Preparación de vidrios de fosfato dopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} empleando $[Cr(acac)_3]$ y $K_3[Cr(oxalato)_3]\cdot 3H_2O$ como precursores de cromo

Astrid Tatiana Carreño Santos

Trabajo de grado para optar por el título de Química

Director

Jhon Fredy Pérez Torres, Ph.D.

Doctor en Química Teórica

Codirector

Johan Sebastián Robles Páez

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

A mi mamá, por sacarme adelante sola, por luchar cada día por mí y por jamás rendirse, incluso cuando las circunstancias no fueron fáciles. Gracias por confiar siempre en mí, por darme la fuerza, la motivación y el apoyo que tantas veces necesité para continuar. Gracias por enseñarme, con tu ejemplo, que no existen dificultades lo suficientemente grandes cuando se tiene amor y determinación. Este logro también es tuyo, porque detrás de cada paso que di está tu esfuerzo, tus sacrificios y tu amor incondicional.

A mi nona, mi solecito en la vida, por hacer mis días más felices, por estar siempre para mí, por cada abrazo, cada cariño y cada palabra de aliento. Gracias por ese amor tan bonito que me llena el corazón y que ha sido un refugio en tantos momentos. Eres una de las alegrías más grandes de mi vida.

A mi prima y a mi tía Angie e Isabel, por estar presentes en cada etapa de mi vida, por acompañarme en mis alegrías, por celebrar cada uno de mis logros y, sobre todo, por regalarme tantas risas y momentos felices. Gracias por hacerme sentir siempre acompañada y querida.

A mi tía Nelly y a mi tío Ramón, mi familia de casa, por su apoyo, cariño y por desear siempre lo mejor para mí. Gracias por impulsarme a seguir adelante, por sus consejos, por preocuparse por mi bienestar y por querer siempre verme crecer, tomar buenas decisiones y alcanzar mis metas.

A mis tías Santos, por todo el apoyo y cariño que nos brindaron a mi mamá y a mí durante esta etapa. Gracias por estar presentes y por aportar, de una u otra manera, a que este sueño pudiera hacerse realidad. Les agradezco de todo corazón.

A mi pareja, Andrey González, a quien tuve la fortuna de conocer en la recta final de mi carrera y quien se convirtió en un apoyo inmenso durante este último gran esfuerzo. Gracias por estar ahí, por tu amor, por tu paciencia, por acompañarme y por hacerme feliz. Gracias por llegar a mi vida en un momento tan importante y por hacer más llevadero y bonito este último tramo del camino.

A mis amigos de la universidad, quienes hicieron de este camino una experiencia mucho más bonita. En especial, a Angélica Solano, con quien compartí esta etapa de principio a fin, las lágrimas, las risas, los días de cansancio, las preocupaciones y también las pequeñas y grandes victorias. Lo logramos juntas. Gracias por tu amistad tan hermosa, por tu compañía y por demostrarme que, incluso en los momentos más difíciles, tener a alguien con quien compartir el camino hace toda la diferencia.

A Robert Gómez, mi querido ingeniero electrónico, quien, aunque no compartió tantas clases conmigo, siempre encontró la manera de estar presente, brindarme su apoyo y regalarme buenos momentos. A Eduard Neira, mi ingeniero eléctrico, por su cariño, por tantas risas, por ser un apoyo tan bonito durante esta etapa y, por supuesto, por haber amado mi banda favorita. Gracias a ambos por hacer parte de esta historia.

También quiero agradecer a quienes me acompañaron en diferentes momentos de este recorrido y dejaron recuerdos especiales en mi vida universitaria: Paula Rentería, Juana Amézquita y Santiago Castro. Gracias por su compañía y por haber sido parte de esta etapa.

A mis animalitos, que han sido una parte inmensa de mi felicidad y de mi vida. Especialmente a Bart, quien fue mi mejor amigo durante casi toda mi vida y que, aunque no me acompañó físicamente en esta última etapa, siempre estará presente en mi corazón. Gracias por tantos años de compañía, por tu amor y por haber sido un apoyo tan especial. A Natis, Yiyo y Milú, por haber estado a mi lado, por su compañía y por regalarme tanta felicidad.

Y, finalmente, a mis amores Lilith y Miñau, mis mejores amigas, mis princesas, quienes caminaron conmigo durante toda esta última etapa. Gracias por acompañar mis días, por estar a mi lado en las largas jornadas de estudio, en los momentos de cansancio y en cada instante de esta recta final. Fueron mi compañía, mi alegría y uno de los amores más puros y bonitos de mi vida. Este logro también tiene un poquito de ustedes.

A todos ustedes, gracias por ser parte de mi historia, por acompañarme, apoyarme y aportar ese

granito de arena que hoy me permite alcanzar este sueño. Cada uno, desde su lugar y a su manera, hizo parte de este camino y dejó una huella en él. Hoy me convierto en profesional, pero este logro lleva un pedacito de cada uno de ustedes.

Con todo mi amor y gratitud,

Astrid.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de trabajo de grado, el profesor Jhon Fredy Pérez, por su acompañamiento, apoyo y disposición durante el desarrollo de este proyecto. Gracias por compartir conmigo sus conocimientos, por despertar y fortalecer mi amor por la ciencia y por transmitirme, a través de su ejemplo, la pasión y el compromiso que requiere la investigación. Gracias por ser un referente académico y humano, y por contribuir significativamente a mi formación como profesional. Ha sido un honor contar con su orientación durante esta etapa.

A mi codirector, Johan Sebastián Robles, por su paciencia, dedicación y constante acompañamiento. Gracias por cada explicación, por la disposición para resolver mis dudas, por compartir sus conocimientos y por estar siempre pendiente de cada etapa de este proceso. Gracias por brindarme su apoyo, por orientarme en los momentos de dificultad y, especialmente, por no dejarme sola durante este camino. Me llevo grandes aprendizajes y un profundo agradecimiento por todo el tiempo y esfuerzo que dedicó a este trabajo.

A la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, y especialmente a la Escuela de Química, por brindarme los espacios y recursos necesarios para el desarrollo de este proyecto. Agradezco particularmente el acceso a las instalaciones del EDIC, así como el apoyo en el suministro de reactivos y demás materiales requeridos para llevar a cabo el trabajo experimental. Gracias por proporcionar las condiciones y herramientas que hicieron posible el desarrollo de esta investigación y contribuyeron a mi formación científica y profesional.

Finalmente, extiendo mi agradecimiento a todas las personas que, de una u otra manera, contribuyeron al desarrollo de este trabajo de grado. Cada aporte, orientación y gesto de apoyo fue valioso para alcanzar este resultado.

Tabla de contenidos

Introducción

1 Objetivos **22**

1.1 Objetivo general 22

1.2 Objetivos específicos 22

2 Marco Teórico **23**

2.1 Vidrios de fosfato 23

2.2 Incorporación de metales de transición en vidrios fosfatados 24

2.3 Fundamentos espectroscópicos de los metales de transición 24

2.4 Teoría del campo cristalino 25

2.5 Ion Cr^{3+} en matrices vítreas fosfatadas 29

2.6 Ion Mn^{2+} en matrices vítreas fosfatadas 30

2.7 Preparación de vidrios de fosfato 31

2.8 Técnica de enfriamiento por fusión 33

2.9 Técnicas de caracterización óptica, estructural y térmica 34

2.9.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis 34

2.9.2 Fotoluminiscencia 34

2.9.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 35

2.9.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 35

2.10 Propiedades físicas de los vidrios: densidad e índice de refracción 36

2.11 Complejos de coordinación de Cr^{3+} como precursores de síntesis 36

2.12 Dips de interferencia y teoría de Neuhauser-Bussière 39

2.13 Teoría relativista de campo cristalino 40

2.14 Análisis espectroscópico mediante el modelo de Neuhauser–Bussière 42

2.14.1 Parámetros derivados del ajuste 44

2.14.2 Determinación del parámetro de Racah C 44
2.14.3 Parámetro de mezcla orbital 45
2.14.4 Autovalores reducidos 46
2.14.5 Desdoblamiento relativista 47
2.14.6 Entropía del estado Gamma 7 48
2.14.7 Entropías de los estados Gamma 8 49
2.14.8 Cambio de entropía por acoplamiento espín–órbita 49
2.14.9 Determinación de la energía $^4T_1$ 50
2.14.10 Evaluación de la calidad del ajuste 50

3 Metodología **51**

3.1 Preparación de los precursores de cromo 51
3.2 Cálculo estequiométrico de los reactivos 52
3.3 Preparación de los vidrios por la técnica de melt-quenching 56
3.4 Absorción UV-Vis 58
3.5 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) 58
3.6 Fotoluminiscencia 59
3.7 Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) 60
3.8 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) 61
3.9 Difracción de rayos X en polvo (DRX) 62
3.10 Determinación de la densidad mediante el principio de Arquímedes 63
3.11 Determinación del índice de refracción 63

4 Resultados y Análisis **65**

4.1 Espectros UV-Vis de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} 65
4.2 Análisis por fluorescencia de rayos X e influencia del precursor sobre la incorporación de Cr^{3+} 92
4.3 Fotoluminiscencia de vidrios fosfatados codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} 106

4.4 Análisis por DSC 116
4.5 Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 122
4.6 Análisis de vidrios de fosfato mediante Difracción de Rayos X (DRX) 133
4.7 Densidad de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} 136
4.8 Índice de refracción de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} 138

5 Conclusiones **140**

Referencias bibliográficas **142**

Apéndices **151**

Lista de figuras

Figura 1. Diagramas de correlación para metales de transición d^3 y d^5 en campo octaédrico. 29
Figura 2. Esquema de las técnicas de preparación de vidrio de fosfato 33
Figura 3. Estructura del $Cr(acac)_3$ 37
Figura 4. Estructura del $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 38
Figura 5. Desdoblamiento energético de los orbitales *d* debido al campo cristalino octaédrico $CF(O_h)$ y al acoplamiento espín–órbita (SOC) 48
Figura 6. Esquema del procedimiento experimental para la preparación de los vidrios de fosfato codopados 57
Figura 7. Montaje experimental para hallar el índice de refracción de un vidrio de fosfato codopado 64
Figura 8. Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (0,25 %), con ajuste mediante el modelo de Neuhauser-Bussière. 66
Figura 9. Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (2 %), con ajuste mediante el modelo de Neuhauser-Bussière. 66
Figura 10. Entropía de entrelazamiento espín–órbita del espinor $\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$ de vidrios dopados con Cr^{3+} en función de la razón ξ_{3d}/Dq. 86
Figura 11. Entropía de entrelazamiento espín–órbita del espinor $\Gamma_8^{ab}(e_g)$ de vidrios dopados con Cr^{3+} en función de la razón ξ_{3d}/Dq. 87
Figura 12. Entropía de entrelazamiento espín–órbita del espinor $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ de vidrios dopados con Cr^{3+} en función de la razón ξ_{3d}/Dq. 88
Figura 13. Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (0,15 %), utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de cromo, con ajuste mediante el modelo de Neuhauser–Bussière. 94

Figura 14. Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (0,50 %), utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de cromo, con ajuste mediante el modelo de Neuhauser–Bussière. 94

Figura 15. Espectro XRF de un vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+} al 0,75 % y Mn^{2+} al 2 %, utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de iones de cromo. 96

Figura 16. Espectro XRF de un vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+} al 0,75 % y Mn^{2+} al 2 %, utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de iones de cromo. 96

Figura 17. Espectros de fotoluminiscencia de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo 106

Figura 18. Espectros de fotoluminiscencia de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo 107

Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia del vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+} (1,75 %) y Mn^{2+} (2 %), utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo, después de la inmersión en nitrógeno líquido 112

Figura 20. Termograma DSC del vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo 116

Figura 21. Termograma DSC del vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo 117

Figura 22. Espectro FTIR de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo, con concentraciones de Cr entre 0,25 % y 1 %. 123

Figura 23. Espectro FTIR de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo, con concentraciones de Cr entre 1,25 % y 2 %. 124

Figura 24. Espectro FTIR ampliado del vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} (0, 25 %) Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo. 125

Figura 25. Espectro FTIR de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo, con concentraciones de Cr entre 0,15 % y 0,75 %. 129

Figura 26. Espectro FTIR ampliado del vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} (0, 15 %) Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo 130

Figura 27. Difractograma de rayos X en polvo del vidrio de fosfato codopado con 1,75 % de Cr^{3+} y 2 % de Mn^{2+}, sintetizado utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo. 133

Figura 28. Difractograma de rayos X en polvo del vidrio de fosfato codopado con 0,75 % de Cr^{3+} y 2 % de Mn^{2+}, sintetizado utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de cromo. 134

Figura 29. Espectros UV-Vis experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} preparados utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo. 165

Figura 30. Continuación de los espectros UV-Vis experimentales de los vidrios preparados utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo 166

Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}, preparados utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo. . . . 168

Figura 32. Espectros de fotoluminiscencia experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}, preparados utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo. . . . 169

Figura 33. Espectros FTIR de los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ para concentraciones entre 0,25 y 0,75 % de Cr. 171

Figura 34. Espectros FTIR de los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ para concentraciones entre 1,00 y 1,50 % de Cr. 172

Figura 35. Espectros FTIR de los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ para concentraciones de 1,75 y 2,00 % de Cr. 173

Figura 36. Espectros FTIR de los vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ para concentraciones entre 0,15 y 0,55 % de Cr. 174

Figura 37. Espectros FTIR de los vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ para una concentración de 0,75 % 175

Lista de tablas

Tabla 1. Masa del precursor $Cr(acac)_3$ para cada concentración molar de Cr^{3+} en el vidrio. 55

Tabla 2. Masa del precursor $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ utilizada para cada concentración molar de Cr^{3+} en el vidrio. 55

Tabla 3. Masa del precursor $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ utilizada para las menores concentraciones molares de Cr^{3+} en el vidrio. 56

Tabla 4. Valores del error cuadrático medio para cada concentración de cromo en los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} 67

Tabla 5. Energías de las transiciones electrónicas del Cr^{3+} en vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} en función de la concentración nominal de Cr^{3+}. 68

Tabla 6. Parámetros de campo cristalino (Dq), Racah (B, C) y sus relaciones. 71

Tabla 7. Comparación de los valores de Dq reportados en diferentes matrices vítreas dopadas con Cr^{3+} 72

Tabla 8. Parámetros del ajuste Neuhauser–Bussière: constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, constantes de acoplamiento γ_1 y γ_2 y factores de ensanchamiento Γ_0, Γ_1 y Γ_2 (en cm^{-1}) 78

Tabla 9. Constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, relación ξ_{3d}/Dq y variaciones de entropía ΔS_{SO} (en unidades de 10^{-4} bits) para los subniveles Γ_8. 80

Tabla 10. Valores de ξ_{3d}/Dq y entropías de von Neumann para los estados electrónicos de Cr^{3+}. 86

Tabla 11. Parámetro de mezcla δ y autovalores reducidos λ para cada concentración de cromo. 90

Tabla 12. Identificación de las líneas características observadas en el espectro de fluorescencia de rayos X. 98

Tabla 13. Energías de las transiciones electrónicas del Cr^{3+} en el vidrio de fosfato codopado con Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de iones cromo. . . 103

Tabla 14. Parámetros de campo cristalino (Dq), Racah (B, C) y sus relaciones para el vidrio de fosfato codopado con Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de iones cromo. 103

Tabla 15. Constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, relación ξ_{3d}/Dq y variaciones de entropía ΔS_{SO} para los subniveles Γ_8 del vidrio de fosfato codopado con Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de iones cromo. 104

Tabla 16. Parámetros térmicos obtenidos mediante DSC para los vidrios de fosfato. 117

Tabla 17. Asignación de las bandas FTIR observadas en los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} sintetizados a partir de $Cr(acac)_3$. 126

Tabla 18. Asignación de las bandas FTIR observadas en los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} sintetizados a partir de $K_3[Cr(C_2O_4)_3]{\cdot}3H_2O$. 131

Tabla 19. Masa, volumen y densidad de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}. 136

Tabla 20. Correspondencia entre los parámetros espectroscópicos reportados y su procedencia en la implementación computacional. 163

Lista de apéndices

Apéndice A Implementación computacional del modelo de Neuhauser-Bussière 152

A.1 Implementación de la función de absorción 152

A.2 Construcción del espectro ajustable 152

A.3 Ajuste por mínimos cuadrados no lineales 153

A.4 Restricciones de los parámetros 154

A.5 Uso de múltiples semillas iniciales 155

A.6 Obtención de los parámetros espectroscópicos 156

A.7 Implementación computacional del cálculo de la entropía de Von Neumann 157

A.7.1 Cálculo del parámetro δ 157

A.7.2 Obtención de los coeficientes de mezcla 157

A.7.3 Cálculo de los autovalores λ 158

A.7.4 Cálculo de la entropía de Von Neumann 159

A.7.5 Construcción del estado de referencia 160

A.7.6 Cálculo de las variaciones entrópicas ΔS_{SO} 160

A.7.7 Exportación de resultados 161

A.8 Evaluación de la calidad del ajuste 162

A.9 Obtención de los resultados reportados 162

Apéndice B Espectros UV-Vis completos 164

B.1 Vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ 165

B.2 Vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 166

Apéndice C Espectros de fotoluminiscencia individuales 167

C.1 Vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ 168

Apéndice D Espectros FTIR completos 170

D.1 Vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ 171

D.2 Vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 174

RESUMEN

TÍTULO: Preparación de vidrios de fosfato dopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} empleando $[Cr(acac)_3]$ y $K_3[Cr(oxalato)_3]\cdot 3H_2O$ como precursores de cromo *

AUTOR: Astrid Tatiana Carreño Santos **

PALABRAS CLAVES: Vidrios de fosfato, Cr^{3+}, Mn^{2+}, modelo de Neuhauser–Bussière, campo cristalino, entrelazamiento espín–orbital.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se prepararon y caracterizaron vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} mediante la técnica de *melt-quenching*, empleando $Cr(acac)_3$ y $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursores de cromo y $MnCl_2\cdot 4H_2O$ como precursor de manganeso. Se evaluó la influencia del precursor de Cr^{3+} sobre su incorporación y las propiedades estructurales, térmicas y ópticas de los materiales, mediante técnicas de UV-Vis, XRF, fotoluminiscencia, DSC, FTIR y DRX, además de mediciones de densidad e índice de refracción. El análisis de los espectros UV-Vis mediante el modelo de Neuhauser–Bussière permitió determinar los parámetros espectroscópicos del Cr^{3+}, evidenciando que este conserva un entorno esencialmente octaédrico independientemente del precursor empleado. Por otra parte, el análisis XRF mostró que el precursor oxalatado favoreció una incorporación de cromo aproximadamente 5,8 veces superior a la obtenida con $Cr(acac)_3$. La fotoluminiscencia presentó una banda alrededor de 599 nm, atribuida al Mn^{2+}, cuya máxima intensidad se observó para una concentración de 0,50 % de Cr, seguida de apagamiento por concentración. Los análisis estructurales confirmaron el carácter amorfo de los materiales y una estructura predominantemente metafosfática. En cuanto al comportamiento térmico, los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ presentaron una mayor estabilidad frente a la cristalización ($\Delta T = 76,6\,^{\circ}C$), mientras que los obtenidos con el precursor oxalatado mostraron una mayor temperatura de transición vítrea ($T_g = 271,9\,^{\circ}C$). En conjunto, ambos precursores permitieron obtener vidrios amorfos y ópticamente activos, aunque el precursor oxalatado favoreció significativamente la incorporación de Cr^{3+}, influyendo principalmente en la respuesta óptica y térmica de los materiales.

*Trabajo de grado para optar por el título de Química

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Doctor Jhon Fredy Pérez Torres. Codirector Químico Johan Sebastián Robles Páez.

Abstract

Title: Preparation of phosphate glasses doped with Mn^{2+} and Cr^{3+} using $[Cr(acac)_3]$ and $K_3[Cr(oxalate)_3]\cdot 3H_2O$ as chromium precursors *

Author: Astrid Tatiana Carreño Santos **

Key Words: Phosphate glasses, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Neuhauser–Bussière model, crystal field, spin–orbital entanglement.

Description:

In this work, phosphate glasses co-doped with Mn^{2+} and Cr^{3+} were prepared and characterized using the *melt-quenching* technique, employing $Cr(acac)_3$ and $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ as chromium precursors and $MnCl_2\cdot 4H_2O$ as the manganese precursor. The influence of the Cr^{3+} precursor on chromium incorporation and the structural, thermal, and optical properties of the materials was investigated using UV-Vis spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF), photoluminescence, differential scanning calorimetry (DSC), FTIR, and X-ray diffraction (XRD), as well as density and refractive index measurements. The analysis of UV-Vis spectra using the Neuhauser–Bussière model allowed the determination of the spectroscopic parameters of Cr^{3+}, revealing that chromium maintains an essentially octahedral environment regardless of the precursor used. XRF analysis showed that the oxalate precursor promoted approximately 5.8 times greater chromium incorporation than $Cr(acac)_3$. Photoluminescence spectra exhibited a band around 599 nm, attributed to Mn^{2+}, with maximum intensity at a Cr concentration of 0.50 %, followed by concentration quenching. Structural analyses confirmed the amorphous nature of the materials and a predominantly metaphosphate structure. Regarding thermal behavior, glasses prepared with $Cr(acac)_3$ exhibited greater resistance to crystallization ($\Delta T = 76{,}6\,^{\circ}\mathrm{C}$), whereas those prepared with the oxalate precursor showed a higher glass transition temperature ($T_g = 271{,}9\,^{\circ}\mathrm{C}$). Overall, both precursors enabled the production of amorphous and optically active glasses; however, the oxalate precursor significantly enhanced Cr^{3+} incorporation, mainly influencing the optical and thermal responses of the materials.

*Undergraduate thesis

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director PhD. Jhon Fredy Pérez Torres. Co-director Chemist Johan Sebastián Robles Páez.

Introducción

Los materiales vítreos representan una de las clases de materiales más importantes para el desarrollo tecnológico moderno debido a la combinación de propiedades estructurales, ópticas, mecánicas y químicas que presentan. A diferencia de los materiales cristalinos, los vidrios carecen de orden de largo alcance, lo que les confiere una estructura amorfa caracterizada por la ausencia de periodicidad tridimensional. Esta condición estructural proporciona una notable flexibilidad composicional, permitiendo la incorporación de una amplia variedad de elementos modificadores y dopantes capaces de alterar significativamente las propiedades finales del material. Dentro de las numerosas familias de vidrios estudiadas hasta la fecha, los vidrios de fosfato han despertado un interés creciente debido a su baja temperatura de fusión, elevada transparencia óptica, amplio rango de composiciones y capacidad para incorporar altas concentraciones de especies dopantes sin comprometer la formación de la red vítrea. Estas características han favorecido su aplicación en dispositivos fotónicos, medios activos para láseres, fibras ópticas, sensores y materiales luminiscentes (El-Damrawi et al., 2020; Saad et al., 2018).

La red estructural de los vidrios fosfatados está constituida principalmente por tetraedros PO_4 interconectados, cuya organización puede modificarse mediante la incorporación de diferentes óxidos formadores y modificadores de red. Estas modificaciones generan cambios estructurales y funcionales que afectan las propiedades físicas y espectroscópicas del material.

Entre las estrategias más utilizadas para conferir funcionalidades específicas a los vidrios se encuentra la incorporación de iones de metales de transición. Estos elementos poseen orbitales $3d$ parcialmente ocupados que originan una estructura electrónica altamente dependiente del entorno químico que rodea al ion. Como consecuencia, pequeñas variaciones en la simetría local, las distancias metal-ligando o la intensidad del campo cristalino pueden generar cambios significativos en las propiedades ópticas observadas experimentalmente. En particular, los iones Cr^{3+} y Mn^{2+} resultan de especial interés debido a la sensibilidad de sus niveles electrónicos frente a modificaciones estructurales de la matriz anfitriona. Dicha sensibilidad les permite actuar simultáneamente como centros ópticamente activos y como sondas espectroscópicas capaces de proporcionar información

sobre el entorno local dentro de la red vítrea. Por esta razón, los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} han sido ampliamente estudiados como materiales con potencial aplicación en fotónica y como sistemas modelo para investigar la relación entre estructura y propiedades ópticas (Makhkhas & Sayouty, 2020; Pascuta et al., 2010).

El ion Cr^{3+} presenta transiciones electrónicas intensas en las regiones visible e infrarroja cercana, cuyas características espectroscópicas dependen fuertemente de la intensidad del campo cristalino y de las distorsiones presentes en su entorno de coordinación. Por otro lado, el ion Mn^{2+} exhibe una elevada sensibilidad a los cambios estructurales de la matriz vítrea, lo que favorece su utilización en estudios de correlación estructura-propiedad. Diversos trabajos han demostrado que la incorporación simultánea de ambos iones permite investigar fenómenos de transferencia de energía y comprender con mayor profundidad la influencia de la estructura local sobre la respuesta óptica del material. (El-Damrawi et al., 2020; Saad et al., 2018).

A pesar del considerable número de investigaciones dedicadas al estudio de estos sistemas, la mayoría de los trabajos se ha centrado en evaluar los efectos derivados de la composición química de la matriz vítrea y de la concentración de los dopantes. En contraste, la influencia de los precursores utilizados para incorporar los iones metálicos durante la síntesis ha recibido mucha menos atención. Esta cuestión resulta particularmente relevante cuando se emplean complejos de coordinación como fuentes de cromo, ya que presentan configuraciones de coordinación, mecanismos de descomposición térmica y comportamientos químicos distintos a los observados en sales inorgánicas convencionales. Aunque el ion Cr^{3+} incorporado al vidrio es el mismo independientemente del precursor empleado, las etapas involucradas en la fusión y formación de la red vítrea pueden verse afectadas por la naturaleza química del compuesto de partida, modificando potencialmente la distribución local de los dopantes, la generación de defectos estructurales y el entorno de coordinación final adoptado por los iones metálicos. En consecuencia, surge la necesidad de establecer si el empleo de diferentes complejos de coordinación puede generar cambios detectables en la estructura de la matriz, en su estabilidad térmica y en sus propiedades ópticas finales. En este sentido, comprender la influencia de los precursores sobre la incorporación del cromo resulta fundamental para establecer relaciones

entre los procesos de síntesis, la estructura de la red vítrea y las propiedades funcionales de los materiales obtenidos.

La relevancia de esta problemática radica en que las propiedades ópticas observadas experimentalmente son una consecuencia directa de las características estructurales y electrónicas que rodean a los iones dopantes. En sistemas vítreos dopados con metales de transición, pequeñas variaciones en el entorno de coordinación de los iones pueden producir cambios significativos en parámetros espectroscópicos como la posición de las bandas de absorción, la intensidad de las emisiones y la eficiencia de los procesos de transferencia de energía. Por esta razón, la comprensión de los mecanismos responsables del comportamiento óptico de estos materiales requiere un enfoque integral que permita establecer relaciones entre composición química, estructura y propiedades espectroscópicas (El-Damrawi et al., 2020).

En este contexto, la caracterización de los vidrios mediante DRX, FTIR, DSC, XRF, espectroscopía UV-Vis y fotoluminiscencia permite evaluar de manera integral la estructura, estabilidad térmica, composición química y propiedades ópticas de las muestras. Estas técnicas proporcionan información sobre el carácter amorfo de la matriz, la organización de la red fosfatada, el comportamiento de los iones dopantes y la relación entre la estructura y las propiedades macroscópicas del material, permitiendo correlacionar composición, estabilidad térmica y propiedades ópticas para comprender los mecanismos de incorporación del cromo y la influencia del precursor sobre el comportamiento final de los vidrios.

Con el propósito de contribuir al conocimiento de los mecanismos de incorporación de metales de transición en matrices fosfatadas, en la presente investigación se prepararon vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} mediante la técnica de enfriamiento rápido desde el fundido (*melt-quenching*), utilizando como precursores de cromo el tris(acetilacetonato) de cromo(III), $Cr(acac)_3$, y el tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Ambos compuestos contienen al ion Cr^{3+} coordinado por ligandos oxigenados en entornos aproximadamente octaédricos; sin embargo, presentan diferencias importantes en su estructura química y en sus mecanismos de descomposición térmica. Se plantea la hipótesis de que las diferencias estructurales y de

comportamiento térmico entre ambos complejos de coordinación pueden modificar los mecanismos de incorporación del Cr^{3+} durante la formación de la red vítrea, generando cambios en el entorno local de los iones dopantes y, en consecuencia, en las propiedades estructurales, térmicas, físicas y espectroscópicas de los materiales obtenidos.

En este contexto, el objetivo de la presente investigación es determinar la influencia de los precursores $Cr(acac)_3$ y $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ sobre las propiedades estructurales, térmicas, físicas y espectroscópicas de vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}. Para ello, se realizó una caracterización integral mediante DRX, FTIR, DSC, XRF, mediciones de densidad, índice de refracción, espectroscopía de absorción UV-Vis y estudios de fotoluminiscencia. Los resultados obtenidos permiten establecer relaciones entre la naturaleza química de los precursores, la estructura de la red vítrea, la estabilidad térmica y las propiedades ópticas de los materiales. De esta manera, el trabajo aporta nuevos elementos para comprender los procesos de incorporación de metales de transición en matrices fosfatadas y proporciona bases para el diseño racional de materiales vítreos avanzados con potencial aplicación en tecnologías fotónicas y optoelectrónicas.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Estudiar la influencia del precursor de cromo ($Cr(acac)_3$, $K_3[Cr(oxalato)_3]$) y del $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ y la relación Mn^{2+}/Cr^{3+} sobre las propiedades estructurales y ópticas de vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}.

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Preparar materiales vítreos P_2O_5 (Mn^{2+},Cr^{3+}) variando la relación Mn^{2+}/Cr^{3+} y partiendo de dos precursores de iones Cr^{3+}: $Cr(acac)_3$ y $K_3[Cr(oxalato)_3] \cdot 3H_2O$.
- ✓ Evaluar las propiedades ópticas, es decir, medir los espectros de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia, de los diferentes materiales preparados.

- ✓ Determinar el parámetro de campo cristalino Dq y el parámetro de Racah B asociados al Cr^{3+} en los diferentes sistemas vítreos obtenidos.

2. Marco Teórico

2.1. Vidrios de fosfato

Los vidrios de fosfato constituyen una de las familias más importantes de materiales amorfos para aplicaciones ópticas, fotónicas, láseres de estado sólido, sensores y dispositivos luminiscentes debido a sus bajas temperaturas de fusión, elevada transparencia y alta capacidad para incorporar metales de transición y tierras raras sin inducir procesos significativos de cristalización. A diferencia de los materiales cristalinos, los vidrios carecen de orden de largo alcance, aunque conservan cierto grado de orden local alrededor de las unidades estructurales que conforman la red. Esta característica les proporciona una gran flexibilidad composicional y favorece la obtención de materiales con propiedades ajustables mediante modificaciones relativamente pequeñas de su composición química (Brow, 2000).

La estructura de los vidrios fosfatados está constituida principalmente por tetraedros PO_4 conectados mediante enlaces $P-O-P$. La organización de estas unidades suele describirse mediante la nomenclatura Q^n, donde n representa el número de oxígenos puente asociados a cada tetraedro fosfato (Brow, 2000). Los ortofosfatos están dominados por unidades Q^0, los pirofosfatos por unidades Q^1, los metafosfatos por unidades Q^2 y los ultrafosfatos por unidades Q^3, siendo estas últimas las responsables de generar redes tridimensionales altamente polimerizadas (Ikhmayies, 2024).

La incorporación de modificadores de red favorece la ruptura parcial de enlaces $P-O-P$ y la formación de oxígenos no puente (*non-bridging oxygens*, NBO), alterando la distribución de unidades estructurales Q^n y produciendo cambios significativos en propiedades como la densidad, la estabilidad térmica, el índice de refracción y el comportamiento óptico del material (Brow, 2000). Estudios posteriores realizados por Andronache y Racolta (2014) demostraron que estas modificaciones estructurales pueden detectarse mediante espectroscopía FTIR, observándose variaciones en las

bandas vibracionales asociadas a los grupos fosfato.

2.2. Incorporación de metales de transición en vidrios fosfatados

La incorporación de metales de transición constituye una estrategia ampliamente utilizada para modificar las propiedades ópticas y electrónicas de los vidrios de fosfato. Debido a la presencia de orbitales $3d$ parcialmente ocupados, estos iones presentan una elevada sensibilidad al entorno químico local, lo que permite correlacionar directamente las propiedades espectroscópicas con la estructura de la matriz anfitriona (Tanabe & Sugano, 1954a).

Cuando los metales de transición se incorporan a la red vítrea, pueden establecer enlaces del tipo P – O – M, donde M representa el ion metálico. Estas interacciones generan modificaciones en la conectividad de la red, alteran la distribución de unidades Q^n y afectan simultáneamente las propiedades estructurales y ópticas del sistema (Andronache & Racolta, 2014; Brow, 2000). Como consecuencia, los dopantes actúan tanto como centros ópticamente activos como modificadores estructurales de la red fosfatada.

2.3. Fundamentos espectroscópicos de los metales de transición

Las bases teóricas para interpretar las propiedades ópticas de los metales de transición se establecieron a partir de los trabajos de Bethe (1929), quien desarrolló un tratamiento teórico del efecto del entorno cristalino sobre los niveles energéticos de los iones. Posteriormente, Tanabe y Sugano (1954a, 1954b) publicaron los diagramas energéticos que relacionan las transiciones electrónicas de los iones de transición con la intensidad del campo cristalino. Estos diagramas permiten relacionar las posiciones de las bandas de absorción con el entorno químico del ion metálico y constituyen actualmente una de las principales herramientas para interpretar los espectros electrónicos de metales de transición en materiales vítreos y cristalinos.

Asimismo, los diagramas de Tanabe–Sugano permiten determinar parámetros fundamentales como la energía de campo cristalino (Dq) y los parámetros de Racah (B y C), los cuales proporcionan información acerca del entorno químico de los iones dopantes y de la naturaleza de los enlaces

metal–ligando presentes en el material.

2.4. Teoría del campo cristalino

La teoría del campo cristalino (CFT) constituye un modelo que permite describir el comportamiento electrónico de los iones de metales de transición cuando se encuentran coordinados con diversos tipos de ligandos. Este modelo considera la influencia del entorno electrostático generado por los ligandos sobre los niveles energéticos de los orbitales *d* del ion metálico. Los trabajos de BetheBethe (1929) proporcionaron una de las bases teóricas para comprender el desdoblamiento de estos niveles en función de la simetría del entorno cristalino.

Los sistemas que exhiben simetría octaédrica y tetraédrica pertenecen a un grupo más general conocido como sistemas cúbicos. Esto se debe a la relación directa que existe entre los elementos de simetría del cubo y los elementos de simetría del octaedro y tetraedro. Considere que tanto el octaedro como el tetraedro pueden inscribirse en un cubo. Así, la relación de simetría que existe entre estos dos poliedros hace posible que las propiedades derivadas de campos cristalinos octaédricos sean directamente relacionables con las propiedades de los campos cristalinos tetraédricos. Se continuará entonces con la descripción de la teoría de campo cristalino en sistemas octaédricos y de sus resultados se derivarán los resultados correspondientes a sistemas tetraédricos.

La interacción entre el ion metálico y el campo electrostático generado por los ligandos se incorpora mediante el Hamiltoniano de campo cristalino, $\mathcal{H}_{CF}$. Para un sistema formado por N ligandos, este operador puede representarse de forma general mediante la expresión:

$$\mathcal{H}_{CF} = \alpha\hbar c \sum_{i=1}^{N} \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \tag{1}$$

donde α corresponde a la constante de estructura fina, $\hbar$ es la constante de Planck reducida, c representa la velocidad de la luz en el vacío, Z corresponde a la carga efectiva asociada a los ligandos, $\mathbf{r}$ describe la posición del electrón y $\mathbf{R}_i$ representa la posición del ligando i. Al resolver este Hamiltoniano se obtienen los estados propios y sus correspondientes energías, lo que facilita la descripción de las variaciones que sufren los estados electrónicos del ion metálico al interactuar con

su entorno de coordinación.

En un complejo con geometría octaédrica, seis ligandos se disponen en torno al ion metálico, generando una simetría O_h. En estas circunstancias, el potencial electrostático se puede representar mediante una expansión en términos de armónicos esféricos. Para un entorno octaédrico, este potencial se puede expresar de la siguiente forma (Pérez-Torres, 2025):

$$V(\mathbf{r}) = \alpha\hbar c \left(\frac{Zr^4}{6a^5}\right) 7\sqrt{4\pi} \left(Y_{40}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}}Y_{44}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}}Y_{4-4}(\theta\phi)\right) \tag{2}$$

donde a es la distancia metal-ligando, $(r\theta\phi)$ son las coordenadas polares esféricas de un electrón en un orbital d del metal de transición, y $Y_{\ell m}(\theta\phi)$ son los armónicos esféricos. Este potencial electrostático hace que los orbitales d del metal se combinen entre sí para dar lugar a unos nuevos orbitales, conocidos como orbitales de campo cristalino (Figgis y Hitchman, 2000; Sugano et al., 1970):

$$t_2^{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{32-1} - \psi_{32+1}\right) \tag{3}$$

$$t_2^{\eta} = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\left(\psi_{32-1} + \psi_{32+1}\right) \tag{4}$$

$$t_2^{\zeta} = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\left(\psi_{32-2} - \psi_{32+2}\right) \tag{5}$$

$$e^{u} = \psi_{320} \tag{6}$$

$$e^{v} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{32-2} + \psi_{32+2}\right) \tag{7}$$

donde la energía relativa de los orbtiales de campo cristalino corresponden a:

$$E(t_2) = -4Dq \tag{8}$$

$$E(e) = 6Dq \tag{9}$$

El parámetro Dq constituye una medida de la intensidad del campo cristalino generado por los ligandos alrededor del ion metálico y cuantifica el desdoblamiento energético de los orbitales d. Un aumento en Dq implica una mayor separación entre los conjuntos t_{2g} y e_g, afectando directamente las energías de transición observadas en los espectros electrónicos. No obstante, la descripción completa de los sistemas de metales de transición requiere considerar parámetros adicionales. En simetrías inferiores a la octaédrica ideal se introducen parámetros como D_s y D_t, asociados a distorsiones tetragonales del campo cristalino. Está definido por:

$$Dq = \alpha\hbar c \left(\frac{Z}{6a^5}\right) \langle r^4 \rangle_{3\mathrm{d}} \tag{10}$$

donde $\langle r^4 \rangle_{3\mathrm{d}}$ es el valor esperado del operador $\hat{r}^4$ en la base de orbitales d:

$$\langle r^4 \rangle_{3\mathrm{d}} = \int_0^\infty R^*_{3\mathrm{d}}(r) r^4 R_{3\mathrm{d}}(r) \mathrm{d}r \tag{11}$$

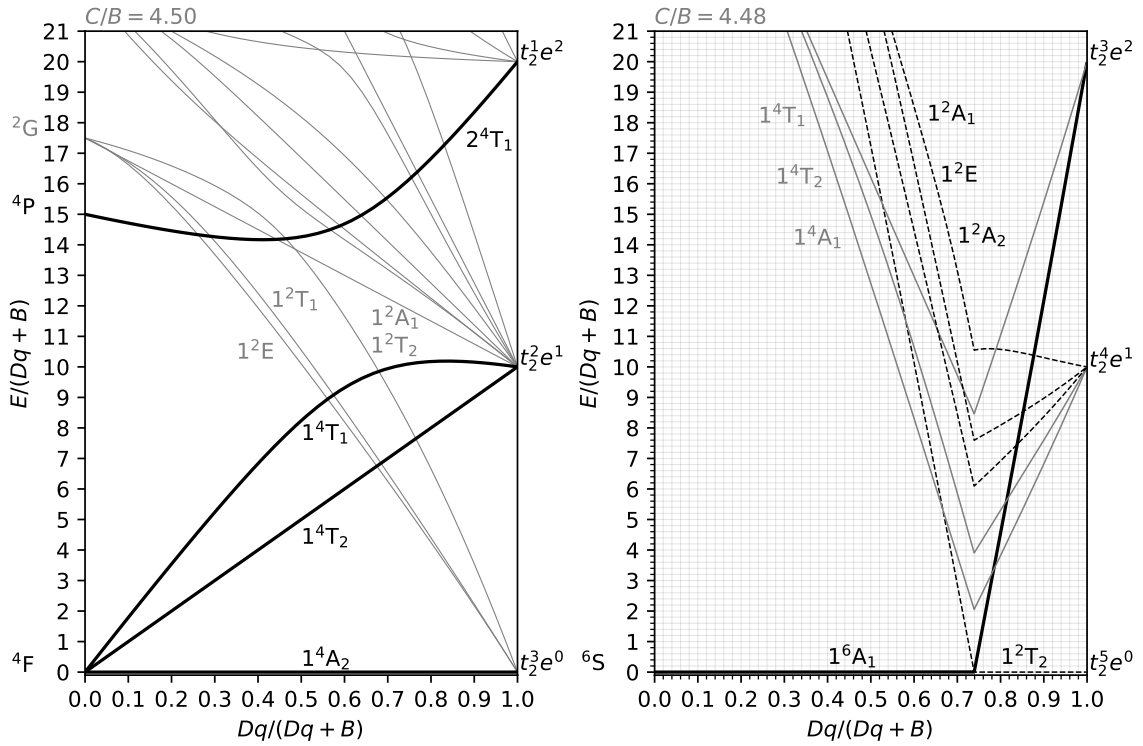
$R_{3\mathrm{d}}(r)$ es la parte radial del orbital: $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = r^{-1} R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta\phi)$. Para metales de transición de la segunda y tercera serie deben emplearse las funciones $R_{4\mathrm{d}}(r)$ y $R_{5\mathrm{d}}(r)$, respectivamente. Para los metales de transición de la primera serie en estados de oxidación II y III Dq toma valores entre $\approx$ 800 cm^{-1} y $\approx$ 3500 cm^{-1}. Puede demostrarse que, para campos cristalinos de simetría tetraédrica se cumple que $Dq(\mathrm{T_d}) = -(8/9)Dq(\mathrm{O_h})$, y por tanto los orbitales de campo cristalino e y t_2 tendrán una energía de $-4Dq(\mathrm{T_d})$ y $6Dq(\mathrm{T_d})$, respectivamente. Se puede observar que, en ambos sistemas cúbicos la diferencia de energía entre los dos niveles de orbitales d corresponde a $10Dq$. Para metales de transición de la primera serie esta brecha de energía corresponde a la región visible – infrarrojo cercano del espectro electromagnético. En la mayoría de estos sistemas tanto el Mn^{2+} como el Cr^{3+} se encuentran en sitios octaédricos, aunque se ha evidenciado la presencia de iones Mn^{2+} en sitios tetraédricos. Cuando el Mn^{2+} y el Cr^{3+} se encuentra en ambientes octaédricos adquieren la configuración electrónica de valencia $t_2^3 e^2$ y $t_2^3 e^0$, respectivamente. Cuando se tiene más de un electrón en los orbitales de campo cristalino otros dos parámetros adicionales a Dq se hacen necesarios para la descripción completa de los estados electrónicos. Estos dos parámetros, B

y C, se conocen como parámetros de Racah, tienen unidades de energía en cm^{-1}y representan la repulsión electrostática promedio entre electrones en orbitales d del campo cristalino t_2 y e. El estado fundamental del Mn^{2+} en campo octaédrico corresponde al término espectroscópico $^6A_1$ mientras que el del Cr^{3+} a $^4A_2$. Los parámetros Dq, B y C se pueden calcular a partir de las transiciones electrónicas entre orbitales d (transiciones d–d) medidas experimentalmente.

En general, los sistemas fotoluminiscentes dopados con Mn^{2+} pueden presentar absorción en la región azul, alrededor de una longitud de onda de excitación de (λ_{ex} = 410 nm), asociada a las transiciones $(^4E, ^4T_2, ^4A_1) \leftarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+}. Asimismo, estos sistemas pueden presentar una banda de emisión en la región roja del espectro visible, atribuida a la transición $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} (Jiménez, 2024). Por otra parte, los vidrios dopados con Cr^{3+} pueden exhibir emisiones en las regiones visible e infrarroja cercana, asociadas principalmente a las transiciones $^2E \rightarrow {}^4A_2$ y $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, respectivamente (Haouari et al., 1999; Lachheb et al., 2017). Estas transiciones pueden racionalizarse a partir de los diagramas de correlación o diagramas de Tanabe–Sugano, los cuales muestran los niveles energéticos derivados de las configuraciones electrónicas ($t_2^n e^m$) en función del parámetro de campo cristalino (Dq) y de los parámetros de Racah (B y C).

Figura 1

Diagramas de correlación para metales de transición d^3 *y* d^5 *en campo octaédrico.*



2.5. Ion Cr^{3+} en matrices vítreas fosfatadas

El ion Cr^{3+} ha despertado especial interés por sus aplicaciones en materiales fotónicos, láseres de estado sólido y sistemas luminiscentes. Su configuración electrónica $3d^3$ favorece la aparición de transiciones electrónicas en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético, permitiendo su estudio mediante espectroscopía de absorción y emisión (Berretz & Holt, 1978; Tanabe & Sugano, 1954a, 1954b).

Los primeros estudios específicos sobre Cr^{3+} en vidrios de fosfato fueron reportados por Landry et al. (1967), quienes emplearon espectroscopía de absorción óptica y resonancia paramagnética electrónica para demostrar que este ion se incorpora predominantemente en coordinación octaédrica dentro de la red vítrea. Estos autores determinaron valores de Dq cercanos a 1450 cm^{-1} y observaron que el incremento de la concentración de cromo favorece la aparición de interacciones entre centros vecinos, modificando la respuesta espectroscópica del sistema.

