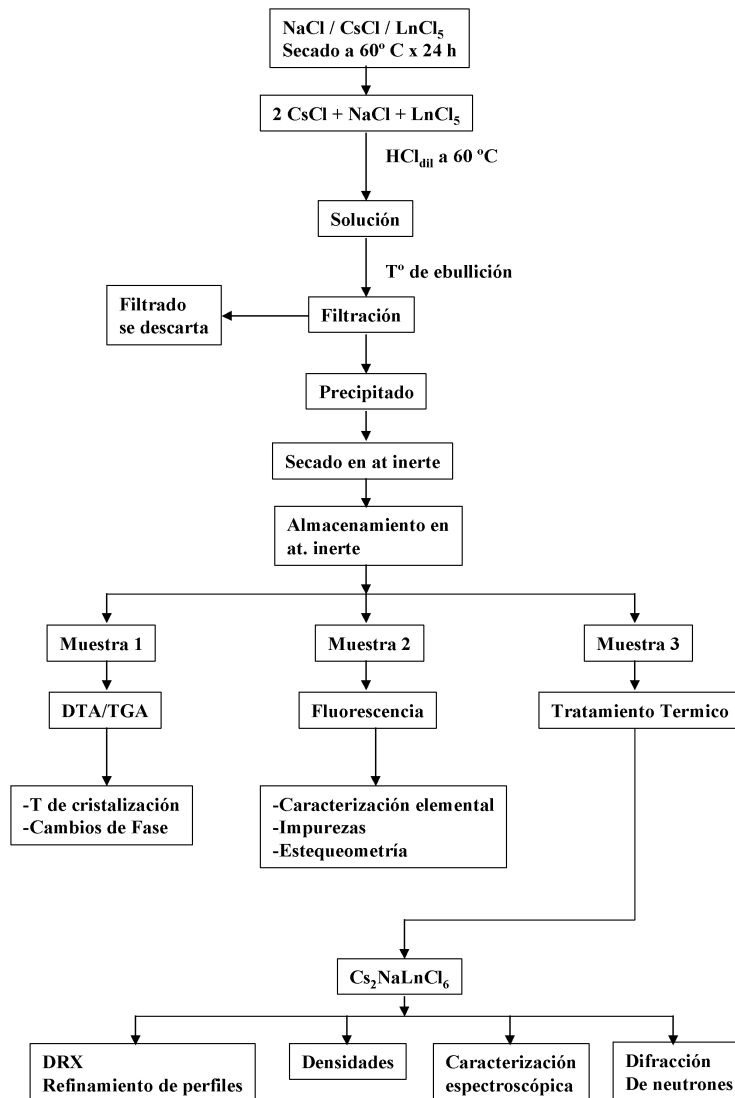


FIGURA 1. Diagrama de Flujo.

de flujo, asociado al proceso de síntesis y caracterización para las elpasolitas. De igual forma, se entrega la celda primitiva correspondiente a los sistemas estequiométricos en la Fig. 2. Nuestro grupo de investigación, ha dedicado parte de sus esfuerzos a la caracterización estructural, espectroscópica y al desarrollo de modelos de cálculo para sistemas altamente relativistas del tipo Cs_2UBr_6 [15], $Cs_2NaSmCl_6$ y $Cs_2NaEuCl_6$ [16], $Cs_2NaCeCl_6$ [23], $Cs_2NaErCl_6$ y $Cs_2NaYbCl_6$ [24,26,27,30,33], $Cs_2NaSmCl_6$ [25] y, $Cs_2NaTmCl_6$ [28,29,31]. Un trabajo de revisión con relación a estos sistemas, ha sido recientemente publicado y el lector puede consultar la Referencia [32].

