

**“Función de absorción E. P. R. de iones ${}^6\text{S}_{5/2}$ en
un campo cristalino de simetría axial y
orientados al azar”**

Director de Tesis: Dr. Virgilio Beltrán L.

Alumno: José Ignacio Jiménez Mier y Terán.



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

INTRODUCCION	1
1. PATRON DE ABSORCION DE POLVO (POWDER PATTERN) DE UN ION $^{65}_{5/2}$ EN UN CRIS- TAL CON SIMETRIA AXIL.	
1.1. HAMILTONIANO DE ESPIN	4
1.2. PATRON DE ABSORCION DE POVO	6
2. PROBABILIDADES DE TRANSICION	
2.1. TEORIA DE PERTURBACIONES DEPENDIEN TE DEL TIEMPO	30
2.2. PROBABILIDADES DE TRANSICION	32
3. FUNCION DE ABSORCION	35
CONCLUSIONES	56
APENDICE	60
BIBLIOGRAFIA	64

INTRODUCCION.

La espectroscopía E.P.R. de muestras policristalinas es una herramienta importante para la investigación en estado sólido y física de superficies.- El conocimiento detallado de los espectros de absorción libera al investigador de la necesidad de trabajar con monocristales para medir los parámetros de los campos cristalinos; asimismo permite distinguir entre los efectos debidos al aumento de la superficie relativa del grano y los debidos exclusivamente a la orientación al azar de los cristalitos.^{1,2}

Por otra parte, el empleo de iones como el Mn^{2+} ($^6S_{5/2}$), con un espectro en muestras policristalinas complejo, permite obtener información muy rica sobre efectos locales en el cristal.³

Sin embargo, el análisis del espectro E.P.R. de muestras policristalinas presenta dificultades que deben ser superadas. En primer lugar, no es posible relacionar el espectro con una orientación particular del cristal respecto al campo externo. -

Por otra parte, la distribución al azar de los cristalitos "embarra" las líneas del espectro, dejando sólo aquéllas que son relativamente insensibles a la orientación del cristal, lo que hace que se pierda información⁴.

Para obtener los valores de los parámetros --- cristalinos a partir de espectros de muestras poli-cristalinas es necesario considerar distintos aspectos, como son las intensidades relativas de las líneas, su distorsión causada por la orientación al azar y la posición de las llamadas "divergencias" y "hombros". Todos estos aspectos dependen en forma decisiva del patrón de absorción de polvo ("powder pattern")². Es necesario entonces un conocimiento preciso de ese patrón de absorción para obtener los parámetros del cristal. Además de que si se quie--ren distinguir los efectos de superficie es necesario comparar el espectro de muestras de grano muy fino con funciones de absorción conocidas con precisión.

En este trabajo se obtiene una expresión analítica para la función de absorción de las transiciones internas ($M = +1/2$ $-1/2$) de un ión ${}^6S_{5/2}$ en una muestra policristalina con simetría axial que incluye la convolución del patrón de absorción de polvo con un perfil Lorentziano y el efecto de las probabilidades de transición. Los resultados teóricos se comparan con espectros experimentales de Mn^{2+} en calcita ($CaCO_3$) en polvo.

1. PATRON DE ABSORCION DE POLVO (POWDER PATTERN) DE UN ION ${}^6S_{5/2}$ EN UN CRISTAL CON SIMETRIA AXIL.

1.1. HAMILTONIANO DE ESPIN.

El Hamiltoniano de espín para un ión ${}^6S_{5/2}$ en un campo con simetría axil está dado por⁵:

$$\mathcal{H} = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad . . . (1)$$

donde el eje Z se toma en la dirección del eje de simetría. El primer término describe la interacción con el campo magnético externo, el segundo, el efecto del campo cristalino axil y el tercero la interacción hiperfina, resultado de las interacciones magnéticas con el núcleo. Se ha supuesto que los parámetros de estructura hiperfina A y de interacción Zeeman son isotrópicos, como es aproximadamente el caso para el ión Mn^{2+} (${}^6S_{5/2}$) en un campo octaédrico con una perturbación axil⁶.

Se pueden obtener los eigenvalores de este Hamiltoniano mediante la teoría de perturbaciones. -- Si el primer término es el más grande, se escoge el

nuevo eje Z en dirección del campo aplicado H, que forma un ángulo θ con el eje de simetría. Respecto a este nuevo sistema de ejes el Hamiltoniano es:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS_z + 1/2 D \left\{ S_z^2 - 1/3 S(S+1) \right\} (3\cos^2\theta - 1) + \\ & + D (S_z S_x + S_x S_z) \sin\theta \cos\theta + \\ & + 1/4 D (S_+^2 + S_-^2) \sin^2\theta + A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad \dots (2) \end{aligned}$$

De Wijn⁷ ha calculado los niveles de energía de este Hamiltoniano hasta tercer orden de perturbación. -- Igualando a $h\nu$ la diferencia de energía entre los niveles que intervienen en las transiciones centrales "permitidas" - $M = +1/2 \leftrightarrow -1/2$, $\Delta m = 0$ - se obtiene la siguiente expresión para el campo de resonancia:

$$\begin{aligned} H = H_i - & \frac{2 D^2 \sin^4 \theta}{H_0} + \frac{4 D^2 \sin^2 2 \theta}{H_0} - \\ & - \frac{4 m A^2 D (3 \cos^2 \theta - 1)}{H_0^2} + \\ & + \frac{2 m A D^2 \sin^4 \theta}{H_0^2} - \frac{18 m A D^2 \sin^2 2 \theta}{H_0^2} \quad \dots (3) \end{aligned}$$

donde H_i es el término isotrópico:

$$H_i = H_0 - Am + (A^2/2H_0) (35/4 - m^2) - (A^3/4H_0^2) (2m^3 - 65m/2) \dots (4)$$

y m toma los valores $\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$.

Escrito en términos de $x = \cos \theta$, el campo de resonancia toma la forma:

$$H = H_i - ax^4 - bx^2 - k \dots (5)$$

donde

$$a = \frac{18 D^2}{H_0} - \frac{146 AD^2}{H_0^2} m$$
$$b = -\frac{20 D^2}{H_0} + \frac{148 AD^2 + 12 A^2 D}{H_0^2} m \dots (6)$$
$$k = \frac{2 D^2}{H_0} - \frac{2 AD^2 + 4 A^2 D}{H_0^2} m$$

1.2. PATRON DE ABSORCION DE POLVO.

En el caso del espectro de un polvo, los cristalitas están orientados al azar respecto al campo, y el número de espines en la unidad de ángulo sólido es:

$$dN/d\Omega = N_0/4\pi \dots (7)$$

donde N_0 es el número total de espines. El patrón de absorción cuando el campo cambia de H a $H + dH$ es proporcional al número de espines en el ángulo $d\Omega$:

$$\begin{aligned} i(H) &= dN/dH \\ &= N_0/4\pi \, d\Omega/dH \end{aligned} \quad \dots (8)$$

para obtener $d\Omega/dH$, Beltrán-López y Castro-Tello² consideran la intersección de las superficies $H=cte$ con la esfera unitaria. El ángulo sólido $d\Omega$ es igual al área en la esfera unitaria comprendida entre las curvas H y $H+dH$. A partir de esta consideración se obtiene la expresión para $i(H)$:

$$i(H) = N_0/4\pi \int_0^{2\pi} \rho \, \partial \rho / \partial H \, (1 - \rho^2)^{-1/2} \, d\phi \quad \dots (9)$$

donde $\rho = \text{sen } \Theta(H, \phi)$ es la proyección de las curvas $H=cte$ sobre el plano X-Y. En el caso de un campo axial, la integral (9) se reduce a:

$$i(H) = N_0/2 \, \rho(H) \, (1 - \rho^2)^{-1/2} \, d\rho/dH \quad \dots (10)$$

que escrita en términos de $x = \cos \Theta = (1 - \rho^2)^{1/2}$ resulta:

$$i(H) = N_0/2 \quad dx/dH \quad . . . (11)$$

Despejando en la ecuación (5) x, derivando y -
sustituyendo en (11) se obtiene, para el patrón de
absorción de polvo:

$$i(H) = N_0/4 \left\{ b^2 - 4a(k - H + H_i) \right\}^{-1/2} x \\ \times \left\{ \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(k - H + H_i)}}{2a} \right\}^{-1/2} . . . (12)$$

que, si se utiliza la expresión a segundo orden del
campo de resonancia - m=0 en (6) - toma la forma:

$$i(H) = \frac{3N_0H_0}{64D} \left\{ 1 - \frac{9H_0(H - H_i)}{32 D^2} \right\}^{-1/2} x \\ \times \left\{ 5 \pm 4 \left[1 - \frac{9H_0(H - H_i)}{32 D^2} \right]^{1/2} \right\}^{-1/2} . . . (13)$$

En las figuras 1 y 2 se muestran las gráficas
del patrón de absorción de polvo y su derivada. --
La curva superior es la suma de dos funciones (seña
ladas I y II en la gráfica) que corresponden a las
dos ramas que se obtienen al graficar x en función
de H en la ecuación (5) . (figura 3)

Siderer y Luz⁸ han encontrado una expresión a-
nalítica para la convolución de i(H) con un perfil

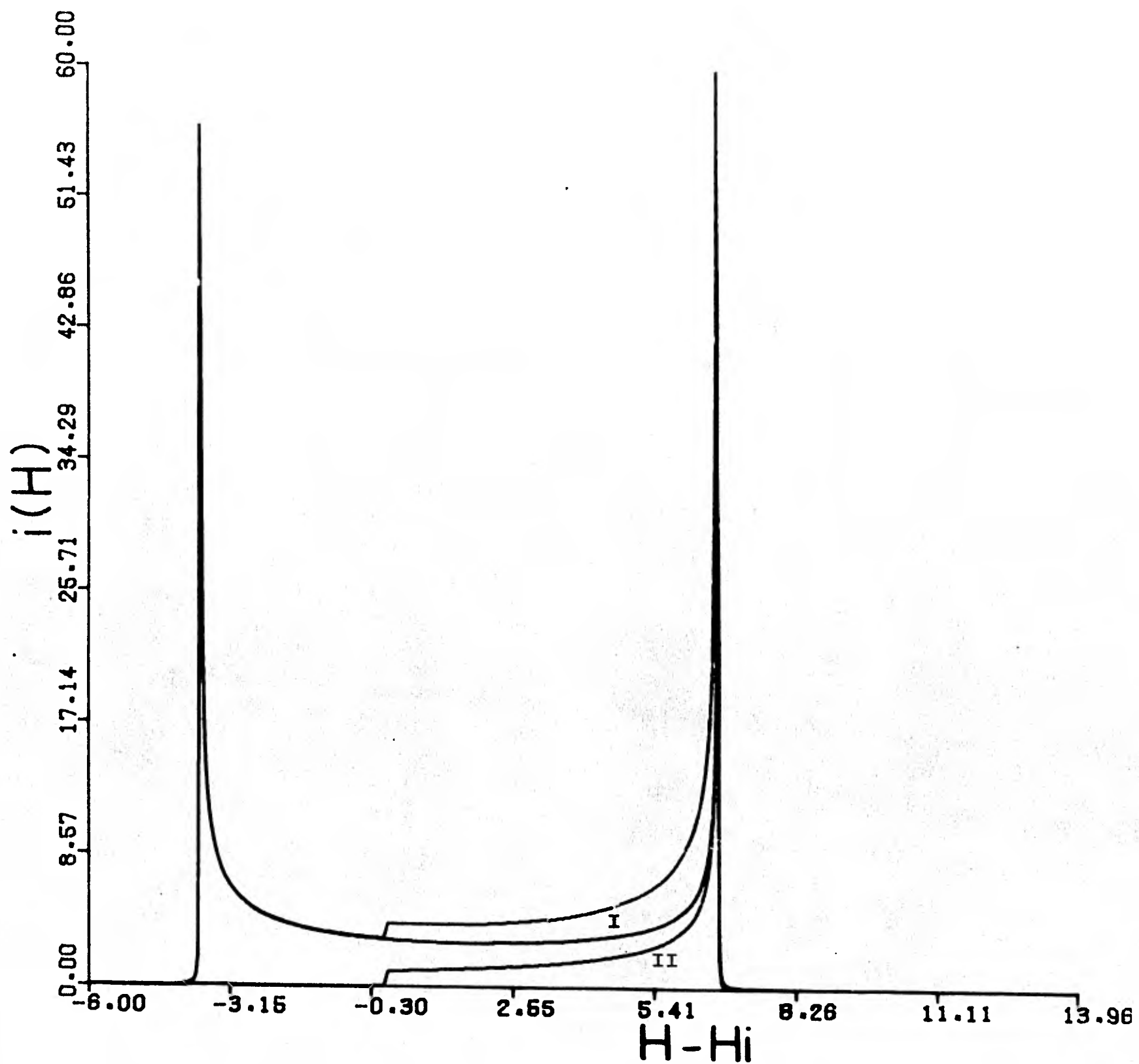


FIGURA 1. Patrón de absorción de polvo $i(H)$ de iones $6S_{5/2}$ en un campo cristalino de simetría axial. Las curvas I y II son las dos ramas del patrón

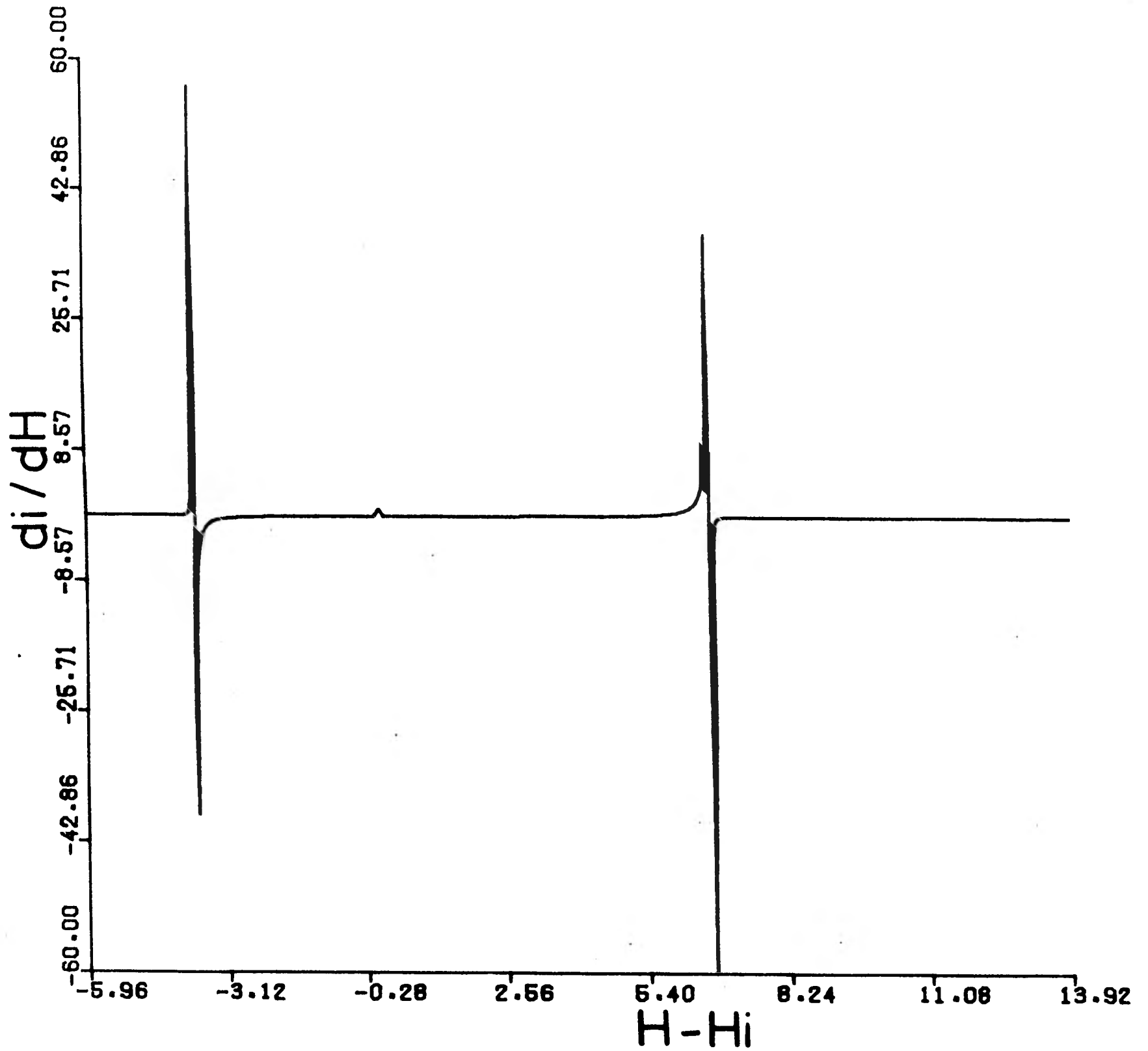


FIGURA 2. Primera derivada del Patrón de absorción de polvo $i(H)$.

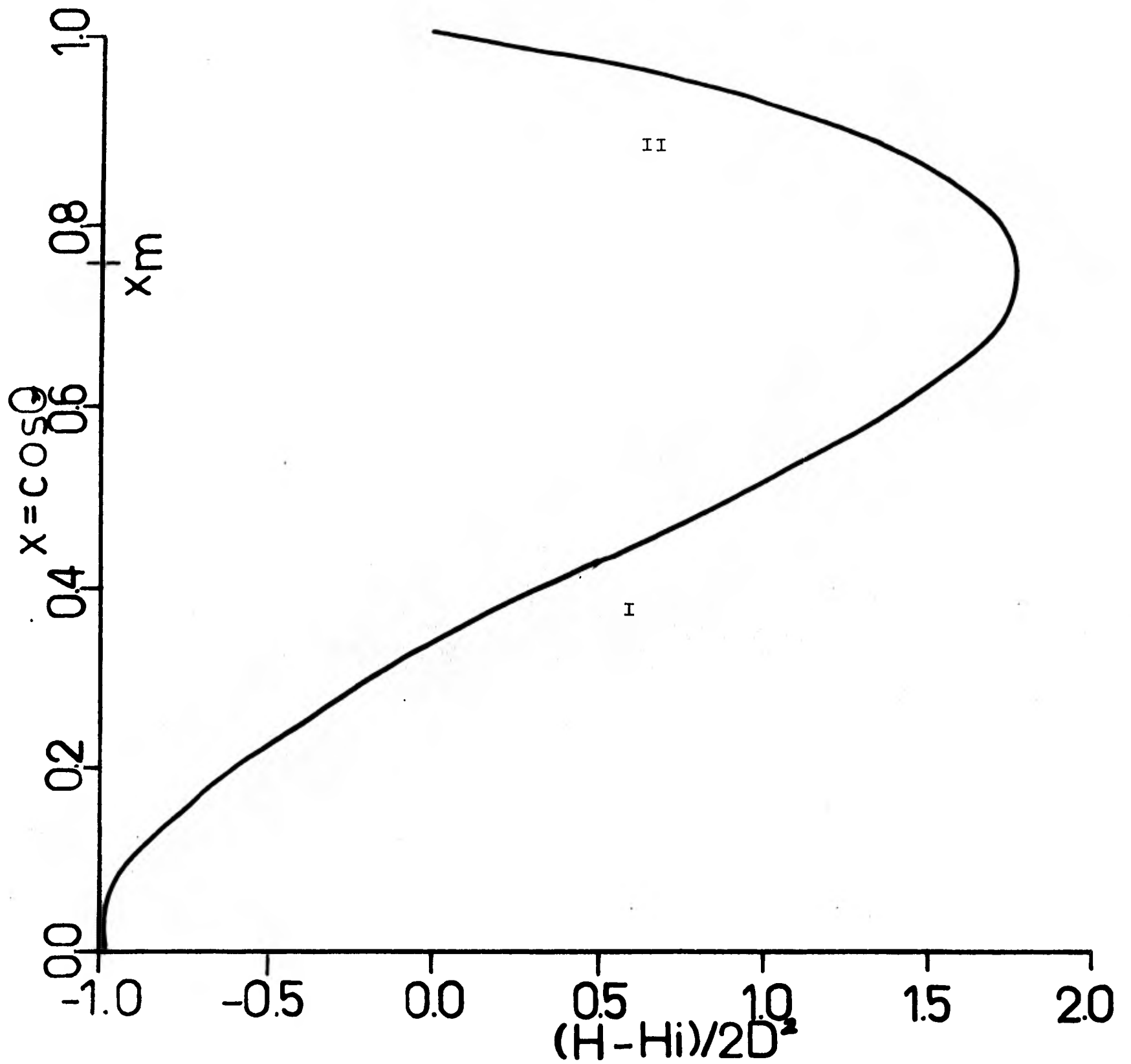


FIGURA 3. Gráfica de $x = \cos \theta$ en función de H .
Se muestran las dos ramas correspondientes a las del
patrón de absorción de polvo.

de absorción lorentziana, de la forma:

$$I(H) = \int i(H') \frac{\Gamma/2\pi}{(H - H')^2 + \Gamma^2/4} dH' \quad \dots (15)$$

y sustituyendo $H'=H'(x)$ se obtiene

$$I(H) = \int \frac{\Gamma/2\pi}{(H - H'(x))^2 + \Gamma^2/4} dx \quad \dots (16)$$

La integración se puede hacer fácilmente si la lorentziana se escribe en forma compleja:

$$I(H) = \int \frac{1}{H - H'(x) - i\Gamma/2} dx \quad \dots (17)$$

Al sustituir la ecuación (5) en $H(x)$ e integrar, se obtiene la función de absorción:

$$I(H) = \frac{1}{8aq^3} \left\{ \frac{1}{\cos \Theta/2} \ln \frac{x^2 + 2qx \cos \Theta/2 + q^2}{x^2 - 2qx \cos \Theta/2 + q^2} - \frac{i}{\sin \Theta/2} \ln \frac{x^2 + 2iqx \sin \Theta/2 - q^2}{x^2 - 2iqx \sin \Theta/2 - q^2} \right\} \dots (18)$$

donde

$$q = \left\{ (k + H - H_i - i\Gamma/2)/a \right\}^{1/4}$$

$$\Theta = \arccos \frac{-b}{2 \sqrt{a(k + H - H_i - i\Gamma/2)}}$$

Para evaluar esta integral en los límites co--

rrespondientes, es necesario considerar la contribución de las dos ramas de $i(H)$. Una rama se obtiene al tomar valores de x entre 0 y el punto en el que $H(x)$ tiene un máximo - x_m - y la otra se tiene para x entre x_m y 1 (figura 3). El valor de x_m , que se obtiene igualando a cero dH/dx , es:

$$x_m = (-b/2a)^{1/2} \dots (19)$$

La función de absorción es la suma de:

$$I_1(H) = \frac{1}{8aq^3} \left\{ \frac{1}{\cos \Theta/2} \ln \frac{x_m^2 + 2qx_m \cos \Theta/2 + q^2}{x_m^2 - 2qx_m \cos \Theta/2 + q^2} - \frac{i}{\sin \Theta/2} \ln \frac{x_m^2 + 2iqx_m \sin \Theta/2 - q^2}{x_m^2 - 2iqx_m \sin \Theta/2 - q^2} \right\} \dots (20a)$$

con la función:

$$I_2(H) = \frac{1}{8aq^3} \left\{ \frac{1}{\cos \Theta/2} \ln \left(\frac{1+2q \cos \Theta/2 + q^2}{1-2q \cos \Theta/2 + q^2} \right) \times \left(\frac{x_m^2 - 2qx_m \cos \Theta/2 + q^2}{x_m^2 + 2qx_m \cos \Theta/2 + q^2} \right) - \frac{i}{\sin \Theta/2} \times \dots (20b) \right. \\ \left. \times \ln \left(\frac{1+2iq \sin \Theta/2 - q^2}{1-2iq \sin \Theta/2 - q^2} \right) \left(\frac{x_m^2 - 2iqx_m \sin \Theta/2 - q^2}{x_m^2 + 2iqx_m \sin \Theta/2 - q^2} \right) \right\}$$

En la figura 4 se muestran las gráficas de las funciones I_1 , I_2 y su suma $I(H)$.