Los estudios posteriores permitieron profundizar en el conocimiento del comportamiento estructural y óptico del cromo. Entre ellos destacan los trabajos de Berretz y Holt (1978), quienes analizaron las propiedades ópticas y magnéticas de diversos metales de transición en vidrios fosfatados de bario y demostraron que el entorno amorfo de estas matrices favorece coordinaciones octaédricas relativamente estables para el Cr^{3+}. Sus resultados mostraron, además, que la estructura desordenada del vidrio genera distribuciones de entornos locales imposibles de encontrar en materiales cristalinos, aspecto que influye directamente sobre la anchura y posición de las bandas de absorción observadas experimentalmente. Esta investigación constituye uno de los primeros estudios sistemáticos sobre la relación entre estructura vítrea y propiedades espectroscópicas del cromo.

Estudios posteriores realizados por Haouari et al. (1996) determinaron que las bandas de absorción más importantes de este ion aparecen alrededor de 450 y 650 nm y corresponden a las transiciones $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. Estos autores reportaron valores típicos de Dq cercanos a 1523 cm^{-1} y parámetros de Racah B alrededor de 708 cm^{-1}, obteniendo relaciones Dq/B próximas a 2,15, características de entornos octaédricos de campo moderado. Asimismo, demostraron que la eficiencia luminiscente del Cr^{3+} en vidrios fosfatados es relativamente baja debido a procesos de relajación multifonónica asociados al desorden estructural inherente de las matrices amorfas. Este comportamiento evidencia la fuerte influencia de la estructura vítrea sobre los mecanismos de absorción y emisión del ion dopante.

2.6. Ion Mn^{2+} en matrices vítreas fosfatadas

El manganeso es otro de los metales de transición de gran interés en el desarrollo de materiales luminiscentes. En matrices fosfatadas, el estado Mn^{2+} es termodinámicamente estable y generalmente ocupa sitios coordinados por oxígeno (Marzouk et al., 2017).

Debido a su configuración electrónica $3d^5$, el Mn^{2+} presenta transiciones parcialmente prohibidas por espín, lo que origina bandas de absorción relativamente débiles. Sin embargo, el Mn^{2+} exhibe emisiones intensas en la región visible asociadas principalmente a la transición $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, aspecto que lo convierte en un dopante atractivo para aplicaciones luminiscentes (Blasse & Grabmaier,

1994).

Los estudios de Barbu et al. (1995) demostraron que el Mn^{2+} ocupa predominantemente sitios octaédricos distorsionados con campos cristalinos relativamente débiles y que la naturaleza de sus emisiones depende tanto de la composición de la matriz como de la concentración del dopante.

Investigaciones más recientes realizadas por Marzouk et al. (2017) evidenciaron que la incorporación de manganeso produce modificaciones detectables en la estructura fosfatada mediante la formación de enlaces P – O – Mn, lo que afecta simultáneamente las propiedades ópticas y luminiscentes del sistema. Mediante FTIR, espectroscopía óptica y fotoluminiscencia, estos autores observaron variaciones estructurales asociadas a los grupos fosfato, así como cambios en la intensidad de emisión relacionados con la concentración de manganeso y con el entorno químico local del ion.

Aunque existe una amplia cantidad de estudios relacionados con vidrios de fosfato dopados individualmente con Cr^{3+} o Mn^{2+}, las investigaciones orientadas al codopaje simultáneo de ambos iones siguen siendo relativamente limitadas.

La coexistencia de Cr^{3+} y Mn^{2+} dentro de una misma matriz puede favorecer mecanismos de transferencia de energía, modificar procesos de relajación radiativa y no radiativa, y producir respuestas luminiscentes ajustables mediante cambios en la composición química del vidrio (Lakowicz, 2006). Sin embargo, la naturaleza de estas interacciones depende de factores como la concentración de los dopantes, la distancia interiónica y las características estructurales de la red fosfatada.

2.7. Preparación de vidrios de fosfato

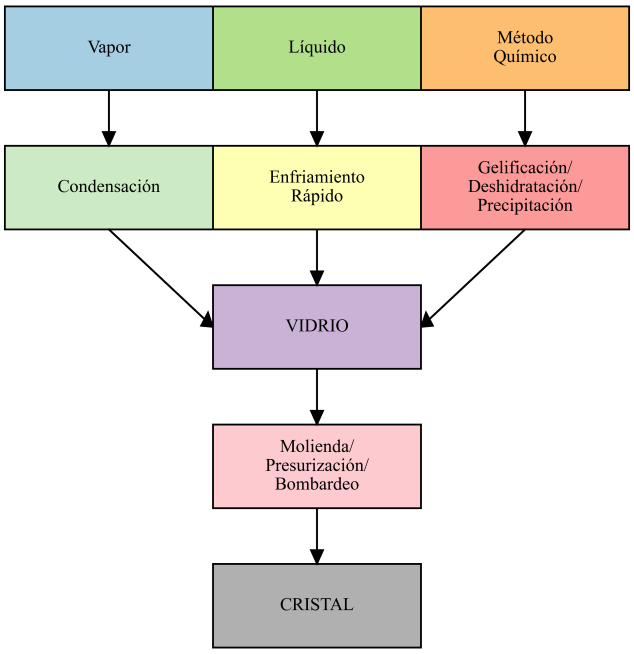
La Figura 2 muestra varios métodos electroquímicos, así como el procedimiento de enfriamiento rápido o *melt quenching*, la técnica sol-gel y la deposición química en fase de vapor (CVD), los cuales son procedimientos que permiten obtener vidrios de fosfato (Ikhmayies, 2024).

Por ejemplo, el método sol-gel posibilita la obtención de materiales muy puros a temperaturas inferiores, aunque conlleva procedimientos de secado y sinterización que son largos y difíciles. Los

métodos electroquímicos son empleados para la síntesis de películas vítreas de óxidos metálicos, mientras que la CVD y la evaporación térmica son más adecuadas para las películas delgadas amorfas, pues posibilitan la construcción del vidrio átomo por átomo. El método *melt quenching*, a pesar de estas otras opciones, sigue siendo el más empleado para preparar vidrios óxidos que se basan en formadores de red como SiO_2, B_2O_3 y P_2O_5. Esto es así por su simplicidad, bajo costo, capacidad de escalabilidad y reproducibilidad (Ikhmayies, 2024).

La selección de los precursores constituye una etapa crítica del proceso, ya que factores como la composición química, la estabilidad térmica y la naturaleza de los compuestos utilizados influyen directamente sobre la estructura final del vidrio. En sistemas dopados con metales de transición, la naturaleza química de los precursores puede afectar la incorporación de los iones, la distribución de los dopantes y la formación de defectos estructurales (Shelby, 2005).

Figura 2
Esquema de las técnicas de preparación de vidrio de fosfato



2.8. Técnica de enfriamiento por fusión

La técnica de enfriamiento por fusión (*melt-quenching*) es el método más ampliamente utilizado para la síntesis de materiales vítreos. En este procedimiento, los precursores se funden hasta obtener una fase líquida homogénea y, posteriormente, se enfrían a una velocidad suficientemente alta para impedir el ordenamiento cristalino de los átomos. Como resultado, el material conserva una estructura amorfa característica de los vidrios (Shelby, 2005).

Durante este proceso, la viscosidad del fundido aumenta progresivamente hasta alcanzar la región de transición vítrea, donde la movilidad atómica disminuye significativamente y la estructura queda congelada. La velocidad de enfriamiento constituye un parámetro fundamental debido a que influye sobre la homogeneidad química, la distribución de defectos y las propiedades físicas finales del

material (Ikhmayies, 2024).

2.9. Técnicas de caracterización óptica, estructural y térmica

2.9.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis La comprensión de estos materiales requiere técnicas de caracterización capaces de relacionar composición, estructura y propiedades. La espectroscopía UV-Vis constituye una de las herramientas más importantes para estudiar los iones de transición, ya que permite identificar las transiciones electrónicas responsables de las bandas de absorción y calcular parámetros de campo cristalino mediante los diagramas de Tanabe–Sugano. Por esta razón, la técnica proporciona información directa sobre el entorno local de Cr^{3+} y Mn^{2+} y permite evaluar modificaciones inducidas por cambios en la composición o en la naturaleza del precursor utilizado (Marzouk et al., 2017).

La posición, intensidad y anchura de estas bandas permiten obtener información acerca de la coordinación del ion, la intensidad del campo cristalino y el grado de covalencia de los enlaces metal–oxígeno (Berretz & Holt, 1978).

2.9.2 Fotoluminiscencia La fotoluminiscencia corresponde al proceso mediante el cual un material absorbe energía electromagnética y posteriormente la reemite en forma de luz. Este fenómeno implica la excitación de electrones hacia estados de mayor energía y su posterior relajación radiativa hacia estados de menor energía (Lakowicz, 2006).

Complementariamente, la espectroscopía de fotoluminiscencia permite investigar los procesos de emisión radiativa asociados a los centros activos presentes en el material. El análisis de los espectros de excitación y emisión proporciona información acerca de la eficiencia luminiscente, los mecanismos de relajación electrónica y las posibles transferencias de energía entre diferentes especies dopantes.

Para el ion Cr^{3+}, las emisiones observadas dependen de la intensidad del campo cristalino y pueden originarse a partir de las transiciones $^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ y $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. En el caso del Mn^{2+}, la emisión suele estar asociada a la transición $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, localizada en la región visible (Marzouk

et al., 2017).

En sistemas que contienen simultáneamente Cr^{3+} y Mn^{2+}, esta técnica resulta especialmente útil para estudiar la influencia de la distribución de los iones sobre el comportamiento óptico de la matriz (Lakowicz, 2006).

2.9.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) Desde el punto de vista estructural, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de vidrios de fosfato. El principio de esta técnica se basa en la absorción de radiación infrarroja por vibraciones características de los enlaces presentes en el material. El análisis de las bandas comprendidas entre 400 y 1400 cm^{-1} permite identificar vibraciones asociadas a grupos PO_4, enlaces $P - O - P$, unidades Q^n y posibles contribuciones relacionadas con enlaces metal–oxígeno. Los trabajos de Brow (2000) y, posteriormente, de Andronache y Racolta (2014) demostraron que los desplazamientos e intensidades de estas bandas pueden emplearse para evaluar cambios en la conectividad de la red y determinar el efecto producido por diferentes especies dopantes sobre la estructura fosfatada.

2.9.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) La estabilidad térmica de los materiales vítreos suele evaluarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica permite determinar parámetros fundamentales como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de inicio de cristalización (T_x) y la temperatura máxima de cristalización (T_c). Para evaluar la estabilidad térmica frente a la desvitrificación, se utiliza la diferencia:

$$\Delta T = T_x - T_g \tag{12}$$

donde T_x corresponde a la temperatura de inicio de cristalización y T_g a la temperatura de transición vítrea. Este parámetro representa la separación entre ambos eventos térmicos; valores elevados de ΔT indican una mayor resistencia al inicio de la cristalización y una ventana de procesamiento térmico más amplia.

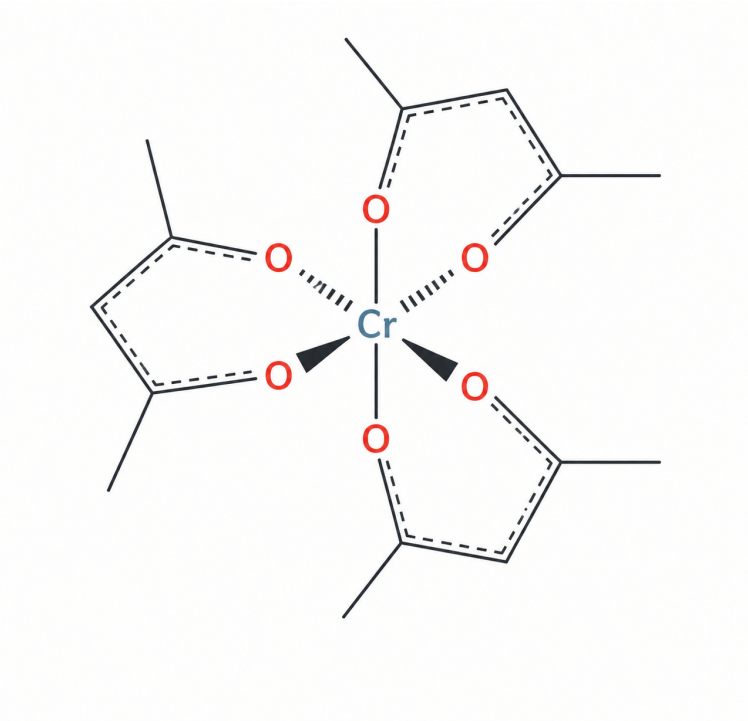
2.10. Propiedades físicas de los vidrios: densidad e índice de refracción

Adicionalmente, propiedades físicas como la densidad y el índice de refracción constituyen herramientas complementarias para el estudio estructural de materiales vítreos. La densidad proporciona información acerca del grado de empaquetamiento atómico y del efecto producido por la incorporación de especies de diferente masa molecular, mientras que el índice de refracción se encuentra relacionado con la polarizabilidad electrónica de los enlaces presentes en la matriz. Según Dimitrov y Sakka (1996), la polarizabilidad electrónica constituye uno de los factores determinantes de las propiedades ópticas macroscópicas de los óxidos vítreos, por lo que el estudio conjunto de la densidad y del índice de refracción permite obtener información complementaria acerca de los cambios estructurales inducidos por la incorporación de dopantes.

2.11. Complejos de coordinación de Cr^{3+} como precursores de síntesis

La mayoría de las investigaciones reportadas utilizan fuentes convencionales de cromo, principalmente Cr_2O_3, como precursor durante la síntesis del vidrio. En contraste, existen muy pocos antecedentes relacionados con el empleo de complejos de coordinación como fuente alternativa de este ion. Entre ellos destaca el tris(acetilacetonato)cromo(III), $Cr(acac)_3$ (figura 3), un complejo octaédrico en el que el ion Cr^{3+} se encuentra coordinado por tres ligandos acetilacetonato bidentados. La estabilidad del complejo se atribuye al efecto quelato, el cual favorece la formación de estructuras termodinámicamente estables y solubles en diversos medios orgánicos (Greenwood & Earnshaw, 2012; Housecroft & Sharpe, 2018).

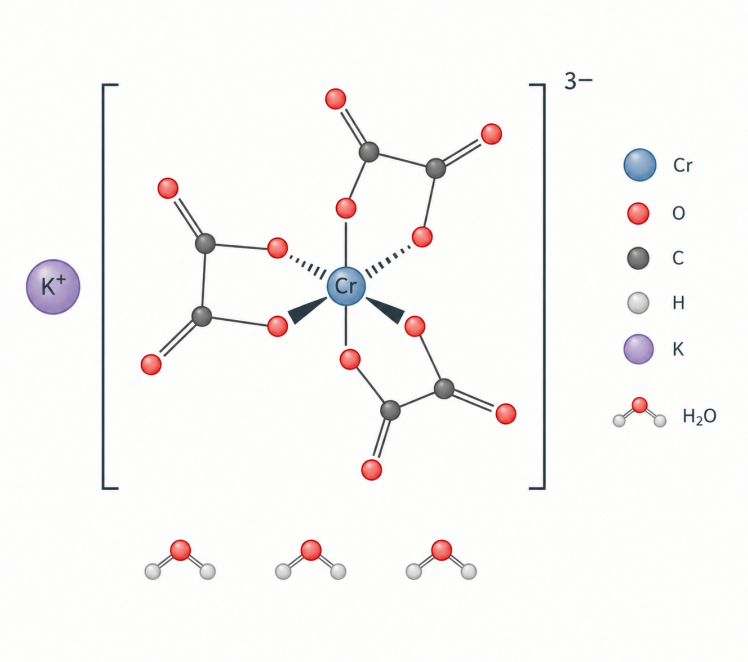
Figura 3
Estructura del $Cr(acac)_3$



Durante los tratamientos térmicos, los ligandos orgánicos experimentan procesos de descomposición progresiva, liberando especies de cromo capaces de incorporarse a redes inorgánicas. Davydenko y Plyuto (2008)demostraron que los grupos carbonilo del $Cr(acac)_3$ interactúan con grupos silanol presentes en matrices de sílice obtenidas mediante el método sol-gel. Posteriormente, Davydenko et al. (2009) observaron que la eliminación de los ligandos acetilacetonato se completa alrededor de 613 K, generando especies de cromo incorporadas a la red inorgánica. Estos resultados sugieren que la naturaleza química del precursor puede influir significativamente en la incorporación del ion metálico y en las propiedades finales del material obtenido.

Por otra parte, el complejo tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (figura 4), constituye una alternativa interesante debido a sus diferencias estructurales y químicas respecto al $Cr(acac)_3$, lo que potencialmente podría influir en el proceso de incorporación de Cr^{3+} a la matriz vítrea.

Figura 4
Estructura del $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$



Finalmente, la revisión bibliográfica evidencia que existe un amplio conocimiento acerca de vidrios fosfatados dopados individualmente con Cr^{3+} o Mn^{2+}, así como sobre sus propiedades estructurales, espectroscópicas y luminiscentes. Sin embargo, son considerablemente más escasos los trabajos dedicados a sistemas codopados con ambos iones.

De igual forma, la literatura disponible muestra una marcada predominancia del uso de Cr_2O_3 como precursor de cromo, mientras que prácticamente no existen estudios comparativos que evalúen la influencia de $Cr(acac)_3$ y $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ sobre la estructura, estabilidad térmica, propiedades ópticas y comportamiento luminiscente de vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+}. En consecuencia, persiste una brecha de conocimiento relacionada con la influencia de la naturaleza química del precursor sobre la incorporación del Cr^{3+} a la red vítrea y sobre las propiedades finales del material, problemática que constituye la base de la presente investigación.

2.12. Dips de interferencia y teoría de Neuhauser-Bussière

En los espectros de absorción de materiales vítreos dopados con Cr^{3+} se observan unos mínimos localizados dentro de la banda $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, denominados *dips* de interferencia. Estos mínimos se presentan como consecuencia del acoplamiento entre el estado permitido $^4T_2$ y los estados prohibidos ^2E y $^2T_1$.

Durante muchos años, estos mínimos fueron explicados mediante la teoría de antiresonancia de Fano. No obstante, Neuhauser et al. (2000) y su equipo demostraron que la naturaleza física de estos mínimos es diferente de la interferencia asociada con un continuo electrónico. Esto se debe a que, en complejos y sólidos, la banda ancha presenta un origen vibrónico y, por lo tanto, no representa un continuo real de estados.

Neuhauser demostró que estos mínimos son consecuencia de un proceso de interferencia cuántica entre diferentes amplitudes de transición electrónica, las cuales se encuentran acopladas mediante la interacción espín–órbita. Posteriormente, Bussière et al. (2003) ampliaron este formalismo para sistemas que presentan múltiples estados en interacción, como es el caso de los sistemas que contienen Cr^{3+}. En este sistema, la sección eficaz de absorción puede escribirse como:

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\frac{\beta}{1-\left(\gamma_1^2 R_1 + \gamma_2^2 R_2\right)\beta}\right] \tag{12}$$

- ✓ β representa la banda permitida.
- ✓ R_i describe los estados prohibidos responsables de los dips observados experimentalmente.
- ✓ γ_i representa las intensidades de acoplamiento asociadas a cada estado prohibido.

Maalej et al. (2016) y demás autores emplearon la teoría de Bussière en vidrios fluorados dopados con Cr^{3+}. Sus resultados mostraron que los parámetros extraídos del ajuste de los dips de interferencia posibilitan la estimación directa de la constante de acoplamiento espín–órbita. En particular, hallaron que el parámetro de ajuste γ se relaciona con la constante física ξ_{3d} por medio de:

$$\gamma = -\xi_{3d}\sqrt{\frac{6}{5}} \tag{13}$$

Por lo que:

$$\xi_{3d} = -\gamma\sqrt{\frac{5}{6}} \tag{14}$$

Esta relación hace del espectro de absorción óptica una herramienta experimental para cuantificar el acoplamiento espín–órbita, sin recurrir a técnicas de resonancia paramagnética electrónica o a cálculos *ab initio*.

2.13. Teoría relativista de campo cristalino

La teoría de campo cristalino tradicional considera el acoplamiento espín–órbita como una perturbación adicional. No obstante, desarrollos posteriores han propuesto una descripción conjunta de ambos efectos a través de una formulación basada en espinores relativistas que se derivan de la ecuación de Dirac. En este marco, Pérez-Torres (2024) reformuló la teoría de campo ligando, utilizando espinores de Dirac en lugar de los orbitales que describe la ecuación de Schrödinger. Esta aproximación posibilita la incorporación natural de la interacción espín–órbita como resultado del tratamiento relativista del electrón.

En esta formulación, los estados electrónicos integran conjuntamente la información del momento angular orbital y del espín, lo que implica que estos grados de libertad ya no pueden tratarse de manera independiente. Al diagonalizar el potencial de campo cristalino dentro de este tratamiento relativista, se obtienen estados de simetría doble-valuada, identificados como Γ_A y Γ_B. Dichos estados representan configuraciones en las que los momentos angulares orbital y de espín se encuentran intrínsecamente acoplados (Pérez-Torres, 2024). En términos formales, este acoplamiento implica que el estado electrónico del sistema no puede expresarse como un producto tensorial simple entre un estado orbital y un estado de espín, evidenciando el entrelazamiento entre ambos grados de libertad.

Por otro lado, los parámetros α y β obtenidos experimentalmente se emplean para construir los estados Γ_A y Γ_B. Los estados resultantes configuran la base para la descripción de la mezcla entre las componentes orbital y de espín, generada por la interacción espín–órbita. A partir de esta descripción se puede examinar de qué manera esta interacción altera los estados electrónicos del ion Cr^{3+} y, subsecuentemente, cuantificar el grado de entrelazamiento cuántico presente en sistemas dopados con dicho ion (Robles-Páez et al., 2026).

La importancia de esta aproximación reside en que ofrece una explicación física de la mezcla espín–orbital que se observa experimentalmente y traza una conexión entre las propiedades espectroscópicas del sistema y la naturaleza cuántica de sus estados electrónicos. De este modo, los parámetros que se obtienen al analizar los espectros UV–Vis pueden vincularse con las características de los estados relativistas implicados.

Como se mencionó, además del efecto del campo cristalino, los electrones de la subcapa $3d$ sienten una interacción entre el momento angular orbital y el momento angular de espín. La interacción espín-órbita desempeña un papel crucial en la descripción de los estados electrónicos, especialmente cuando los grados de libertad relacionados con el espín y el movimiento orbital dejan de actuar de forma independiente. Esta interacción se describe mediante el Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \xi_{3d}\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \tag{15}$$

donde ξ_{3d} es la constante de acoplamiento espín-órbita correspondiente a los electrones $3d$, mientras que $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ son los operadores de momento angular orbital y de espín, respectivamente.

Este término provoca una mezcla entre estados de distinta multiplicidad de espín y misma simetría espacial. Como consecuencia, las transiciones que, en ausencia del acoplamiento espín–órbita, estarían prohibidas hacia los estados ^2E y $^2T_1$ adquieren una mayor probabilidad de transición, permitiendo su observación en los espectros de absorción. Experimentalmente, estos efectos se manifiestan como mínimos estrechos superpuestos a la banda ancha asociada a la transición $^4T_2$. A dichos mínimos se les denomina *dips* de interferencia (Neuhauser et al., 2000).

Desde una perspectiva física, la intensidad del acoplamiento espín-órbita es lo que define hasta

qué punto se mezclan los grados de libertad orbitales y de espín. En este marco, la constante ξ_{3d} es un parámetro clave para describir la intensidad de esta interacción y, por consiguiente, para examinar el nivel de mezcla espín-orbital que muestran los estados electrónicos del sistema (Robles-Páez et al., 2026).

Al incorporar el término de acoplamiento espín-órbita en el Hamiltoniano, se modifica la forma de describir los estados electrónicos, ya que se establece una conexión entre sus componentes orbitales y de espín. Como resultado, los estados resultantes pueden llegar a tener una estructura que no se puede separar, obligando a considerar ambas contribuciones de forma conjunta. Esta cualidad es la base física para indagar en el entrelazamiento espín-orbital y conectarlo con las propiedades cuánticas del sistema (Pérez-Torres, 2024; Robles-Páez et al., 2026).

2.14. Análisis espectroscópico mediante el modelo de Neuhauser–Bussière

El ajuste espectral se basa en el formalismo de interacción entre los estados

$$^2E, \quad ^4T_2, \quad ^2T_1$$

mediante los propagadores complejos:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\omega - E_{2E} + i\Gamma_1} \tag{16}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\omega - E_{2T_1} + i\Gamma_2} \tag{17}$$

$$\beta = \frac{1}{\omega - E_{4T_2} + i\Gamma_0} \tag{18}$$

donde E_{2E}, E_{4T_2} y E_{2T_1} son las energías de los niveles electrónicos ajustados.

La sección eficaz de absorción se calcula como:

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\frac{\beta}{1-\beta\left(\alpha_1\gamma_1^2+\alpha_2\gamma_2^2\right)}\right] \tag{19}$$

donde:

✓ γ_1 = constante de acoplamiento ${}^4T_2 - {}^2E$.

✓ γ_2 = constante de acoplamiento ${}^4T_2 - {}^2T_1$.

✓ Γ_0 = ancho de la banda ${}^4T_2$ (transición permitida).

✓ Γ_1, Γ_2 = anchos de las transiciones prohibidas (vibrónicas).

✓ ω = energía del fotón incidente (número de onda en cm^{-1}).

Estos parámetros describen la mezcla cuántica responsable de los *dips* observados en los espectros UV-Vis. La absorbancia se modeló como:

$$A(\omega) = A_0 + m(\omega - \omega_c) + K\sigma(\omega) \tag{20}$$

donde:

✓ A_0 = offset.

✓ m = pendiente de línea base.

✓ K = factor de escala.

✓ ω_c = centro de la ventana espectral.

Para la ventana utilizada:

$$\omega_c = \frac{13\,000 + 17\,200}{2} = 15\,100\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{21}$$

2.14.1 Parámetros derivados del ajuste A partir de las energías experimentales $^4T_2$ y $^4T_1$, se determinan los parámetros de campo ligando y de Racah.

El parámetro de campo cristalino se obtiene mediante:

$$Dq = \frac{E_{^4T_2}}{10} \tag{22}$$

El parámetro de Racah B se calcula mediante:

$$B = \frac{\left(E_{^4T_1} - 2E_{^4T_2}\right)\left(E_{^4T_1} - E_{^4T_2}\right)}{15E_{^4T_1} - 27E_{^4T_2}} \tag{23}$$

La constante de espín–órbita efectiva se obtiene a partir del parámetro de mezcla γ_1 mediante:

$$\xi_{3d} = \sqrt{\frac{5}{6}}\,|\gamma_1| \tag{24}$$

es decir,

$$\xi_{3d} = 0{,}91287\,|\gamma_1| \tag{25}$$

Esta relación convierte el parámetro de mezcla extraído mediante el modelo de Neuhauser–Bussière en una constante espín–órbita efectiva.

El parámetro adimensional empleado para caracterizar la relación entre el campo ligando y la interacción electrónica es:

$$\frac{Dq}{Dq + B} \tag{26}$$

2.14.2 Determinación del parámetro de Racah C El parámetro de Racah C no se determina mediante una expresión analítica cerrada, por lo que se obtiene numéricamente a partir de la diagonalización de la matriz de interacción reportada por Robles-Páez et al. (2026). Para ello, se construye la matriz utilizando los valores previamente determinados de Dq y B, mientras que C

se considera una variable de ajuste. Posteriormente, se calculan los autovalores de la matriz para distintos valores de C, buscando aquel para el cual la energía calculada del estado ^2E coincide con la energía experimental correspondiente. Como estimación inicial, se utiliza el intervalo $4{,}0B \leq C \leq 4{,}5B$, de acuerdo con el procedimiento de referencia.

$$H = \begin{pmatrix} -12Dq - 6B + 3C & -6\sqrt{2}B & -3\sqrt{2}B & 0 \\ -6\sqrt{2}B & -2Dq + 8B + 7C & 10B & \sqrt{3}(2B + C) \\ -3\sqrt{2}B & 10B & -2Dq - B + 3C & 2\sqrt{3}B \\ 0 & \sqrt{3}(2B + C) & 2\sqrt{3}B & 18Dq - 8B + 4C \end{pmatrix} \tag{27}$$

Al diagonalizar:

$$H\,|\psi_i\rangle = E_i\,|\psi_i\rangle \tag{28}$$

2.14.3 Parámetro de mezcla orbital La ecuación empleada para determinar el parámetro de mezcla es:

$$\delta = \frac{1}{2\sqrt{6}(p/q)}\left(\frac{5\xi_{3d}}{4Dq} + 1\right) \tag{29}$$

Realizando la aproximación que reporta Pérez-Torres (2024):

$$\frac{p}{q} = 1 \tag{30}$$

se obtiene:

$$\delta = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{5\xi_{3d}}{4Dq} + 1\right) \tag{31}$$

Este es uno de los parámetros más importantes, porque controla el grado de mezcla orbital.

Luego, el código calcula los coeficientes de los espinores mediante:

$$z_{\pm} = \delta \pm \sqrt{\delta^2 + 1} \tag{32}$$

y posteriormente:

$$x_{\pm} = \frac{z_{\pm}}{\sqrt{z_{\pm}^2 + 1}} \tag{33}$$

$$y_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{z_{\pm}^2 + 1}} \tag{34}$$

Por construcción, estos coeficientes satisfacen exactamente:

$$x^2 + y^2 = 1 \tag{35}$$

Los coeficientes x e y representan las amplitudes de mezcla de los estados electrónicos acoplados por la interacción espín–órbita. A partir de estos coeficientes se construyen los autovalores reducidos λ_{ab} y λ_{cd} de la matriz densidad.

2.14.4 Autovalores reducidos Para los estados ab se obtiene:

$$\lambda_{ab} = \frac{2x^2}{15} + \frac{y^2}{5} - \frac{2\sqrt{6}}{15}xy \tag{36}$$

Para los estados cd:

$$\lambda_{cd} = \frac{2x^2}{5} + \frac{3y^2}{5} - \frac{2\sqrt{6}}{5}xy \tag{37}$$

Los cuatro autovalores son:

$$\lambda_{ab}^{\pm} = \lambda_{ab}(x_{\pm}, y_{\pm}) \tag{38}$$

$$\lambda_{cd}^{\pm} = \lambda_{cd}(x_{\pm}, y_{\pm}) \tag{39}$$

Por tanto,

$$\boxed{x, y \longrightarrow \lambda_{ab}, \lambda_{cd} \longrightarrow S} \tag{40}$$

Estos autovalores representan las probabilidades reducidas utilizadas para medir el entrelazamiento. Posteriormente, se emplean para calcular las entropías de Von Neumann, que cuantifican el grado de entrelazamiento electrónico:

$$S(\lambda) = -\lambda \log_2 \lambda - (1 - \lambda) \log_2 (1 - \lambda) \tag{41}$$

La unidad es bits debido a que el logaritmo es de base 2.

2.14.5 Desdoblamiento relativista Cuando el ion Cr^{3+} se encuentra inmerso en un campo cristalino, los orbitales y términos electrónicos degenerados del ion libre experimentan un desdoblamiento energético determinado por la simetría del entorno local. Sin embargo, esta descripción basada únicamente en el campo cristalino resulta insuficiente para representar completamente la estructura electrónica del sistema, ya que también debe considerarse la interacción espín–órbita, la cual acopla los momentos angulares orbital y de espín. Como consecuencia de este acoplamiento, los estados electrónicos dejan de describirse mediante representaciones irreducibles convencionales y pasan a representarse mediante estados de simetría doble-valuada, apropiados para sistemas donde ambos grados de libertad se encuentran intrínsecamente acoplados.

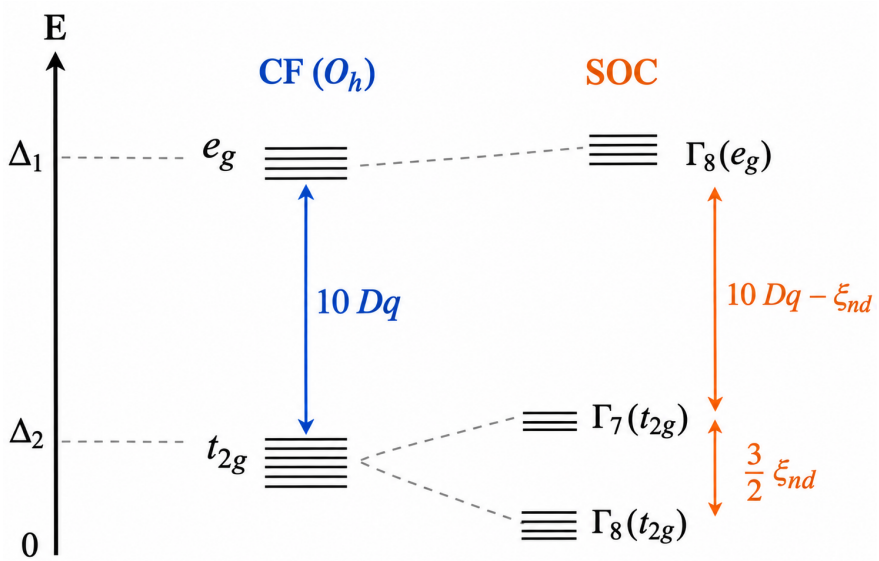
En el caso del ion Cr^{3+}, este tratamiento da origen a los estados Γ_7 y Γ_8, descritos mediante representaciones irreducibles del grupo doble de simetría cúbica. El estado Γ_7 corresponde a un doblete y presenta una degeneración de dos, mientras que el estado Γ_8 corresponde a una representación cuatridimensional y posee una degeneración de cuatro. De acuerdo con el teorema de Kramers, la simetría de reversión temporal en sistemas con un número impar de electrones, como

ocurre para la configuración electrónica $3d^3$ del Cr^{3+}, garantiza una degeneración al menos doble. Por tanto, la degeneración cuádruple del estado Γ_8 se debe a la simetría del grupo doble cúbico y no exclusivamente al teorema de Kramers.

Debido a que los estados Γ_7 y Γ_8 contienen simultáneamente información orbital y de espín, pueden considerarse estados cuánticos entrelazados. En consecuencia, la entropía de Von Neumann constituye una herramienta adecuada para cuantificar el grado de mezcla existente entre ambos grados de libertad. A partir de los autovalores de la matriz densidad reducida es posible determinar la entropía asociada a cada estado y evaluar cómo el acoplamiento espín–órbita influye en la correlación cuántica presente en el sistema.

Figura 5

Desdoblamiento energético de los orbitales d debido al campo cristalino octaédrico $\mathrm{CF}(O_h)$ *y al acoplamiento espín–órbita (SOC)*



2.14.6 Entropía del estado Γ_7 Este estado corresponde a una combinación de estados orbitales y de espín altamente entrelazada, por lo que presenta el valor máximo de entropía permitido por su estructura electrónica:

$$S(\Gamma_7) = S\left(\frac{2}{3}\right) \tag{42}$$

es decir,

$$S(\Gamma_7) = -\frac{2}{3}\log_2\left(\frac{2}{3}\right) - \frac{1}{3}\log_2\left(\frac{1}{3}\right) \tag{43}$$

y, por tanto,

$$\boxed{S(\Gamma_7) = 0{,}918296 \text{ bits}} \tag{44}$$

Por lo tanto, la entropía asociada al estado Γ_7 es de 0,918296 bits. Este valor corresponde a la distribución de probabilidades que caracteriza dicho estado y refleja un elevado grado de entrelazamiento entre los grados de libertad orbital y de espín.

2.14.7 Entropías de los estados Γ_8 Las entropías asociadas con los estados Γ_8 se calculan como:

$$S(\Gamma_8^{ab}(t_{2g})) = S(\lambda_{ab}^{-}) \tag{45}$$

$$S(\Gamma_8^{ab}(e_g)) = S(\lambda_{ab}^{+}) \tag{46}$$

$$S(\Gamma_8^{cd}(t_{2g})) = S(\lambda_{cd}^{-}) \tag{47}$$

$$S(\Gamma_8^{cd}(e_g)) = S(\lambda_{cd}^{+}) \tag{48}$$

2.14.8 Cambio de entropía por acoplamiento espín–órbita El programa genera, además:

$$\Delta S_{\text{SO}} = S(\xi_{3d} \neq 0) - S(\xi_{3d} = 0) \tag{49}$$

Es decir,

$$\Delta S_{\mathrm{SO}}^{\Gamma_7} = 0 \tag{50}$$

$$\Delta S_{\mathrm{SO}}^{\Gamma_8,ab,t_{2g}} = S_{ab}^{t_{2g}} - S_{ab}^{t_{2g},0} \tag{51}$$

$$\Delta S_{\mathrm{SO}}^{\Gamma_8,ab,e_g} = S_{ab}^{e_g} - S_{ab}^{e_g,0} \tag{52}$$

$$\Delta S_{\mathrm{SO}}^{\Gamma_8,cd,t_{2g}} = S_{cd}^{t_{2g}} - S_{cd}^{t_{2g},0} \tag{53}$$

$$\Delta S_{\mathrm{SO}}^{\Gamma_8,cd,e_g} = S_{cd}^{e_g} - S_{cd}^{e_g,0} \tag{54}$$

donde el superíndice (0) corresponde a la referencia sin interacción espín–órbita.

2.14.9 Determinación de la energía $^4T_1$ Por otra parte, la energía $E_{^4T_1}$ no se determinó mediante el ajuste de Neuhauser–Bussière. Se obtuvo buscando el máximo en la región

$$17\,200 - 25\,000\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{55}$$

Para ello, se detectaron los picos mediante la función `find_peaks`, utilizando una prominencia mínima de:

$$\text{prominencia} \geq 0{,}01\ \mathrm{ptp}(y_{\text{suave}}) \tag{56}$$

y se seleccionó el pico de mayor prominencia.

2.14.10 Evaluación de la calidad del ajuste Para finalizar, la calidad del ajuste de Neuhauser–Bussière se evaluó mediante el error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés *Root Mean Square Error*), calculado exclusivamente sobre la ventana de *dips* (13 000–17 200 cm^{-1}), donde el

modelo es válido.

El RMSE cuantifica la desviación promedio entre la absorbancia experimental y la absorbancia predicha por el modelo, en unidades de absorbancia:

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[y_i - A_{\mathrm{modelo}}(\omega_i)\right]^2} \tag{57}$$

donde:

- ✓ y_i = absorbancia experimental.
- ✓ $A_{\mathrm{modelo},i}$ = absorbancia calculada por el modelo de Neuhauser–Bussière.
- ✓ N = número de puntos utilizados en el ajuste.

Un RMSE pequeño indica que el modelo reproduce bien los datos, mientras que un RMSE grande indica que el modelo no captura adecuadamente la forma del espectro.

3. Metodología

3.1. Preparación de los precursores de cromo

Como fuente de Cr^{3+} se emplearon los complejos tris(acetilacetonato)cromo(III), $Cr(acac)_3$, y tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Ambos compuestos fueron obtenidos durante las prácticas del Laboratorio de Química Inorgánica II, siguiendo metodologías reportadas en la literatura.

Preparación del tris(acetilacetonato)cromo(III)

La síntesis del precursor tris(acetilacetonato)cromo(III), $Cr(acac)_3$, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado por Fernelius et al. (1957). Durante el proceso se consideraron las siguientes reacciones:

$$CO(NH_2)_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g) \tag{58}$$

$$CrCl_3(s) + 3C_5H_8O_2(l) + 3NH_3(g) \longrightarrow Cr(C_5H_7O_2)_3(s) + 3NH_4Cl(aq) \tag{59}$$

Preparación del tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado

La síntesis del tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, se realizó siguiendo el procedimiento reportado por Booth (1939). La reacción global correspondiente se expresa como:

$$K_2Cr_2O_7(s) + 7H_2C_2O_4(aq) + 2K_2C_2O_4(aq) \longrightarrow 2K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O(s) + 6CO_2(g) + H_2O(l) \tag{60}$$

3.2. Cálculo estequiométrico de los reactivos

Con el fin de obtener vidrios fosfatados con composición nominal, se realizó previamente el cálculo estequiométrico de las cantidades de materia prima requeridas para cada lote de síntesis. Este procedimiento permitió determinar las masas exactas de los compuestos precursores y de los agentes dopantes empleados en la preparación de las muestras.

La composición base seleccionada corresponde a una relación molar $Na_2O : P_2O_5$ de 1 : 1. Dado que los óxidos constituyentes del vidrio no se adicionan directamente a la mezcla de partida, se emplearon precursores que generan las cantidades requeridas de Na_2O y P_2O_5 durante el tratamiento térmico. El Na_2O se obtuvo a partir de la descomposición del carbonato de sodio (Na_2CO_3), mientras que el P_2O_5 se generó mediante la descomposición y condensación del dihidrogenofosfato de amonio ($NH_4H_2PO_4$). Durante la etapa de fusión se producen además especies volátiles como CO_2, H_2O y NH_3, cuya eliminación favorece la formación de la matriz vítrea fosfatada. La reacción global simplificada utilizada para los cálculos estequiométricos se expresa como:

$$0{,}5\,Na_2CO_3 + NH_4H_2PO_4 \rightarrow (Na_2O)_{0,5}(P_2O_5)_{0,5} + 0{,}5\,CO_2 + NH_3 + 1{,}5\,H_2O \tag{61}$$

A partir de esta composición se calculó la masa molar equivalente del vidrio base mediante la contribución ponderada de los óxidos constituyentes:

$$M_{\text{vidrio}} = 0{,}5M_{Na_2O} + 0{,}5M_{P_2O_5} \tag{62}$$

donde $M_{Na_2O} = 61{,}98\,\mathrm{g/mol}$ y $M_{P_2O_5} = 141{,}94\,\mathrm{g/mol}$. Debido a que este cálculo se realizó para la composición base del vidrio, la contribución de los dopantes Mn^{2+} y Cr^{3+} no fue incluida en la masa molar promedio y se consideró posteriormente durante el cálculo de las masas de los precursores correspondientes. De esta manera se obtuvo una masa molar promedio de:

$$\boxed{M_{\text{vidrio}} = 101{,}96\,\mathrm{g/mol}}$$

Posteriormente, para un lote de síntesis de aproximadamente 4 g de vidrio, se calculó el número total de moles de material requerido mediante:

$$n_{\text{vidrio}} = \frac{m_{\text{vidrio}}}{M_{\text{vidrio}}} \tag{63}$$

obteniéndose:

$$n_{\text{vidrio}} = 0{,}03923\,\mathrm{mol}$$

Una vez conocido el número de moles de vidrio a preparar, se determinaron los moles de cada precursor utilizando la relación estequiométrica establecida por la composición nominal. Dado que por cada mol de vidrio se requiere $\frac{1}{2}$ mol de Na_2CO_3 y 1 mol de $NH_4H_2PO_4$, se obtuvieron:

$$n_{Na_2CO_3} = 0{,}5\, n_{\text{vidrio}} = 0{,}01962\ \mathrm{mol}$$

$$n_{NH_4H_2PO_4} = n_{\text{vidrio}} = 0{,}03923\ \mathrm{mol}$$

Las masas correspondientes de cada reactivo se calcularon mediante:

$$m = nM \tag{64}$$

resultando:

$$m(Na_2CO_3) = 2{,}08\ \mathrm{g}$$

$$m(NH_4H_2PO_4) = 4{,}51 \text{ g}$$

Estas cantidades constituyen la mezcla precursora necesaria para generar la composición vítrea base $(Na_2O)_{0,5}(P_2O_5)_{0,5}$.

Incorporación de los dopantes

Una vez determinada la cantidad de matriz vítrea, se calcularon las masas de los dopantes a incorporar. Las concentraciones de dopaje se expresaron en porcentaje molar respecto al número total de moles del vidrio base. Para el manganeso se empleó cloruro de manganeso tetrahidratado $(MnCl_2 \cdot 4H_2O)$ como fuente de Mn^{2+}. En el caso de una concentración del 2 mol %, el número de moles de manganeso se obtuvo mediante:

$$n(Mn^{2+}) = 0{,}02\, n_{\text{vidrio}} \tag{65}$$

$$n(Mn^{2+}) = 7{,}85 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La masa correspondiente de precursor se calculó utilizando su masa molar ($M = 197{,}91$ g/mol):

$$m(MnCl_2 \cdot 4H_2O) = 0{,}155 \text{ g}$$

De forma similar, el ion Cr^{3+} fue incorporado mediante tris(acetilacetonato)cromo(III), $Cr(acac)_3$, empleado como precursor de cromo. Para una concentración de 0,25 % molar, los moles de Cr^{3+} requeridos se calcularon a partir de la fracción molar establecida con respecto al número total de moles de la matriz vítrea:

$$n(Cr^{3+}) = 0{,}0025\, n_{\text{vidrio}} = 9{,}81 \times 10^{-5} \text{ mol} \tag{66}$$

La masa necesaria de precursor se determinó utilizando la masa molar del $Cr(acac)_3$ mediante la relación:

$$m(Cr(acac)_3) = 0{,}0343 \text{ g}$$

El mismo procedimiento se aplicó para las composiciones con concentraciones de Cr^{3+} de 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 y 2,00 % molar, ajustando proporcionalmente la cantidad de $Cr(acac)_3$ añadida en cada caso (Tabla 1).