2.1. Síntesis

En la síntesis de $Cs_2NaDyCl_6$ y $Cs_2NaHoCl_6$, se utilizaron reactivos clorados; CsCl, NaCl y $LnCl_3Ln = (Dy, Ho)$ con una pureza del orden de un 99, 9%. Se procedió a secar los reactivos en atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 60°C por 24 horas. Se procede a pesar cantidades estequiométricas de los reactivos clorados, los cuales se disuelven en ácido clorhídrico diluido a 60°C hasta obtener un líquido transparente, lo cual se resume en las reacciones químicas que se indican: $2CsCl + NaCl + LnCl_3 \rightarrow Cs_2NaLnCl_6$. A continuación, se procede a elevar la temperatura hasta alcanzar la ebullición, se filtra en caliente (filtro de membrana de 0.22 mm "Millipore"). Se procede a determinar la masa del producto obtenido y se envasa en atmósfera inerte de nitrógeno (dada su alta higroscopicidad, por 24 horas a 60°C). A partir de esta etapa en el proceso de síntesis, se destinan distintas fracciones del producto obtenido, para analizarlo. Con la primera fracción (muestra 1) se determina la temperatura óptima a ser aplicada durante el tratamiento térmico, empleando para estos efectos; análisis térmico diferencial (DTA) y térmico gravimétrico (TGA). Esta técnica permite la obtención de la temperatura de cristalización y la observación de eventuales cambios de fases. La segunda fracción (muestra 2), es empleada para la caracterización elemental del producto forma-

do, presencia de impurezas y estequiometría, mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X. La tercera fracción (muestra 3), se escoge como la de mayor abundancia y se procede a almacenar, de modo que una vez conocida la temperatura de cristalización, se lleven a cabo los tratamientos térmicos. Finalmente, se procede a la caracterización estructural y espectroscópica de la muestra.

2.2. Análisis térmico

2.2.1. Elpasolita $Cs_2NaHoCl_6$

Las técnicas DTA y TGA se llevaron a cabo usando un equipo DTA/TGA, marca NETZSCH (modelo 414/2). Para ambos compuestos se utilizaron las mismas condiciones experimentales, en atmósfera de nitrógeno para evitar al máximo la oxidación. Para este sistema, el diagrama (DTA/TGA) se entrega en la Fig. 3. El análisis DTA exhibe una transformación de la estructura amorfa a cristalina; la etapa de cristalización se inicia a la temperatura de 798°C, mediante una reacción exotérmica, estabilizándose a la temperatura de 833.5°C, con una pérdida de masa del 19.2%, lo cual se puede apreciar en el diagrama TGA. De los resultados experimentales se concluye que la temperatura óptima de cristalización es de 798.0°C. De igual forma, de este mismo diagrama se concluye que en la curva de enfriamiento no se produce cambio de fase como tampoco pérdida de masa (evidencia óptima la cual sugiere una cristalización óptima para el compuesto en estudio). Adicionalmente a la tercera fracción (muestra 3), se le realiza un tratamiento térmico de modo de obtener cristales puros. Para estos efectos, se introduce la fracción deseada de compuesto en una ampolla de cuarzo (en la cual se ha hecho el vacío), y que posteriormente es llenada con nitrógeno a una presión ligeramente superior a la ambiente (evitando en la medida de lo posible, el ingreso de impurezas al sistema) y, posteriormente se procede a sellar la ampolla de cuarzo. De igual forma, el tratamiento térmico comienza a los 20°C, y en un período de 2.5 horas se incrementa la temperatura al valor 798°C (temperatura óptima de cristalización), que corresponde a la temperatura de trabajo. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantiene constante por un período de tiempo equivalente al anterior, procediendo posteriormente a la desenergización del sistema, y llevando la muestra por enfriamiento convectivo a la temperatura ambiente.

2.2.2. Elpasolita $Cs_2NaDyCl_6$

La Fig. 4, muestra el diagrama DTA/TGA de esta elpasolita. El análisis DTA exhibe la presencia de una transformación amorfa a cristalina. La etapa de cristalización se inicia a los 761°C, alcanzando un valor máximo a los 780°C, y estabilizándose a los 802°C, con una pérdida de masa de un 5%, ver diagrama TGA. En conformidad con los termogramas obtenidos, se concluye que el tratamiento térmico debiera llevarse a cabo a los 780°C para lograr obtener la muestra cristalina. La curva de enfriamiento no exhibe cambio de fase alguno, concluyéndose que la cristalización fue óptima,

