

6
zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

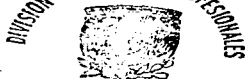
FACULTAD DE CIENCIAS

"VARIACION DE LOS PARAMETROS DEL
HAMILTONIANO DE ESPIN DE Mn^{2+} EN $RbCl$ CON
LA TEMPERATURA"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
JORGE BARRETO RENTERIA



DIRIGIO: DR. GUILLERMO MUÑOZ PICONE.



MEXICO, D. F., FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

1967.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Variación de los parámetros del Hamiltoniano de Espín Mn^{2+} en $RbCl$ con la
temperatura"

realizado por BARRETO RENTERIA JORGE

con número de cuenta 7208083-4 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. EDUARDO ADALBERTO MUÑOZ P.

Propietario

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

Propietario

DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Suplente

DR. JOSÉ LUIS BOLDU OLAIZOLA

Suplente

DRA. MARIA CRISTINA PIÑA BARBA

Comité Departamental de Física

P. A. DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

Con todo respeto y cariño dedico este trabajo
a mi madre Rebeca Rentería y le doy gracias
por darnos todo su amor.

A mi hija Anaid Barreto González
con todo el amor que un padre puede
tener para su hija.

**A mis hermanos: Genaro, Rebeca,
Laura, Angela, Carla, Ada, Alva
y Francisco, esperando verlos
siempre unidos.**

**A mi padre Francisco Barreto
esperando se encuentre bien.**

**A Martha Catalina Victoria:
Vera incessu patuit dea.
Con cariño.**

**A Carmen Reyna compañera
de muchos años y felices
momentos esperando que
pronto llegue a concluir
sus anhelos.**

A todos mis compañeros de
estudios desde el preclásico
físico hasta el neoliberal
científico.

"La culpa la tiene el pasado
por haber dejado transcurrir
tanto tiempo".

Manuel Blanco.

A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a tres personas sin las cuales no hubiera sido posible la realización de esta tesis. En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Eduardo Muñoz Picone el haber dirigido tan acertadamente este trabajo, así como su dedicación en la realización de los experimentos que se llevaron a cabo y el haberme instruido en el marco teórico necesario para la realización de la misma.

Agradezco sensiblemente al Dr. José Luis Boldú Olaizola por sus invaluable consejos y su minuciosa revisión de este trabajo. Visto en perspectiva su labor ha sido fundamental para el desarrollo de esta tesis.

De igual forma agradezco al M. en C. Roberto Gleason V. sus múltiples consejos y por dar, en una atmósfera más relajada, la guía adecuada para la mejor comprensión de los fenómenos estudiados.

Así mismo agradezco al jurado integrado por los profesores: Dra. María Cristina Piña, Dr. Armando Ortiz y Dr. Luis Fernando Magaña; por la revisión, sus amables comentarios y sugerencias acerca del presente trabajo.

Al Sr. Ricardo Guerrero un reconocimiento muy especial por haber proporcionado el cristal de cloruro de rubidio con el cual se llevaron a cabo los experimentos de resonancia paramagnética.

Agradezco a los físicos Jesús Manuel Ortega Rueda de León y Víctor Manuel Ortega Montiel por su presteza para ayudar a solucionar los problemas derivados del computo utilizado en este trabajo.

También deseo dar las gracias al servicio de biblioteca del IFUNAM que acertadamente dirige el Lic. Pablo Carrasco por los servicios y facilidades ofrecidas durante la realización de esta tesis.

A TODOS USTEDES MUCHAS GRACIAS.

Jorge Barreto Rentería

Noviembre de 1997.

I N D I C E

	pag.
Introducción	1
Capítulo 1 . Conceptos Básicos de la RPE.....	3
Capítulo 2 . Hamiltoniano de espín.....	9
Campo Eléctrico Cristalino.....	16
Simetría Tetragonal.....	21
Simetría Cúbica.....	25
Estructura Hiperfina.....	27
La Matriz de Energía y los Niveles de Energía.....	28
Simetría Tetragonal.....	28
Simetría Cúbica.....	48
Interacción Hiperfina.....	54
Capítulo 3 . Desarrollo Experimental.....	56
Obtención de la Muestra.....	56
Instrumentación.....	59
Determinación de la Simetría de C.E.C....	64
Obtención de los Parámetros del Hamiltoniano de Espín.....	66
Capítulo 4 . Discusión	68
Resultados.....	74
Conclusiones.....	76
Tablas : Resultados Experimentales	81
Graficas y Espectros de RPE	84
Referencias	97

I N T R O D U C C I Ó N

La Resonancia Paramagnética Eléctronica (RPE), como técnica espectroscópica, fue descubierta en 1944 por E. Zavoisky. Su desarrollo técnico se basó en los trabajos teóricos de Stern-Gerlach sobre la cuantización espacial, los argumentos de Einstein - Ehrenfest [1], concernientes a las transiciones cuánticas entre subniveles magnéticos de átomos, bajo la influencia de radiación en equilibrio y principalmente, de los trabajos de Jakob Dorfman [2] quien en 1923 sugirió la posibilidad de absorción resonante de ondas electromagnéticas, llamando a este efecto, el efecto fotomagnético.

La resonancia paramagnética electrónica es una técnica espectroscópica en la cual un campo electromagnético oscilante induce transiciones dipolares magnéticas entre los niveles de energía cuantizados de un sistema electrónico paramagnético. Estos sistemas son, por lo general, sistemas macroscópicos como cristales y soluciones conteniendo un conjunto de iones paramagnéticos no interactuantes unos con otros.

El paramagnetismo es la propiedad de ciertas substancias de magnetizarse en la dirección y sentido de un campo magnético externo a ellas, en magnitud proporcional a éste. En general, esta magnetización es función de la temperatura. El paramagnetismo de una substancia se debe a que contiene electrones cuyos momentos magnéticos intrínsecos (espín) no están cancelados, presentando un momento magnético neto que interacciona con el campo externo aplicado.

La resonancia paramagnética electrónica como técnica espectroscópica es ampliamente usada en la física de estado sólido; para estudiar la simetría e intensidad del campo eléctrico cristalino que rodea a un ion paramagnético, para el estudio de impurezas isomorfas en redes de cristales diamagnéticos, como los iones del grupo del hierro (3d) y de las tierras raras (4f), [3]. La RPE ha jugado un papel muy importante en la investigación de los procesos de relajación paramagnética en sólidos, lo que ha conducido al desarrollo práctico de dispositivos amplificadores paramagnéticos cuánticos de bajo ruido, para amplificar señales débiles de radio. Esta técnica también es usada en el estudio de los radicales libres en los compuestos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos. En este tema una investigación prometedora se centra en la evaluación del efecto de los fármacos sobre los radicales libres. Así mismo, la RPE es muy útil para analizar los daños que la radiación provoca en los polímeros. En la ciencia de los materiales es una herramienta valiosa para el estudio de los semiconductores, vidrios, portadores de carga en electrólitos, etc.

Para interpretar los resultados obtenidos en un espectro de RPE es necesario utilizar un método llamado el Hamiltoniano de espín. El Hamiltoniano de espín contiene solo operadores de espín tanto electrónico como nuclear y varias "constantes de acoplamiento" y con esto un gran problema de muchos cuerpos es sustituido por un problema, relativamente más simple, de espín, en el cual los efectos de interacción electrónica, incluidos en las complicadas funciones de onda, han sido "absorbidos" en un pequeño número de parámetros.

En este trabajo se hace un estudio, por medio de RPE a altas y bajas temperaturas, del sistema $RbCl:Mn^{2+}$, en el cual se tratará de encontrar alguna relación funcional entre los parámetros del

Hamiltoniano de espín de este sistema con respecto a la temperatura. La variación de la temperatura se realiza desde 6.2 K hasta 873 K.

Parte central de este estudio es la de dar una interpretación física de la relación funcional obtenida.

C A P Í T U L O I

El RbCl cristaliza como una red del tipo NaCl; su red cristalina esta formada por iones Rb^+ y Cl^- alternados, fig.(1). Debido a estas cargas eléctricas , dentro de la red se establece un campo eléctrico, llamado campo eléctrico cristalino.

Dentro de la red de RbCl se introduce Mn^{2+} como impureza (paramagnética) en cantidad lo suficientemente baja como para considerar que los iones de manganeso se encuentran diluidos magnéticamente dentro de la red iónica. Estos iones, por estar doblemente ionizados, modificarán la simetría del campo eléctrico cristalino que los rodea y por algún mecanismo, que en general es la presencia de una vacancia de ion positivo vecina, se compensa la carga eléctrica extra, por lo cual el cristal permanece eléctricamente neutro.

En presencia del campo eléctrico cristalino los iones de manganeso desdoblan parcialmente sus niveles energéticos, siguiendo el teorema de Kramers (efecto Stark) y la magnitud del desdoblamiento está en función de la intensidad y simetría del campo eléctrico cristalino [4].

Si ahora se coloca al cristal con Mn^{2+} dentro de un campo magnético estático externo , los iones de manganeso desdoblarse completamente sus niveles energéticos, se rompe la degeneración, debido al efecto Zeeman. Al encontrarse completamente desdoblados los niveles de energía, habrá estados de mínima energía y al incidir sobre los iones radiación electromagnética de una frecuencia adecuada, los electrones en los estados de menor energía absorberán la energía de la radiación incidente y pasarán

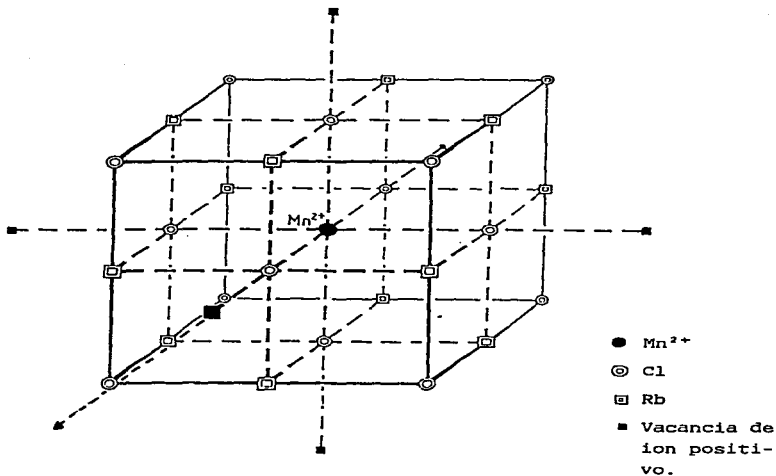


Fig.(1). Ion divalente de Mn^{2+} en la red de RbCl. Una vacancia de ion positivo puede ocupar cualquiera de los sitios de ion catiónico mostrados, en la simetría tetragonal, con igual probabilidad.

a estados de mayor energía, provocándose así una transición electrónica.

Para poder expresar en forma clara y sencilla los principios que dan origen a la resonancia paramagnética electrónica, consideremos una substancia paramagnética inmersa en un campo magnético \vec{H} , estático y externo a ella. La energía potencial de cada electrón no apareado de la substancia paramagnética, por efecto del campo magnético, está dada por

$$E = - \vec{\mu}_e \cdot \vec{H} \quad \dots (1.1)$$

donde $\vec{\mu}_e$ es el momento magnético de espín del electrón debido a su momento angular de espín \vec{S}

La relación entre el momento magnético y el momento angular intrínseco \vec{S} , en unidades de h , es una constante [5], la cual se expresa como

$$\vec{\mu}_e = g\beta\vec{S} \quad \dots (2.2)$$

por lo tanto, la energía potencial que un electrón, con momento magnético $\vec{\mu}_e$ y momento de espín \vec{S} , experimenta en presencia de un campo magnético externo \vec{H} es

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad \dots (3.3)$$

donde β es el magnetón de Bohr, dado por $\beta = -eh/2m$, h la constante de Planck dividida por 2π y g es el factor espectroscópico o factor de Landé, el cual está dado por, [6]

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

donde J es el número cuántico de momento angular total del electrón, L el número cuántico de momento orbital y S el número cuántico de espín.

Consideremos que el campo magnético \vec{H} está dirigido en la dirección z de un sistema de ejes coordenados, tomando las componentes de \vec{H} y \vec{S} en la dirección z , la ec. (3) toma la forma

$$E = g\beta H_z S_z$$

Como $S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2$, con m_s en unidades de \hbar , entonces la energía potencial de un electrón, en presencia de un campo magnético estático, se escribe como

$$E = \pm \frac{1}{2} g\beta H_z$$

por lo que se tienen dos posibles energías

$$E_+ = \frac{1}{2} g\beta H_z \quad \text{y} \quad E_- = -\frac{1}{2} g\beta H_z \quad \dots (1.4)$$

Por lo tanto, la aplicación de un campo magnético externo sobre una sustancia paramagnética con espín $S = 1/2$ genera la aparición de dos estados energéticos: el estado E_+ para los electrones cuyo espín está orientado paralelamente al campo y el estado con energía E_- para los electrones con el espín orientado antiparalelamente a él. La diferencia de energías entre estos dos estados está dada por

$$E_+ - E_- = \Delta E = g\beta H$$

Esta relación dice que la diferencia de energías entre los estados E_+ y E_- es directamente proporcional al campo magnético aplicado sobre la muestra. Si a la muestra, en estas condiciones, le hacemos incidir radiación electromagnética de energía $E = h\nu = g\beta H$ se producirán transiciones energéticas del nivel E_- (al que le corresponde $m_s = -1/2$) al nivel E_+ (al que le corresponde $m_s = 1/2$). Esto nos dice que la energía de la onda electromagnética incidente invierte la dirección del espín. De esta forma a

$$h\nu = g\beta H \quad \dots (1.5)$$

se le conoce como la ecuación básica de la RPE o como la condición de resonancia, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación incidente sobre la muestra.

Pero, ¿de qué orden de magnitud es la frecuencia de esta radiación para poder promover transiciones de un nivel energético a otro?

Si tomamos $g = 2.0$ (para el electrón libre)

$$\beta = 9.2732 \times 10^{-24} \text{ Joule/T}$$

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Joule}\cdot\text{s}$$

H se fija experimentalmente en 3300 gauss = 0.33 T

entonces

$$\nu = \frac{g\beta H}{h} = 9.2 \times 10^9 \text{ 1/s}$$

Esto es, la frecuencia de la radiación electromagnética, necesaria para provocar transiciones del estado E_- al estado E_+ , es del orden de 10^9 Hz (para un campo magnético externo de 3300 gauss). Estas frecuencias corresponden, dentro del espectro electromagnético, a la región de las microondas, en especial a la llamada banda X.

C A P Í T U L O 2

HAMILTONIANO DE ESPÍN

Resolver un sistema cuántico significa que se deben encontrar las soluciones a la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots (2.1)$$

de dicho sistema. Para encontrar las energías propias E correspondientes a las funciones propias Ψ , se deben de calcular los elementos de matriz $\langle \Psi | H | \Psi' \rangle$ del Hamiltoniano que describe al sistema.

En el capítulo anterior se encontró la condición de resonancia para un ion paramagnético, el cual interactúa únicamente con un campo magnético estático y con la radiación electromagnética oscilante, encargada de provocar las transiciones energéticas entre los niveles electrónicos. Empero, nuestro problema real es el estudio de las transiciones energéticas de un ion paramagnético (Mn^{2+}) inmerso en un cristal ($RbCl$).

Este ion, además de interactuar con los campos antes mencionados, interactuará con la red cristalina. Por lo tanto, nuestra primera tarea será la de obtener el Hamiltoniano del sistema. Este Hamiltoniano, que representa a las energías de todo el sistema, contendrá todas las interacciones que se presentan en el mismo.

El estudio de la resonancia paramagnética electrónica, involucra la medición de transiciones energéticas, que se llevan a cabo en un subconjunto de niveles, llamados niveles del estado base, del total de niveles que el ion paramagnético posea. Como se

verá, estos niveles estan situados por debajo, energéticamente hablando, del resto de de los niveles, de tal forma que se puede tratar al conjunto de niveles del estado base como un conjunto aislado, cuyas propiedades pueden ser descritas sin hacer referencia al conjunto de niveles de mayor energía.

El tratar de encontrar las energías y funciones propias de un sistema paramagnético vía la ecuación (2.1), donde H representa el Hamiltoniano completo del sistema, es tarea ardua y complicada. Para facilitar esta labor se ha tendido un puente entre la teoría básica de la RPE y el conjunto de datos experimentales que se obtienen. Este puente es el llamado " Hamiltoniano de espín " y es un Hamiltoniano fenomenológico que contiene operadores de espín y un número reducido de parámetros.

La idea general es la siguiente: El conjunto de estados electrónicos de más baja energía (estado base) esta caracterizado por un número cuántico S' , el cual es llamado el "espín efectivo del sistema", de tal forma que el número total de niveles en el grupo es de $2S'+1$ niveles electrónicos. En algunos casos S' es igual al espín S del ion libre y en otros $S' \neq S$. El uso de este espín efectivo significa que el ion paramagnético es tratado como un dipolo magnético que tiene $2S'+1$ orientaciones permitidas, en un campo magnético externo y cada nivel de energía esta asociado con alguna de estas posibles orientaciones.

Así, el Hamiltoniano de espín es un operador cuyos valores propios son las energías de los niveles observados y cuyas funciones propias son funciones lineales de las eigenfunciones del espín efectivo. El número de estas funciones propias, $2S'+1$, se escoge igual al número de niveles de energía del estado base.

En [7] y [8] se desarrollo el método para calcular los desdoblamientos del estado base de los iones paramagnéticos y las funciones propias del sistema. Este método se basa en la teoría de perturbaciones donde el Hamiltoniano completo del sistema se toma como:

$$H = H_0 + H'$$

donde H_0 es conocido y es independiente de las variables de espín y H' es el hamiltoniano de espín.

Para poder dar una expresión analítica del Hamiltoniano de espín, debemos empezar por considerar el Hamiltoniano del ion libre. En H_0 quedaran aquellos términos que no contienen variables de espín y en H' los que si las contengan. Luego se suman a estos aquellos términos que aparecen por la interacción del ion paramagnético con la red cristalina, con el campo magnético externo y con el espín nuclear. Un sencillo ejercicio numérico de ordenes de magnitud nos indicará los términos que no pueden ser observados por la espectroscopía de RPE y que pertenecen a otras espectroscopías y cuales términos forman el Hamiltoniano de espín.

