

Mediciones de presión con el método de fluorescencia del rubí

Fecha de recepción: 02/02/2010

Fecha de aceptación: 25/02/2010

Juan Carlos Fallas Chinchilla¹

Dhanesh Chandra²

Aaron Covington³

Erik Emmons⁴

Palabras clave

Rubí, fluorescencia, mediciones de presión, celda de yunque de diamante, técnicas de alta presión.

Resumen

Por sus múltiples ventajas, el uso de rubí en mediciones de presión es un tema de amplio interés en la ciencia e ingeniería actual. El procedimiento se basa en la existencia de una relación proporcional entre las condiciones de presión y temperatura aplicadas, y la variación en la longitud de onda reflejada al excitar el rubí por medio de una señal láser. Su nula reactividad ante una amplia gama de compuestos hace que el rubí pueda ser añadido sin generar complicaciones experimentales en ellos. Esta condición es vital para censar la presión de un material y analizar su comportamiento. La capacidad del rubí de

ser reducido a partículas extremadamente pequeñas permite la accesibilidad de este procedimiento a lugares con dimensiones microscópicas.

La precisión del método de fluorescencia del rubí ronda $\pm 0,5\%$ para mediciones por debajo de los 20 GPa y bajo condiciones hidrostáticas, que pueden ajustar para cubrir otros ámbitos de interés. En este estudio, además de mostrar la teoría de esta técnica, una muestra de rubí es analizada a diferentes presiones y temperaturas dentro de una celda de diamante para altas presiones, con el fin de demostrar la utilidad de dicha práctica y el modo en que esta clase de experimentos se ejecuta.

Key words

Ruby, fluorescence, pressure measurements, diamond anvil cell, high pressure techniques.

1. Ingeniero Mecánico, egresado del programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad de Nevada, Reno, Estados Unidos. Correo electrónico: juancarlosfallas@yahoo.com
2. Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad de Nevada, Reno, Estados Unidos. Correo electrónico: dchandra@unr.edu
3. Departamento de Física, Universidad de Nevada, Reno, Estados Unidos. Correo electrónico: acovington@unr.edu
4. Centro Químico y Biológico Edgewood, Maryland, Estados Unidos. Correo electrónico: erik.emmons@us.army.mil

Abstract

Because of its multiple advantages and convenience, ruby fluorescence method for pressure measurements is an interesting topic in science and engineering today. This technique is based on an existing proportional relation, in between pressure and temperature conditions, and reflected wavelength variations produced by excite ruby with laser. Its non reactive nature to a wide range of compounds, creates the possibility of adding ruby for pressure measurements without causing experimental complications when combined with materials subjected to analysis. Furthermore, to be reduced into extremely small particles, makes ruby accessible in areas with microscopic dimensions.

Precision of ruby fluorescence method is approximately $\pm 0,5\%$ for measurements below 20 GPa under hydrostatic conditions, with possibilities to be adjusted for other ranges of interest. This study provides not only a theoretical approach of the method. A sample of ruby is analyzed at different pressures and temperatures inside a diamond anvil cell, showing ruby's behavior. The purpose is to demonstrate the importance of this experimental technique and how the tests are commonly performed. Data acquisitions and analysis are also explained.

Introducción

La correcta cuantificación de magnitudes físicas es un aspecto fundamental a la hora de realizar una descripción detallada sobre un proceso de particular interés. El desarrollo de nuevos métodos de medición, así como de instrumentos cada vez más exactos, actualmente permite gozar de una amplia certeza a la hora de proceder en dicho cometido. Si bien el sector industrial necesita una extensa gama de instrumentos que indiquen medidas de presión, temperatura y peso, el campo científico también requiere de

artefactos y métodos para perfeccionar los procedimientos investigativos.

Ya sea por situaciones o ubicaciones complejas, día a día aparecen nuevas opciones en cuanto a mediciones se refiere, lo cual genera nuevas oportunidades para recopilar información de interés. Particularmente en el caso de la presión, se ha desarrollado un método basado en la fluorescencia del rubí, el cual es sumamente conveniente en sitios donde un compuesto se encuentre encapsulado y cuyas dimensiones impidan el empleo de un instrumento convencional (galga extensiométrica, por ejemplo), pero en donde una fuente de luz posea acceso y pueda ser enfocada hacia ese sitio.

