

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



Variación de los parámetros del Hamiltoniano de espín
con la temperatura, en $KCl: Eu^{2+}$

T E S I S

que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

(FISICA)

P R E S E N T A :

MARIA CRISTINA PIÑA BARBA

México, D. F.

1980

TESIS CON
FOLIO DE ORIGEN

00382

6

24

1978
MAY 24 1980
LIBRARY



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.

I N D I C E

Introducción	1
Teoría	3
Técnicas Experimentales	24
Resultados	31
Conclusiones	41
Figuras	45
Apéndices	67
Tablas	82
Bibliografía	91

I N T R O D U C C I O N

El Hamiltoniano de espín para iones Eu^{2+} en halogenuros alcalinos, cuando están ocupando sitios ortorrómbicos está dado por⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & g \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + b_4^4 O_4^4) \\ & + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^2 O_6^2 + b_6^4 O_6^4 + b_6^6 O_6^6) + A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \end{aligned} \quad \dots(1)$$

donde el primer término representa la interacción Zeman, siendo \mathbf{S} e \mathbf{I} operadores que corresponden al espín electrónico y al espín nuclear respectivamente del Eu^{2+} ; O_n^m son los operadores de espín desarrollados por Elliot y Stevens^(2,3); b_n^m son coeficientes que pueden ser determinados experimentalmente, y el último término representa la interacción hiperfina.

Los coeficientes b_n^m han sido determinados por medio de técnicas de Resonancia Paramagnética - Electrónica (RPE), para lo cual ha sido necesario desarrollar el potencial de campo cristalino, considerando los diferentes sitios que pueden presentarse, suponiendo por ejemplo, que la compensación de carga requerida por la substitución de un catión de carga $1+$ por un ión europeo de carga $2+$, es a través de la formación del complejo Eu^{2+} - vacancia.

Los valores obtenidos para los coeficientes b_n^m del Hamiltoniano de espín, de halogenuros alcalinos con impurezas de Eu^{2+} , han sido determinados en su mayor parte a temperatura ambiente. En la

Tabla I se presentan los que han sido publicados.

El objetivo principal de este trabajo es el iniciar un estudio sobre la dependencia con la temperatura de los coeficientes b_n^m del Hamiltoniano de espín para cristales halogenuros alcalinos con impurezas divalentes. Este trabajo es sólo el inicio ya que únicamente abarca dicho estudio para el caso del Eu^{2+} en KCl en un intervalo de temperaturas de 87 °K a 573 °K.

I.- T E O R I A

Para entender el espectro de RPE de un ión paramagnético en un cristal de halogenuro alcalino, es necesario calcular los nuevos niveles de energía del ión en presencia de un campo eléctrico cristalino. Para ello consideraremos primero un ión libre y veremos cómo se modifican sus niveles de energía por la presencia de los campos eléctrico cristalino y por un campo magnético uniforme externo.

ION LIBRE.

El estado base para el ión Eu^{2+} resulta ser $^8\text{S}_{7/2}$, el cual se determina usando las Reglas de Hund, siendo su configuración electrónica $4f^7$.

De la teoría cuántica sabemos que el cálculo de las energías electrónicas implica resolver la ecuación de Schrödinger⁽⁴⁾:

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi$$

donde \mathcal{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ la función de onda de los electrones considerados y E el eigenvalor de la energía correspondiente a la eigenfunción Ψ .

Para cada electrón del ión considerado, la función Ψ es diferente y está caracterizada por los números cuánticos propios.

El Hamiltoniano está dado por la suma de los siguientes términos:

$$T = \sum_i (p_i)^2 / 2m \quad \text{energía cinética de los electrones} \quad \dots(2)$$

$$V_{en} = - \sum_i Ze^2 / r_i \quad \text{energía de interacción electrostática de los electrones con el núcleo} \quad \dots(3)$$

$$V_{ee} = \sum_i \sum_j e^2 / r_{ij} \quad \text{energía de interacción electrostática entre electrones} \quad \dots(4)$$

$$V_{LS} = \sum_i \sum_j A_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{L}_j \quad \text{energía de interacción entre el momento angular orbital y el momento de espín de los electrones} \quad \dots(5)$$

$$V_{LL} = \sum_i \sum_j B_{ij} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j \quad \text{energía de interacción entre los momentos angulares orbitales de los electrones.} \quad \dots(6)$$