Los términos del Hamiltoniano de ion libre son: [3]

$$a) \dots T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

Energía cinética de los electrones
(del ion paramagnético).

$$b) \dots V_{on} = \sum_i \left(\frac{-Ze^2}{r_i} \right)$$

Potencial de interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo atómico del ion. r_i son las distancias respectivas.

$$c) \dots V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Potencial de interacción coulombiana entre los electrones.

$$d).- V_{LS} = \sum_i \sum_j A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{L}_j$$

Energía de interacción entre el momento angular de espín de los electrones y los momentos angulares orbitales.

$$e).- V_{LL} = \sum_i \sum_j B_{ij} \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j$$

Energía de interacción entre los momentos angulares de los electrones.

$$f).- V_{ss} = \sum_i \sum_j C_{ij} \left[\frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

Interacción espín-espín electrónico

$$g).- V_{SI} = 2\gamma\mu_B\mu_N \sum_i \left[\frac{\vec{I}_i \cdot \vec{S}_i}{r_i^3} - \frac{3(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_i)(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_i)}{r_i^5} \right]$$

Interacción entre el espín electrónico y el espín nuclear.

$$h).- V_{LI} = D \sum_i \frac{\vec{I}_i \cdot \vec{L}_i}{2\pi r_i^3}$$

Energía de interacción entre el momento angular electrónico y el momento de espín nuclear.

$$g).- V_Q = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \sum_i \left[\frac{I(I+1)}{r_i^3} - \frac{3x_i \cdot I}{r_i^3} \right]$$

Interacción entre electrones y nucleones. Este término proporciona la interacción cuadrupolar. Q esta relacionada con la densidad de carga.

La suma de todos estos términos nos dan el Hamiltoniano de ion libre, el cual se escribe como

$$H = T + V_{en} + V_{ee} + V_{LS} + V_{LL} + V_{SS} + V_{SI} + V_{LI} + V_0$$

Las siguientes consideraciones nos darán la pauta para dejar de considerar algunos términos del Hamiltoniano de ion libre, esto, en una primera aproximación.

De la ecuación básica de RPE sabemos que $E = h\nu = g\beta H$. Si tomamos $\nu = 9.0 \times 10^9$ 1/s (la frecuencia de trabajo) y $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Joule-s.

$$h\nu = 5.96 \times 10^{-24} \text{ J} = 3.72 \times 10^{-5} \text{ eV} = 3.01 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

que es el orden de magnitud de las energías en las transiciones de los niveles electrónicos del estado base. En la práctica, la técnica de RPE puede observar separaciones entre los niveles de energía desde 10^{-1} hasta 10^{-3} cm^{-1} .

De la expresión para el Hamiltoniano de ion libre los primeros términos (T , V_{en} , V_{ee}) son interacciones del tipo coulombiano entre cargas, representan niveles de energía cuya separación es del orden de 10^5 cm^{-1} , la cual es muy grande como para ser observada por técnicas de RPE.

V_{SS} es la interacción entre espines (interacción magnética) del tipo acoplamiento dipolo-dipolo [8], entre los espines de los iones vecinos. El orden de magnitud de esta interacción, en los sistemas que la presentan, es de 1 cm^{-1} . En este trabajo se tiene un cristal diamagnético con impurezas paramagnéticas muy diluidas en la matriz, esto es, la distancia entre iones paramagnéticos es muy grande de tal forma que este caso $V_{SS} \approx 0$.

V_{LL} , V_{Ls} y V_{LI} son interacciones del momento angular orbital con el momento angular orbital de iones vecinos, y con los

momentos angulares de espín electrónico y nuclear del mismo ion, respectivamente. En correspondencia sus ordenes de magnitud son 10^3 , 10^2 y 10^{-1} cm^{-1} . En el caso de iones estado base S, $L = 0$ y por lo tanto, para este tipo de iones, estos términos no figuran en el Hamiltoniano de espín. [3]. Este es el caso del Mn^{2+} , el cual tiene una configuración electrónica $(\text{Ar})3d^5$ (con cinco electrones desapareados en el nivel 3d). A este ion las reglas de Hund [10] le asignan un estado base ${}^6S_{5/2}$ con momento angular $J = S = 5/2$, esto es, su momento angular orbital $L = 0$. Además, el ${}^{55}\text{Mn}$ posee un espín nuclear $I = 5/2$.

No en todos los casos lo anterior es completamente cierto. Hay datos experimentales que reportan una contribución en el Hamiltoniano de espín debido a la interacción V_{L1} en iones estado base S afectados por campos eléctricos cristalinos con simetría cúbica [11]. Van Vleck y Penney, [12], utilizando teoría de grupos y teoría de perturbaciones de orden superior, sugirieron que éste tipo de campos producen una pequeña distorsión del orbital S llevándolo de esférico a ligeramente elipsoidal [3,9].

Usualmente la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el campo eléctrico cristalino, V_Q , es muy pequeña y generalmente no se toma en cuenta.

El único término del hamiltoniano de ion libre, con variables de espín, que sobrevive es el debido a la interacción espín electrónico - espín nuclear V_{S1} . Este término es del orden adecuado de energías como para poder ser observado por RPE y como veremos es el término que da origen a la estructura hiperfina del espectro.

Aún nos falta por considerar dos interacciones más para poder contar con el Hamiltoniano de espín completo. Estas interacciones tienen que ver con el medio que rodea al ion paramagnético, estas son: la interacción entre el ion que se estudia y el campo eléctrico cristalino producido por los iones diamagnéticos de la

red cristalina y la interacción Zeeman, debida al campo magnético externo. Por lo tanto el Hamiltoniano de espín completo, para el caso particular de este trabajo, se escribe como

$$H' = H_z + V_{cc} + V_{SI}$$

donde H_z es la interacción Zeeman, V_{cc} es la energía potencial debida al campo eléctrico cristalino y V_{SI} la interacción hiperfina. De aquí en adelante al Hamiltoniano de espín H' lo escribiremos simplemente como H . Entonces podemos escribir

$$H = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + V_{cc} + V_{SI} \quad \dots (2.2)$$

donde $H_z = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S}$ es la interacción del campo magnético externo con los espines de los electrones no apareados del ion paramagnético.

Hasta ahora se ha supuesto, sin especificarlo, que el factor espectroscópico g es isotrópico debido a que se ha trabajado con un ion libre. Pero cuando este ion paramagnético se encuentra colocado dentro de una red cristalina la situación cambia, pues en general g es un tensor que depende de la simetría de campo eléctrico que se genere.

Una red cristalina, como la que estamos estudiando, puede ser descrita con la ayuda de un sistema de ejes ortogonales. Si en las tres direcciones las propiedades del medio son las mismas, se dice que el medio es isotrópico (tiene idéntico valor en las tres direcciones). Si en al menos una dirección presenta alguna diferencia, tal que digamos $X = Y \neq Z$, se dice que se tiene una simetría tetragonal y en este caso el factor espectroscópico g presenta dos valores, expresados por g_{\parallel} y g_{\perp} los cuales se miden cuando el campo magnético se aplica paralela o perpendicularmente al eje diferente (en este caso el eje z). De tal forma que la interacción Zeeman en una simetría tetragonal se expresa como

$$H_z = \beta [g_{\parallel} H S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)]$$

Este hecho se retomará cuando se obtengan los elementos de matriz del Hamiltoniano de espín para el sitio perpendicular.

Solo por completez diremos que existe una tercera posibilidad y es cuando $X = Y = Z$, en este caso $g_x = g_y = g_z$. Esta situación se da cuando se tiene una simetría más baja.

En la siguiente sección desarrollaremos los dos términos restantes del Hamiltoniano de espín.

C A M P O E L É C T R I C O C R I S T A L I N O

Ante la imposibilidad de poder resolver completamente, vía la ecuación de Schrödinger, un sistema macroscópico (como lo es un cristal diamagnético con impurezas paramagnéticas), se ha desarrollado un método aproximado de solución, llamado teoría de campo cristalino. Esta teoría considera que los iones paramagnéticos se encuentran inmersos en un potencial de campo eléctrico cristalino, (CEC), producido por cargas eléctricas puntuales, colocadas en un arreglo espacial regular (cristal). Además este potencial tendrá la simetría del arreglo de las cargas que le dan origen y esta simetría será la responsable de fijar las propiedades de los estados energéticos de los iones paramagnéticos. Entonces, el problema principal de la teoría de campo cristalino es calcular la energía asociada con cada uno de los posibles estados energéticos del sistema, aprovechando al máximo las simetrías del campo cristalino.

Desde el punto de vista de la intensidad del campo eléctrico cristalino, los cristales con impurezas paramagnéticas se pueden

dividir en tres grandes grupos:

i) Con el campo eléctrico interno tan débil que el acoplamiento espín-órbita (electrónico) no se rompe. Este caso es típico de los cristales iónicos dopados con tierras raras.

ii) Con el campo eléctrico interno lo suficientemente fuerte como para romper el acoplamiento espín-órbita, pero preservando el acoplamiento Russell-Saunders entre electrones individuales, (campo medio). Este se observa en elementos del grupo del hierro, en particular en el RbCl:Mn^{2+} .

iii) Con campos eléctricos internos muy fuertes que rompen el acoplamiento Russell-Saunders entre electrones. Caso típico de los iones del platino y del paladio.

Como ya se dijo, la red cristalina del RbCl es una red del tipo NaCl , formada por iones alcalinos Rb^+ y iones halógenos de Cl^- . Al introducir la impureza divalente Mn^{2+} , si ésta entra sustitucionalmente por un ion Rb^+ , se genera una descompensación local de carga y para preservar la neutralidad eléctrica de la red se crea una vacancia de ion positivo [13], fig. (2).

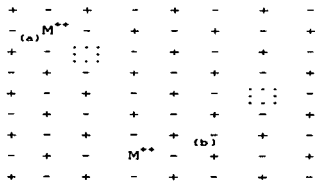


Fig. (2). Como consecuencia de la adición de una carga eléctrica extra, por medio de los iones divalentes Mn^{2+} , estos van acompañados por vacancias de ion positivo, (a) a primeros vecinos, (b) a vecinos más alejados.

Estudiando el comportamiento de impurezas divalentes (Mn^{2+}) en halogenuros alcalinos, (KCl, LiCl, NaCl), Watkins [14] propuso como mecanismos de compensación de carga tres situaciones distintas:

- i) Vacancia localizada a 1^{er} vecinos
(del sitio cationico).....simetría ortorrómbica
- ii) Vacancia localizada a 2^{os} vecinos.....simetría tetragonal
- iii) Vacancia localizada a vecinos lejanos...simetría cúbica.

Watkins reconoce que la inclusión de una impureza divalente en una red compuesta de iones monovalentes y cuya simetría de campo eléctrico cristalino es originalmente cúbica, distorsionará el campo eléctrico cristalino local por el exceso de carga y por la aparición de una vacancia cargada vecina, cambiando esta simetría a : ortorrómbica, si la vacancia se encuentra localizada como vecino cercano al ion, o tetragonal, si está se localiza como segundo vecino, fig.(3).



Fig. (3).- Dos ejemplos de compensación de carga: a primeros vecinos y a segundos vecinos, respectivamente. (M representa un ion divalente).

Se ha demostrado en [15,16 y 23] que la simetría de campo eléctrico cristalino, que el ion Mn^{2+} experimenta debido a la red cristalina del RbCl, es predominantemente tetragonal y aunque existe, en este sistema, la intensidad debida al sitio

ortorrómbico es demasiado débil como para poder ser diferenciado del nivel de ruido. Por esta causa solo nos abocaremos al estudio del espectro de RPE producido por la simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino.

También se ha mencionado que una vacancia de ion positivo, localizada a vecinos lejanos del ion paramagnético, da como resultado la formación de un espectro que corresponde a una simetría cúbica de CEC. Se han propuesto varios mecanismos para explicar la ocurrencia de este fenómeno, entre los más mencionados están:

- i) baja concentración de la impureza divalente.
- ii) alta movilidad de la impureza paramagnética.

En los capítulos correspondientes a resultados y conclusiones daremos atención a este último caso.

Anteriormente se han realizado investigaciones para determinar la relación existente entre los parámetros del Hamiltoniano de espín y la temperatura, [17 - 22], en diferentes sistemas cristalinos. Recientemente L.G. Ochoterena [23], en su tesis de licenciatura, estudió el mismo sistema que nos ocupa. Su trabajo consistió en la medición de los parámetros b_2^0 y b_4^0 a temperatura ambiente y a nitrógeno líquido, así como el valor de g tanto para el sitio paralelo como para el perpendicular al campo magnético \vec{H} . El presente trabajo estudia el mismo sistema, $RbCl:Mn^{2+}$, pero en un intervalo de temperaturas muy amplio. Se medirán experimentalmente los parámetros b_2^0 y b_4^0 del Hamiltoniano de espín del sistema en el intervalo de temperaturas de 6.2 K a 873 K.

A continuación se obtendrán las expresiones para el campo eléctrico cristalino, tanto para la simetría tetragonal como para la simetría cúbica, esto debido a que en sus trabajos, a alta temperatura, Watkins encontró un espectro, al que llamó espectro

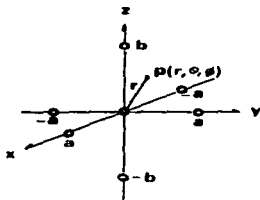
II, [14], el cual explicó, se debe o en el mejor de los casos es equivalente a tener una simetría cúbica de cargas. También se revisará esta posibilidad.

Existen varios métodos para calcular el potencial de campo eléctrico cristalino producido por un arreglo geométrico regular de cargas. En este trabajo utilizaremos coordenadas cartesianas para encontrar este potencial. Primero, encontraremos la expresión para el potencial que una simetría tetragonal de cargas eléctricas puntuales ejercen sobre el ion paramagnético, para luego calcular la contribución de este potencial al Hamiltoniano de espín; lo mismo se hará para el caso de una simetría cúbica de campo eléctrico cristalino.

En ambos casos, atendiendo a criterios de simetría de la red cristalina, se cortarán las series del desarrollo que dan origen a la expresión del potencial. Se sabe que a menor simetría en el sitio del ion paramagnético más términos del potencial tienen lugar en la expansión, [24]. En nuestro caso, por existir un centro de inversión en el sitio del ion considerado, desaparecen los términos impares del potencial. Se puede demostrar (Orton [6], pag. 94-95), que si la distancia r del ion al punto donde se evalúa el potencial, es menor que la distancia a del mismo ion a sus vecinos cercanos, la expansión binomial converge rápidamente dando como resultado que para los electrones d los términos mayores al orden 4 no contribuyan. Este hecho es más fácil de visualizar cuando los términos del potencial se calculan a partir de armónicos esféricos, donde por propiedades de ortogonalidad, los términos de grado $n > 2\ell$, donde ℓ es el número cuántico orbital, desaparecen [25,6]. De esta forma, el Mn^{2+} por tener una configuración $(Ar)3d^5$ le corresponde una $\ell=2$, por lo tanto, todos los términos de orden mayor a $n=4$ no contribuyen al potencial. Es por esto que en nuestras expresiones para el potencial sólo aparecerán los términos de orden 2 y 4.

Supongamos que un ion paramagnético Mn^{2+} con carga total q' , colocado en el origen de coordenadas y rodeado por seis iones,

primeros vecinos, de carga q , cuatro de ellas a distancia a y dos a distancia b , $b > a$. (simetría tetragonal).



El potencial $V(r, \theta, \phi)$ que seis cargas vecinas ejercen sobre el punto $P(r, \theta, \phi)$ esta dado por

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{i=1}^6 \frac{q_i}{|r_i - r|}$$

fig. (4)

con q_i la i -ésima carga, colocada en el punto r_i . fig. (4).

Si el ion paramagnético tiene carga q' , el cambio en la energía potencial que experimenta el ion debido a sus primeros vecinos será

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{i=1}^6 \sum_j^n \frac{q_i q'_j}{r_i - r_j}$$

donde q'_j es la carga del j -ésimo electrón del ion paramagnético de la muestra, el cual tiene n de ellos, en la posición r_j .