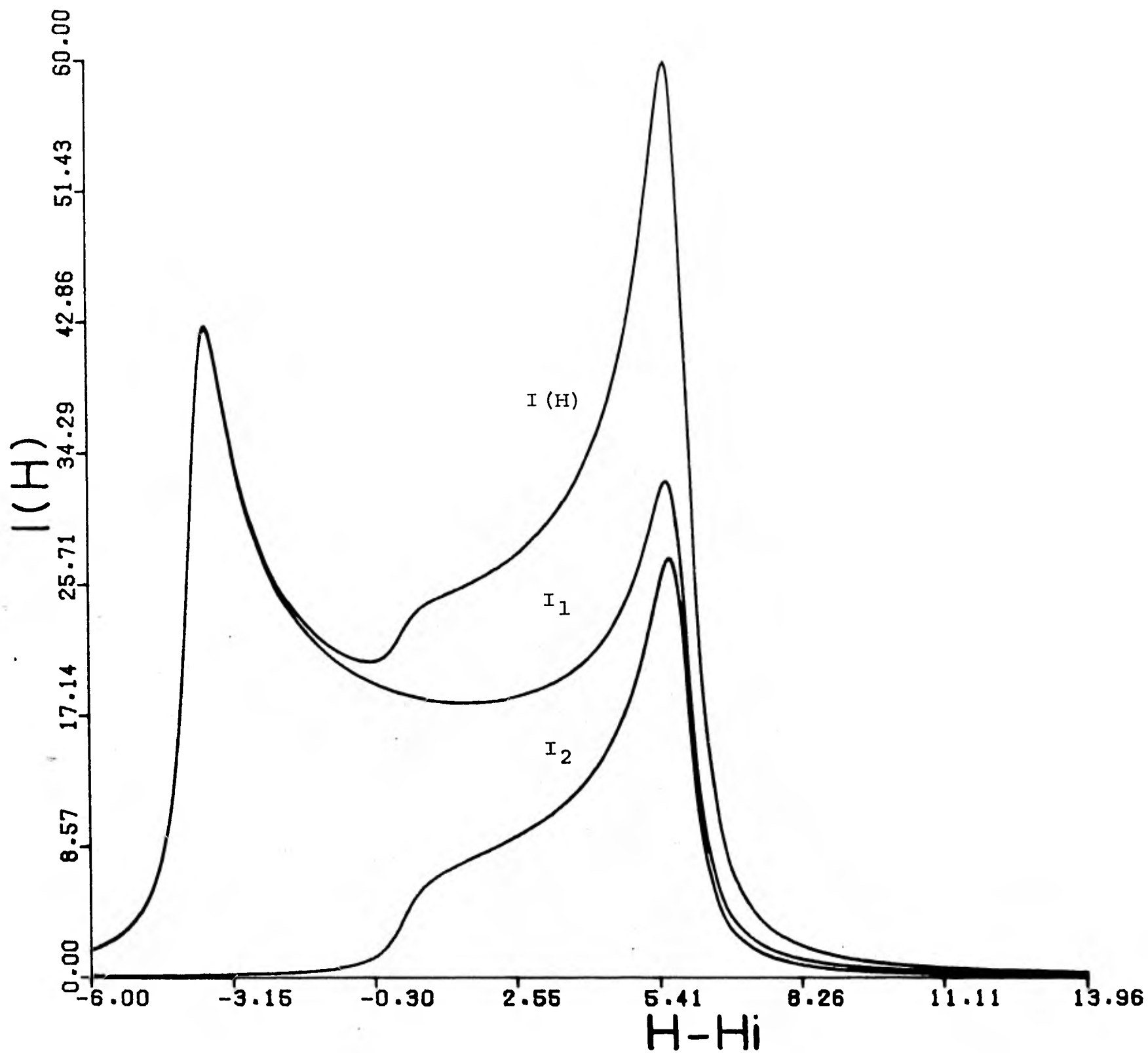


FIGURA 4. Función de absorción $I(H)$. I_1 es la convolución de la primera rama de $i(H)$ con un perfil lorentziano, I_2 es la convolución de la segunda rama e $I(H)$ es la suma.

Se ha elaborado un programa en lenguaje Fortran IV para evaluar, derivar y graficar las funciones de absorción para los distintos valores de m -- (Apéndice). Los valores utilizados para los parámetros de un ión Mn^{2+} en calcita son $D = 80$ Gauss, $A = -95$ Gauss. En las figuras 5-10 se muestran las gráficas de las funciones de absorción, en las figuras 11-16 aparecen sus derivadas y en la figura 17 se encuentra el espectro simulado.

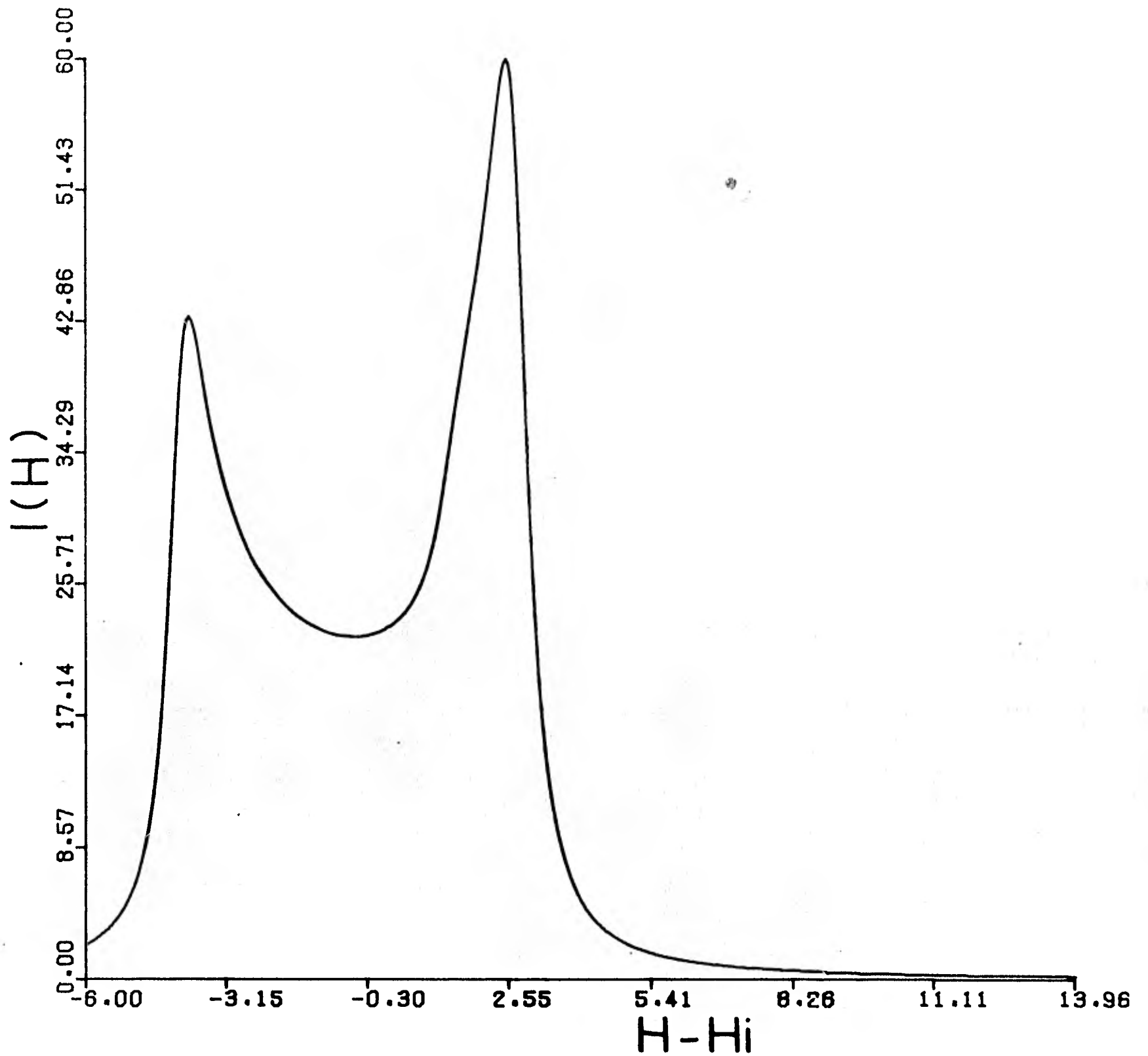


FIGURA 5. Función de absorción para $m = -5/2$

De la figura 5 a la 10 se ha utilizado una semianchura media de la lorentziana de 0.7 Gauss.

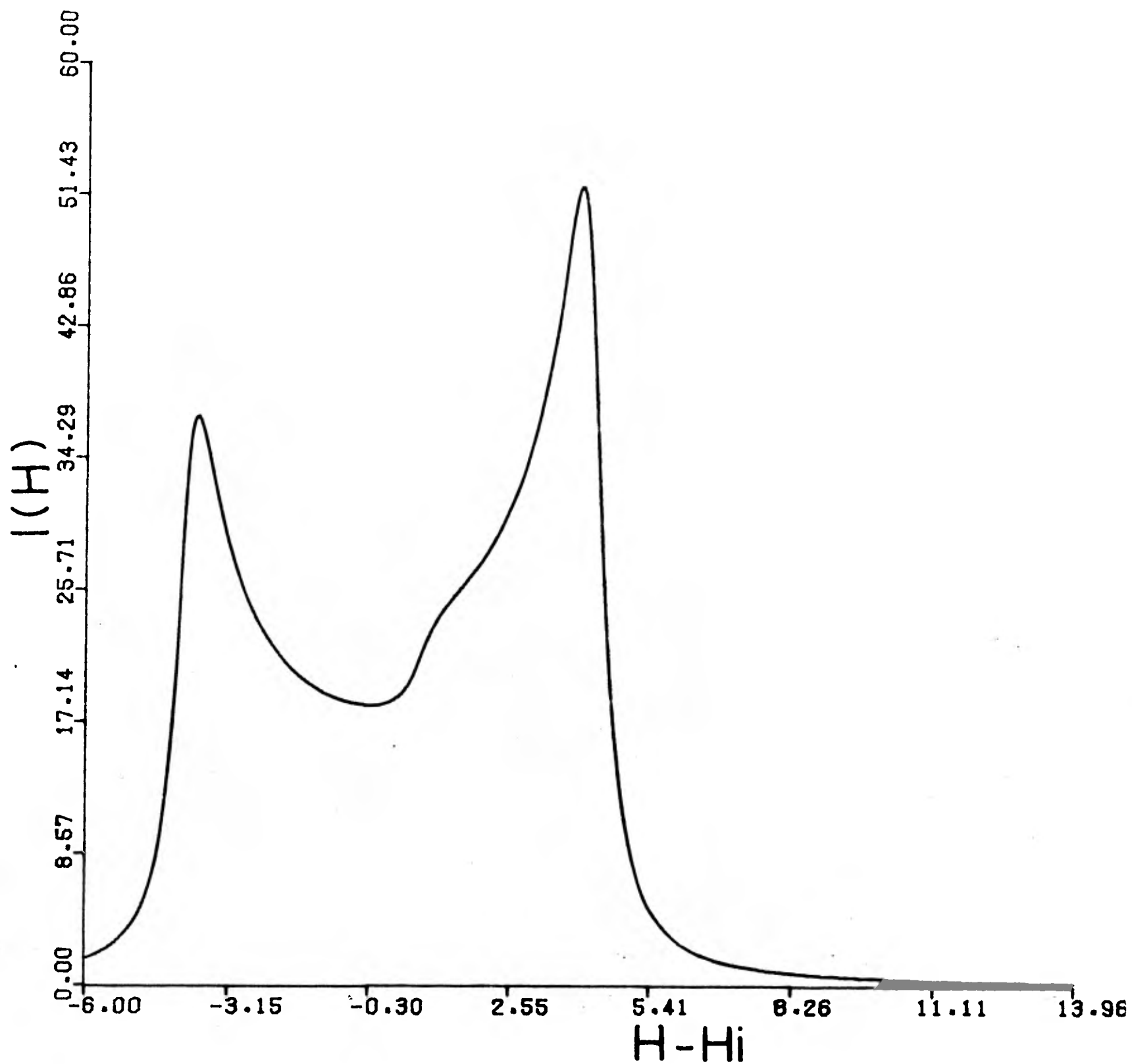


FIGURA 6 . Función de absorción para $m = -3/2$.

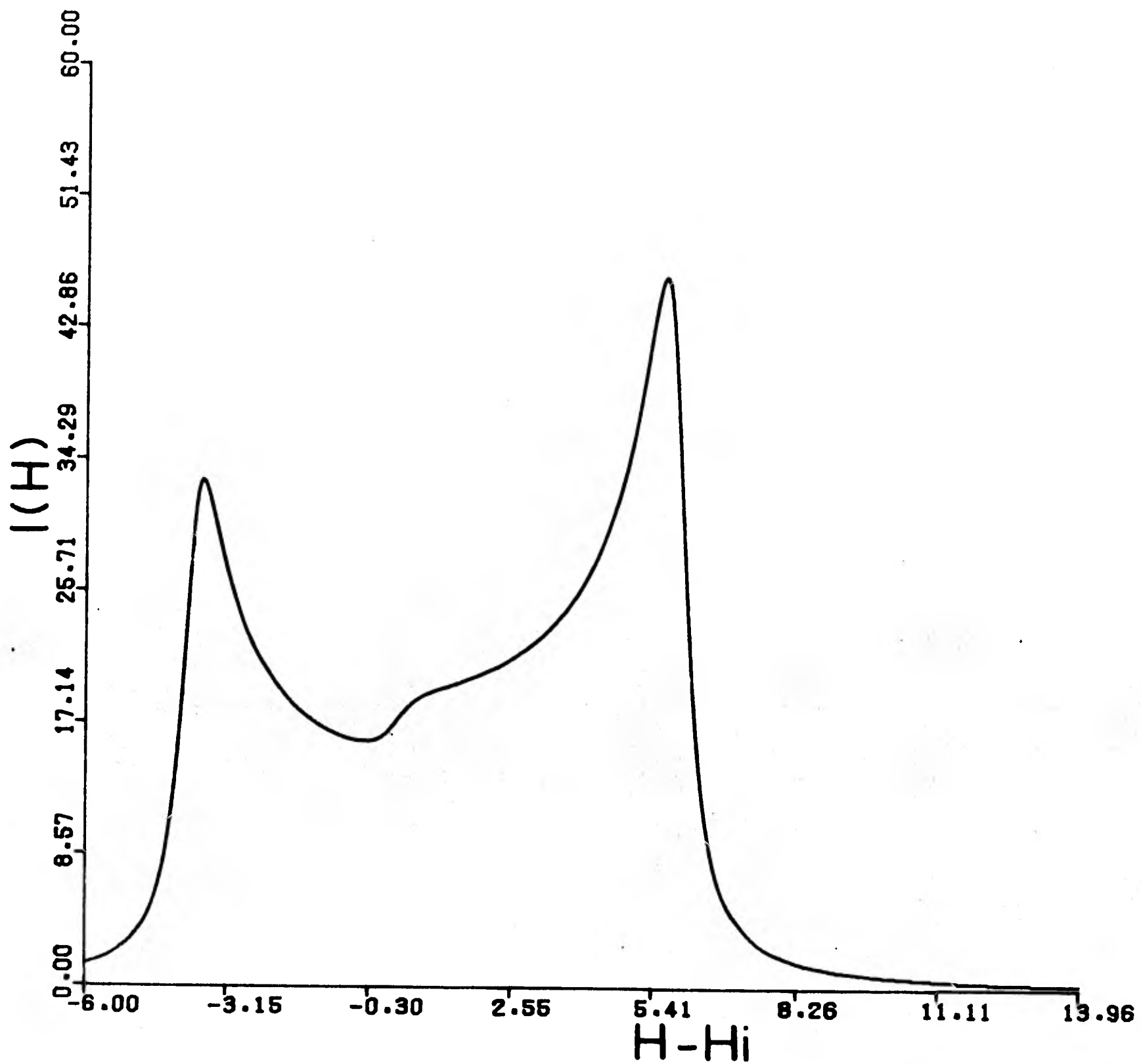


FIGURA 7. Función de absorción para $m = -1/2$

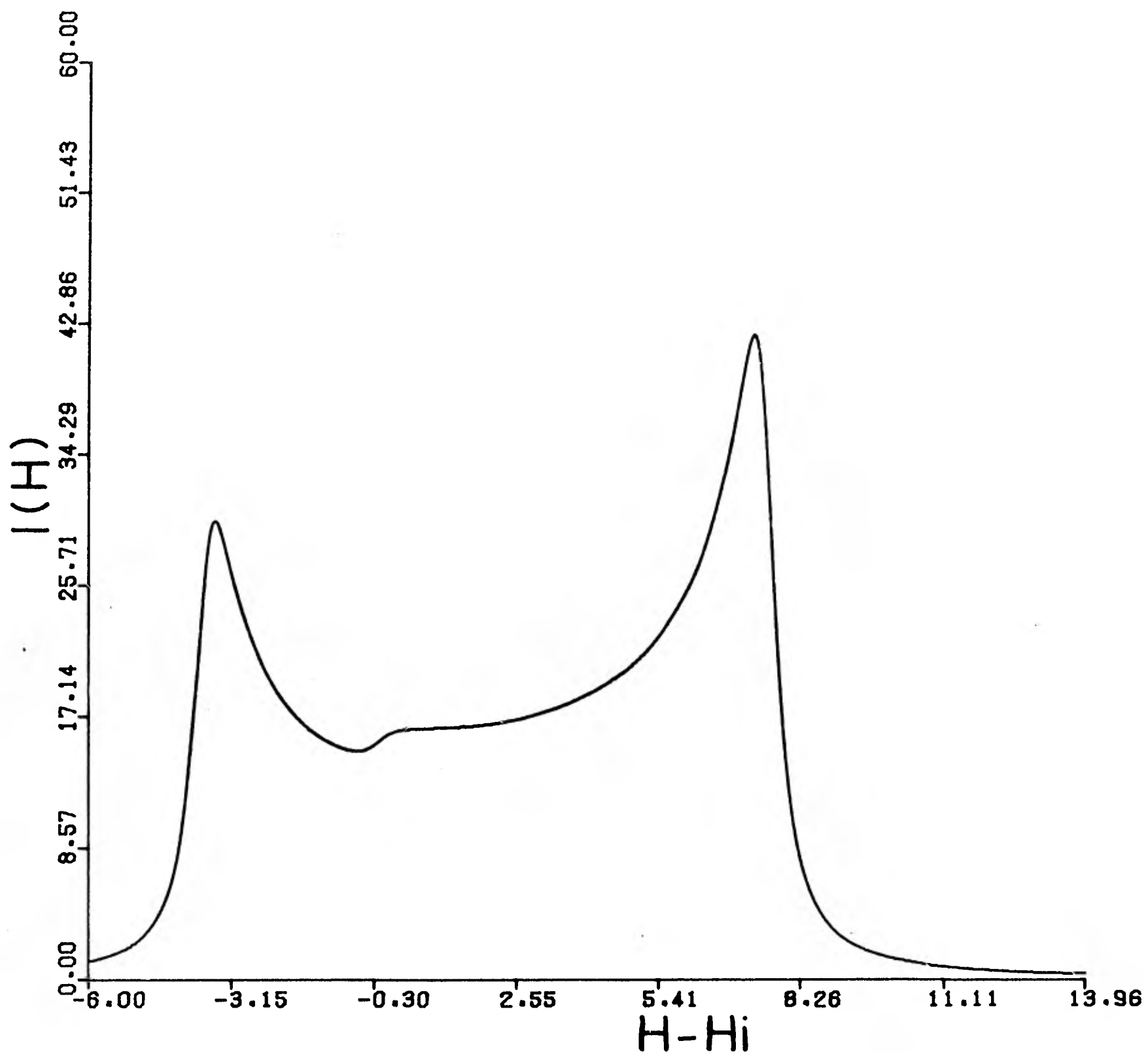


FIGURA 8. Función de absorción para $m = 1/2$.