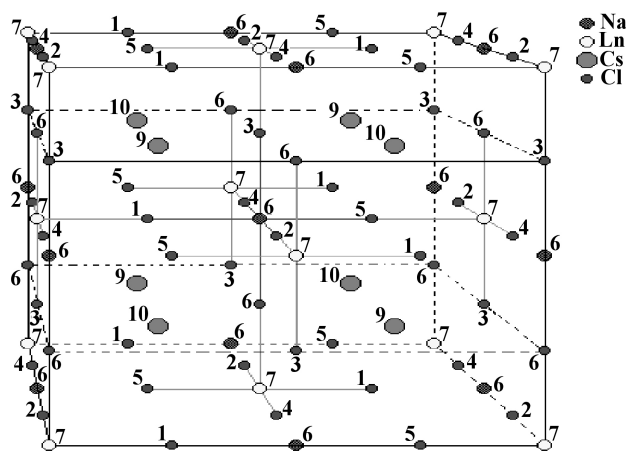
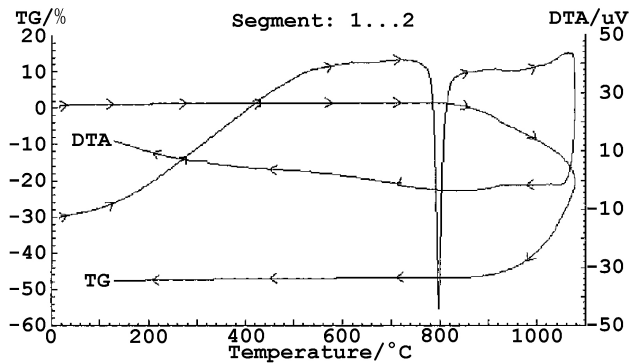
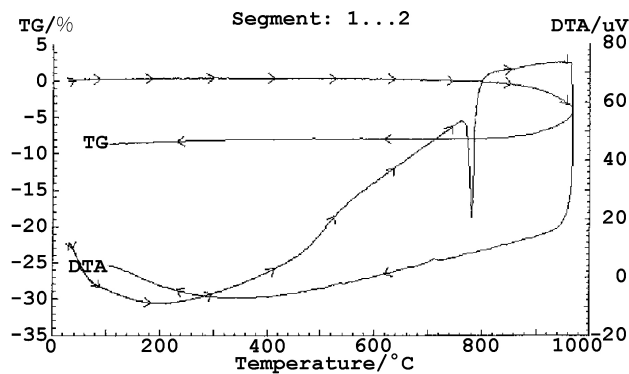


FIGURA 2. Celda Primitiva.

FIGURA 3. Diagrama DTA/TGA de la elpasolita Cs₂NaHoCl₆.FIGURA 4. Diagrama DTA/TGA de la elpasolita Cs₂NaDyCl₆.

indicación de un compuesto estable. En cuanto al tratamiento térmico, se siguió para esta elpasolita el mismo procedimiento que en el caso de la Sec. 2.2.1. La única diferencia es la temperatura de trabajo, que en este caso es de 780°C, con la posterior desenergización del sistema por el usual enfriamiento convectivo a temperatura ambiente. El diagrama DTA/TGA para esta elpasolita, se entrega a continuación.

3. Caracterización estructural

3.1. Especificaciones técnicas

La caracterización de estas elpasolitas se realizó por medio de difracción de rayos X de polvo y, dado la naturaleza policristalina de las muestras se procedió a utilizar el programa de refinamiento de perfiles de Rietveld [34,35]. En cada una de las mediciones se empleó un difractómetro de rayos X (Siemens D5000, geometría theta-theta, el cual tiene en su arquitectura incorporado un monocromador de grafito, diagrama de divergencia y dispersión (*scatter*) variable. Las condiciones experimentales de medición de este equipo son de 30 mA y 40 kV y las muestras fueron analizadas utilizando como fuente de radiación un ánodo de cobre y un filtro de níquel, para las longitudes de ondas: $\lambda_{k_{\alpha 1}} = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_{k_{\alpha 2}} = 1.5444 \text{ \AA}$. Adicionalmente, la superficie irradiada fue de 20 mm, con precisión absoluta $\leq 0.005^\circ(\theta \text{ y } 2\theta)$ y reproducibilidad ($\theta \text{ y } 2\theta$) de 0.0005° .