El potencial $V(x, y, z)$ en un punto $P(x, y, z)$, a la distancia r , cercano al origen de coordenadas, debido a seis cargas q colocadas en los puntos $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, b)$, $(0, 0, -b)$, donde $b = a + \delta$ con $\delta < a$, (simetría tetragonal), se expresa como:

$$V(x, y, z) = q \left\{ [(x-a)^2 + y^2 + z^2]^{-1/2} + [(x+a)^2 + y^2 + z^2]^{-1/2} + [x^2 + (y-a)^2 + z^2]^{-1/2} + [x^2 + (y+a)^2 + z^2]^{-1/2} + [x^2 + y^2 + (z-b)^2]^{-1/2} + [x^2 + y^2 + (z+b)^2]^{-1/2} \right\}$$

Desarrollando esta expresión, factorizando y desarrollando binomios hasta cuarto orden, se llega a:

$$V(x, y, z) = q \left\{ -\frac{3\delta}{a^4} (3z^2 - r^2) + \left(\frac{175}{a^5} - \frac{5\delta}{4a^5} \right) (3r^4 - 30r^2z^2 + 35z^4) + \frac{875}{a^5} (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \right\}$$

Esta ecuación nos da el cambio de energía por cada electrón del ion paramagnético. Sumando la contribución de cada electrón, tenemos el cambio total de la energía potencial al que está sometido el ion Mn^{2+} en la red cristalina, esto es

$$V_T = q'q \left\{ -\frac{3\delta}{a^4} \sum_1^n (3z_1^2 - r_1^2) + \left(\frac{175}{a^5} - \frac{5\delta}{4a^5} \right) \sum_1^n (3r_1^4 - 30r_1^2z_1^2 + 35z_1^4) + \frac{875}{a^5} \sum_1^n (x_1^4 - 6x_1^2y_1^2 + y_1^4) \right\}$$

En este punto la utilización del teorema de Wigner-Eckart [24], nos permite cambiar coordenadas (x, y, z) por operadores de momento angular total J_x, J_y, J_z , [4,46,47]. Hacemos esto porque vamos a calcular los elementos de matriz de los estados $|J, m\rangle$ del

ion en este potencial. Luego se usan los operadores equivalentes de Stevens [26]. Estos operadores son combinaciones lineales de los operadores de momento angular, tales como: J , J^2 , J_x , J_y , J_z . Algunos ejemplos de estos operadores, que nos serán útiles, son:

$$\sum_i^n (3z_i^2 - r_i^2) = \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$$

$$\begin{aligned} \sum_i^n (3x_i^4 - 30r_i^2 z_i^2 + 35z_i^4) &= \beta_J \langle r^4 \rangle \left\{ 3J^4 - 6h^2 J^2 - 30J^2 J_z^2 + 35J_z^4 + 25h^2 J_z^2 \right\} \\ &= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 \end{aligned}$$

$$\sum_i^n (x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) = \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} (J_x^4 + J_y^4) = \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$$

.....(2.3)

donde los factores multiplicativos α_J , β_J son las constantes de proporcionalidad, a las que hace mención el teorema de Wigner-Eckart, obtenidas al pasar de una representación (coordenadas cartesianas) a otra (momentos angulares). Estas constantes dependen de l , n , J y contienen la información de la parte radial $\langle r^n \rangle$ del i -ésimo electrón d al núcleo del ion paramagnético. Sustituyendo obtenemos

$$\begin{aligned} V_T = q'q \left\{ - \frac{35}{a^4} \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 + \left(\frac{175}{a^5} - \frac{56}{4a^5} \right) \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 + \right. \\ \left. + \frac{875}{a^5} \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4 \right\} \quad \dots (2.4) \end{aligned}$$

Por último, reescribiendo y renombrando a las constantes, tenemos

$$V_{cc} = \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} \left[b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4 \right]$$

que es la expresión para el potencial del campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal, donde O_n^m son los operadores equivalentes de Stevens, en especial

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$$

$$O_4^0 = 3J^4 - 6J_z^2 J^2 - 30J_z^2 J_z^2 + 35J_z^4 + 25J_z^2 J_z^2$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2} \left[J_+^4 + J_-^4 \right]$$

Se definen a los parámetros de campo eléctrico cristalino como:

$$b_2^0 = C_1 \frac{q'q}{a^3} \left(\frac{\delta}{a} \right) \alpha_j \langle r^2 \rangle$$

$$b_4^0 = C_2 \frac{q'q}{a^5} \beta_j \langle r^4 \rangle$$

$$b_4^4 = C_3 \frac{q'q}{a^5} \beta_j \langle r^4 \rangle$$

Los parámetros de campo eléctrico cristalino b_2^0 , b_4^0 , b_4^4 dependen, respectivamente, de $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^4 \rangle$, el valor esperado a la segunda y a la cuarta potencia de la distancia radial de los electrones 3d al núcleo. De estas expresiones se puede observar

que los parámetros de campo cristalino expresan la influencia, a diferentes órdenes de magnitud, que seis iones vecinos de carga q ejercen sobre el ion paramagnético y son estos parámetros los que se deben de determinar experimentalmente por medio de los espectros de RPE.

El análisis para encontrar el potencial de campo eléctrico cristalino debido a una simetría cúbica de cargas es análogo al realizado para el caso de la simetría tetragonal. La red cristalina del $RbCl$ posee una simetría octaédrica o de coordinación seis, esto es, un ion paramagnético, en el origen de coordenadas, estará en el centro de un octaedro, teniendo como primeros vecinos a seis cargas eléctricas en los vertices del octaedro, fig.(5), esto es en los puntos:

$$(a,0,0), (0,a,0), (0,0,a), (-a,0,0), (0,-a,0), (0,0,-a)$$

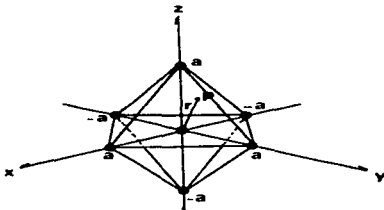


fig.(5)

El potencial eléctrico $V(x,y,z)$ que estas cargas producen en el punto $P(x,y,z)$ a la distancia r , cercana al origen, es:

$$V(x, y, z) = q \left\{ (r^2 + a^2 - 2ax)^{-1/2} + (r^2 + a^2 + 2ax)^{-1/2} + \right. \\ \left. + (r^2 + a^2 - 2ay)^{-1/2} + (r^2 + a^2 + 2ay)^{-1/2} + \right. \\ \left. + (r^2 + a^2 - 2az)^{-1/2} + (r^2 + a^2 + 2az)^{-1/2} \right\}$$

Haciendo los desarrollos requeridos y considerando las condiciones de simetría los términos que sobreviven en la expresión del potencial son:

$$V(x, y, z) = \frac{6q}{a} + \frac{35q}{4a^3} [(x^2 + y^2 + z^2)] - \frac{3}{5} r^4$$

El término $6q/a$ se elimina por ser una constante que no afecta a la diferencia de energías.

Usando una vez más el teorema de Wigner-Eckart cambiamos a los operadores de momento angular total J_x , J_y , J_z . Esto nos lleva a poder expresar a V_{cc} por medio de los operadores O_n^m y de los parámetros b_n^m , de tal forma que, el potencial de campo eléctrico cristalino que un ion paramagnético experimenta en una simetría cúbica de cargas es:

$$V_{cc} = \frac{1}{6} b_4^0 (O_4^0 + 5 O_4^4) \dots (2.6)$$

por lo tanto el Hamiltoniano de espín lo escribimos como:

$$\begin{aligned}
 H &= H_z + V_{cc} + V_{SI} \\
 &= g\beta H_z S_z + V_{cc} + V_{SI}
 \end{aligned}$$

donde el campo magnético \vec{H} es paralelo al eje z y dependiendo de la simetría que estemos trabajando V_{cc} será:

$$V_{cc} = \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} [b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4] \quad \dots \text{para la simetría tetragonal.}$$

o

.... (2.7)

$$V_{cc} = \frac{1}{60} b_4^0 (O_4^0 + 5 O_4^4) \quad \dots \text{para la simetría cúbica.}$$

E S T R U C T U R A H I P E R F I N A

El último término del Hamiltoniano de espín que debemos tratar, es el debido a la interacción hiperfina V_{SI} , la cual se lleva a cabo por medio de las interacciones dipolares magnéticas entre el momento magnético nuclear \vec{I} con el momento magnético de espín \vec{S} del ion Mn^{2+} . El potencial de la interacción hiperfina se expresa simplemente como

$$V_{SI} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I}$$

donde , en el caso general, A es un tensor llamado el tensor

hiperfino. Si la interacción magnética entre el electrón y el núcleo es isotrópica, respecto al campo magnético externo, entonces A es una constante, esto es $A = A_x = A_y = A_z$ y por lo tanto en nuestro caso se puede escribir

$$V_{si} = A\vec{S}\cdot\vec{I} \quad \dots (2.8)$$

El efecto de la interacción hiperfina sobre el espectro de RPE es el de desdoblar cada una de las transiciones finas en $(2I + 1)$ niveles, teniendo en cuenta las reglas de selección para las transiciones permitidas, esto es

$$\Delta m_l = 0 \quad , \quad \Delta m_s = \pm 1$$

Antes de continuar debemos decir que existe una interacción más, la debida a la interacción entre el espín nuclear y el campo magnético externo aplicado a la muestra, el efecto Zeeman nuclear. Pero como el magnetón nuclear es del orden de 10^{-3} veces menor que el magnetón de Bohr, este término no es necesario considerarlo.

LA MATRIZ DE ENERGÍA Y LOS NIVELES DE ENERGÍA

Una vez obtenido el Hamiltoniano del sistema se debe resolver la matriz de energía correspondiente a este Hamiltoniano, de aquí se obtienen las energías propias del sistema y del conjunto de ecuaciones resultantes se obtendrá el valor de los campos magnéticos a los cuales ocurren las transiciones entre los niveles de energía.

De los trabajos de Rubio y Cory [16] y Ochoterena [23] sabemos que, a temperatura ambiente, el Mn^{2+} en $RbCl$ se encuentra inmerso en una simetría local tetragonal de campo eléctrico cristalino. De las ecuaciones (2.7) usaremos el Hamiltoniano de espín

$$H = g\beta H_z S_z + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} [b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4] + A\vec{S} \cdot \vec{I} \quad \dots (2.9)$$

para obtener la matriz de energía. Tomamos la dirección del campo magnético paralela al eje z, así en el trabajo experimental llamaremos al eje de máxima simetría del campo eléctrico cristalino (máximo desdoblamiento del espectro) eje z.

Al Hamiltoniano H lo escribimos como $H = H_1 + H_2$, donde haremos

$$H_1 = g\beta H_z S_z + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} [b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4] \quad \dots (2.10)$$

y

$$H_2 = A\vec{S} \cdot \vec{I}$$

H_1 es la parte del Hamiltoniano de espín que describe las interacciones Zeeman y de campo eléctrico cristalino y cuyas funciones de onda propias son: $|S, m_s\rangle$. H_2 es la parte del Hamiltoniano que describe la interacción hiperfina y sus funciones propias están dadas por: $|S, m_s, I, m_I\rangle$.

Los elementos de matriz de H_1 están dados por

$$\langle S, m_s | H_1 | S, m_s' \rangle$$

Utilizando los elementos de matriz para los operadores O_n^m , dados por M.T. Hutchings (en [24]), tenemos

$$\langle 5/2 | H_1 | 5/2 \rangle = \frac{5}{2} g\beta H + \frac{1}{3} b_2^0 b_2^0 + b_4^0$$

$$\langle 5/2 | H_1 | -3/2 \rangle = \frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$$

$$\langle 3/2 | H_1 | 3/2 \rangle = \frac{3}{2} g\beta H - \frac{2}{3} b_2^0 b_2^0 - 3b_4^0$$

$$\langle 3/2 | H_1 | -5/2 \rangle = \frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$$

$$\langle 1/2 | H_1 | 1/2 \rangle = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{8}{3} b_2^0 b_2^0 + 2b_4^0$$

$$\langle -1/2 | H_1 | -1/2 \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{8}{3} b_2^0 b_2^0 + 2b_4^0$$

$$\langle -3/2 | H_1 | 5/2 \rangle = \frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$$

$$\langle -3/2 | H_1 | -3/2 \rangle = -\frac{3}{2} g\beta H - \frac{2}{3} b_2^0 b_2^0 - 3b_4^0$$

$$\langle -5/2 | H_1 | 3/2 \rangle = \frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$$

$$\langle -5/2 | H_1 | -5/2 \rangle = -\frac{5}{2} g\beta H + \frac{1}{3} b_2^0 b_2^0 + b_4^0$$

Por lo tanto la matriz de energía se escribe como:

	$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$A+$	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$	0
$ 3/2\rangle$	0	$B+$	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$
$ 1/2\rangle$	0	0	$C+$	0	0	0
$ -1/2\rangle$	0	0	0	$C-$	0	0
$ -3/2\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$	0	0	0	$B-$	0
$ -5/2\rangle$	0	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$	0	0	0	$A-$

Donde:

$$A+ = \frac{5}{2} g\beta H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0 \quad ; \quad A- = -\frac{5}{2} g\beta H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0$$

$$B+ = \frac{3}{2} g\beta H - \frac{2}{3} b_2^0 - 3b_4^0 \quad ; \quad B- = -\frac{3}{2} g\beta H - \frac{2}{3} b_2^0 - 3b_4^0$$

$$C+ = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2b_4^0 \quad ; \quad C- = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

Existen varios métodos para encontrar los valores propios de la energía, entre otros, diagonalización exacta de la matriz de energía o teoría de perturbaciones. Debido a lo sencillo de la matriz que hemos obtenido, aplicaremos operaciones elementales

sobre las columnas y renglones de ella y resolveremos los determinantes seculares obtenidos al restar la energía del sistema. De esta forma obtenemos:

	$ 5/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$A - E$	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$	0	0	0	0
$ -3/2\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$	$B - E$	0	0	0	0
$ 1/2\rangle$	0	0	$C - E$	0	0	0
$ -1/2\rangle$	0	0	0	$C - E$	0	0
$ 3/2\rangle$	0	0	0	0	$B - E$	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$
$ -5/2\rangle$	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$	$A - E$

Las raíces de estas ecuaciones se expresan como:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4(H_{12})^2}$$

y sustituyendo los valores correspondientes para cada uno de los determinantes, se obtiene

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (g\beta H + \frac{8}{3} b_2^0 - 2b_4^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(4g\beta H + 4b_2^0 + 4b_4^0)^2 + \frac{4}{5} (b_4^0)^2}$$

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (-g\beta H + \frac{8}{3} b_2^0 - 2b_4^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(4g\beta H - 4b_2^0 - 4b_4^0)^2 + \frac{4}{5} (b_4^0)^2}$$

para el 1º, 2º y 3º determinante respectivamente.

Desarrollando el radical de estas expresiones en serie de Taylor y tomando sólo el primer término de la serie se obtienen los niveles de energía del ion paramagnético.

El resolver la matriz de energía por diagonalización de la misma nos proporciona una solución que corresponde a estados mezclados de energía, esto hace que la identificación de cada uno de los niveles de energía no sea inmediata. Pero si tomamos a $b_2^0 > 0$ y $b_4^0 < b_2^0$, como se encontró en [15 y 22] tendremos una identificación adecuada de los niveles de energía, de esta forma tenemos :

$$E_{5/2} = \frac{5}{2} g\beta H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0$$

$$E_{3/2} = \frac{3}{2} g\beta H - \frac{2}{3} b_2^0 - 3b_4^0$$

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

$$E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{6}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

$$E_{-3/2} = -\frac{3}{2} g\beta H - \frac{2}{3} b_2^0 - 3b_4^0$$

$$E_{-5/2} = -\frac{5}{2} g\beta H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0$$

Si en el conjunto de ecuaciones (2.11) hacemos $H = 0$, (esto es campo magnético externo cero), se podrá determinar el efecto que produce un campo eléctrico cristalino, de una simetría tetragonal de cargas, en los niveles de energía de un ion paramagnético de espín $5/2$, esto es

$$E_{5/2} = E_{-5/2} = -\frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0$$

$$E_{3/2} = E_{-3/2} = -\frac{2}{3} b_2^0 - 3b_4^0$$

$$E_{1/2} = E_{-1/2} = -\frac{8}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

Este resultado nos indica que un campo eléctrico cristalino de esta naturaleza ha roto parcialmente la degeneración de los niveles de energía, del ion paramagnético, (efecto Stark), dando lugar a tres dobletes en la energía, siguiendo el teorema de Kramers, fig.(6).

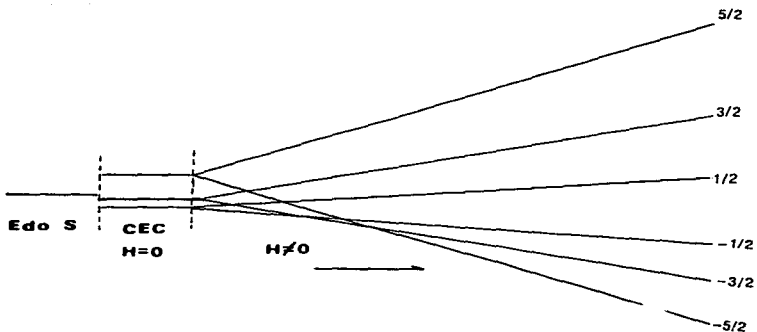


Fig. (6). Desdoblamiento total de un ion $3d^5$ ($S = 5/2$) debido a un campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal y a un campo magnético externo.

Ahora construiremos el espectro teórico de RPE de un ion paramagnético de espín 5/2 inmerso en un arreglo de cargas eléctricas dispuestas en una simetría tetragonal, el cual compararemos con el espectro experimental del RbCl:Mn^{2+} .

Para esto debemos de encontrar la diferencia entre los niveles de energía que cumplan con la regla de selección, $\Delta m_s = \pm 1$.

De las ecuaciones (2.5), tenemos

$$\begin{aligned}
 E_{5/2} - E_{3/2} &= g\beta H + 4b_2^0 + 4b_4^0 \\
 E_{3/2} - E_{1/2} &= g\beta H + 2b_2^0 - 5b_4^0 \\
 E_{1/2} - E_{-1/2} &= g\beta H \quad \dots\dots(2.12) \\
 E_{-1/2} - E_{-3/2} &= g\beta H - 2b_2^0 + 5b_4^0 \\
 E_{-3/2} - E_{-5/2} &= g\beta H - 4b_2^0 - 4b_4^0
 \end{aligned}$$

Recordando que la condición de resonancia es

$$\Delta E = E_{m_s} - E_{m_s-1} = h\nu = g\beta H$$

procedemos a encontrar el valor de los campos magnéticos a los cuales se llevan a cabo las transiciones energéticas entre los estados. Igualando las diferencias de energía, ecs.(2.12), con $h\nu$, siendo ν la frecuencia de trabajo con la que se irradia el cristal

y despejando al campo magnético, obtenemos

$$H_{(5/2 \leftrightarrow 3/2)} = H_0 - 4b_2^0 - 4b_4^0$$

$$H_{(3/2 \leftrightarrow 1/2)} = H_0 - 2b_2^0 + 5b_4^0$$

$$H_{(1/2 \leftrightarrow -1/2)} = H_0 \quad \dots (2.12')$$

$$H_{(-1/2 \leftrightarrow -3/2)} = H_0 + 2b_2^0 - 5b_4^0$$

$$H_{(-3/2 \leftrightarrow -5/2)} = H_0 + 4b_2^0 + 4b_4^0$$

donde ahora las constantes estan dadas en unidades de campo magnético y $H_0 = h\nu/g\beta$ se llama el campo magnético central.

Con este conjunto de ecuaciones se pueden determinar los valores de g , b_2^0 y b_4^0 , conociéndose los campos $H_{m \leftrightarrow m-1}$ y la frecuencia ν a partir del espectro experimental.

Un sistema cristalino, como el que estamos tratando, contiene tres direcciones cristalinas ortogonales totalmente equivalentes. Al introducir impurezas paramagnéticas divalentes dentro de la red cristalina, estas se colocarán con igual probabilidad en ciertas posiciones, llamadas sitios, a lo largo de estas direcciones cristalográficas.