Tabla 1. *Masa del precursor $Cr(acac)_3$ para cada concentración molar de Cr^{3+} en el vidrio.*

% Cr	$m(Cr(acac)_3)$ **(g)**
0,50	0,0685
0,75	0,1027
1,00	0,1369
1,25	0,1712
1,50	0,2054
1,75	0,2396
2,00	0,2739

El mismo procedimiento de síntesis se aplicó a las muestras con concentraciones de Cr^{3+} de 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 % molar, empleando como segundo precursor el tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. Las masas del precursor utilizadas para cada concentración se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. *Masa del precursor $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ utilizada para cada concentración molar de Cr^{3+} en el vidrio.*

% Cr	$m(K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O)$ **(g)**
0,25	0,0478
0,50	0,0956
0,75	0,1434
1,00	0,1912

Sin embargo, tras la obtención de los espectros de absorción UV-Vis de estos vidrios, se observaron valores de absorbancia elevados en el intervalo espectral analizado. Debido a esta respuesta óptica,

se preparó una nueva serie de vidrios empleando menores concentraciones nominales de cromo, correspondientes a 0,15; 0,35; 0,55; 0,65 y 0,75 % molar. Para esta nueva serie se utilizó el mismo precursor de Cr^{3+}, manteniendo inalteradas las demás condiciones de síntesis. Las masas empleadas se presentan en la Tabla 3. No obstante, dado que no se registró el espesor de los fragmentos durante las mediciones, las diferencias de absorbancia entre muestras no pueden atribuirse exclusivamente a las variaciones en la concentración de cromo.

Tabla 3. *Masa del precursor $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ utilizada para las menores concentraciones molares de Cr^{3+} en el vidrio.*

% Cr	$m(K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O)$ **(g)**
0,15	0,0287
0,35	0,0669
0,55	0,1052
0,65	0,1243
0,75	0,1434

3.3. Preparación de los vidrios por la técnica de melt-quenching

Una vez determinadas las cantidades estequiométricas de los precursores de la matriz vítrea, se incorporaron los agentes dopantes y estabilizantes correspondientes. Además de los iones Mn^{2+} y Cr^{3+}, se añadió óxido de aluminio (Al_2O_3) como agente estabilizante de la red vítrea, manteniendo una concentración constante de 5 % molar de Al^{3+} con respecto a la composición total. La incorporación de Al_2O_3 tiene como finalidad incrementar la estabilidad química y térmica del material, favoreciendo además el fortalecimiento de la estructura de la red fosfatada mediante la formación de enlaces Al–O–P.

La síntesis de los vidrios se llevó a cabo mediante la técnica de fusión y enfriamiento rápido (*melt-quenching*). Inicialmente, las cantidades calculadas de los reactivos fueron pesadas en una balanza analítica con una precisión de $\pm 0,0001$ g y mezcladas cuidadosamente en un mortero de porcelana hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, las mezclas precursoras se

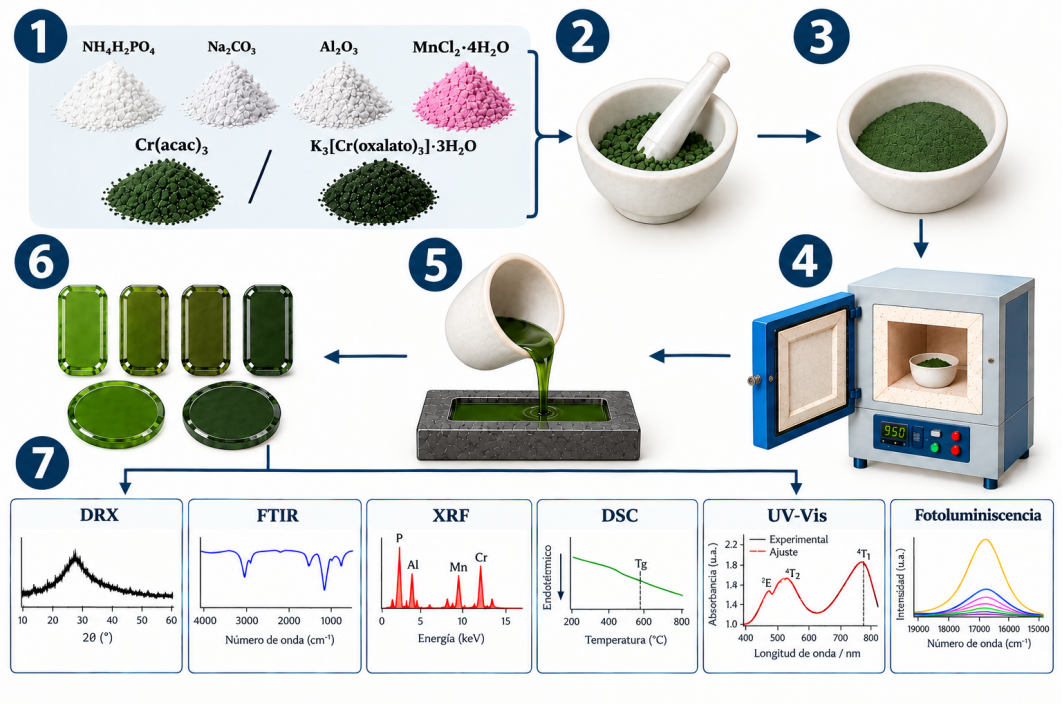
colocaron en cápsulas de porcelana y se sometieron a un tratamiento térmico en una mufla a 950 °C empleando una rampa de calentamiento de 10,° C/min.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, las mezclas permanecieron en la mufla durante 1 h con el propósito de favorecer la descomposición completa de los precursores, la eliminación de especies volátiles y la homogeneización del fundido. Finalizado este tiempo, el líquido fundido se vertió sobre un molde de grafito previamente precalentado a 350 °C. El precalentamiento del molde permitió minimizar los gradientes térmicos durante el vertido, reduciendo el riesgo de fracturas asociadas al choque térmico.

Posteriormente, el material fundido experimentó un enfriamiento rápido, impidiendo la reorganización estructural necesaria para la formación de fases cristalinas y favoreciendo la obtención de una estructura amorfa característica de los vidrios (figura 6).

Figura 6

Esquema del procedimiento experimental para la preparación de los vidrios de fosfato codopados



3.4. Absorción UV-Vis

Las propiedades de absorción óptica de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} se evaluaron mediante espectroscopía UV-Vis. Para ello, se empleó un espectrofotómetro **Genesys 50 (Thermo Fisher Scientific)**, trabajando en el rango espectral de 300–850 nm, que abarca las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético.

Las muestras se analizaron en forma de fragmentos de vidrio pulidos, con el fin de minimizar los efectos de dispersión de la luz y favorecer la obtención de espectros de absorción bien definidos. Las mediciones se realizaron empleando una resolución espectral de $0,5$ nm, permitiendo una identificación detallada de las bandas de absorción asociadas a los iones dopantes presentes en la matriz vítrea. Sin embargo, durante el procedimiento experimental no se registró el espesor de los fragmentos analizados. Esta limitación debe tenerse en cuenta al comparar las intensidades absolutas de absorbancia entre las diferentes muestras, puesto que la longitud del trayecto óptico también influye en la respuesta medida.

Se registraron espectros para las muestras sintetizadas utilizando tris(acetilacetonato)cromo(III) [$Cr(acac)_3$] como precursor de cromo, con concentraciones de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 y 2,00 % molar de Cr^{3+}, manteniendo constante la concentración de Mn^{2+}. De igual manera, se analizaron las muestras preparadas utilizando tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado [$K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$] como precursor de cromo, con concentraciones de 0,15; 0,25; 0,35; 0,50; 0,55; 0,65; 0,75 y 1,00 % molar de Cr^{3+}.

Los espectros obtenidos se emplearon para identificar las transiciones electrónicas características de los iones Cr^{3+} y Mn^{2+} y evaluar la influencia de la concentración de cromo y del precursor utilizado sobre las propiedades ópticas de los vidrios sintetizados.

3.5. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF)

Con la finalidad de determinar la concentración de Cr^{3+} en los sistemas vítreos preparados, se empleó la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF). Los análisis cuantitativos se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker S2 PICOFOX, empleando galio (Ga) como patrón

interno.

Para la preparación de las muestras, se pesaron 40 mg de vidrio pulverizado, con un tamaño de partícula inferior a 75 μm. Posteriormente, el material se suspendió en 2,5 mL de Triton X-100, con el fin de estabilizar la suspensión y minimizar la formación de aglomerados que pudieran afectar la precisión de la medición. A continuación, se adicionaron 50 μL de una solución patrón de Ga con una concentración de 50 ppm, obteniéndose una concentración final de 1 ppm de Ga en la suspensión.

La mezcla se homogeneizó mediante agitación en vórtex durante 5 min, evitando la formación excesiva de espuma. Seguidamente, se depositaron 10 μL de la suspensión en el centro del portamuestras y se dejaron secar antes de su introducción en el equipo. Finalmente, las mediciones se realizaron con un tiempo de adquisición de 1000 s por muestra.

3.6. Fotoluminiscencia

Las propiedades fotoluminiscentes de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} se evaluaron mediante espectroscopía de fluorescencia utilizando un espectrofluorímetro. Las mediciones se realizaron empleando una longitud de onda de excitación de 410nm, seleccionada por corresponder a una banda de absorción asociada principalmente a los centros emisores de Mn^{2+} presentes en el material. Cabe mencionar que las bandas de absorción más intensas asociadas al ion Cr^{3+} se localizan en una región cercana a 440, nm.

Debido a la disminución de la intensidad luminosa de la lámpara de excitación incorporada en el equipo, se implementó una configuración experimental complementaria con el fin de incrementar la irradiancia incidente sobre la muestra. Para ello, se retiró la cubierta superior de la cámara de medición y se incorporó externamente un láser de 410nm y 100mW de potencia, alineado de manera que su haz incidiera sobre la muestra simultáneamente con la radiación proveniente del sistema de excitación del espectrofluorímetro. Esta modificación permitió aumentar la intensidad de excitación y mejorar la relación señal–ruido de los espectros de emisión obtenidos.

Las muestras se colocaron directamente en el compartimento de medición y los espectros de

emisión se registraron bajo las mismas condiciones experimentales para las composiciones analizadas. Se estudiaron los vidrios sintetizados utilizando tris(acetilacetonato)cromo(III) [$Cr(acac)_3$] como precursor de cromo, con concentraciones de 0, 25; 0, 50; 0, 75; 1, 00; 1, 25; 1, 50; 1, 75 y 2, 00 % molar de Cr^{3+}. Para las muestras preparadas empleando tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$, únicamente fue posible obtener un espectro representativo, correspondiente a una de las composiciones estudiadas, debido a la baja intensidad de señal registrada.

Los espectros obtenidos se utilizaron para evaluar la respuesta luminiscente de los vidrios y analizar la influencia de la concentración de cromo y del precursor empleado sobre los procesos de emisión asociados a los iones Mn^{2+} y Cr^{3+} presentes en la matriz fosfatada.

3.7. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} fue evaluado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). Esta técnica permite estudiar las transformaciones térmicas asociadas a la transición vítrea y a los procesos de cristalización, proporcionando información sobre la estabilidad térmica de los materiales obtenidos.

Los análisis se realizaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSC Discovery (TA Instruments). Las mediciones se llevaron a cabo bajo atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de gas de 50 $mL \cdot min^{-1}$. Las muestras fueron calentadas desde 30 °C hasta 400 °C empleando una velocidad de calentamiento de 10 $°C \cdot min^{-1}$.

A partir de los termogramas obtenidos se determinaron la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de inicio de cristalización (T_x) y la temperatura correspondiente al máximo del pico de cristalización (T_c). La temperatura de transición vítrea se obtuvo mediante el método de intersección de tangentes aplicado al cambio de línea base asociado a la transición vítrea. La temperatura de inicio de cristalización se determinó mediante la intersección entre la línea base y la tangente trazada sobre el tramo de máxima pendiente asociado al inicio del evento de cristalización, mientras que la temperatura máxima de cristalización se obtuvo a partir del máximo del pico de cristalización

observado en el termograma. Este procedimiento se realizó siguiendo la metodología descrita por Tricot et al. (2011).

Con el propósito de evaluar la estabilidad térmica de los vidrios frente a la desvitrificación, se calculó el parámetro de estabilidad térmica (ΔT) mediante la ecuación:

$$\Delta T = T_x - T_g \tag{67}$$

donde T_x corresponde a la temperatura de inicio de cristalización y T_g a la temperatura de transición vítrea. Este parámetro representa la diferencia entre la transición vítrea y el inicio de la cristalización y es ampliamente utilizado como indicador de la estabilidad térmica de materiales vítreos. Valores elevados de ΔT indican una mayor resistencia a la cristalización durante tratamientos térmicos y una ventana de procesamiento más amplia.

Los parámetros T_g, T_x, T_c y ΔT obtenidos para cada muestra fueron empleados para comparar la influencia de la incorporación de Cr^{3+} y de la naturaleza química del precursor utilizado durante la síntesis sobre la estabilidad térmica de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}.

3.8. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de analizar la conectividad de la red vítrea y los efectos estructurales generados por los iones dopantes, se registraron espectros de infrarrojo de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} mediante un espectrofotómetro FTIR Jasco FT/IR-4X equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*).

Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 4000–400 cm^{-1}, con una resolución espectral de 1 cm^{-1} y un promedio de 40 barridos por muestra. Para la adquisición de los espectros, las muestras vítreas se analizaron directamente en forma masiva, colocando una de sus superficies pulidas en contacto con la celda ATR. No se realizó molienda ni maceración previa de los vidrios, ya que este procedimiento afectaba la calidad y reproducibilidad de los espectros obtenidos. La medición directa sobre la superficie del vidrio permitió obtener señales más definidas y representativas de la estructura de la matriz vítrea.

Se registraron espectros para las muestras preparadas utilizando tris(acetilacetonato)cromo(III) $[Cr(acac)_3]$ como precursor de cromo, en concentraciones de 0, 25; 0, 50; 0, 75; 1, 00; 1, 25; 1, 50; 1, 75 y 2, 00 % molar de Cr^{3+}, manteniendo constante la concentración de Mn^{2+} al 2 % molar. De igual manera, se obtuvieron espectros para las muestras sintetizadas utilizando tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$ como precursor de cromo, en concentraciones comprendidas entre 0, 15 y 0, 75 % molar de Cr^{3+}.

Los espectros obtenidos se emplearon para identificar las bandas vibracionales características de la red fosfatada, asignar las distintas unidades estructurales presentes y evaluar la influencia de la concentración de cromo, así como del precursor utilizado, sobre la estructura de los vidrios sintetizados.

3.9. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

La caracterización estructural de los vidrios obtenidos se realizó mediante difracción de rayos X en polvo (DRX). Previamente al análisis, las muestras vítreas fueron fragmentadas y posteriormente maceradas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo, con el fin de minimizar los efectos de orientación preferencial y garantizar una adecuada representatividad de la muestra durante la adquisición de los difractogramas.

Los análisis se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE, equipado con geometría Da Vinci y detector lineal LynxEye. La radiación empleada fue $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1{,}5406$ Å), utilizando un filtro de níquel para reducir la contribución de la radiación $K\beta$. Las mediciones se realizaron aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA.

Los patrones de difracción fueron registrados en un intervalo angular de 2θ comprendido entre 2,0° y 70,0°, utilizando un tamaño de paso de 0,02035° y un tiempo de adquisición de 0,6 s por paso. Se empleó una rendija de divergencia de 0,6 mm, rendijas Soller primaria y secundaria de 2,5°, así como un sistema antidispersor de aire para mejorar la relación señal/ruido. La adquisición de los datos se efectuó mediante un barrido escalonado (*step scan*).

3.10. Determinación de la densidad mediante el principio de Arquímedes

La densidad de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} se determinó mediante el método de inmersión basado en el principio de Arquímedes. Esta medición se realizó como una caracterización complementaria, con el propósito de obtener un valor aproximado y establecer una comparación orientativa con los datos reportados en la literatura para vidrios fosfatados de composición similar. Inicialmente, se registró la masa de cada muestra (m) empleando una balanza analítica. Posteriormente, los vidrios se suspendieron mediante un hilo fino y se sumergieron en agua destilada, registrando el incremento de masa asociado al líquido desplazado (m_{agua}). A partir de este valor se estimó el volumen de cada muestra y se calculó su densidad. Sin embargo, debe considerarse que el contacto con agua puede afectar la medición en materiales fosfatados susceptibles a la absorción de humedad o a la disolución parcial. Por esta razón, los valores obtenidos se emplearon únicamente como una referencia complementaria y no como una determinación concluyente de la densidad de los materiales.

La densidad (ρ) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{68}$$

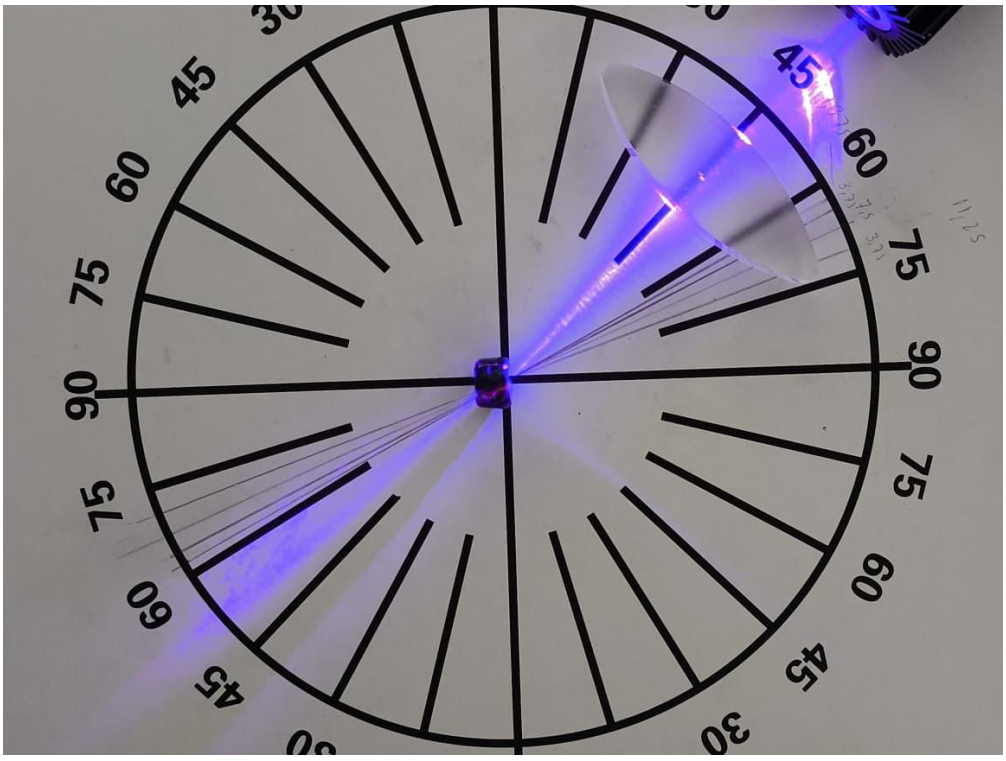
donde m corresponde a la masa de la muestra en aire y V al volumen desplazado por la muestra durante la inmersión. Considerando la densidad del agua cercana a 1,00 g/cm^3, el volumen desplazado se obtuvo directamente a partir de la masa de agua desplazada.

3.11. Determinación del índice de refracción

El índice de refracción del vidrio de fosfato se determinó mediante un experimento de refracción utilizando un láser de luz visible, un goniómetro circular graduado y una muestra vítrea. Para la medición, el haz láser se hizo incidir sobre la superficie plana del vidrio con un ángulo de incidencia conocido. Posteriormente, se registró la trayectoria del haz refractado y el ángulo de refracción correspondiente mediante la escala angular del goniómetro (Figura 7).

Figura 7

Montaje experimental para hallar el índice de refracción de un vidrio de fosfato codopado



El cálculo del índice de refracción se realizó empleando la ley de Snell:

$$n_1 \sin(\theta_i) = n_2 \sin(\theta_r) \tag{69}$$

donde n_1 y n_2 representan los índices de refracción del medio incidente y del vidrio, respectivamente, mientras que θ_i y θ_r corresponden a los ángulos de incidencia y refracción.

Considerando que el medio incidente fue el aire ($n_1 \approx 1$), el índice de refracción del vidrio se determinó mediante la expresión:

$$n_2 = \frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\theta_r)} \tag{70}$$

Para la muestra analizada se registraron los siguientes valores:

✓ θ_i: 45 °C (ángulo de incidencia).

✓ θ_r: 26,25 °C (ángulo de refracción medido dentro de la muestra).

Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, se obtuvo:

$$n_2 = \frac{\sin(45°)}{\sin(26,25°)} = 1,60 \tag{71}$$

La medición se realizó directamente sobre el montaje experimental y el valor del índice de refracción se calculó a partir de los ángulos registrados. Este parámetro se utilizó para caracterizar el comportamiento óptico de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}.

Consideraciones sobre la reproducibilidad y la incertidumbre experimental

Las mediciones presentadas en este trabajo corresponden a las muestras obtenidas para cada composición estudiada. No se realizaron síntesis independientes replicadas para evaluar la reproducibilidad entre lotes, ni se determinaron incertidumbres experimentales para las magnitudes reportadas. En consecuencia, los valores presentados corresponden a los resultados obtenidos bajo las condiciones experimentales empleadas y deben interpretarse como valores experimentales individuales o estimaciones derivadas de los procedimientos de análisis utilizados. Esta limitación debe considerarse al comparar las diferentes composiciones, especialmente cuando las diferencias observadas son pequeñas, ya que no es posible establecer su significancia estadística ni cuantificar la variabilidad asociada al proceso de síntesis y caracterización.

4. Resultados y Análisis

4.1. Espectros UV-Vis de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}

A continuación, en las Figuras 8 y 9 se presentan los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a las muestras con menor (0,25 mol %) y mayor concentración (2,00 mol %) de Cr^{3+}, donde se utilizó $Cr(acac)_3$ como precursor de iones cromo y cloruro de manganeso(II) tetrahidratado $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ como precursor de iones manganeso. La línea punteada roja superpuesta corresponde al ajuste mediante el modelo de Neuhauser-Bussière, el cual describe la interacción entre los estados excitados ^2E, $^4T_2$ y $^2T_1$, responsables de las estructuras de interferencia observadas en la región espectral asociada a la transición $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$.

Figura 8

Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (0,25 %), con ajuste mediante el modelo de Neuhauser-Bussière.

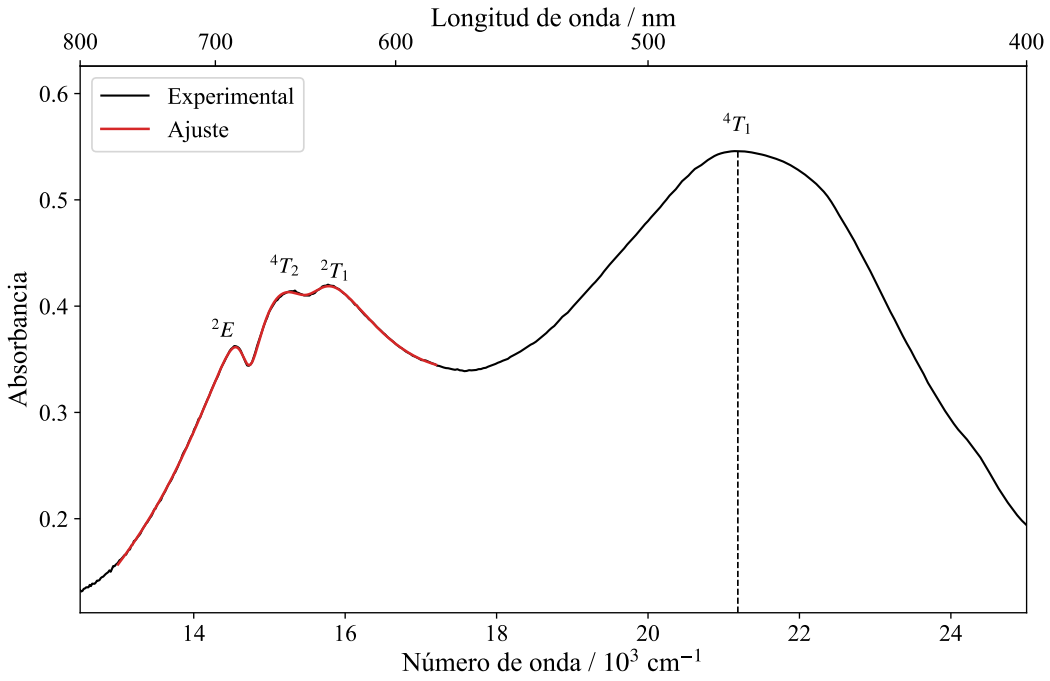
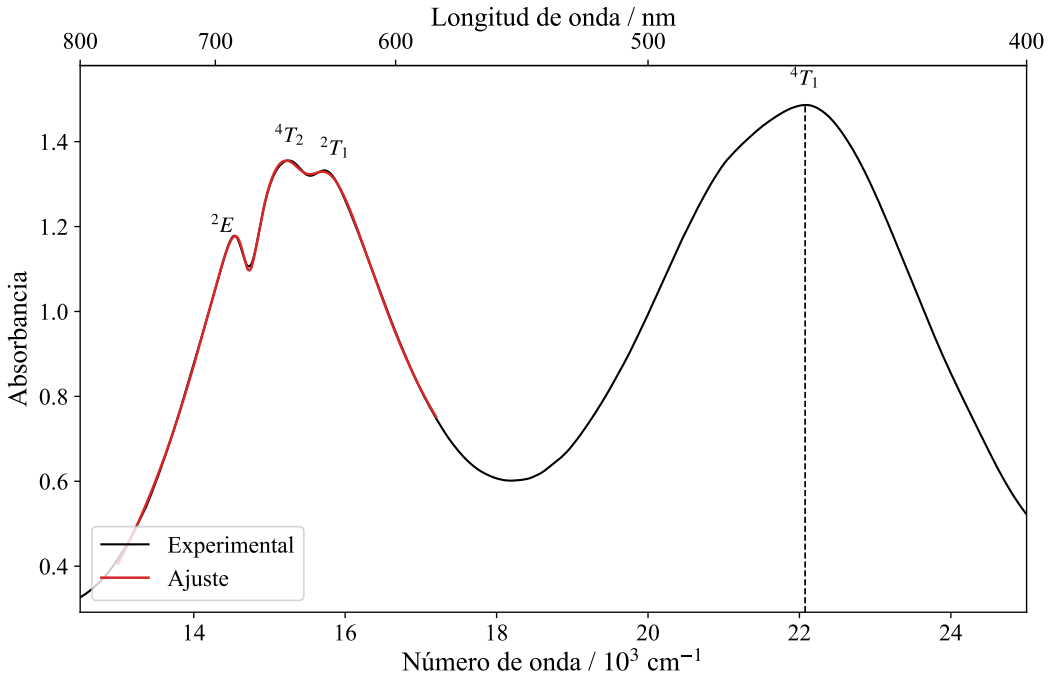


Figura 9

Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (2 %), con ajuste mediante el modelo de Neuhauser-Bussière.



La adecuada superposición entre el ajuste y los datos experimentales indica que el modelo reproduce satisfactoriamente la forma de línea asociada a la interacción entre los estados excitados involucrados (ecuación 19). Esta reproduce de manera apropiada el perfil espectral en la región de la banda $^4T_2$.

Los valores del error cuadrático medio (RMSE) (Tabla 4) obtenidos varían entre $7,92 \times 10^{-4}$ y $3,37 \times 10^{-3}$, lo cual evidencia una notable calidad en el ajuste realizado. Esto indica que la ecuación analítica de Neuhauser-Bussière representa adecuadamente la forma de las caídas de absorción (*dips*) en los vidrios analizados. Este resultado concuerda con lo informado por Maalej et al. (2016) para vidrios de fluoruro, y por Taktak et al. (2021) para vidrios de telurita. La magnitud reducida de los residuos respalda la confiabilidad de los parámetros extraídos a partir del ajuste y permite realizar una interpretación física consistente de las propiedades electrónicas del ion Cr^{3+} en la matriz vítrea.

Tabla 4. *Valores del error cuadrático medio para cada concentración de cromo en los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+}*

Vidrio de fosfato	RMSE
Cr 0,25 %	$7,92 \times 10^{-4}$
Cr 0,50 %	$8,96 \times 10^{-4}$
Cr 0,75 %	$1,05 \times 10^{-3}$
Cr 1,00 %	$1,81 \times 10^{-3}$
Cr 1,25 %	$1,83 \times 10^{-3}$
Cr 1,50 %	$2,20 \times 10^{-3}$
Cr 1,75 %	$3,26 \times 10^{-3}$
Cr 2,00 %	$3,37 \times 10^{-3}$

Las energías de las transiciones electrónicas obtenidas a partir del ajuste espectroscópico de los vidrios de fosfato codopados en función de las concentraciones de cromo estudiadas (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 y 2,0 %) se presentan en la Tabla 5. Los resultados muestran una notable estabilidad de las energías asociadas a los estados ^2E y $^2T_1$ a lo largo de toda la serie de concentraciones,

mientras que la banda $^4T_1$ exhibe el mayor desplazamiento energético.

Tabla 5. *Energías de las transiciones electrónicas del Cr^{3+} en vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} en función de la concentración nominal de Cr^{3+}.*

Muestra	^2E **(cm^{-1})**	$^4T_2$ **(cm^{-1})**	$^2T_1$ **(cm^{-1})**	$^4T_1$ **(cm^{-1})**
Cr 0,25 %	14 720	15 206	15 515	21 186
Cr 0,50 %	14 722	15 205	15 514	21 142
Cr 0,75 %	14 712	15 269	15 505	21 692
Cr 1,00 %	14 717	15 247	15 512	21 786
Cr 1,25 %	14 712	15 264	15 514	21 978
Cr 1,50 %	14 712	15 263	15 517	22 026
Cr 1,75 %	14 707	15 272	15 516	22 002
Cr 2,00 %	14 713	15 269	15 511	22 075

La banda $^4T_1$ no se obtuvo mediante el ajuste de Neuhauser, sino a partir de la posición del máximo experimental localizado en la región de alta energía del espectro, como se explicó en la Sección 2.14. En particular, los iones Cr^{3+} (configuración electrónica $3d^3$) y Mn^{2+} (configuración electrónica $3d^5$) presentan espectros de absorción y emisión característicos que permiten sondear el entorno local y la simetría del campo cristalino en la matriz vítrea. Las dos bandas más intensas del espectro de absorción son atribuidas a las transiciones permitidas por el espín ($\Delta S = 0$), desde el estado fundamental $^4A_2$ hacia estados excitados de cuarteto $^4T_2$ y $^4T_1$(F) (Haouari et al., 1996).

La transición $^4A_{2g}(\mathrm{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\mathrm{F})$ aparece en el intervalo de 15205–15272 cm^{-1}. La escasa variación observada indica que el entorno local del ion Cr^{3+} permanece relativamente constante aun cuando aumenta la concentración del dopante. Dado que la energía de esta transición está directamente relacionada con el parámetro de campo cristalino ($10Dq$), ya que, de acuerdo con el diagrama de Tanabe–Sugano para una configuración d^3, la energía de esta transición es aproximadamente igual a $10Dq$. Los valores experimentales obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para vidrios de fosfato dopados con Cr^{3+}, en los cuales esta banda aparece entre 15220 y 15800 cm^{-1}

(De Vicente et al., 2014).

Por su parte, la transición $^4A_{2g}(\mathrm{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\mathrm{F})$ se desplaza desde aproximadamente 21142 cm^{-1} hasta 22075 cm^{-1} al incrementar la concentración de cromo. Este comportamiento indica que los estados excitados de mayor energía son más sensibles a las modificaciones estructurales inducidas por el dopaje, posiblemente debido a cambios locales en los enlaces Cr–O y en la distribución electrónica del entorno de coordinación. Estos resultados son coherentes con los valores señalados en la literatura, que sitúan esta transición en el intervalo de 21880–22500 cm^{-1} (Haouari et al., 1999).

Por otro lado, alrededor de la banda $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ se aprecian características finas (dips de interferencia), asociadas a las transiciones prohibidas por el espín, cuya intensidad aumenta debido al acoplamiento espín–órbita con la banda ancha permitida por el espín. De acuerdo con el modelo de Neuhauser, estos mínimos se originan por la interferencia cuántica entre diferentes amplitudes de transición electrónica, sin que sea necesario interpretarlos como antirresonancias de Fano asociadas a un continuo electrónico. Estas características se relacionan con las transiciones hacia los estados doblete $^2E_g(G)$ y $^2T_{1g}(G)$, que aparecen en los intervalos de 14707–14722 cm^{-1} y 15505–15517 cm^{-1}, respectivamente.

Un aspecto clave que mencionar es la ausencia de bandas de absorción atribuibles al ion Mn^{2+} en los espectros de absorción de los vidrios de fosfato codopados. Este comportamiento es previsible y puede explicarse a partir de las propiedades electrónicas del Mn^{2+}. El ion Mn^{2+} presenta una configuración electrónica $3d^5$ con todos sus electrones desapareados (alto espín, $S = 5/2$). En un campo cristalino octaédrico, la distribución electrónica corresponde a $(t_{2g})^3(e_g)^2$ y su estado fundamental es $^6A_{1g}(\mathrm{S})$. Por lo tanto, las transiciones desde este estado hacia los estados excitados de cuarteto o doblete están prohibidas por el espín ($\Delta S \neq 0$). Entre las más características se encuentran $^6A_{1g}(\mathrm{S}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\mathrm{G})$, alrededor de 520 nm (19230 cm^{-1}), y $^6A_{1g}(\mathrm{S}) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(\mathrm{G})$, cerca de 409 nm (24570 cm^{-1}) (Sastry & Rao, 2015). Como consecuencia, las bandas de absorción asociadas con el Mn^{2+} presentan intensidades muy bajas y pueden no ser observables experimentalmente.

Ciertos estudios de resonancia paramagnética electrónica en sistemas similares evidencian señales

características con un factor espectroscópico de Landé de $g \approx 2{,}0$, asociado con Mn^{2+} ubicado en sitios de mayor simetría. Estas señales pueden presentar un sextete hiperfino debido al acoplamiento entre el espín electrónico del ion y el espín nuclear del ^{55}Mn. Asimismo, una señal alrededor de $g \approx 4{,}3$ se ha relacionado con la presencia de Mn^{2+} en sitios con simetría rómbica distorsionada (D_{2h} o inferior), lo cual puede estar asociado con la naturaleza desordenada de la matriz vítrea (Berretz & Holt, 1978).

Es importante resaltar que el ion Mn^{2+} puede ocupar tanto sitios tetraédricos como octaédricos dentro de matrices vítreas. Sin embargo, en los vidrios de fosfato se ha reportado que el Mn^{2+} se encuentra predominantemente en entornos de coordinación octaédrica, aunque la presencia de sitios tetraédricos también puede detectarse, particularmente a bajas concentraciones del ion (Lakshminarayana & Buddhudu, 2006). No obstante, la presencia de Mn^{2+} podría modificar el entorno local del Cr^{3+} y afectar parámetros como el campo cristalino y la covalencia del enlace Cr–O.

A partir de las energías de las transiciones electrónicas obtenidas mediante el ajuste de Neuhauser-Bussière, se determinaron los parámetros de campo cristalino (Dq) y los parámetros de Racah (B y C) para cada una de las muestras estudiadas (Tabla 6). Estos parámetros ayudan a describir el ambiente electrónico del ion Cr^{3+} dentro de la matriz vítrea y aportan una idea de que tan covalentes son los enlaces metal-ligando.

Tabla 6. *Parámetros de campo cristalino (Dq), Racah (B, C) y sus relaciones.*

Muestra	Dq (**cm**$^{-1}$)	B (**cm**$^{-1}$)	C (**cm**$^{-1}$)	Dq/B	C/B
Cr 0,25 %	1521	595	2666	2,56	4,48
Cr 0,50 %	1521	589	2649	2,58	4,50
Cr 0,75 %	1527	654	2858	2,33	4,37
Cr 1,00 %	1525	671	2895	2,27	4,31
Cr 1,25 %	1526	696	2974	2,19	4,27
Cr 1,50 %	1526	704	2995	2,17	4,26
Cr 1,75 %	1527	698	2985	2,19	4,27
Cr 2,00 %	1527	710	3014	2,15	4,25

El parámetro de campo cristalino, los parámetros de Racah y la constante de acoplamiento espín-órbita conforman la huella espectroscópica del ion Cr^{3+} en la matriz vítrea, puesto que cada parámetro describe un aspecto distinto de la interacción entre los electrones *d* del cromo y su entorno de coordinación.

El parámetro de campo cristalino Dq permite cuantificar la separación energética entre los orbitales t_{2g} y e_g. En los sistemas estudiados, este parámetro presentó valores entre 1521 y 1527 cm^{-1}, los cuales coinciden con los reportados en la literatura, donde Dq varía entre 1450 y 1545 cm^{-1} (Haouari et al., 1996; Landry et al., 1967). Aunque la variación total es relativamente pequeña, su comportamiento sistemático sugiere que el entorno cristalino experimentado por los iones Cr^{3+} se modifica progresivamente a medida que aumenta el contenido del dopante.

Tabla 7. *Comparación de los valores de Dq reportados en diferentes matrices vítreas dopadas con* Cr^{3+}

Sistema vítreo	Dq **(cm^{-1})**	**Referencia**
Fluoruro	1440–1502	Maalej et al. (2016)
Telurita (PT, CT, ZT)	1489–1505	Taktak et al. (2021)
Telurita dopada con Cr^{3+}	1512–1529	Kantha et al. (2005)
Aluminio-zinc-fosfato	≈ 1450	Landry et al. (1967)
Fosfato de antimonio	≈ 1560	De Vicente et al. (2014)
Bario-potasio-fosfato	≈ 1523	Haouari et al. (1996)
Fosfato de cadmio	1545	Ravikumar et al. (2003)
AlPO:Mn,Cr	1521–1527	Este trabajo

Asimismo, se aproximan a los observados en fosfatos de cadmio (1545 cm^{-1}) Ravikumar et al., 2003, aunque permanecen por encima de los encontrados para sistemas aluminio-zinc-fosfato (≈ 1450 cm^{-1}) De Vicente et al., 2014.

Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura (Tabla 7), se observa que son superiores a los descritos por Maalej et al. (2016) para vidrios de fluoruro (1440–1502 cm^{-1}) y a los informados por Taktak et al. (2021) para matrices de telurita (1489–1505 cm^{-1}). Sin embargo, los valores determinados presentan una notable proximidad con los obtenidos por Kantha et al. (2005) para vidrios de telurita dopados con Cr^{3+} (1512–1529 cm^{-1}), así como con los reportados para vidrios de bario-potasio-fosfato (≈ 1522 cm^{-1}) por Haouari et al. (1996). Asimismo, se aproximan a los valores encontrados en vidrios de fosfato de cadmio (1545 cm^{-1}) por Ravikumar et al. (2003) y en vidrios de fosfato de antimonio (1560 cm^{-1}) por De Vicente et al. (2014). Por otra parte, son superiores a los reportados para vidrios de aluminio-zinc-fosfato (≈ 1450 cm^{-1}) por Landry et al. (1967).

Estas diferencias reflejan la sensibilidad del parámetro Dq a la composición de la red vítrea y al tipo de catión modificador presente. Diversos estudios han demostrado que la incorporación de modificadores altera la estructura local alrededor del ion Cr^{3+}, afectando tanto las distancias

metal–ligando como la covalencia de los enlaces y, por consiguiente, la intensidad del campo cristalino.

En particular, los estudios realizados en metafosfatos muestran que la magnitud de Dq depende significativamente de la naturaleza del catión modificador (Taktak et al., 2016). Se ha observado que el campo cristalino disminuye siguiendo la secuencia:

$$Na_2O > PbO > ZnO$$

lo que indica que cationes de mayor tamaño o con diferentes capacidades de polarización favorecen una disminución de la intensidad del campo cristalino alrededor del ion Cr^{3+}. De manera similar, Haouari et al. (1996) encontraron que la sustitución de Ba por Mg incrementa el valor de Dq, evidenciando que cationes más pequeños y con mayor capacidad de polarización pueden promover entornos estructurales más compactos y campos cristalinos más intensos.

Por tanto, los valores obtenidos en los vidrios aluminofosfato codopados sugieren que los sitios ocupados por el Cr^{3+} presentan una coordinación esencialmente octaédrica. Aunque los valores de Dq se mantienen relativamente elevados, la relación Dq/B permite establecer que el sistema conserva un comportamiento característico de un régimen de campo cristalino relativamente débil. Esta interpretación es consistente con la posición energética del estado ^2E, que permanece por debajo del estado $^4T_2$ en las muestras estudiadas.

También, se observa un aumento de Dq conforme aumenta la concentración de Cr^{3+}, de 1521 cm^{-1} (0,25 % Cr) a 1527 cm^{-1} (2,00 % Cr), lo que corresponde a un aumento total de casi 6 cm^{-1}. Aunque es un cambio pequeño (alrededor del 0,4 %), esto puede explicarse porque, cuando se incorporan mayores cantidades de Cr^{3+}, la red vítrea puede experimentar una ligera compactación local que favorece una disminución de la distancia promedio Cr–O. Debido a la elevada dependencia de Dq con la distancia metal–ligando, incluso cambios estructurales pequeños producen variaciones medibles en la intensidad del campo cristalino, ya que este parámetro sigue la relación

$$Dq \propto \frac{1}{R^5}, \tag{72}$$

donde R es la distancia promedio entre el Cr y el O (Kawano et al., 2009; Kiran et al., 2011). Por último, el Cr^{3+} tiene una energía de estabilización de campo cristalino bastante alta. Por ello, puede desplazar al Mn^{2+} de los sitios octaédricos más compactos y ocupar las posiciones caracterizadas por un campo cristalino más fuerte.

Por su parte, los parámetros de Racah permiten evaluar la intensidad de las interacciones electrón–electrón dentro del ion Cr^{3+} y constituyen un indicador indirecto del carácter covalente del enlace Cr–O. En general, entre más covalente sea el enlace Cr–O, ocurre una mayor expansión de la nube electrónica hacia los ligandos (lo que se conoce como efecto nefelauxético), haciendo que disminuyan los valores de B y C respecto al ion libre ($B_0 = 918\ cm^{-1}$, $C_0 = 3850\ cm^{-1}$) (Kawano et al., 2009). En el diagrama de Tanabe–Sugano, la energía de cada nivel excitado depende de la relación Dq/B, la cual es de gran utilidad. Para los iones Cr^{3+}, un valor por debajo de $\sim 2,3$ indica un campo débil (el ion emite luz roja amplia, interesante para láseres), mientras que, por encima de este valor, se presenta un campo fuerte (emite líneas estrechas, como en el rubí) (Yang et al., 2020).

Los resultados muestran que el parámetro B aumenta progresivamente desde aproximadamente $589\ cm^{-1}$ hasta $710\ cm^{-1}$ al incrementar la concentración de Cr^{3+}. De manera similar, el parámetro C presenta un aumento desde $2649\ cm^{-1}$ hasta $3014\ cm^{-1}$. A pesar de este incremento, ambos parámetros permanecen muy por debajo de los valores correspondientes al ion libre Cr^{3+} ($B_0 = 918\ cm^{-1}$ y $C_0 = 3850\ cm^{-1}$), lo que confirma que el enlace Cr–O conserva un carácter covalente importante en todas las composiciones estudiadas. Este nivel de covalencia es consistente con el comportamiento nefelauxético característico de los iones Cr^{3+} en matrices vítreas de fosfato. En este trabajo, los valores del parámetro B representan reducciones comprendidas entre aproximadamente el 22,66 % y el 35,84 % con respecto al ion libre ($B_0 = 918\ cm^{-1}$). Aunque este intervalo es más amplio que la reducción del 20–25 % reportada habitualmente para algunas matrices de fosfato (Haouari et al., 1999), confirma la presencia de un efecto nefelauxético en todas las composiciones estudiadas. En las muestras codopadas con Mn^{2+}, este fenómeno puede deberse a que estos iones compiten por los ligandos de oxígeno, modificando la polarizabilidad local y la estructura electrónica de la red vítrea, lo cual promueve una mayor deslocalización electrónica sobre los ligandos.

Se evidencia que el parámetro B se incrementa al aumentar la concentración de Cr^{3+}, pasando de 589 cm^{-1} (0,50 % Cr) hasta 710 cm^{-1} para la de mayor concentración, es decir, hay un aumento de aproximadamente 121 cm^{-1}. Este comportamiento indica una reducción progresiva del efecto nefelauxético y una disminución parcial del carácter covalente del enlace Cr–O. Aunque los valores continúan siendo inferiores a los del ion libre Cr^{3+} (B_0 = 918 cm^{-1}), el aumento observado de B sugiere un incremento de la repulsión interelectrónica dentro de los orbitales $3d$. Resultados semejantes han sido reportados en vidrios dopados con Cr^{3+}, donde valores mayores de B se asocian con entornos más iónicos y con una menor deslocalización electrónica hacia los ligandos oxígeno (Kantha et al., 2005).