3.2. Resultados para las elpasolitas Cs₂NaHoCl₆ y Cs₂NaDyCl₆

3.3. Análisis DRX y refinamiento de perfiles

Para estas elpasolitas, los difractogramas de polvos (Figs. 5 y 6), se muestra en un intervalo entre los $12^\circ - 130^\circ(2\theta)$, para 5901 puntos en el caso de Ho(+3) y, [5819 para Dy(+3)], medidos en pasos de $0.02^\circ(2\theta)$, por 8 segundos en cada paso y a la temperatura ambiente. El difractograma de polvos fué refinado, utilizando el método de Rietveld, cuyos resultados se muestran en la Tabla I. Los resultados del ajuste por Rietveld, se incluyen la Tabla II, incorporando los valores calculados para la longitud de onda $\lambda_{k_{\alpha 1}} = 1.5406 \text{ \AA}$.

3.3.1. Densidades

Por razones de completitud se llevaron a cabo mediciones de densidades para estas elpasolitas, utilizando un picnómetro Langer 450 (en vacío) a la temperatura de 18°C. Los valores se indican a continuación (Tabla III).

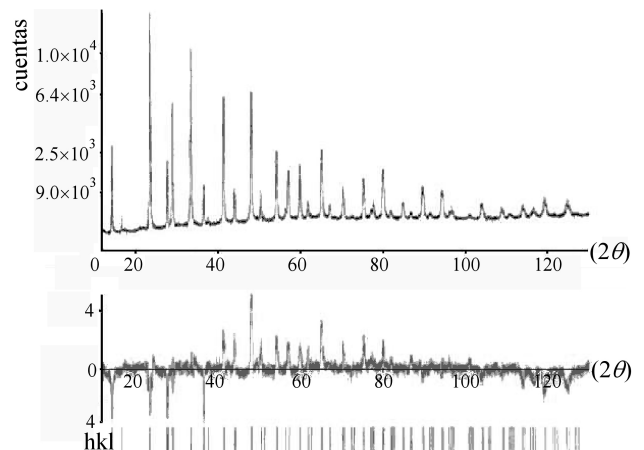
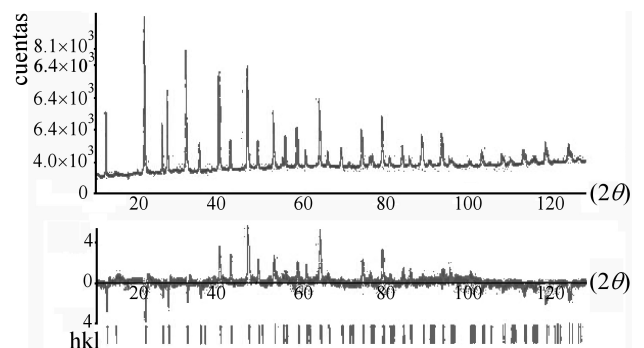
FIGURA 5. Difractograma de polvo DRX de la Elpasolita Cs₂NaHoCl₆.FIGURA 6. Difractograma de polvo DRX de la Elpasolita Cs₂NaDyCl₆.

TABLA I. Datos de difracción de polvos para las elpasolitas $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ y $\text{Cs}_2\text{NaDyCl}_6$ para la longitud de onda $\lambda_{k_{\alpha 1}} = 1.5406 \text{ \AA}$