Al aplicar un campo magnético externo, a la muestra, a los sitios que están alineados con el campo se les llama sitio paralelo (\parallel) y a los sitios colocados en un eje perpendicular al campo se les llama sitio perpendicular (\perp). De esta forma, en el espectro de RPE, se tendrán dos contribuciones de sitio

perpendicular por cada una de sitio paralelo y sus intensidades también estarán en relación 2:1.

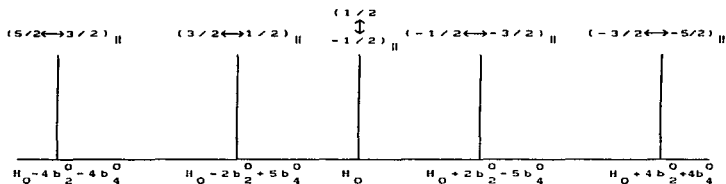


Fig. (7). Espectro de RPE, estructura fina, de un ion con espín 5/2 en un campo eléctrico cristalino con simetría tetragonal. Los campos magnéticos corresponden al sitio paralelo. (No se ha considerado la intensidad relativa entre líneas).

Esto tiene por consecuencia que la contribución al Hamiltoniano de espín, debido a la interacción Zeeman, este dada por dos factores; uno debido a la contribucion del sitio paralelo y el otro debido al sitio perpendicular. Por lo tanto, el Hamiltoniano de espín completo del sistema es

$$H = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + V_{cc} + A\vec{S} \cdot \vec{I}$$

donde ya hemos calculado la contribución al espectro debido al sitio paralelo. Ahora debemos calcular la contribución debida al sitio perpendicular.

Manteniendo el campo magnético en la dirección Z, debemos calcular la posición de las transiciones electrónicas cuando el campo es perpendicular al eje de máxima simetría (eje Z). Para esto debemos considerar, (digamos para la dirección Y), el Hamiltoniano

$$H_1 = g\beta HS_y + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} \left[b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4 \right] \dots (2.13)$$

El término Zeeman de este Hamiltoniano generará elementos de matriz fuera de la diagonal principal y debido a la magnitud de éstos, en comparación con las interacciones restantes, no podemos utilizar teoría de perturbaciones. Para salvar este obstáculo debemos llevar a estos estados a estar sobre la diagonal de la matriz de energía, para esto, es necesario aplicar una rotación de Euler a los operadores O_n^m . De la transformación de los operadores O_n^m se ocuparon D.A. Jones y co-autores [27], dándonos las expresiones de los operadores transformados:

$$O_2^0 \xrightarrow{T} -\frac{1}{2} O_2^0 - \frac{3}{2} O_2^2$$

$$O_4^0 \xrightarrow{T} \frac{8}{3} O_4^0 + \frac{5}{2} O_4^2 + \frac{35}{8} O_4^4$$

$$O_4^4 \xrightarrow{T} \left(\frac{1}{8} O_4^0 - \frac{1}{2} O_4^2 + \frac{1}{8} O_4^4 \right) \cos 4\phi - i(O_4^1 - iO_4^3) \sin 4\phi$$

La rotación de ejes T (llamada la transformación de Jones, Baker y Pope) que lleva a cabo esta transformación de los

operadores equivalentes, es aquella, en la que el eje Y del nuevo sistema coincide con el eje Z del antiguo sistema y el nuevo eje Z hace un ángulo ϕ con el eje X del antiguo sistema. En el caso de la simetría que estamos manejando este ángulo es 0° , por lo tanto

$$O_4^4 \xrightarrow{r} \left(\frac{1}{8} O_4^0 - \frac{1}{2} O_4^2 + \frac{1}{8} O_4^4 \right)$$

donde los operadores O_2^2 y O_4^2 se definen como

$$O_2^2 = \frac{1}{2} \left[J_+^2 + J_-^2 \right]$$

$$O_4^2 = \frac{1}{4} \left[(7J_z^2 - J^2 - 5h^2) (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) (7J_z^2 - J^2 - 5h^2) \right]$$

Al aplicar estas transformaciones al Hamiltoniano de espín (2.13), este queda como:

$$H_1 = g_1 \beta H S_z - \frac{1}{6} b_2^0 O_2^0 - \frac{1}{2} b_2^0 O_2^2 + \frac{1}{60} \left[\frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4 \right] O_4^0 + \\ + \frac{1}{60} \left[\frac{5}{2} b_4^0 - \frac{1}{2} b_4^4 \right] O_4^2 + \frac{1}{60} \left[\frac{-35}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4 \right] O_4^4$$

Calculando los elementos de matriz para este Hamiltoniano por medio de las funciones de onda $|S, m_s\rangle$, (haciendo $H_1 = H$), obtenemos:

$$\langle 5/2 | H | 5/2 \rangle = \frac{5}{2} g_1 \beta H - \frac{5}{3} b_2^0 + \frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4$$

$$\langle 5/2 | H | 1/2 \rangle = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + \frac{3\sqrt{10}}{8} b_4^0 - \frac{3\sqrt{10}}{40} b_4^4$$

$$\langle 5/2 | H | -3/2 \rangle = \frac{7\sqrt{5}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{40} b_4^4$$

$$\langle 3/2 | H | 3/2 \rangle = \frac{3}{2} g_1 \beta H + \frac{1}{3} b_2^0 - \frac{9}{8} b_4^0 - \frac{3}{8} b_4^4$$

$$\langle 3/2 | H | -1/2 \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{2} b_2^0 - \frac{5\sqrt{2}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^4$$

$$\langle 3/2 | H | -5/2 \rangle = \frac{7\sqrt{5}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{40} b_4^4$$

$$\langle 1/2 | H | 5/2 \rangle = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + \frac{3\sqrt{10}}{8} b_4^0 - \frac{3\sqrt{10}}{40} b_4^4$$

$$\langle 1/2 | H | 1/2 \rangle = \frac{1}{2} g_1 \beta H + \frac{4}{3} b_2^0 + \frac{3}{4} b_4^0 + \frac{1}{4} b_4^4$$

$$\langle 1/2 | H | -3/2 \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{2} b_2^0 - \frac{5\sqrt{2}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^4$$

$$\langle -1/2 | H | 3/2 \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{2} b_2^0 - \frac{5\sqrt{2}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^4$$

$$\langle -1/2 | H | -1/2 \rangle = -\frac{1}{2} g_1 \beta H + \frac{4}{3} b_2^0 + \frac{3}{4} b_4^0 + \frac{1}{4} b_4^4$$

$$\langle -1/2 | H | -5/2 \rangle = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + \frac{3\sqrt{10}}{8} b_4^0 - \frac{3\sqrt{10}}{40} b_4^4$$

$$\langle -3/2 | H | 5/2 \rangle = \frac{7\sqrt{5}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{40} b_4^4$$

$$\langle -3/2 | H | 1/2 \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{2} b_2^0 - \frac{5\sqrt{2}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^4$$

$$\langle -3/2 | H | -3/2 \rangle = -\frac{3}{2} g_1 \beta H + \frac{1}{3} b_2^0 - \frac{9}{8} b_4^0 - \frac{3}{8} b_4^4$$

$$\langle -5/2 | H | 3/2 \rangle = \frac{7\sqrt{5}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{40} b_4^4$$

$$\langle -5/2 | H | -1/2 \rangle = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + \frac{3\sqrt{10}}{8} b_4^0 - \frac{3\sqrt{10}}{40} b_4^4$$

$$\langle -5/2 | H | -5/2 \rangle = -\frac{5}{2} g_1 \beta H - \frac{5}{3} b_2^0 + \frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4$$

Todos los demás elementos de matriz son cero.

Si llamamos:

$$A = -\frac{5}{3} b_2^0 + \frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4$$

$$B = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + \frac{3\sqrt{10}}{8} b_4^0 - \frac{3\sqrt{10}}{40} b_4^4$$

$$C = \frac{7\sqrt{5}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{40} b_4^4$$

$$D = \frac{1}{3} b_2^0 - \frac{2}{8} b_4^0 - \frac{3}{8} b_4^4$$

$$E = -\frac{3\sqrt{2}}{2} b_2^0 - \frac{5\sqrt{2}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^4$$

$$F = \frac{4}{3} b_2^0 + \frac{3}{4} b_4^0 + \frac{1}{4} b_4^4$$

Entonces podemos escribir la matriz de energía correspondiente como:

	$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$\frac{5}{2} g_{\perp} \beta H + A$	0	B	0	C	0
$ 3/2\rangle$	0	$\frac{3}{2} g_{\perp} \beta H + D$	0	E	0	C
$ 1/2\rangle$	B	0	$\frac{1}{2} g_{\perp} \beta H + F$	0	E	0
$ -1/2\rangle$	0	E	C	$-\frac{1}{2} g_{\perp} \beta H + F$	0	B
$ -3/2\rangle$	C	0	E	0	$-\frac{3}{2} g_{\perp} \beta H + D$	0
$ -5/2\rangle$	0	C	0	B	0	$-\frac{5}{2} g_{\perp} \beta H + A$

Igual que para el caso del sitio paralelo, es necesario obtener los valores propios de ésta matriz. Para alcanzar este fin se puede proceder de diferentes maneras, por ejemplo: i) Realizar operaciones elementales sobre los elementos de matriz para tener una matriz diagonal por bloques y resolver los determinantes seculares de 3×3 que se obtienen, (solución exacta), ii) diagonalización de la matriz de energía, o iii) teoría de perturbaciones a segundo orden.

Se ha descartado la primera opción debido a que al resolver los determinantes seculares se obtienen dos ecuaciones cúbicas en la energía, las cuales, al resolverlas y extraer las raíces correspondientes se obtienen mezclados los estados del sistema.

Esta situación en si es poco atractiva y resulta tedioso la identificación de los diferentes niveles del ion paramagnético bajo estudio.

Cuando es factible su aplicación, teoría de perturbaciones es el método más conveniente para encontrar los valores propios de la energía de un sistema paramagnético [28]. En principio, se puede pensar que el valor del parámetro b_2^0 obtenido en este trabajo, (ver tabla I), es grande como para hacer posible el uso de ésta teoría y que por éste hecho los elementos de matriz fuera de la diagonal pudieran contribuir, a la energía, en magnitud comparable a la de los elementos de la diagonal. Este tipo de situaciones es muy común en sistemas cristalinos que contienen impurezas paramagnéticas y Pryce [7] ha dado el marco teórico adecuado para la aplicación de teoría de perturbaciones a éste tipo de sistemas.

Haciendo a un lado este tipo de consideraciones teóricas calcularemos los valores propios de la energía, para el sitio perpendicular, por diagonalización de la matriz correspondiente, utilizando el método de Jacobi. En este método se efectúan rotaciones sucesivas de los ejes del sistema haciendo, con cada rotación, tender a cero los términos que se encuentren fuera de la diagonal. Por lo general, cada rotación genera nuevos elementos fuera de la diagonal, pero su magnitud es menor al del término eliminado. Después de un cierto número de rotaciones los elementos de matriz fuera de la diagonal son casi cero y su efecto sobre los valores propios de la matriz no son importantes. El programa que se utilizó en éste caso se detiene cuando los términos que están fuera de la diagonal son menores que 1×10^{-12} .

Es útil, desde el punto de vista comparativo, calcular los campos (magnéticos) centrales a los cuales se llevan a cabo las transiciones energéticas entre niveles de energía, tanto por diagonalización de Jacobi como por teoría de perturbaciones y confrontar los resultados obtenidos.

En la tabla II se muestran los valores de éstos campos calculados por programas computacionales* que utilizan los dos métodos. En ella se hace una comparación entre los campos calculados y los encontrados experimentalmente, tanto para el sitio paralelo como para el sitio perpendicular.

*Estos campos se pudieron calcular gracias a programas computacionales proporcionados por el Dr. Eduardo Nuñez Picón.

La fig.8(a) muestra el espectro de RPE teórico que se obtiene al considerar los campos magnéticos encontrados por el método de Jacobi. En esta figura se muestran los diez campos centrales que deben ser identificados en los espectros experimentales. Por último en la fig.8(b) se muestra el espectro simulado con los programas computacionales, este espectro se puede comparar con el obtenido experimentalmente y que se muestra en la figura (11).

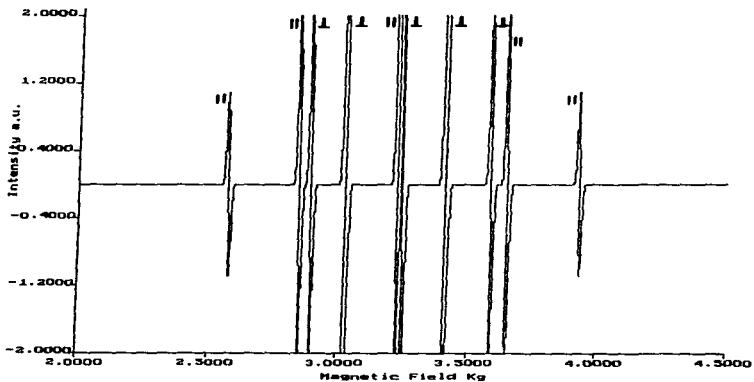


Fig.8(a). Espectro teórico de RPE de un ion con espín 5/2 en un CEC de simetría tetragonal para los parámetros reportados en este trabajo. Los campos magnéticos marcados con || corresponden al sitio paralelo y los marcados con ⊥ corresponden al sitio perpendicular.

RbCl:Mn²⁺ — 300 K

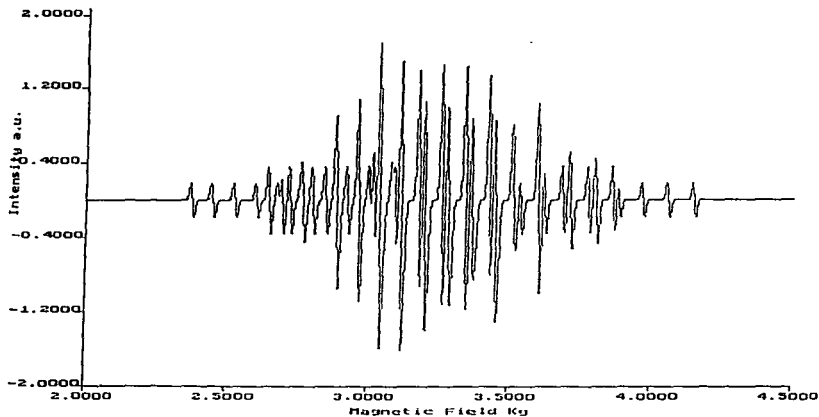


Fig. 8(b). - Simulación por computadora del espectro del ion Mn²⁺ en un campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal. El valor del factor espectroscópico g y de la constante hiperfina A fueron tomados de [23].

SIMETRÍA CÚBICA

El Hamiltoniano de espín para una simetría cúbica de campo eléctrico cristalino esta dado por

$$H = g\beta H_z S_z + \frac{1}{60} b_4^0 (O_4^0 + 5 O_4^4) \quad \dots (2.15)$$

En una simetría cúbica las direcciones cristalográficas (100), (010) y (001) son equivalentes, por lo tanto, el factor g es isotrópico. La dirección del campo magnético externo la tomamos como la dirección Z . Escribimos el Hamiltoniano H como $H = H_1 + H_2$, donde

$$H_1 = g\beta H_z S_z + \frac{1}{60} b_4^0 (O_4^0 + 5 O_4^4)$$

y

$$H_2 = A\vec{S} \cdot \vec{I}$$

Nuevamente los elementos de matriz de H_1 estan dados por

$$\langle S, m_s | H_1 | S, m_s' \rangle$$

Similarmente al caso anterior de simetría tetragonal utilizamos los elementos de matriz para los operadores O_4^0 y O_4^4 dados por M. T. Hutchings en [24]. Los elementos de matriz de energía son:

$$\langle 5/2 | H_1 | 5/2 \rangle = \frac{5}{2} g\beta H + b_4^0$$

$$\langle 5/2 | \mathbf{H}_1 | -3/2 \rangle = \sqrt{5} b_4^0$$

$$\langle 3/2 | \mathbf{H}_1 | 3/2 \rangle = \frac{3}{2} g\beta H - 3b_4^0$$

$$\langle 3/2 | \mathbf{H}_1 | -5/2 \rangle = \sqrt{5} b_4^0$$

$$\langle 1/2 | \mathbf{H}_1 | 1/2 \rangle = \frac{1}{2} g\beta H + 2b_4^0$$

$$\langle -1/2 | \mathbf{H}_1 | -1/2 \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H + 2b_4^0$$

$$\langle -3/2 | \mathbf{H}_1 | 5/2 \rangle = \sqrt{5} b_4^0$$

$$\langle -3/2 | \mathbf{H}_1 | -3/2 \rangle = -\frac{3}{2} g\beta H - 3b_4^0$$

$$\langle -5/2 | \mathbf{H}_1 | 3/2 \rangle = \sqrt{5} b_4^0$$

$$\langle -5/2 | \mathbf{H}_1 | -5/2 \rangle = -\frac{5}{2} g\beta H + b_4^0$$

Por lo tanto la matriz de energía es:

	$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$A_+ + b_4^0$	0	0	0	$\sqrt{5} b_4^0$	0
$ 3/2\rangle$	0	$B_+ - 3b_4^0$	0	0	0	$\sqrt{5} b_4^0$
$ 1/2\rangle$	0	0	$C_+ + 2b_4^0$	0	0	0
$ -1/2\rangle$	0	0	0	$C_- + 2b_4^0$	0	0
$ -3/2\rangle$	$\sqrt{5} b_4^0$	0	0	0	$B_- - 3b_4^0$	0
$ -5/2\rangle$	0	$\sqrt{5} b_4^0$	0	0	0	$A_- + b_4^0$

Donde:

$$\begin{aligned}
 A_+ &= 5/2g\beta H & ; & & A_- &= -5/2g\beta H \\
 B_+ &= 3/2g\beta H & ; & & B_- &= -3/2g\beta H \\
 C_+ &= 1/2g\beta H & ; & & C_- &= -1/2g\beta H
 \end{aligned}$$