Este procedimiento fue desarrollado en 1972 por el Buró Nacional de Estándares (hoy Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) de Estados Unidos; cabe resaltar que otros materiales fueron probados con el mismo fin. El YAlO_3 (dopado con alrededor de 0,2% Cr) y YAG (dopado con aproximadamente 0,4% de Cr_2O_3) son ejemplos de ello (Block y Piermarini, 1976). Este artículo detalla el método de mediciones de presión a partir de la fluorescencia del rubí, así como sus aplicaciones. Un ejemplo real será analizado para demostrar su utilidad.

Método de fluorescencia del rubí

Esta técnica se basa en el fenómeno que ocurre cuando el rubí, al encontrarse bajo condiciones de presión y temperatura, varía proporcionalmente su espectro luminoso cuando es excitado con láser (Mao, Bell, Shaner y Steinberg, 1978). Para lograr este efecto, el rubí empleado es un zafiro (Al_2O_3) mínimamente dopado con iones de Cr^{3+} (menor a un 1%, por lo general), que sustituyen a los iones de Al^{3+} (Emmons, 2007). Como resultado del empleo del láser, y bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, el rubí presenta una fluorescencia conocida

Particularmente en el caso de la presión, se ha desarrollado un método basado en la fluorescencia del rubí, el cual es sumamente conveniente en sitios donde un compuesto se encuentre encapsulado y cuyas dimensiones impidan el empleo de un instrumento convencional (galga extensiométrica, por ejemplo), pero en donde una fuente de luz posea acceso y pueda ser enfocada hacia ese sitio.

de dos líneas, denominadas *R1* (694,2 nm) y *R2* (692,8 nm) (Barner, Block y Piermarini, 1973). La línea *R2* y su variación se encargarán de dictaminar el estado de dicho compuesto. La figura 1 ilustra el modo en que el rubí y su espectro varían de acuerdo con la presión en que se halle inmerso.

La ecuación empírica (1) se utiliza para calcular de la presión con base en la mencionada relación que tiene la línea *R2* con la referencia (presión ambiente y a temperatura ambiente) (Jayamarán, 1986).

$$P(\text{GPa}) = \frac{[R2 - 692,8]m}{0,365(\text{nm} / \text{GPa})} \quad (1)$$

Por su parte, la ecuación empírica (2) hace referencia al caso donde se da la combinación de factores de presión y temperatura, tal y como lo explican Vos y Schouten (1991).

$$P(\text{GPa}) = \frac{\left[\left(R2 - 0,0068 \frac{m}{K} \Delta T \right) - 692,8 \text{nm} \right]}{0,365(\text{nm} / \text{GPa})} \quad (2)$$

A la hora de utilizar ambas ecuaciones, el valor de *R2* a introducir corresponde a la lectura en el momento en que se desee conocer la presión. El dato de la diferencia de temperatura (ΔT) presente en la ecuación (2) se toma entre la temperatura a la que se desea conocer la presión y la temperatura ambiental.

Este procedimiento es de especial interés en el tema de materiales sometidos a altas presiones. Puesto que las celdas de diamante conllevan el uso de áreas sumamente reducidas (del orden de 600 micrómetros de diámetro), el método de medición de presión se adecúa a tales dimensiones. La inclusión de minúsculas partículas de rubí (de 5 a 20 micrómetros de diámetro promedio) permite la captura de su espectro, para observar su variación y determinar posteriormente la presión a la que se someten las muestras (Jayamarán, 1986).

Dentro de las ventajas del uso del rubí, figura su nula reactividad a la hora de ser mezclado con una amplia gama de compuestos. De esta forma, es posible conocer la presión a la que se somete el sistema sin causar problemas en las muestras por analizar. Rice (2005) indica que las técnicas de espectroscopía actuales permiten que el rango de precisión de estas mediciones ronde el $\pm 0,5\%$ bajo los 20 GPa y en condiciones hidrostáticas. A su vez, hace mención del procedimiento de aproximación en condiciones aparte de las mencionadas (Rice, 2005).