$$V_{SS} = \sum_i \sum_j C_{ij} \left\{ \frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right\} \quad \text{energía de interacción entre los espines electrónicos} \quad \dots(7)$$

$$V_{SI} = 2\gamma M_S M_N \sum_i \left\{ \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}_i}{r_i^3} - \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} \right\} \quad \text{energía de interacción entre el espín electrónico y el nuclear.} \quad \dots(8)$$

$$V_{LI} = D \sum_i \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}_i}{2\pi r_i^3} \quad \text{energía de interacción entre el momento angular electrónico y el momento de espín nuclear.} \quad \dots(9)$$

además de otros términos que son de menor orden y para propósitos prácticos son despreciables, como las interacciones cuadrupolares V_Q debidas a la interacción entre nucleones y electrones. Así el Hamiltoniano del ión libre queda dado por:

$$\mathcal{H}_0 = T + V_{en} + V_{ee} + V_{LS} + V_{LL} + V_{SS} + V_{SI} + V_{LI} \quad \dots(10)$$

El orden de magnitud de éstos términos puede ser estimado a partir del espectro atómico observado^(5,6) y es:

$$\left. \begin{aligned} (T + V_{en} + V_{ee}) &\sim 10^5 \text{ cm}^{-1} & ; & & (V_{LS} + V_{LL}) &\left. \begin{aligned} &\sim 10^2 \text{ cm}^{-1} & \text{para el grupo de Fe.} \\ &\sim 10^3 \text{ cm}^{-1} & \text{para las tierras raras y el grupo} \\ & & \text{de Uranio.} \end{aligned} \right\} \\ V_{SS} &\sim 1 \text{ cm}^{-1} & ; & & (V_{LI} + V_{SI}) &\sim \text{de } 10^{-1} \text{ a } 10^{-3} \text{ cm}^{-1} & ; & & V_Q &\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right.$$

Las interacciones no consideradas tienen magnitudes mucho menores que éstas. Usando técnicas de RPE, sólo podemos detectar transiciones entre niveles que estén separados por energías del orden de 10^{-4} cm^{-1} , lo que nos restringe a analizar los niveles de energía del estado base. Esto permite olvidarse de interacciones que causan desdoblamientos mucho mayores y tratar sólo con los términos del Hamiltoniano de ese orden de magnitud.

Para las tierras raras los efectos dominantes sobre los niveles de energía de un ión son: el campo magnético externo, el campo eléctrico cristalino, el acoplamiento espín-órbita y la interacción con el núcleo del ión paramagnético.

Así que los términos del Hamiltoniano que nos interesa desarrollar son: la interacción Zeeman ó interacción con el campo magnético externo, el campo eléctrico cristalino, y la interacción hiperfina ó interacción con el núcleo del ión paramagnético.

Todas estas contribuciones dependen del momento magnético de espín, por lo que el Hamiltoniano que nos interesa está dado por:

$$\mathcal{H}_S = V_{LS} + V_C + V_H + V_N = \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_N \quad \dots(11)$$

y se conoce como Hamiltoniano de espín, donde V_{LS} es la interacción espín-órbita, V_C es la interacción de campo cristalino, V_H la interacción Zeeman y V_N es la interacción con el núcleo del ión paramagnético.

Debido a que el estado base del ión Eu^{2+} es un estado S, el término $V_{LS} = 0$, por lo que sólo desarrollaremos los otros tres términos.

A. Interacción Zeeman.

Se llama desdoblamiento Zeeman al sufrido por los niveles de energía del ión como resultado de la interacción del momento magnético neto del átomo con el campo magnético externo. Si denotamos a este momento magnético por μ y al campo externo por H , de la teoría electromagnética clásica⁽⁷⁾ obtenemos:

$$\mathcal{H}_Z = - (\mu \cdot H) \quad \dots(12)$$

El momento magnético neto del ión lo podemos expresar como la suma vectorial de los momentos angulares orbitales y los magnéticos de espín de los electrones:

$$\mu = - \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \frac{e}{m} \mathbf{l}_i + \frac{e}{m} \mathbf{s}_i \right\} = - \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = - \frac{e}{2m} (\mathbf{J} + \mathbf{S}) \quad \dots(13)$$

donde $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ es el momento angular total del ión.