Para resolver el sistema en forma exacta intercambiamos la columna $|-3/2\rangle$ por la $|3/2\rangle$ y el renglón $|-3/2\rangle$ por el $|3/2\rangle$, formando tres determinantes seculares, esto es

	$ 5/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$A_+ + b_4^0 - E$	$\sqrt{5} b_4^0$	0	0	0	0
$ -3/2\rangle$	$\sqrt{5} b_4^0$	$B_- - 3b_4^0 - E$	0	0	0	0
$ 1/2\rangle$	0	0	$C_+ + 2b_4^0 - E$	0	0	0
$ -1/2\rangle$	0	0	0	$C_- + 2b_4^0 - E$	0	0
$ 3/2\rangle$	0	0	0	0	$B_+ - 3b_4^0 - E$	$\sqrt{5} b_4^0$
$ -5/2\rangle$	0	0	0	0	$\sqrt{5} b_4^0$	$A_- + b_4^0 - E$

Resolviendo los determinantes tal y como se hizo en el caso de la simetría tetragonal, se obtiene

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (g\beta H - 2b_4^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(4g\beta H + 4b_4^0)^2 + 20(b_4^0)^2}$$

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta H + 2b_4^0 \quad \dots (2.16)$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (-g\beta H - 2b_4^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(4g\beta H - 4b_4^0)^2 + 20(b_4^0)^2}$$

Estas ecuaciones son idénticas a las obtenidas en el caso del sitio paralelo, en la simetría tetragonal de cargas. Realizando el mismo tipo de cálculos se obtienen los niveles de energía para el

ion paramagnético de espín 5/2, en una simetría cúbica de cargas , y son:

$$\begin{aligned}
 E_{5/2} &= \frac{5}{2} g\beta H + b_4^0 \\
 E_{3/2} &= \frac{3}{2} g\beta H - 3b_4^0 \\
 E_{1/2} &= \frac{1}{2} g\beta H + 2b_4^0 \\
 E_{-1/2} &= -\frac{1}{2} g\beta H + 2b_4^0 \\
 E_{-3/2} &= -\frac{3}{2} g\beta H - 3b_4^0 \\
 E_{-5/2} &= -\frac{5}{2} g\beta H + b_4^0
 \end{aligned}
 \qquad \dots (2.17)$$

e idénticamente al caso anterior, al tomar $H = 0$ en el conjunto de ecs. (2.16) se observa el efecto que un campo eléctrico cristalino de esta naturaleza ejerce sobre un ion paramagnético, esto es

$$\begin{aligned}
 &E_{5/2} = E_{3/2} = E_{1/2} = E_{-1/2} = 2b_4^0 \\
 \text{Y} &E_{-3/2} = E_{-5/2} = -4b_4^0
 \end{aligned}$$

Esto nos indica que este campo cristalino rompe parcialmente la degeneración de los niveles de energía del ion en un cuadruplete y en un doblete.

Aplicando la regla de selección, $\Delta m_s = \pm 1$, se obtienen las diferencias de energía entre los estados propios, así, de las ecs. (2.17)

$$\begin{aligned}
 E_{5/2} - E_{3/2} &= g\beta H + 4b_4^0 \\
 E_{3/2} - E_{1/2} &= g\beta H - 5b_4^0 \\
 E_{1/2} - E_{-1/2} &= g\beta H \qquad \dots (2.18) \\
 E_{-1/2} - E_{-3/2} &= g\beta H + 5b_4^0 \\
 E_{-3/2} - E_{-5/2} &= g\beta H - 4b_4^0
 \end{aligned}$$

Aplicando la condición de resonancia a estas diferencias de energías encontraremos los campos magnéticos a los cuales ocurren transiciones energéticas entre niveles. Al hacer esto la constante b_4^0 estará dada en unidades de campo magnético, entonces

$$\begin{aligned}
 H_{(5/2 \leftrightarrow 3/2)} &= H_0 - 4b_4^0 \\
 H_{(3/2 \leftrightarrow 1/2)} &= H_0 + 5b_4^0 \\
 H_{(1/2 \leftrightarrow -1/2)} &= H_0 \\
 H_{(-1/2 \leftrightarrow -3/2)} &= H_0 - 5b_4^0 \\
 H_{(-3/2 \leftrightarrow -5/2)} &= H_0 + 4b_4^0
 \end{aligned}$$

Estos campos son los que se miden experimentalmente sobre los espectros de RPE. En varios trabajos, entre ellos [16], se reporta que $b_4^0 > 0$ para el Mn^{2+} en una simetría cúbica de campo eléctrico cristalino. De manera que el espectro teórico para este ion, en esta simetría, se muestra en la fig.(9).

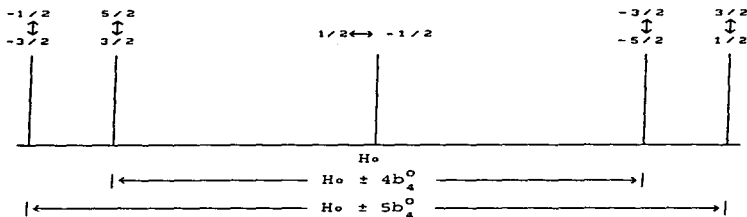


Fig. (9). Espectro de RPE de un ion con espín 5/2 en un campo eléctrico cristallino de simetría cúbica.

INTERACCIÓN HIPERFINA

Solo nos falta considerar la contribución de la interacción hiperfina a la matriz de energía. Como sabemos esta interacción se da entre el espín electrónico y el espín nuclear del ion paramagnético. Su efecto es el de desdoblar cada una de las líneas finas del espectro en $(2I + 1)$ líneas hiperfinas. No es la meta de este trabajo el calcular los campos a los cuales se presentan cada una de las líneas hiperfinas, solo diremos que la contribución de esta interacción se lleva a cabo hasta segundo orden en teoría de perturbaciones. En [29] se da la expresión para la corrección a la energía debida a la interacción hiperfina, esta es

$$H_{m_s, m_l} = H_{m_s} - Am_l - \frac{A^2}{2H_0} [I(I+1) - m_l^2 + m_l(2m_s+1)]$$

donde A es la constante hiperfina, H_{m_s, m_l} son los campos a los cuales aparecen las transiciones hiperfinas, H_{m_s} los campos donde se llevan a cabo las transiciones finas, I es el espín nuclear, m_l y m_s las componentes del espín nuclear y electrónico respectivamente en la dirección del campo magnético externo.

C A P Í T U L O 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

a) OBTENCIÓN DE LA MUESTRA

Para realizar el estudio de la variación de los parámetros del Hamiltoniano de espín del Mn^{2+} en RbCl con respecto a la temperatura, se crecieron cristales de RbCl dopados con $MnCl_2$ al 0.6% en peso. Tanto el RbCl como el $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizados son grado reactivo de 99.99% de pureza, de los laboratorios Aldrich y Merck, respectivamente.

Antes de mezclarse, los compuestos se someten a un proceso de secado para eliminar el agua que contienen. El agua que adquieren por humedad se elimina a 100 °C y el agua de cristalización del cloruro de manganeso se elimina a 198 °C [30]. Este proceso de secado se lleva a cabo en un vacío de 10^{-3} torrs.

El cristal de $RbCl:Mn^{2+}$ fue crecido por el método de Czochralski, este método de crecimiento está ampliamente descrito en la literatura [31,32]. Para el crecimiento del cristal se utilizó un crisol de carbón vidriado, el cual resulta adecuado porque no se presentan reacciones químicas con el RbCl. El crecimiento se realizó en una atmósfera de argón, la temperatura de crecimiento fue de 710 °C, con una velocidad promedio de crecimiento de 8.0 mm/h.

El cristal utilizado para ser analizado en el equipo de RPE, fue una muestra de 7.0 mm x 2.0 mm x 1.8 mm. A temperatura ambiente, el cristal recién crecido, muestra una línea de RPE de 23 gauss entre los puntos de máxima derivada, lo que indica que el

manganeso, dentro de la red de RbCl se encuentra aglomerado, [15,16], fig.(10).

Por encontrarse aglomerado el manganeso, la distancia entre iones paramagnéticos es pequeña y las interacciones espín-espín entre ellos dominan el espectro, ocultando con su intensidad las demás señales. Para determinar la simetría de campo eléctrico cristalino se deben dispersar los iones de Mn^{2+} a través de la red de RbCl, de esta forma las señales de RPE debidas a la interacción espín-espín disminuirán de intensidad y aumentarán notablemente de intensidad las señales de RPE de los sitios de interés.

Se encontró, a diferencia del trabajo de Iwasaki et al. [33], que dos o tres procesos térmicos, a 625 °C durante 22 horas y el inmediato templado de los cristales en alcohol etílico a -60 °C, difunden y fijan los iones de manganeso dentro de la red cristalina del RbCl. De esta forma se tiene un espectro desdoblado de RPE a temperatura ambiente, como el mostrado en la fig. (11).

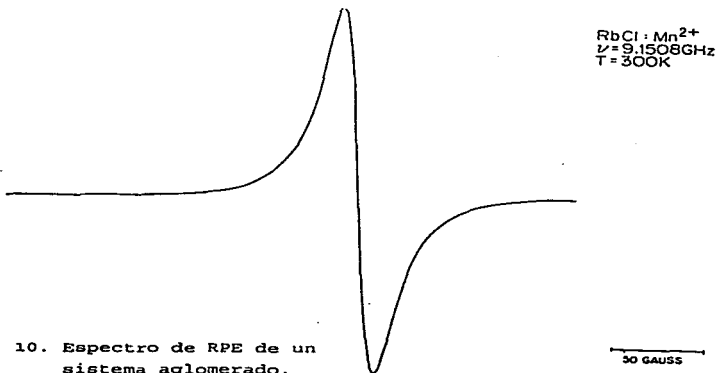


fig. 10. Espectro de RPE de un sistema aglomerado.

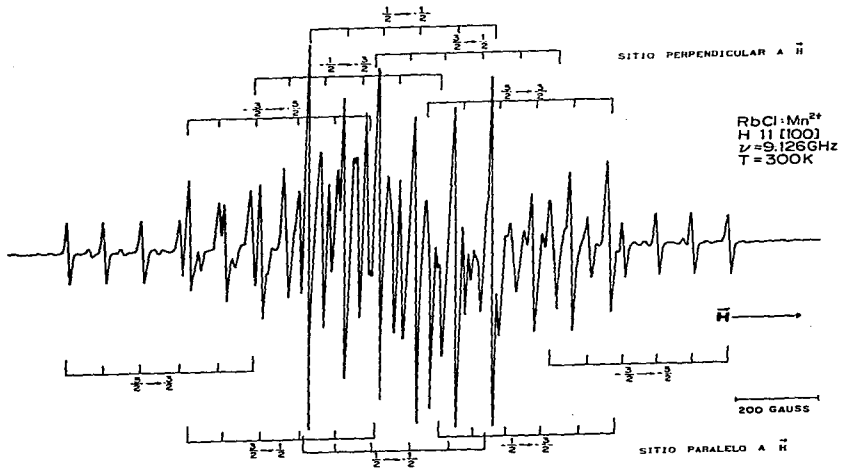


fig. 11. Espectro de RPE de un sistema dispersado.

b) INSTRUMENTACIÓN

El equipo utilizado para el desarrollo experimental del presente trabajo es un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica JEOL, modelo JES-RE3X, el cual consiste de tres unidades principales, (ver diagrama de bloques adjunto fig.12):

- 1.- El electroimán; genera un campo magnético continuamente variable, en un intervalo de operación de 50 mT a 1400 mT.
- 2.- La unidad generadora de microondas y cavidad resonante.
- 3.- Unidad de detección, amplificación y registro de la señal de RPE.

Además, este modelo cuenta con accesorios que permiten trabajar con una cavidad resonante de alta temperatura, modelo ES-HTXA y una de bajas temperaturas ESR 900, las cuales serán descritas más adelante.

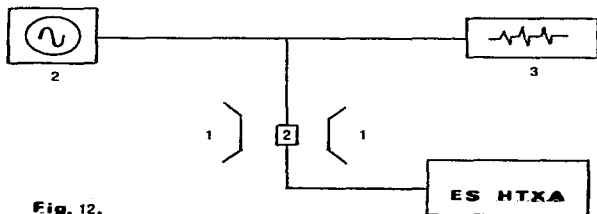


Fig. 12.

A continuación daremos una breve descripción del funcionamiento de este espectrómetro.

El cristal a estudiar se introduce en un portamuestras de cuarzo, libre de impurezas paramagnéticas. El portamuestras se coloca dentro de la cavidad resonante. Esta cavidad se coloca entre las piezas polares del electroimán y es irradiada por energía de microondas, generadas por un oscilador de efecto Gunn, [46]. Este oscilador proporciona radiación electromagnética en la región de los 8.8 a 9.6 GHz.

La salida monocromática del oscilador [4], fig.(13), es dividida en dos señales, por medio de un acoplador direccional [5]; una de referencia y otra de detección. La señal de referencia es dirigida hacia la T mágica, instalada en la unidad de detección [6]. Este dispositivo, mostrado en la fig.(14), consta de cuatro entradas; la señal de referencia entra por la puerta 1 y es dividida en dos señales de la misma amplitud pero con una diferencia de fase de 180° , dirigidas a dos cristales detectores, formándose lo que se conoce como puente de referencia, que en este punto se encuentra balanceado.

La señal de detección, que también sale de [5] es dirigida hacia la cavidad resonante [7] vía un circulador (A). El transporte de las microondas se hace a través de guías de onda. Estos conductores son tubos de sección rectangular y paredes internas pulidas, de dimensiones internas apropiadas a las frecuencias de operación del oscilador.

La señal de detección entra al circulador por la puerta 2, llegando a la cavidad por la puerta 3, estableciéndose un régimen estacionario de ondas.

Durante el barrido del campo magnético estático, el cual está modulado a 100 KHz por un sistema dentro de la cavidad resonante, la intensidad de este alcanza el valor requerido para inducir la

resonancia en la muestra (condición de resonancia), a la vez que ocurre un aumento en la cantidad de energía absorbida por la muestra. Esto causa un cambio en la energía de las microondas reflejadas desde la cavidad, rompiendo el balance previamente establecido. La energía de microondas reflejada es dirigida hacia el cristal detector, en forma de corriente eléctrica (corriente del detector), la cual es amplificada por el amplificador [6] y registrada y graficada en el espectrómetro [9].

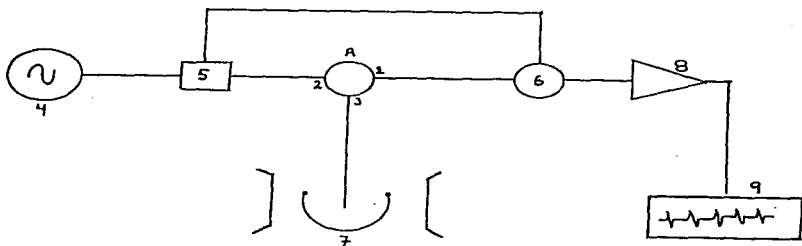


Fig. (13). Diagrama en bloques de un espectrómetro de RPE.

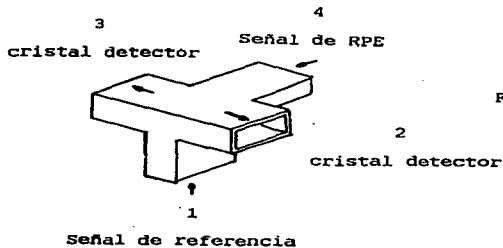
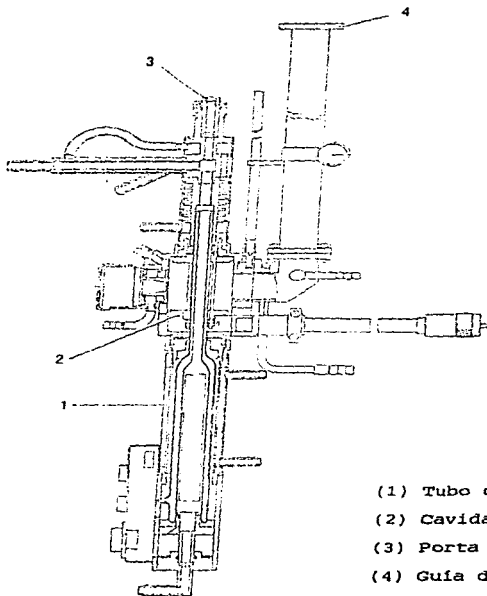


Fig. (14). T mágica.

Los experimentos se realizaron en tres diferentes intervalos de temperatura, lo que implica diferentes equipos para generar y controlar la temperatura requerida. Para todos y cada uno de los experimentos se utilizó la cavidad resonante ES-UCX2 (Universal Cavity), diseñada para operar en la banda X de las microondas, su modo de resonancia se describe como TE_{011} , esto es transversal eléctrico. Esta cavidad es acondicionada adecuadamente por el dispositivo correspondiente, dependiendo del intervalo de temperaturas en el cual se trabaje. Los intervalos de temperatura estudiados son:

I.- de 473 K a 873 K. Para este intervalo de temperaturas se utilizó el sistema de alta temperatura ES-HTXA (High Temperature Cavity) de Jeol. Este equipo consta de dos unidades principales: la unidad de potencia y control de temperatura HTXA, la cual es capaz de variar y controlar la temperatura sobre la muestra, desde temperatura ambiente hasta 600°C (873 K), con una precisión de $\pm 1^\circ C$, y la cavidad de alta temperatura, la cual se muestra en la fig.(15). Desde un cilindro de gas nitrógeno se inyecta gas al tubo de calentamiento [1], a razón de 22 l/min, donde un elemento calefactor de alambre de platino eleva la temperatura del gas hasta el valor requerido. Un termopar, colocado cerca de la muestra, registra la temperatura y manda una señal al controlador de temperatura. Éste dependiendo de la señal recibida, varía la corriente eléctrica que circula en el calefactor, manteniendo la muestra a temperatura constante.

II.- de 473 K a 110 K. Para operar en este intervalo de temperaturas se utilizó la unidad para variación temperatura DVT2 de JEOL. Esta unidad varía la temperatura del nitrógeno líquido, proveniente de un dewar JDC-10 al pasar por el tubo de transferencia ES-HBP/DVT2, que está conectado a un dispositivo de cuarzo dentro de la cavidad.