Para aclarar la aplicabilidad de este método, seguidamente se dará paso a varios ejemplos de rubí sometido a diferentes condiciones de alta presión y temperatura. El análisis de datos permitirá hacer una correcta interpretación de las lecturas

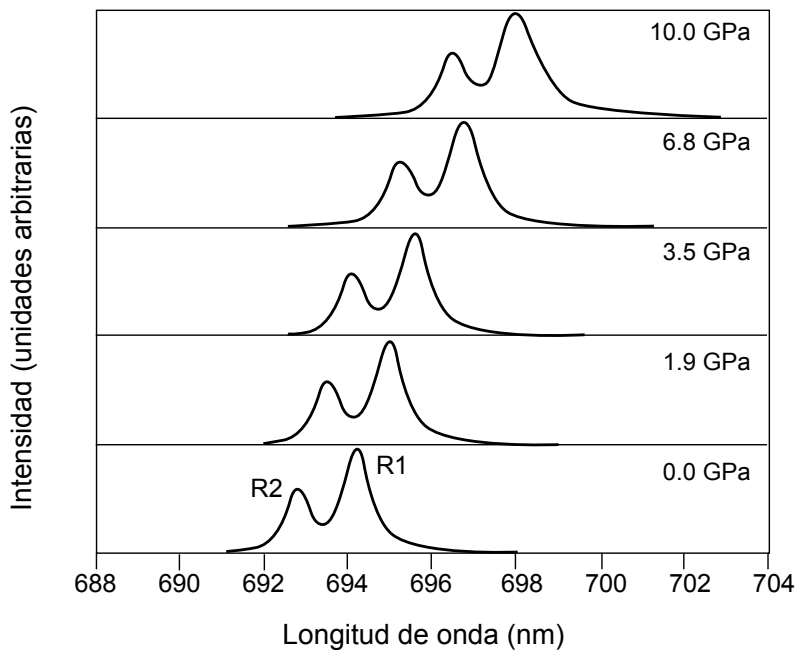


Figura 1. Variación del espectro luminoso del rubí a diferentes presiones (Emmons, 2007).

obtenidas y se obtendrá, finalmente, la presión a la que el sistema se encuentra.

Materiales y métodos

Una muestra de rubí en forma de cristales fue ubicada dentro de una celda de diamante para altas presiones. Este dispositivo es el encargado de imprimir los diferentes estados de esta condición a la muestra de rubí, para así observar sus variaciones de longitud de onda. Como se acostumbra en experimentos que involucran la participación de celdas de diamante para alta presión, una lámina metálica perforada fue colocada entre los diamantes, esto evita derrames laterales de la muestra durante el experimento y colabora con la generación de condiciones hidrostáticas en la totalidad del espécimen (Enemets, 1996). Más detalles sobre las celdas de diamante a alta presión pueden encontrarse en el artículo de Jayaraman (1986).

La celda utilizada es de cuatro postes, manufacturada por High Pressure Diamond Optics, Inc. y diseñada para pruebas de espectrometría Raman e Infrarrojo, principalmente. El diámetro de la superficie de trabajo de los diamantes utilizados para este estudio es de aproximadamente 600 micrómetros y son de baja fluorescencia (diamantes tipo I para pruebas de espectrometría Raman). Emmons, Kraus, Dvvuri, Thompson y Covington brindan otros detalles con respecto a la celda de diamante utilizada.

El agujero en la lámina metálica (Inconel, para este caso específico) es de 90 micrómetros de diámetro aproximadamente. Por sus reducidas dimensiones, el agujero fue practicado con una máquina de electroerosión EDM (*Electrical Discharge Machine*). Lorenzana, Bennahmias, Radouski y Kruger (1994) explican a profundidad el funcionamiento de este artefacto. Los cristales de rubí fueron colocados en el

espacio formado por el agujero en la lámina metálica y los dos diamantes.

A la muestra le fue añadida una porción de LiAlH_4 , con el fin de rellenar esta cámara y asegurar aún más la condición hidrostática durante la toma de datos. Eremets (1996) explica en amplitud el uso de medios (sustancias que se añaden a la muestra por analizar) para lograr condiciones hidrostáticas dentro de la celda de diamante. Es importante mencionar que por la alta reactividad del compuesto LiAlH_4 al estar en contacto con la humedad ambiente, la muestra fue cargada dentro una atmósfera controlada con un gas inerte (argón) a temperatura ambiente.