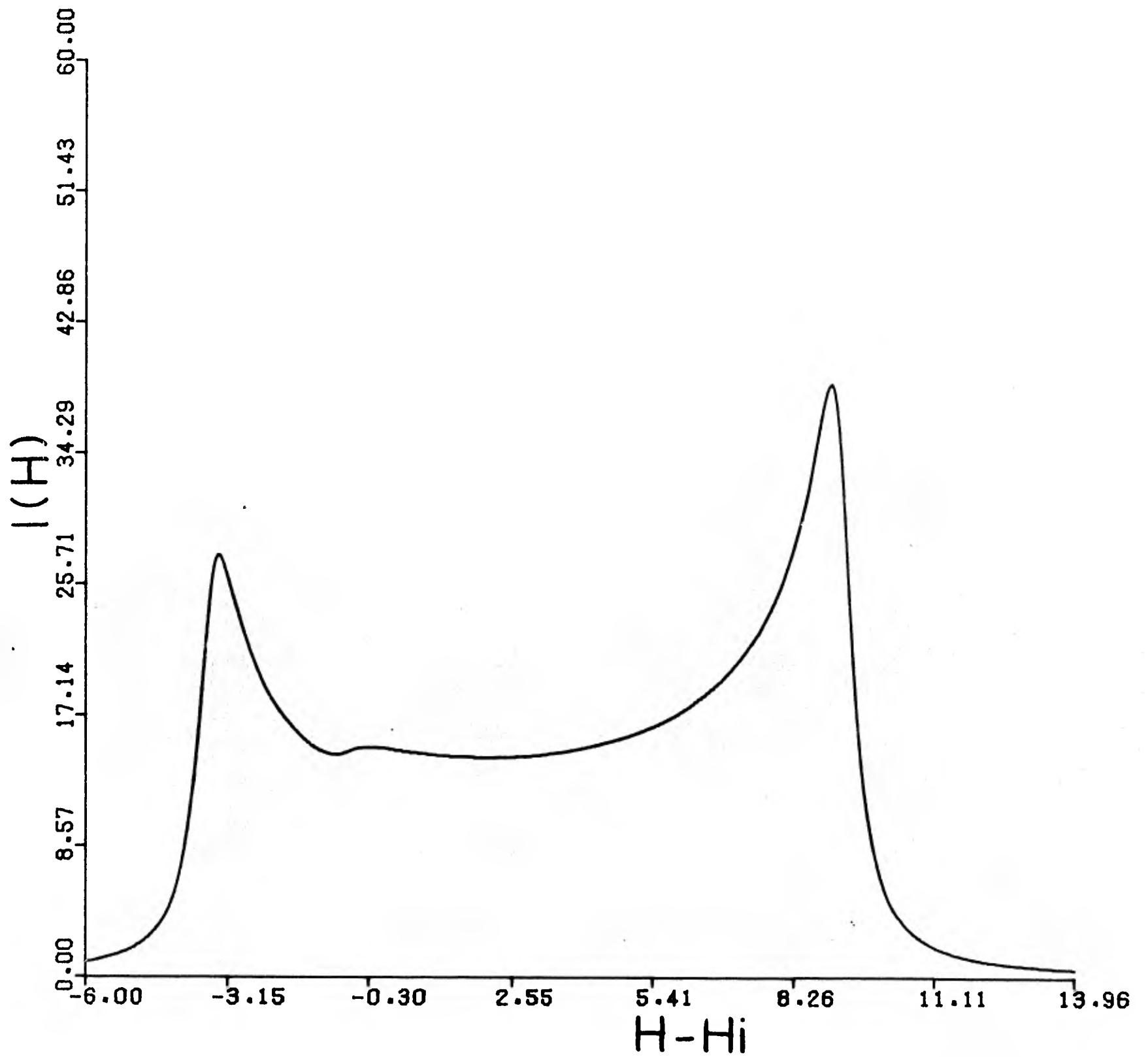


FIGURA 9. Función de absorción para $m = 3/2$.

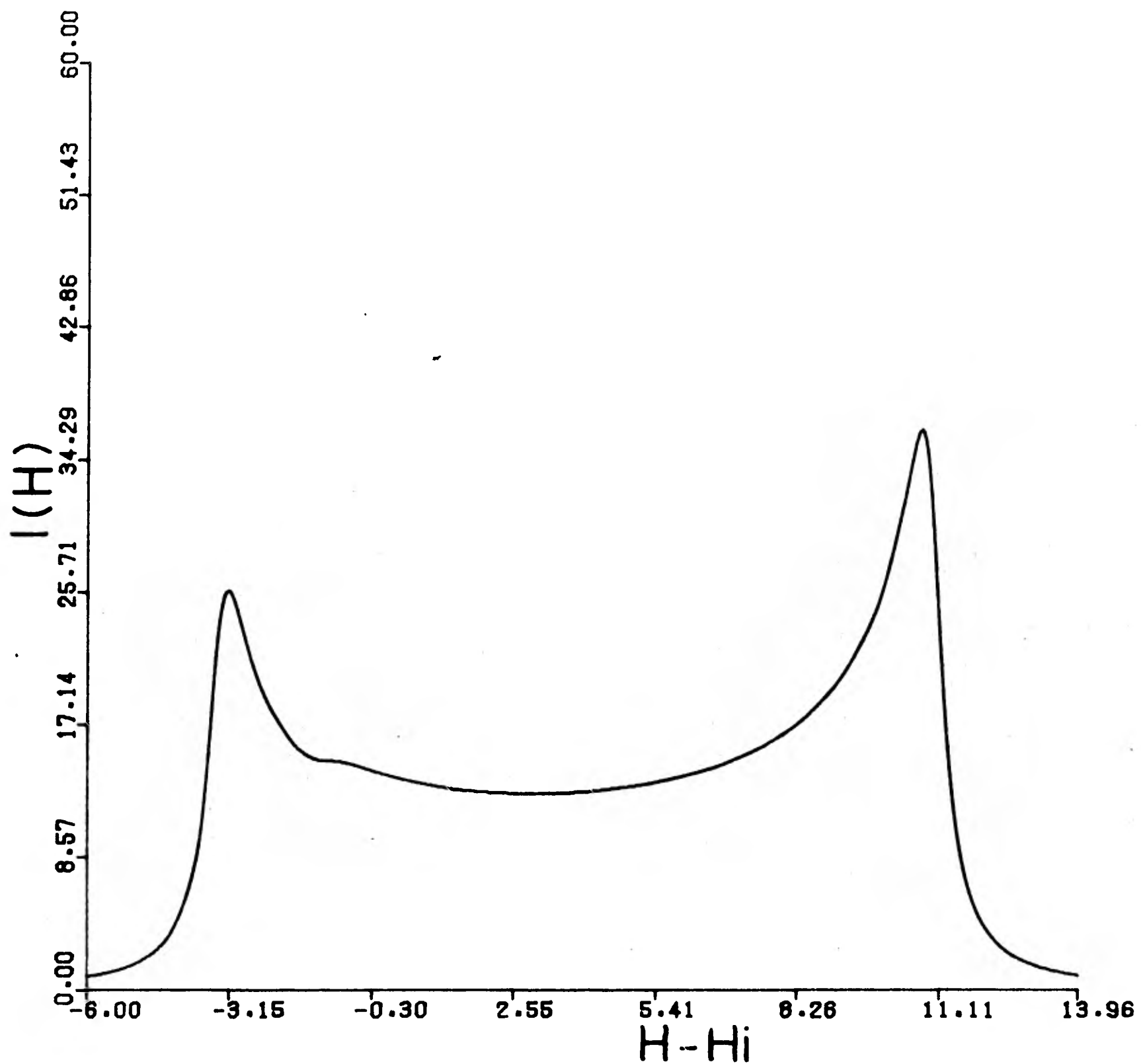


FIGURA 10. Función de absorción para $m = 5/2$.

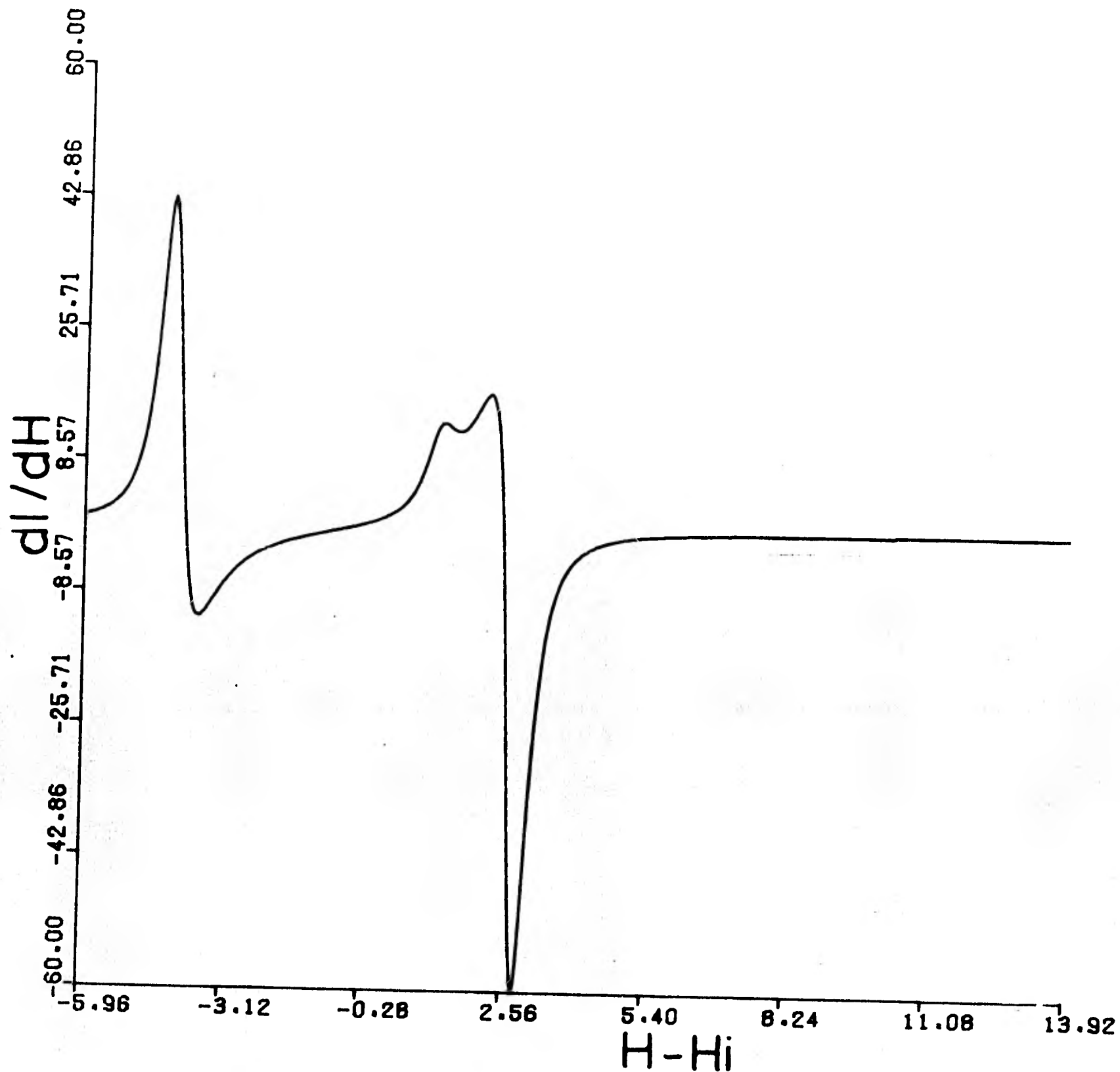


FIGURA 11. Primera derivada de la función de absorción para $m = -5/2$.

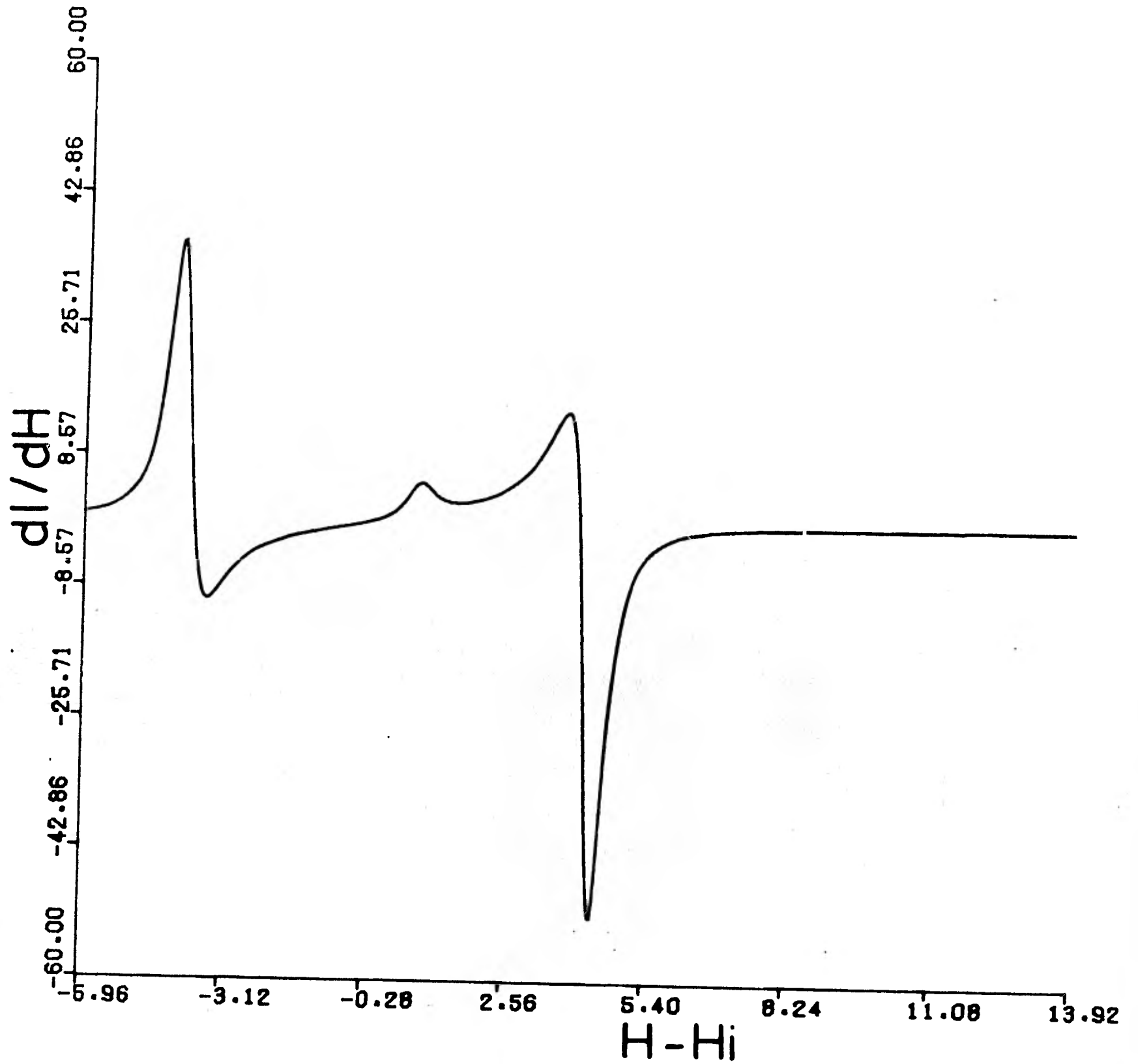


FIGURA 12. Primera derivada de la función de absorción para $m = -3/2$.

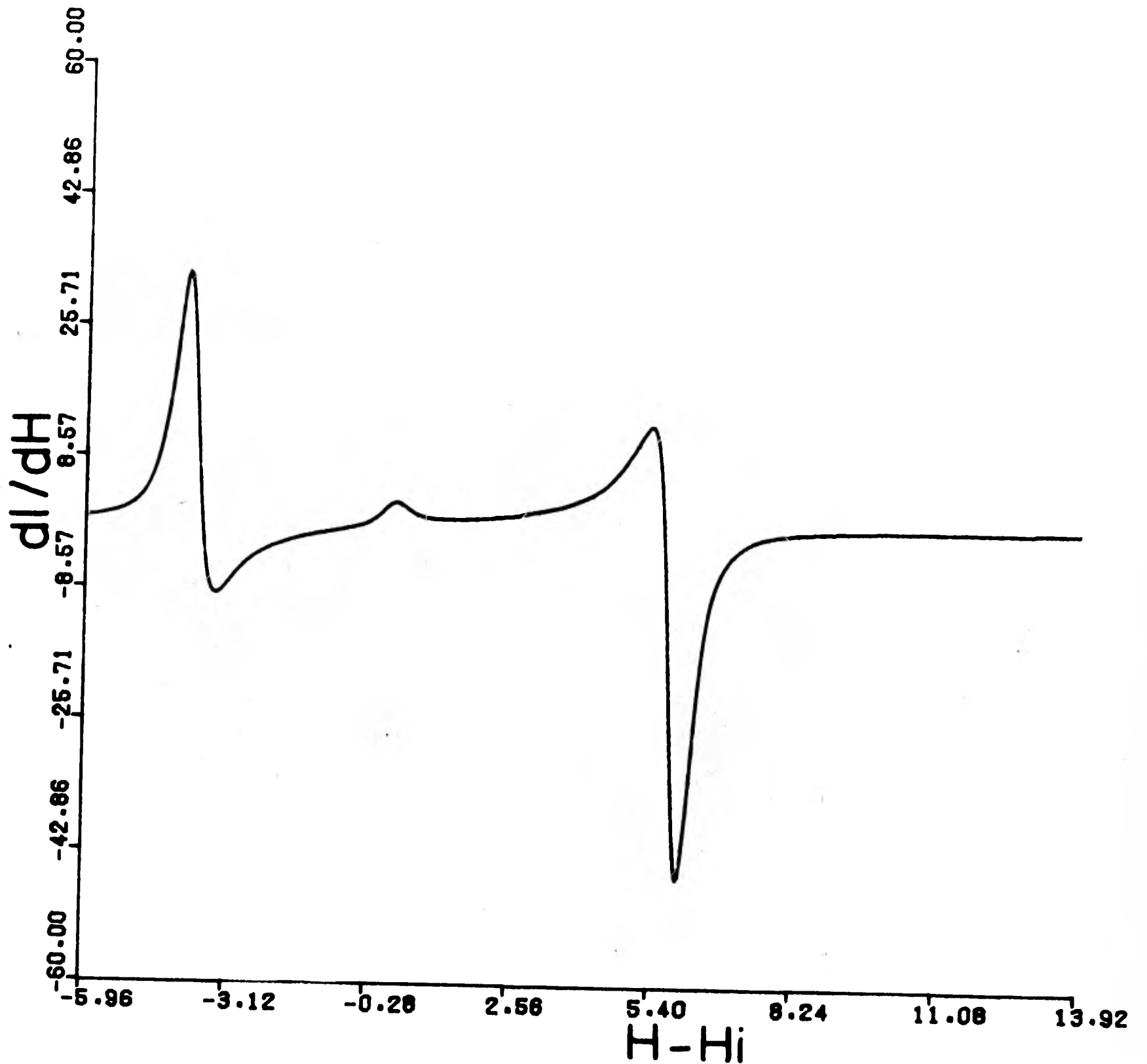


FIGURA 13. Primera derivada de la función de absorción para $m = -1/2$.

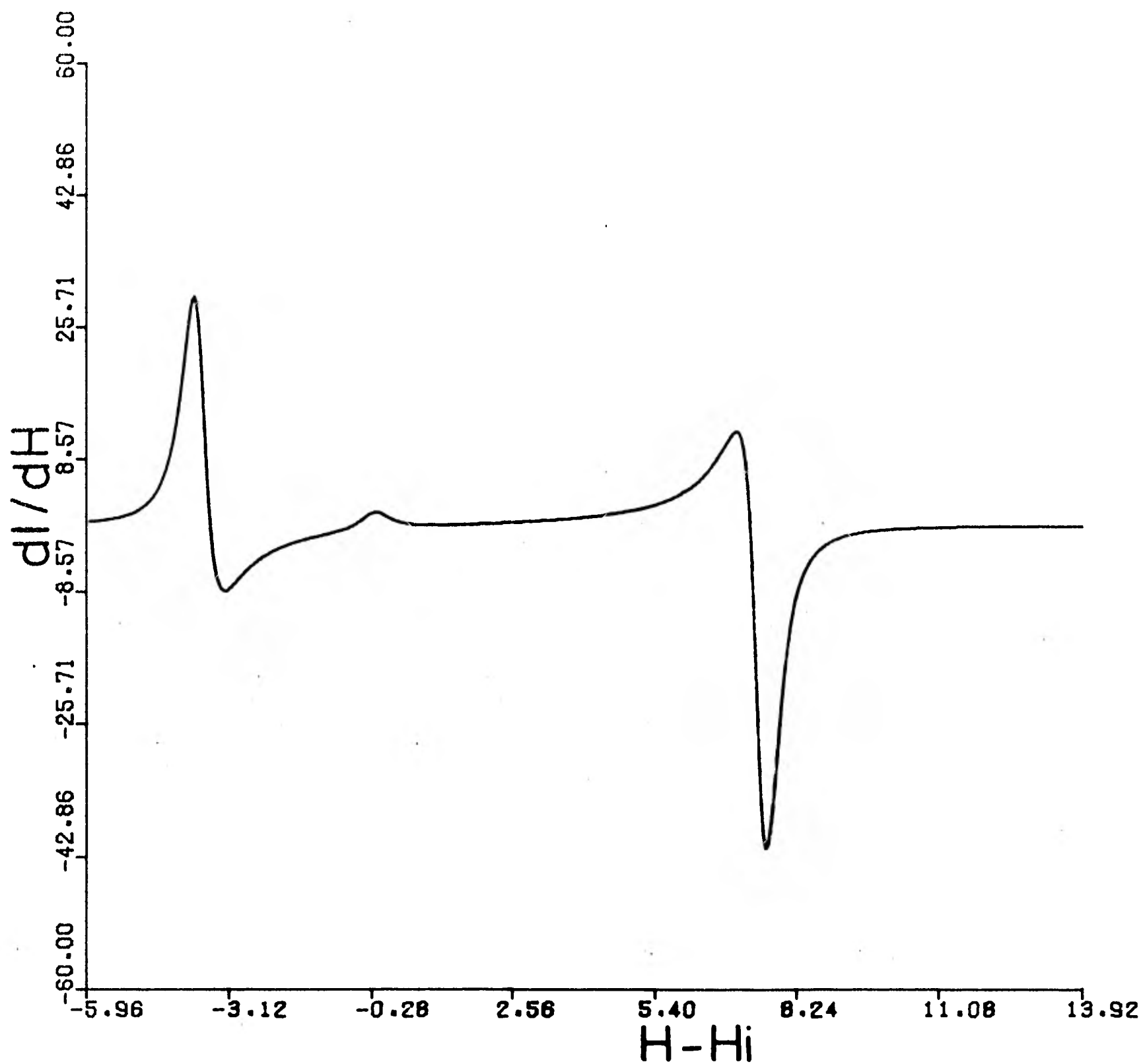


FIGURA 14. Primera derivada de la función de absorción para $m = 1/2$.