Cuando se comparan estos resultados con los reportados para vidrios de fluoruro y telurita, se observa que los valores de B obtenidos en este trabajo son inferiores a los informados por Maalej et al. (2016) (762–815 cm^{-1}) y por Taktak et al. (2021) (770–790 cm^{-1}) para sistemas vítreos con Cr^{3+}. Esta disminución del parámetro de Racah indica un efecto nefelauxético más pronunciado, asociado a una mayor expansión de la nube electrónica $3d$ del Cr^{3+} sobre los ligandos oxígeno y, por tanto, a un mayor carácter covalente de la interacción Cr–O. Por otra parte, los valores obtenidos son comparables a los reportados para otros vidrios de fosfato, como los de Kantha et al. (2005)(675–717 cm^{-1}), Haouari et al. (1999) (B = 708 cm^{-1}) y Ravikumar et al. (2003) (B = 700 cm^{-1}), lo que sugiere que el entorno químico del Cr^{3+} en la matriz aluminofosfato presenta un grado de covalencia similar al observado en otros sistemas fosfatados.

Por tanto, los parámetros de Racah confirman que el entorno químico del Cr^{3+} se caracteriza por una covalencia moderada, aunque existe una tendencia hacia un comportamiento más iónico conforme aumenta la concentración de cromo. Con el objetivo de obtener una descripción más completa del entorno electrónico del ion Cr^{3+}, se analizaron las relaciones C/B y Dq/B (Tabla 6).

La relación C/B varía entre $4,25$ y $4,50$, con un valor promedio de aproximadamente $4,38$. Los resultados obtenidos presentaron valores ligeramente superiores a los encontrados en los trabajos reportados por Taktak et al. (2021) ($C/B \approx 3,5$) y Maalej et al. (2016) ($3,76$–$4,07$). No obstante, Haouari et al. (1999) indican C = 3356 cm^{-1} y B = 708 cm^{-1}, lo que arroja un valor de $C/B \approx 4,74$,

mientras que Ravikumar et al. (2003) reportan $C = 3230\ cm^{-1}$ y $B = 700\ cm^{-1}$, resultando en un valor de $C/B \approx 4,61$. Los valores obtenidos en la presente investigación se encuentran dentro del intervalo habitualmente reportado para Cr^{3+} en matrices vítreas y sugieren que la intensidad relativa de las interacciones electrón–electrón permanece prácticamente constante dentro del rango de concentraciones estudiado. Aunque se observa una ligera disminución de C/B al aumentar el contenido de Cr^{3+}, la variación es reducida y, por tanto, no implica cambios significativos en la estructura electrónica del ion ni en las propiedades espectroscópicas globales del sistema.

Por otra parte, la relación Dq/B presenta variaciones a lo largo de la serie de composiciones estudiadas. Para las muestras con menor concentración de cromo se obtienen valores comprendidos entre 2,56 y 2,58, mientras que, al aumentar el contenido de Cr^{3+}, esta relación disminuye hasta aproximadamente 2,15. En sistemas d^3, el valor $Dq/B \approx 2,3$ suele utilizarse como referencia para distinguir entre los regímenes de campo fuerte y campo débil. Sin embargo, esta clasificación debe interpretarse con precaución, ya que la posición relativa de los estados electrónicos también depende de la relación C/B y de las características particulares del entorno de coordinación. Por consiguiente, no es adecuado establecer una transición definitiva entre ambos regímenes únicamente a partir de un valor límite de Dq/B. La disminución observada indica una reducción de la intensidad relativa del campo cristalino respecto a la repulsión interelectrónica, pero no demuestra por sí sola una inversión del orden energético de los estados excitados.

Para examinar la evolución de los estados excitados del Cr^{3+}, resulta necesario comparar directamente sus energías experimentales. De acuerdo con los valores presentados en la Tabla 5, el estado ^2E_g conserva una energía inferior a la del estado $^4T_{2g}$ en todas las composiciones estudiadas. Asimismo, la separación energética entre ambos estados aumenta progresivamente con el contenido de Cr^{3+}. Por tanto, dentro del intervalo de concentraciones analizado, no se evidencia una inversión del orden energético entre estos niveles. Este comportamiento es relevante para la interpretación de las propiedades luminiscentes, puesto que la posición relativa de los estados excitados constituye uno de los factores que intervienen en los mecanismos de emisión del Cr^{3+}.

En consecuencia, la concentración de Cr^{3+} modifica los parámetros espectroscópicos del sistema,

particularmente la relación Dq/B y la separación energética entre los estados ^2E_g y $^4T_{2g}$. Estos cambios permiten identificar variaciones en el entorno electrónico del ion cromo y en la intensidad relativa del campo cristalino. No obstante, los resultados obtenidos no permiten establecer que el incremento de la concentración de Cr^{3+} produzca una transición efectiva entre dos regímenes de emisión. Para determinar si estas variaciones modifican el comportamiento luminiscente del material, es necesario considerar conjuntamente los espectros de fotoluminiscencia y la evolución de las bandas de emisión con la composición.

Los valores de Dq/B obtenidos para las muestras de menor concentración de Cr^{3+} (2,56–2,58) son superiores a los reportados para diversos vidrios de fosfato dopados con Cr^{3+}, cuyos valores generalmente se encuentran entre 1,9 y 2,2 (Haouari et al., 1999; Landry et al., 1967). También se han informado valores elevados en sistemas especiales, como los vidrios de antimonio-fosfato estudiados por (Souissi et al., 2018), para los cuales se reportó una relación $Dq/B \approx 2,48$. Estas diferencias reflejan la influencia de la composición de la matriz vítrea sobre el entorno de coordinación del Cr^{3+} y, por tanto, sobre los parámetros espectroscópicos. En el presente sistema, la presencia de Al^{3+} como formador de red y la incorporación simultánea de Mn^{2+} pueden modificar la distribución local de los oxígenos coordinantes y las características estructurales de la matriz. Sin embargo, con los resultados disponibles no es posible atribuir exclusivamente a estos componentes el incremento de Dq/B, ni establecer a partir de esta relación una clasificación definitiva del régimen de campo cristalino.

Tabla 8. *Parámetros del ajuste Neuhauser–Bussière: constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, constantes de acoplamiento γ_1 y γ_2 y factores de ensanchamiento Γ_0, Γ_1 y Γ_2 (en* cm^{-1}*)*

Muestra	ξ_{3d}	γ_1	γ_2	Γ_0	Γ_1	Γ_2
			(cm^{-1})			
Cr 0,25 %	205	225	229	1414	140	325
Cr 0,50 %	207	227	238	1390	142	337
Cr 0,75 %	201	220	237	1429	142	350
Cr 1,00 %	194	212	228	1482	139	346
Cr 1,25 %	190	208	213	1532	137	325
Cr 1,50 %	188	206	197	1571	135	295
Cr 1,75 %	186	203	193	1592	129	288
Cr 2,00 %	187	205	209	1570	138	325

El ajuste de los espectros de absorción experimentales mediante el modelo de Neuhauser–Bussière permitió determinar las constantes de acoplamiento γ_1 y γ_2, así como los parámetros de ensanchamiento Γ_0, Γ_1 y Γ_2. Estos parámetros describen la interacción entre los estados discretos $2E_g$ y $2T_{1g}$ y la banda continua asociada al estado permitido $4T_{2g}$, responsable de la estructura de interferencia observada en la región de los *dips* de absorción.

Como se muestra en la Tabla 8, las constantes de acoplamiento γ_1 y γ_2 presentan valores comprendidos entre 203 y 238 cm^{-1}. Estos resultados son comparables con los reportados por Maalej et al. (2016) para vidrios fluorados, donde se obtienen valores próximos a 234 cm^{-1}, y con los informados por Taktak et al. (2016) para vidrios metafosfato dopados con Cr^{3+}, en los que las constantes de acoplamiento se sitúan entre 179 y 238 cm^{-1}. La similitud observada sugiere que los mecanismos de acoplamiento e interferencia cuántica responsables de los dips de absorción en los vidrios de aluminofosfato estudiados son comparables a los presentes en otros sistemas vítreos que contienen iones Cr^{3+}.

En particular, γ_1 presenta una tendencia descendente al aumentar la concentración de Cr^{3+}, pasando de aproximadamente 225 cm^{-1} para la muestra con $0,25\,\%$ de Cr a valores cercanos a

205 cm^{-1} para las composiciones más concentradas. De manera similar, γ_2 disminuye desde valores máximos de 238 cm^{-1} hasta aproximadamente 193–209 cm^{-1} en las muestras de mayor contenido de cromo. Esta evolución indica una reducción gradual de la intensidad del acoplamiento entre los estados electrónicos implicados en la interferencia, sugiriendo una menor eficiencia de la mezcla de estados mediada por la interacción espín–órbita a medida que aumenta la concentración del dopante.

Un resultado particularmente relevante es la disminución progresiva de γ_1 al incrementar la concentración de Cr^{3+}. Este parámetro disminuye desde aproximadamente 225 cm^{-1} para la muestra con 0, 25 % de Cr hasta valores cercanos a 205 cm^{-1} para las composiciones de mayor concentración. Esta tendencia indica una reducción gradual de la intensidad del acoplamiento entre los estados electrónicos involucrados en el proceso de interferencia. Dado que dicho acoplamiento está mediado por la interacción espín–órbita, este comportamiento podría reflejar una disminución progresiva de la contribución efectiva de esta interacción a medida que aumenta el contenido de cromo. Esta interpretación será analizada posteriormente mediante el estudio de la constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, obtenida a partir de la ecuación 24.

Por otra parte, el parámetro Γ_0 presenta un incremento sistemático desde aproximadamente 1390 cm^{-1} hasta 1592 cm^{-1} al aumentar la concentración del dopante. Este comportamiento indica un ensanchamiento progresivo de la banda permitida $^4T_{2g}$ y puede asociarse con un incremento del desorden estructural característico de la red vítrea o con una mayor interacción entre centros Cr^{3+} a concentraciones más elevadas. Asimismo, la presencia simultánea de Mn^{2+} podría contribuir al ensanchamiento observado mediante modificaciones locales de la coordinación estructural y de la distribución de los oxígenos alrededor de los centros activos.

En contraste, los parámetros Γ_1 y Γ_2 permanecen prácticamente constantes a lo largo de toda la serie de composiciones estudiadas, variando en los intervalos de 105–142 cm^{-1} y 188–350 cm^{-1}, respectivamente. Este resultado indica que la anchura de los estados discretos involucrados en la interferencia se mantiene esencialmente invariable pese a las modificaciones introducidas por el incremento de la concentración de Cr^{3+}. Este comportamiento coincide con lo reportado por Taktak et al. (2016), quienes demostraron que la profundidad de los dips de interferencia depende

principalmente de la magnitud del acoplamiento γ_1, mientras que su anchura está controlada fundamentalmente por los parámetros de ensanchamiento Γ_1 y Γ_2.

Tabla 9. *Constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, relación ξ_{3d}/Dq y variaciones de entropía ΔS_{SO} (en unidades de 10^{-4} bits) para los subniveles Γ_8.*

Muestra	Dq	ξ_{3d}	ξ_{3d}/Dq	$\Delta S_{SO}/10^{-4}$		
	cm^{-1}	cm^{-1}		$\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$	$\Gamma_8^{ab}(e_g)$	$\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$
Cr 0,25 %	1521	205	0,1350	-0,898	13,37	35,83
Cr 0,50 %	1521	207	0,1362	-0,914	13,58	36,39
Cr 0,75 %	1527	201	0,1316	-0,854	12,77	34,25
Cr 1,00 %	1525	194	0,1271	-0,797	12,00	32,21
Cr 1,25 %	1526	190	0,1243	-0,763	11,53	30,96
Cr 1,50 %	1526	188	0,1232	-0,749	11,35	30,48
Cr 1,75 %	1527	186	0,1215	-0,729	11,07	29,74
Cr 2,00 %	1527	187	0,1226	-0,742	11,25	30,22

La constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d} constituye un parámetro fundamental para describir la interacción entre el momento angular orbital y el espín de los electrones $3d$ del ion Cr^{3+}. Esta interacción es responsable de la mezcla entre estados electrónicos de diferente multiplicidad y origina la intensidad observable de las transiciones formalmente prohibidas por espín (^2E_g, $^2T_{1g}$) presentes en los espectros de absorción (Taktak et al., 2016).

Los valores de ξ_{3d} obtenidos para las muestras estudiadas oscilan entre 186 y 207 cm^{-1} (Tabla 9). Se observa una disminución progresiva de este parámetro al aumentar la concentración de Cr^{3+}, pasando de aproximadamente 205–207 cm^{-1} en las muestras menos concentradas hasta valores cercanos a 186–188 cm^{-1} para las composiciones con mayor contenido de cromo. Este comportamiento indica que la contribución efectiva de la interacción espín–órbita disminuye gradualmente conforme aumenta la concentración del dopante.

Los resultados obtenidos son comparables con los reportados para vidrios fluorados estudiados por Maalej et al. (2016), donde ξ_{3d} presenta valores comprendidos entre 209 y 218 cm^{-1}. Sin

embargo, resultan inferiores a los observados en otros sistemas vítreos dopados con Cr^{3+}. Por ejemplo, Taktak et al. (2021) reportaron valores del parámetro de acoplamiento espín–órbita cercanos a 240–241 cm^{-1} para vidrios teluritos ZnF_2–RO–TeO_2 dopados con Cr^{3+}. Asimismo, Kantha et al. (2005) obtuvieron parámetros espectroscópicos que evidencian una mayor contribución orbital y una interacción relativista más intensa en sistemas fluoroteluritos dopados con Cr^{3+}. Estas diferencias indican que la matriz de aluminofosfato codopada con Mn^{2+} presenta un acoplamiento espín–órbita relativamente más débil que el observado en numerosos sistemas vítreos basados en telurita y fluorotelurita dopados exclusivamente con Cr^{3+}.

La evolución del parámetro ξ_{3d} guarda una estrecha relación con las modificaciones del entorno electrónico del ion Cr^{3+} dentro de la matriz vítrea. Por su parte, la constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d} depende de la distribución electrónica alrededor del ion metálico y de las características del entorno químico local. Aunque ambos parámetros están relacionados con la estructura electrónica del sistema, la evolución de ξ_{3d} no depende exclusivamente de la covalencia del enlace Cr–O, sino también de factores tales como la intensidad del campo cristalino, las distorsiones estructurales y las modificaciones de la coordinación local inducidas por la composición de la matriz vítrea.

En el presente trabajo se observa que, mientras el parámetro B aumenta progresivamente con la concentración de Cr^{3+}, la constante ξ_{3d} disminuye de forma sistemática. Este comportamiento coincide con tendencias observadas en sistemas vítreos dopados con Cr^{3+}, donde las variaciones de los parámetros espectroscópicos reflejan cambios simultáneos en la covalencia, el campo cristalino y la distribución electrónica local. Como consecuencia, la reducción del acoplamiento espín–órbita no puede atribuirse únicamente a modificaciones en la covalencia del enlace Cr–O, sino que involucra transformaciones más complejas del entorno electrónico del ion Cr^{3+} Kantha et al. (2005) y Taktak et al. (2021).

En este contexto, el incremento de la concentración de cromo y la presencia simultánea de Mn^{2+} podrían generar cambios locales en la estructura de coordinación y en la distribución de los oxígenos ligantes de la red aluminofosfato. Tales modificaciones alterarían la distribución espacial de los orbitales $3d$ del Cr^{3+} y favorecerían una disminución gradual de la interacción entre el

momento angular orbital (**L**) y el espín (**S**). Como resultado, los valores de ξ_{3d} disminuyen desde aproximadamente 205 cm^{-1} hasta 186 cm^{-1} al aumentar la concentración de Cr^{3+}, evidenciando un debilitamiento progresivo del acoplamiento espín–órbita efectivo en el sistema estudiado.

Los valores de la constante de acoplamiento espín–órbita (ξ_{3d}) se calcularon a partir de las constantes de acoplamiento (γ_1), mediante la relación analítica propuesta por Maalej et al. (2016) y Bussière et al. (2003), presentada en la ecuación 25 de la Sección 2.14:

$$\xi_{3d} = |\gamma_1|\sqrt{\frac{5}{6}}.$$

Por consiguiente, los valores de ξ_{3d} consignados en la Tabla 9 no corresponden a una determinación independiente, sino a magnitudes derivadas de los parámetros γ_1 obtenidos mediante el ajuste de los espectros de absorción. Esta relación permite estimar la constante de acoplamiento espín–órbita a partir del modelo empleado, pero no constituye una validación independiente del procedimiento de ajuste. En consecuencia, la interpretación de estos parámetros debe considerar su dependencia matemática y evitar atribuirles una concordancia experimental independiente.

Con el fin de cuantificar el grado de entrelazamiento entre las componentes orbital y de espín del ion Cr^{3+}, se calcularon las entropías de von Neumann asociadas a los diferentes espinores relativistas (Tabla 9). La entropía de von Neumann constituye una medida del grado de correlación cuántica existente entre dos subsistemas. En este caso, permite evaluar la intensidad del entrelazamiento entre el momento angular orbital y el espín electrónico inducido por el acoplamiento espín–órbita (You et al., 2012). Cabe señalar que las variaciones entrópicas ΔS_{SO} se expresan en bits debido a que el cálculo se realizó utilizando logaritmos en base dos. De esta manera, los valores obtenidos representan directamente la cantidad de información cuántica asociada al entrelazamiento espín–orbital en cada estado electrónico.

Los resultados muestran que las variaciones de entropía son del orden de 10^{-4} bits, lo que indica una baja intensidad del entrelazamiento espín–orbital en el sistema estudiado. Esta observación es consistente con los valores moderados de ξ_{3d}/Dq obtenidos previamente y con la naturaleza de los iones de transición $3d$, donde el campo cristalino predomina sobre el acoplamiento espín–órbita,

limitando la mezcla entre los grados de libertad orbitales y de espín (Pérez-Torres, 2024).

El estado $\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$ presenta variaciones de entropía negativas, comprendidas entre $-0,914$ y $-0,729 \times 10^{-4}$ bits, para las concentraciones de Cr^{3+} estudiadas. Estos valores indican una disminución relativa del entrelazamiento espín–orbital respecto al estado de referencia empleado en el modelo. La magnitud de esta variación disminuye progresivamente al aumentar la concentración de cromo, lo que refleja cambios en la contribución relativa del acoplamiento espín–órbita frente al campo cristalino.

Para el estado $\Gamma_8^{ab}(e_g)$, las variaciones de entropía presentan valores positivos comprendidos entre $11,07$ y $13,58 \times 10^{-4}$ bits. El signo positivo de ΔS_{SO} indica un aumento de la entropía respecto al estado de referencia sin interacción espín–órbita, lo que evidencia que dicha interacción favorece la mezcla entre los grados de libertad orbitales y de espín. En términos generales, los valores muestran una disminución al aumentar la concentración de Cr^{3+}, aunque se observa un ligero incremento en la segunda muestra. Esta variación es consistente con la reducción general de la razón ξ_{3d}/Dq, que refleja una menor contribución relativa del acoplamiento espín–órbita frente al campo cristalino.

Adicionalmente, se observa que la magnitud de ΔS_{SO} disminuye progresivamente al aumentar la concentración de Cr^{3+}, pasando de $-0,898 \times 10^{-4}$ a $-0,742 \times 10^{-4}$ bits. Esta tendencia coincide con la reducción observada en la razón ξ_{3d}/Dq, lo que indica que la influencia relativa del acoplamiento espín–órbita se debilita frente al campo cristalino. Como consecuencia, la correlación entre los grados de libertad orbitales y de espín se reduce gradualmente, dando lugar a estados electrónicos cada vez más separables y con menores niveles de entrelazamiento cuántico.

Por el contrario, los estados $\Gamma_8^{ab}(e_g)$ y $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ presentan variaciones positivas de entropía, lo que indica un mayor grado de mezcla entre los grados de libertad orbitales y de espín. En estos estados, la interacción espín–órbita logra acoplar de manera más eficiente ambas contribuciones, generando estados electrónicos con un nivel de entrelazamiento superior al observado para $\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$. En particular, el estado $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ exhibe los valores de entropía más elevados de toda la serie, variando entre $29,74$ y $36,39 \times 10^{-4}$ bits. Esto indica que dicho estado concentra la mayor parte del entrelazamiento espín–orbital presente en el sistema y constituye el estado relativista más sensible a

la acción del acoplamiento espín–órbita (Pérez-Torres, 2024).

Un aspecto particularmente relevante es que las contribuciones entrópicas asociadas a $\Gamma_8^{ab}(e_g)$ y $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ disminuyen de forma sistemática al aumentar la concentración de Cr^{3+}. En el caso de $\Gamma_8^{ab}(e_g)$, la entropía disminuye desde $13,58$ hasta $11,25 \times 10^{-4}$ bits, mientras que para $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ los valores decrecen desde $36,39$ hasta $30,22 \times 10^{-4}$ bits. Esta evolución reproduce directamente la tendencia observada para ξ_{3d} y para la relación ξ_{3d}/Dq. A medida que aumenta la concentración de Cr^{3+}, la intensidad relativa del acoplamiento espín–órbita disminuye con respecto al campo cristalino. Como consecuencia, la capacidad de mezclar las componentes orbitales y de espín se reduce progresivamente, dando lugar a estados electrónicos cada vez más separables y a menores valores de entropía de entrelazamiento (García-Rojas & Pérez-Torres, 2025).

Desde un punto de vista físico, estos resultados indican que el campo cristalino mantiene una influencia dominante sobre la estructura electrónica del ion Cr^{3+}. Debido a que el parámetro Dq permanece prácticamente constante mientras que ξ_{3d} disminuye progresivamente, la eficacia del acoplamiento espín–órbita para correlacionar los grados de libertad orbitales y de espín se atenúa gradualmente. Como resultado, las entropías de von Neumann disminuyen de forma sistemática, reflejando una reducción del entrelazamiento espín–orbital. Por tanto, los resultados evidencian que el entrelazamiento espín–orbital puede modularse mediante la concentración de Cr^{3+}, aunque las magnitudes absolutas permanezcan dentro del régimen de acoplamiento débil característico de los sistemas de transición $3d$ (Pérez-Torres, 2024; You et al., 2012).

Al comparar estos resultados con los reportados para sistemas $5d^1$ descritos por García-Rojas y Pérez-Torres (2025), se observa que las magnitudes entrópicas obtenidas en los presentes vidrios codopados con Cr^{3+} son considerablemente menores. En perovskitas dobles como Ba_2MgReO_6 y Ba_2NaOsO_6 se reportan entropías espín–orbitales del orden de $0,20$ bits, mientras que en el presente trabajo el valor máximo corresponde a $36,39 \times 10^{-4}$ bits. Esta diferencia pone de manifiesto que el entrelazamiento espín–orbital en los vidrios estudiados es sustancialmente más débil que el observado en materiales basados en metales de transición $5d$.

Esta diferencia puede explicarse por la naturaleza de los orbitales involucrados. En los iones $3d$,

el acoplamiento espín–órbita es relativamente pequeño y el campo cristalino constituye la principal interacción que determina la estructura electrónica. Como consecuencia, la razón ξ_{3d}/Dq permanece en valores cercanos a 0, 12–0, 14, limitando la mezcla entre los grados de libertad orbital y de espín. En contraste, los orbitales $5d$ presentan una extensión radial significativamente mayor y efectos relativistas más intensos, lo que conduce a constantes de acoplamiento espín–órbita elevadas y a estados electrónicos con un mayor grado de correlación espín–orbital (García-Rojas & Pérez-Torres, 2025; Pérez-Torres, 2024).

Debido a ello, los sistemas $5d^1$ desarrollan estados electrónicos fuertemente entrelazados, en los que los grados de libertad orbitales y de espín no pueden describirse de manera independiente. Por el contrario, los resultados obtenidos para los vidrios de aluminofosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} indican que el sistema permanece en un régimen de acoplamiento espín–órbita débil, dominado principalmente por el campo cristalino. Aun así, la presencia de entropías de von Neumann distintas de cero demuestra que existe un entrelazamiento espín–orbital cuantificable, cuyo valor puede modularse mediante cambios en la concentración de Cr^{3+}.

Con el propósito de identificar el parámetro responsable de controlar el entrelazamiento espín–orbital, se analizó la dependencia de ΔS_{SO} respecto a la relación adimensional ξ_{3d}/Dq (Tabla 10).

Tabla 10. *Valores de ξ_{3d}/Dq y entropías de von Neumann para los estados electrónicos de* Cr^{3+}.

ξ_{3d}/Dq	ΔS_{SO}		
	$\Gamma_{8ab}(t_{2g})$	$\Gamma_{8ab}(e_g)$	$\Gamma_{8cd}(t_{2g}, e_g)$
0,1350	-0,898	13,37	35,83
0,1362	-0,914	13,58	36,39
0,1316	-0,854	12,77	34,25
0,1271	-0,797	12,00	32,21
0,1243	-0,763	11,53	30,96
0,1232	-0,749	11,35	30,48
0,1215	-0,729	11,07	29,74
0,1226	-0,742	11,25	30,22

Figura 10

Entropía de entrelazamiento espín–órbita del espinor $\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$ de vidrios dopados con Cr^{3+} en función de la razón ξ_{3d}/Dq.

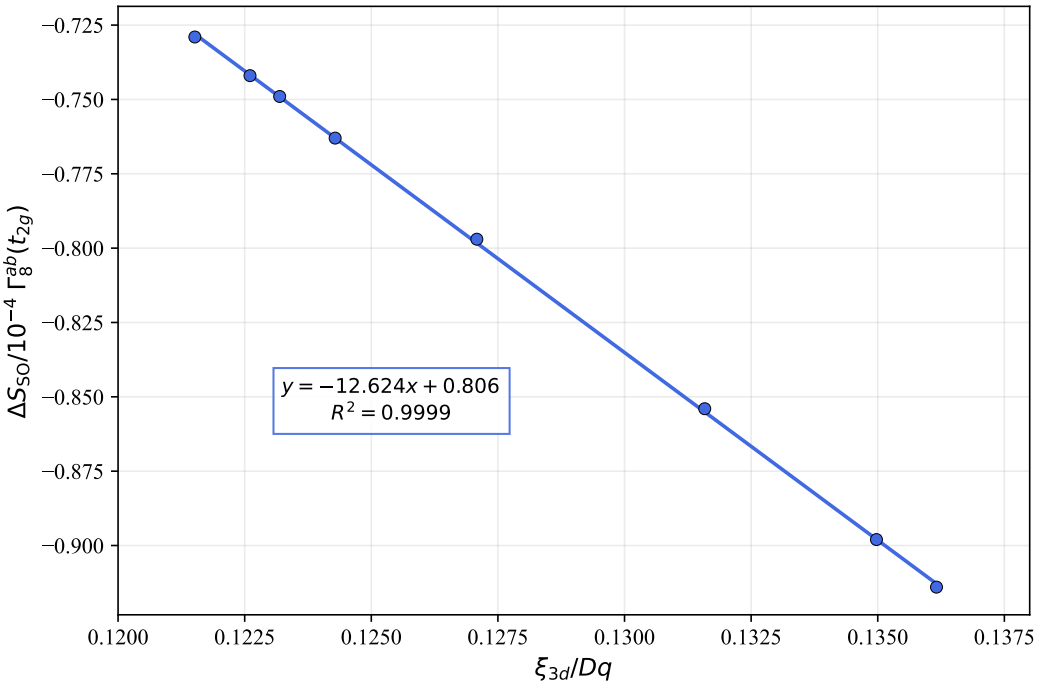


Figura 11

Entropía de entrelazamiento espín–órbita del espinor $\Gamma_8^{ab}(e_g)$ de vidrios dopados con Cr^{3+} en función de la razón ξ_{3d}/Dq.

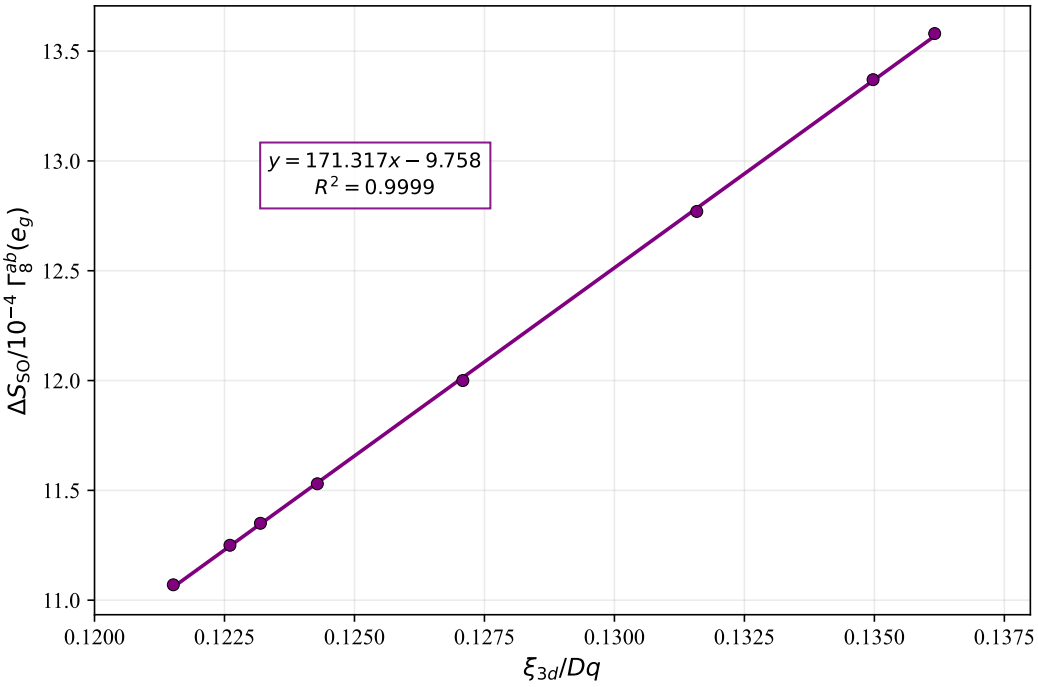
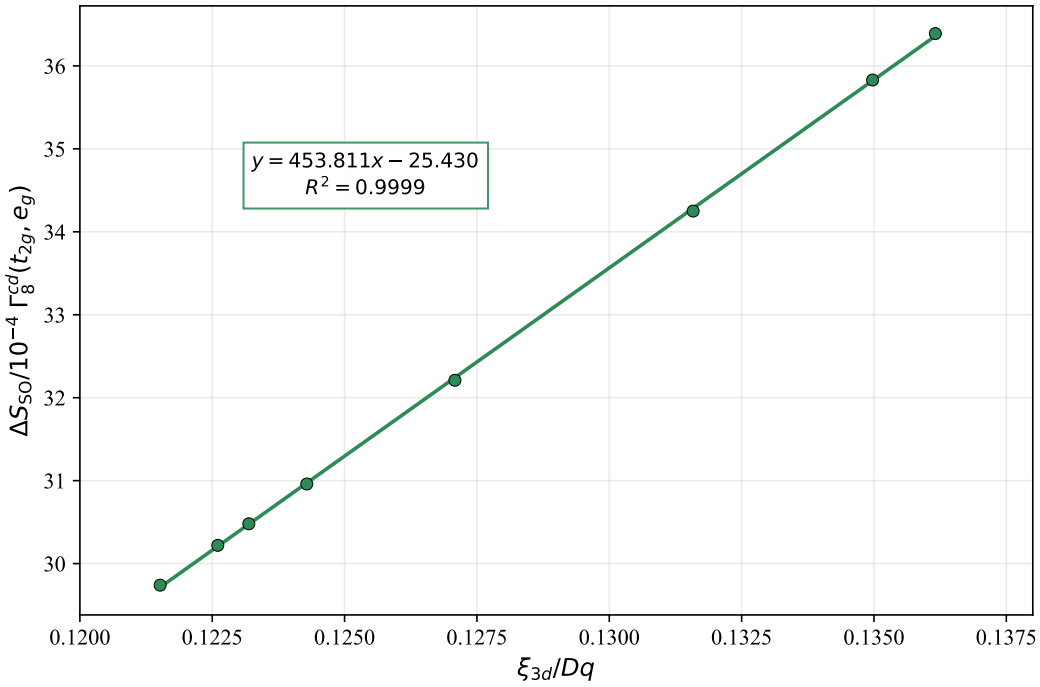


Figura 12

Entropía de entrelazamiento espín–órbita del espinor $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ de vidrios dopados con Cr^{3+} en función de la razón ξ_{3d}/Dq.



Las gráficas correspondientes muestran una relación lineal entre la variación de entropía (ΔS_{SO}) y la razón (ξ_{3d}/Dq) para los estados electrónicos analizados. Los ajustes realizados presentan coeficientes de determinación ($R^2 = 0{,}9999$) para los estados $\Gamma_{8ab}(t_{2g})$, $\Gamma_{8ab}(e_g)$ y $\Gamma_{8cd}(t_{2g}, e_g)$. Estos valores indican que los puntos calculados presentan un comportamiento próximo al lineal dentro del conjunto de composiciones estudiado. Sin embargo, es importante señalar que tanto las razones ξ_{3d}/Dq como las entropías de von Neumann se obtienen a partir de los parámetros espectroscópicos y del formalismo teórico empleado. Por esta razón, los coeficientes de determinación describen la relación entre las magnitudes calculadas, pero no representan una validación experimental independiente del modelo ni demuestran por sí solos una relación causal entre ambas variables.

Los coeficientes de determinación obtenidos fueron $R^2 = 0,9999$ para $\Gamma_{8ab}(t_{2g})$, $R^2 = 0,9999$ para $\Gamma_{8ab}(e_g)$ y $R^2 = 0,9999$ para $\Gamma_{8cd}(t_{2g}, e_g)$. Estos resultados indican que más del 99,9 % de la variación observada en las entropías puede explicarse únicamente mediante la razón ξ_{3d}/Dq.

Esta correlación lineal concuerda precisamente con lo que predijeron Robles-Páez et al. (2026),

quienes explican que la entropía de entrelazamiento espín–órbita no se correlaciona con ningún parámetro individual (ξ_{3d}, Dq, B o C), sino que se relaciona de forma lineal con la razón adimensional ξ_{3d}/Dq. Cuando ξ_{3d}/Dq aumenta, la contribución relativista adquiere una mayor importancia respecto al campo cristalino y se favorece la mezcla entre los grados de libertad orbitales y de espín. Por el contrario, cuando ξ_{3d}/Dq disminuye, el campo cristalino domina la estructura electrónica y los estados se vuelven progresivamente más separables.

Las pendientes obtenidas para las variaciones de entropía respecto a la razón ξ_{3d}/Dq presentan signos diferentes según el estado electrónico considerado. Para el estado $\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$, la pendiente es negativa, mientras que para los estados $\Gamma_8^{ab}(e_g)$ y $\Gamma_8^{cd}(t_{2g}, e_g)$ las pendientes son positivas. Este comportamiento concuerda con los valores reportados en la 10: al aumentar la razón ξ_{3d}/Dq, la variación de entropía de $\Gamma_8^{ab}(t_{2g})$ se hace más negativa, mientras que las correspondientes a los otros dos estados aumentan. Estas diferencias evidencian que la respuesta de cada estado electrónico frente al acoplamiento espín–órbita depende de su composición electrónica y de la interacción con el campo cristalino.

La relación observada entre ξ_{3d}/Dq y las entropías calculadas es coherente con el formalismo relativista empleado, en el cual la competencia entre el acoplamiento espín–órbita y el campo cristalino determina la mezcla de las componentes orbitales y de espín. No obstante, debido a que ambas magnitudes se obtienen mediante el mismo marco teórico y a partir de parámetros espectroscópicos relacionados, esta correspondencia debe interpretarse como una consistencia interna de los resultados calculados y no como una validación experimental independiente. En este sentido, el análisis permite describir cómo varían las entropías estimadas con la composición de los vidrios, sin establecer por sí solo una demostración experimental del entrelazamiento espín–orbital.

En conjunto, las correlaciones obtenidas demuestran que la razón ξ_{3d}/Dq constituye el parámetro fundamental que controla el entrelazamiento espín–órbita en los vidrios de aluminofosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}. Asimismo, evidencian que dicho entrelazamiento puede modularse mediante cambios en la concentración de Cr^{3+}, estableciendo una conexión directa entre los parámetros espectroscópicos tradicionales y la información cuántica contenida en los estados electrónicos

relativistas del ion Cr^{3+}.

Con el propósito de analizar el mecanismo responsable del entrelazamiento espín–órbita observado, se evaluaron los parámetros relativistas que describen la mezcla entre los estados Γ_{8ab} y Γ_{8cd}.

Tabla 11. *Parámetro de mezcla δ y autovalores reducidos λ para cada concentración de cromo.*

Muestra	δ	λ^{+}_{ab} ($\times 10^{-5}$)	λ^{-}_{ab}	λ^{+}_{cd} ($\times 10^{-4}$)	λ^{-}_{cd}
Cr 0,25 %	0,2386	8,980	0,3332	2,694	0,9997
Cr 0,50 %	0,2389	9,137	0,3332	2,741	0,9997
Cr 0,75 %	0,2377	8,538	0,3332	2,561	0,9997
Cr 1,00 %	0,2366	7,968	0,3333	2,390	0,9998
Cr 1,25 %	0,2358	7,623	0,3333	2,287	0,9998
Cr 1,50 %	0,2356	7,490	0,3333	2,247	0,9998
Cr 1,75 %	0,2351	7,289	0,3333	2,187	0,9998
Cr 2,00 %	0,2354	7,420	0,3333	2,226	0,9998

La investigación de Stamokostas y Fiete (2018) que el acoplamiento espín–órbita puede inducir una mezcla efectiva entre los orbitales e_g y t_{2g}, incluso en sistemas donde el campo cristalino posee una magnitud considerable. En particular, estos autores mostraron que la contribución de los orbitales nominalmente vacíos puede ser significativa cuando existe acoplamiento espín–órbita, modificando la composición de los estados electrónicos y sus propiedades magnéticas. Este comportamiento se manifiesta explícitamente en el formalismo relativista empleado en este trabajo, donde la intensidad de dicha mezcla está controlada por el parámetro de mezcla δ (Ecuación 31).

Dentro del formalismo relativista empleado en este trabajo, la intensidad de dicha mezcla se encuentra gobernada por el parámetro δ, cuyos valores oscilan entre 0,2351 y 0,2389. Aunque las variaciones son pequeñas, se observa una disminución gradual al aumentar la concentración de Cr^{3+}. Esto indica que la interacción responsable de la mezcla entre estados de carácter e_g y t_{2g} se debilita ligeramente conforme aumenta el contenido de cromo. En consecuencia, los estados electrónicos

presentan una menor contribución de componentes mezcladas por efectos relativistas. Este resultado es coherente con la disminución observada en las entropías de von Neumann y refuerza la idea de que el entrelazamiento espín–orbital se debilita gradualmente con el aumento de la concentración de Cr^{3+}.

Los autovalores λ^{+}_{ab} y λ^{-}_{ab} presentan magnitudes del orden de 10^{-4}, mientras que λ^{+}_{cd} y λ^{-}_{cd} permanecen próximos a 0,333 y 1, respectivamente. Esta distribución indica que las funciones de onda están dominadas por una componente principal, mientras que la contribución de las componentes mezcladas es relativamente reducida. Por tanto, la estructura electrónica de los vidrios estudiados se encuentra próxima al límite de campo cristalino dominante, donde el acoplamiento espín–órbita actúa como una perturbación relativamente débil.

Particularmente, el comportamiento de λ^{-}_{cd} resulta significativo debido a que permanece prácticamente igual a la unidad para todas las composiciones estudiadas. Esto indica que el espinor Γ_{8cd} conserva prácticamente todo su carácter dominante y experimenta únicamente pequeñas correcciones relativistas. De forma análoga, los valores reducidos de λ^{+}_{cd} reflejan que la mezcla adicional inducida por el acoplamiento espín–órbita es limitada, en concordancia con los bajos valores de entropía obtenidos.

En conjunto, estos resultados indican que la estructura electrónica de los vidrios de aluminofosfato continúa estando gobernada principalmente por el campo cristalino, mientras que el acoplamiento espín–órbita introduce modificaciones relativamente pequeñas, aunque cuantificables. La disminución observada en δ al aumentar la concentración de Cr^{3+} revela que la mezcla inducida por efectos relativistas se reduce progresivamente, favoreciendo estados electrónicos cada vez más cercanos al límite de campo cristalino dominante (Pérez-Torres, 2024). De esta forma, el análisis de δ y de los autovalores λ complementa la información suministrada por los parámetros espectroscópicos tradicionales (Dq, B, C y ξ), estableciendo un vínculo directo entre la espectroscopía óptica y las propiedades cuánticas del ion Cr^{3+} en la matriz vítrea.

4.2. Análisis por fluorescencia de rayos X e influencia del precursor sobre la incorporación de Cr^{3+} en los vidrios AlPO:Mn,Cr

Con el objetivo de evaluar la influencia del precursor de cromo sobre las propiedades ópticas de los vidrios AlPO:Mn,Cr, se sustituyó el tris(acetilacetonato) de cromo(III), $Cr(acac)_3$, utilizado en la primera serie de muestras, por tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, manteniendo inicialmente las mismas concentraciones nominales de cromo (0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 %).

Los espectros de absorción UV-Vis mostraron diferencias significativas entre ambas series de muestras. Mientras que los vidrios preparados utilizando $Cr(acac)_3$ presentaron valores de absorbancia compatibles con el análisis espectroscópico en todo el intervalo de concentraciones estudiado, las muestras sintetizadas empleando tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado exhibieron absorbancias considerablemente mayores. En particular, incluso la muestra con una concentración nominal de 0,25 % de Cr presentó valores de absorbancia superiores a la unidad, lo que dificultó su caracterización espectroscópica cuantitativa.

Esta limitación está relacionada con la disminución de la transmitancia a medida que aumenta la absorbancia. De acuerdo con la ley de Beer–Lambert, la absorbancia se expresa como

$$A = -\log_{10}(T) \tag{73}$$

donde A representa la absorbancia y T corresponde a la transmitancia de la muestra. La transmitancia también puede expresarse en función de la intensidad de la radiación incidente y de la radiación transmitida como

$$T = \frac{I}{I_0}, \tag{74}$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente e I es la intensidad de la radiación transmitida.

Cuando la absorbancia alcanza un valor de $A = 1$, la transmitancia viene dada por

$$T = 10^{-1} = 0,10, \tag{75}$$

lo que significa que únicamente el 10 % de la radiación incidente atraviesa la muestra. De manera análoga, para una absorbancia de $A = 2$, la transmitancia disminuye al 1 %, mientras que para $A = 3$ se reduce hasta aproximadamente el 0,1 %.

En consecuencia, a medida que aumenta la absorbancia, la intensidad de la señal que alcanza el detector disminuye considerablemente. Bajo estas condiciones, pequeñas fluctuaciones instrumentales y contribuciones del ruido de fondo adquieren una mayor importancia relativa, lo que incrementa la incertidumbre experimental y puede reducir la precisión en la determinación de parámetros espectroscópicos.

Debido a esta limitación experimental, fue necesario preparar nuevas composiciones con menores contenidos nominales de cromo. A partir de estas pruebas, se determinó que una concentración nominal de 0,15 % de Cr permitía obtener espectros de absorción dentro de un intervalo adecuado para la medición y el posterior análisis espectroscópico.