La figura 2 muestra un esquema del funcionamiento y la celda utilizada; un juego de tornillos en el exterior efectúa los cambios de presión en el sistema. La misma celda fue colocada dentro de un dispositivo calentador eléctrico, con lo que también se logró realizar variaciones de temperatura para el análisis. Además, existen accesorios para controlar las bajas temperaturas.

La recopilación de datos se llevó a cabo en el Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales, perteneciente al Departamento de Física de la Universidad de Nevada en Reno, Estados Unidos. Se utilizó un equipo de espectrometría Raman, *Renishaw InVia Raman micro-spectroscopy system*, provisto con lentes microscópicos 20x y un láser iónico de argón de 514.5 nm (*Spectra-Physics* modelo 163-C4210). La potencia del láser varió entre 5 y 10 mW al ser aplicado en la celda de diamante y la muestra. La figura 3 muestra el conjunto preparado bajo un microscopio para dar paso a la fase experimental.

Resultados

Una vez explicada la parte teórica, se procede a visualizar la aplicación del método mediante una serie de cuatro pruebas experimentales. Las dos primeras

Como se acostumbra en experimentos que involucran la participación de celdas de diamante para alta presión, una lámina metálica perforada fue colocada entre los diamantes, esto evita derrames laterales de la muestra durante el experimento y colabora con la generación de condiciones hidrostáticas en la totalidad del espécimen.

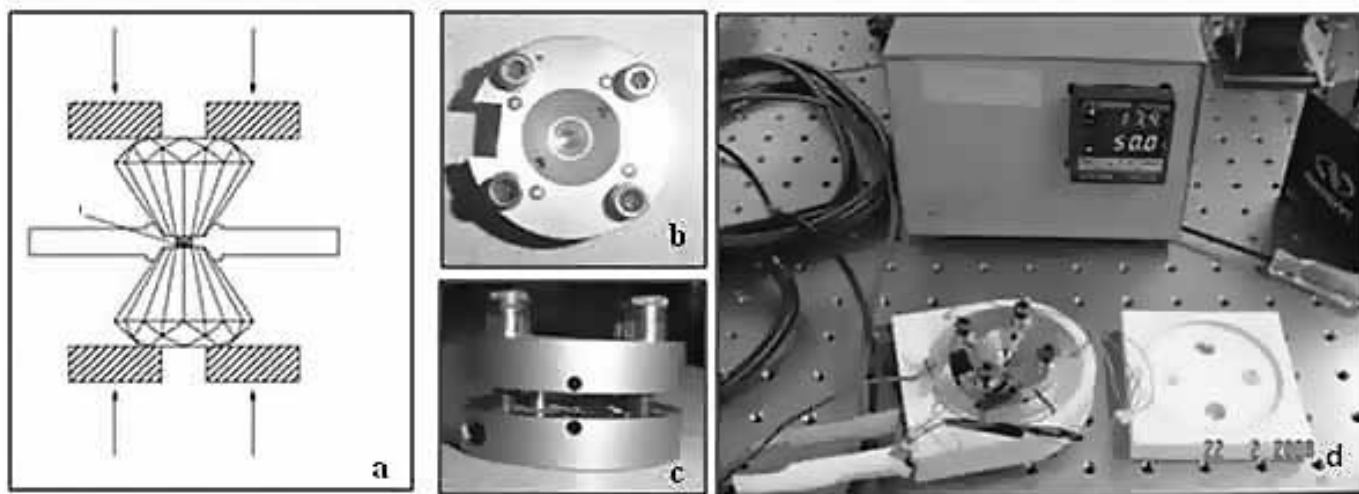


Figura 2. Esquema de funcionamiento de la celda de diamante (a); vista superior de celda de diamante típica (b); vista lateral de la celda de diamante típica (c); sistema de calentamiento para la celda de diamante y control digital, la celda de diamante puede verse incrustada en el calentador eléctrico (d).