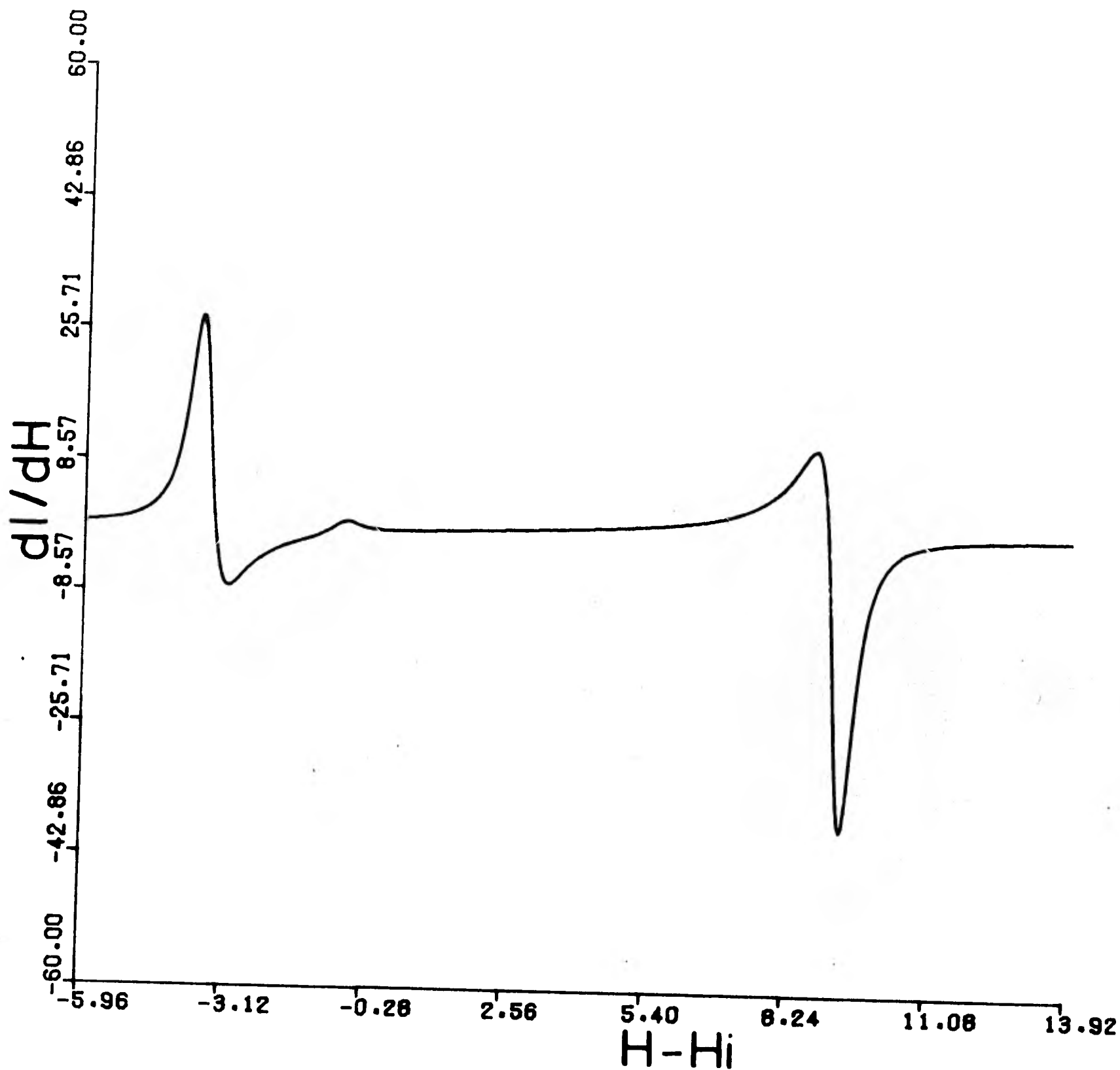


FIGURA 15. Primera derivada de la función de absorción para $m = 3/2$.

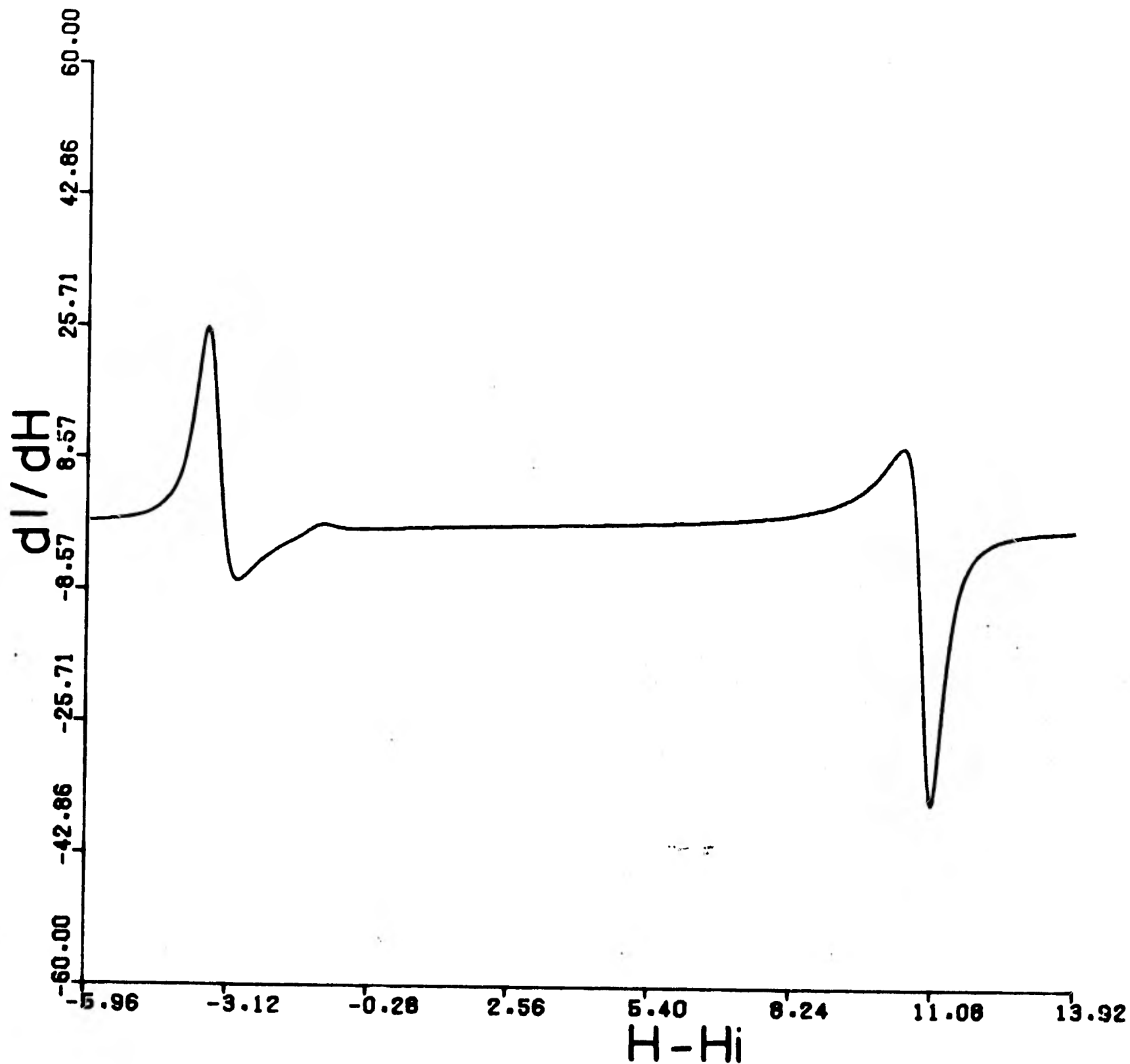


FIGURA 16. Primera derivada de la función de absorción para $m = 5/2$.

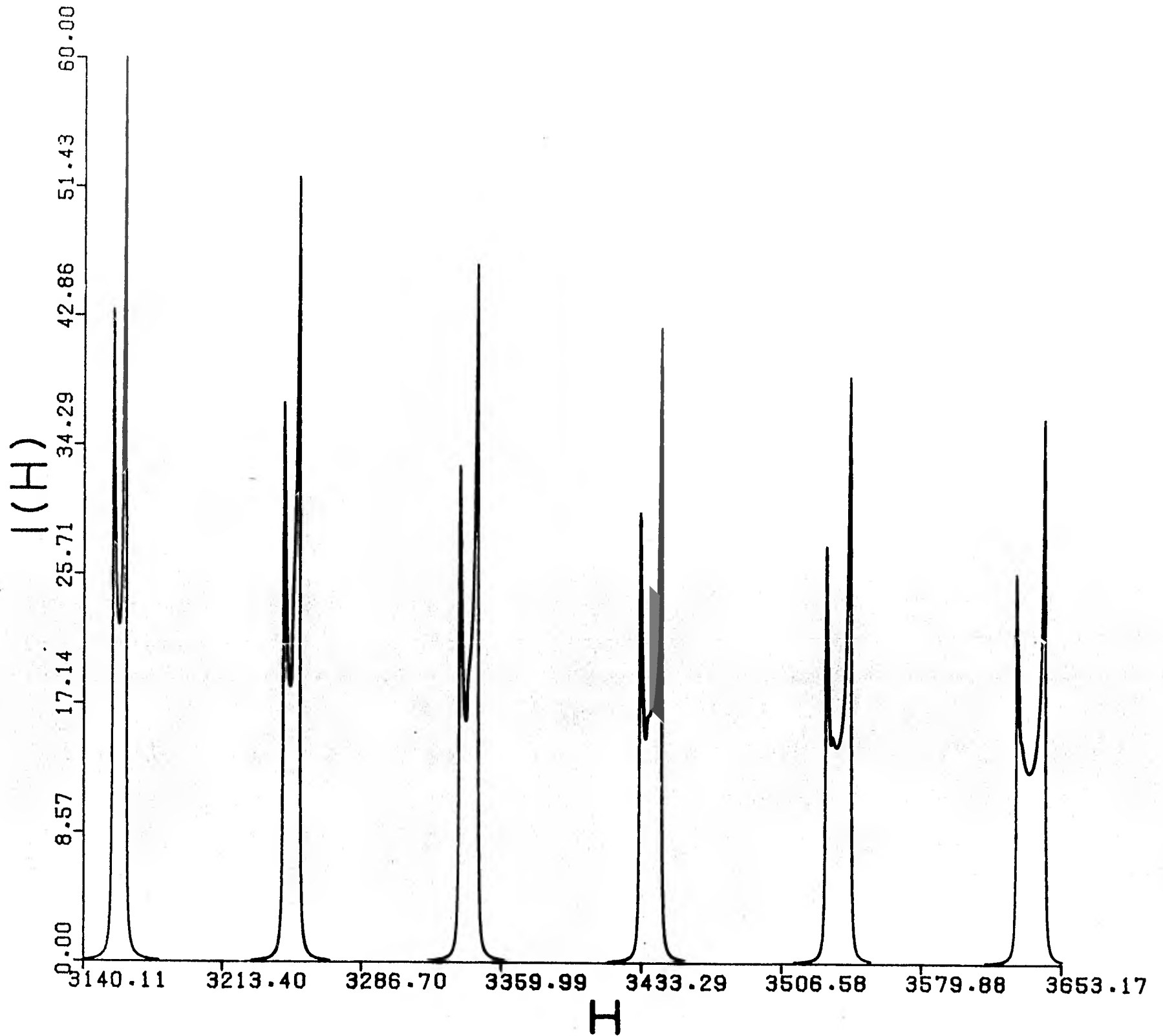


FIGURA 17. Funciones de absorción para las transiciones centrales de iones ${}^6S_{5/2}$ orientados al azar. (No se incluye el efecto de las probabilidades de transición).

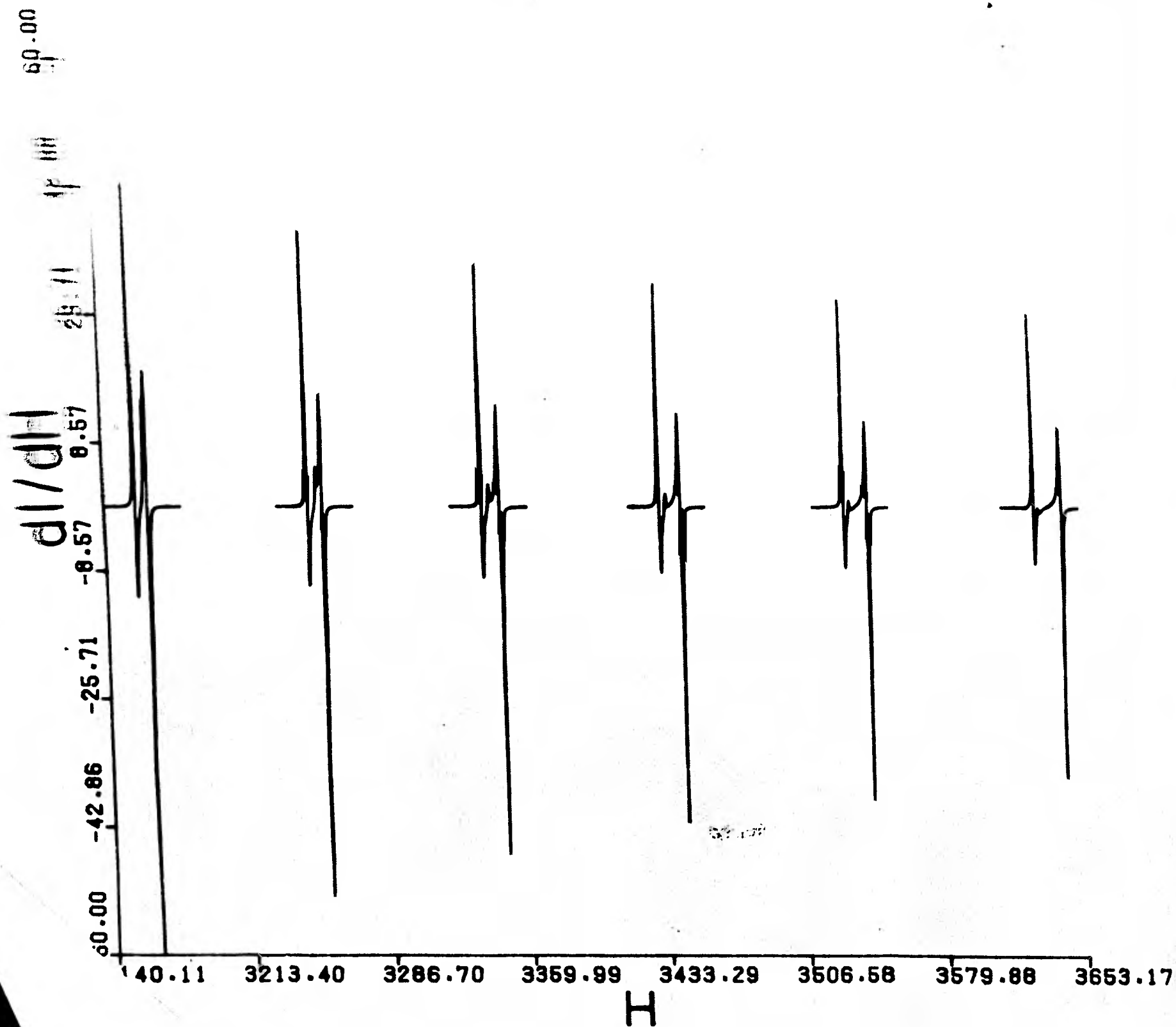


FIGURA 18. Espectro teórico de iones $6S_{5/2}$ en un campo cristalino de simetría axial y orientados - ar. (No incluye las probabilidades de transi--

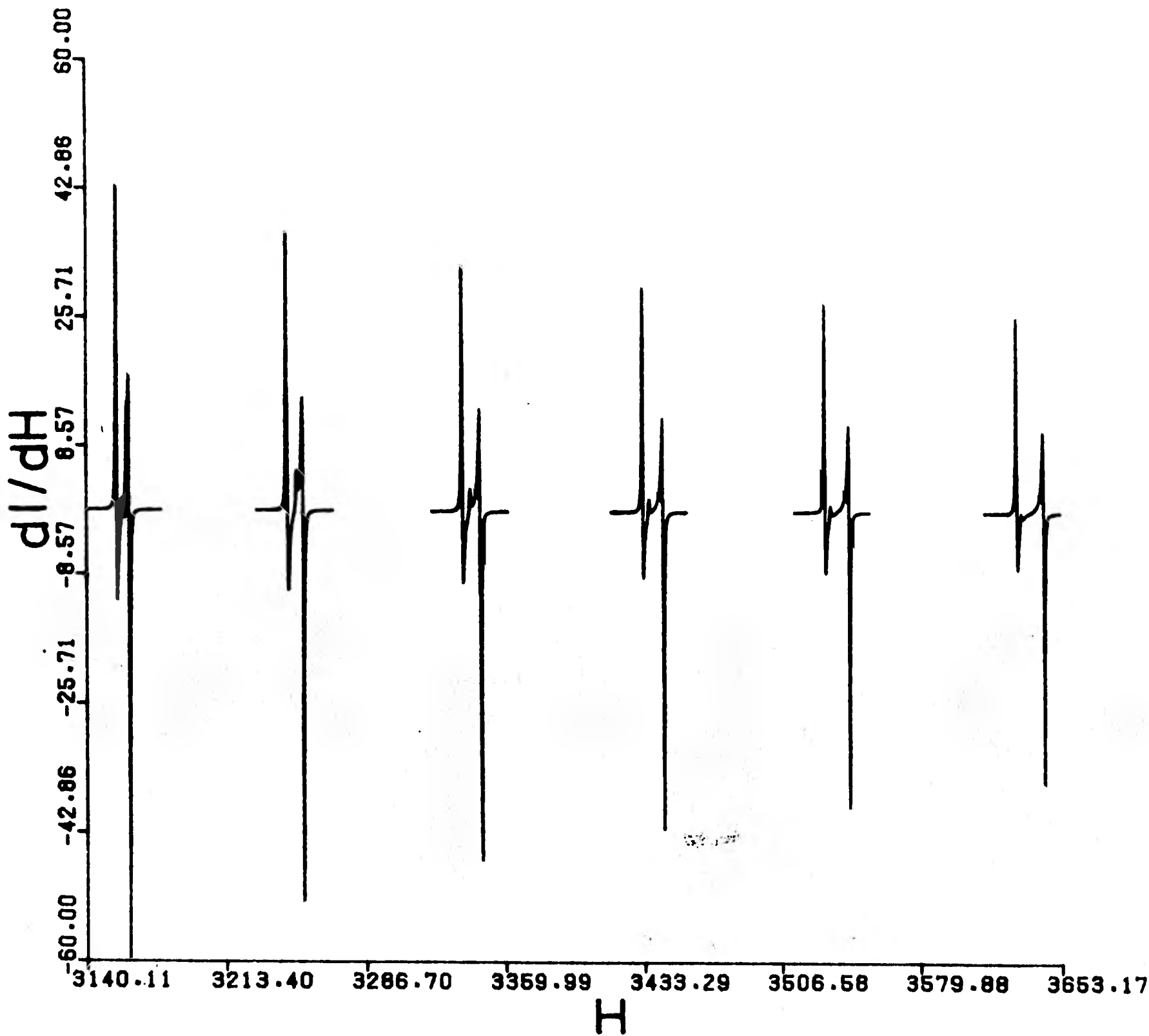


FIGURA 18. Espectro teórico de iones $6S_{5/2}$ en un campo cristalino de simetría axial y orientados al azar. (No incluye las probabilidades de transición).

2. PROBABILIDADES DE TRANSICION.

2.1. TEORIA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO.

Para un conocimiento detallado de la función de absorción es necesario precisar la intensidad relativa con la que aparece cada línea del espectro, para lo cual se utiliza la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.⁹

Partiendo de la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo:

$$\mathcal{H}\psi = i\hbar \partial\psi/\partial t \quad \dots (21)$$

y suponiendo que el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad \dots (22)$$

donde \mathcal{H}_0 es un hamiltoniano del que se tiene un juego completo de eigenfunciones ϕ_l , es decir:

$$\mathcal{H}_0 \phi_l = i\hbar \partial\phi_l/\partial t \quad \dots (23)$$

se escribe una solución de (21) de la forma:

$$\Psi_n = \sum_l a_{nl}(t) \phi_l \quad \dots (24)$$

Sustituyendo (24) en (21), aplicando los operadores término a término y utilizando (23) para cancelar términos, se llega a :

$$\sum_l \mathcal{H}_1 a_{nl}(t) \phi_l = i\hbar \sum_l \dot{a}_{nl}(t) \phi_l \quad \dots (25)$$

Escribiendo $\phi_l = u_l \exp(-i/\hbar E_l t)$, multiplicando ambos miembros por ϕ_m^* , integrando e introduciendo los elementos de matriz $\langle m | \mathcal{H}_1 | l \rangle = \int u_m^* \mathcal{H}_1 u_l dV$, se obtiene:

$$\dot{a}_{mn} = -i/\hbar \sum_l a_{nl} \exp -i/\hbar (E_l - E_m) t \langle m | \mathcal{H}_1 | l \rangle. \quad (26)$$

Si la perturbación es pequeña, $a_{nl} \approx \delta_{nl}$, resultan do:

$$\dot{a}_{nm} = -i/\hbar \exp[-i/\hbar (E_n - E_m) t] \langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle \quad \dots (27)$$

En un experimento E.P.R. común el hamiltoniano es de la forma: ¹⁰

$$\mathcal{H} = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad \dots (28)$$

donde

$$H = 2H_1 \cos \omega t \hat{i} + H_0 \hat{k} \quad . . . (29)$$

es el campo magnético aplicado. Al sustituir esta expresión en (27) e integrar, se obtienen unos coeficientes a_{nm} proporcionales a los elementos de matriz del operador S_x , y al elevar al cuadrado esos coeficientes se obtiene una probabilidad de transición entre los estados m y n proporcional a:

$$|\langle m | S_x | n \rangle|^2 \quad . . . (30)$$

2.2. PROBABILIDADES DE TRANSICION.

En ausencia de campo cristalino se pueden calcular los elementos de matriz (30) usando la expresión:

$$S_x = 1/2 (S_+ + S_-) \quad . . . (31)$$

resultando intensidades relativas 5:8:9:8:5 para las transiciones $M: 5/2 \leftrightarrow 3/2, 3/2 \leftrightarrow 1/2, 1/2 \leftrightarrow -1/2, -1/2 \leftrightarrow -3/2$ y $-3/2 \leftrightarrow -5/2$ respectivamente¹¹.