Figura 13

Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (0,15 %), utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ *como precursor de cromo, con ajuste mediante el modelo de Neuhauser–Bussière.*

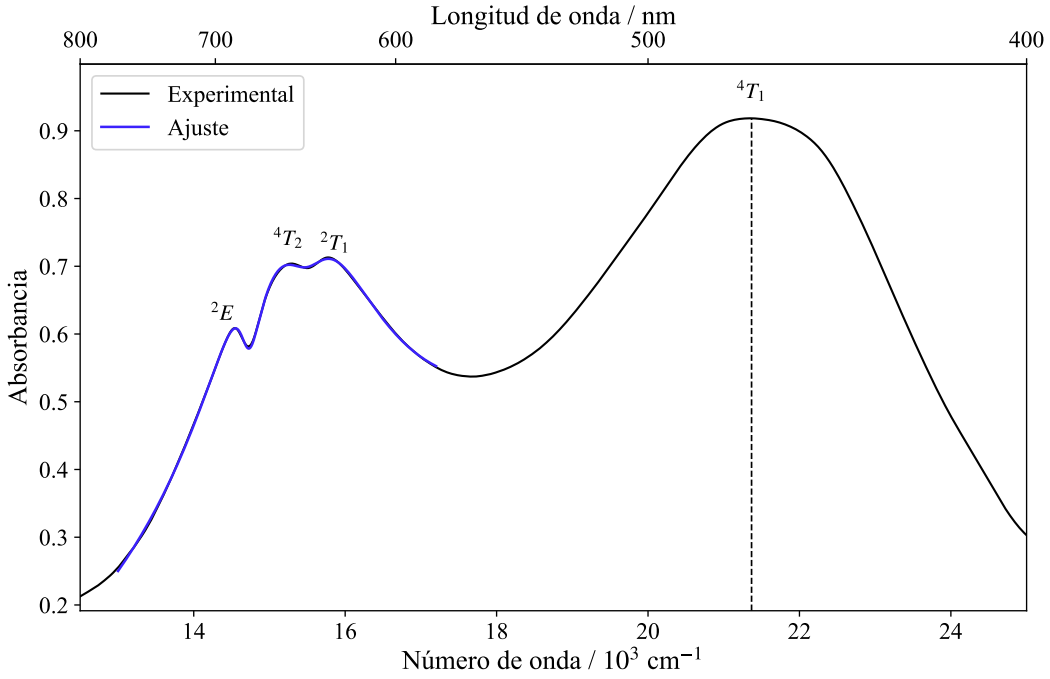
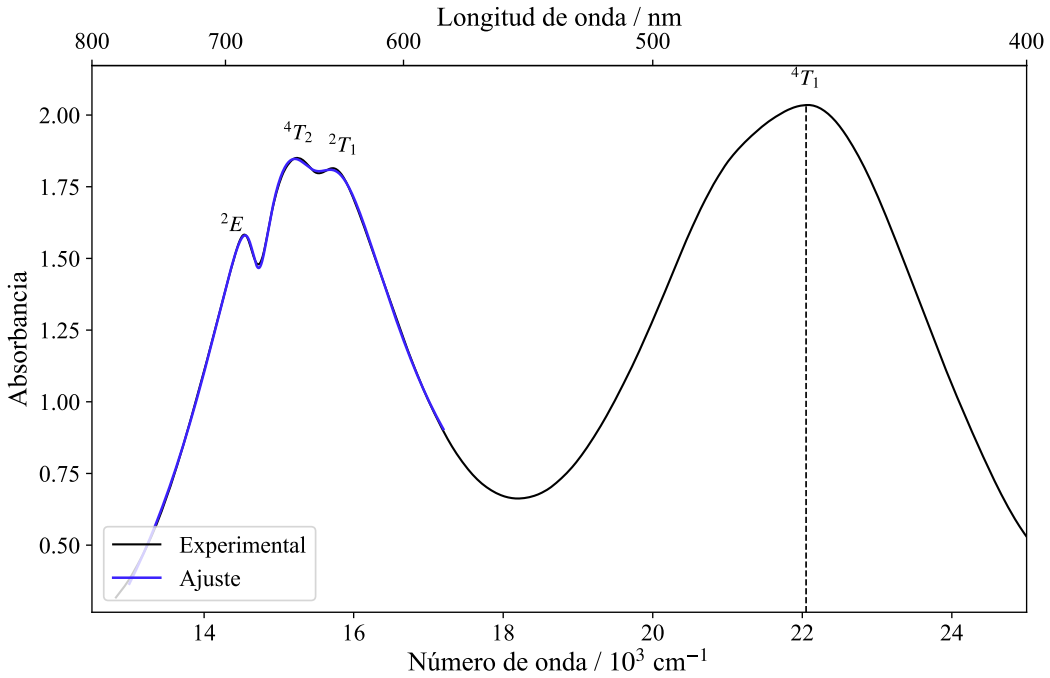


Figura 14

Espectro UV-Vis experimental de un vidrio fosfatado dopado con Mn (2 %) y Cr (0,50 %), utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ *como precursor de cromo, con ajuste mediante el modelo de Neuhauser–Bussière.*



Como se muestra en la Figura 14, la muestra dopada con 0,5 % de Cr exhibe valores de absorbancia superiores a 1 en una amplia región espectral, alcanzando valores máximos cercanos a 2.

Con el propósito de comprender el origen de este comportamiento, se realizaron medidas cuantitativas mediante fluorescencia de rayos X (XRF) sobre muestras con una concentración nominal de 0,75 % de Cr, preparadas utilizando ambos precursores. Los resultados mostraron que el vidrio obtenido a partir de tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado presentó una concentración efectiva de cromo superior a la determinada para la muestra preparada utilizando $Cr(acac)_3$.

Esta diferencia evidencia que la cantidad de cromo finalmente incorporada a la matriz vítrea no depende exclusivamente de la concentración nominal empleada durante la síntesis, sino que también puede estar condicionada por la naturaleza química del precursor utilizado. En particular, las diferencias observadas mediante XRF permiten relacionar la mayor concentración efectiva de Cr con los valores de absorbancia más elevados registrados en las muestras preparadas a partir del tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado.

A continuación, se presentan los espectros de fluorescencia de rayos X correspondientes a las muestras preparadas con cada uno de los precursores, con el fin de comparar la incorporación de cromo en la matriz vítrea.

Figura 15

Espectro XRF de un vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+} al 0,75 % y Mn^{2+} al 2 %, utilizando $Cr(acac)_3$ *como precursor de iones de cromo.*

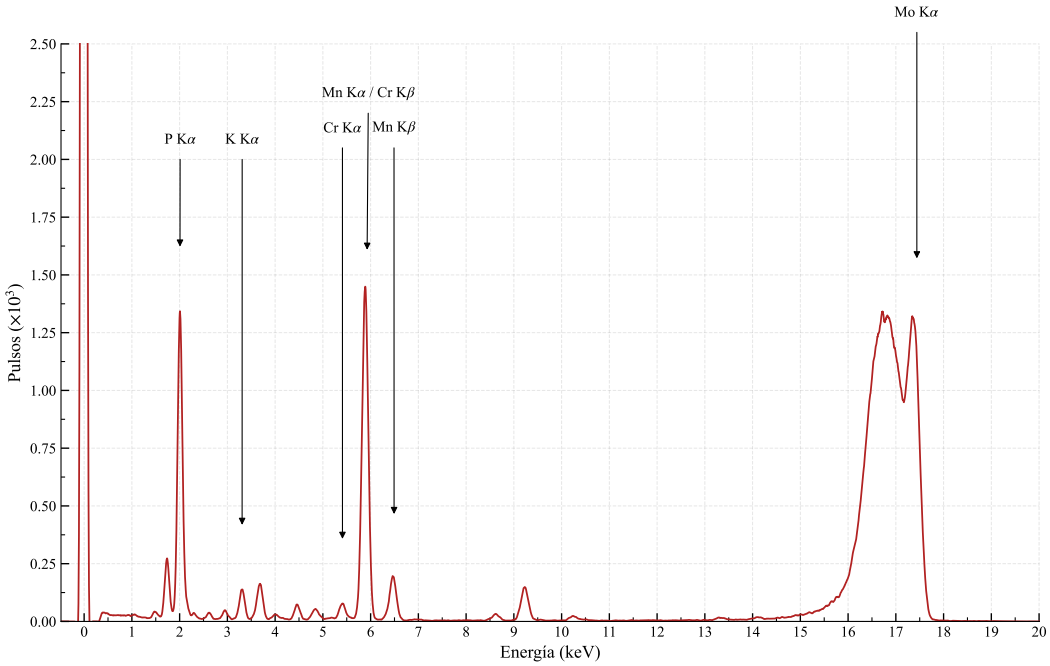
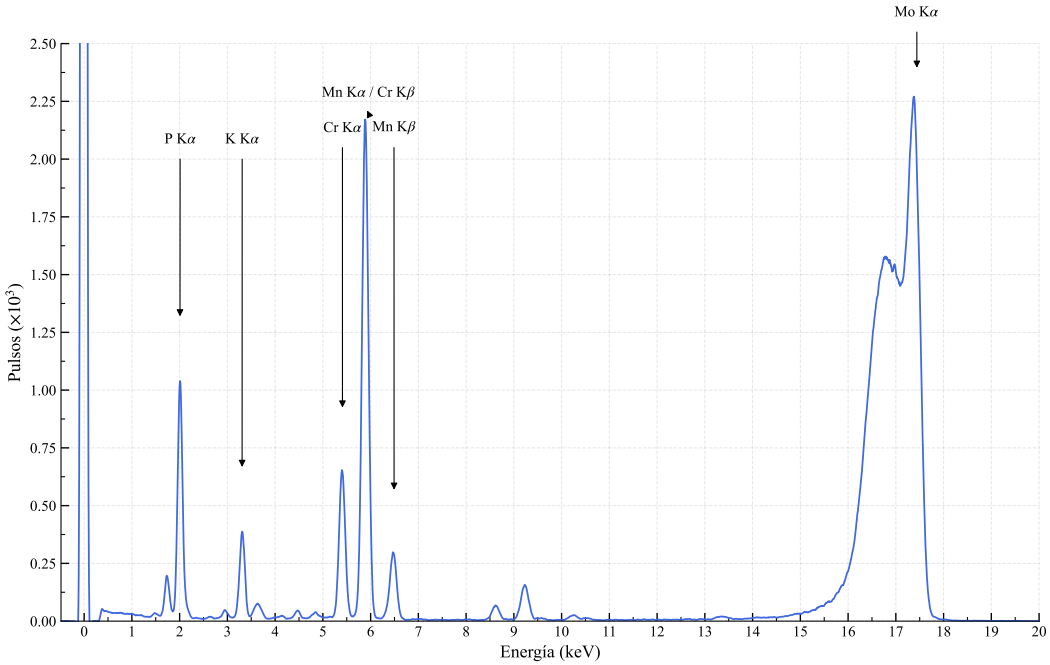


Figura 16

Espectro XRF de un vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+} al 0,75 % y Mn^{2+} al 2 %, utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ *como precursor de iones de cromo.*



Los espectros de fluorescencia de rayos X muestran una señal intensa alrededor de $2,01\,\text{keV}$, correspondiente a la transición $\text{P, K}\alpha$ del fósforo, principal constituyente de la red fosfatada. Asimismo, se observa una señal cercana a $3,31\,\text{keV}$, asociada a la línea $\text{K, K}\alpha$ del potasio.

En la región comprendida entre 5 y $7\,\text{keV}$ se identifican las señales características de los elementos dopantes. La señal localizada alrededor de $5,41\,\text{keV}$ fue asignado a la línea $\text{Cr, K}\alpha$, mientras que la banda centrada en torno a $5,90\,\text{keV}$ corresponde principalmente a la transición $\text{Mn, K}\alpha$. Debido a la proximidad energética entre $\text{Mn, K}\alpha$ ($\sim 5899\,\text{eV}$) y $\text{Cr, K}\beta$ ($\sim 5947\,\text{eV}$), ambas contribuciones pueden aparecer parcialmente solapadas cuando se emplean detectores de resolución moderada. Finalmente, la señal observada alrededor de $6,49\,\text{keV}$ se atribuye a la línea $\text{Mn, K}\beta$. Estas asignaciones concuerdan con las energías características reportadas para las emisiones de Cr y Mn en estudios de fluorescencia y emisión de rayos X (Jabua et al., 2016; Sarode, 1993; Tamaki, 1995).

Adicionalmente, las señales observadas alrededor de $17,4$ y $19,6\,\text{keV}$ corresponden a las líneas características $\text{Mo, K}\alpha$ y $\text{Mo, K}\beta$, respectivamente, procedentes de la fuente de excitación del equipo S2 PICOFOX, por lo que no forman parte de la composición química del vidrio.

Desde el punto de vista físico, estas señales se originan a partir de procesos de relajación electrónica en las capas internas de los átomos. Cuando la radiación incidente produce una vacancia en la capa K, esta es ocupada por electrones procedentes de niveles energéticos superiores. Las transiciones $\text{L} \rightarrow \text{K}$ generan las líneas $\text{K}\alpha$, mientras que las transiciones $\text{M} \rightarrow \text{K}$ originan las líneas $\text{K}\beta$ (Sarode, 1993; Tamaki, 1995).

Debido a que las diferencias de energía entre dichos niveles son características de cada elemento, las posiciones de los picos observados constituyen una huella elemental que permite identificar la presencia de fósforo, potasio, cromo y manganeso en la matriz vítrea.

Tabla 12. *Identificación de las líneas características observadas en el espectro de fluorescencia de rayos X.*

Elemento	Línea	Transición electrónica	Energía teórica (keV)	Energía observada (keV)	Referencia
P	Kα	L → K	2.01	~2.01	(Bearden, 1967)
K	Kα	L → K	3.31	~3.31	(Bearden, 1967)
Cr	Kα	L → K	5.41	~5.41	(Sarode, 1993)
Mn	Kα	L → K	5.90	~5.90	(Jabua et al., 2016)
Cr	Kβ	M → K	5.95	Solapada con Mn Kα	(Sarode, 1993) (Tamaki, 1995)
Mn	Kβ	M → K	6.49	~6.49	(Limandri et al., 2010)
Mo	Kα	L → K	17.44	~17.4	(Bearden, 1967)

La presencia de las líneas K Kα (~3,31 keV) y K Kβ (~3,59 keV) confirma la incorporación de potasio en las muestras analizadas. En el caso de los vidrios preparados utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, la presencia de este elemento resulta esperable, ya que el precursor incorpora tres iones K^+ por cada complejo de cromo utilizado durante la síntesis. Como consecuencia, parte del potasio permanece en el fundido y se incorpora a la matriz vítrea, dando origen a las señales características observadas en los espectros XRF.

Por otra parte, en las muestras preparadas con $Cr(acac)_3$, el potasio no forma parte ni de la composición nominal del vidrio ni de la ruta de síntesis del precursor, por lo que las señales observadas deben atribuirse a cantidades traza procedentes de impurezas presentes en las materias primas o a contaminación introducida durante el proceso de fusión. Dado que la fluorescencia de rayos X presenta una elevada sensibilidad para la detección de elementos alcalinos, incluso pequeñas concentraciones residuales de potasio pueden originar picos claramente identificables.

La mayor intensidad relativa de las señales K Kα y K Kβ observada en los vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ proporciona evidencia adicional de la contribución de este precursor a la incorporación de potasio en la matriz vítrea. Por tanto, la presencia de potasio en los espectros puede interpretarse como una combinación entre la composición química del precursor oxalatado y

pequeñas contribuciones secundarias asociadas a impurezas del proceso de síntesis.

La comparación de los espectros correspondientes a ambos precursores revela diferencias apreciables en la intensidad de la línea Kα del cromo. En el vidrio preparado utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, dicha señal presenta una intensidad notablemente superior a la observada en la muestra sintetizada con $Cr(acac)_3$. Esta diferencia fue confirmada mediante el análisis cuantitativo realizado por el software del equipo XRF, el cual determinó una concentración de cromo de **7,83 mg·L^{-1}** para la muestra preparada con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ y de **1,349 mg·L^{-1}** para el vidrio obtenido utilizando tris(acetilacetonato) de cromo(III). Por consiguiente, para una misma concentración nominal de 0,75 % de Cr, el empleo del precursor oxalatado produce una incorporación efectiva de cromo aproximadamente 5,8 veces superior a la obtenida con el precursor acetilacetonato.

Equivalentemente,

$$\frac{C_{\mathrm{Cr,ox}}}{C_{\mathrm{Cr,acac}}} = \frac{7,83}{1,349} \approx 5,8 \tag{76}$$

lo que corresponde a un incremento aproximado del **480 %** en la concentración efectiva de cromo incorporado.

Este resultado demuestra que la concentración nominal del dopante empleado durante la síntesis no representa necesariamente la cantidad real de cromo incorporada al material final. Por tanto, vidrios preparados con la misma composición nominal pueden presentar concentraciones efectivas significativamente diferentes dependiendo de la naturaleza química del precursor utilizado. Desde un punto de vista metodológico, este hallazgo pone de manifiesto que la formulación nominal no constituye un criterio suficiente para comparar las propiedades ópticas de diferentes sistemas dopados. Además, para establecer comparaciones cuantitativas de absorbancia mediante la ley de Beer-Lambert es necesario considerar tanto la concentración efectiva del dopante como el espesor de las muestras. En este trabajo, al no haberse registrado este último parámetro, las diferencias de intensidad absoluta entre los espectros deben interpretarse con precaución.

Por el contrario, las concentraciones de manganeso obtenidas mediante XRF muestran diferencias mucho menores, con valores de 22,22 mg·L^{-1} y 18,87 mg·L^{-1} para las muestras preparadas con

$K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ y $Cr(acac)_3$, respectivamente. Esta relativa estabilidad en el contenido de Mn explica la similitud observada en las intensidades de las líneas Mn Kα y Mn Kβ entre ambos espectros. En consecuencia, las diferencias observadas en la composición química de los materiales se deben principalmente a cambios en la incorporación de cromo y no a variaciones significativas en la concentración de manganeso.

La relación Cr/Mn calculada a partir de las concentraciones experimentales aumenta de 0,071 para el vidrio preparado con $Cr(acac)_3$ a 0,352 para el vidrio obtenido con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. Este cambio confirma que el uso de diferentes precursores altera significativamente el balance relativo entre ambos dopantes dentro de la matriz vítrea.

La notable diferencia en la concentración efectiva de cromo puede explicarse considerando el comportamiento térmico de ambos precursores. Semyannikov et al. (2005) determinaron que el tris(acetilacetonato) de cromo(III) es un complejo molecular que presenta una volatilidad relativamente elevada, posee una entalpía de sublimación de $127,28 \pm 0,22$ kJ·mol^{-1} y una presión de vapor apreciable, características que favorecen su paso a fase gaseosa durante el calentamiento. Estas propiedades explican su utilización como precursor en procesos de deposición química en fase vapor y sugieren que una fracción del cromo puede perderse durante la etapa de fusión antes de incorporarse al fundido vítreo.

Por el contrario, según House y Blumthal (1980), complejos oxalato de Cr(III), como el tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, experimentan un proceso de descomposición térmica diferente. Durante el calentamiento, el complejo pierde inicialmente las moléculas de agua de hidratación y, posteriormente, se descompone liberando productos gaseosos derivados de los grupos oxalato (CO y CO_2), mientras el cromo permanece en residuos sólidos ricos en óxidos. Como consecuencia, una fracción significativamente mayor del metal permanece dentro del sistema durante la síntesis y puede incorporarse a la matriz vítrea. Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo son consistentes con este comportamiento, ya que la concentración efectiva de cromo determinada por XRF aumenta aproximadamente seis veces cuando se emplea el precursor oxalatado.

Desde el punto de vista óptico, este resultado constituye una explicación directa de las diferencias observadas en los espectros UV-Vis. De acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la absorbancia es proporcional a la concentración de centros absorbentes presentes en el material. Por tanto, el incremento de aproximadamente 5,8 veces en la concentración de cromo incorporado debe producir un aumento significativo de la intensidad de absorción. Esta interpretación es consistente con el comportamiento experimental observado, ya que las composiciones preparadas con trisoxalatocromato de potasio trihidratado alcanzaron absorbancias superiores a la unidad incluso para concentraciones nominales relativamente bajas, mientras que las muestras preparadas con $Cr(acac)_3$ permanecieron dentro del rango adecuado para el análisis espectroscópico.

Por otra parte, diversos estudios espectroscópicos realizados en vidrios fosfatados dopados con cromo muestran que el ion Cr^{3+} ocupa generalmente sitios octaédricos distorsionados dentro de la red vítrea y que sus propiedades ópticas dependen de manera sensible de su entorno local. Haouari et al. (1996) reportaron que las variaciones en los parámetros de campo cristalino y covalencia modifican la intensidad y posición de las bandas de absorción asociadas al Cr^{3+}. Asimismo, Sambasiva Rao et al. (2018) reportaron que las propiedades ópticas y espectroscópicas del cromo en vidrios fosfatados presentan una fuerte dependencia con la concentración del dopante y las condiciones de síntesis, reflejando variaciones en el entorno químico local del ion de cromo.

Aunque los resultados de fluorescencia de rayos X demuestran que el precursor empleado modifica significativamente la concentración efectiva de cromo incorporada al vidrio, no puede descartarse que también existan diferencias en los estados de oxidación de las especies presentes. En particular, Sarode (1993) observó que las líneas Kα del cromo presentan variaciones sistemáticas con el estado de oxidación, mientras que Tamaki (1995) reportó cambios en las relaciones de intensidad Kβ/Kα asociados a modificaciones en la configuración electrónica del metal. Por otro lado, diversos estudios han mostrado que los vidrios de fosfato favorecen la estabilización de especies relativamente reducidas de metales de transición. Asimismo, Brendebach et al. (2005), mediante espectroscopía XANES, demostraron que en vidrios metafosfato dopados con manganeso la especie predominante corresponde a Mn^{2+}, mientras que únicamente una pequeña fracción se encuentra como Mn^{3+}.

Adicionalmente, se ha reportado que en sistemas codopados con cromo y manganeso pueden establecerse procesos redox acoplados entre las especies Cr^{6+}/Cr^{3+} y Mn^{3+}/Mn^{2+}, cuya distribución depende de la temperatura y de la historia térmica del material (Kido et al., 2005a, 2005b). Sin embargo, dado que en el presente trabajo no se realizaron medidas específicas de estado de oxidación, no es posible determinar experimentalmente la distribución de estas especies en los vidrios estudiados.

En particular, la reacción redox propuesta:

$$Cr^{6+} + 3\,Mn^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3\,Mn^{3+}$$

sugiere la posibilidad de procesos de transferencia electrónica entre las especies de cromo y manganeso durante la fusión y el enfriamiento del vidrio. En esta reacción, un ion Cr^{6+} acepta tres electrones para reducirse a Cr^{3+}, mientras que tres iones Mn^{2+} ceden un electrón cada uno y se oxidan a Mn^{3+}. Estos procesos podrían modificar la distribución de estados de oxidación presentes en la matriz vítrea y, por consiguiente, influir sobre sus propiedades ópticas y electrónicas. Sin embargo, dado que la fluorescencia de rayos X convencional proporciona únicamente información elemental y no permite distinguir de forma directa entre diferentes estados de oxidación, los resultados obtenidos en este trabajo no permiten establecer experimentalmente la distribución Cr^{3+}/Cr^{6+} ni Mn^{2+}/Mn^{3+}. La determinación de dichas especies requeriría técnicas complementarias como XANES, XPS o EPR, capaces de proporcionar información sobre el entorno electrónico local de los iones de transición (Brendebach et al., 2005; Villain et al., 2007).

Los resultados obtenidos mediante XRF demuestran que la naturaleza química del precursor constituye un parámetro determinante para controlar la incorporación de cromo en los vidrios AlPO:Mn,Cr. En particular, el empleo de tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado favorece una incorporación significativamente mayor del dopante que el tris(acetilacetonato) de cromo(III), produciendo concentraciones efectivas de cromo aproximadamente 5,8 veces superiores para una misma concentración nominal. Este incremento se refleja directamente en la respuesta óptica del material y explica las elevadas absorbancias observadas en los espectros UV-Vis. Estos resultados

ponen de manifiesto que la concentración nominal del dopante no constituye necesariamente un indicador fiable de la cantidad real de cromo incorporada a la matriz vítrea, siendo indispensable complementar los estudios espectroscópicos con técnicas cuantitativas de análisis elemental. Adicionalmente, los antecedentes bibliográficos sugieren que el precursor empleado podría influir no sólo en la eficiencia de incorporación del cromo, sino también en los equilibrios redox locales del sistema Cr-Mn. Sin embargo, la confirmación de este efecto requiere técnicas específicas de determinación de estados de oxidación, tales como XANES, XPS o EPR, por lo que constituye una línea de investigación de interés para trabajos futuros.

Por otra parte, para evaluar la influencia del precursor sobre el entorno electrónico del ion Cr^{3+} en la matriz vítrea, se compararon los parámetros espectroscópicos obtenidos para los vidrios preparados utilizando tris(acetilacetonato) de cromo(III), $Cr(acac)_3$, y tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Esta comparación resulta particularmente relevante debido a que el análisis por fluorescencia de rayos X mostró que el precursor oxalatado favorece una incorporación efectiva de cromo aproximadamente 5,8 veces superior a la obtenida con $Cr(acac)_3$, a pesar de emplearse concentraciones nominales similares.

Tabla 13. *Energías de las transiciones electrónicas del* Cr^{3+} *en el vidrio de fosfato codopado con* Mn^{2+} *utilizando* $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ *como precursor de iones cromo.*

Vidrio de fosfato	**Energía (cm^{-1})**			
	^2E	$^4T_2$	$^2T_1$	$^4T_1$
Cr 0,15 %	14712	15250	15512	21368

Tabla 14. *Parámetros de campo cristalino (Dq), Racah (B, C) y sus relaciones para el vidrio de fosfato codopado con* Mn^{2+} *utilizando* $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ *como precursor de iones cromo.*

Vidrio de fosfato	Dq **(cm^{-1})**	B **(cm^{-1})**	C **(cm^{-1})**	Dq/B	C/B
Cr 0,15 %	1525	612	2734	2,49	4,47

Tabla 15. *Constante de acoplamiento espín–órbita ξ_{3d}, relación ξ_{3d}/Dq y variaciones de entropía ΔS_{SO} para los subniveles Γ_8 del vidrio de fosfato codopado con Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ como precursor de iones cromo.*

Muestra	Dq	ξ_{3d}	ξ_{3d}/Dq	$\Delta S_{SO}/10^{-4}$		
	cm^{-1}	**cm^{-1}**		$\Gamma_8^{ab}\,(t_{2g})$	$\Gamma_8^{ab}\,(e_g)$	$\Gamma_8^{cd}\,(t_{2g}, e_g)$
Cr 0,15 %	1525	201	0,1317	-0,8560	12,80	34,32

El valor obtenido para el parámetro de campo cristalino del vidrio preparado con tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado fue de 1525 cm^{-1}. Este resultado coincide estrechamente con los valores reportados para otros vidrios fosfatados dopados con Cr^{3+}.

En particular, Haouari et al. (1999) reportaron un valor de 1530 cm^{-1} para vidrios fosfatados de $BaO–K_2O–P_2O_5$, mientras que Ravikumar et al. (2003) obtuvieron un valor de 1545 cm^{-1} para vidrios de fosfato de cadmio. Estos resultados muestran que los valores del parámetro de campo cristalino dependen de la composición de la matriz vítrea y del entorno de coordinación del ion Cr^{3+}.

Las diferencias más significativas aparecen en el parámetro de Racah B. El valor obtenido para la muestra preparada con tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado fue de 612 cm^{-1}, mientras que la serie preparada con $Cr(acac)_3$ presentó valores comprendidos entre 589 y 710 cm^{-1}.

Considerando que para el ion libre Cr^{3+} se tiene $B_0 \approx 918$ cm^{-1}, se obtiene una razón nefelauxética:

$$\beta = \frac{B}{B_0} = \frac{612}{918} \approx 0,667. \tag{77}$$

Este resultado indica una disminución aproximada del 33 % respecto al ion libre. La reducción de B es superior a la observada en la mayoría de los vidrios fosfatados reportados en la literatura, donde normalmente se encuentran valores comprendidos entre 700 y 770 cm^{-1} (Haouari et al., 1999; Landry et al., 1967; Ravikumar et al., 2003). La disminución del parámetro B refleja una reducción de la repulsión interelectrónica entre los electrones $3d$ del ion Cr^{3+} y constituye una evidencia de

una mayor expansión de la nube electrónica.

La comparación con los vidrios preparados a partir de $Cr(acac)_3$ indica que el valor obtenido para la muestra sintetizada con precursor oxalatado se ubica dentro del intervalo correspondiente a las composiciones de menor concentración de cromo y supera los valores observados para las muestras más concentradas.

El valor obtenido para el parámetro C fue de 2734 cm^{-1}, con una relación $C/B = 4,47$. Estos valores son consistentes con los encontrados para la serie preparada con $Cr(acac)_3$, donde C/B varía entre $4,25$ y $4,50$. La estabilidad de la relación C/B indica que la estructura electrónica general del ion Cr^{3+} permanece esencialmente inalterada independientemente del precursor utilizado, comportamiento que también ha sido observado en otros sistemas fosfatados basados en Cr^{3+} (Haouari et al., 1999; Ravikumar et al., 2003).

Para el vidrio preparado con tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado se obtuvo una constante de acoplamiento espín–órbita de $\xi_{3d} = 201$ cm^{-1}. Este valor se encuentra dentro del intervalo observado para la serie preparada con $Cr(acac)_3$, donde ξ_{3d} presenta valores comprendidos entre 186 y 207 cm^{-1}. La relación $\xi_{3d}/Dq = 0,1317$ también es consistente con los valores obtenidos para la serie sintetizada mediante $Cr(acac)_3$. La proximidad entre estos resultados indica que el entorno electrónico local del ion Cr^{3+} es muy similar en ambas series de muestras. Además, la reducción de la constante de acoplamiento espín–órbita respecto al ion libre es coherente con un incremento del carácter covalente de los enlaces Cr–O y con el efecto nefelauxético asociado a la disminución del parámetro B (Taktak et al., 2016).

Las energías obtenidas para los niveles ^2E (14712 cm^{-1}), $^4T_2$ (15250 cm^{-1}) y $^2T_1$ (15512 cm^{-1}) resultan particularmente interesantes debido a su proximidad energética. La proximidad entre estos niveles confirma que el comportamiento espectroscópico del Cr^{3+} en la matriz AlPO estudiada es consistente con el reportado para otros sistemas fosfatados donde el ion ocupa sitios octaédricos distorsionados (Haouari et al., 1996, 1999).

El resultado más relevante de esta comparación es que el cambio de precursor modifica de manera drástica la cantidad de cromo incorporada al vidrio, pero no altera significativamente la naturaleza del

entorno de coordinación ocupado por el ion Cr^{3+}. De igual forma, los parámetros espectroscópicos obtenidos para ambos sistemas permanecen dentro de intervalos muy similares, particularmente para Dq, C/B y ξ_{3d}/Dq. Esto indica que el entorno local del Cr^{3+} continúa siendo esencialmente octaédrico en ambos casos y que la principal contribución del precursor oxalatado consiste en aumentar la eficiencia de incorporación del dopante, más que en modificar profundamente el campo cristalino generado por la matriz vítrea.

4.3. Fotoluminiscencia de vidrios fosfatados codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}

Figura 17

Espectros de fotoluminiscencia de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo

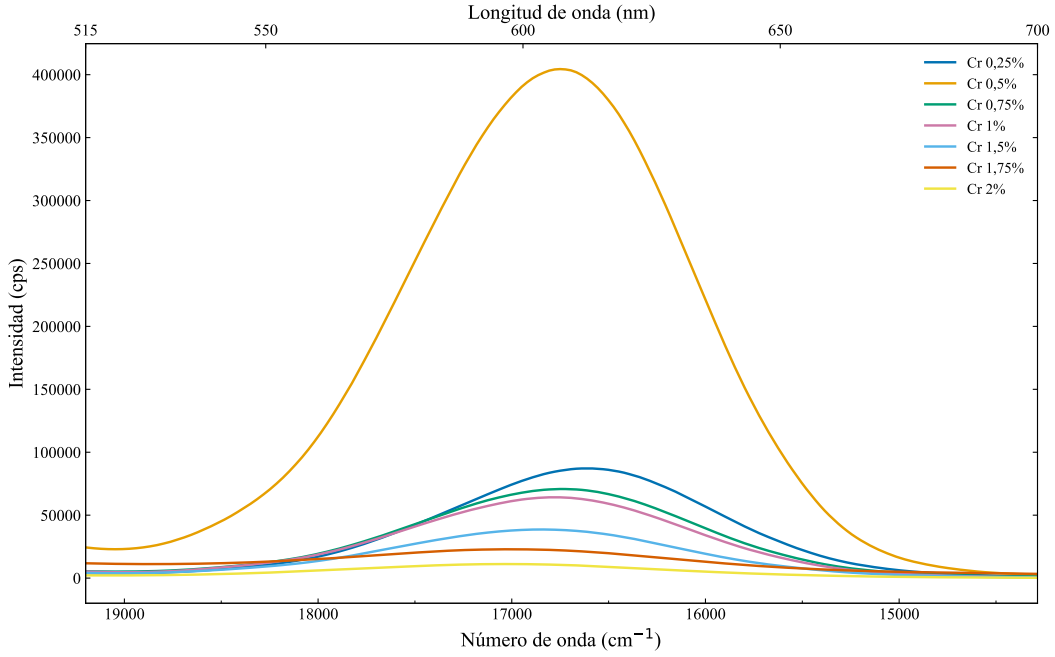
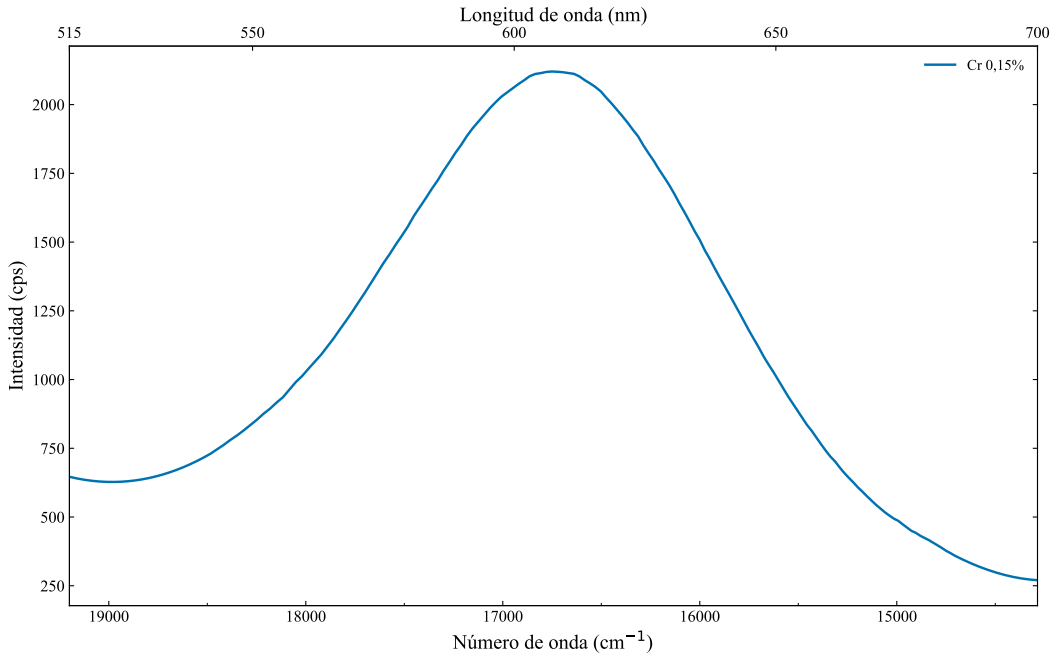


Figura 18

Espectros de fotoluminiscencia de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo



Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} (2 %) y diferentes concentraciones de Cr^{3+} presentan una banda ancha centrada alrededor de 16700 cm^{-1} (≈599 nm), cuya intensidad depende significativamente de la concentración de cromo incorporada en la matriz vítrea. La naturaleza ancha y no estructurada de esta señal es característica de materiales amorfos, donde existe una distribución continua de entornos locales alrededor de los centros emisores. Este comportamiento es consistente con el reportado para vidrios fosfatados dopados con manganeso, en los cuales el desorden estructural genera un ensanchamiento inhomogéneo de las bandas de emisión (Kawano et al., 2009; Kisilev & Reisfeld, 1984).

La posición espectral de la emisión permite atribuir esta banda principalmente a la transición

$$^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$$

del ion Mn^{2+} localizado en sitios octaédricos de la red vítrea. Kisilev y Reisfeld (1984) observaron emisiones entre 590 y 700 nm en vidrios fosfatados dopados con Mn^{2+}, mientras que Kawano et al.

(2009) reportaron bandas localizadas entre 610 y 630 nm asociadas a Mn^{2+} octaédrico en vidrios metafosfato. La buena concordancia entre estos resultados y la banda observada alrededor de 599 nm confirma que la luminiscencia visible del sistema está dominada por el manganeso divalente. Asimismo, la ausencia de una banda claramente definida alrededor de 520 nm sugiere que la fracción de Mn^{2+} localizada en sitios tetraédricos es reducida frente a la ocupación predominante de sitios octaédricos.

Desde el punto de vista fotofísico, la emisión observada corresponde principalmente a un proceso de fosforescencia. La transición $^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ implica un cambio de multiplicidad de espín, pasando de un estado excitado cuarteto ($S = 3/2$) a un estado fundamental sextete ($S = 5/2$). Debido a que se trata de una transición prohibida por espín ($\Delta S \neq 0$), la probabilidad de emisión radiativa es relativamente baja y los tiempos de vida suelen encontrarse en el rango de milisegundos, característica típica de procesos fosforescentes (Kisilev & Reisfeld, 1984; Xia et al., 2015). Parke et al. (1970) y Xia et al. (2015) reportaron tiempos de vida comprendidos entre aproximadamente 8 y 25 ms para Mn^{2+} en vidrios fosfatados, respaldando esta asignación. Por tanto, la banda visible observada en los espectros es consistente con una emisión de carácter fosforescente asociada al ion Mn^{2+}. Sin embargo, debido a que en este trabajo no se realizaron mediciones de tiempos de vida, esta asignación no puede confirmarse de forma concluyente.

Debe señalarse que las mediciones presentaron limitaciones experimentales importantes. Durante los ensayos se observó que la lámpara integrada del fluorímetro no generaba una intensidad suficiente para producir una señal detectable en las muestras estudiadas. Por esta razón, fue necesario incorporar una fuente externa basada en un láser de 410 nm colocado sobre la zona de medición. Debido a la geometría del montaje experimental, la alineación del haz láser con la muestra resultó compleja y requirió ajustes manuales para garantizar que la radiación incidiera sobre la región analizada del vidrio. En consecuencia, pequeñas variaciones en el posicionamiento de las muestras pudieron afectar las intensidades absolutas registradas. Por esta razón, las diferencias de intensidad entre las composiciones deben interpretarse con cautela, ya que no es posible establecer que correspondan exclusivamente a cambios en la respuesta fotoluminiscente del material.

A pesar de las limitaciones experimentales, los espectros obtenidos permitieron identificar una banda de emisión alrededor de 599 nm en los vidrios codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}. Sin embargo, las diferencias observadas en las intensidades registradas para las distintas concentraciones de cromo no permiten establecer una tendencia cuantitativa confiable. Esto se debe a que las mediciones estuvieron sujetas a variaciones en la alineación del láser y en el posicionamiento de las muestras, sin que se realizaran mediciones replicadas que permitieran evaluar la reproducibilidad de las intensidades. Adicionalmente, no se efectuó una corrección del efecto de filtro interno, que puede modificar la intensidad de emisión registrada debido a la absorción de la radiación de excitación y de la propia emisión por parte de la muestra. Por tanto, los resultados permiten confirmar la presencia de la banda asociada al Mn^{2+}, pero no establecer una relación directa entre la concentración de Cr^{3+} y la intensidad de fotoluminiscencia.

Desde el punto de vista fotofísico, diferentes mecanismos pueden producir una disminución de la intensidad de emisión, entre ellos la transferencia de energía, las interacciones entre centros emisores y los procesos de desactivación no radiativa (Eftink, 1991; Lakowicz & Weber, 1973). En sistemas que contienen simultáneamente Mn^{2+} y Cr^{3+}, estas interacciones podrían influir en la respuesta luminiscente del material. No obstante, debido a las limitaciones experimentales de las mediciones realizadas, no es posible establecer que alguno de estos mecanismos sea responsable de las diferencias de intensidad observadas entre las muestras. Su identificación requeriría estudios complementarios que incluyeran mediciones replicadas, corrección del efecto de filtro interno y determinación de tiempos de vida luminiscentes.

Adicionalmente, aunque los resultados experimentales no permiten demostrar de manera inequívoca la existencia de transferencia de energía entre Mn^{2+} y Cr^{3+}, esta posibilidad no puede descartarse completamente. La teoría de la transferencia resonante de energía desarrollada por Förster establece que la energía puede transferirse entre una especie donadora y una aceptora cuando existe superposición entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor (Förster, 1948). Posteriormente, Stryer (1978) demostró que dicha transferencia constituye un mecanismo extremadamente eficiente de desactivación de estados excitados cuando las especies

involucradas se encuentran suficientemente próximas. De igual manera, Wu y Brand (1994) señalaron que la transferencia de energía puede actuar como una vía de relajación competitiva frente a la emisión luminiscente convencional. Considerando que el Mn^{2+} emite alrededor de 599 nm y que el Cr^{3+} presenta bandas de absorción en la región visible (Haouari et al., 1999; Lachheb et al., 2017), no puede descartarse que existan procesos de transferencia de energía o interacción energética entre ambos centros. No obstante, la confirmación de este mecanismo requeriría estudios específicos de tiempos de vida y eficiencia de transferencia.

Aunque los resultados obtenidos en este trabajo no permiten demostrar directamente la existencia de transferencia energética $Mn^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ o $Cr^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, debido a la ausencia de mediciones de tiempos de vida y eficiencias de transferencia, este mecanismo constituye una posibilidad que podría investigarse en estudios posteriores. Para evaluar su participación sería necesario realizar experimentos específicos que permitan diferenciar los procesos de transferencia energética de otros fenómenos que pueden modificar la intensidad de emisión, como la absorción de la radiación de excitación y de emisión por parte de la propia muestra.

Por otra parte, no se detectó una banda de emisión claramente atribuible al ion Cr^{3+} dentro del intervalo espectral registrado. No obstante, esta ausencia no implica necesariamente que el cromo no presente luminiscencia. Haouari et al. (1999) demostraron que, en vidrios fosfatados donde el Cr^{3+} se encuentra sometido a campos cristalinos relativamente débiles, la emisión dominante corresponde a la transición $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, la cual aparece como una banda ancha localizada en la región del infrarrojo cercano. Posteriormente, Lachheb et al. (2017) reportaron que dicha emisión se encuentra típicamente entre 700 y 870 nm cuando el Cr^{3+} ocupa sitios octaédricos de baja intensidad de campo cristalino. Asimismo, Sharp et al. (1969) observaron en vidrios fosfatados dopados con Cr^{3+} una banda ancha centrada alrededor de 900 nm y la atribuyeron a la transición $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Los autores demostraron que la emisión presenta carácter fluorescente al encontrar una estrecha concordancia entre el tiempo de vida radiativo calculado ($\sim 12\ \mu$s) y el tiempo de vida experimental medido ($\sim 15\ \mu$s), consistente con la naturaleza permitida por espín de dicha transición. En consecuencia, la ausencia de una banda atribuible al Cr^{3+} en los espectros obtenidos

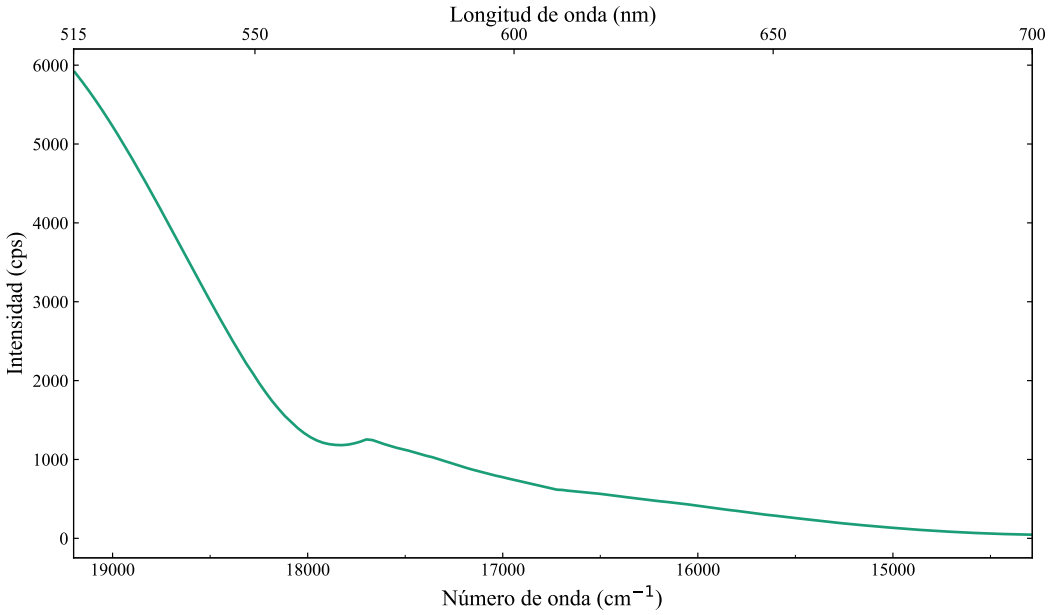
puede explicarse por las limitaciones espectrales del sistema experimental empleado, cuya ventana de detección no se extendía suficientemente hacia la región del infrarrojo cercano donde se espera observar la emisión característica de este ion.

En los vidrios estudiados, los parámetros de campo cristalino obtenidos previamente mediante espectroscopía UV-Vis indican que los iones Cr^{3+} se encuentran precisamente en este régimen de campo cristalino relativamente débil, por lo que la emisión esperada debería localizarse en la región del infrarrojo cercano. Sin embargo, el sistema experimental utilizado presentaba una sensibilidad limitada a longitudes de onda superiores a aproximadamente 800–850 nm. En consecuencia, la banda fluorescente característica del Cr^{3+} probablemente se encontraba fuera o en el límite de la ventana espectral accesible durante las mediciones, razón por la cual no fue posible observarla experimentalmente.

Con el fin de evaluar la influencia de la temperatura sobre la respuesta luminiscente, se registró adicionalmente el espectro de una muestra con 1,75 % de Cr después de su inmersión en nitrógeno líquido (Figura 19). A diferencia de los espectros obtenidos a temperatura ambiente, la banda intensa observada alrededor de 599 nm desapareció prácticamente por completo tras el enfriamiento, observándose únicamente una señal residual de baja intensidad.

Figura 19

Espectro de fotoluminiscencia del vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+} (1,75 %) y Mn^{2+} (2 %), utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo, después de la inmersión en nitrógeno líquido



En términos generales, la intensidad de emisión de un sistema depende del balance entre los procesos radiativos y no radiativos que tienen lugar después de la excitación. La temperatura puede modificar dicho equilibrio al alterar las constantes de velocidad de relajación, la distribución de población entre estados excitados próximos y la eficiencia de diferentes procesos de desactivación energética (Lakowicz, 2006). Asimismo, cambios en la temperatura pueden influir sobre el entorno local de los centros emisores y modificar las tasas de decaimiento radiativo y no radiativo, afectando significativamente la intensidad de emisión observada (Lakowicz & Balter, 1982; Lakowicz et al., 1983).