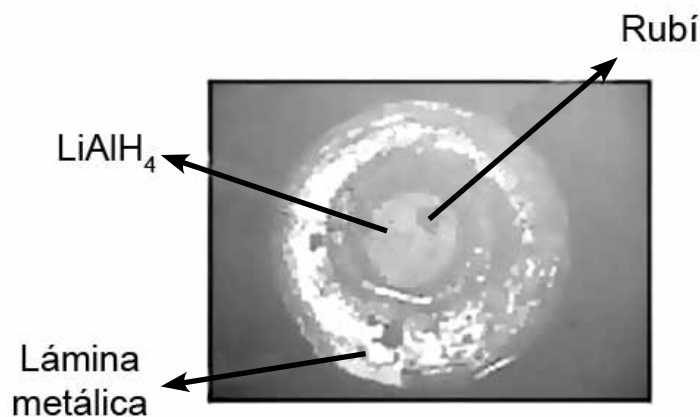


Figura 3. Vista en el microscopio de celda de diamante cargada.

lecturas de presión ejecutadas obedecen a mediciones realizadas a temperatura ambiente (22°C, en este caso), mientras que las restantes se realizaron a 30°C y 60°C. Se utilizaron las ecuaciones (1) y (2) respectivamente.

Al principio, la muestra de rubí fue mínimamente presurizada a temperatura ambiente para mostrar una lectura lo más cercana a 0 GPa. La figura 4 muestra dicha medición, donde la línea R2 se encuentra ubicada a 692,937 nm aproximadamente, para una presión de

0,375 GPa. Posteriormente, la presión de la muestra fue elevada hasta los 6,01 GPa aproximadamente, en iguales condiciones de temperatura que en el caso anterior. La línea R2 se registra a 694,994 nm y se puede apreciar el comportamiento gráfico de la lectura en la figura 5.

En cuanto a las mediciones de presión realizadas en conjunto con aumentos de temperatura, la figura 6 ejemplifica un caso de este tipo. Si bien la presión fue elevada a 6,46 GPa (apenas un 7% mayor en comparación con el caso previo), la temperatura de la muestra fue aumentada a 30°C. Finalmente, la figura 7 muestra una medición típica de alta presión con un aumento considerable de temperatura. Se evidencia que también hay un aumento en la distorsión de la lectura. Particularmente, esta toma de datos experimental se realizó al aumentar la temperatura del caso anterior, de 30°C a 60°C.

Discusión

En el primer caso experimental, correspondiente a la figura 4, se trató de mostrar el comportamiento del rubí a

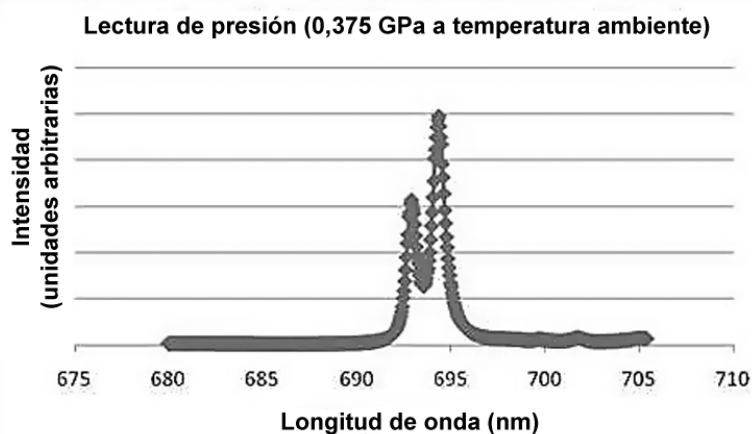
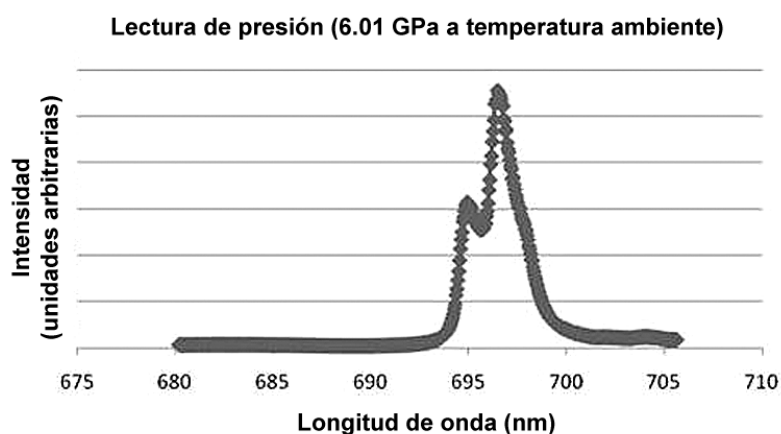


Figura 4. Lectura de presión con el método de fluorescencia del rubí.