La presencia del campo cristalino hace que los

estados de diferentes valores de M y m se mezclen^{5,12,13}. Esto quiere decir que los estados entre los que se deben calcular los elementos de matriz son de la forma:¹⁴

$$|Mm\rangle_p = |Mm\rangle + \sum_{M',m'} b_{M'm'} |M'm'\rangle \dots (32)$$

Esta mezcla de estados afecta la probabilidad de la transición $M = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ para los distintos valores de m.

B.T. Allen obtuvo¹², empleando teoría de perturbaciones a primer orden, la siguiente expresión para las probabilidades de transición entre los estados $|-1/2, m\rangle$ y $|+1/2, m\rangle$:

$$P(\theta) \propto \left[1 - \frac{D^2 \text{sen}^4 \theta}{2H_0^2} - \frac{8D^2 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta}{H_0^2} - \dots (33) \right. \\ \left. - \frac{A^2 (35-4m^2)}{16H_0^2} - \frac{64D^2 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta (35-4m^2)}{H_0^2} \right]^2$$

que escrita en términos de $x = \cos \theta$ es de la forma:

$$P(x) \propto \left[1 - \frac{D^2 (1-x^2)^2}{2H_0^2} - \frac{8D^2 (1-x^2) x^2}{H_0^2} - \dots (34) \right. \\ \left. - \frac{A^2 (35-4m^2)}{16H_0^2} - \frac{64 D^2 (1-x^2) x^2 (35-4m^2)}{H_0^2} \right]^2$$

Agrupando términos, y despreciando contribuciones -
pequeñas en los coeficientes de x^4 y x^2 * se tiene:

$$P(x) \propto \left[1 - \frac{A^2(35-4m^2)}{16Ho^2} + \frac{D^2}{2Ho^2} + \frac{D^2(4495-512m^2)}{2Ho^2} (x^4 - x^2) \right]^2 \dots (35)$$

Elevando al cuadrado y despreciando los términos de
cuarto orden que no contribuyen notablemente¹²

$$P(x) \propto \frac{D^4(4495-512m^2)^2}{4Ho^4} (x^8 - 2x^6 + x^4) + \frac{D^2(4495-512m^2)}{Ho^2} (x^4 - x^2) + 1 - \frac{A^2(35-4m^2)}{8Ho^2} + \frac{D^2}{Ho^2} \dots (36)$$

que agrupando toma la forma:

$$P(x) \propto \beta^2 x^8 - 2\beta^2 x^6 + (\beta^2 + 2\beta)x^4 - 2\beta x^2 + \gamma \dots (37)$$

con

$$\beta = \frac{D^2(4495-512m^2)}{2Ho^2} \dots (38a)$$

$$\gamma = 1 - \frac{A^2(35-4m^2)}{8Ho^2} + \frac{D^2}{Ho^2} \dots (38b)$$

* El coeficiente exacto de x^2 es $\frac{D^2(4494-512m^2)}{2Ho^2}$

3. FUNCION DE ABSORCION.

Al considerar las probabilidades de transición, la convolución (17) toma la forma^{2,8}

$$I(H) = \text{Im} \left\{ \int \frac{P(x)}{H - H'(x) - i\Gamma/2} dx \right\} \dots (39)$$

donde P(x) es la probabilidad de transición (37).

Sustituyendo esta expresión y el campo de resonancia

(5) en (39) se obtiene:

$$I(H) = \text{Im} \left\{ \int \frac{\beta^2 x^8 - 2\beta^2 x^6 + (\beta^2 + 2\beta) x^4 - 2\beta x^2 + \gamma}{ax^4 + bx^2 + c} dx \right\} \dots (40)$$

donde a y b están dados por (16), β y γ por (38) y

$$c = k + H - H_i - i\Gamma/2 \dots (41)$$

Efectuando la división de polinomios se obtiene:

$$I(H) = \text{Im} \left\{ \delta_1 x^4 + \delta_2 x^2 + \delta_3 + \frac{\delta_4 x^2 + \delta_5}{ax^4 + bx^2 + c} \right\} dx \dots (42)$$

donde

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \beta^2/a \\ \delta_2 &= -\beta^2/a \quad (2+b/a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_3 &= \frac{1}{a} \left[\beta^2 \left\{ 1 - \frac{c}{a} + \frac{b}{a} \left(2 + \frac{b}{a} \right) \right\} + 2\beta \right] \dots (43) \\ \delta_4 &= \frac{2\beta^2}{a} \left(\frac{1+b}{a} \right) c - \beta \left(\frac{1+b}{a} \right) \left[2 + \frac{\beta b}{a} \left(\frac{1+b}{a} \right) \right] \\ \delta_5 &= \gamma - \frac{\beta}{a} \left[\beta \left(\frac{1+b}{a} \right)^2 + 2 \right] c + \frac{\beta^2}{a^2} c^2 \end{aligned}$$

De la expresión de estos coeficientes se puede ver que los dos primeros términos no contribuyen a la función de absorción ya que son reales. La integral del tercer término:

$$\int \delta_3 dx = \delta_3 \dots (44)$$

contribuye en un factor constante del orden D^4/H_0^6 . Se puede obtener una expresión analítica para el -- cuarto término:

$$\int \frac{\delta_4 x^2}{ax^4+bx^2+c} dx \dots (45)$$

si se descompone en fracciones parciales:¹⁵

$$\int \frac{x^2}{ax^4+bx^2+c} dx = \frac{g}{h} \int \frac{dx}{ax^2+g} - \frac{f}{h} \int \frac{dx}{ax^2+f} \dots (46)$$

donde

$$\begin{aligned} h &= (b^2 - 4ac)^{1/2} \\ f &= (b - h)/2 \\ g &= (b + h)/2 \end{aligned} \quad \dots (47)$$

obteniéndose:

$$\int \frac{x^2}{ax^4+bx^2+c} dx = \frac{1}{h} \left\{ \sqrt{\frac{g}{a}} \arctan \sqrt{\frac{a}{g}} x - \sqrt{\frac{f}{a}} \arctan \sqrt{\frac{a}{f}} x \right\} \dots (48)$$

y al utilizar la expresión de variable compleja¹⁶

$$\arctan z = \frac{i}{2} \ln \frac{1 - iz}{1 + iz}$$

resulta:

$$\int \frac{x^2}{ax^4+bx^2+c} dx = \frac{i}{2h} \left\{ \sqrt{\frac{g}{a}} \ln \frac{1 - i\sqrt{a/g} x}{1 + i\sqrt{a/g} x} - \sqrt{\frac{f}{a}} \ln \frac{1 - i\sqrt{a/f} x}{1 + i\sqrt{a/f} x} \right\} \dots (49)$$

La quinta integral

$$\int \frac{\delta_5}{ax^4+bx^2+c} dx$$

es idéntica, excepto por el factor constante δ_5 , a la integral (17), por lo que el quinto término es

de la forma:

$$\frac{\delta_5}{8aq^3} \left\{ \frac{1}{\cos \Theta/2} \ln \frac{x^2+2qxcos \Theta/2+q^2}{x^2-2qxcos \Theta/2+q^2} - \right. \\ \left. - \frac{i}{\sin \Theta/2} \ln \frac{x^2+2iqxsen \Theta/2-q^2}{x^2-2iqxsen \Theta/2-q^2} \right\} \dots (50)$$

Nuevamente, para incluir los límites de integración, se divide el intervalo (0,1) en dos subintervalos, uno de 0 a x_m y el otro de x_m hasta 1, donde x_m está dado por (19).

Llamando

$$F(x) = \frac{1 - i \sqrt{a/f} x}{1 + i \sqrt{a/f} x}$$

$$G(x) = \frac{1 - i \sqrt{a/g} x}{1 + i \sqrt{a/g} x}$$

$$J(x) = \frac{x^2+2qxcos \Theta/2+q^2}{x^2-2qxcos \Theta/2+q^2}$$

$$K(x) = \frac{x^2+2iqxsen \Theta/2-q^2}{x^2-2iqxsen \Theta/2-q^2}$$

se obtiene la función de absorción:

$$\begin{aligned}
 I(H) = \operatorname{Im} \left[\frac{\delta_4 i}{2h} \left\{ \sqrt{\frac{g}{a}} \ln G(x_m) - \sqrt{\frac{f}{a}} \ln F(x_m) + \right. \right. \\
 \left. \left. + \sqrt{\frac{g}{a}} \ln G(1)G(-x_m) - \sqrt{\frac{f}{a}} \ln F(1)F(-x_m) \right\} + \right. \\
 \left. + \frac{\delta_5}{8aq^3} \left\{ \frac{1}{\cos \Theta/2} \ln J(x_m) - \frac{i}{\operatorname{sen} \Theta/2} \ln K(x_m) + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{1}{\cos \Theta/2} \ln J(1)J(-x_m) - \frac{i}{\operatorname{sen} \Theta/2} \ln K(1)K(-x_m) \right\} \right] \dots (51)
 \end{aligned}$$

Al programa que se utilizó para evaluar las funciones de absorción sin el efecto de las probabilidades de transición se le agregaron dos subrutinas, - una para evaluar los coeficientes δ_4 y δ_5 y la otra para evaluar las funciones que aparecen en (51) y no se encontraban en la función de absorción (20a,b). - Las gráficas de las funciones de absorción en las que se incluyen las probabilidades de transición se encuentran en las figuras 19-24, sus primeras derivadas en las figuras 25-30 y el espectro completo se muestra en las figuras 31 y 32. Nuevamente se emplearon los valores de los parámetros $A = -95$ G, $D = 80$ G y una semianchura media de la lorentziana de 0.7 G. - En la figura 33 se muestra un espectro experimental de una muestra de calcita molida, y en la figura 34 el espectro de un precipitado de calcita.

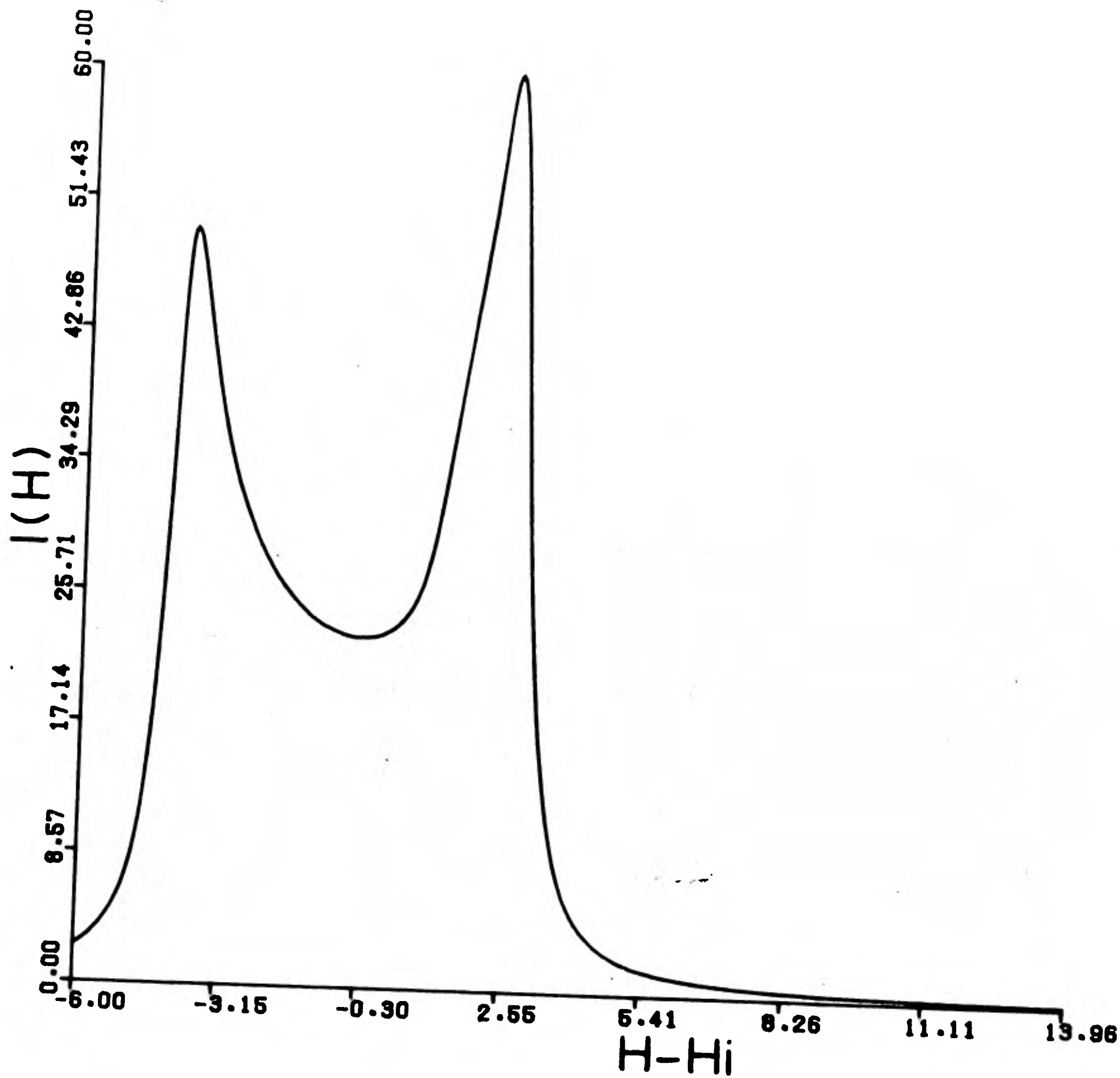


FIGURA 19. Función de absorción para $m = -5/2$.

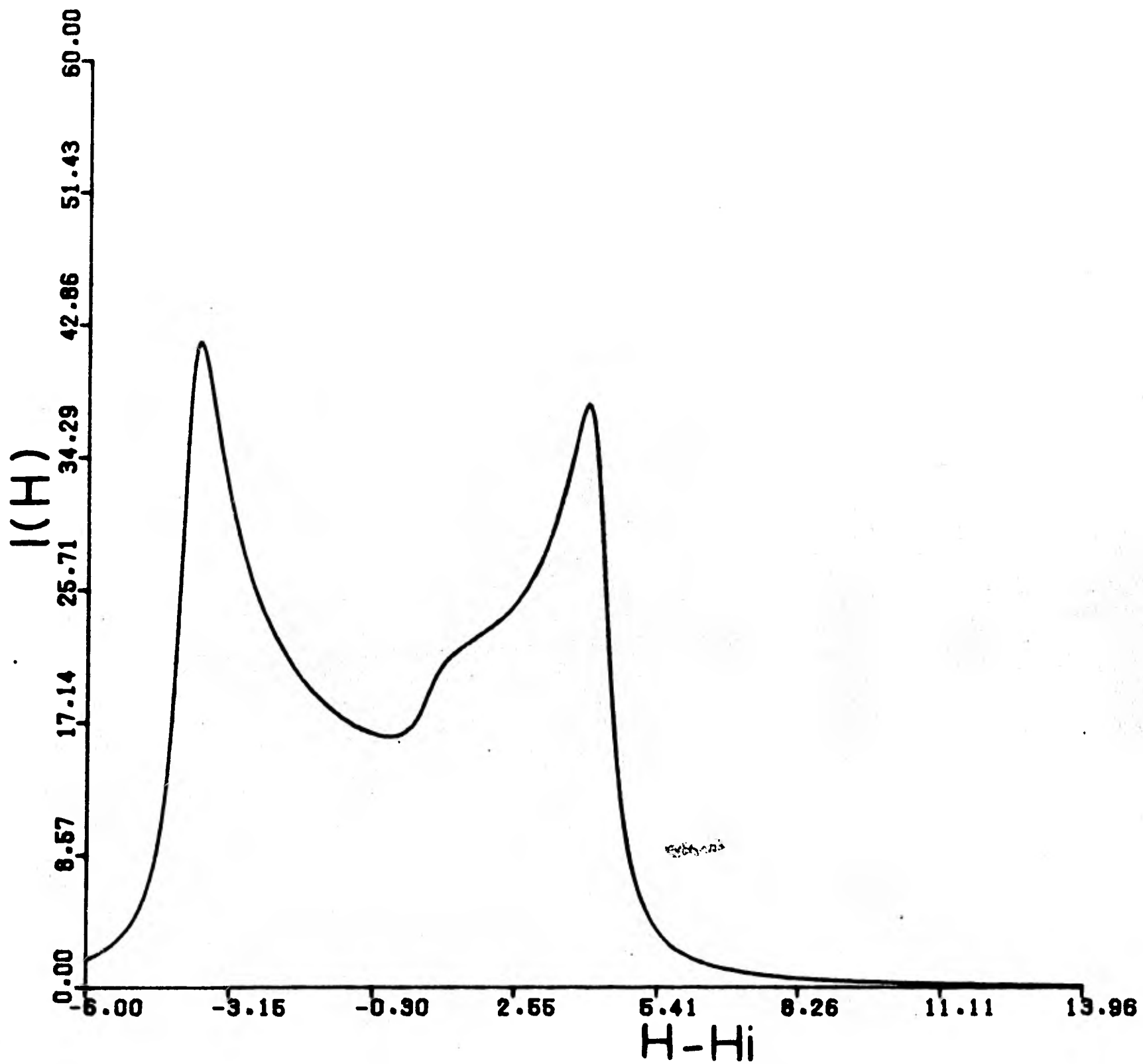


FIGURA 20. Función de absorción para $m = -3/2$.

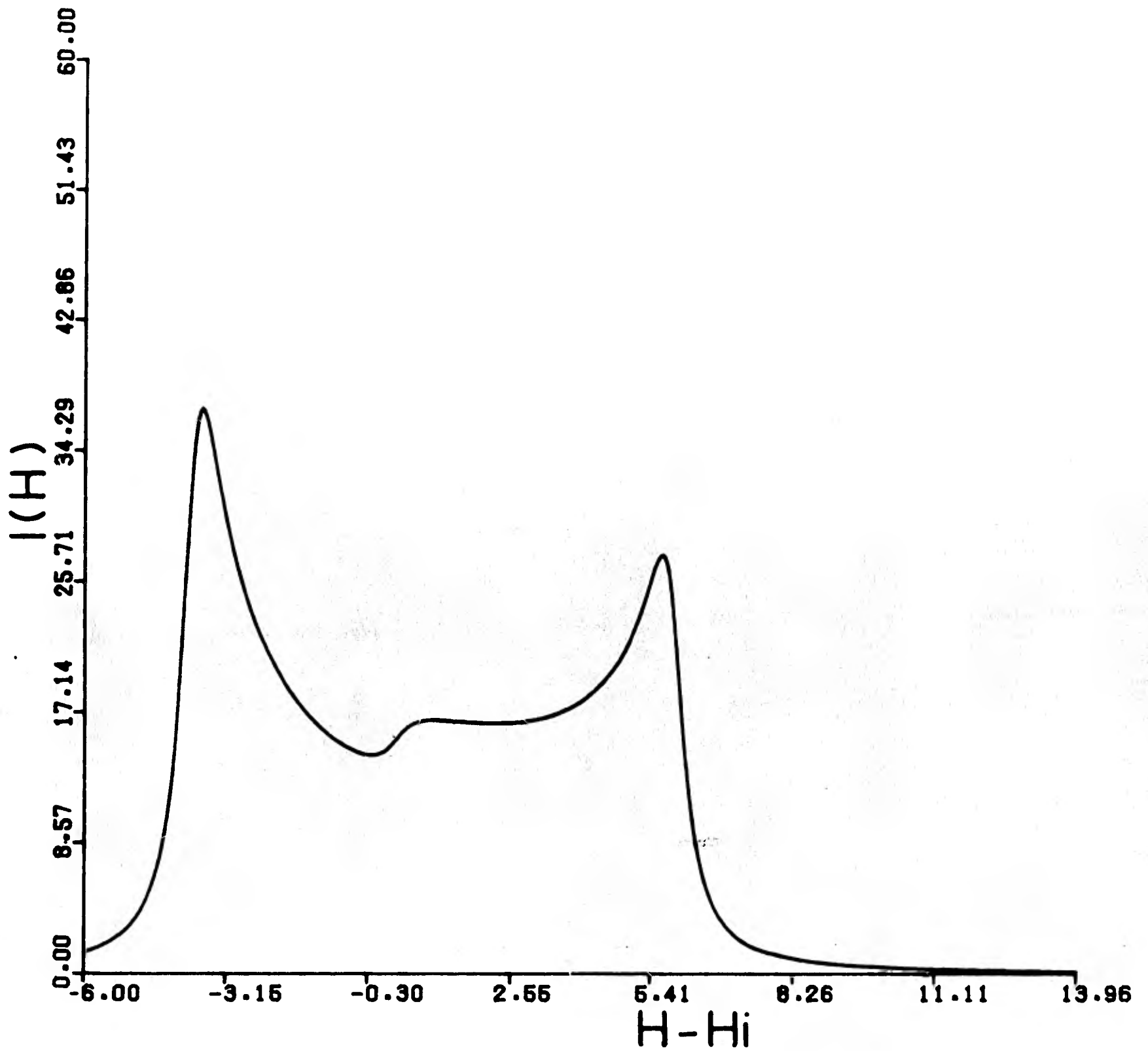


FIGURA 21. Función de absorción para $m = -1/2$.