Aunque en numerosos materiales luminiscentes el enfriamiento suele incrementar la intensidad de emisión debido a la reducción de los procesos multifonónicos no radiativos, el comportamiento observado en este trabajo indica que la luminiscencia asociada a la banda centrada en 599 nm presenta una marcada dependencia térmica. Como consecuencia, cambios significativos en la intensidad luminiscente pueden producirse al variar la temperatura, dependiendo de los estados electrónicos involucrados y de las características del entorno local del centro emisor (Lakowicz,

2006).

Adicionalmente, en materiales amorfos como los vidrios fosfatados, los centros luminiscentes pueden encontrarse distribuidos en entornos locales no equivalentes debido al desorden estructural característico de la red vítrea (Kisilev & Reisfeld, 1984). Las variaciones de temperatura pueden modificar la dinámica de relajación energética asociada a estos entornos, alterando las probabilidades de desactivación radiativa y no radiativa. Asimismo, la temperatura puede afectar significativamente las tasas de decaimiento de los estados excitados y modificar tanto la intensidad como la forma de los espectros de emisión (Lakowicz, 2006). Estudios de Lakowicz y Balter (1982) y Lakowicz et al. (1983) mostraron además que la relajación del estado excitado y los procesos de redistribución energética son sensibles a las condiciones térmicas del entorno.

En consecuencia, la desaparición de la señal a 599 nm sugiere que la emisión observada no está controlada exclusivamente por la competencia entre emisión radiativa y relajación multifonónica, sino que involucra procesos de relajación cuya eficiencia depende de la temperatura. Las variaciones térmicas pueden modificar las tasas de decaimiento radiativo y no radiativo, la dinámica de relajación de los estados excitados y las interacciones entre los centros activos presentes en la red vítrea (Lakowicz, 2006; Lakowicz & Balter, 1982; Lakowicz et al., 1983). Debido a que en este trabajo no se realizaron medidas de tiempos de vida ni estudios espectroscópicos dependientes de la temperatura, no es posible identificar de manera concluyente el mecanismo responsable de la disminución observada. No obstante, los resultados demuestran claramente que la emisión asociada a la banda centrada en 599 nm presenta una fuerte dependencia térmica y que la temperatura constituye un parámetro crítico en la respuesta fotoluminiscente de estos vidrios.

La caracterización fotoluminiscente de los vidrios sintetizados utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ presentó dificultades significativamente mayores que las observadas para los vidrios obtenidos a partir de $Cr(acac)_3$. Mientras que para estos últimos fue posible registrar espectros en varias composiciones, en el caso del precursor oxalato únicamente se logró obtener un espectro representativo debido a la muy baja intensidad de señal registrada.

Este comportamiento puede relacionarse directamente con los resultados de absorción UV-Vis

discutidos previamente. Varias de las muestras preparadas con el precursor oxalato presentaron absorbancias superiores a la unidad en un amplio intervalo espectral. De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, el incremento de la absorbancia reduce exponencialmente la intensidad de radiación transmitida a través del material (Skoog et al., 2018). En muestras altamente absorbentes, una fracción significativa de la radiación excitadora es absorbida antes de penetrar completamente en la muestra, fenómeno conocido como **efecto filtro interno primario**. Como consecuencia, disminuye la cantidad de luz que alcanza las regiones más profundas del material, reduciendo el volumen efectivamente excitado y, por ende, la intensidad de emisión registrada (Lakowicz, 2006). Este efecto ha sido ampliamente documentado en sistemas luminiscentes de elevada absorbancia. En particular, Kubista et al. (1994) demostraron que incluso absorbancias moderadas pueden generar desviaciones significativas en las intensidades de fluorescencia medidas debido a la absorción de la radiación incidente y emitida. Asimismo, Yappert y Ingle (1989) demostraron que la absorción simultánea de la radiación de excitación y de emisión puede introducir errores importantes en la interpretación de espectros de fluorescencia de muestras ópticamente densas, afectando la relación entre la intensidad observada y la concentración real de especies luminiscentes. En consecuencia, la alta absorbancia de los vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ limita considerablemente el número de centros luminiscentes efectivamente excitados, contribuyendo a la débil respuesta fotoluminiscente observada.

A este fenómeno se suma un segundo mecanismo denominado **efecto filtro interno secundario** o **reabsorción interna**. En este caso, la radiación emitida por los centros luminiscentes debe atravesar nuevamente la muestra antes de alcanzar el detector. Cuando existen especies absorbentes cuyas bandas espectrales se superponen parcial o totalmente con la emisión registrada, una fracción de dicha radiación puede ser absorbida durante su trayecto, provocando una disminución adicional de la intensidad detectada. Este fenómeno constituye una de las principales causas de atenuación aparente de la fluorescencia en sistemas con elevada densidad óptica (Lakowicz, 2006).

Este mecanismo resulta particularmente relevante para los vidrios preparados a partir de $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ debido a la elevada concentración de Cr^{3+} presente en la matriz vítrea.

Diversos estudios han mostrado que este ion presenta bandas de absorción anchas e intensas en la región visible, particularmente alrededor de 450 y 650 nm, asociadas a las transiciones $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, respectivamente (Haouari et al., 1999; Lachheb et al., 2017). Considerando que la emisión atribuida al Mn^{2+} se localiza alrededor de 599 nm, una región espectral próxima a una de las bandas de absorción más intensas del Cr^{3+}, es razonable proponer que parte de la radiación emitida por los centros Mn^{2+} sea reabsorbida antes de abandonar la muestra. Como consecuencia, la intensidad registrada no depende únicamente de la eficiencia intrínseca de los procesos radiativos asociados al Mn^{2+}, sino también de fenómenos ópticos de absorción y reabsorción que reducen la cantidad de fotones capaces de alcanzar el detector.

En conjunto, los resultados de fotoluminiscencia indican que la respuesta óptica visible de los vidrios estudiados está dominada por centros Mn^{2+} octaédricos que presentan una emisión centrada alrededor de 599 nm. La intensidad luminiscente alcanza un máximo para la composición dopada con 0,5 % de Cr, evidenciando la existencia de una concentración óptima asociada al equilibrio entre procesos radiativos y no radiativos. Por otra parte, no se observó una banda de emisión claramente atribuible al Cr^{3+}, lo cual es consistente con la localización esperada de su emisión principal en la región del infrarrojo cercano y con las limitaciones espectrales del sistema experimental empleado (Haouari et al., 1999; Lachheb et al., 2017; Sharp et al., 1969). En las muestras obtenidas a partir de $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, la débil respuesta fotoluminiscente puede explicarse por la combinación de elevada absorbancia, efecto filtro interno, reabsorción de la emisión por parte del Cr^{3+} y posibles procesos de desactivación no radiativa (*quenching*), todos ellos favorecidos por el alto contenido efectivo de centros absorbentes en la matriz vítrea (Eftink, 1991; Kubista et al., 1994; Lakowicz & Weber, 1973; Yappert & Ingle, 1989).

Finalmente, la desaparición de la señal tras el enfriamiento con nitrógeno líquido evidencia una marcada dependencia de la respuesta fotoluminiscente con la temperatura. Aunque no es posible establecer de manera concluyente el mecanismo responsable de este comportamiento debido a la ausencia de estudios dependientes de la temperatura y medidas de tiempos de vida, los resultados sugieren la participación de procesos de relajación energética cuya eficiencia depende fuertemente

de las condiciones térmicas del sistema (Lakowicz, 2006).

4.4. Análisis por DSC

Figura 20

Termograma DSC del vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo

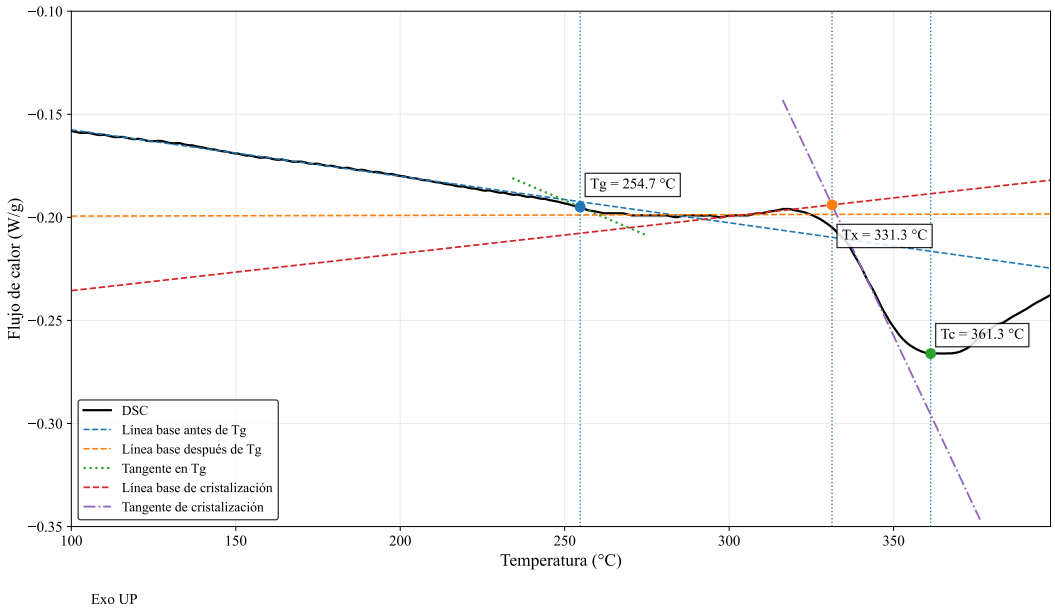
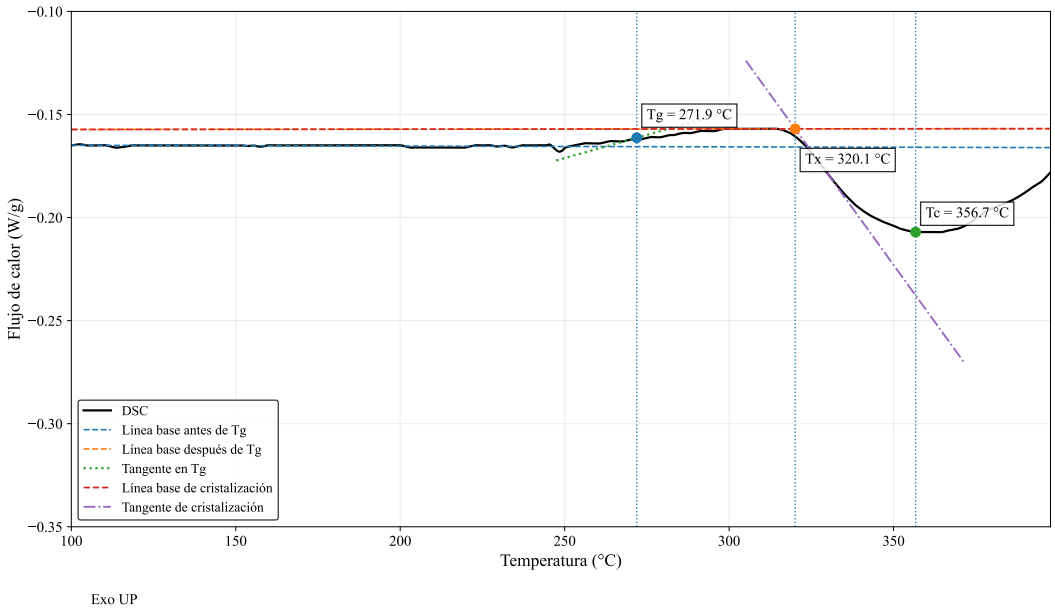


Figura 21

Termograma DSC del vidrio de fosfato codopado con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo



Las Figuras 20 y 21 presentan las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondientes a los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}. A partir de los termogramas se determinaron la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de inicio de cristalización (T_x) y la temperatura asociada al máximo del pico de cristalización (T_c), siguiendo la metodología descrita por Tricot et al. (2011), donde T_g se obtiene mediante el método de intersección de tangentes en la región de transición vítrea y T_x mediante la intersección de la línea base con la tangente trazada sobre el flanco inicial del evento de cristalización. Asimismo, el parámetro $\Delta T = T_x - T_g$ se utilizó como indicador de estabilidad térmica frente a la desvitrificación.

Tabla 16. *Parámetros térmicos obtenidos mediante DSC para los vidrios de fosfato.*

Vidrio de fosfato	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)
Cr 1,00 %	254,7	331,3	361,3	76,6
Cr 0,25 %	271,9	320,1	356,7	48,2

En ambas muestras se cumple la relación $T_g < T_x < T_c$, característica del comportamiento esperado para materiales vítreos. Esta secuencia confirma que la transición vítrea ocurre antes

del inicio de la cristalización y que el máximo del proceso cristalino se alcanza a temperaturas superiores, en concordancia con lo reportado para diferentes sistemas de vidrios fosfatados (Tricot et al., 2011).

Es importante destacar que las muestras comparadas presentan diferencias tanto en la concentración nominal de Cr^{3+} como en la naturaleza química del precursor utilizado durante la síntesis. La muestra 1 corresponde a un vidrio de fosfato codopado con 2 % molar de Mn^{2+} y 1 % molar de Cr^{3+}, empleando tris(acetilacetonato)cromo(III), $Cr(acac)_3$, como precursor de cromo. Por su parte, la muestra 2 corresponde a un vidrio codopado con 2 % molar de Mn^{2+} y 0,25 % molar de Cr^{3+}, utilizando tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. En consecuencia, las diferencias observadas en los parámetros térmicos reflejan el comportamiento de dos composiciones que difieren simultáneamente en el precursor y en la concentración nominal de cromo. Por esta razón, no es posible atribuir dichas diferencias exclusivamente al precursor empleado, ya que también pueden estar relacionadas con la cantidad efectiva de Cr^{3+} incorporada en la matriz vítrea.

La muestra 2 presentó una temperatura de transición vítrea de 271, 9 °C, aproximadamente 17, 2 °C superior a la observada para la muestra 1 (254, 7 °C). Esta diferencia evidencia un comportamiento térmico distinto entre las dos composiciones analizadas. Los resultados de fluorescencia de rayos X mostraron que la muestra preparada con $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ presentó una incorporación efectiva de cromo considerablemente superior a la obtenida con $Cr(acac)_3$, a pesar de tener una concentración nominal menor. No obstante, dado que las muestras también difieren en sus concentraciones nominales de Cr^{3+}, no es posible determinar si la diferencia en T_g está relacionada con la naturaleza del precursor, con la cantidad efectiva de cromo incorporada o con la combinación de estos factores.

Diversos estudios han mostrado que el Cr^{3+} puede incorporarse en entornos octaédricos coordinados por oxígeno dentro de matrices fosfatadas, modificando el entorno estructural local del vidrio (Haouari et al., 1996). De igual manera, Flower et al. (2007) señalaron que la influencia estructural del cromo depende de su estado de oxidación y de su coordinación dentro de la red

vítrea. Asimismo, (Zhu et al., 2016) observaron que la incorporación de cromo puede generar modificaciones estructurales capaces de aumentar la rigidez local de matrices vítreas fosfatadas y borofosfatadas. Estos antecedentes permiten contextualizar las diferencias de T_g observadas; sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo no permiten atribuir el mayor valor registrado para la muestra 2 a una mayor interacción del Cr^{3+} con la red fosfatada, debido a las diferencias de composición entre las muestras.

Los resultados obtenidos mediante FTIR permiten complementar la caracterización estructural de las dos muestras. Los espectros infrarrojos mostraron que ambos vidrios conservan una estructura predominantemente metafosfática, caracterizada por unidades Q^2 asociadas a cadenas de polifosfato enlazadas mediante puentes P–O–P. Según Brow (2000), estas unidades representan un elevado grado de conectividad estructural dentro de la red fosfatada y restringen la movilidad de las cadenas de fosfato. Adicionalmente, en el vidrio preparado utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ se observaron ligeros desplazamientos en las bandas asociadas a vibraciones P–O y PO_2. Estas diferencias permiten identificar variaciones en el entorno estructural de las muestras, pero no demuestran por sí solas que el precursor oxalatado genere una mayor rigidez de la red ni explican directamente el incremento de T_g.

Los eventos de cristalización se identificaron mediante las temperaturas de inicio de cristalización (T_x) y de máxima cristalización (T_c). La muestra 1 presentó valores de T_x y T_c de 331,28 °C y 361,27 °C, respectivamente, mientras que la muestra 2 mostró valores ligeramente inferiores de 320,08 °C y 356,70 °C. La disminución simultánea de ambos parámetros indica que la cristalización se desarrolla a temperaturas menores en la muestra 2. Es importante señalar que el análisis DSC no permite identificar de manera directa los mecanismos de nucleación involucrados; sin embargo, la disminución de T_x demuestra que el proceso de cristalización se inicia más tempranamente durante el calentamiento.

Este comportamiento resulta particularmente interesante debido a que la muestra 2 presenta simultáneamente la mayor T_g y la menor T_x. En consecuencia, una mayor rigidez estructural de la red vítrea no implica necesariamente una mayor estabilidad frente a la cristalización. De acuerdo con

Tricot et al. (2011), la estabilidad térmica de los vidrios debe evaluarse considerando conjuntamente T_g y T_x, ya que la proximidad entre estos parámetros determina la facilidad con la que el material puede sufrir procesos de desvitrificación durante tratamientos térmicos.

Los resultados de FTIR permiten proponer una posible explicación para este comportamiento. Además de las unidades metafosfáticas predominantes, los espectros mostraron la presencia de grupos terminales P–O^- y oxígenos no puente (NBO). Según Brow (2000), estas especies pueden introducir heterogeneidades estructurales dentro de la red y favorecer procesos locales de reorganización durante el calentamiento. Por tanto, aunque una mayor incorporación de Cr^{3+} puede incrementar la rigidez local de la estructura y elevar T_g, también podría favorecer condiciones estructurales que faciliten el inicio de la cristalización y reduzcan T_x.

La estabilidad térmica de los vidrios fue evaluada mediante el parámetro $\Delta T = T_x - T_g$. Este parámetro constituye una medida directa de la resistencia del vidrio frente a la desvitrificación, donde valores elevados indican una mayor separación entre la transición vítrea y el inicio de la cristalización y, por tanto, una mayor ventana de procesamiento térmico (Szumera et al., 2015; Tricot et al., 2011). Los valores obtenidos muestran una diferencia de $28,41$ °C entre las dos muestras analizadas. Sin embargo, debido a que no se realizaron mediciones sobre lotes independientes replicados ni se estimaron incertidumbres experimentales, esta diferencia debe interpretarse como una variación observada entre las composiciones estudiadas y no como una diferencia cuya significancia estadística haya sido establecida.

La comparación de los parámetros térmicos muestra que la muestra 1 presenta una diferencia entre T_g y T_x aproximadamente $28,4$ °C mayor que la muestra 2. Esto significa que, para la primera composición, existe un intervalo térmico más amplio entre la transición vítrea y el inicio de la cristalización. Por el contrario, en la muestra 2 este intervalo es más reducido, lo que indica que la cristalización comienza a una temperatura más próxima a la transición vítrea. Sin embargo, esta diferencia debe interpretarse considerando que las muestras presentan distintas concentraciones nominales y efectivas de Cr^{3+}, por lo que no puede atribuirse exclusivamente al precursor utilizado.

Los valores de T_g obtenidos en este trabajo fueron de $254,7$ °C y $271,9$ °C para las muestras

preparadas con $Cr(acac)_3$ y $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$, respectivamente. Al compararlos con los resultados reportados en la literatura, se observa que ambos se encuentran dentro del intervalo de 230–314 °C informado por Djouama et al. (2008) para vidrios fluorofosfato dopados con Mn^{2+}. Sin embargo, son inferiores a los intervalos reportados por Omrani et al. (2014), de 280–400 °C, y por Jerroudi et al. (2025), de 297–323 °C. Estas diferencias pueden estar relacionadas con las distintas composiciones químicas y características estructurales de los sistemas vítreos estudiados, por lo que la comparación debe considerarse de manera orientativa.

Respecto a la estabilidad térmica, Djouama et al. (2008) reportaron valores de ΔT comprendidos entre 47 y 124 °C para diferentes sistemas fluorofosfato con manganeso, mientras que Jerroudi et al. (2025) observaron valores superiores a 100 °C en vidrios oxiclorofosfato. Asimismo, Jiménez (2024) encontró valores entre 148 y 192 °C para vidrios de fosfato de bario codopados con Mn^{2+} y Nd^{3+}. Aunque los valores determinados en este trabajo son inferiores a los reportados para algunos sistemas altamente estables, se encuentran dentro del rango observado para diversos vidrios fosfatados que contienen metales de transición. Las diferencias pueden atribuirse a las particularidades estructurales y composicionales de cada matriz vítrea, especialmente a las modificaciones locales inducidas por la incorporación de Cr^{3+} y a la presencia de oxígenos no puente dentro de la red fosfatada (Zhu et al., 2016).

En conjunto, los resultados de XRF, FTIR y DSC muestran diferencias en la incorporación efectiva de Cr^{3+}, las características estructurales y el comportamiento térmico de las dos muestras analizadas. La muestra preparada con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ presentó una temperatura de transición vítrea superior (271,9 °C), mientras que la muestra sintetizada con $Cr(acac)_3$ presentó una mayor separación entre la transición vítrea y el inicio de la cristalización, con valores de ΔT de 76,6 y 48,2 °C, respectivamente. Estos resultados indican que la muestra preparada con $Cr(acac)_3$ presenta una mayor estabilidad frente a la cristalización bajo las condiciones de análisis empleadas. No obstante, dado que las muestras comparadas presentan concentraciones nominales y efectivas de cromo diferentes, además de utilizar precursores distintos, las variaciones observadas no pueden atribuirse exclusivamente a la naturaleza química del precursor. Por tanto, los resultados deben

interpretarse como una comparación entre dos composiciones específicas, en las que intervienen conjuntamente las diferencias de concentración y de precursor.

4.5. Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Análisis FTIR de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} sintetizados a partir de $Cr(acac)_3$

A continuación, en las Figuras 22 y 23, se presentan los espectros FTIR de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}, sintetizados utilizando tris(acetilacetonato)cromo(III) como precursor de cromo. Los espectros muestran las bandas características de una red predominantemente metafosfática, lo que indica que la incorporación de Cr^{3+} no modifica la naturaleza estructural básica del vidrio, sino que genera cambios locales en el entorno químico de los tetraedros fosfato. La asignación de las bandas observadas se realizó con base en estudios previos reportados para vidrios fosfatados dopados con metales de transición (Stoch et al., 2016).

En algunos espectros se observa una banda ancha entre 3400 y 3600 cm^{-1}, atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (O–H) y de las moléculas de agua adsorbidas. La presencia de esta señal es característica de los vidrios fosfatados debido a su naturaleza higroscópica y a la facilidad con que incorporan humedad del ambiente (Abo-Naf et al., 2008). Asimismo, se identifica una banda de menor intensidad alrededor de 1600–1650 cm^{-1}, asociada al modo de flexión δ(H–O–H) de las moléculas de agua retenidas en la matriz vítrea. La persistencia de ambas señales en todas las composiciones indica la presencia de agua superficial o estructural, sin evidencias de variaciones significativas relacionadas con la concentración de Cr^{3+}.

Figura 22

Espectro FTIR de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo, con concentraciones de Cr entre 0,25 % y 1 %.

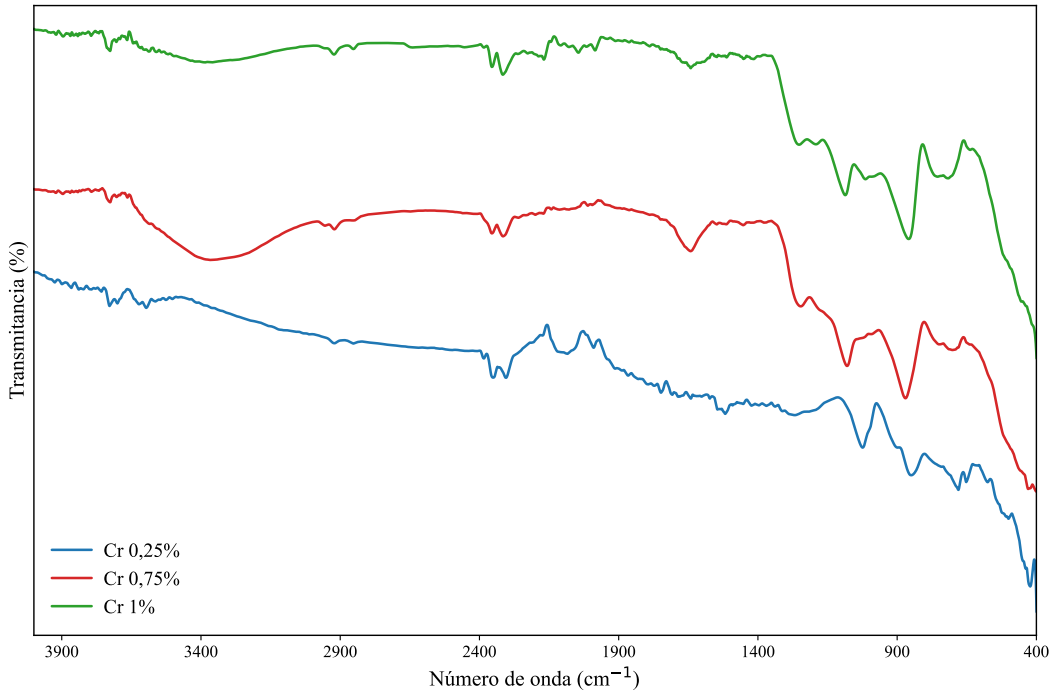
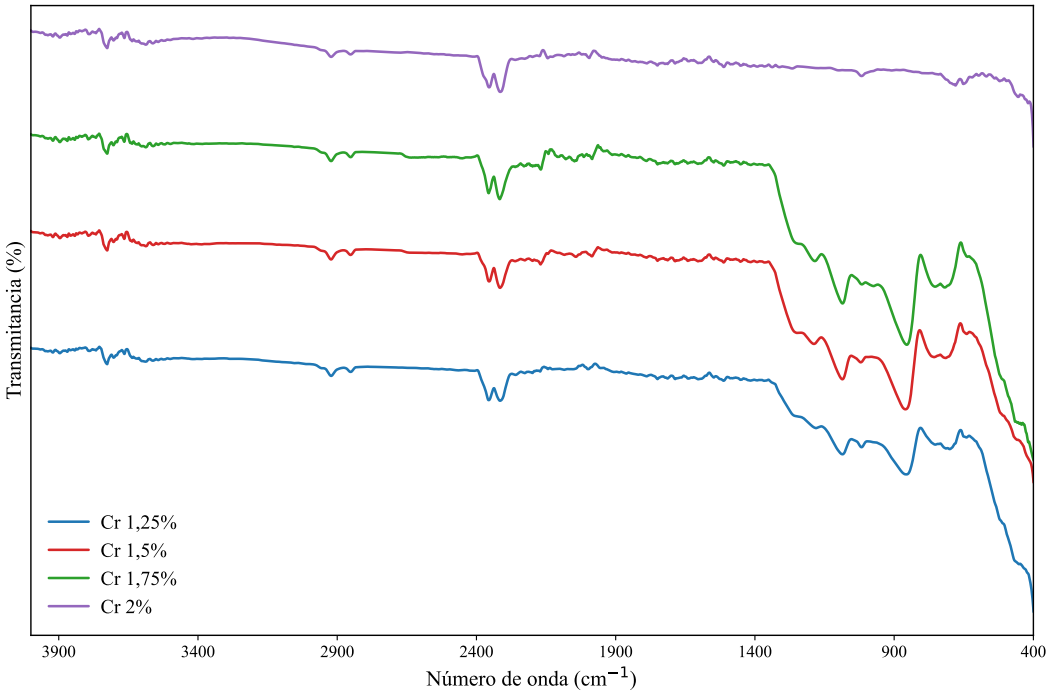


Figura 23

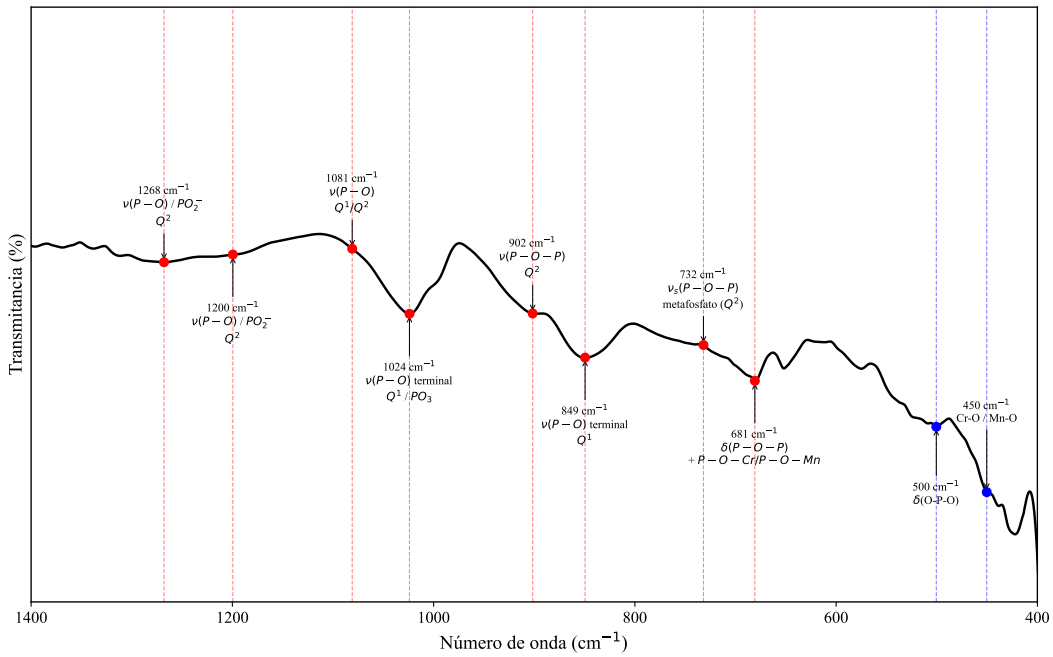
Espectro FTIR de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo, con concentraciones de Cr entre 1,25 % y 2 %.



Con el fin de identificar con mayor precisión las unidades estructurales Q^n presentes en la red fosfatada, se realizó una ampliación de la región comprendida entre 1400 y 400 cm^{-1} del espectro FTIR, donde se localizan las principales vibraciones asociadas a los grupos fosfato. Esta región permitió asignar las bandas correspondientes a las unidades Q^2 predominantes y a las contribuciones asociadas a unidades Q^1, así como a las vibraciones de los enlaces puente P–O–P y de los grupos terminales P–O. A continuación se muestra el espectro ampliado del Cr 0,25 %.

Figura 24

Espectro FTIR ampliado del vidrios de fosfato codopados con $Cr^{3+}(0,25\,\%)Mn^{2+}$ utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo



El mismo procedimiento se aplicó a las restantes composiciones estudiadas (0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 y 2,00 % molar de Cr^{3+}). A partir de la ampliación de la región 1400–400 cm^{-1} se identificaron y asignaron las principales bandas vibracionales asociadas a las diferentes unidades estructurales de la red fosfatada. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. *Asignación de las bandas FTIR observadas en los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} sintetizados a partir de $Cr(acac)_3$.*

Banda observada (cm^{-1})	**Asignación vibracional**	**Unidad estructural asociada**
1252–1268	$\nu_{as}(PO_2^-)$	Q^2 (metafosfato)
1180–1200	$\nu_s(PO_2^-)$	Q^2 (metafosfato)
1081–1098	ν(P–O^-), $\nu_s(PO_3^{2-})$	Q^1/Q^2, oxígenos no puente
1013–1048	ν(P–O) terminal de grupos PO_3	Q^1
842–870	ν(P–O) terminal, grupos pirofosfato	Q^1
902–908	ν_{as}(P–O–P)	Q^2
740–757	ν_s(P–O–P)	Q^2 (cadenas metafosfato)
681–698	δ(P–O–P) y posible ν(P–O–M), M = Cr, Mn	Red fosfatada modificada
500–521	δ(O–P–O)	Tetraedros PO_4
450–454	Posibles vibraciones Cr–O/Mn–O	Coordinación metálica

Los espectros FTIR evidencian una estructura vítrea predominantemente metafosfática en todo el intervalo composicional estudiado (0,25–2,0 % molar de Cr^{3+}). Las bandas localizadas entre 1252 y 1268 cm^{-1} y entre 1180 y 1200 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos PO_2^-, característicos de unidades Q^2. De manera complementaria, la presencia de bandas entre 902 y 908 cm^{-1} y entre 740 y 757 cm^{-1}, asociadas respectivamente a los

modos ν_{as}(P–O–P) y ν_{s}(P–O–P), confirma que la red está constituida mayoritariamente por cadenas metafosfato (Li et al., 2014; Toloman et al., 2010).

La persistencia de estas bandas en todas las composiciones indica que la incorporación de Cr^{3+} no altera significativamente la conectividad global de la red fosfatada. Particularmente, la banda ν_{as}(P–O–P) permanece próxima a 902 cm^{-1} para la mayoría de las muestras y solo presenta un ligero desplazamiento hasta 908 cm^{-1} en la composición con 2 % molar de Cr^{3+}, sugiriendo que los enlaces puente P–O–P se conservan a pesar de la presencia creciente del dopante (Li et al., 2014; Toloman et al., 2010).

Las modificaciones más evidentes se observan en la región comprendida entre 1081 y 1098 cm^{-1}, atribuida a vibraciones de enlaces $P–O^{-}$ y grupos PO_3^{2-} asociados a oxígenos no puente. Desde 0,25 hasta 1,75 % molar de Cr^{3+}, esta banda permanece prácticamente constante entre 1081 y 1087 cm^{-1}; sin embargo, para la muestra con 2 % molar de Cr^{3+} se desplaza hasta 1098 cm^{-1}. Este corrimiento indica una modificación del entorno químico de los tetraedros fosfato y una interacción más intensa entre los cationes dopantes y la red vítrea (Li et al., 2014; Stoch et al., 2016).

Una tendencia similar se observa en las bandas asociadas a grupos terminales Q^1. La señal localizada entre 1013 y 1048 cm^{-1}, atribuida a enlaces P–O terminales de grupos PO_3, experimenta un desplazamiento gradual hacia menores números de onda conforme aumenta la concentración de Cr^{3+}. Asimismo, la banda observada entre 842 y 870 cm^{-1} evoluciona desde 870 cm^{-1} hasta 842 cm^{-1} en la muestra con 2 % molar de Cr^{3+}. Estos desplazamientos son consistentes con cambios locales en la distribución de los oxígenos no puente y con una ligera reorganización de las terminaciones de las cadenas fosfatadas (Andronache & Racolta, 2014; Stoch et al., 2016).

La coexistencia de bandas características de unidades Q^2 y Q^1 indica que la estructura puede describirse como una red metafosfática parcialmente modificada. Sin embargo, las señales asociadas a Q^2 permanecen dominantes en todas las composiciones, lo que demuestra que no ocurre una despolimerización extensa de la red ni la formación significativa de unidades ortofosfato Q^0. Por tanto, la incorporación de Cr^{3+} y Mn^{2+} produce principalmente cambios locales sin transformar la naturaleza estructural del vidrio (Andronache & Racolta, 2014; Stoch et al., 2016).

Las bandas situadas entre 681 y 698 cm^{-1} pueden atribuirse principalmente a vibraciones de flexión δ(P–O–P). No obstante, la aparición de desplazamientos hasta 681 cm^{-1} en algunas composiciones y la presencia simultánea de iones Cr^{3+} y Mn^{2+} sugieren posibles contribuciones de enlaces P–O–Cr y P–O–Mn. Aunque la espectroscopía FTIR no permite confirmar inequívocamente esta asignación, los resultados indican que los cationes dopantes participan en la organización local de la red fosfatada (Abo-Naf et al., 2008; Haouari et al., 1999).

En la región de baja frecuencia, las bandas entre 500 y 521 cm^{-1} corresponden a vibraciones de deformación δ(O–P–O) propias de tetraedros PO_4. De igual forma, las señales observadas entre 450 y 454 cm^{-1} podrían estar relacionadas con vibraciones metal–oxígeno asociadas a enlaces Cr–O y Mn–O. Sin embargo, esta interpretación debe considerarse tentativa debido a la superposición con modos vibracionales propios de la red fosfatada y a que las vibraciones metal–oxígeno suelen identificarse con mayor precisión mediante espectroscopía de infrarrojo lejano (Abo-Naf et al., 2008; Haouari et al., 1999).

En conjunto, los resultados FTIR demuestran que los vidrios sintetizados a partir de $Cr(acac)_3$ conservan una estructura esencialmente metafosfática dominada por unidades Q^2. No obstante, el incremento progresivo de la concentración de Cr^{3+} induce modificaciones locales reflejadas en los desplazamientos de las bandas asociadas a oxígenos no puente y grupos terminales Q^1. Estas modificaciones alcanzan su máxima expresión en la muestra con 2 % molar de Cr^{3+}, donde se observan desplazamientos significativos de las bandas en 1098, 842 y 740 cm^{-1}. Aunque estos cambios no alteran la conectividad global de la red, sí evidencian una reorganización estructural local que puede favorecer procesos de nucleación y cristalización (Li et al., 2014; Stoch et al., 2016).

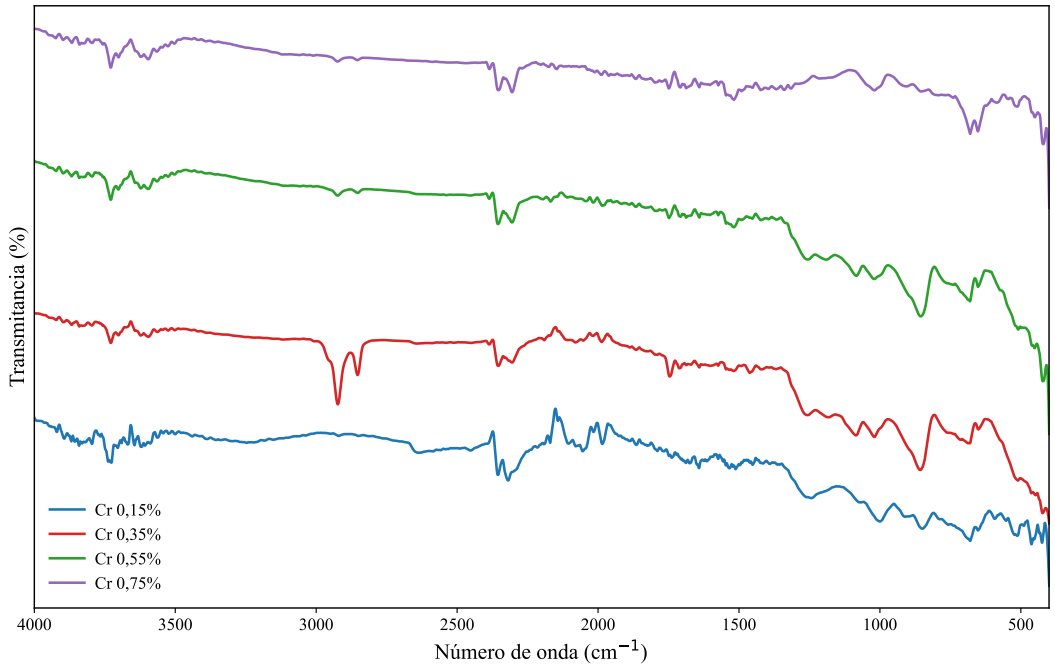
Esta interpretación debe considerarse principalmente desde el punto de vista estructural, ya que los resultados de FTIR evidencian modificaciones locales en la red fosfatada a medida que aumenta la concentración de Cr^{3+}. Aunque estos cambios podrían influir en el comportamiento térmico del material, no es posible establecer una relación directa entre dichas modificaciones y una disminución de la estabilidad térmica con la concentración de cromo, debido a que las mediciones de DSC disponibles corresponden a muestras con diferentes concentraciones nominales y distintos

precursores de cromo. No obstante, la persistencia de las bandas características de las unidades Q^2 confirma que las modificaciones observadas no comprometen la naturaleza predominantemente metafosfática de la red vítrea.

Análisis FTIR de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} sintetizados a partir de $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Figura 25

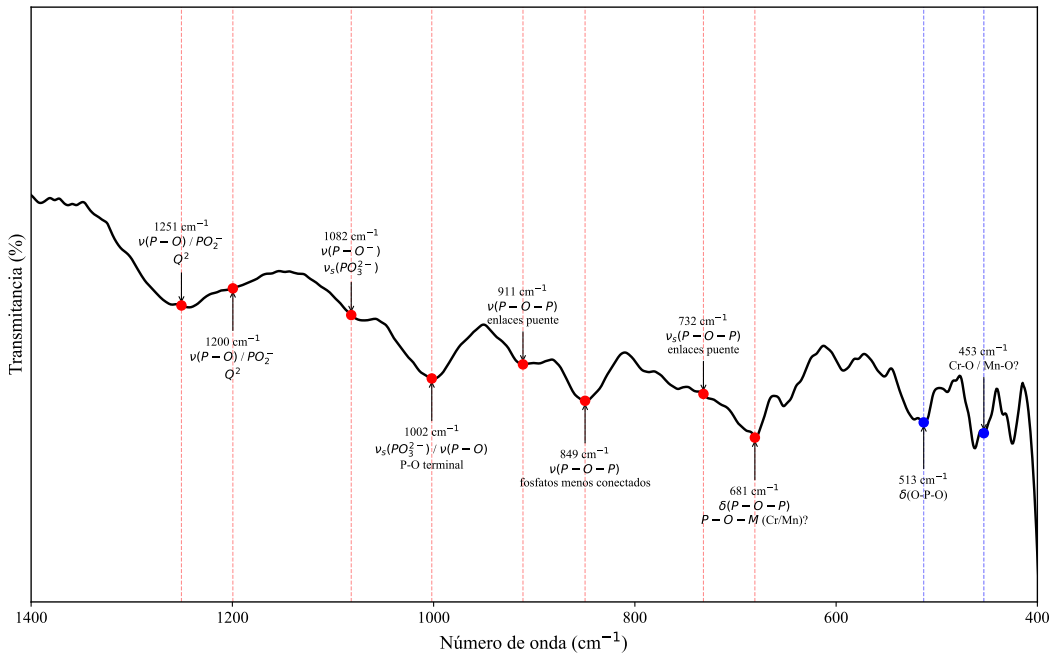
Espectro FTIR de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+}/Mn^{2+} utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo, con concentraciones de Cr entre 0,15 % y 0,75 %.



De manera análoga, con el fin de identificar las unidades estructurales Q^n presentes en la red fosfatada, se realizó una ampliación de la región comprendida entre 1400 y 400 cm^{-1} para los vidrios sintetizados a partir de tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado. La Figura 26 muestra como ejemplo el espectro correspondiente a la muestra con 0,15 % molar de Cr^{3+}, en el cual se identificaron las principales bandas asociadas a las unidades Q^2 predominantes y a las contribuciones correspondientes a unidades Q^1.

Figura 26

Espectro FTIR ampliado del vidrios de fosfato codopados con $Cr^{3+}(0,15\,\%)Mn^{2+}$ utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo



El mismo procedimiento se aplicó a las restantes composiciones estudiadas (0,35; 0,55 y 0,75 % molar de Cr^{3+}), permitiendo determinar las posiciones de las bandas características y realizar la correspondiente asignación vibracional. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18. *Asignación de las bandas FTIR observadas en los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} sintetizados a partir de $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$.*

Banda observada (cm^{-1})	**Asignación vibracional**	**Unidad estructural asociada**
1251–1280	$\nu_{as}(PO_2^-)$	Q^2 (metafosfato)
1180–1200	$\nu_s(PO_2^-)$	Q^2 (metafosfato)
1082–1085	ν(P–O$^-$), $\nu_s(PO_3^{2-})$	Q^1/Q^2, oxígenos no puente
1002–1019	ν(P–O) terminal, $\nu_s(PO_3^{2-})$	Contribuciones compatibles con Q^1
901–911	ν_{as}(P–O–P)	Q^2
849–857	ν(P–O–P) terminal	Q^1/Q^2
732–740	ν_s(P–O–P)	Q^2 (cadenas metafosfato)
681–698	δ(P–O–P) y posible ν(P–O–M), M = Cr, Mn	Red fosfatada modificada
500–513	δ(O–P–O)	Tetraedros PO_4
446–453	Posibles vibraciones Cr–O/Mn–O	Coordinación metálica

Los espectros FTIR de los vidrios sintetizados a partir de oxalato de cromo presentan las bandas características de una red predominantemente metafosfática. Las señales localizadas entre 1251–1280 cm^{-1} y 1180–1200 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\nu_{as}(PO_2^-)$ y $\nu_s(PO_2^-)$ de unidades Q^2, mientras que las bandas observadas entre 901–911 cm^{-1} y 732–740 cm^{-1} se asocian a vibraciones de enlaces puente P–O–P, confirmando que la estructura está dominada por cadenas metafosfato (Stoch et al., 2016).

La banda situada entre 1082 y 1085 cm^{-1}, atribuida a vibraciones P–O$^-$ y grupos PO_3^{2-} asociados a

oxígenos no puente, permanece prácticamente invariable con el aumento de la concentración de Cr^{3+}. De forma similar, las bandas ubicadas entre 1002–1019 cm^{-1} y 849–857 cm^{-1}, relacionadas con grupos fosfato terminales y posibles contribuciones de unidades Q^1, presentan únicamente ligeros desplazamientos. Estos resultados indican que la incorporación de Cr^{3+} produce modificaciones locales limitadas sin alterar significativamente la conectividad global de la red fosfatada (Li et al., 2014; Stoch et al., 2016).