. Lectura de presión con el método de fluorescencia del rubí.

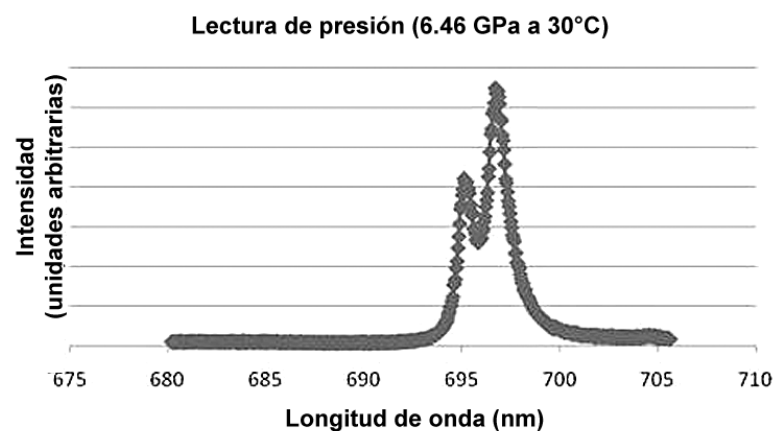


Figura 6. Lectura de presión con el método de fluorescencia del rubí.

una presión casi nula dentro de la celda de diamante. Los tornillos de la celda se tallaron mínimamente con el objeto de encapsular su contenido y dar inicio al estudio. Por la sensibilidad de la celda con respecto a la aplicación de presión, pues esta realiza aumentos considerables con una fuerza relativamente baja, el dato más cercano a la presión ambiental logrado es de 0,375 GPa. Si se considera que este sistema permite condiciones de hasta 20 GPa aproximadamente, la presión puede calificarse, de forma apropiada, como baja en comparación con otras. La lectura de la longitud de onda del rubí (línea R2) sufre un desplazamiento de apenas un 0,02% con respecto a la longitud de onda correspondiente a una celda sin carga (presión atmosférica).

En cuanto a la figura 5, la presión en la muestra fue aumentada hasta los 6,01 GPa. La ubicación del pico R2 de la longitud de onda del rubí sufrió un desplazamiento notorio al compararse con la figura 4, lo que demuestra la base del método de fluorescencia del rubí. La ecuación 1 fue la indicada para obtener las lecturas en ambas pruebas.

El siguiente proceso experimental contempla elevar un poco la presión con respecto al experimento anterior, por lo que se aumentó la temperatura de 22°C a 30°C. Por los aumentos relativamente bajos en ambas condiciones, las figuras 5 y 6 son muy similares, así como la posición de la línea R2. Debido al aumento en la temperatura, fue necesario el uso de la ecuación 2 para obtener el dato de presión.

Finalmente, la figura 7 expone un ensayo donde la presión no fue aumentada en la muestra, pero la temperatura subió a 60°C. La ecuación 2 resuelve cómo medir la presión dentro de la celda. En este último caso, también se quiso ilustrar el fenómeno que ocurre al aumentar únicamente la temperatura en la celda, dejando constante la presión del experimento anterior. La

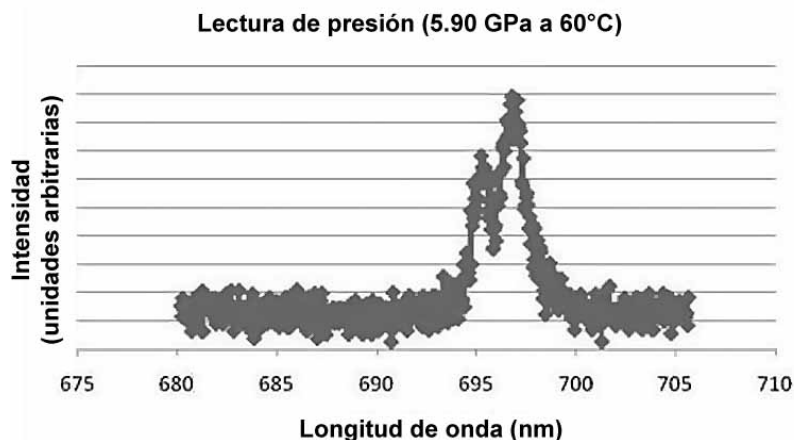


Figura 7. Lectura de presión con el método de fluorescencia del rubí.