h k l	$\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$			$\text{Cs}_2\text{NaDyCl}_6$		
	d(Å) Rietveld	$\frac{I}{I_0}$ Rietveld	2(θ) Rietveld	d(Å) Rietveld	$\frac{I}{I_0}$ Rietveld	2(θ) Rietveld
1 1 1	6.2174	18	14.2337	6.2117	19	14.2486
0 0 2	5.3881	1	16.4597	5.3785	1	16.4683
0 2 2	3.8008	100	23.3859	3.8017	100	23.3802
1 1 3	3.2400	14	27.5070	3.2417	15	27.4962
2 2 2	3.1018	41	28.7588	3.1036	36	28.7418
0 0 4	2.6854	82	33.3387	2.6875	72	33.3118
1 3 3	2.4639	8	36.4364	2.4661	8	36.4027
0 2 4	2.4014	1	37.4194	2.4036	< 1	37.3835
2 2 4	2.1918	50	41.1515	2.1941	50	41.1071
1 1 5	2.01663	3	43.7767	2.0685	4	43.7263
3 3 3	2.0663	2	43.7767	2.0685	2	43.7263
0 4 4	1.8977	49	47.8957	1.8999	51	47.8356
1 3 5	1.8145	4	50.2423	1.8167	6	50.1765
0 2 6	1.6929	23	54.1310	1.6993	24	53.9116
3 3 5	1.6365	2	56.5165	1.6389	2	56.0689
2 2 6	1.6180	14	56.8582	1.6202	12	56.7756
4 4 4	1.5491	18	56.1595	1.5512	17	59.5491
1 1 7	1.5028	2	61.6732	1.5048	2	61.5780
2 4 6	1.4340	26	64.9813	1.4361	29	64.8770
1 3 7	1.3970	2	66.9235	1.3991	2	66.8136
0 0 8	1.3413	8	70.1007	1.3433	8	69.9815
3 3 7	1.3109	1	71.9762	1.3128	1	71.8514
0 6 6	1.2645	4	75.0596	1.2664	5	74.9251
2 2 8	1.2645	9	75.0596	1.2664	10	74.9251
1 5 7	1.2389	1	76.8881	1.2408	2	76.7477
5 5 5	1.2389	$\ll 1$	76.8881	1.2408	$\ll 1$	76.7477
2 6 6	1.2307	5	77.4945	1.2326	5	77.3521
0 4 8	1.1995	21	79.6067	1.2014	24	79.7563
1 1 9	1.1776	< 1	81.7039	1.1795	1	81.5473
3 5 7	1.1776	1	81.7039	1.1795	2	81.5473
2 4 8	1.1706	< 1	82.3011	1.1725	$\ll 1$	82.1424
4 6 6	1.1437	6	84.6821	1.1455	8	84.5148
1 3 9	1.1246	< 1	86.4617	1.1264	2	86.2878
4 4 8	1.0949	17	89.4211	1.0967	20	89.2358
1 7 7	1.0782	< 1	91.1955	1.0800	< 1	91.0031
3 3 9	1.0782	< 1	91.1955	1.0800	< 1	91.0031
5 5 7	1.0782	< 1	91.1955	1.0800	< 1	91.0031
0 2 10	1.0519	6	94.1565	1.0537	7	93.9517
2 6 8	1.0519	10	94.1565	1.0537	13	93.9517
2 2 10	1.0322	4	96.5331	1.0340	3	96.3178
6 6 6	1.0322	1	96.5331	1.0340	1	96.3178
2 4 10	0.9792	10	103.7494	0.9809	13	103.4990
0 8 8	0.9481	7	108.6801	0.9497	9	108.4024

1 3 11	0.9371	1	110.5647	0.9388	2	110.2757
0 6 10	0.9197	5	113.7597	0.9214	7	113.4502
6 6 8	0.9197	5	113.7597	0.9214	7	113.4502
2 6 10	0.9065	6	116.3730	0.9081	6	116.0455
0 0 12	0.8938	4	119.0471	0.8954	5	118.6997
4 4 8	0.8938	15	119.0471	0.8954	19	118.6997
2 2 12	0.8699	5	124.6225	0.8715	8	124.2281
4 6 10	0.8699	11	124.6225	0.8715	15	124.2281
3 5 11	0.8614	1	126.8098	0.8630	4	126.3945
5 7 9	0.8614	1	126.8098	0.8630	2	126.3945

TABLA II. Resultados de ajuste por el método de Rietveld para las elpasolitas de Cs₂NaHoCl₆ y Cs₂NaDyCl₆

Factor	Cs ₂ NaHoCl ₆		Cs ₂ NaDyCl ₆	
	Valor	Posiciones	Valor	Posiciones
R _p	11.05	Ho: (0, 0, 0)	11.89	Dy: (0, 0, 0)
R _{wp}	14.57	Na: (0.5, 0.5, 0.5)	15.34	Na: (0.5, 0.5, 0.5)
R _{exp}	4.62	Cs:(0.25,0.25,0.25)	4.62	Cs:(0.25,0.25,0.25)
$\frac{R_{wp}}{R_{exp}}$	3.16	Cl: (0.2552, 0, 0)	3.33	Cl: (0.2554, 0, 0)
σ	0.21	$a = 10.7220 \text{ \AA}$	0.20	$a = 10.7435 \text{ \AA}$

TABLA III. Determinación de densidades.