Las variaciones más evidentes se observan en la región de 681–698 cm^{-1}, asociada a vibraciones δ(P–O–P) y posiblemente a contribuciones de enlaces P–O–M (M = Cr^{3+}, Mn^{2+}), lo que sugiere cierta interacción de los cationes dopantes con la red vítrea (Abo-Naf et al., 2008; Haouari et al., 1999). Por otra parte, las bandas entre 500–513 cm^{-1} corresponden a vibraciones δ(O–P–O) de tetraedros PO_4, mientras que las señales observadas entre 446 y 453 cm^{-1} podrían atribuirse tentativamente a vibraciones Cr–O o Mn–O.

En conjunto, los resultados muestran que los vidrios obtenidos a partir de oxalato de cromo conservan una estructura esencialmente metafosfática dominada por unidades Q^2, mientras que el aumento de la concentración de Cr^{3+} genera únicamente modificaciones locales en el entorno químico de los tetraedros fosfato.

Los espectros obtenidos para ambas rutas de síntesis muestran las mismas bandas fundamentales asociadas a unidades Q^2 y enlaces P – O – P, lo que indica que la naturaleza metafosfática de la red se mantiene independientemente del precursor utilizado. Sin embargo, los vidrios sintetizados con $Cr(acac)_3$ presentan desplazamientos más pronunciados, especialmente en la banda asociada a los enlaces $P - O^-$, que evoluciona desde 1081 hasta 1098 cm^{-1}, así como en las bandas relacionadas con los grupos terminales Q^1 (1013–1048 cm^{-1} y 842–870 cm^{-1}). En contraste, la serie preparada a partir de oxalato de cromo muestra desplazamientos menores, con la banda $P - O^-$ prácticamente constante entre 1082 y 1085 cm^{-1}. Estas diferencias sugieren que el precursor $Cr(acac)_3$ induce modificaciones estructurales locales más pronunciadas en la red fosfatada. Por otra parte, los resultados de DSC muestran que la muestra preparada con $Cr(acac)_3$ presenta un valor de ΔT de 76,6 °C, superior al obtenido para la muestra preparada con oxalato (48,2 °C), lo que indica una

mayor estabilidad frente a la cristalización para la primera muestra bajo las condiciones de análisis empleadas. No obstante, esta comparación debe interpretarse con precaución, debido a que las muestras presentan concentraciones nominales de cromo diferentes.

En contraste, la serie preparada a partir de oxalato de cromo muestra desplazamientos mucho menores, con la banda $P–O^-$ prácticamente constante entre 1082 y 1085 cm^{-1}. Esto sugiere que el precursor $Cr(acac)_3$ induce una reorganización local más intensa del entorno fosfatado, mientras que el oxalato de cromo favorece una estructura más homogénea y estable. Esta interpretación concuerda con los resultados de DSC, donde los vidrios obtenidos con $Cr(acac)_3$ presentan una disminución más marcada de la estabilidad térmica, mientras que los sintetizados a partir de oxalato conservan una red estructuralmente más estable sin perder su carácter predominantemente metafosfático.

4.6. Análisis de vidrios de fosfato mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Figura 27
Difractograma de rayos X en polvo del vidrio de fosfato codopado con 1,75 % *de* Cr^{3+} *y* 2 % *de* Mn^{2+}*, sintetizado utilizando* $Cr(acac)_3$ *como precursor de cromo.*

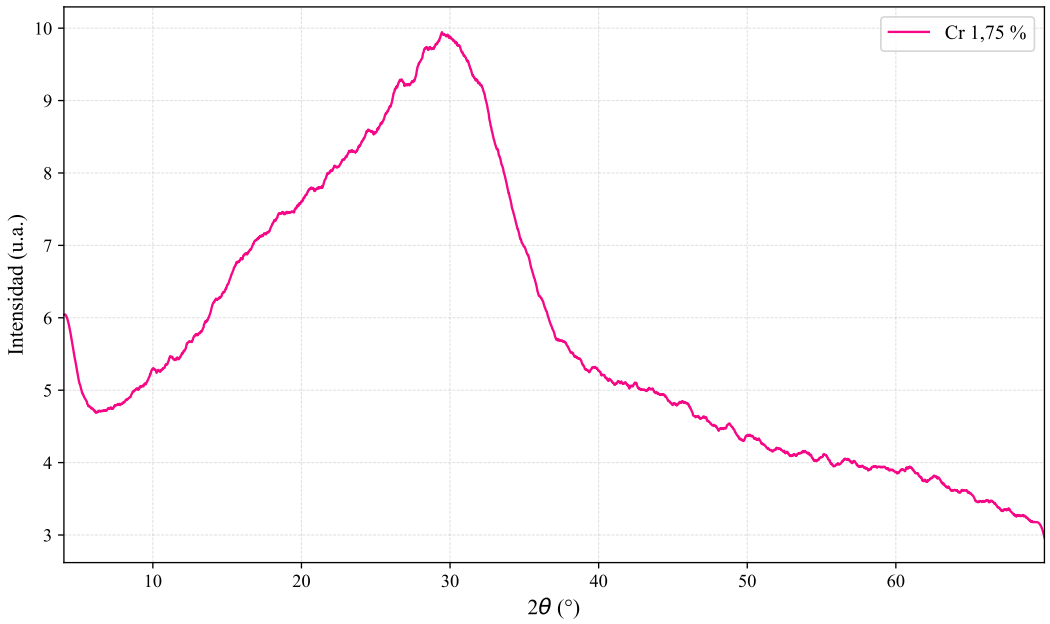
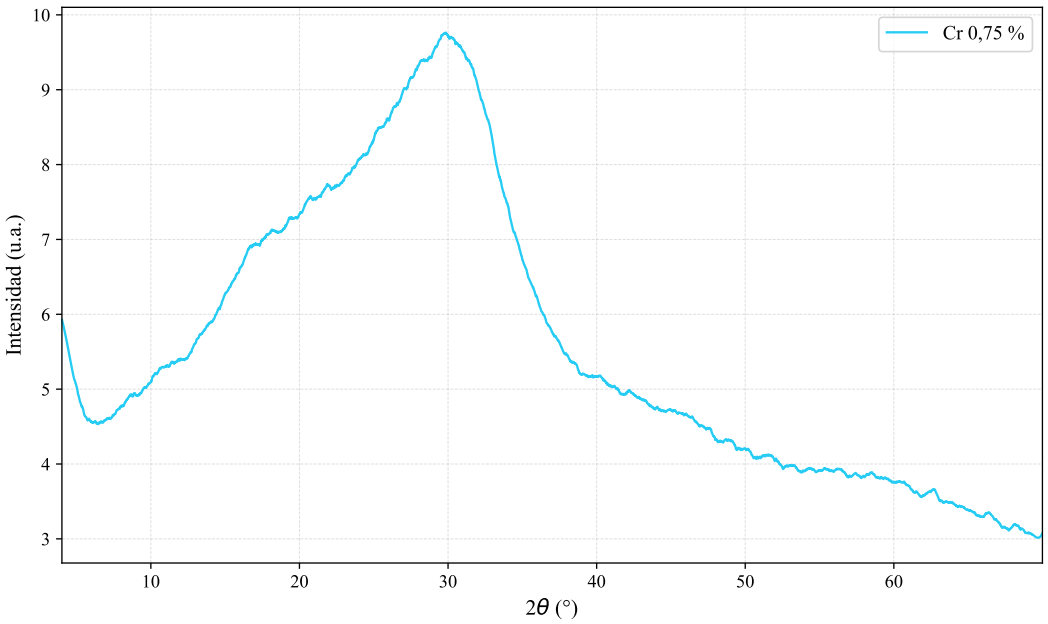


Figura 28

Difractograma de rayos X en polvo del vidrio de fosfato codopado con 0,75 % *de* Cr^{3+} *y* 2 % *de* Mn^{2+}*, sintetizado utilizando* $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ *como precursor de cromo.*



Los patrones de difracción de rayos X en polvo de dos composiciones representativas de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} se presentan en las Figuras 27 y 28. La primera corresponde a una muestra preparada con 1,75 % de Cr^{3+}, utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor, mientras que la segunda corresponde a una muestra con 0,75 % de Cr^{3+}, sintetizada a partir de $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$. Ambos difractogramas muestran una banda ancha centrada aproximadamente en $2\theta \approx 30°$, sin reflexiones estrechas ni picos de Bragg bien definidos. Estas características son compatibles con la naturaleza amorfa de las dos muestras analizadas y evidencian la ausencia de fases cristalinas detectables mediante esta técnica, dentro de los límites experimentales empleados.

La presencia de una banda ancha en la región de 20° a 40° es característica de los vidrios fosfatados y refleja la existencia de orden estructural únicamente a corta distancia, asociado principalmente a las unidades tetraédricas PO_4 que constituyen la red vítrea. De acuerdo con Saad et al. (2018), los vidrios fluoroborofosfatados dopados con Cr^{3+} presentan patrones similares, caracterizados por halos amorfos amplios sin señales de cristalización detectable, lo que confirma la naturaleza

desordenada típica de estos sistemas. Asimismo, estudios realizados por El-Damrawi et al. (2020) sobre vidrios fosfatados dopados con Cr_2O_3 reportan la aparición de halos localizados entre 20° y 35° en 2θ, asociados a redes vítreas completamente amorfas.

Al comparar ambos difractogramas, se observa que la posición del máximo principal permanece prácticamente inalterada alrededor de 30° de 2θ, a pesar de las diferencias en la naturaleza del precursor y en la concentración nominal de cromo. Esta similitud indica que, para las dos composiciones examinadas, no se identifican modificaciones estructurales de largo alcance ni la formación de nuevas fases cristalinas detectables. No obstante, dado que el análisis por DRX se realizó únicamente sobre estas dos muestras, los resultados no permiten establecer de manera concluyente el carácter amorfo de todas las composiciones sintetizadas.

En los dos difractogramas analizados no se observan reflexiones atribuibles a compuestos cristalinos de cromo o manganeso, como fosfatos de estos elementos u otras fases secundarias. Por tanto, no se identificaron fases cristalinas segregadas en las composiciones examinadas dentro de los límites de detección de la técnica. Sin embargo, estos resultados no permiten establecer el límite de solubilidad de los dopantes ni descartar la presencia de fases secundarias en las demás composiciones sintetizadas.

La ausencia de fases secundarias también sugiere que las concentraciones empleadas en este trabajo se encuentran por debajo del límite de solubilidad de los dopantes en la composición estudiada. Los vidrios de fosfato poseen una elevada capacidad para incorporar metales de transición debido a la flexibilidad de la red formada por tetraedros PO_4, permitiendo la formación de enlaces del tipo P–O–Cr y P–O–Mn sin generar orden cristalino de largo alcance. Diversos estudios estructurales sobre vidrios fosfatados dopados con cationes de transición han mostrado que dichos iones suelen actuar como modificadores o intermediarios de red, ocupando entornos de coordinación locales distribuidos aleatoriamente dentro de la matriz amorfa (Brow, 2000; Shelby, 2005).

En conjunto, los resultados de DRX indican que las dos muestras analizadas presentan una estructura predominantemente amorfa, independientemente del precursor de cromo utilizado. La ausencia de reflexiones cristalinas detectables evidencia que no se identificaron fases cristalinas

secundarias en estas composiciones. Estos resultados permiten caracterizar las muestras examinadas, pero no establecer de manera concluyente el comportamiento estructural de todas las concentraciones estudiadas.

4.7. Densidad de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}

Tabla 19. *Masa, volumen y densidad de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}.*

Vidrio de fosfato	Masa (g)	Volumen (cm^3)	Densidad (g/cm^3)
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (1 % Cr^{3+})	1,60037	0,64	2,50
$Cr(acac)_3$ (1,5 % Cr^{3+})	2,3601	0,95	2,48

La densidad de los vidrios se determinó mediante el método de Arquímedes, obteniéndose valores de 2,50 g/cm^3 para la muestra preparada a partir de tris(oxalato)cromato(III) de potasio trihidratado (1 % Cr^{3+}) y 2,48 g/cm^3 para la muestra sintetizada utilizando tris(acetilacetonato)cromo(III) (1,5 % Cr^{3+}). La densidad es una propiedad estrechamente relacionada con el grado de empaquetamiento de la red vítrea y con la distribución espacial de los iones en la estructura, por lo que constituye un parámetro útil para evaluar modificaciones estructurales inducidas por la incorporación de dopantes (Chanshetti et al., 2011). Cabe señalar que la determinación de la densidad no constituyó uno de los objetivos específicos de este trabajo, sino que se realizó como una caracterización adicional para explorar si los valores obtenidos se encontraban dentro de los intervalos reportados para vidrios fosfatados. Por tanto, esta medición tuvo un carácter orientativo. Además, debido a que se empleó agua destilada como medio de inmersión, no puede descartarse una posible interacción entre el líquido y la matriz vítrea que afecte la exactitud del volumen desplazado.

Los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo reportado para vidrios fosfatados dopados con metales de transición. Chanshetti et al. (2011) indicaron que el aumento de la densidad

en vidrios fosfatados suele estar asociado a la incorporación de cationes modificadores y a cambios en el empaquetamiento de la red. De manera similar, Jerroudi et al. (2025) reportaron densidades comprendidas entre 2,46 y 2,51 g/cm^3 para vidrios fosfatados que contienen manganeso, valores muy próximos a los observados en este trabajo. Estos resultados sugieren que las muestras sintetizadas presentan una compactación estructural típica de este tipo de materiales.

La muestra obtenida a partir del precursor oxalatado presentó una densidad de $2,50\ g/cm^3$, ligeramente superior a la registrada para la muestra preparada con $Cr(acac)_3$ ($2,48\ g/cm^3$). La diferencia entre ambos valores fue de $0,02\ g/cm^3$. Estos resultados muestran que las dos muestras presentaron valores cercanos y permiten establecer una comparación preliminar con las densidades reportadas para otros vidrios fosfatados. No obstante, debido al carácter complementario de esta medición y al posible efecto de la interacción entre el agua y la matriz vítrea, no se pretende atribuir esta diferencia al precursor utilizado ni establecer conclusiones definitivas sobre el empaquetamiento estructural de los materiales.

Desde el punto de vista estructural, esta similitud es coherente con el hecho de que ambas composiciones contienen finalmente los mismos iones dopantes, Cr^{3+} y Mn^{2+}, incorporados en una matriz fosfatada equivalente. Diversos estudios han demostrado que el Cr^{3+} se incorpora preferentemente en coordinación octaédrica con oxígeno dentro de los vidrios fosfatados (Haouari et al., 1996). La presencia de este ion contribuye al aumento de la masa molecular media y puede generar una compactación local de la red. Por su parte, el Mn^{2+} actúa principalmente como modificador estructural, favoreciendo la formación de enlaces P–O–Mn y la aparición de oxígenos no puenteantes, lo que modifica localmente la conectividad de las cadenas fosfatadas (Jerroudi et al., 2025; Sebak et al., 2023).

Al comparar estos resultados con otros sistemas fosfatados dopados con cromo, se observa que las densidades obtenidas son inferiores a las reportadas por El-Damrawi et al. (2020), quienes encontraron valores entre 2,96 y 3,01 g/cm^3 para vidrios del sistema $SrO–P_2O_5$ dopados con Cr_2O_3. Esta diferencia puede explicarse por la distinta composición de la matriz vítrea, ya que la presencia de SrO, un óxido de elevada masa molecular, incrementa significativamente la densidad del material.

Por tanto, la composición base del vidrio parece tener un efecto más importante sobre la densidad que las pequeñas diferencias de concentración de Cr^{3+} o el precursor empleado para introducirlo.

Los resultados obtenidos son además consistentes con los análisis FTIR realizados en este trabajo. En ambas muestras se identificaron las bandas características de las unidades fosfatadas Q^2 y contribuciones secundarias de Q^1, sin desplazamientos significativos que evidenciaran cambios estructurales importantes asociados al uso de distintos precursores de cromo. Esta semejanza estructural observada mediante FTIR concuerda con los valores de densidad prácticamente equivalentes encontrados en ambas muestras.

Asimismo, estudios realizados en vidrios que contienen simultáneamente cromo y manganeso han mostrado que ambos iones pueden incorporarse a la red sin producir modificaciones estructurales drásticas a bajas concentraciones de dopaje. Gohar et al. (1990) observaron que la densidad aumenta con la incorporación de cromo y manganeso debido al llenado progresivo de sitios disponibles en la estructura, aunque este efecto tiende a estabilizarse a concentraciones relativamente bajas. Este comportamiento es compatible con los resultados obtenidos, donde no se evidencian diferencias apreciables entre los dos sistemas estudiados.

En conjunto, las mediciones complementarias de densidad arrojaron valores de $2,50\ g/cm^3$ y $2,48\ g/cm^3$ para los vidrios preparados con el precursor oxalatado y $Cr(acac)_3$, respectivamente. Estos valores se encuentran próximos entre sí y dentro del intervalo reportado para algunos vidrios fosfatados de composición similar. Sin embargo, considerando que esta determinación tuvo un carácter orientativo y que se realizó mediante inmersión en agua destilada, los resultados deben interpretarse con cautela. Por tanto, se utilizaron únicamente como una referencia adicional de caracterización y no como evidencia concluyente de diferencias en el empaquetamiento estructural o de efectos asociados al precursor de cromo.

4.8. Índice de refracción de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}

El índice de refracción determinado para los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+} fue de aproximadamente $1,60$ valor obtenido mediante la aplicación de la ley de Snell a partir de los

ángulos de incidencia y refracción medidos experimentalmente. Kitamura et al. (2009) señalaron que los vidrios fosfatados presentan índices de refracción que dependen de la composición química, la densidad y la polarizabilidad de los constituyentes de la red vítrea, observándose valores típicamente comprendidos entre aproximadamente 1,5 y más de 1,8 en sistemas enriquecidos con especies altamente polarizables.

La presencia de iones de transición como Cr^{3+} y Mn^{2+} resulta consistente con los valores observados en la literatura para vidrios fosfatados modificados. Haouari et al. (1996) reportaron que ambos cationes pueden incorporarse a la red vítrea en entornos coordinados por oxígeno, influyendo en las propiedades ópticas del material. Asimismo, Zotov et al. (2004) encontraron que la incorporación de metales de transición produce modificaciones en la estructura local de vidrios metafosfatados, lo que puede reflejarse en cambios de sus propiedades físicas y ópticas.

El valor de $n \approx 1,60$ obtenido en este trabajo no puede compararse directamente con los sistemas reportados en la literatura debido a las diferencias en composición, concentración de dopantes y condiciones de síntesis. Sin embargo, el resultado se encuentra dentro del rango esperado para vidrios fosfatados que contienen cationes de transición y no evidencia un comportamiento atípico respecto a sistemas similares descritos previamente.

Por otra parte, Kido et al. (2005a) observaron que en vidrios dopados simultáneamente con cromo y manganeso pueden presentarse procesos de equilibrio redox entre ambos elementos. Aunque en el presente trabajo no se evaluaron los estados de oxidación finales mediante técnicas espectroscópicas específicas, este antecedente indica que la química del sistema Cr–Mn puede influir en las propiedades ópticas observadas y constituye un aspecto relevante para futuras investigaciones.

En conjunto, el índice de refracción determinado experimentalmente es consistente con el comportamiento óptico esperado para vidrios fosfatados dopados con metales de transición y concuerda cualitativamente con las tendencias descritas en la literatura para este tipo de materiales.

5. Conclusiones

1. Se prepararon exitosamente vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} utilizando los precursores $Cr(acac)_3$ y $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, demostrando la viabilidad de su incorporación en la matriz vítrea mediante la técnica de *melt-quenching*

2. Los espectros UV-Vis y el modelo de Neuhauser-Bussière permitieron determinar los parámetros de campo cristalino y caracterizar el entorno electrónico del Cr^{3+}. Las energías de los estados ^2E y $^2T_1$ permanecieron prácticamente constantes con la concentración de cromo, mientras que la transición $^4T_1$ presentó la mayor variación energética. Los resultados indican que el Cr^{3+} conserva una coordinación esencialmente octaédrica, independientemente del precursor empleado, cuya influencia se manifiesta principalmente en la eficiencia de incorporación del ion.

3. Los análisis de fluorescencia de rayos X evidenciaron que la incorporación efectiva de Cr^{3+} depende de la naturaleza química del precursor utilizado. El precursor $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ favoreció una incorporación de Cr significativamente mayor que $Cr(acac)_3$, alcanzando aproximadamente 5,8 veces la concentración efectiva para una misma concentración nominal. Esto se reflejó en un incremento de la absorbancia UV-Vis y modificó significativamente la relación Cr/Mn en la matriz vítrea.

4. Los espectros de fotoluminiscencia mostraron una banda de emisión alrededor de 599 nm, atribuida a la transición $^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ del Mn^{2+}. Las diferencias de intensidad registradas entre las muestras no permiten establecer una tendencia cuantitativa en función de la concentración de Cr^{3+}, debido a las limitaciones experimentales asociadas con la alineación del sistema de excitación, la ausencia de mediciones replicadas y la falta de corrección del efecto de filtro interno. Por tanto, se requieren estudios complementarios para evaluar la influencia de la concentración de cromo y los posibles procesos de transferencia energética y desactivación no radiativa sobre la respuesta fotoluminiscente.

5. Los análisis mediante DSC evidenciaron que el vidrio preparado con $Cr(acac)_3$ presentó una mayor estabilidad frente a la cristalización ($\Delta T = 76,6$ °C), mientras que el obtenido con el precursor oxalatado mostró una mayor temperatura de transición vítrea ($271,9$ frente a $254,7$ °C). Estas diferencias deben analizarse considerando las distintas concentraciones nominales y efectivas de Cr^{3+} en las muestras, por lo que no pueden atribuirse exclusivamente al precursor empleado.

6. El análisis FTIR permitió identificar una estructura fosfatada dominada por unidades Q^2, con contribuciones de unidades Q^1 y bandas asociadas a enlaces P−O−P, P−O−Cr y P−O−Mn. Por su parte, las mediciones de densidad e índice de refracción aportaron información complementaria sobre las propiedades físicas de los vidrios, pero no permiten establecer directamente su estructura local ni afirmar que ambos precursores generan una compactación estructural equivalente.

7. Los análisis de difracción de rayos X realizados sobre dos composiciones representativas, mostraron halos difusos sin reflexiones de Bragg definidas, compatibles con una estructura predominantemente amorfa en ambas muestras. Estos resultados evidencian la ausencia de fases cristalinas detectables en las composiciones analizadas; sin embargo, no permiten generalizar esta característica a todas las concentraciones sintetizadas.

En conjunto, los resultados demuestran que la naturaleza del precursor de Cr^{3+} constituye un factor determinante en la eficiencia de incorporación del dopante, mientras que la estructura global de la matriz vítrea y el entorno local del Cr^{3+} permanecen esencialmente conservados.

Referencias bibliográficas

Abo-Naf, S. M., El-Amiry, M. S., & Abdel-Khalek, A. A. (2008). FT-IR and UV-Vis optical absorption spectra of γ-irradiated calcium phosphate glasses doped with Cr_2O_3, V_2O_5 and Fe_2O_3. *Optical Materials*, *30*(6), 900-909. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.013

Andronache, C. I., & Racolta, D. (2014). Structural investigation of $MO{\cdot}P_2O_5{\cdot}Li_2O$ (MO = Fe_2O_3 or V_2O_5) glass systems by FTIR spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*, *1634*, 115-119. https://doi.org/10.1063/1.4903024

Barbu, A., Bratu, I., Ardelean, I., & Cozar, O. (1995). $xCr_2O_3(1-x)[2P_2O_5{\cdot}Na_2O]$ glasses. *Journal of Molecular Structure*, *349*, 191-194.

Bearden, J. A. (1967). X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, *39*(1), 78-124. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78

Berretz, M., & Holt, S. L. (1978). Optical and Magnetic Properties of Some Transition Metal Ions in Barium Phosphate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, *61*(3-4), 136-139. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09256.x

Bethe, H. (1929). Termaufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, *395*, 133.

Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03094-7

Booth, H. S. (Ed.). (1939). *Inorganic Syntheses, Volume I* [Associate editors: L. F. Audrieth, John C. Bailar Jr., W. Conard Fernelius, Warren C. Johnson, Raymond E. Kirk]. McGraw-Hill Book Company, Inc.

Brendebach, B., Reinauer, F., Zotov, N., et al. (2005). X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Investigation of MnO-Doped Sodium Metaphosphate Glasses and Crystalline Reference Materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *351*(12–13), 1072-1076. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.020

Brow, R. K. (2000). Review: The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *263–264*, 1-28. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1

Bussière, G., Reber, C., Neuhauser, D., Walter, D. A., & Zink, J. I. (2003). Molecular Properties Obtained by Analysis of Electronic Spectra Containing Interference Dips. Comparisons of Analytical Equations and Exact Models Based on Coupled Potential Energy Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, *107*, 1258-1266.

Chanshetti, U. B., Shelke, V. A., Jadhav, S. M., Shankarwar, S. G., Chondhekar, T. K., Shankarwar, A. G., Sudarsan, V., & Jogad, M. S. (2011). Density and molar volume studies of phosphate glasses. *Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology*, *9*(1), 29-36. https://doi.org/10.2298/FUPCT1101029C

Davydenko, L., & Plyuto, Y. (2008). Sol-gel silica films doped with chromium (III) acetylacetonate on aluminium substrate. En P. Innocenzi, Y. L. Zub & V. G. Kessler (Eds.), *Sol-Gel Methods for Materials Processing* (pp. 283-295). Springer.

Davydenko, L., Plyuto, Y., & Moser, E. M. (2009). Characterisation of sol-gel silica films doped with chromium (III) acetylacetonate. *Surface and Coatings Technology*, *203*, 3368-3371.

De Vicente, F. S., Santos, F. A., Simões, B. S., Dias, S. T., & Siu Li, M. (2014). EPR, optical absorption and luminescence studies of Cr^{3+}-doped antimony phosphate glasses. *Optical Materials*, *38*, 119-125. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.012

Dimitrov, V., & Sakka, S. (1996). Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. *Journal of Applied Physics*, *79*(3), 1736-1740. https://doi.org/10.1063/1.360962

Djouama, T., Boutarfaia, A., & Poulain, M. (2008). Fluorophosphate glasses containing manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *69*(11), 2756-2763. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.07.004

Eftink, M. R. (1991). Fluorescence Quenching: Theory and Applications. En J. R. Lakowicz (Ed.), *Topics in Fluorescence Spectroscopy* (pp. 53-126, Vol. 2). Plenum Press.

El-Damrawi, G., Abdelghany, A. M., Oraby, A. H., & Madshal, M. A. (2020). Structural and optical absorption studies on Cr_2O_3 doped SrO-P_2O_5 glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *228*, 117840. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117840

Fernelius, W. C., Blanch, J. E., Bryant, B. E., Terada, K., Drago, R. S., & Stille, J. K. (1957). *Inorganic Syntheses*. McGraw-Hill. https://doi.org/10.1002/9780470132364.ch35

Figgis, B. N., & Hitchman, M. A. (2000). *Ligand Field Theory and its Applications*. Wiley-VCH.

Flower, G. L., Reddy, M. S., Baskaran, G. S., & Veeraiah, N. (2007). The structural influence of chromium ions in lead gallium phosphate glasses by means of spectroscopic studies. *Optical Materials*, *30*(3), 357-363. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.070

Förster, T. (1948). Intermolecular Energy Migration and Fluorescence. *Annalen der Physik*, *2*, 55-75.

García-Rojas, V., & Pérez-Torres, J. F. (2025). Quantifying the Spin-Orbital Entanglement in $5d^1$ Quantum Materials [Preprint]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2511.18046

Gohar, I. A., Schmitz, W., Paufler, P., & Elshazly, R. M. (1990). Comments on the Structure of Mixed Alkali-Borosilicate Glasses Containing Chromium and/or Manganese. *physica status solidi (a)*, *122*(2), 469-474. https://doi.org/10.1002/pssa.2211220204

Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements* (2.ª ed.). Butterworth-Heinemann.

Haouari, M., Ajroud, M., Ben Ouada, H., Maaref, H., Brenier, A., & Garapon, C. (1999). Spectroscopic properties of Cr^{3+}-doped phosphate glasses. *physica status solidi (b)*, *215*(2), 1165-1177. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199910)215:2<1165::AID-PSSB1165>3.0.CO;2-Q

Haouari, M., Ouada, H. B., Maaref, H., Hommel, H., & Legrand, A. P. (1996). Optical absorption and EPR study of transition metal ions doped phosphate glasses. *Phosphorus Research Bulletin*, *6*, 241-244. https://doi.org/10.3363/prb1992.6.0_241

House, J. E., & Blumthal, M. (1980). Thermal Studies on Oxalate Complexes. II. Complexes of Iron(III) and Chromium(III). *Thermochimica Acta*, *36*, 79.

Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2018). *Inorganic Chemistry* (5.ª ed.). Pearson.

Ikhmayies, S. J. (Ed.). (2024). *Advances in Glass Research*. Springer International Publishing.

Jabua, M., Gotta, D., Strauch, T., Weidemann, C., Fricke, B., & Rashid, K. (2016). Kα X-ray emission in manganese compounds. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *121*, 11-17.

Jerroudi, M., Ouachouo, L., & Bih, L. (2025). Thermal, structural, and optical properties of oxychloro manganese phosphate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. https://doi.org/10.1007/s10973-025-14557-2

Jiménez, J. (2024). Physical, Thermal, and Optical Properties of Mn^{2+} and Nd^{3+} Containing Barium Phosphate Glasses. *ACS Phys. Chem. Au*, *4*, 363. https://doi.org/10.1021/acsphyschemau.4c00020

Kantha, C. L., Raghavaiah, B. V., Rao, B. A., & Veeraiah, N. (2005). Spectroscopic investigations on ZnF2–MO–TeO2 (MO = ZnO, CdO and PbO) glasses doped with chromium ions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, *90*, 97-113. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.04.013

Kawano, M., Takebe, H., & Kuwabara, M. (2009). Compositional dependence of the luminescence properties of Mn^{2+}-doped metaphosphate glasses. *Optical Materials*, *32*(2), 277-280. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.08.001

Kido, L., Muller, M., & Russel, C. (2005a). Evidence of Redox Relaxation during Thermal Treatment of Soda Lime Silica Glasses Doped with Chromium and Manganese. *Chemistry of Materials*, *17*(15), 3929-3934. https://doi.org/10.1021/cm040202k

Kido, L., Muller, M., & Russel, C. (2005b). High Temperature Spectroscopy of Manganese and Chromium Doped Glasses with the Basic Composition 16Na2O·10CaO·74SiO2. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *351*(6–7), 523-529. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.033

Kiran, N., Kesavulu, C. R., Suresh Kumar, A., & Rao, J. L. (2011). Spectral studies on Mn^{2+} ions doped in sodium–lead borophosphate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, *406*(20), 3816-3820. https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.078

Kisilev, A., & Reisfeld, R. (1984). Spectral characteristics and fluorescence quantum efficiencies of Cr(III) in phosphate and silicate glasses with Li and Be modifiers. *Solar Energy*, *33*(2), 163-169. https://doi.org/10.1016/0038-092X(84)90234-2

Kitamura, N., Fukumi, K., Nakamura, J., et al. (2009). Optical properties of zinc bismuth phosphate glass. *Materials Science and Engineering B*, *161*, 91-95.

Kubista, M., Sjöback, R., Eriksson, S., & Albinsson, B. (1994). Experimental correction for the inner-filter effect in fluorescence spectra. *Analyst*, *119*(3), 417-419. https://doi.org/10.1039/AN9941900417

Lachheb, R., Herrmann, A., Damak, K., Rüssel, C., & Maâlej, R. (2017). Optical absorption and photoluminescence properties of chromium in different host glasses. *Journal of Luminescence*, *186*, 152-157. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.030

Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3.ª ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4

Lakowicz, J. R., & Balter, A. (1982). Direct recording of the initially excited and the solvent relaxed fluorescence emission of a tryptophan derivative in viscous solution by phase-sensitive detection of fluorescence. *Photochemistry and Photobiology*, *36*(2), 125-132.

Lakowicz, J. R., Bevan, D. R., Maliwal, B. P., Cherek, H., & Balter, A. (1983). Synthesis and characterization of a fluorescence probe of the phase transition and dynamic properties of membranes. *Biochemistry*, *22*(25), 5714-5722.

Lakowicz, J. R., & Weber, G. (1973). Quenching of Fluorescence by Oxygen: A Probe for Structural Fluctuations in Macromolecules. *Biochemistry*, *12*(21), 4161-4170. https://doi.org/10.1021/bi00745a020

Lakshminarayana, G., & Buddhudu, S. (2006). Spectral Analysis of Mn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+}: B_2O_3–ZnO–PbO Glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *63*(2), 295-304. https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.05.013

Landry, R. J., Fournier, J. T., & Young, C. G. (1967). Electron Spin Resonance and Optical Absorption Studies of Cr^{3+} in a Phosphate Glass. *The Journal of Chemical Physics*, *46*(4), 1285-1290. https://doi.org/10.1063/1.1840846

Li, X., Lu, A., & Yang, H. (2014). Structure of ZnO-Fe_2O_3-P_2O_5 glasses probed by Raman and IR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *389*, 21-27. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.051

Limandri, S., Ceppi, S., Tirao, G., Stutz, G., Sánchez, C. G., & Riveros, J. A. (2010). High Resolution Study of Kβ' and K$\beta_{1,3}$ X-ray Emission Lines from Mn Compounds. *Chemical Physics*, *367*(2–3), 93-98. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.11.001

Maalej, O., Taktak, O., Boulard, B., & Kammoun, S. (2016). Study with Analytical Equations of Absorption Spectra Containing Interference Dips in Fluoride Glasses Doped with Cr^{3+}. *The Journal of Physical Chemistry B*, *120*, 7538. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b03230

Makhkhas, Y., & Sayouty, E. H. (2020). Structural study of Fe_2O_3-Cr_2O_3-Na_2O-P_2O_5 glass system doped with Cr_2O_3 through spectroscopic and magnetic properties. *Materials Today: Proceedings*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.705

Marzouk, M. A., Hamdy, Y. M., & ElBatal, H. A. (2017). Photoluminescence and Spectral Performance of Manganese Ions in Zinc Phosphate and Barium Phosphate Host Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *458*, 1-14. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.013

Neuhauser, D., Park, T.-J., & Zink, J. I. (2000). Analytical Derivation of Interference Dips in Molecular Absorption Spectra: Molecular Properties and Relationships to Fano's Antiresonance. *Physical Review Letters*, *85*, 5304.

Parke, S., Watson, A. I., & Webb, R. S. (1970). Fluorescence decay times of divalent manganese in inorganic glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *3*(5), 763-769. https://doi.org/10.1088/0022-3727/3/5/317

Pascuta, P., Borodi, G., Jumate, N., Vida-Simiti, I., Viorel, D., & Culea, E. (2010). The structural role of manganese ions in some zinc phosphate glasses and glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, *504*(2), 479-483. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.147

Pérez-Torres, J. F. (2024). Relativistic Effects in Ligand Field Theory (I): Optical Properties of d^1 Atoms in O'_h Symmetry. *Inorganic Chemistry*, *63*, 15016.

Pérez-Torres, J. F. (2025). *Apuntes: Química Inorgánica II*. https://gbqtuis.github.io/jfpt/files/mainIC-II.pdf

Ravikumar, R. V. S. S. N., Komatsu, R., Ikeda, K., et al. (2003). Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Cr^{3+} ions in cadmium phosphate glass. *Solid State Communications*, *126*(5), 251-253. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00132-7

Robles-Páez, J. S., Carreño-Santos, A. T., García-Rojas, V., & Pérez-Torres, J. F. (2026). *Spin-orbital entanglement in Cr^{3+}-doped glasses* [Manuscrito sometido].

Saad, N., Haouari, M., Bulou, A., Kassiba, A. H., & Ben Ouada, H. (2018). Structural and optical properties of Cr^{3+} embedded in a P_2O_5–B_2O_3–ZnO–BaF_2–AlF_3 fluoroborophosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, *212*, 461-470. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.074

Sambasiva Rao, T., Krishna Reddy, D. V., Chitti Babu, A., Lakshmi Prasanna, A., & Rami Reddy, M. (2018). Spectroscopic Characteristics of Chromium Ions in PbO-Al_2O_3-P_2O_5 Glass System. *Materials Today: Proceedings*, *5*, 26389-26396.

Sarode, P. R. (1993). Effects of chemical combination on X-ray Kα emission spectra of chromium. *X-Ray Spectrometry*, *22*(3), 138-144.

Sastry, S. S., & Rao, B. R. V. (2015). Spectroscopic characterization of manganese-doped alkaline earth lead zinc phosphate glasses. *Bulletin of Materials Science*, *38*(2), 475-482. https://doi.org/10.1007/s12034-015-0863-6

Sebak, M. A., Guizani, I., Gami, F., Mostafa, M., & Mostafa, M. M. (2023). Photoluminescence and Fourier Transform Infrared Spectral Studies of Varying Levels of Manganese Doping

in Zinc Phosphate Oxide Glasses. *Journal of Electronic Materials*, *52*(7), 4551-4557. https://doi.org/10.1007/s11664-023-10389-8

Semyannikov, P. A., et al. (2005). Thermodynamics of Chromium Acetylacetonate Sublimation. *Thermochimica Acta*, *432*, 91-98. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.034

Sharp, E. J., Miller, J. E., & Weber, M. J. (1969). Broad-band infrared emission from Cr^{3+} in phosphate glasses. *Physics Letters A*, *30A*(3), 142-143.

Shelby, J. E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology* (2.ª ed.). Royal Society of Chemistry.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). *Principles of Instrumental Analysis* (7.ª ed.). Cengage Learning.

Souissi, H., Taktak, O., & Kammoun, S. (2018). Crystal field study of Chromium (III) ions doped antimony phosphate glass: Fano's antiresonance and Neuhauser models. *Indian Journal of Physics*, *92*, 1153-1160.

Stamokostas, G. L., & Fiete, G. A. (2018). Mixing of t_{2g}-e_g orbitals in 4d and 5d transition metal oxides. *Physical Review B*, *97*(8), 085150. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085150

Stoch, P., Stoch, A., Ciecińska, M., Krakowiak, I., & Sitarz, M. (2016). Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *450*, 48-60. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.027

Stryer, L. (1978). Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler. *Annual Review of Biochemistry*, *47*, 819-846. https://doi.org/10.1146/annurev.bi.47.070178.004131

Sugano, T., Tanabe, Y., & Kamimura, H. (1970). *Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals*. Academic Press.

Szumera, M., Wacławska, I., & Sułowska, J. (2015). Thermal properties of MnO_2 and SiO_2 containing phosphate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *123*(2), 1083-1089. https://doi.org/10.1007/s10973-015-5010-5

Taktak, O., Souissi, H., & Kammoun, S. (2021). Optical absorption properties of ZnF_2-RO-TeO_2 (R = Pb, Cd and Zn) glasses doped with chromium (III): Neuhauser model and crystal field study. *Optical Materials*, *113*, 110682. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110682

Taktak, O., Souissi, H., Maalej, O., Boulard, B., & Kammoun, S. (2016). Fano's antiresonance and crystal-field study of Cr^{3+} in metaphosphate glasses. *Journal of Luminescence*, *180*, 183-189. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.034

Tamaki, Y. (1995). Chemical effect on intensity ratios of K-series X-rays in vanadium, chromium and manganese compounds. *X-Ray Spectrometry*, *24*(5), 235-240.

Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954a). On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, *9*(5), 753-766. https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753

Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954b). On the Absorption Spectra of Complex Ions. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, *9*(5), 766-779. https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766

Toloman, D., Magdas, D. A., Bratu, I., Giurgiu, L. M., & Ardelean, I. (2010). Infrared spectra of calcium phosphate glasses. *International Journal of Modern Physics B*, *24*(3), 351-358. https://doi.org/10.1142/S0217979210054610

Tricot, G., Coillot, D., Montagne, L., & Revel, B. (2011). Thermal stability and crystallization behavior of phosphate glasses. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(13), 5271-5278.

Villain, O., Calas, G., Galoisy, L., Cormier, L., & Hazemann, J. (2007). XANES Determination of Chromium Oxidation States in Glasses: Comparison with Optical Absorption Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, *90*(11), 3578-3581.

Wu, P., & Brand, L. (1994). Resonance Energy Transfer: Methods and Applications. *Analytical Biochemistry*, *218*(1), 1-13. https://doi.org/10.1006/abio.1994.1134

Xia, F., Liu, Y., Wang, Y., & Chen, G. (2015). Expanded and Enhanced Deep-UV Excitations of Mn^{2+}-Doped Phosphate Glasses Sensitized by Gd^{3+} Ions. *Journal of the American Ceramic Society*, *98*(9), 2720-2723. https://doi.org/10.1111/jace.13770

Yang, D. W., Brik, M. G., Srivastava, A. M., Ma, C. G., & Piasecki, M. (2020). Influence of low-symmetry component of crystal field on gemstones colors: Cr^{3+} in ruby and emerald. *Journal of Luminescence*, *221*, 117061.

Yappert, M. C., & Ingle, J. D. (1989). Correction of polychromatic luminescence signals for inner-filter effects. *Applied Spectroscopy*, *43*(5), 759-767. https://doi.org/10.1366/0003702894202120

You, W. L., Oleś, A. M., & Horsch, P. (2012). von Neumann entropy spectra and entangled excitations in spin-orbital models. *Physical Review B*, *86*(9). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094412

Zhu, H., Liao, Q., Wang, F., Dai, Y., & Lu, M. (2016). The effects of chromium oxide on the structure and properties of iron borophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *437*, 48-52. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.01.013

Zotov, N., Kirfel, A., Beuneu, B., et al. (2004). Effects of transition metal oxide doping on the structure of sodium metaphosphate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, *350*, E1071-E1073.

Apéndices

Apéndice A Implementación computacional del modelo de Neuhauser-Bussière

El modelo de Neuhauser-Bussière fue implementado en Python con el propósito de ajustar automáticamente la región espectral correspondiente a las líneas R del ion Cr^{3+} y obtener los parámetros espectroscópicos empleados en el presente trabajo. La implementación permite reproducir el procedimiento de ajuste utilizado para analizar los espectros experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}.

A.1 Implementación de la función de absorción

La función principal del modelo se implementó mediante la rutina `sigma_neuhauser()`, la cual recibe como entrada las energías de los estados electrónicos involucrados y los parámetros asociados al acoplamiento y al ensanchamiento de las líneas espectrales. La función calcula la sección eficaz de absorción de acuerdo con la formulación de Neuhauser-Bussière.

La expresión utilizada en el cálculo es:

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\frac{\beta}{1-\beta\left(\alpha_1\gamma_1^2+\alpha_2\gamma_2^2\right)}\right]. \tag{78}$$

La implementación computacional de esta expresión se muestra a continuación.

Listing 1. *Implementación de la función de absorción del modelo de Neuhauser-Bussière.*

```
def sigma_neuhauser(...):
    ...
```

A.2 Construcción del espectro ajustable

A partir de la función de absorción se construyó el espectro teórico correspondiente a la región de interés. El modelo considera la interacción entre los estados electrónicos ^2E, $^4T_2$ y $^2T_1$, responsables

de las estructuras de interferencia observadas experimentalmente en la región espectral analizada.

Para cada valor de energía o número de onda experimental se evalúa la función de absorción, obteniéndose así el espectro calculado que posteriormente se compara con los datos experimentales.

La rutina utilizada para la construcción del espectro se implementó de la siguiente manera:

Listing 2. *Construcción del espectro calculado a partir del modelo de Neuhauser-Bussière.*

```
def modelo_neuhauser(...):
  ...
```

A.3 Ajuste por mínimos cuadrados no lineales

Los parámetros del modelo fueron determinados mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados no lineales. El objetivo del ajuste consiste en minimizar la diferencia entre el espectro experimental y el espectro calculado por el modelo.

En la implementación se ajustaron once parámetros independientes:

1. $E_{^2E}$;
2. $E_{^4T_2}$;
3. $E_{^2T_1}$;
4. γ_1;
5. γ_2;
6. Γ_0;
7. Γ_1;
8. Γ_2;
9. `scale`;
10. `offset`;

11. `slope`.

El ajuste se realizó mediante una función de optimización numérica, utilizando como función objetivo la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados por el modelo.

Listing 3. *Procedimiento de ajuste de los parámetros mediante mínimos cuadrados no lineales.*

```
def residuals(params, x, y_exp):
    y_model = modelo_neuhauser(x, params)
    return y_model − y_exp


resultado = least_squares(
    residuals,
    parametros_iniciales,
    bounds=(limite_inferior, limite_superior)
)
```

A.4 Restricciones de los parámetros

Con el propósito de garantizar la estabilidad física y numérica del ajuste, se establecieron límites inferiores y superiores para cada uno de los parámetros. Estas restricciones evitan que el algoritmo explore regiones de parámetros que no sean compatibles con la interpretación física del modelo o que conduzcan a soluciones numéricamente inestables.

Los límites de los parámetros se incorporaron directamente en el procedimiento de optimización mediante la definición de los vectores de límites inferior y superior.