- (1) Tubo de calentamiento
- (2) Cavidad resonante
- (3) Porta muestras
- (4) Guía de ondas

Fig. (15) Cavidad de Alta Temperatura HTXA.

III. de 110 K a 6.2 K. Para poder obtener los espectros a las temperaturas comprendidas dentro de este intervalo se adaptó a la cavidad resonante un criostato Oxford para He líquido ESR 900 de flujo continuo, el helio líquido se hace pasar a través de un tubo de transferencia GFS 600. La temperatura se varía por medio de un controlador de temperatura ITC 502.

Como dato importante se debe comentar que al bajar la temperatura, aumenta la población de estados de baja energía en la muestra paramagnética. Esto obliga a disminuir la potencia de las microondas modificando, al mismo tiempo, las condiciones normales de modulación y ganancia con las cuales se estaba operando el espectrómetro.

* Todas las mediciones de campos magnéticos, que se llevaron a cabo en esta serie de experimentos, fueron realizadas con un gaussmetro DTM-141 digital teslameter, de la compañía GROUP 3.

DETERMINACIÓN DE LA SIMETRÍA DE CEC.

El esquema experimental de RPE marca una dirección privilegiada que es la dirección del campo magnético externo aplicado sobre el cristal. Por costumbre y comodidad, se establece esta dirección de campo paralela a la dirección z del sistema coordinado de laboratorio (x,y,z), fig.(16). En todo experimento de RPE es necesario conocer la simetría de campo eléctrico cristalino del sistema que se estudia y para obtener datos cuantitativos del mismo, referir los ejes de esta simetría a la dirección (conocida) del campo magnético.

Debido a los trabajos realizados por Naghari [15], Rubio [16] y Ochoterena [23] sabemos que la simetría de campo eléctrico cristalino en la cual se encuentra inmerso el ion Mn^{2+} en el RbCl

es, predominantemente, tetragonal. Parte de nuestro trabajo se concretó en verificar que contabamos con el mismo sistema.

Aquí cabe la pregunta, ¿Cómo se llega a determinar la simetría de CEC de un sistema cristalino?. La prueba fundamental para lograr este propósito consiste en realizar una variación angular sobre los planos cristalográficos del cristal. La variación angular nos da información de la dependencia de la posición de las líneas de RPE con respecto al ángulo entre el campo magnético externo y la dirección del plano.

Del $RbCl$ sabemos que su simetría cristalina es cúbica y por lo tanto, es isotrópico a lo largo de sus tres ejes de rotación C_4 , que por definición son los ejes de máxima simetría cristalina de este sistema. La diferencia, en las propiedades magnéticas del $RbCl:Mn^{2+}$ la marcará la aplicación del campo magnético H .

Consideremos la figura (16). Al orientar el cristal en un portamuestras definimos un sistema coordenado ortogonal (x', y', z') montado en el cristal y cuyos ejes, perpendiculares a las caras del mismo, son paralelos a los ejes del sistema (x, y, z).

Primero, si a una orientación arbitraria del cristal, se localizan extremales de campo para las transiciones más externas del espectro, entonces, a partir de allí mediante rotaciones del cristal (o del campo magnético), manteniendo el campo externo en un mismo plano cristalográfico, se encuentra el máximo desdoblamiento del espectro de RPE, a esta dirección la denominamos z , que en nuestro caso y por propiedades de simetría del cristal la dirección de máximo desdoblamiento del espectro se encontrará en la dirección $[001]$ del cristal. En este punto es necesario verificar que efectivamente la simetría cristalina con la que estamos trabajando es cúbica. Para esto, manteniendo el campo magnético en el plano (100) rotamos el cristal 90° en el plano y si el espectro inicial se repite a los 90° de la posición original sabremos que efectivamente contamos con un sistema cristalino cúbico y que el cristal, al girar, mantiene al campo magnético en el plano.

Para poder determinar la simetría de CEC debemos recordar, (capítulo 2), que en la simetría tetragonal se observan diez transiciones debidas a las contribuciones de sitio paralelo y perpendicular, por lo tanto, si a campo magnético fijo en la dirección [001] giramos el cristal un ángulo $\theta < \pi/2$ alrededor de la dirección [100], fig.(16), el sitio que antes era paralelo al campo, deja de serlo. Lo mismo sucede con una de las contribuciones del sitio perpendicular al campo, de tal forma que podemos observar como una de las contribuciones de sitio perpendicular tiende a ocupar la posición de sitio paralelo y viceversa, mientras que la otra contribución no se mueve de su posición porque sigue siendo perpendicular al campo magnético. De esta forma cuando $\theta = \pi/2$ obtenemos de nueva cuenta el espectro original de RPE.

Bajo estas mismas condiciones al girar sobre el eje [100] un ángulo $\theta = \pi/4$, esto es sobre la dirección [011], seguimos manteniendo una de las contribuciones perpendicular al campo y ahora dos contribuciones serán paralelas a él.

Con esto, se verifica que existen tres ejes de campo eléctrico cristalino; dos de ellos equivalentes, sobre un plano, perpendiculares al eje de máxima simetría del sistema. Esta configuración corresponde a una simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino, lo cual concuerda con lo reportado en [15, 16, 23] donde se concluye que en el sistema $RbCl:Mn^{2+}$, la simetría de CEC predominante es la tetragonal.

OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL HAMILTONIANO DE ESPÍN

Como lo habíamos comentado anteriormente, los parámetros del campo eléctrico cristalino se miden a partir del espectro de resonancia observado. Se deben de identificar los grupos de líneas asociadas a las transiciones $5/2 \leftrightarrow 3/2$, $3/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, y $-3/2 \leftrightarrow -5/2$, tanto para la contribución del sitio paralelo como la del sitio perpendicular, para luego medir el

valor de los campos magnéticos donde están centrados estos grupos. Estos valores se sustituyen en las ecuaciones correspondientes, ec. (2.12'), resolviéndose para obtener una primera aproximación de los parámetros b_2^0 y b_4^0 . Con estos datos se alimenta un programa computacional de optimización. Este programa utiliza el método de diagonalización de Jacobi para de allí determinar los mejores valores de estos parámetros.

De la misma forma, se consideran los espectros tomados a diferentes temperaturas, se sigue el mismo procedimiento para de esta forma obtener las gráficas de b_2^0 y b_4^0 Vs temperatura.

Se tiene además un programa que utilizando forma de línea gaussiana nos permite simular el espectro teórico del RbCl:Mn^{2+} .

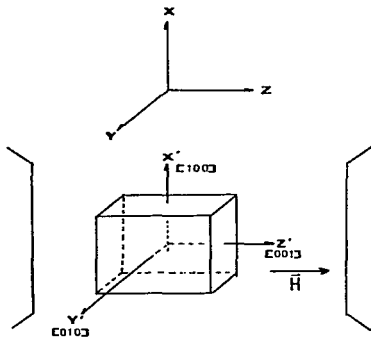


Fig. (16). Posición inicial de un cristal en un campo magnético H , donde se muestran los ejes cristalininos (x', y', z') y el sistema coordenado de laboratorio (x, y, z) .

C A P Í T U L O 4

D I S C U S I Ó N

Un material cristalino al ser sometido a un aumento de temperatura presentará, entre otros fenómenos, la expansión térmica de la red, así como el aumento en la vibración de la misma. En lo que sigue discutiremos estos fenómenos y su relación con el espectro de RPE.

Muchos autores han estudiado el comportamiento de los parámetros del Hamiltoniano de espín al variar la temperatura sobre un sistema paramagnético [14,16 - 23,40]. Estos trabajos se han dirigido, en simetría tetragonal, al estudio del comportamiento del parámetro b_2^0 por ser el de mayor contribución al desdoblamiento del espectro de RPE.

Al someter el cristal a presión a diferentes temperaturas la distancia entre sus iones se ve alterada [34,35,36], por este motivo en los primeros trabajos realizados para explicar la separación de los niveles de energía de los iones en estado sólido se valían de la ecuación de estado del cristal [37]. Así, al tratar de explicar el comportamiento del parámetro $D = b_2^0$ (parámetro de desdoblamiento a campo cero), se expresa a D como función del volumen, la presión, vía el coeficiente de compresión σ y la temperatura. De esta forma

$$D = D(V, \sigma, T)$$

Utilizando este hecho, Walsh et al (1965), [17], estudiando los efectos que la variación de la temperatura produce en los espectros de RPE de cristales cúbicos, (MgO), contaminados con

iones del grupo del hierro, propuso que si D es cualquier observable de un espectro de RPE, (y en particular, el parámetro de desdoblamiento a campo cero), la cual esta determinada completamente por R, la distancia del ion paramagnético al vecino cercano y T, la temperatura, esto es $D = D(R,T)$, entonces, el cambio en D debido a un cambio en T se expresa como:

$$\left(\frac{\delta D}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\delta D}{\delta R} \right)_T \left(\frac{\delta R}{\delta T} \right)_P + \left(\frac{\delta D}{\delta T} \right)_R$$

donde al primer término del lado derecho de la igualdad se le llama el efecto implícito (expansión térmica de la red) y al segundo se le conoce como el efecto explícito (vibración de la red). Además, mencionan dichos autores [17], que un análisis de esta naturaleza solo es posible si las propiedades elásticas y la expansión térmica local, en la vecindad de la impureza paramagnética, son esencialmente las mismas que las del cristal huésped. De sus resultados, Walsh, solamente explicó la parte lineal de la curva D vs T que obtuvo, la cual corresponde al rango de temperaturas comprendido entre 200 y 300 K.

Bajo este mismo planteamiento se estudio al ion Mn^{2+} en diferentes cristales huésped, ZnS (Walsh, 1965), ZnS, ZnSe (Koch, [38], 1975) y HgSe (Gregorkiewicz, 1979). Este autor concluyó que los efectos explícitos son de poca importancia para determinar la dependencia del factor g con la temperatura, mientras que este efecto es el primordial para explicar la dependencia de la estructura hiperfina respecto de la misma, [18].

En 1975 A. Leclerc y A. Manoogian [39], estudiando el comportamiento del Cr^{3+} en aluminatos, concluyen que la dependencia con la temperatura en las curvas D Vs T, se debe a dos factores: una contribución debida a una distorsión estática de la red cristalina y a otra debida a la vibración de la misma.

La dependencia, con respecto a la temperatura, de la distorsión estática se escribe como

$$D_u = D_u^0 (1 + \alpha T + \beta T^2)$$

donde D_u es la contribución al desdoblamiento total D debido a la distorsión estática, D_u^0 es el valor de D_u a 0 K, T es la temperatura y α y β son constantes a determinar. La contribución a D , debida a la vibración de la red, es del tipo

$$D_v = D_v^0 \coth \frac{\theta}{2T}$$

donde D_v^0 es el valor de D_v a 0 K y $\theta = h\nu/k$, siendo ν la frecuencia de la vibración. Por lo tanto, el valor total del desdoblamiento a campo cero D , como función de la temperatura, se escribe como $D = D_u + D_v$, esto es

$$D(T) = D_u^0 (1 + \alpha T + \beta T^2) + D_v^0 \coth \frac{\theta}{2T}$$

En 1978 Nicollin y Hill [40], basados en los trabajos de Muñoz et al 1975 [41], estudian el comportamiento de iones estado base S, en un conjunto de cristales isomorfos del tipo MeFX, donde Me = metal alcalinoterreo (Ca, Sr, Ba), X = halogeno (Cl, Br, I), con respecto a la temperatura. Sus resultados son semejantes a los que se han obtenido en el presente trabajo. Ellos explican el comportamiento de los parámetros del Hamiltoniano de espín si hacen la siguiente parametrización de sus curvas

$$b_k^q(T) = b_k^q(0) + B_k^q \coth \frac{C_k^q}{T}$$

donde B_k^q y C_k^q son parámetros ajustables, la constante $C_k^q = h\nu_k^q/2k$, ($k = \text{cte. de Boltzmann}$, $h = \text{cte. de Planck}$), ν_k^q es la frecuencia del modo local de vibración y $b_k^q(0)$ es la contribución al parámetro $b_k^q(T)$ a 0 K. Los autores aseguran que la variación de $b_k^q(T)$ a alta temperatura esta dada, aproximadamente, por la razón B_2^0/C_2^0 , donde $B_2^0 = 3B_2^0$, y es por esta causa que b_2^0 aumenta con la temperatura.

R. Biederbick et al (1978) [42], obtienen resultados semejantes al estudiar el desdoblamiento de Mn^{2+} respecto a la temperatura en estructuras cristalinas muy diferentes a las que hasta ahora hemos considerado. Ellos estudian estructuras del tipo AXO_4 , llamadas estructuras esquelitas, donde $A = Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$ y $X = W, Mo$. Estos investigadores también trabajan con una contribución implícita (expansión térmica de la red) y otra explícita (vibración de la red) como componentes del desdoblamiento total del parámetro D respecto de la temperatura. Estos investigadores concluyen que $(\delta D/\delta T)_H$ es un factor de poca importancia para el desdoblamiento a campo cero del Mn^{2+} en estructuras esquelitas, siendo entonces, el factor $(\delta D/\delta R)_T$ o $(\delta R/\delta T)_D$ el más representativo.

Estos autores consideran a R como el parámetro geométrico principal y al hacer una aproximación armónica sobre esta variable, considerando el modelo de Einstein de osciladores armónicos acoplados con frecuencia ω , llegan a que

$$D(T) = D_0 + \frac{c}{m\omega} \coth \frac{h\omega}{2kT}$$

donde c da información sobre la magnitud del acoplamiento entre los osciladores de frecuencia ω . Esta ecuación es válida para temperaturas bajas y para temperaturas altas obtienen la forma asintótica

$$D(T) = D_0 + \frac{2ck}{h} \left\{ \frac{1}{m\omega^2} \right\} T$$

donde la pendiente de la función lineal es proporcional al recíproco de la constante de fuerza $f_{Kn} = m\omega^2$ que gobierna la vibración de la impureza.

Finalmente en 1983, C. Piña, E. Muñoz y J.L. Boldú [21], estudiaron la dependencia de los parámetros del Hamiltoniano de espín del Eu^{2+} en KCl con la temperatura. Basados en los trabajos de Shrivastava [43] llegaron a una relación funcional para el parámetro b_2^0 , dado por

$$b_2^0 = a_0 + a_1 T + a_2 \coth \frac{\Theta}{2T}$$

donde, el primer término $a_0 + a_1 T$ representa la expansión térmica de la red cristalina en la vecindad del ion paramagnético y el término $a_2 \coth \Theta/2T$ es la contribución debida a la vibración de la red, T es la temperatura absoluta, Θ la temperatura de Debye del cristal huésped y a_0 , a_1 y a_2 son parámetros ajustables.

Como se mencionó en el capítulo 2 Watkins, en su trabajo ya citado [14], encontró un espectro compuesto de seis líneas, el cual se observa en los cristales de LiCl, NaCl y KCl con Mn^{2+} a alta temperatura. Él consideró que este espectro se debe a la presencia de iones aislados de Mn^{2+} en la red cristalina, el cual es perturbado solamente por la presencia de campos cúbicos sin vacancias cercanas al ion. Va más allá al considerar que, de existir vacancias cercanas al ion divalente su rápido movimiento azaroso, debido a la energía cinética, produce un efecto promedio sobre el ion y por lo tanto, el ion sigue experimentando el efecto de un campo cristalino cúbico.

Por otro lado, Iwasaki et al. [33] han reportado un cambio de fase en el RbCl por debajo de 77 K. Estos investigadores afirman que la estructura cristalina de éste compuesto pasa de una estructura tipo NaCl a otra del tipo CsCl a una temperatura aún no determinada por debajo de los 77 K, e Iwasaki comenta que el espectro observado a 77 K en el RbCl:Mn²⁺ desaparece dando lugar a un tipo de espectro diferente a 4.2 K, pero sin especificar ni mostrar el espectro obtenido.

RESULTADOS

Del sistema $\text{RbCl}:\text{Mn}^{2+}$ se obtuvieron 19 espectros a diferentes temperaturas, desde 6.2 K hasta 873 K, de los cuales se presentan los obtenidos a 6.2, 30, 50, 77, 150, 300, 373, 423, 573, y 773 K fig.(17 a 26). Solamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 K y 373 K, fig.(18 a 24), se pudieron medir, con un margen de error menor al 1%, los campos medios de los 10 grupos de líneas, que componen cada espectro en la simetría tetragonal, asociados con las transiciones permitidas. Fuera de este intervalo de temperaturas, los espectros de RPE se transforman en otro tipo de espectro que no corresponde al de Mn^{2+} en simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino, figs. (17, 18, 25, y 26). Más adelante discutiremos este caso.

En la tabla (I) se muestran los valores de b_2^0 y b_4^0 obtenidos y en las gráficas (I y II) se observa el comportamiento de b_2^0 y b_4^0 Vs Temperatura. Los puntos experimentales de la curva b_2^0 Vs Temperatura se ajustaron por mínimos cuadrados a la ecuación

$$b_2^0 = a_0 + a_1 T + a_2 \text{Coth} \frac{\Theta}{2T} \quad \dots (4.1)$$

donde Θ es la temperatura de Debye. Para el RbCl se reporta $\Theta = 169$ K, [44].

Se encontró que el mejor ajuste de los datos experimentales se lleva a cabo con la ec. (4.1), pero la temperatura de Debye, (tomada como parámetro ajustable), del sistema debe ser $\Theta = 195$ K. La ecuación de la curva que mejor describe la variación de b_2^0 con la temperatura, en nuestro sistema, es:

$$b_2^0 = 132.08 - 0.100 T + 24.39 \coth \frac{195}{2T}$$

con una desviación estandar $\sigma = 0.216$. Además de que esta curva representa al ajuste de menor desviación. Esta curva se muestra en la gráfica III.