Compuesto	Densidad experimental	Densidad teórica
Cs ₂ NaHoCl ₆	3.61 ± 0.01	3.59
Cs ₂ NaDyCl ₆	3.55 ± 0.01	3.53

3.3.2. Caracterización espectroscópica

Hemos realizado una serie de mediciones a 300 K, tanto en infrarrojo como en Raman para estas elpasolitas. Los modos normales de vibración activos en Raman y sus respectivas frecuencias se indican a continuación: Dy³⁺: $\nu_1(\alpha_{1g})$; 288 [286], $\nu_2(\epsilon_g)$; 226 [224], $\nu_5(\tau_{2g})$; 126 [126] y Ho³⁺: $\nu_1(\alpha_{1g})$; 287 [287], $\nu_2(\epsilon_g)$; 227 [226], $\nu_5(\tau_{2g})$; 128 [128]. En nuestra notación, los valores de este trabajo se entregan entre paréntesis cuadrados y éstos son confrontados con los reportados por P.A.Tanner y Meng-Yan Shen [36,37]. Nuestros datos experimentales están en excelente acuerdo con los reportados por otros grupos de investigación. Estos modos normales pares frente a la inversión son determinantes en procesos no radiativos y en espectroscopía de dos fotones (experimentos de uno y de dos colores) para el caso de compuestos centrosimétricos en entornos cúbicos. Los espectros obtenidos no son, particularmente iluminadores en consecuencia preferimos no publicarlos y pueden ser obtenidos por petición a RA.

3.3.3. Estudios exploratorios en difracción de neutrones para el sistema Cs₂NaHoCl₆

En esta sección, reportamos a modo de ejemplo el difractograma de polvos, obtenido por difracción de neutrones para el sistema clorado de Ho³⁺, para lo cual utilizamos un difractómetro de neutrones que consiste en un detector, capaz de barrer el haz de neutrones difractado, registrando las intensidades en función del ángulo 2θ , entre el haz directo y la posición del detector. Hemos utilizado el instrumento disponible en el Centro de Energía Nuclear de la Reina-Chile, el cual corresponde a un difractómetro de dos ejes (a la salida del tubo radial central del núcleo del reactor). En este trabajo exploratorio se obtuvo un difractograma de polvos, procediendo a una optimización de las condiciones experimentales de la técnica con el propósito de orientarla a estudios posteriores en este tipo de sistemas.

En este trabajo, se procedió al estudio del intervalo comprendido entre los 10° y 100° (2θ) a la temperatura ambiente. El difractograma de neutrones fue refinado utilizando el programa de Rietveld a nuestra disposición [34,35]. Para fines ilustrativos y por razones de completitud, reportamos los resultados relacionados con los parámetros cristalográficos, planos cristalinos e intensidades relativas, las cuales indicamos en la Tabla IV.

Considerando las limitaciones intrínsecas de la técnica, baja resolución angular, creemos que los resultados están en buena concordancia con los obtenidos por medio de la técnica de difracción de rayos X. Adicionalmente, el difractograma es entregado en la Fig. 7.

4. Resultados y Conclusiones

De los conjuntos de datos, reportados en las diversas secciones de este artículo, concluimos que hemos logrado un proceso de síntesis y de caracterización estructural para estas dos elpasolitas; Cs₂NaDyCl₆ y Cs₂NaHoCl₆, que nos posibilita disponer de datos actualizados y precisos. En general, la difracción de rayos X para polvos establece que las posiciones atómicas efectivas promedio para estas estructuras son: 4Ln³⁺(0, 0, 0), 4Na⁺(1/2, 1/2, 1/2), 8Cs⁺(1/4, 1/4, 1/4) y 24Cl⁻(x , 0, 0), donde $x = 0.2554$ [0.2552], para Dy³⁺ y