Listing 4. *Definición de los límites utilizados durante el ajuste.*

```
limite_inferior = [
    ...,
    ...,
    ...
]
```

```
limite_superior = [
    ...,
    ...,
    ...
]
```

A.5 Uso de múltiples semillas iniciales

Debido al carácter no lineal del problema de optimización, se utilizaron diferentes conjuntos de parámetros iniciales con el objetivo de reducir la dependencia del resultado respecto de una única condición inicial.

Para cada conjunto de parámetros iniciales se ejecutó el procedimiento de ajuste y se calculó el error cuadrático medio. Finalmente, se seleccionó como solución óptima aquella que presentó el menor valor de RMSE dentro de las soluciones convergentes.

Listing 5. *Procedimiento utilizado para evaluar diferentes semillas iniciales.*

```
mejor_resultado = None
mejor_rmse = np.inf

for parametros_iniciales in semillas:

    resultado = least_squares(
        residuals,
        parametros_iniciales,
        bounds=(limite_inferior, limite_superior)
    )

    rmse = calcular_rmse(
        resultado.x,
        x_experimental,
        y_experimental
    )
```

```
    if rmse < mejor_rmse:
        mejor_rmse = rmse
        mejor_resultado = resultado
```

A.6 Obtención de los parámetros espectroscópicos

Una vez finalizado el proceso de optimización, los parámetros correspondientes a la mejor solución fueron almacenados en una estructura denominada `ParametrosNeuhauser`. Esta estructura permite organizar los resultados obtenidos y facilita su posterior utilización en el cálculo de los parámetros espectroscópicos.

Los valores optimizados de las energías de los estados ^2E, $^4T_2$ y $^2T_1$, así como los parámetros de acoplamiento y ensanchamiento, fueron extraídos directamente de la solución obtenida mediante el procedimiento de mínimos cuadrados.

Listing 6. *Almacenamiento de los parámetros obtenidos mediante el ajuste.*

```
parametros = ParametrosNeuhauser(
    E_2E=resultado.x[0],
    E_4T2=resultado.x[1],
    E_2T1=resultado.x[2],
    gamma_1=resultado.x[3],
    gamma_2=resultado.x[4],
    Gamma_0=resultado.x[5],
    Gamma_1=resultado.x[6],
    Gamma_2=resultado.x[7],
    scale=resultado.x[8],
    offset=resultado.x[9],
    slope=resultado.x[10]
)
```

A.7 Implementación computacional del cálculo de la entropía de Von Neumann

Con el propósito de cuantificar el grado de mezcla electrónica de los estados excitados del ion Cr^{3+}, se desarrolló una rutina computacional en Python que permite calcular los autovalores de la matriz densidad reducida y las correspondientes entropías de Von Neumann. Esta implementación utiliza como parámetros de entrada los valores de Dq, ξ_{3d} y la relación p/q, obtenidos a partir de los ajustes espectroscópicos.

A.7.1 Cálculo del parámetro δ

La función `calcular_entropias()` inicia el proceso mediante el cálculo del parámetro auxiliar δ, el cual controla el grado de mezcla entre los estados electrónicos considerados.

En el código, este parámetro se calcula mediante:

Listing 7. *Cálculo del parámetro auxiliar δ.*

```
delta = (
    (1.0 + 5.0 * xi_3d / (4.0 * Dq))
    /
    (2.0 * sqrt(6.0) * p_sobre_q)
)
```

Para cada muestra, los valores de Dq y ξ_{3d} utilizados en este cálculo provienen directamente de los resultados obtenidos mediante el ajuste del modelo de Neuhauser-Bussière.

A.7.2 Obtención de los coeficientes de mezcla

Una vez calculado δ, el programa determina los coeficientes de mezcla x e y mediante la función `coeficientes_xy(delta, signo)`. Esta función evalúa dos soluciones independientes, correspondientes a los signos positivo y negativo de la ecuación característica.

En primer lugar, se calcula:

Listing 8. *Cálculo del parámetro auxiliar z.*

```
z = (
```

```
  delta
  + signo * sqrt(delta * delta + 1.0)
)
```

Posteriormente, se normalizan los coeficientes mediante:

Listing 9. *Normalización de los coeficientes de mezcla x e y.*

```
normalizacion = sqrt(z * z + 1.0)


x = z / normalizacion
y = 1.0 / normalizacion
```

De esta manera, se obtienen los conjuntos (x_-, y_-) y (x_+, y_+), utilizados posteriormente para calcular los autovalores de la matriz densidad reducida.

A.7.3 Cálculo de los autovalores λ Los autovalores empleados en el cálculo de la entropía se determinan mediante las funciones `lambda_ab()` y `lambda_cd()`. Estas funciones generan cuatro autovalores distintos:

Listing 10. *Autovalores calculados para los diferentes estados electrónicos.*

```
lambda_ab_minus
lambda_ab_plus
lambda_cd_minus
lambda_cd_plus
```

Estos valores son obtenidos automáticamente a partir de los coeficientes x e y calculados previamente.

El programa verifica que cada autovalor permanezca dentro del intervalo físico permitido:

$$0 \leq \lambda \leq 1. \tag{79}$$

Esta condición es necesaria para garantizar que los valores utilizados en el cálculo de la entropía sean físicamente válidos.

A.7.4 Cálculo de la entropía de Von Neumann

El cálculo de la entropía se realiza mediante la función `entropia_von_neumann(lam)`, la cual recibe como entrada un autovalor λ y devuelve la entropía correspondiente.

La expresión implementada en el código es:

Listing 11. *Cálculo de la entropía de Von Neumann.*

```
return (
    -lam * log2(lam)
    - (1.0 - lam) * log2(1.0 - lam)
)
```

Matemáticamente, esta expresión corresponde a:

$$S(\lambda) = -\lambda \log_2(\lambda) - (1-\lambda)\log_2(1-\lambda). \tag{80}$$

Antes de realizar esta operación, el programa verifica los casos límite $\lambda = 0$ y $\lambda = 1$, para los cuales la entropía es igual a cero. De esta manera, se evitan errores numéricos asociados a la evaluación del logaritmo:

Listing 12. *Tratamiento de los casos límite en el cálculo de la entropía.*

```
if lam in (0.0, 1.0):
    return 0.0
```

Mediante este procedimiento se obtienen las entropías correspondientes a los diferentes estados electrónicos:

Listing 13. *Variables utilizadas para almacenar las entropías calculadas.*

```
S_Gamma7_bits
S_Gamma8_ab_t2g_bits
S_Gamma8_ab_eg_bits
S_Gamma8_cd_t2g_bits
S_Gamma8_cd_eg_bits
```

Estos valores son posteriormente exportados a la hoja `Entropias` del archivo Excel generado por el programa.

A.7.5 Construcción del estado de referencia Con el propósito de cuantificar exclusivamente el efecto de la interacción espín–órbita, el programa calcula adicionalmente un estado de referencia.

Este estado se genera imponiendo la condición de ausencia de interacción espín–órbita:

Listing 14. *Condiciones utilizadas para construir el estado de referencia.*

```
xi_3d = 0
p_sobre_q = 1
```

A partir de estas condiciones se repite el procedimiento descrito anteriormente para obtener las entropías de referencia:

Listing 15. *Entropías obtenidas para el estado de referencia.*

```
s_ab_t2g_0
s_ab_eg_0
s_cd_t2g_0
s_cd_eg_0
```

Estas cantidades representan las entropías de referencia correspondientes al caso en el que no se considera la interacción espín–órbita.

A.7.6 Cálculo de las variaciones entrópicas ΔS_{SO} Una vez obtenidas las entropías correspondientes al sistema real y las entropías de referencia, el programa determina la contribución asociada al acoplamiento espín–órbita mediante diferencias directas.

Por ejemplo, para el estado $\Gamma_{8,\mathrm{ab}}(t_{2g})$, la variación entrópica se calcula mediante:

Listing 16. *Cálculo de la variación entrópica debida al acoplamiento espín–órbita.*

```
DeltaS_SO_Gamma8_ab_t2g_bits = (
    s_ab_t2g − s_ab_t2g_0
)
```

De forma general, la variación entrópica asociada al acoplamiento espín–órbita puede expresarse como:

$$\Delta S_{\mathrm{SO}} = S_{\mathrm{SO}} - S_0. \tag{81}$$

donde S_{SO} corresponde a la entropía calculada considerando la interacción espín–órbita y S_0 representa la entropía obtenida para el estado de referencia.

De forma análoga, el programa calcula:

Listing 17. *Variaciones entrópicas calculadas para los diferentes estados electrónicos.*

```
DeltaS_SO_Gamma8_ab_t2g_bits
DeltaS_SO_Gamma8_ab_eg_bits
DeltaS_SO_Gamma8_cd_t2g_bits
DeltaS_SO_Gamma8_cd_eg_bits
```

Estos parámetros corresponden a los valores de ΔS_{SO} reportados en las tablas de resultados y permiten evaluar la influencia del acoplamiento espín–órbita sobre la mezcla electrónica de los estados excitados.

A.7.7 Exportación de resultados Finalmente, todos los parámetros calculados son almacenados en un diccionario dentro de la función `calcular_entropias()` y posteriormente incorporados a la tabla general de resultados mediante:

Listing 18. *Incorporación de los resultados de entropía a la tabla general.*

```
**resultado_entropias
```

Los valores son exportados automáticamente a la hoja denominada `Entropias` del archivo `resultados_finaltrue.xlsx`, junto con los parámetros espectroscópicos obtenidos mediante el ajuste del modelo de Neuhauser-Bussière.

De esta manera, cada muestra queda caracterizada por sus autovalores, entropías de Von Neumann y variaciones entrópicas inducidas por el acoplamiento espín–órbita. Esta implementación permite

automatizar el cálculo para las diferentes composiciones estudiadas y garantiza la reproducibilidad del procedimiento empleado para el análisis de la mezcla electrónica de los estados excitados del ion Cr^{3+}.

A.8 Evaluación de la calidad del ajuste

La calidad del ajuste se evaluó mediante el error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés, *Root Mean Square Error*). Este parámetro permite cuantificar la diferencia promedio entre el espectro experimental y el espectro calculado.

El RMSE se calculó mediante la expresión:

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - y_{\mathrm{modelo},i}\right)^2}. \tag{82}$$

donde N corresponde al número total de puntos experimentales, y_i representa el valor experimental y $y_{\mathrm{modelo},i}$ corresponde al valor calculado mediante el modelo de Neuhauser-Bussière.

El valor de RMSE obtenido para cada composición fue utilizado como criterio para comparar la calidad de los diferentes ajustes.

Listing 19. *Cálculo del error cuadrático medio entre el espectro experimental y el modelo.*

```
def calcular_rmse(y_exp, y_model):
    return np.sqrt(
        np.mean((y_exp - y_model)**2)
    )
```

A.9 Obtención de los resultados reportados

Finalmente, los parámetros correspondientes a la mejor solución obtenida para cada muestra fueron almacenados y utilizados para generar los resultados espectroscópicos presentados en el cuerpo principal del trabajo.

La correspondencia entre los parámetros obtenidos mediante el ajuste y los resultados utilizados

en el análisis se resume en la Tabla 20.

Tabla 20. *Correspondencia entre los parámetros espectroscópicos reportados y su procedencia en la implementación computacional.*

Parámetro reportado	**Procedencia en el código**
$E_{^2E}$	Ajuste Neuhauser-Bussière
$E_{^4T_2}$	Ajuste Neuhauser-Bussière
$E_{^2T_1}$	Ajuste Neuhauser-Bussière
γ_1	Ajuste Neuhauser-Bussière
γ_2	Ajuste Neuhauser-Bussière
Γ_0, Γ_1, Γ_2	Ajuste Neuhauser-Bussière
RMSE	Comparación modelo–experimento

De esta manera, la implementación computacional permitió automatizar el ajuste de los espectros experimentales mediante el modelo de Neuhauser-Bussière, garantizando un procedimiento reproducible para la obtención de los parámetros espectroscópicos y la evaluación cuantitativa de la calidad de los ajustes.

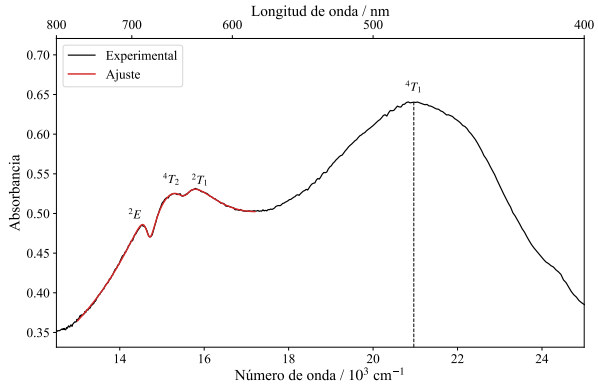
Apéndice B Espectros UV-Vis completos

En este apéndice se presentan los espectros UV-Vis experimentales obtenidos para todos los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}. Estos resultados complementan el análisis discutido en el capítulo de resultados y permiten observar el efecto de la concentración de cromo y del precursor empleado sobre las bandas de absorción características del ion Cr^{3+}.

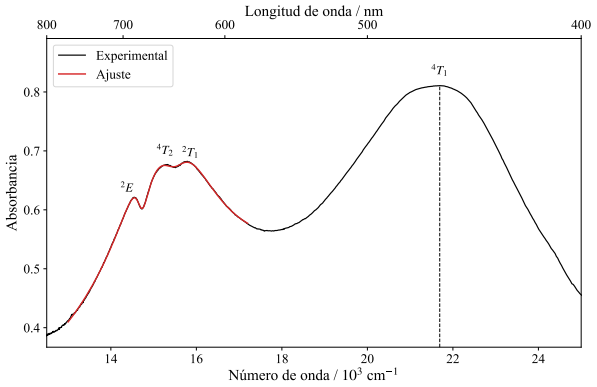
B.1 Vidrios preparados con $Cr(acac)_3$

Figura 29

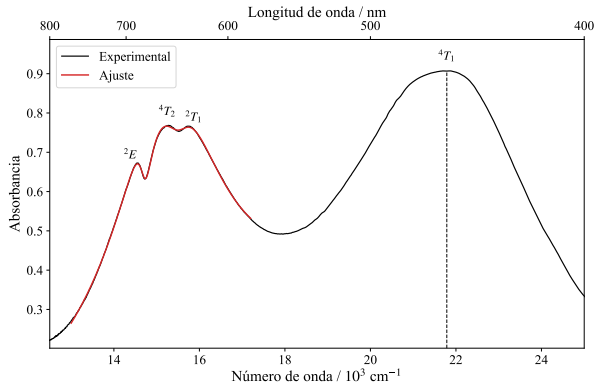
Espectros UV-Vis experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+} preparados utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo.



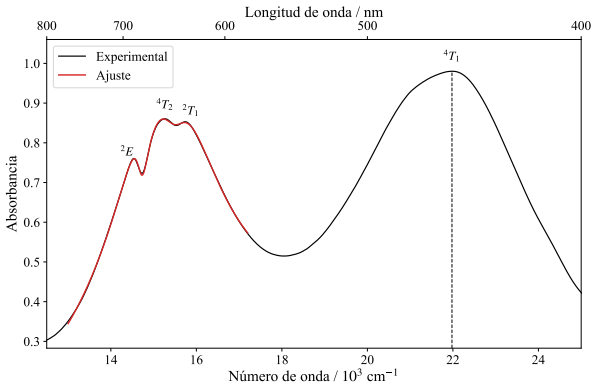
(a) *0,50 % Cr*



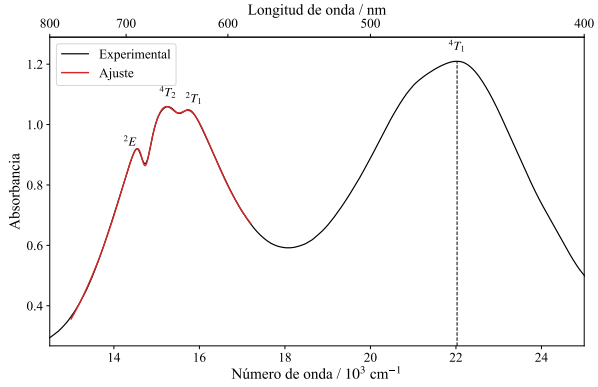
(b) *0,75 % Cr*



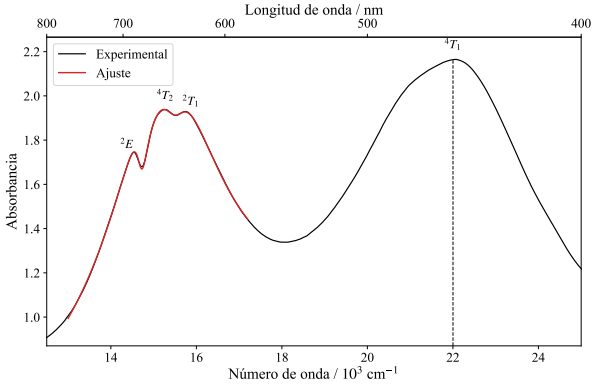
(c) *1,00 % Cr*



(d) *1,25 % Cr*



(e) *1,50 % Cr*

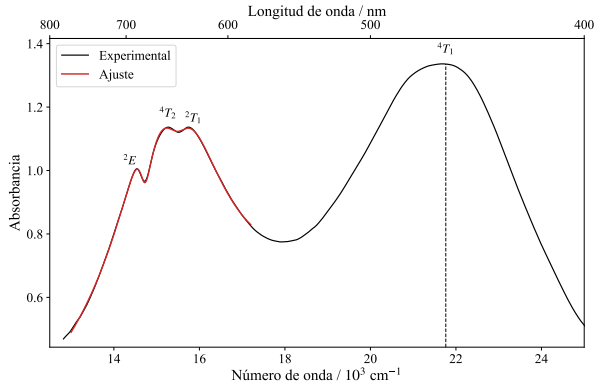


(f) *1,75 % Cr*

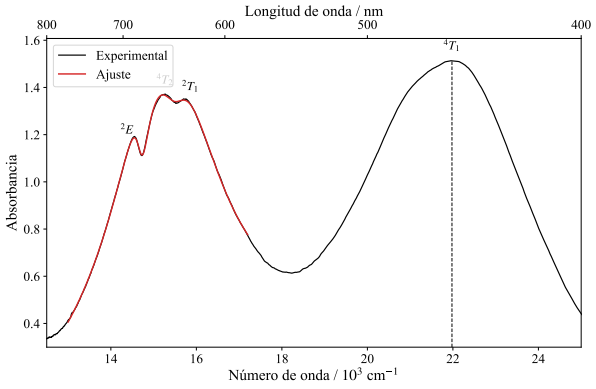
B.2 Vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Figura 30

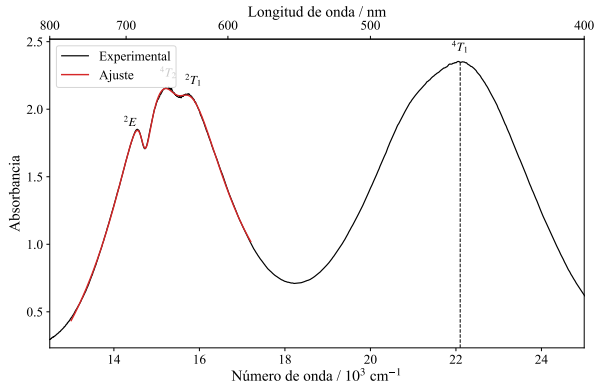
Continuación de los espectros UV-Vis experimentales de los vidrios preparados utilizando $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ como precursor de cromo



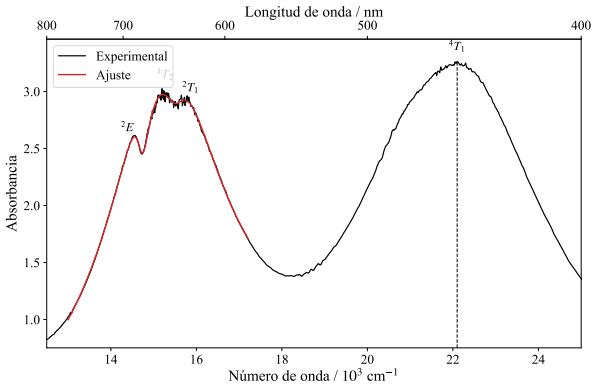
(a) *0,25 % Cr*



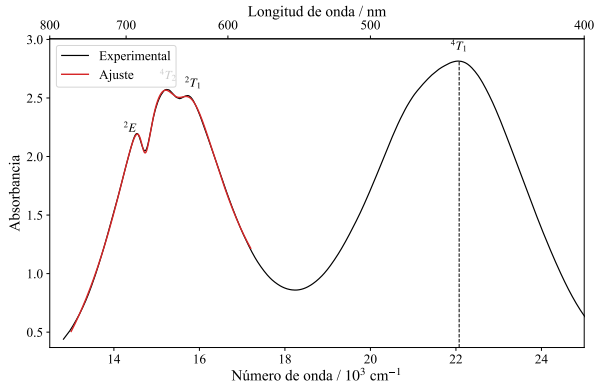
(b) *0,35 % Cr*



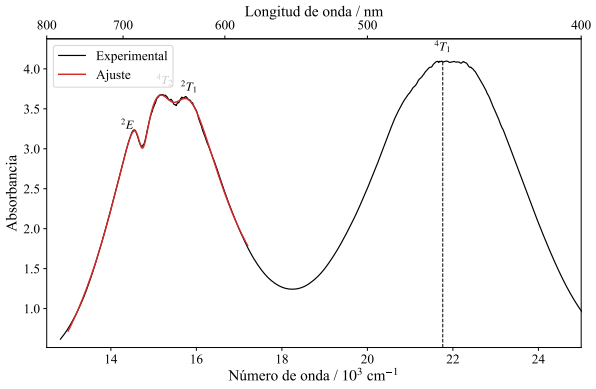
(c) *0,55 % Cr*



(d) *0,65 % Cr*



(e) *0,75 % Cr*



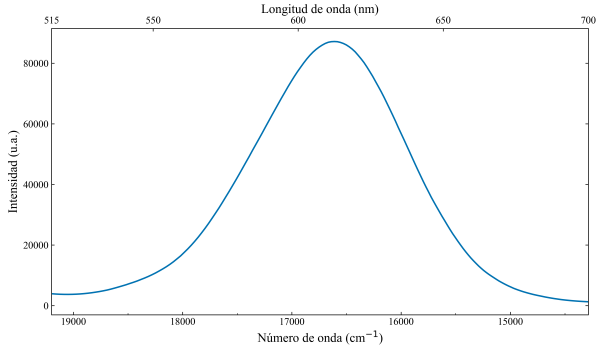
(f) *1,00 % Cr*

Apéndice C Espectros de fotoluminiscencia individuales

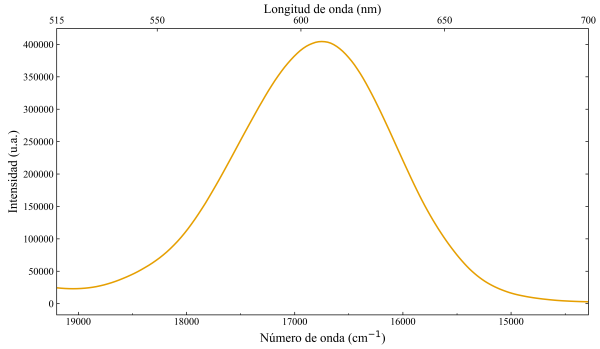
En este apéndice se presentan los espectros de fotoluminiscencia de los vidrios fosfatados codopados con Cr^{3+} y Mn^{2+}, sintetizados utilizando diferentes concentraciones de cromo. Estos resultados complementan el análisis presentado en el capítulo de resultados y permiten observar directamente el comportamiento de las bandas de emisión asociadas a los iones dopantes.

C.1 Vidrios preparados con $Cr(acac)_3$

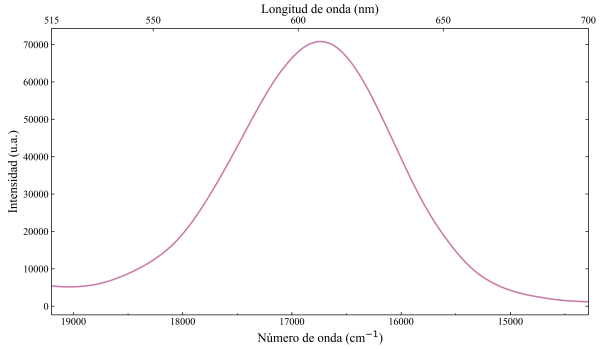
Figura 31
Espectros de fotoluminiscencia experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}, preparados utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo.



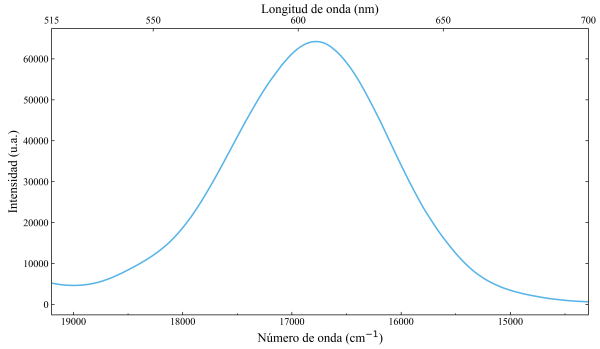
(a) *0,25 % Cr*



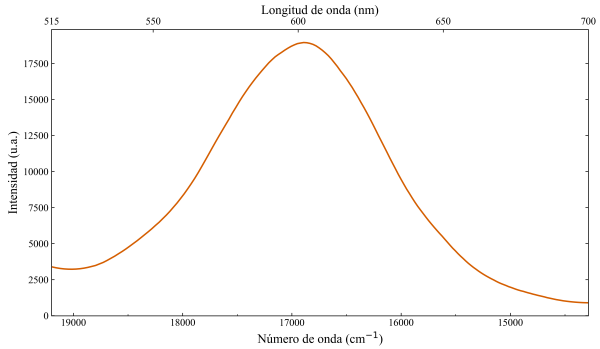
(b) *0,50 % Cr*



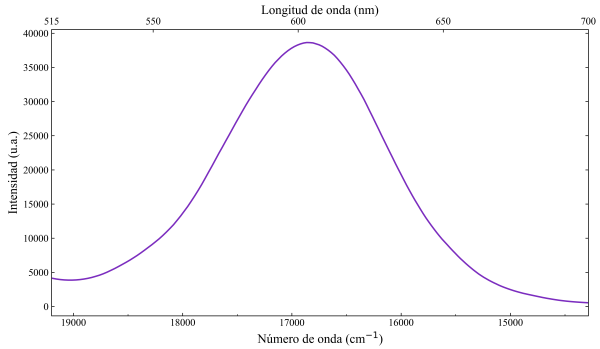
(c) *0,75 % Cr*



(d) *1,00 % Cr*



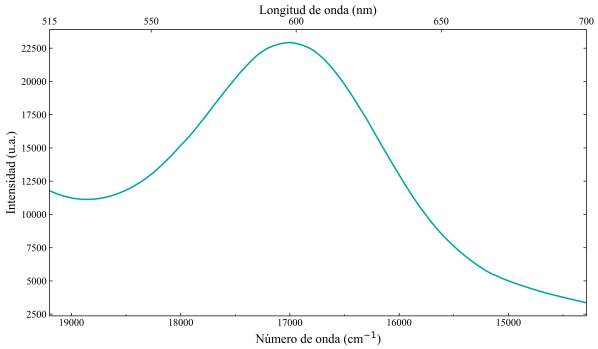
(e) *1,25 % Cr*



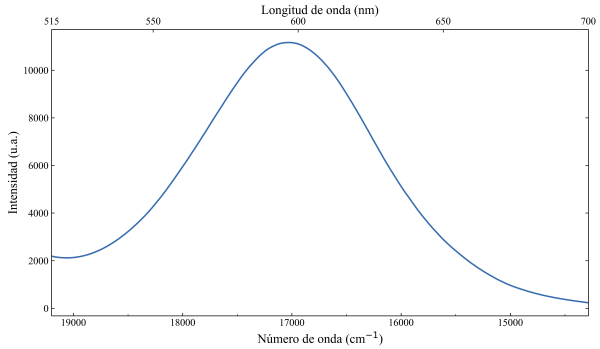
(f) *1,50 % Cr*

Figura 32

Espectros de fotoluminiscencia experimentales de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}, preparados utilizando $Cr(acac)_3$ como precursor de cromo.



(a) *1,75 % Cr*



(b) *2,00 % Cr*

Apéndice D Espectros FTIR completos

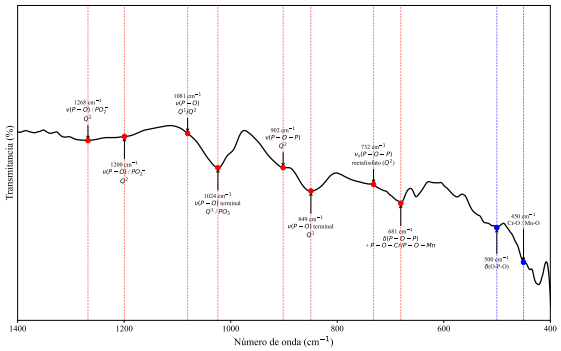
En este apéndice se presentan los espectros FTIR completos de los vidrios de fosfato codopados con Mn^{2+} y Cr^{3+}. Se incluyen tanto los espectros experimentales como las ampliaciones correspondientes a las bandas asociadas a las unidades estructurales Q^n, utilizadas para complementar el análisis estructural discutido en el capítulo de resultados.

D.1 Vidrios preparados con $Cr(acac)_3$

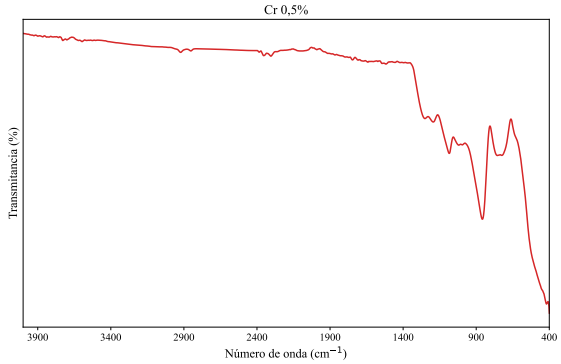
Figura 33
Espectros FTIR de los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ para concentraciones entre 0,25 y 0,75 % de Cr.



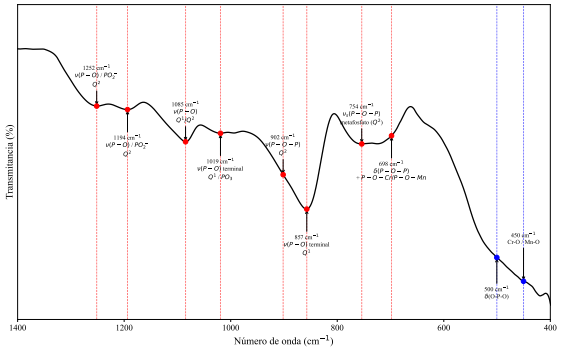
(a) *0,25 % Cr*



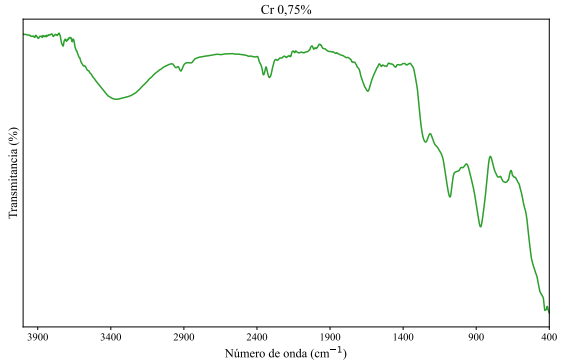
(b) *0,25 % Cr, bandas Q*



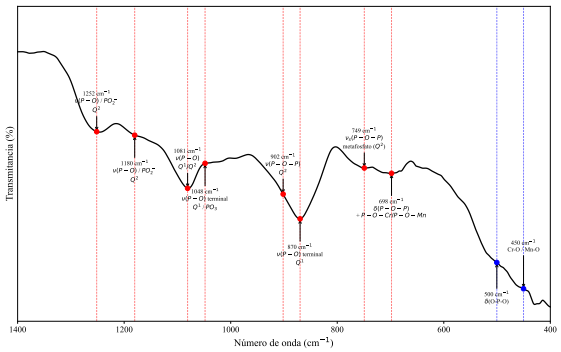
(c) *0,50 % Cr*



(d) *0,50 % Cr, bandas Q*



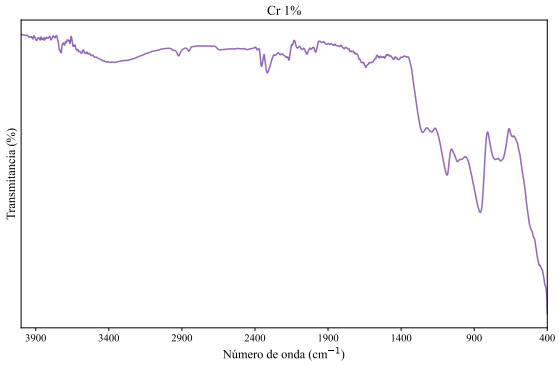
(e) *0,75 % Cr*



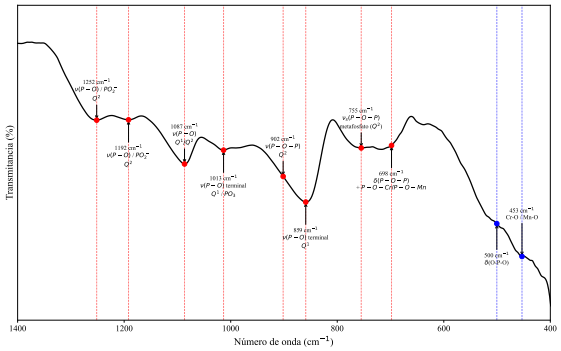
(f) *0,75 % Cr, bandas Q*

Figura 34

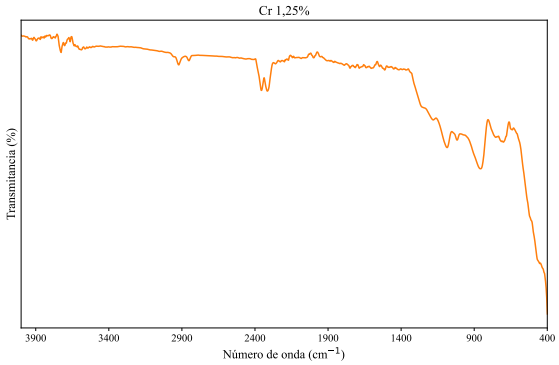
Espectros FTIR de los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ para concentraciones entre 1,00 y 1,50 % de Cr.



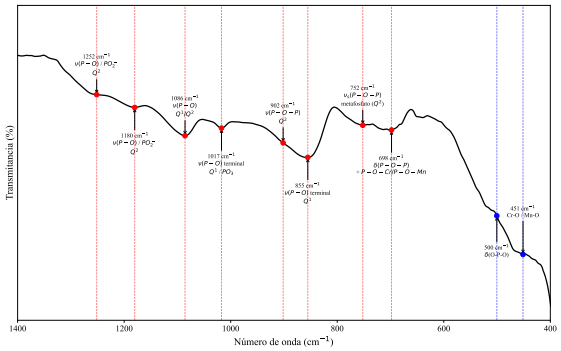
(a) *1,00 % Cr*



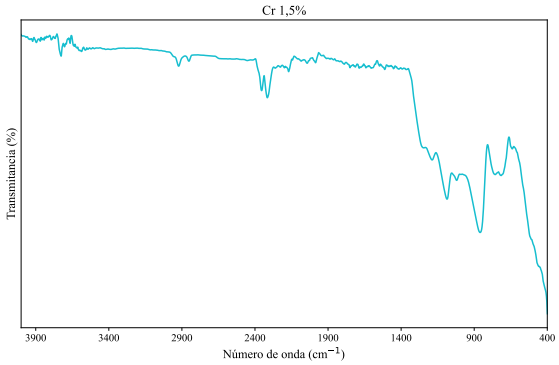
(b) *1,00 % Cr, bandas Q*



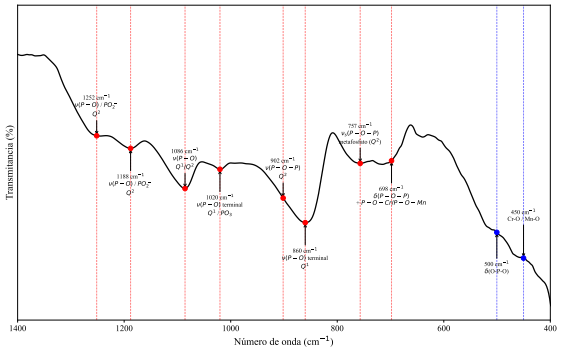
(c) *1,25 % Cr*



(d) *1,25 % Cr, bandas Q*



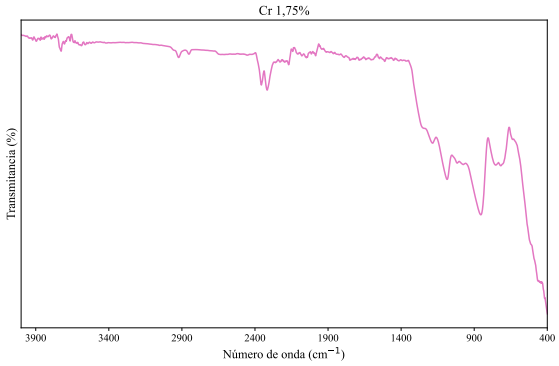
(e) *1,50 % Cr*



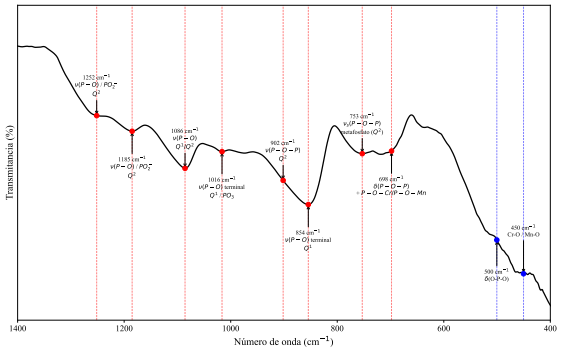
(f) *1,50 % Cr, bandas Q*

Figura 35

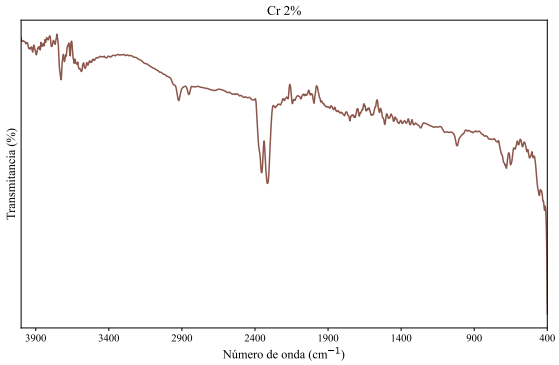
Espectros FTIR de los vidrios preparados con $Cr(acac)_3$ para concentraciones de 1,75 y 2,00 % de Cr.



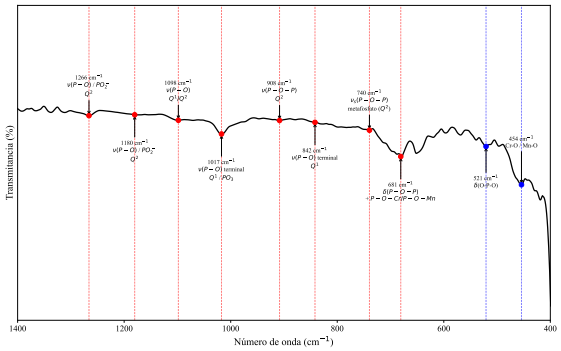
(a) *1,75 % Cr*



(b) *1,75 % Cr, bandas Q*



(c) *2,00 % Cr*

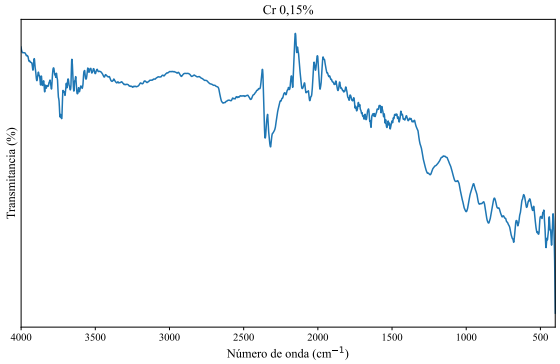


(d) *2,00 % Cr, bandas Q*

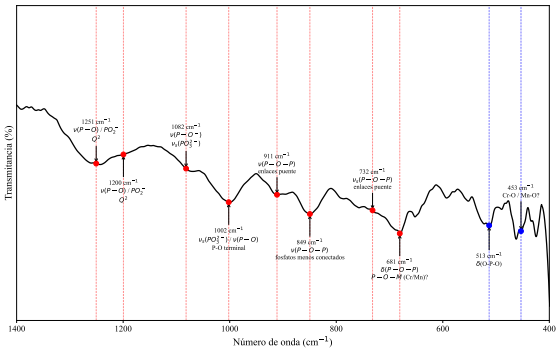
D.2 Vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Figura 36

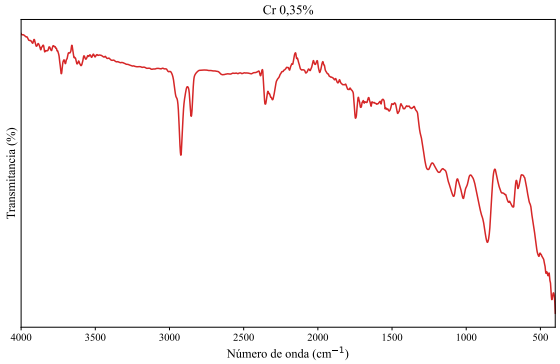
Espectros FTIR de los vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ para concentraciones entre 0,15 y 0,55 % de Cr.



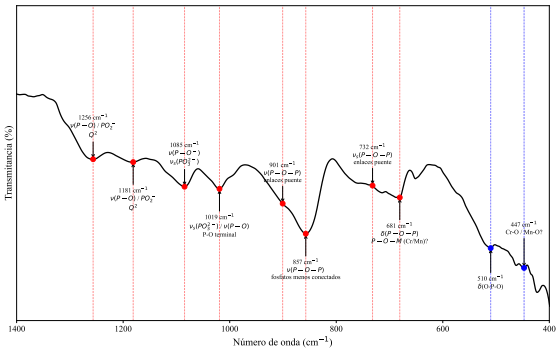
(a) *0,15 % Cr*



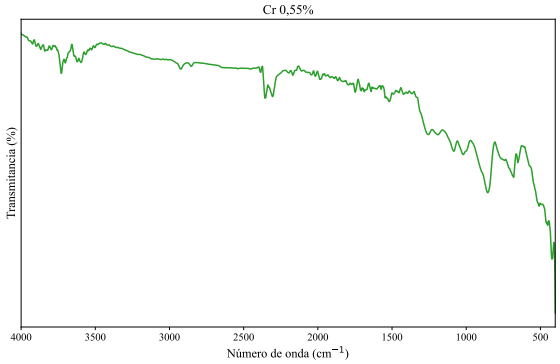
(b) *0,15 % Cr, bandas Q*



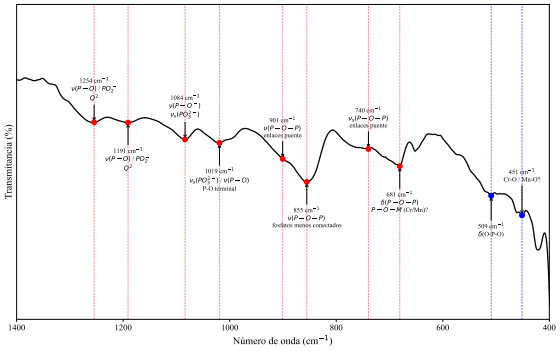
(c) *0,35 % Cr*



(d) *0,35 % Cr, bandas Q*



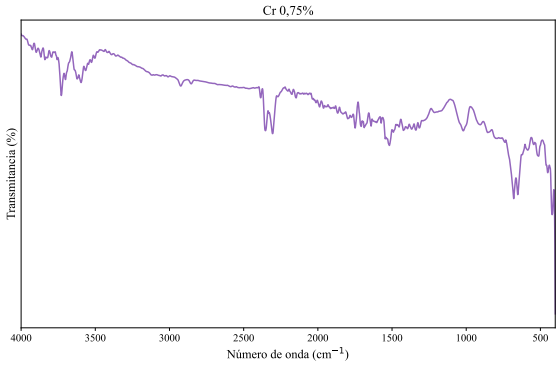
(e) *0,55 % Cr*



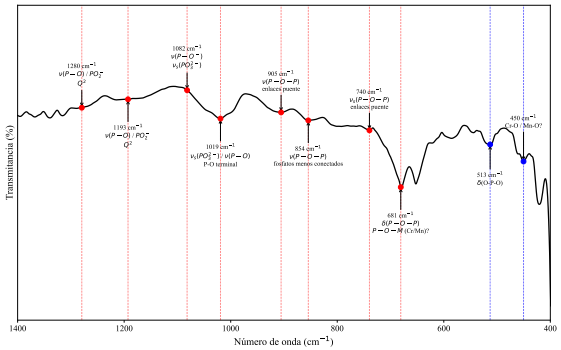
(f) *0,55 % Cr, bandas Q*

Figura 37

Espectros FTIR de los vidrios preparados con $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ para una concentración de 0,75 %



(a) *0,75 % Cr*



(b) *0,75 % Cr, bandas Q*