Existen dos intervalos de temperatura donde el espectro de RPE del RbCl:Mn^{2+} cambia radicalmente de forma: En la fig.(24) se puede observar el espectro de éste sistema a 423 K. En él se puede observar un espectro consistente de seis líneas centrales y una ausencia total de los demás grupos de líneas. Este espectro se mantiene sin cambio morfológico hasta los 873 K, límite de nuestro experimento. Los cambios observados en él, se relacionan con la intensidad y el ancho de línea. Este espectro fue observado por primera vez por G.D. Watkins, [14], en 1959, en el sistema NaCl:Mn^{2+} , al cual denominó espectro II.

El otro intervalo de temperatura donde el espectro cambia de forma es entre 30 K y 6.2 K, límite inferior en temperaturas de nuestro experimento, figs.(18, 17). Este espectro también consta de seis líneas centrales, con una pequeña contribución de líneas satélites a los lados de ellas. En la literatura especializada del tema no se ha encontrado referencia alguna a la existencia de éste espectro, formado a bajas temperaturas, en ningún sistema análogo al aquí considerado. Sin duda, su existencia resulta interesante y es necesario hacer estudios más profundos del sistema en éstas condiciones. En la sección de conclusiones trataremos de dar una explicación sobre la presencia de éste espectro y su significado.

La tabla II muestra los valores de los campos centrales de las transiciones energéticas del sistema RbCl:Mn^{2+} , calculados por diagonalización de la matriz de energía, (método de Jacobi), estos cálculos fueron realizados con un programa computacional apropiado.

C O N C L U S I O N E S

En el presente trabajo se ha estudiado, con espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica, el sistema RbCl:Mn^{2+} , en el intervalo de temperaturas comprendido entre 6.2 K a 873 K. En especial, el trabajo se ha centrado en el análisis del comportamiento del parámetro axil b_2^0 con respecto a la temperatura. Se encontró que este parámetro se puede expresar, con muy buena precisión, por una expresión de la forma

$$b_2^0 = a_0 + a_1 T + a_2 \text{Coth} \frac{\theta}{2T}$$

donde los dos primeros términos son debidos a la dilatación térmica de la red y el tercero es la contribución debido a la parte vibracional de la misma. Este resultado concuerda con resultados obtenidos anteriormente por diferentes autores en diversos sistemas [22, 39, 40].

Se ha comprobado que el ion paramagnético Mn^{2+} en el RbCl se encuentra en un campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal, pero sólo en el rango de temperaturas de 30 K a 373 K. Dicho campo es producido por seis aniones primeros vecinos y iones positivos y negativos como vecinos más alejados. En este sistema la compensación de carga se da como vacancia a 2° vecino catiónico.

Se tienen resultados experimentales a baja temperatura (menores de 30 K) y a alta temperatura (mayores de 400 K) que aún no han sido explicados satisfactoriamente. En ambos casos los espectros de RPE que se han obtenido muestran una contribución

mayoritaria de seis líneas centrales, fig. (17 y 26).

El cambio observado en el espectro a temperaturas menores de 30 K lo podemos relacionar con el cambio de fase reportado por T. Iwasaki et al [33]. En éste trabajo se afirma la existencia de un cambio de estructura cristalina en el RbCl a una temperatura, no especificada, por debajo de 77 K, pasando de ser una estructura tipo NaCl a una tipo CsCl ("cúbica centrada en el cuerpo"). Por los resultados experimentales obtenidos podemos afirmar que, de existir, éste cambio de fase en el RbCl debe de producirse cerca de los 30 K.

Las figs. (17,18) muestran los espectros de RPE de Mn^{2+} a 6.2 K y a 30 K respectivamente. Con buena voluntad se puede decir que en el espectro de 6.2 K se encuentra aún presente el espectro correspondiente a temperatura ambiente y que no hay diferencias entre ambos porque las líneas satélites a los lados de las seis líneas centrales corresponden, disminuidas en intensidad, a las demás transiciones electrónicas. Ciertamente, se puede encontrar una correlación en las posiciones de algunas de las líneas de los espectros de las figs. 17 (a 6.2 K) y 22 (a temperatura ambiente), pero la relación de intensidades entre las líneas centrales y las satélites, fig. 17, es mucho menor a la que existe entre las líneas centrales (transición $1/2 \leftrightarrow -1/2$) y las correspondientes a las otras transiciones, ($\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ y $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), que se observan a temperaturas mayores, fig. (22). Además, Watkins demostró que en los espectros de RPE de Mn^{2+} en halogenuros alcalinos se encuentran superpuestas las contribuciones de los diferentes sitios posibles en el cristal y que en algunos casos, algunas de estas contribuciones, son más probables de ser observadas que otras, esto es , en el espectro a 6.2 K puede estar presente el espectro que corresponde a temperatura ambiente pero su contribución a esta temperatura es muy pequeña como para poder cuantificarla.

Esto nos indica que el campo eléctrico cristalino, generado por los iones vecinos al ion paramagnético Mn^{2+} se ha modificado,

produciendo el espectro observado a estas temperaturas. Este cambio, en la vecindad del ion paramagnético, puede deberse al cambio de fase reportado en [33], y de existir, éste se produce a una temperatura cercana a los 30 K. Debemos hacer experimentos más minuciosos y verificar la referencia [33] para comprobar esta aseveración.

Por arriba de los 373 K el espectro de RPE observado también consta de seis líneas, fig. (26) como ya se mencionó en el capítulo 2 de este trabajo, Watkins y otros autores [14, 45, 46, 47] relacionan este espectro con una simetría cúbica de campo eléctrico cristalino, producida por la alta movilidad de las vacancias compensantes, a estas temperaturas, y que cada una de las seis líneas observadas son, en realidad, la superposición de las cinco transiciones electrónicas finas.

En este punto cabe recordar que el Mn^{2+} es un ion $3d^5$ y el estado base del ion libre es ${}^6S_{5/2}$. Según la teoría, los niveles energéticos de este tipo de iones no deberían de ser afectados por campos eléctricos, esto quiere decir que el campo eléctrico cristalino no debería de desdoblar el estado base de estos iones. Para poder explicar los desdoblamientos observados experimentalmente, Abragam y Pryce [8] han mencionado que debido a las interacciones existentes entre el ion estado base S y la red cristalina, un campo eléctrico cristalino con simetría tetragonal o trigonal causa una ligera distorsión de la nube electrónica del ion, la cual adquiere una forma elipsoidal produciéndose una interacción espín-espín en el ion, dando por consecuencia que se tengan desdoblamientos en los niveles de energía de los iones estado base S en estas simetrías de campo eléctrico cristalino.

Al subir la temperatura sobre la muestra la distancia entre iones de la red cristalina crece más allá de cierto límite, de tal forma que el potencial eléctrico que experimenta el ion disminuye lo suficiente como para que las interacciones que deformaban la nube electrónica del ion paramagnético dejen de ser apreciables,

recuperando esta su simetría esférica y por lo tanto, a estas temperaturas el ion es un estado base S puro. Por esta causa los espectros obtenidos muestran seis líneas producidas por la interacción hiperfina. De esta forma se tiene un experimento donde se puede comprobar que los niveles de energía de un ion estado base S no son desdoblados por campos eléctricos cristalinos.

Con respecto a los espectros obtenidos a alta temperatura debemos hacer una observación más. Desde los 373 K, fig.(23), se puede observar la formación de una pequeña línea, entre la tercera y cuarta línea de la transición central. En las figuras subsiguientes, [24 y 25], se aprecia como esta línea aumenta en intensidad y anchura, hasta que finalmente, fig.(26), disminuye en intensidad, cargándose hacia la cuarta línea de la transición central, permaneciendo en esa posición hasta el final del experimento, 873 K. En este punto debemos reconocer que no tenemos ninguna posible interpretación para dilucidar el mecanismo que da origen a esta línea y por el momento queda como uno más de los problemas a resolver próximamente.

En ambos casos, es necesario realizar más experimentos dentro de estos intervalos de temperatura ($T < 30$ K y $T > 373$ K) los cuales involucran una variación angular y de ser posible en toda la serie de halogenuros alcalinos (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, etc) donde se han observado este tipo de espectros, para poder dar una hipótesis definitiva.

Este trabajo partió de la suposición de que el parámetro b_2^0 es positivo. No se pudo comprobar esta afirmación, publicada por [16 y 23]. La forma en que se determina experimentalmente el signo de b_2^0 es logrando una diferencia apreciable de poblaciones entre los niveles de energía del sistema paramagnético. Esto se consigue sólo a temperaturas cercanas a la del helio líquido. En este sistema esta medición no puede llevarse a cabo, debido a que el

espectro de RPE, que se ha estado analizando, cambia cualitativamente a una temperatura de 30 K (i.e. el espectro que se observa a estas temperaturas no corresponde a un espectro de simetría tetragonal).

En el intervalo de temperaturas entre 30 K y 373 K, se observa un aumento constante del desdoblamiento máximo del espectro de RPE del sistema, esto se traduce en un crecimiento monótono del parámetro b_2^0 con respecto a la temperatura, lo que implica que la distancia interiónica en el cristal de RbCl aumenta conforme se eleva la temperatura.

Por las propiedades de la Coth X, sabemos que para X grandes la Coth X = 1 y para X pequeña Coth X \rightarrow 1/X. Si hacemos X = $\Theta/2T$, con Θ = 169 K para el RbCl, entonces podemos identificar tres regiones de temperaturas: i) 30 K < T < 84.5 K, ii) T > 84.5 K y iii) T = 84.5 K.

En la región i) la Coth $\Theta/2T$ \approx 1, por lo tanto la ec. (4.1) toma la forma $b_2^0 = a_0' + a_1'T$ que es lineal, en esta región la contribución mayoritaria al parámetro b_2^0 es debido a la expansión térmica de la red. En la región ii) la Coth $\Theta/2T$ \approx $2T/\Theta$, por lo tanto la ecuación (4.1) se puede escribir como $b_2^0 = a_0 + a_1'T$ que también es lineal. En esta región la contribución importante al parámetro b_2^0 se debe a la vibración de la red cristalina, y cuando T = 84.5 K los dos fenómenos contribuyen de igual manera al valor del parámetro de campo eléctrico cristalino.

De los resultados de la tabla II se deduce que para el sistema RbCl:Mn²⁺, bajo las condiciones de estudio que se han detallado a lo largo de éste trabajo, se puede utilizar indistintamente tanto teoría de perturbaciones como diagonalización de la matriz de energía, para calcular los niveles energéticos del sistema.

T A B L A I

TEMPERATURA (K)	b_2^0 (gauss)	TEMPERATURA (K)	b_4^0 (gauss)
30	153.5 \pm 2	50	0.2 \pm 1
40	152.8 \pm 1	77	1.0 \pm 1
50	152.5 \pm 2	100	1.8 \pm 1
77	152.8 \pm 2	150	1.9 \pm 1
100	154.3 \pm 2	200	1.7 \pm 1
150	161.0 \pm 2	248	7.0 \pm 1
200	164.5 \pm 2	300	8.8 \pm 1
248	173.5 \pm 2	323	10.5 \pm 1
300	179.0 \pm 2	373	12.3 \pm 1
323	182.7 \pm 2		
373	190.4 \pm 2		

T A B L A I I

Campos magnéticos calculados por el método de Jacobi y por teoría de perturbaciones para el sistema RbCl:Mn^{2+} en simetría tetragonal a temperatura ambiente y su comparación con los campos obtenidos experimentalmente. Los campos se dan en Kilogauss.

El número entre parentesis indica el error en el último dígito significativo.

RbCl:Mn^{2+} (sitio paralelo)

Transición	Campo Central Calculo Jacobi	Campo Central Calc. Pert.	Campo Exp.
$5/2 \leftrightarrow 3/2$	2.5620	2.5617	2.573(8)
$3/2 \leftrightarrow 1/2$	2.8407	2.8405	2.848(9)
$1/2 \leftrightarrow -1/2$	3.2427	3.2425	3.242(9)
$-1/2 \leftrightarrow -3/2$	3.6448	3.6445	3.650(10)
$-3/2 \leftrightarrow -5/2$	3.9338	3.9233	3.931(11)

Valor RMS entre campo experimental y campo calculado por Jacobi

RMS = 0.006

Valor RMS entre campo experimental y campo calculado por perturbaciones

RMS = 0.007

TABLA II (Continuación)

RbCl:Mn²⁺ (sitio perpendicular)

Transición	Campo Central Calculo Jacobi	Campo central Calc. Pert.	Campo Exp.
-3/2 ↔ -5/2	2.9019	2.9281	2.895(8)
-1/2 ↔ -3/2	3.0389	3.0747	3.026(9)
1/2 ↔ -1/2	3.2307	3.2297	3.223(9)
3/2 ↔ 1/2	3.4182	3.4091	3.413(10)
5/2 ↔ 3/2	3.5962	3.5557	3.588(11)

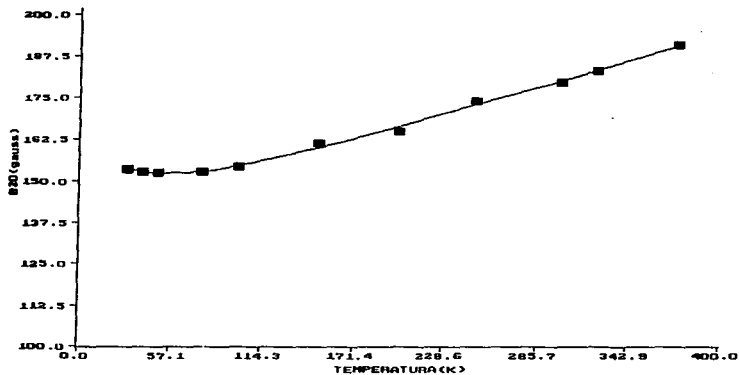
Valor RMS entre campo experimental y campo calculado por Jacobi

RMS = 0.008

Valor RMS entre campo experimental y campo calculado por perturbaciones

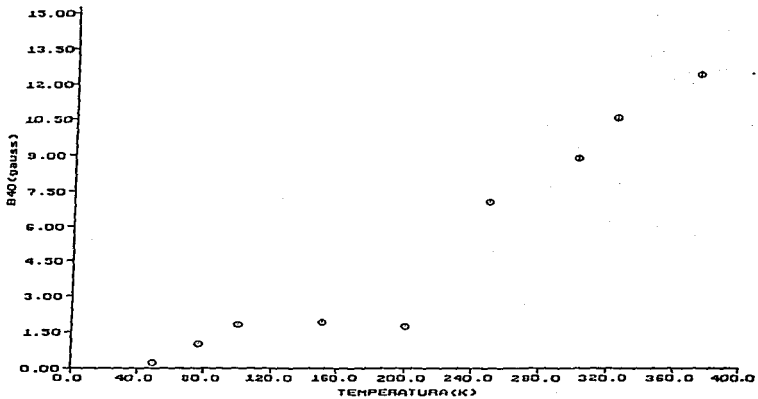
RMS = 0.03

B2O-RbCl : Mn²⁺



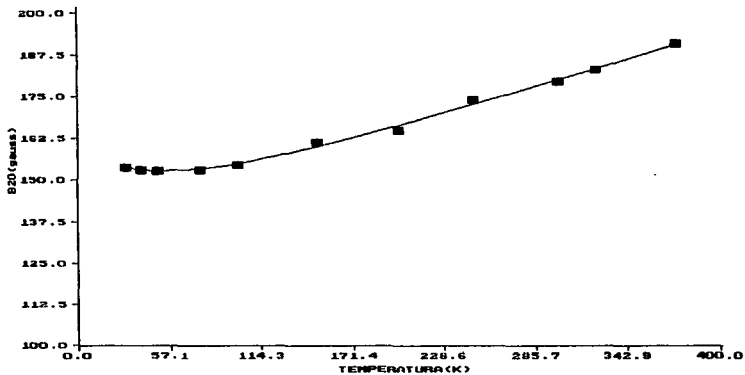
Gráfica I. Comportamiento del parámetro b_2^0 con respecto a la temperatura. $\Theta = 169$ K, $\sigma = 0.218$.

RbCl : Mn²⁺



Gráfica II. Comportamiento del parámetro b_4^0 con respecto a la temperatura.

B2O-RbCl:Mn²⁺



gráfica III. Comportamiento del parámetro b_2^0 con respecto a la temperatura. $\theta = 195$ K, $\sigma = 0.216$.