TABLA IV. Difracción de Neutrones para la muestra de polvo $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ ($\lambda = 1.311 \text{ \AA}$)

d(Å) Rietveld	$\frac{1}{I_0}$ Rietveld	h k l	2θ(Grados) Rietveld
6.21	18	1 1 1	12.10
3.80	100	0 2 2	19.88
3.10	14	2 2 2	24.40
2.68	82	0 0 4	28.30
2.46	8	1 3 3	30.90
2.19	50	2 2 4	34.80
1.89	49	0 4 4	40.60
1.63	2	3 3 5	47.40
1.61	14	2 2 6	48.10
1.54	18	4 4 4	50.40
1.43	26	2 4 6	54.60
1.39	2	1 3 7	56.30
1.34	8	0 0 8	58.60
1.26	4	0 6 6	62.70

Ho^{3+} , respectivamente. Los valores de los parámetros cristalinicos se indican en la Tabla II, como resultados de la aplicación del método de refinamiento de perfiles de Rietveld. Adicionalmente, podemos indicar que la estructura para estos cristales muestra empaquetamientos, cerrados y cúbicos de $\text{Cs}^+ + 3\text{Cl}^-$, con átomos de Na^+ y Ln^{3+} (Dy^{3+} , Ho^{3+}), llenando huecos octaédricos. De igual forma, observamos que este tipo de estructuras corresponden a cristales del tipo antifluoritas, las cuales en este caso adoptan la forma: $(M_{(1/3)}\square_{(2/3)})X_2$, donde M indica un ión lantánido, X representa los átomos de Cloro y \square corresponden a las vacancias de la estructura asociada, la cual puede, en principio acomodar una cantidad significativa de defectos sin colapsar (lo cual, explica el carácter higroscópico de estos sistemas). También, los resultados exploratorios reportados, correspondientes a difracción de neutrones para $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ sugieren aplicaciones futuras interesantes para el caso de materiales del tipo general $\text{Cs}_2\text{NaLn}_X\text{Ln}'_{1-X}\text{Z}_6$, donde $\text{Z}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-$

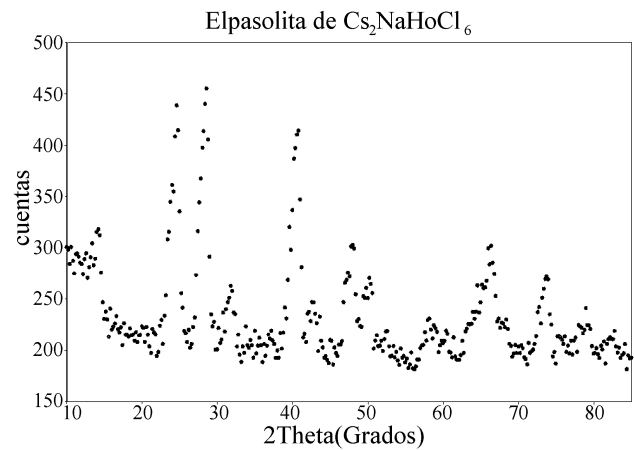


FIGURA 7. Difractograma de neutrones de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$.

y Br^- . Estos sistemas nos interesan en nuestros estudios, en progreso en dinámica de cristales para elpasolitas puras y dopadas.

Finalmente, las implicancias futuras en los aspectos estructurales (descensos de simetría) nos permitirán acceder a una base importante de datos nuevos y otros actualizados de modo de indagar en fenómenos de interacción ión-fonón, para los cuales existe un interés renovado por sus grandes implicancias en problemas fundamentales de la física. En particular, estamos estudiando densidades de estados y curvas de dispersión de fonones para distintas direcciones de polarización en el caso de cristales cúbicos y otros distorsionados para los cuales, se han ido acumulando datos experimentales importantes.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Comisión Chilena de Energía Nuclear por las facilidades otorgadas en la obtención de los datos reportados y en la puesta a punto de una serie de instrumentos necesarios para estos estudios estructurales. A.S-B desea agradecer a Conicyt (Chile) por el otorgamiento de una beca de Doctorado.