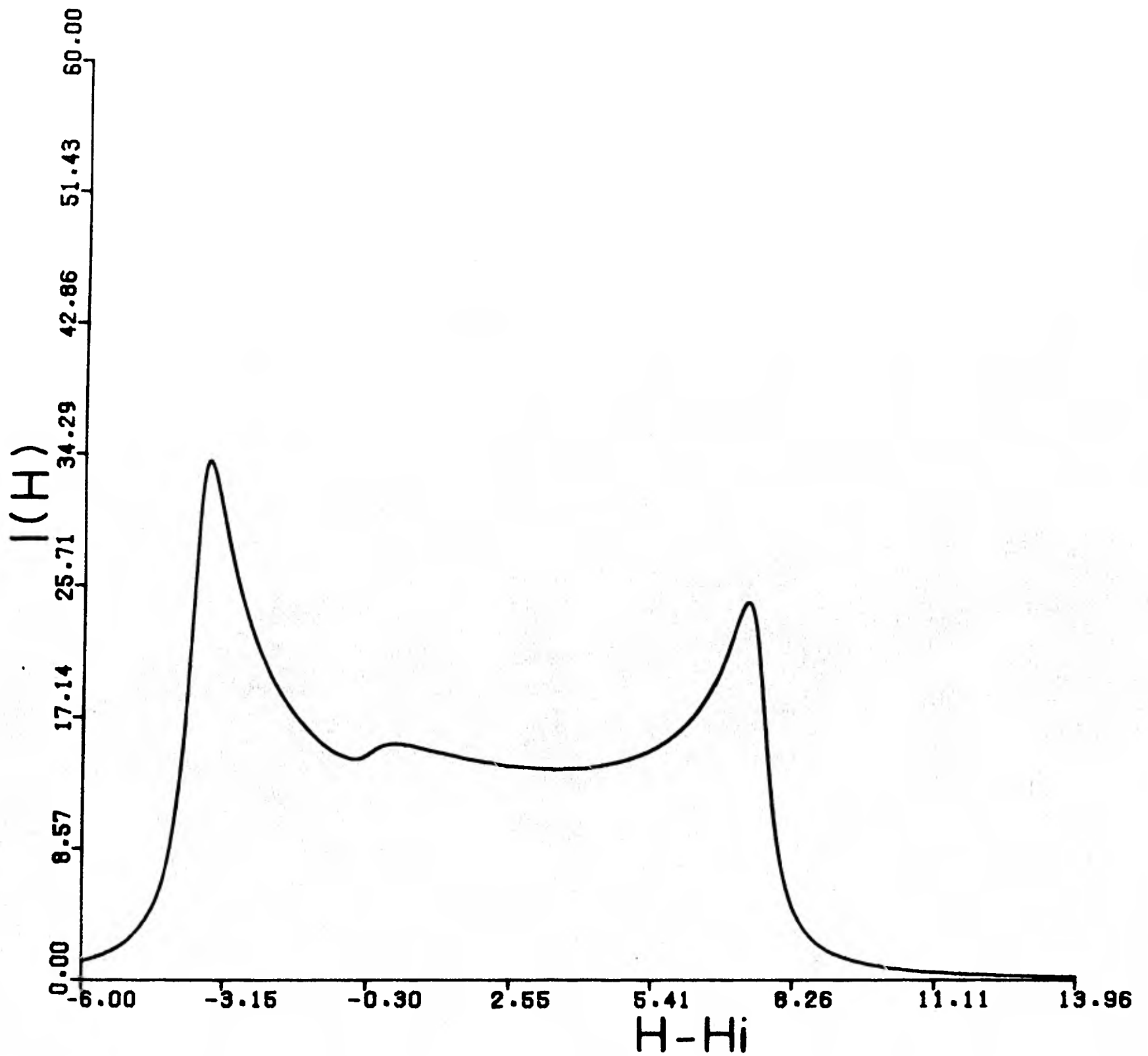


FIGURA 22. Función de absorción para $m = 1/2$.

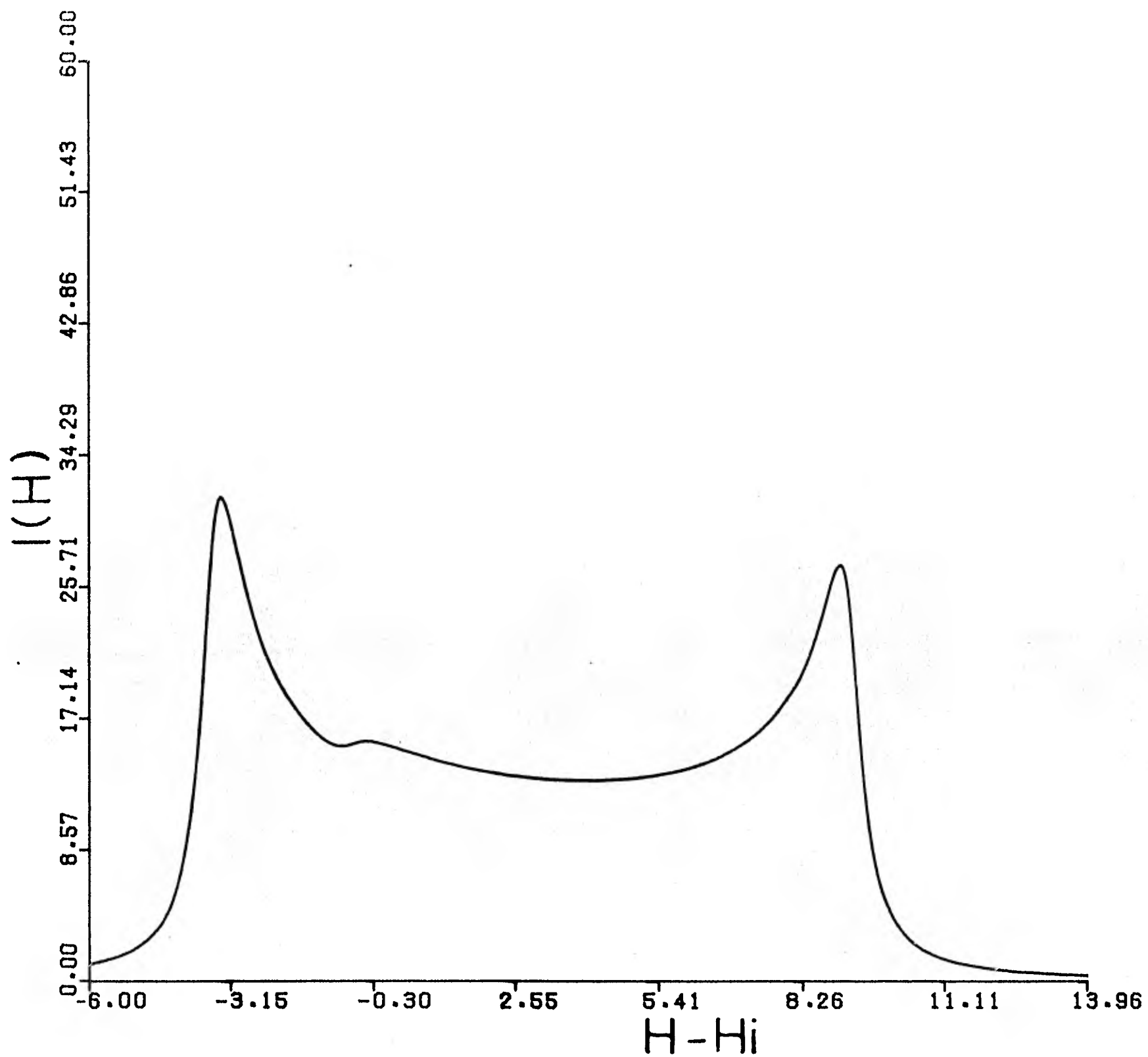


FIGURA '23. Función de absorción para $m = 3/2$.

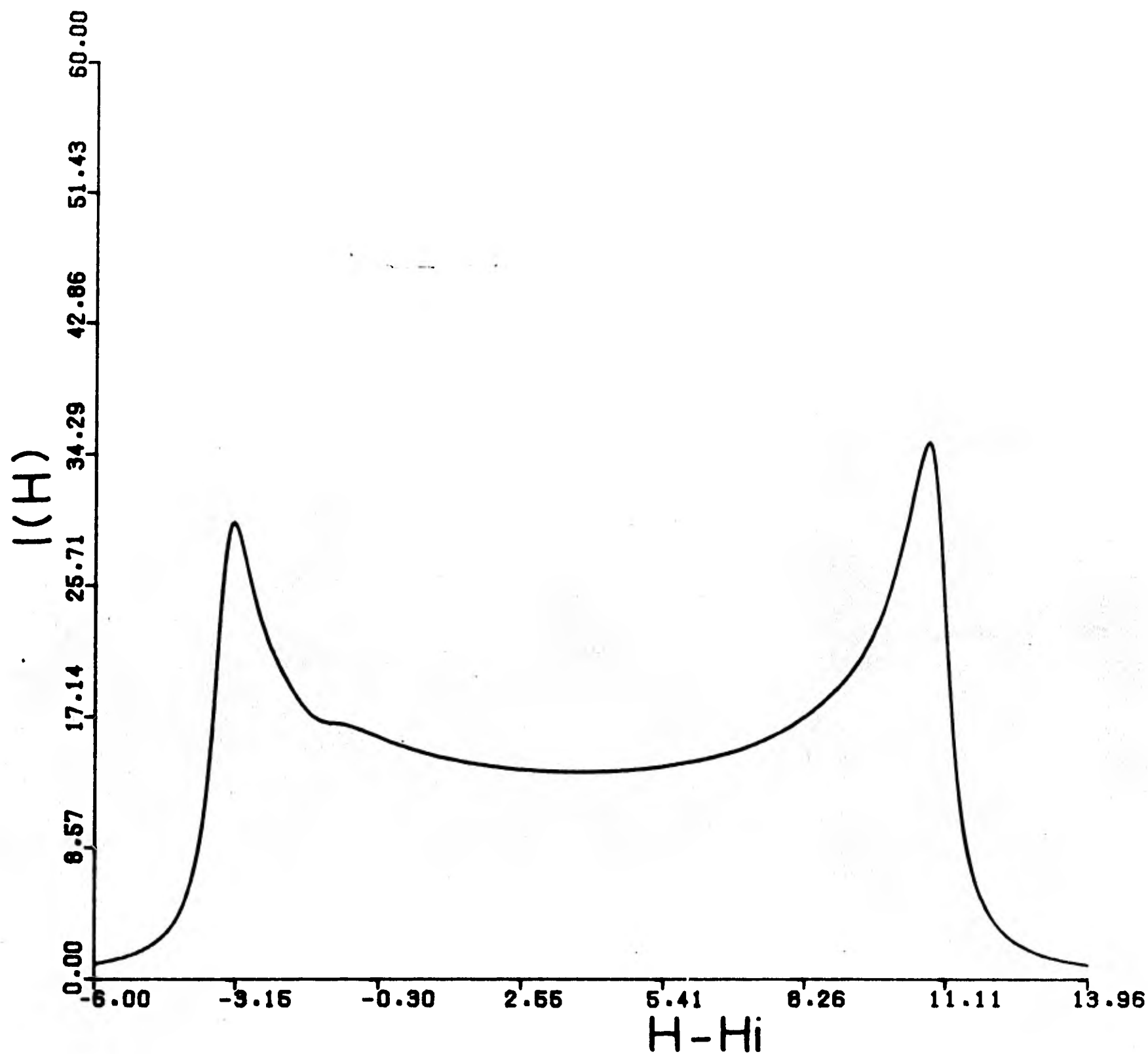


FIGURA 24. Función de absorción para $m = 5/2$.

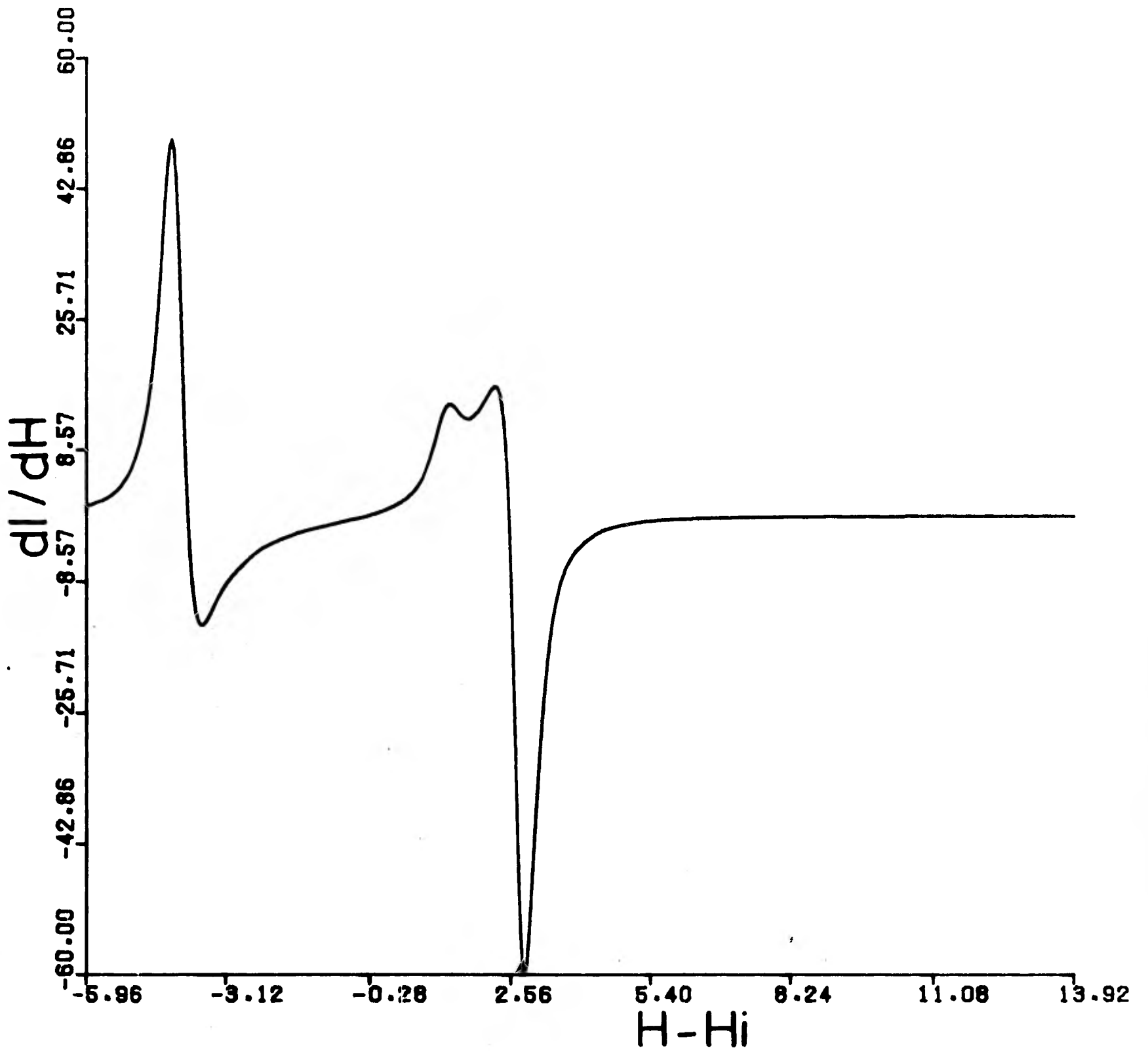


FIGURA 25. Primera derivada de la función de absorción para $m = -5/2$.

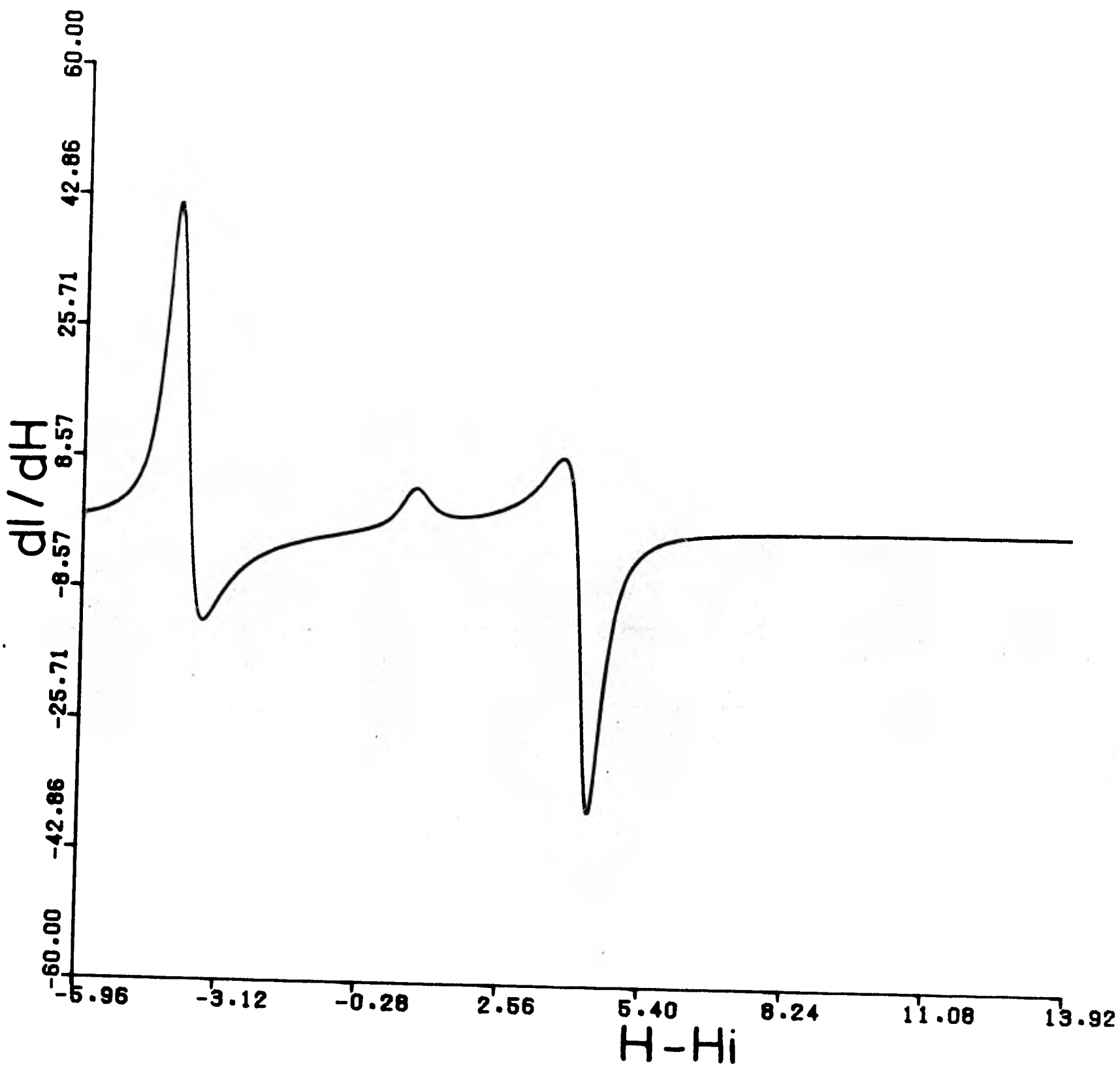


FIGURA 26. Primera derivada de la función de absorción para $m = -3/2$.

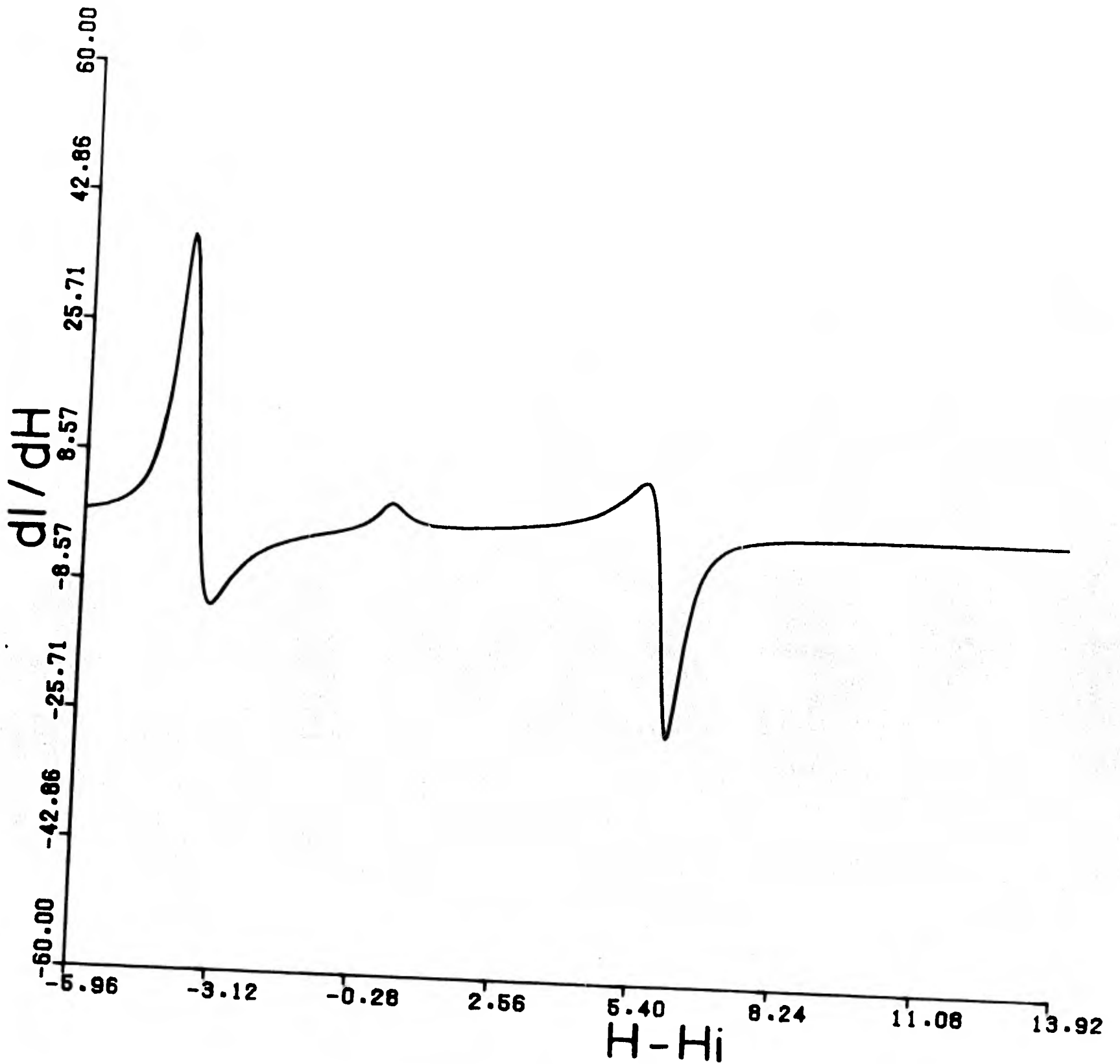


FIGURA 27. Primera derivada de la función de absorción para $m = -1/2$.