caída de presión de 6,46 GPa a 5,90 GPa se da por el relajamiento que sufre el material de la lámina metálica al expandirse por el aumento en la temperatura. Es importante resaltar que a presiones y temperaturas elevadas, los datos compilados poseen un cierto grado de distorsión con respecto a aquellos tomados a temperaturas y presiones cercanas al ambiente. La figura 7 puede compararse con la figura 4 para visualizar este efecto.

El sistema de espectrometría Raman funciona por medio de una diferencia entre la longitud de onda de la señal láser enviada y recolectada. La distorsión que se aprecia en los gráficos con mayores valores de presión y temperatura ha sido observada previamente en diferentes experimentos y materiales. Los datos tomados por Chellappa, Chandra, Gramsh, Hemley, Lin y Song (2006) en sus pruebas sobre LiAlH_4 , así como los de Majzoub, McCarti y Ozolins (2005) con respecto al material NaAlH_4 , contemplan casos donde, respectivamente, un aumento en la presión y en la temperatura derivan en mediciones con cierto grado de distorsión en las pruebas de mayor magnitud.

Al añadirse el rubí en forma de partículas dentro de la celda de diamante, la presión

puede medirse en diversos puntos dentro de esta. Si bien se da una condición de hidrostaticidad por el medio utilizado (LiAlH_4), resulta conveniente comparar la medición hecha en varios puntos dentro de la celda con el fin de asegurar concordancia entre los datos recopilados. Según la naturaleza de los experimentos y sus objetivos, la introducción de un medio líquido es posible. Ejemplos de estos medios son mezclas de metanol-etanol y metanol-etanol-agua. Medios gaseosos y sólidos también existen para este mismo efecto (Eremets, 2006).

En la actualidad, el método de medición de presión por medio de la fluorescencia del rubí es bastante aceptado en la rama de materiales sometidos a altas presiones. Del mismo modo en que el LiAlH_4 fue colocado dentro de la celda de diamante junto al rubí, diversos materiales son ubicados para caracterizarlos y conocer su comportamiento al ser sometidos a altas presiones y temperaturas. Aspectos como cambios de fase del material y sus respectivas estructuras moleculares, así como la reversibilidad de estas, son de profundo interés para las investigaciones.

Materiales para el almacenamiento de hidrógeno para la propulsión automotriz (Chandra, Reilly y Chellappa, 2006) y para aplicaciones de aislamiento térmico en edificios y textiles son ejemplos sumamente interesantes (Kamisetty, Fallas, Emmons, Chien, Chandra, Covington, Chellappa, Hemley y Gramsh, 2010; Mondal, 2008; Reviku y Srinivassan, 2008).

Finalmente, conviene mencionar que las mediciones presentadas en este estudio corresponden a la presión relativa dentro de la celda de diamante. Como este artefacto producto presiones ultra-altas, evidentemente la presión atmosférica ($1,013 \times 10^{-4}$ GPa) resulta de orden muy inferior. Dejar de incluir el valor de la presión atmosférica en las mediciones realizadas no afecta los resultados experimentales ni se toma en cuenta en los estudios aquí mencionados.

Conclusiones

Medir la presión por medio del método de fluorescencia del rubí posee una amplia capacidad en sistemas que trabajan con presiones experimentales ultra-altas, en espacios confinados y donde las técnicas de caracterización de materiales, basadas en la aplicación de luz a una muestra, pueden ser empleadas. El caso de la celda de diamante para altas presiones es quizás el más acertado para ejemplificar un dispositivo donde el procedimiento en cuestión tiene una aplicación trascendental. El rubí, al ser inerte ante su combinación con una amplia variedad de compuestos, facilita llevar a cabo experimentos de altas presiones en materiales, sin interferir con los resultados.