1. P.A. Tanner *et al.*, **215** 349 (1994).
2. P.A. Tanner, C.K. Jayasankar y F.S. Richardson, *Molec. Phys.* **65** (1988) 49.
3. P.A. Tanner, *Chem. Phys. Lett.* **199** (1985) 213.
4. P.A. Tanner, *J. Phys. Chem* **90** (1986) 5605.
5. P.A. Tanner, *Chem. Phys. Letters* **132** (1986) 116.
6. P.A. Tanner, *Chem. Phys. Letters* **126** (1986) 137.
7. C.K. Jayasankar, F.S. Richardson, P.A. Tanner, M.F. Reid, *Mol. Phys.* **61** (1987) 635.
8. P.A. Tanner, *J. Chem.Phys. Faraday Transaction 2* **83** (1987) 1367.
9. P.A. Tanner, *J. Chem.Soc. Faraday Transaction 2* **83** (1987) 553.
10. P.A. Tanner, *Chem. Phys. Letters* **145** (1988) 134.
11. M.Chua, P.A. Tanner y M.F. Ried, *J. Luminescence* **58** (1994) 356.
12. M.Chua, P.A. Tanner y M.F. Ried, *J. Luminescence* **60/61** (1994) 838.
13. P.A. Tanner, M.Chua y M.F. Ried, *J. Alloys and Compounds* **225** (1995) 20.

14. R. Acevedo, P.A. Tanner, T. Meruane y V. Poblete, *Phys. Rev. B* (1996) 3976.
15. R. Acevedo y E. Cortés, *Theoretical Chemistry Accounts* **107** (2002) 187.
16. R. Acevedo, C. Portillo, G. Navarro y T. Meruane, *Advances in Quantum Chemistry* **44** (2003) 509.
17. W.E. Hatfield, R.C. Fay, C.E. Pfluger y T.S. Piper, *J. Am. Chem. Soc* **85** (1963) 265.
18. K.W. Bagnall, J.B. Laidler y M.A. Stewart, *J. Chem. Soc A* (1968) 133.
19. D. Brown, *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Wiley and Sons, London, (1968) p. 158.
20. L.R. Morss y J. Fuger, *J. Inorg. Chem.* **8** (1969) 1433.
21. L.R. Morss, M. Siegal, L. Stenger y N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1771.
22. G. Meyer, *Prog. Solid St. Chem.* **14** (1982) 141.
23. R. Acevedo y V. Poblete, *Powder Diffraction* **10** (1995) 241.
24. V. Poblete, R. Acevedo y P.A. Tanner, *Rev. Méx. Fís. SI*, **44** (1998) 29.
25. V. Poblete y R. Acevedo, *Rev. Méx. Fís. SI* **44** (1998) 32.
26. V. Poblete, Tesis Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ciencias de los Materiales. Universidad de Chile, (1998).
27. R. Acevedo *et al.*, *Rev. Méx. Fís. SI* **44** (1998) 41.
28. O.F. Hurtado, R. Acevedo y T. Meruane, *Rev. Méx. Fís. SI* **44** (1998) 44.
29. P.A. Tanner, R. Acevedo, T. Meruane y O.F. Hurtado, *J. Alloys and Compounds* **323-324** (2001) 718.
30. R. Acevedo, T. Meruane, G. Navarro, P.A. Tanner y Y.Y. Zhao, *Rev. Méx. Fís.* **47** (2001) 245.
31. R. Acevedo, O.F. Hurtado, C. Portillo y W. Streck, *Acta Physica Polonica A* **100** (2001) 829.
32. R. Acevedo, *Investigación y Ciencia* (Edición Española de Scientific American), (Enero 2003) p. 54.
33. R. Acevedo, A.Soto-Bubert, G. Navarro, T. Meruane y W. Streck, *Acta Physica Polonica A* **105**,233(2004)
34. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr* **2** (1969) 65.
35. G. Zelada, Tesis de Licenciatura en Ciencias con mención en Física, Universidad de Chile, (1984).
36. P.A. Tanner y M.-Y. Shen, *Research Report AP-17-93*, City University of Hong Kong. Tat Chee Avenue. Kowloon. China.
37. P.A. Tanner y M.-Y. Shen, *Spectrochimica Acta A* **50** (1994) 997.