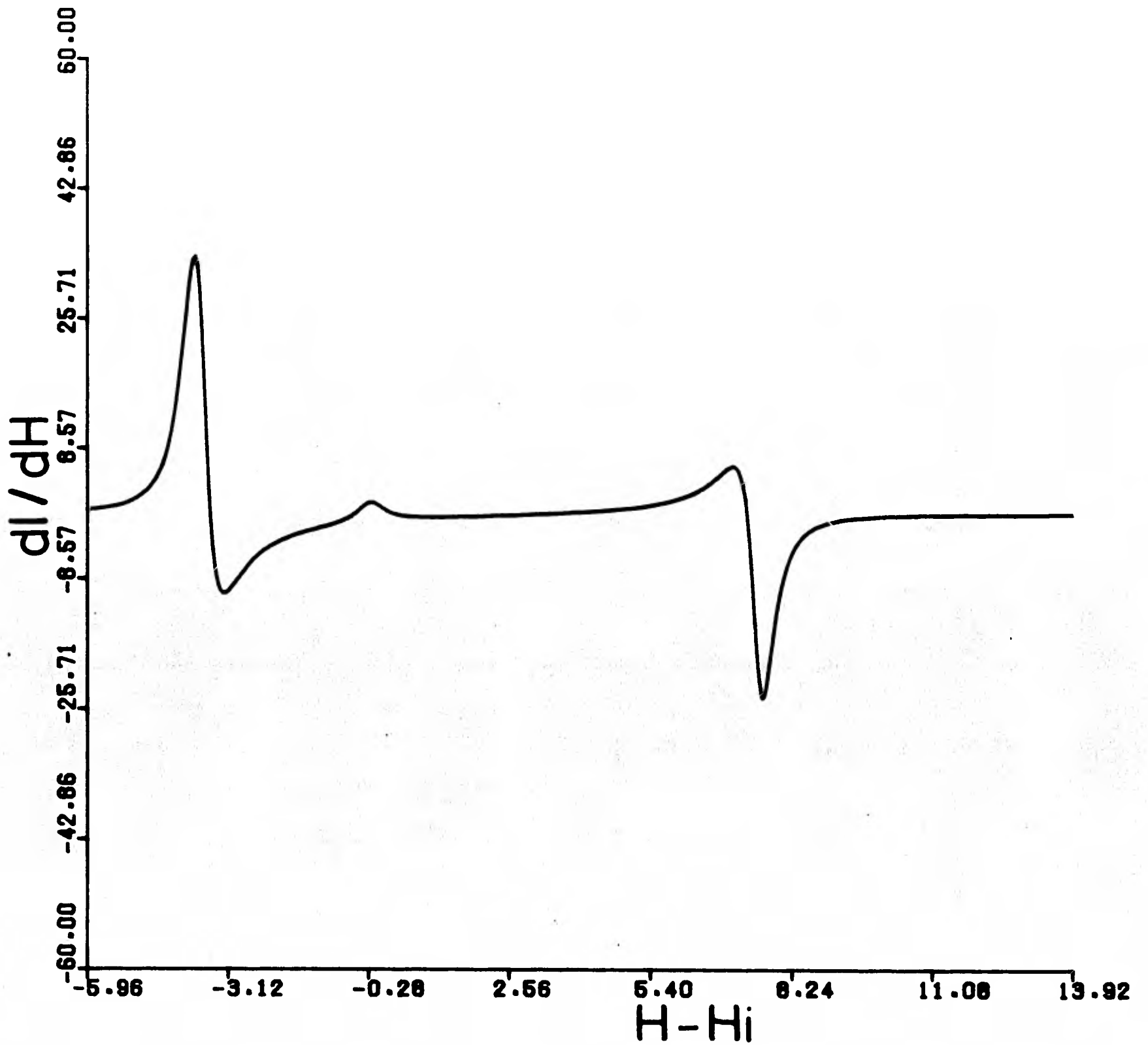


FIGURA 28. Primera derivada de la función de absorción para $m = 1/2$.

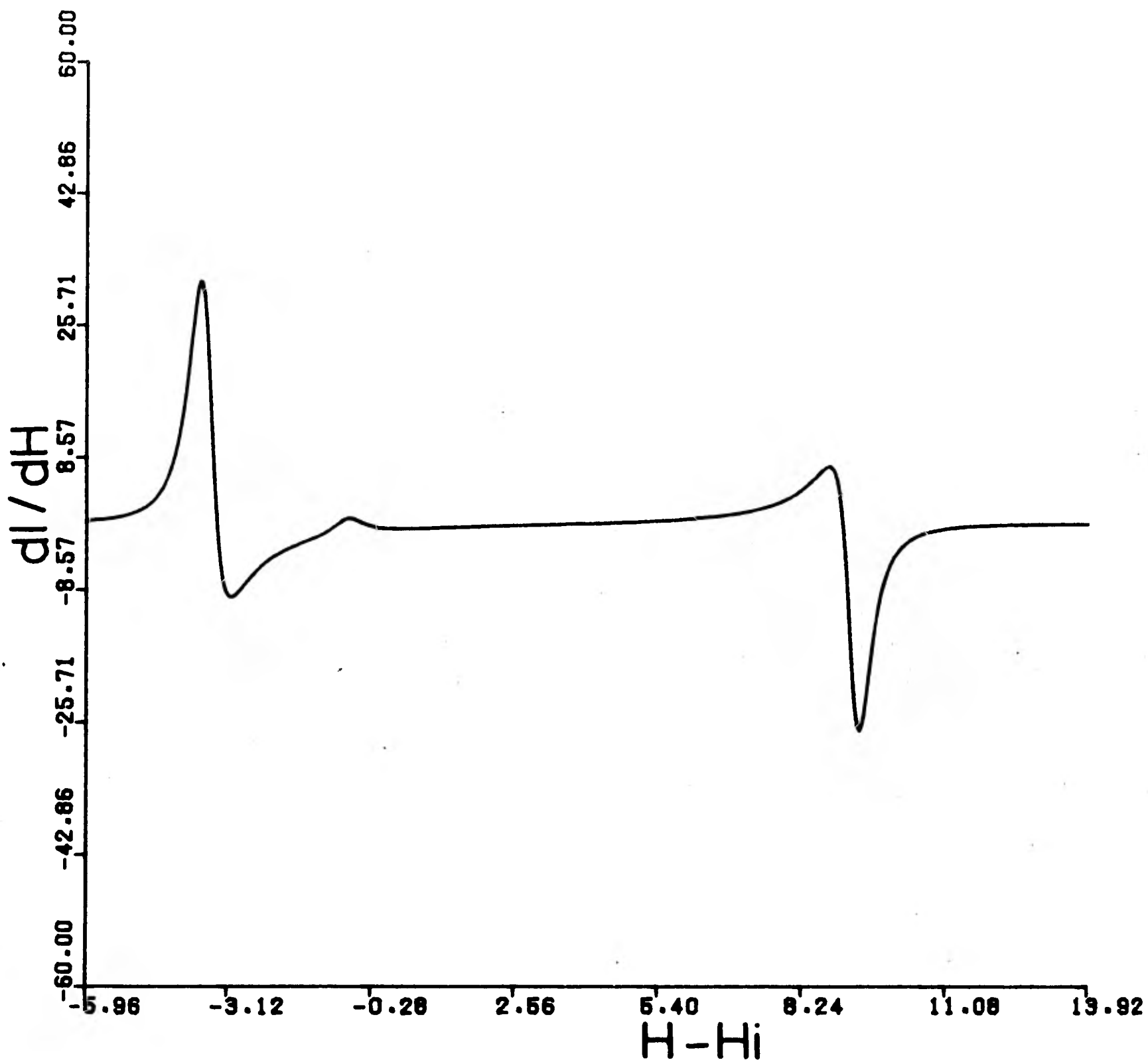


FIGURA 29. Primera derivada de la función de absorción para $m = 3/2$.

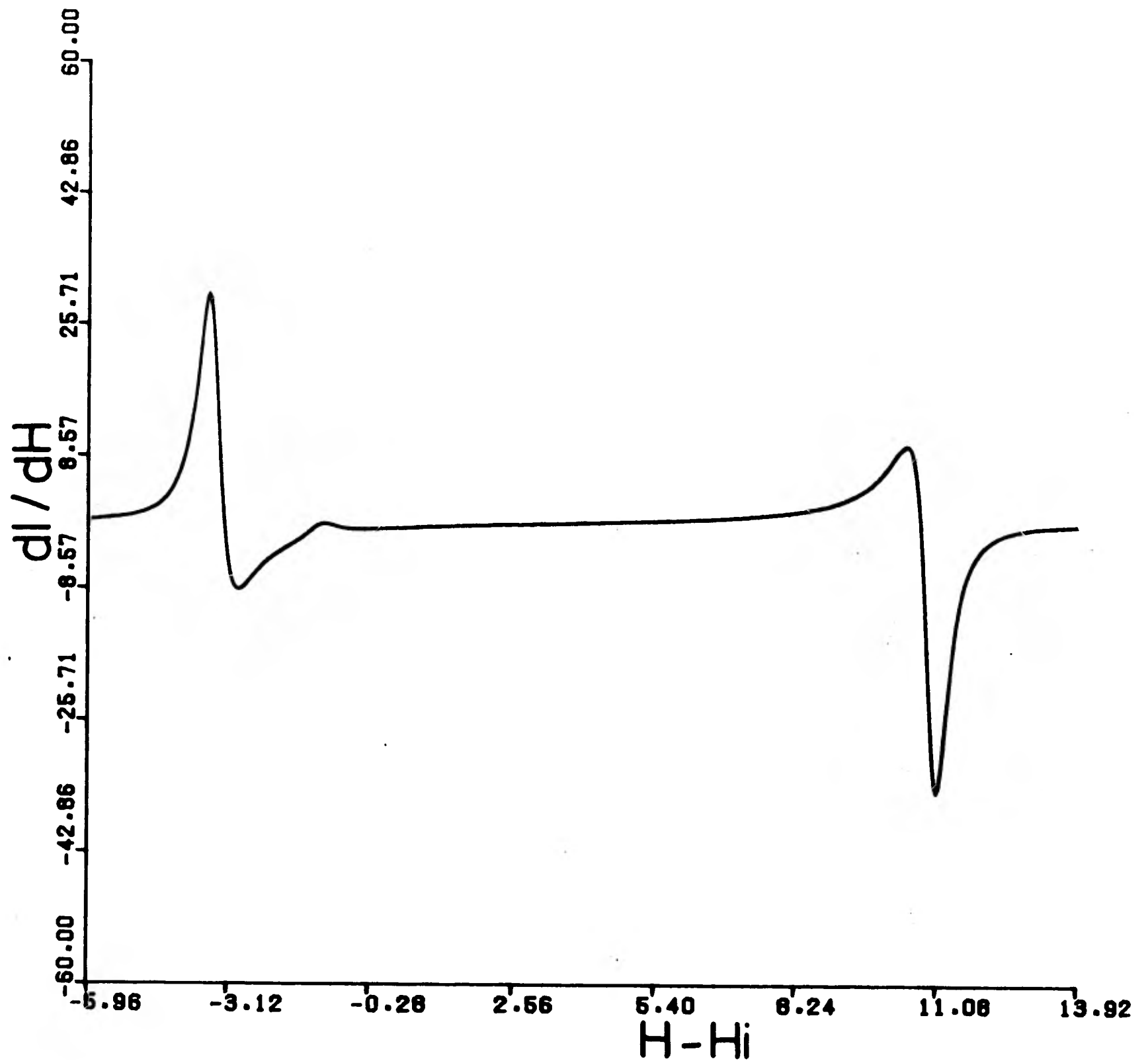


FIGURA 30. Primera derivada de la función de absorción para $m = 5/2$.

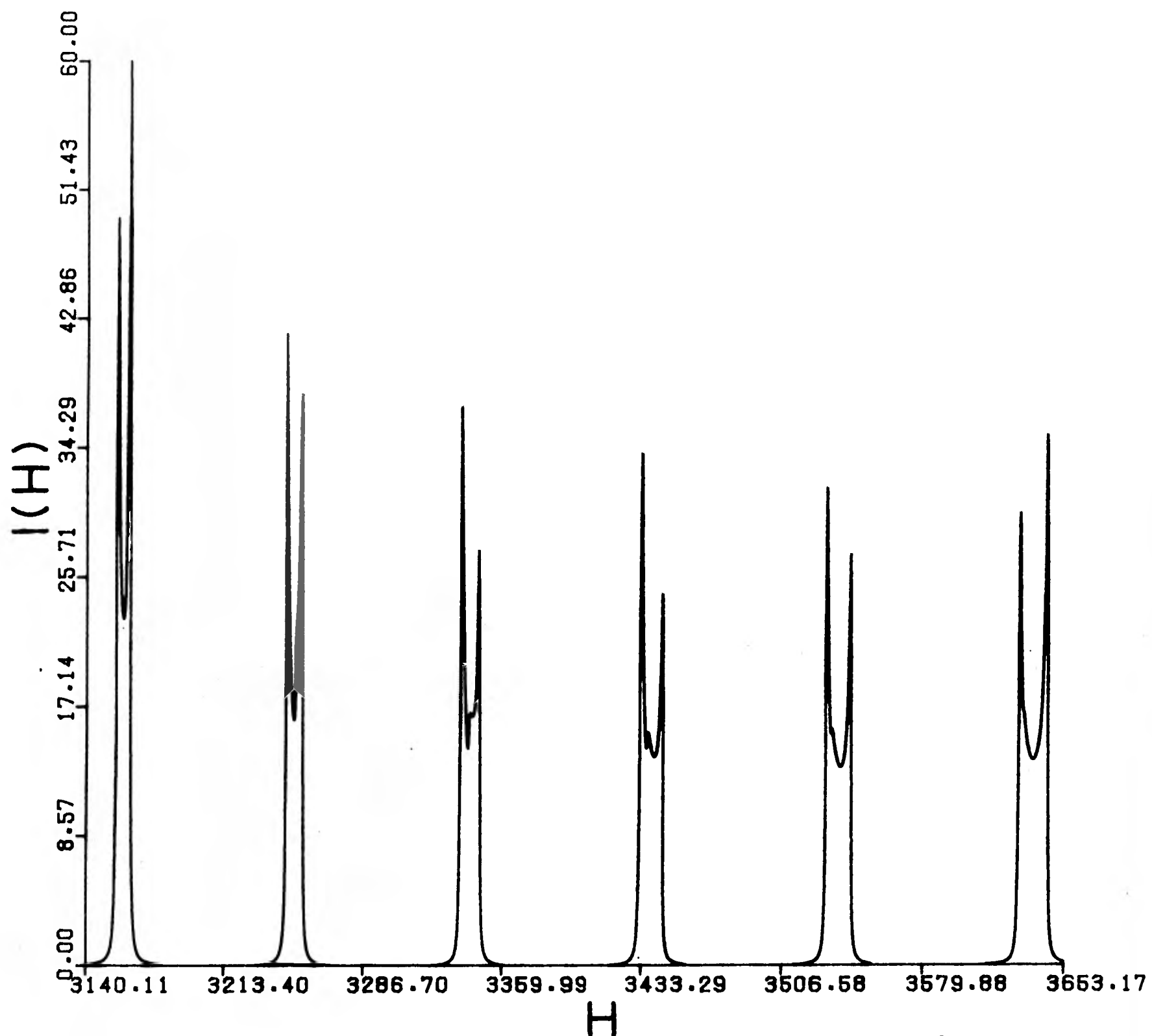


FIGURA 31. Funciones de absorción para iones ${}^6S_{5/2}$ en un campo cristalino de simetría axial y orientados al azar (Incluye el efecto de las probabilidades de transición).

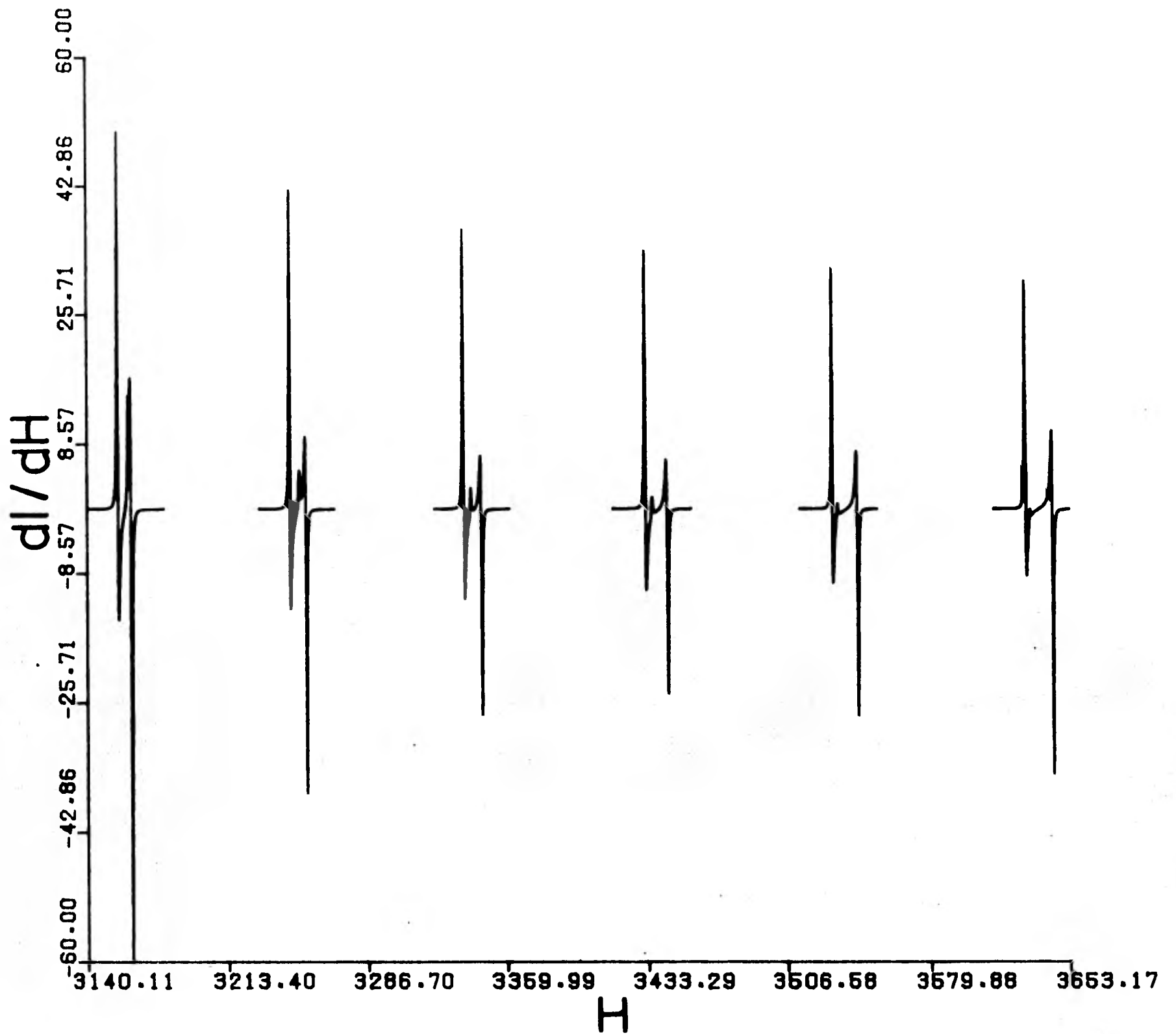


FIGURA 32. Espectro teórico de iones $6S_{5/2}$ en un campo cristalino de simetría axial y orientados al azar (incluye el efecto de las probabilidades de transición).

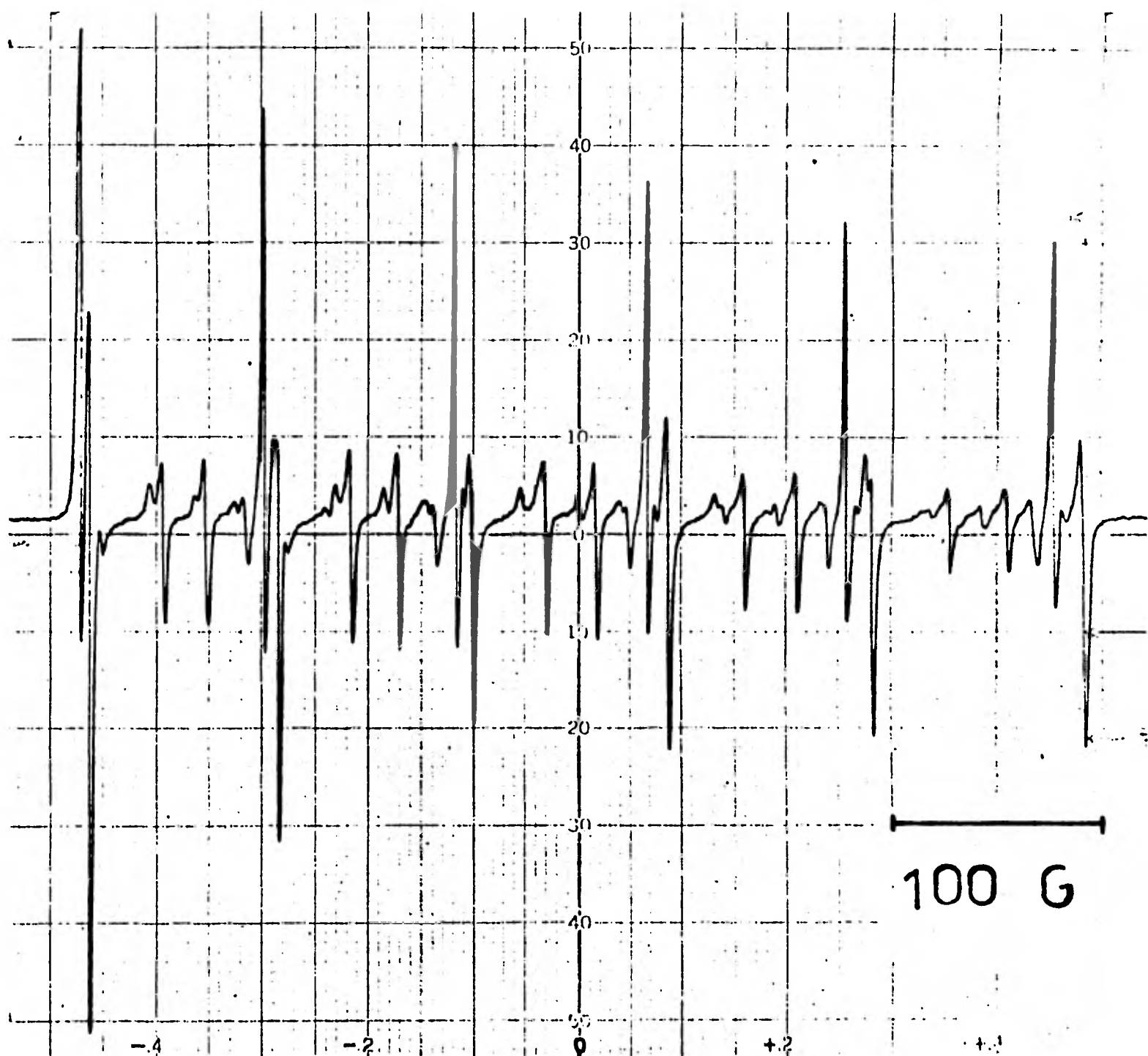


FIGURA 33. Espectro experimental de una muestra de calcita molida.