Si bien los métodos para medir la presión basados en la fluorescencia de cristales poseen una amplia trayectoria, el subsecuente desarrollo que esta técnica ha tenido en las últimas décadas se encuentra ligado, a su vez, con avances tecnológicos que la espectroscopía ha obtenido.

El LiAlH_4 fue utilizado en esta investigación como medio para poseer un ambiente de presión aproximadamente hidrostático. Este mismo procedimiento se utiliza cuando se quiere averiguar el comportamiento de un material al altas temperaturas, pues se agrega en la celda de diamante junto al rubí para ser caracterizado.

Si bien los métodos para medir la presión basados en la fluorescencia de cristales poseen una amplia trayectoria, el subsecuente desarrollo que esta técnica ha tenido en las últimas décadas se encuentra ligado, a su vez, con avances tecnológicos que la espectroscopía ha obtenido. La baja incertidumbre de este método ayuda indudablemente a la finalidad científica de su uso. Al utilizarse en cantidades minúsculas y ser un material de fácil almacenamiento, el costo del rubí pulverizado para este uso no resulta elevado.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico del Departamento de Energía de Estados Unidos (CDAC: DE-FC-03-03NA00144 y DEFC52-06NA27616) y al Consejo Nacional para Investigaciones Científicas

y Tecnológicas de Costa Rica (Conicit) por su apoyo financiero complementario.

Bibliografía

- Barnett, J., Block, S., Piermarini, G. (1973). An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 44 (1).
- Block, S., Piermarini, G. (1976). *The diamond anvil cell stimulates high-pressure research*. *Physics Today*, 29 (9), 44.
- Chandra, D., Reilly, J., Chellappa, R. (2006). *Metal hydrides for vehicular applications: The state of the art*. *Journal of Metals*, 58 (2), 26.
- Chellappa, R., Chandra, D., Grams, S., Hemley, R., Lin, J., Song, Y. (2006). *Pressure-induced phase transformations in LiAlH_4* . *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 11088.
- Emmons, E. (2007). *Vibrational Spectroscopy of Polymers at High Pressure*. Tesis doctoral. University of Nevada, Reno, United States.
- Emmons, E., Fallas, J.C., Kamisetty, V., Chien, W., Covington, A., Chellappa, R., Grams, S., Hemley, R., Chandra, D. (2010) *High-pressure Raman spectroscopy of Tris(hydroxymethyl)aminomethane*. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 5649.
- Emmons, E., Kraus, R., Duvvuri, S., Thompson, J., Covington, A. (2007). *Pressure infrared absorption spectroscopy of poly(methyl methacrylate)*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45, 358.
- Eremets, M. (1996). *High Pressure Experimental Methods*. New York: Oxford University Press.
- Jayaraman, A. (1986). *Ultra-high pressures*. *Review of Scientific Instruments*, 57 (6), 1013.
- Lorenzana, H., Bennahmias, M., Radousky, H., Kruger, M. (1994). *Producing diamond anvil cell gaskets for ultrahigh-pressure applications using an inexpensive electric discharge machine*. *Review of Scientific Instruments*, 65 (11), 3540.
- Majzoub, E., McCarty, K., Ozolins, V. (2005). *Dynamics of NaAlH_4 from high-temperature single-crystal Raman scattering and ab initio calculations: Evidence of highly stable AlH_4^- anions*. *Physical Review B*, 71, 024118.
- Mao, H., Bell, P., Shaner, J., Steinberg, D. (1978). *Specific volume measurements of*

Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. Journal of Applied Physics, 49 (6), 3276.

Mondal, S. (2008). *Phase change materials for smart textiles: An overview.* Applied Thermal Energy, 28 (11), 1536.

Ravikumar, M., Srinivassan, P. (2008). *Phase change material as a thermal energy storage material for cooling of building.* Journal

of Theoretical and Applied Information Technology, 4 (6), 503.

Rice, S. (2005). *Advances in Chemical Physics.* New Jersey: John Wiley and Sons Inc., vol. 131.

Vos, W., & Schouten, J. (1991). *On the temperature correction to the ruby pressure scale.* Journal of Applied Physics, 69 (9), 6744.