Rb Cl : Mn^{2+}

H || [100]

$\nu = 9.0880$ GHz

T = 6.2 K

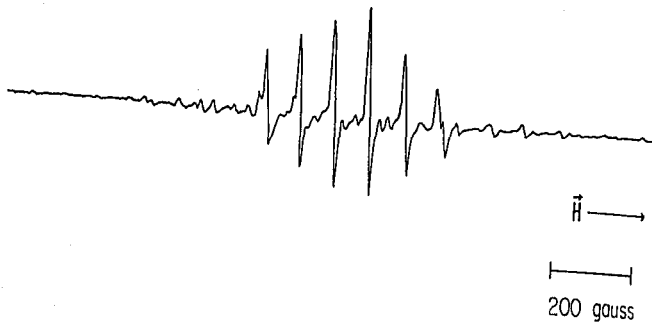


fig. 17

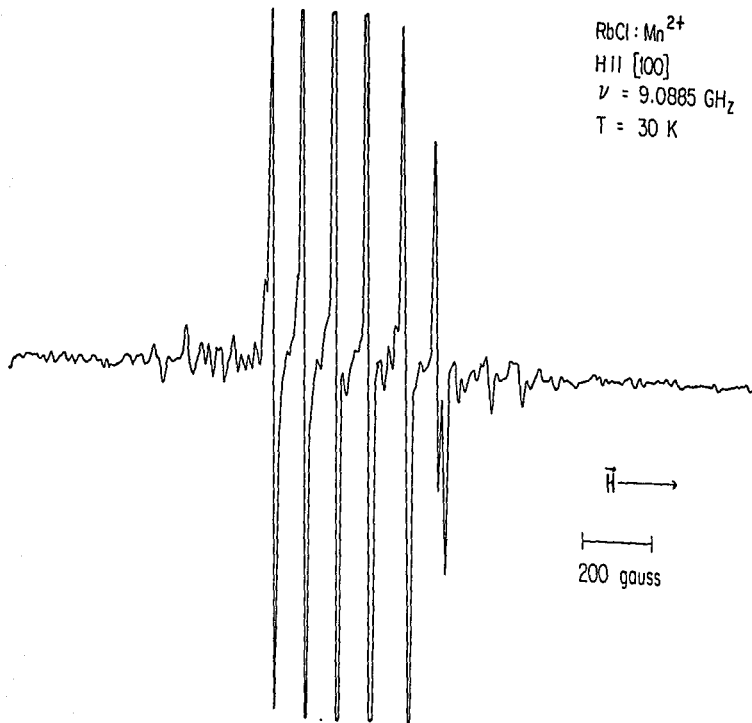
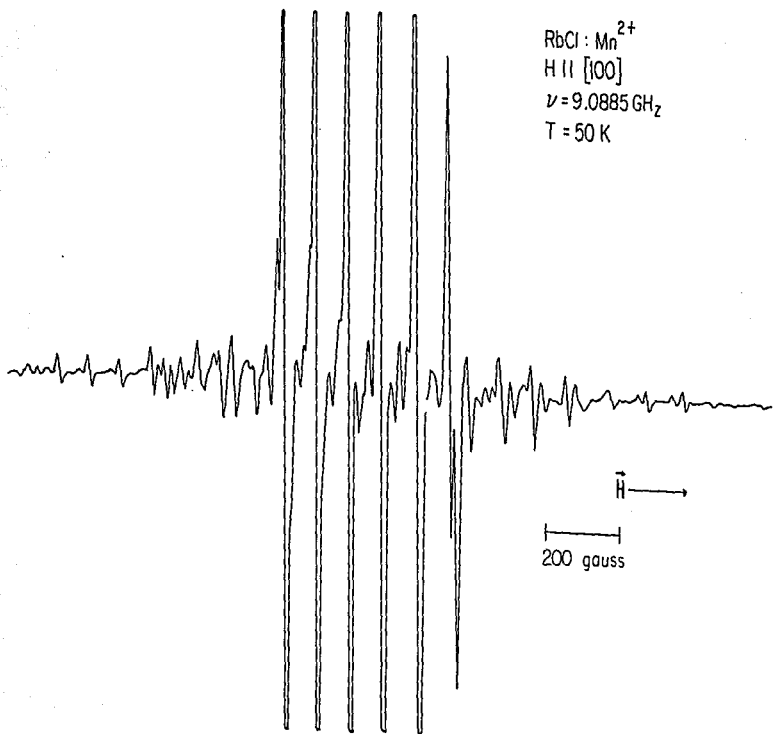


fig. 18



RbCl : Mn²⁺
H || [100]
 $\nu = 9.0885 \text{ GHz}$
T = 50 K

fig. 19
89

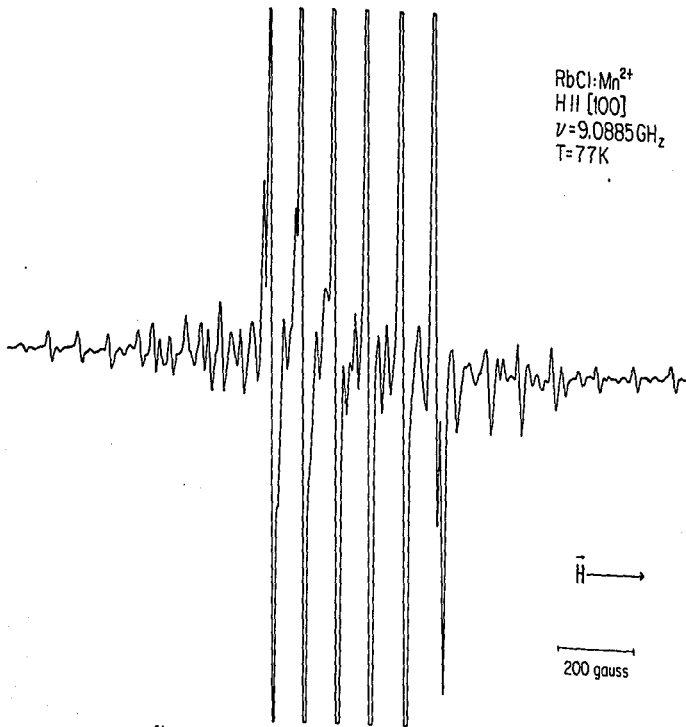


fig.20

RbCl: Mn²⁺
H || [100]
 $\nu = 9.137$ GHz
T = 150 K

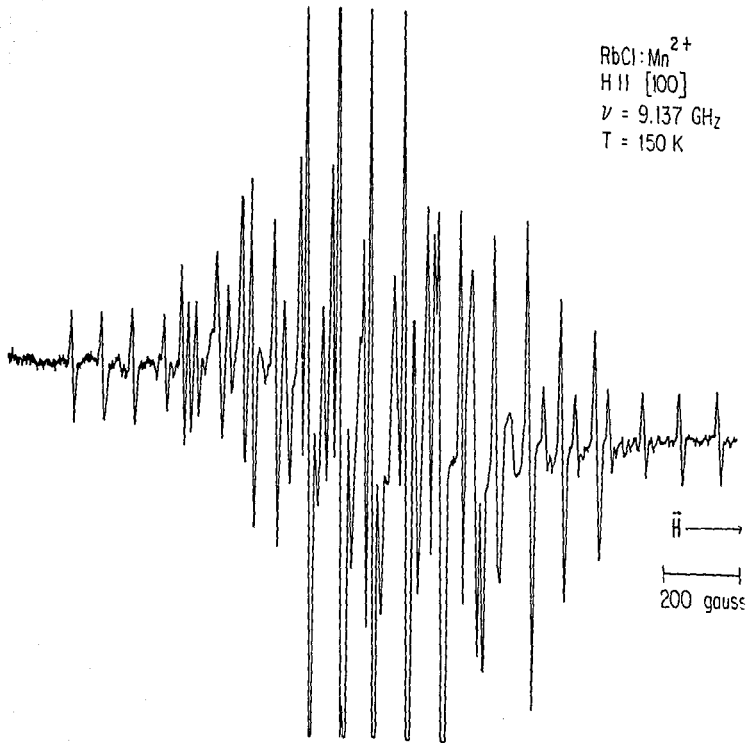


fig. 21

RbCl: Mn²⁺
H II [100]
 $\nu = 9.2127$ GHz
T = 300 K

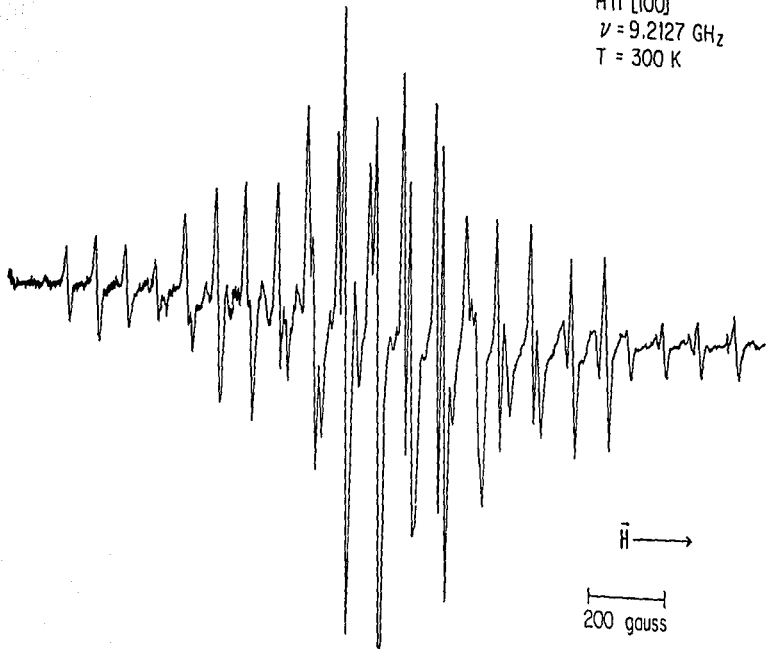


fig. 22

RbCl : Mn²⁺
H II [100]
 $\nu = 9.21285$ GHz
T = 373 K

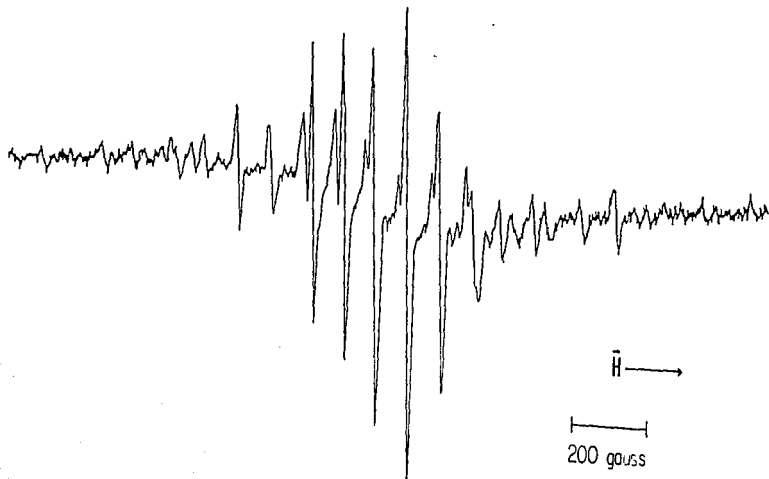


fig.23

RbCl: Mn²⁺

H || [100]

$\nu = 9.2125 \text{ GHz}$

T = 423 K

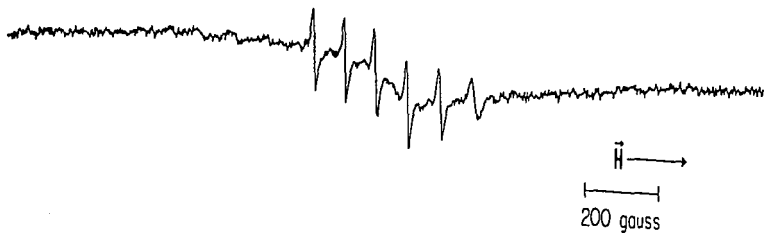


fig. 24

RbCl : Mn²⁺

H II [100]

$\nu = 9.2113 \text{ GHz}$

T = 573 K

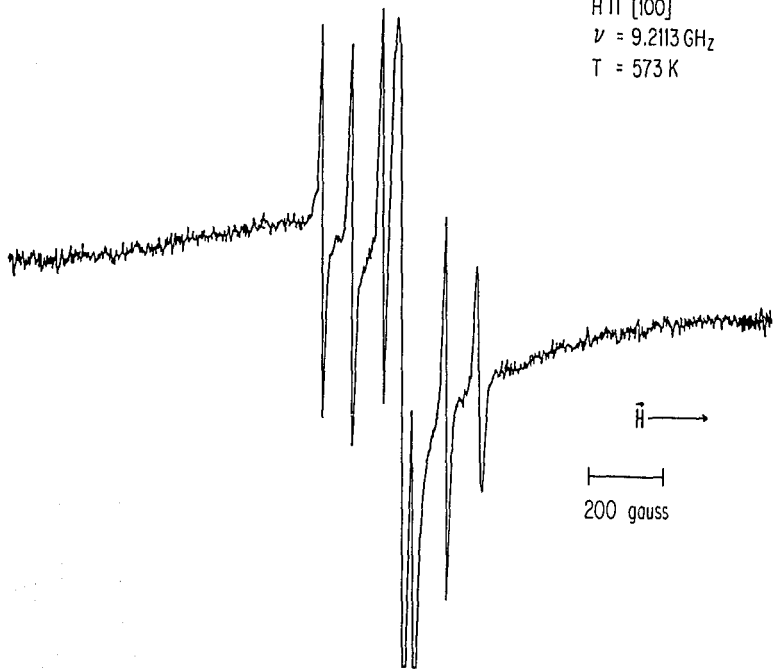


fig. 25

RbCl: Mn²⁺
H II [100]
 $\nu = 9.2085$ GHz
 $T = 773$ K

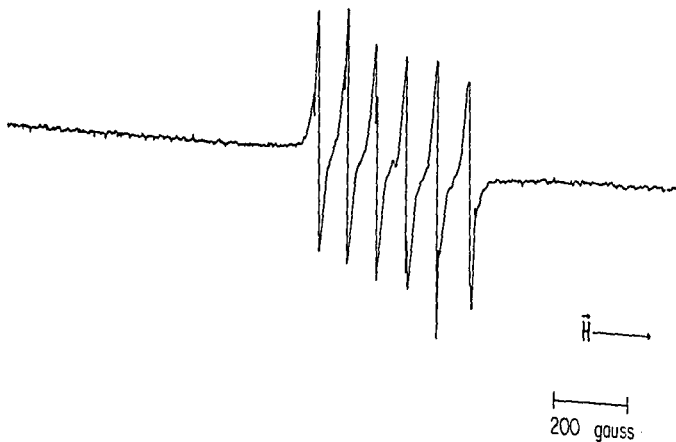


fig. 26. Las líneas sobrepuestas sobre el espectro de Mn²⁺ corresponden a un marcador de campo.

REFERENCIAS

- [1] Einstein, A., Ehrenfest, P. A.; Phys. 11 (1922) 31.
- [2] Dorfman, J.; Z. Phys. 17 (1923) 981.
- [3] B. Beaney, K.W.H. Stevens; Rept. Progr. Phys. 16(1953)108.
- [4] A. Abragam, B. Bleaney
Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.
Oxford University Press, 1970.
- [5] Robert M. Eisberg
Fundamentos de Física Moderna
Ed. Limusa, 1974.
- [6] J. W. Orton
Electron Paramagnetic Resonance
London ILIFE Books LTD, 1968.
- [7] M.H.L. Pryce; Proc. Phys. Soc. A63 (1950) 25.
- [8] A. Abragam, M.L.H. Pryce; Proc. Phys. Soc. A205 (1951)135.
- [9] S.A. Al'tshuler and B.M. Kozyrev
Electron Paramagnetic Resonance
Academic Press, 1964.
- [10] F. Hund
Theoretische Physik V
Veb. Bibliographisches Institut Leipzig, 1950.

- [11] Low, William; Solid State Physics, Supplement 2, (1960).
- [12] J.H. Van Vleck and W.G. Penney;
Phil. Mag. (7) 17(1934)961.
Trabajo citado por J.W. Orton en Electron Paramagnetic
Resonance, Iliffe Books, LTD. 1968.
- [13] Frederick Seitz; Rev. of Mod. Phys. 18 (1946) 384.
- [14] G.D. Watkins; Phys. Rev. 113(1) (1959) 79.
- [15] M. Naraghi, G. Gehrler, E. Lüscher;
Z. Naturforsch 26a(1971)173.
- [16] J. Rubio, W.K. Cory; J. Chem. Phys. 69 (11) 4792.
- [17] W.M. Walsh, J. Jeener, N. Bloembergen;
Phys. Rev. 139 (1965) p. A1338.
- [18] T. Gregorkiewicz, S.W. Biernacki;
J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980) 1285.
- [19] T.J. Menne; Phys. Rev. 180 (1969) 350.
- [20] J.A. Hodges; Magnetic Resonance and Related Phenomena
Proceedings of the 18th Ampere Congress,
Nottingham, 1974.
- [21] E. Šimánek, R. Orbach; Phys. Rev. 145 (1966) 191.
- [22] C. Piña, E. Muñoz, J.L. Boldú; J. Chem. Phys.
79 (1983) 2172.

- [23] L.G. Ochoterena; Tesis de Licenciatura, UNAM. 1986.
- [24] M.T. Hutchings; Solid State Physics, 16(1964)227.
- [25] J.L. Boldú; Tesis de Licenciatura, UNAM. 1973.
- [26] K.W.H. Stevens; Proc. Phys. Soc. (London), 65 (1952) 209.
- [27] D.A. Jones, J.M. Baker, D.F.D. Pope;
Proc. Phys. Soc. 74 (1959) 249.
- [28] J.M. Baker, F.I.B. Williams;
Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 1340.
- [29] K. Morigaki, M. Fujimoto, J. Itoh;
J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 1174.
- [30] Handbook of Chemistry and Physics
The Chemical Rubber Company, 50 Edition. 1970.
- [31] Crystal Growth
Brian R Pamplin, editor.
International Series of Monographs in THE SCIENCE OF SOLID
STATE. Vol. 6, 1975.
- [32] W. Bardsley, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, editors.
Crystal Growth; A tutorial Approach.
North-Holland Series in Crystal Growth, Vol. 2, 1979.
- [33] T. Iwasaki, H. Wakabayashi; J. Phys. Soc. Japan,
35 (1973) 623.

- [34] K.H. Hellwege, W.Schröck-Vietor; Z. Phys. 143 (1955) 451.
- [35] T. Kushida, G.B. Benedek, N. Bloembergen, Phys. Rev.
104 (1956) 1364.
- [36] W.M. Walsh Jr., N. Bloembergen; Phys. Rev.
107 (1957) 904.
- [37] W.M. Walsh, Jr.; Phys. Rev. 114 (1959) 1473.
- [38] B.P. Koch; Phys. Stat. Solidi B; 63 (1975) 193-200.
- [39] A. Leclerc, A. Manoogian; J. Chem. Phys. 63 (1975) 1456.
- [40] D. Nicollin, H. Bill; J. Phys. C: Solid State Phys.
11 (1978) 4803.
- [41] E. Muñoz P., J. Rubio, H. Murrieta, G. Aguilar, J.L. Boldú
J. Chem. Phys. 62 (1975) 3416- 8.
- [42] R. Biederbick, A. Hofstaetter, A. Scharmann;
Phys. State Solidi B, 89 (1978) 449.
- [43] K.N. Shrivastava; Phys. Rep. 20 (1975)
- [44] J.T. Lewis, A. Lehoczky, C.V. Briscoe;
Phys. Rev. 161 (1967) 877.
- [45] K.N. Shirivastava, Putcha Venkateswarlu; A63 (1966) 284.
- [46] G. F. Koster; Phys. Rev. 109 (1958) 227.

- [47] Hauser, Walter
On The Spin-Hamiltonian Description of Energy Levels in
Crystals.
Paramagnetic Resonance, Vol. I
Edited by: W. Low
Academic Press, 1963.
- [46] Charles P. Poole, Jr.
Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on
Experimental Techniques.
John Wiley & Sons. second edition, 1983.