NOTA: la escala de esta gráfica difiere de la de las gráficas anteriores en un 3%.

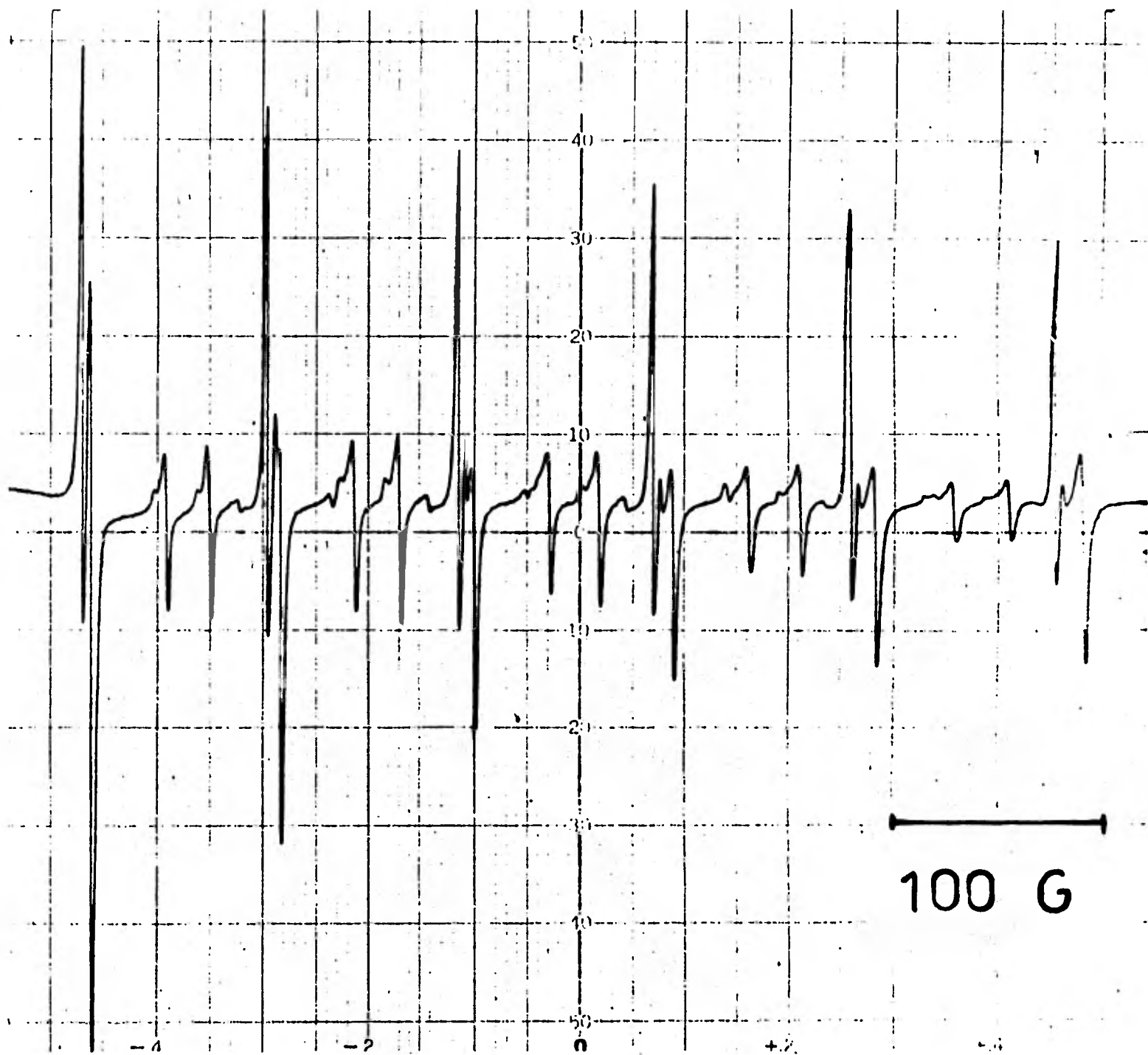


FIGURA 34. Espectro experimental de un precipi
tado de calcita.

CONCLUSIONES.

Se ha obtenido una expresión analítica para la función de absorción de iones ${}^6S_{5/2}$ en un campo cristalino de simetría axial y orientados al azar que incluye, en forma confiable, las probabilidades de transición (figura 35) y la anchura de las líneas.

El espectro obtenido teóricamente predice con suficiente precisión las posiciones de las líneas correspondientes a las transiciones internas de espectros experimentales de calcita; asimismo se obtienen las posiciones de los hombros y divergencias y las alturas relativas de la primera divergencia de cada línea.

La función de absorción obtenida en este trabajo difícilmente se ajustaría a los espectros experimentales de $MgO:Mn^{2+}$ obtenidos por García Martínez en su tesis profesional¹¹ (figura 36).

Se encuentra un ensanchamiento de la segunda divergencia de las tres líneas a campo más alto del es

pectro experimental de calcita, efecto que no puede explicarse por la orientación al azar de los cristallitos ni por las probabilidades de transición. Sería tema para un trabajo posterior el intentar explicar este efecto. Para ello pudiera ser necesario incluir términos del Hamiltoniano de espín que no se consideran en este trabajo¹⁷.

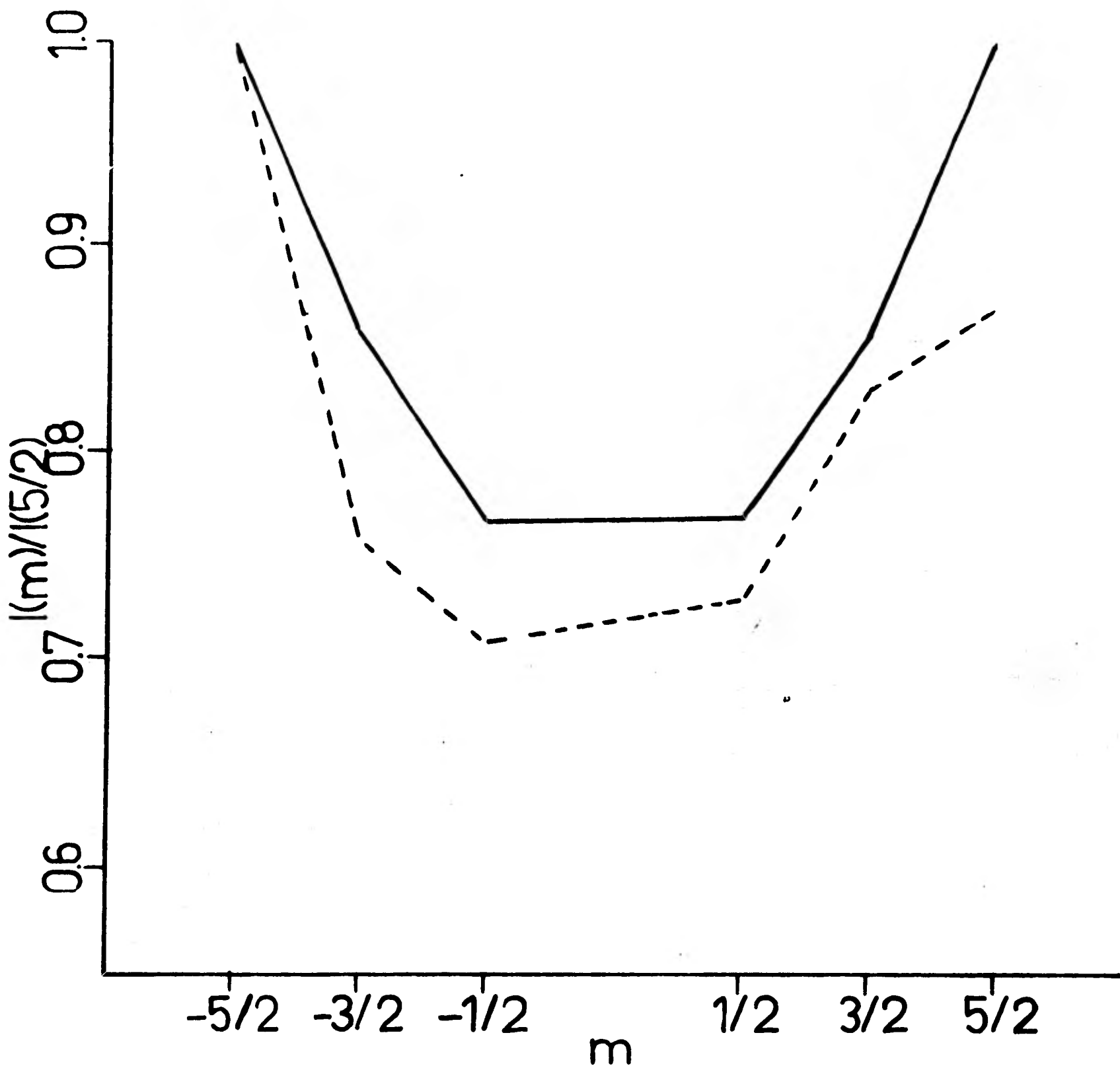


FIGURA 35. Gráfica de intensidades relativas de las funciones de absorción respecto a la primera línea.

———— teórico, - - - - experimental

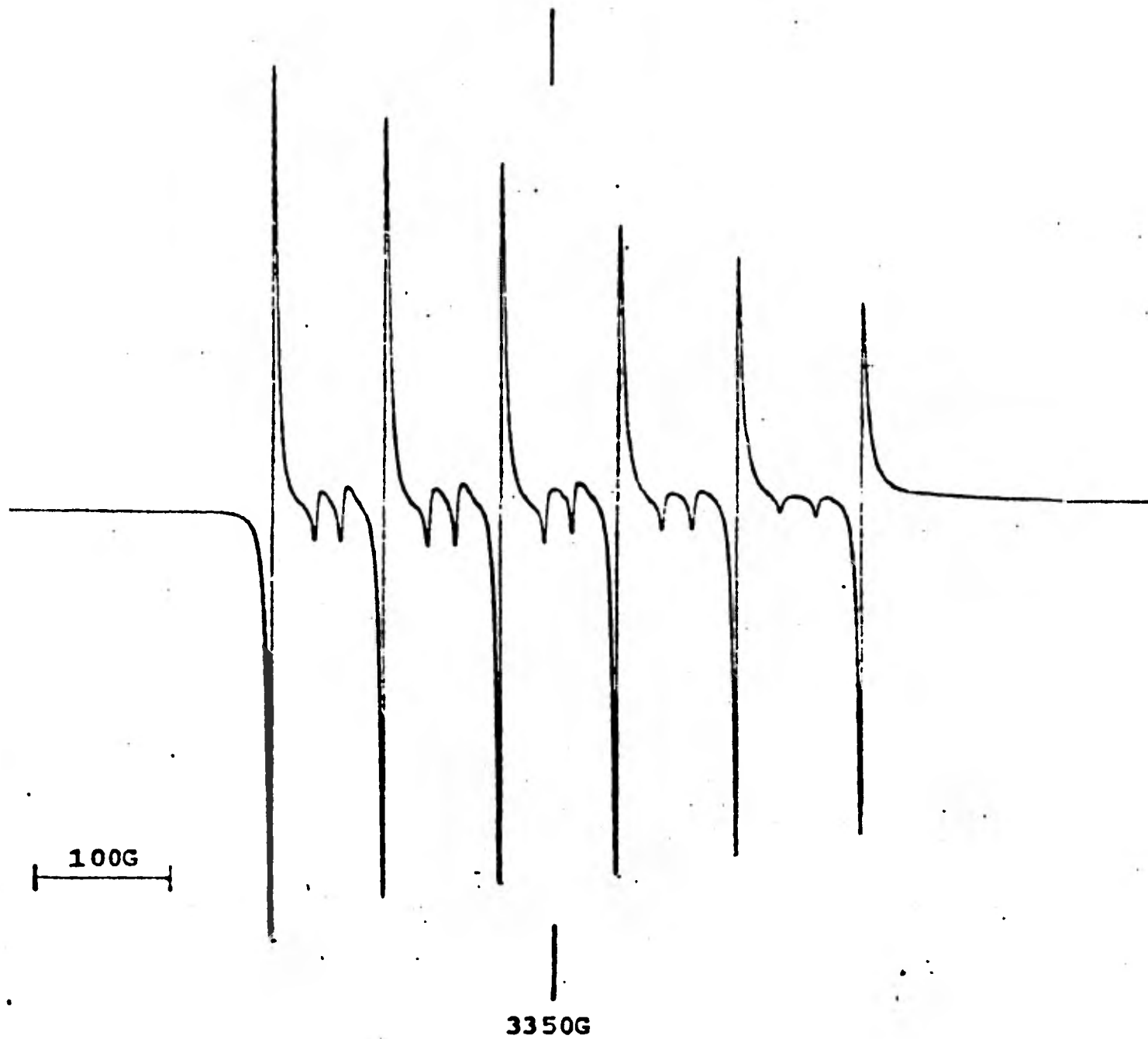


FIGURA 36. Muestra de MgO:Mn²⁺, calcinada a 800 °C por 16 h. en vacío (10⁻⁶ Torr).

Tomada de Jesús García Martínez, "Tesis Profesional".

APENDICE

Programa para evaluar, derivar y graficar las -
funciones de absorción

```
REAL A, F, P, CGAMA, X, LIM1, LIM3, AN
COMPLEX C, AI, Z, Y, Q, THETA, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, AU1, AU2, AU3, COAU,
*CCCI
DIMENSION HF(1000,6), FPS(1000,6), H(1000), FP(1000)
REAL(15,15) NL, N, D, AA, LIM1, LIM3, CGAMA
15 FORMAT(1)
WRITE(6,15) NL, N, D, AA, LIM1, LIM3, CGAMA
XLOC=7.0
YLOC=7.0
TOP=60.0
D2=D*D
AA2=AA*AA
HD=7400.0
HD2=HD*HD
EM=2.5
AL=PI
AH=(LIM2-LIM1)/AN
AI=CMPLX(0.0,1.0)
YMAX=0.0
XMAX=0.0
XMIN=10000.0
DO 400 LL=1,NL
  CM2=EM*EM
  A=(16.0+140.0*AA*EM/HC)*D2/HC
  B=(-12.0*AA2*D*EM)/HC-(20.0+140.0*AA*EM/HC)*D2/HC
  H=(14.0*AA2*D*EM)/HC+(2.0+(2.0*AA*EM)/HC)*D2/HC
  X=5*BT(-B/(2.0*A))
  HIS=HG+AA*EM-(AA2*(35.0/4.0-EM2))/(2.0*HD)-(AA*AA2*EM*(65.0/2.0-2.0*EM2))/(4.0*HD2)
  HI=LIM1
  CALL CLS(A,B,C2,HD2,EM2,AA2,C1,C2,C3,C4,C5)
  DO 20 I=1,N
    HP(I,LL)=HI+HIS
    HF(I,LL)=HI
    IF (HF(I,LL).LT.XMIN) XMIN=HF(I,LL)
```

```
IF (HP(I,LL).GT.XMAX)XMAX=HP(I,LL)
C=CPLX(K+I1,-GGAMA/2.0)
Z=CSQRT(C/A)
Q=CSQRT(Z)
Y=-C/(2.0*CSQRT(A+C))
THETA=AI*CLOG(Y+AI*CSQRT(1.0-Y*Y))/2.0
A1=X*X+2.0*C*X*CCOS(THETA)+Q*Q
A2=X*X-2.0*Q*X*CCOS(THETA)+Q*Q
A3=1.0+2.0*C*CCOS(THETA)+Q*Q
A4=1.0-2.0*Q*CCOS(THETA)+Q*Q
A5=X*X+2.0*AI*Q*X*CSIN(THETA)-Q*Q
A6=X*X-2.0*AI*Q*X*CSIN(THETA)-Q*Q
A7=1.0+2.0*AI*Q*CSIN(THETA)-Q*Q
A8=1.0-2.0*AI*Q*CSIN(THETA)-Q*Q
COEF=(C3+C4*C+C5*C*C)
COLE=1.0
COAU=COEF/(B.0*A*Q*Q*C)
AU1=COAU*(1.0/CCOS(THETA)*CLOG(A1/A2)+AI/CSIN(THETA)*CLOG(A5/A6))
AU2=COAU*1.0/CCOS(THETA)*CLOG((A3*A2)/(A4*A1))
AU3=COAU*AI/CSIN(THETA)*CLOG((A7*A6)/(A8*A5))
FAU1=AIMAG(AU1)
FAU2=AIMAG(AU2+AU3)
FAB1=FAU1+FAU2
CALL FAF(A,P,C,AI,X,C1,C2,FAB1)
FALC=FAB1+FAU2
IF (FABS.GT.YMAX)YMAX=FABS
FPS(I,LL)=FAB1
IF (FABS.GT.YMAX)YMAX=FAB2
FPS(I,LL)=FAB2
20 H1=H1+AH
IF (H1.GT.1.0)
401 CONTINUE
YMAXT=TOP/YMAX
YMAX=0.0
DO 401 LL=1,NL
DO 51 I=1,N
FP(I)=FPS(I,LL)*YMAXT
H(I)=HP(I,LL)
21 CONTINUE
*FCTL(0,102)(H(I),FP(I),I=1,N)
CALL CFF(F,FP,N,C,XMIN,XMAX,XLON,0.0,TOP,YLOW)
CALL CPAF(H,FP,N,H(1),H(N),XLON,0.0,TOP,YLON)
N1=N-1
DO 30 J=2,N1
I=J-1
FPS(I,LL)=CFRIVI(H,FP,N,H(J),S2)
```

```
      HF(I,LL)=H(J)
      A=SFAC=ABS(FPS(I,LL))
      IF (ABS(AE-YMAX)R,8,0
9      YMAX=ABS(A)
      GO TO 8
10     WRITE(6,14)H(J)
11     CONTINUE
401    CONTINUE
      NN=NN-1
      YMAXT=TOP/YMAX
      DO 402 LL=1,NN
      DO 403 I=1,NN
      FF(I)=FPS(I,LL)*YMAXT
      H(I)=HF(I,LL)
23    CONTINUE
      WRITE(6,102)(H(I),FP(I),I=1,NN)
      CALL GDF(H,FP,NN,6,YMIN,XMAX,XLON,-TOP,TOP,YLON)
      CALL GDAF(H,FP,NN,H(1),H(NN),XLON,-TOP,TOP,YLON)
402    CONTINUE
      CALL FINAL
102   FORMAT(//,7(2X,F7.2,1X,F8.3))
14   FORMAT('14.7,20'  ERROR RETURN FROM DERIV1.)
      STOP
      END
```

```
SUBROUTINE CFS(A,B,D2,H2,BM2,AA2,C1,C2,C3,C4,C5)
  BETA=D2/(2.0*H2)*(4495.0-512.0*BM2)
  GAMA=1.0-AA2/(8.0*H2)*(35.0-4.0*BM2)+D2/H2
  FA=F/A
  CAL=1.0+BA
  ABETA=BETA/A
  C1=-BLTA*CAR*(2.0+ETA*(EA+CAB))
  C2=2.0*ETA*AF*TA*CAF
  C3=CAMA
  C4=-ABETA*(ETA*CAR*CAB+2.0)
  C5=ABETA*ABETA
  RETURN
  END
```

```
SUBROUTINE FAF(A,B,C,AT,X,C1,C2,FAF1)
  C1=1.0+ASG*(A/F)*AT
  C2=1.0+ASF*(A/F)*AT
  FAF1=(1.0-ASG*X)/(1.0+ASG*X)
  FAF2=(1.0-ASF*X)/(1.0+ASF*X)
  FAF3=(1.0-ASG*X)/(1.0+ASG*X)
  FAF4=(1.0-ASF*X)/(1.0+ASF*X)
  FAF5=(1.0+ASG*C)*AT/(2.0*AH)
  FAF6=(C*PT(C/A)*CLOG(B1)-C*PT(F/A)*CLOG(C3))
  FAF7=(C*PT(C/A)*CLOG(B2/P1)-C*PT(F/A)*CLOG(C4/P3))
  A11=FAF2*FAF3
  A12=FAF4*FAF5
  FAF1=FAF1+A11+A12
  RETURN
  END
```

BIBLIOGRAFIA

- 1.- D. Codirski, R. L. Nelson y A. J. Tench, Trans. Faraday Soc. 65, 2740 (1969).
- 2.- V. Beltrán-López y J. Castro-Tello, J. Mag. -- Res. 39, 437 (1980).
- 3.- J. Kliava y J. Purans, J. Mag. Res. 40, 33 (1980).
- 4.- G. E. Pake y T. L. Estle, "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", --- pp 216-217, W. A. Benjamin, Reading, Massachu-- setts, 1973.
- 5.- B. Bleaney y R. S. Rubins, Proc. Phys. Soc. Lon don 77, 103 (1961); 78, 778 (1961).
- 6.- Elsa Feher, Phys. Rev. 136, A 145 (1964).
- 7.- H. W. de Wijn y R. F. van Balderen, J. Chem. -- Phys. 46, 1381 (1967).
- 8.- Yona Siderer y Zeev Luz, J. Mag. Res. 37, 449 - (1980).
- 9.- J. D. McGervey, "Introducción a la Física Moder na", pp 340-344, Trillas, México, 1975.
- 10.- G. E. Pake y T. L. Estle, Op. cit. p 44.
- 11.- J García Martínez, Tesis Profesional. UNAM, 1980.
- 12.- B. T. Allen, J. Chem. Phys. 43, 3820 (1965).

- 13.- S. Eidels-Dubovoi y V. Beltrán-López, J. Mag. Res. 32, 441 (1978).
- 14.- E. U. Condon y G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", p 34, Cambridge University -- Press, Cambridge, 1967.
- 15.- I. S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik, "Tables of -- Integrals, Sums, Series and Products", p 67, - Academic Press, New York, 1980.
- 16.- M. Abramowitz e I. A. Stegun, "Handbook of Ma- thematical Functions", p 80, Dover, New York, 1972.
- 17.- V. Lupei, A. Lupei e I. Ursu, Phys. Rev. 6 B 4125 (1972).