En presencia de interacción espín órbita, podemos escribir⁽⁸⁾:

$$\mathcal{H}_Z = -\frac{e}{m} \frac{((\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}) \mathbf{J}) (\mathbf{J} \cdot \mathbf{H})}{J^2} = -eB J_Z \frac{(J^2 + \mathbf{J} \cdot \mathbf{S})}{2m J^2} \quad \dots(14)$$

donde \mathbf{H} es paralelo al eje Z .

De $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ y $J^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, despejando tenemos:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad \dots(15)$$

de modo que \mathcal{H}_Z lo podemos escribir como:

$$\mathcal{H}_Z = \frac{eH}{2m} \frac{(J^2 + 1/2 (|\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{L}|^2 - |\mathbf{S}|^2)) J_Z}{|\mathbf{J}|^2} \quad \dots(16)$$

El operador asociado con \mathcal{H}_Z , es el expresado por la cantidad del lado derecho de la ecuación (16).

Como J^2 , L^2 , S^2 y J_Z conmutan entre sí, no hay problema en cuanto al orden de aparición de las diferentes cantidades, así el corrimiento a primer orden del estado caracterizado por los números cuánticos L, S, J, M_J está dado por:

$$\mathcal{H}_Z = \frac{eH \hbar}{2m} \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) M_J = \frac{eH \hbar}{2m} g M_J \quad \dots(17)$$

que se escribe generalmente como:

$$\mathcal{H}_Z = g \mu_B (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S})_Z = g \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S})_Z \quad \dots(18)$$

siendo g el factor espectroscópico de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \dots(19)$$

y $\beta = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ el magnetón de Bohr para el electrón. ... (20)

$H \cdot S$ representa la interacción entre el campo magnético externo y el momento magnético de espín del electrón.

La ecuación (17) indica que un nivel degenerado caracterizado por L , S y J en presencia de un campo magnético externo se desdobra en un número de niveles igualmente espaciados correspondientes a los diferentes valores posibles del número cuántico M_J , de los cuales se tienen $2J + 1$ valores, ya que M_J puede tomar valores de $-J$ a $+J$.

En general, el factor g de una partícula paramagnética puede representarse como una matriz cuadrada, al igual que un tensor de segundo rango, de modo que la componente del campo magnético queda dada por:

$$\hat{H}_Z = \beta (H_x, H_y, H_z) \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} = \beta H \cdot \bar{g} \cdot S \quad \dots(21)$$

Esto es discutido ampliamente por Schonland⁽⁹⁾ y Wertz y Bolton⁽¹⁰⁾.

Cuando el tensor \bar{g} tiene una representación diagonal en el sistema de ejes X,Y,Z con origen en el ión paramagnético y con el eje Z paralelo al campo magnético externo, sus valores a lo largo de los tres ejes de coordenadas se denotan por g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} . La intensidad del campo magnético efectivo puede representarse por:

$$H_{ef} = H_x \frac{g_{xx}}{g_e} \hat{i} + H_y \frac{g_{yy}}{g_e} \hat{j} + H_z \frac{g_{zz}}{g_e} \hat{k} \quad \dots(22)$$

siendo \hat{i} , \hat{j} , \hat{k} vectores unitarios a lo largo de los ejes X, Y, Z respectivamente. De modo que el término Zeeman en el Hamiltoniano de espín puede escribirse en forma de operador como:

$$\mathcal{H}_Z = \beta (H_x g_{xx} \hat{S}_x + H_y g_{yy} \hat{S}_y + H_z g_{zz} \hat{S}_z) = g_e \beta H_{ef} \cdot S \quad \dots(23)$$

En algunos casos, dependiendo de la simetría del sistema, se cumple que $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$; entonces se denotan simplemente por $g_{||}$ y g_{\perp} ; siendo $g_{||}$ la componente de \bar{g} paralela al campo magnético y g_{\perp} la componente perpendicular. Si la simetría del campo eléctrico cristalino fuera cúbica, se cumple que $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ en cuyo caso \bar{g} se denota simplemente por un escalar..

B.- Potencial de Campo Cristalino.

El cálculo de los niveles de energía de un ión en un campo eléctrico cristalino requiere conocer el potencial que sobre este producen todos los otros iones del cristal.

La interacción que nos interesa calcular es la que sienten los electrones del ión paramagnético, localizados en r_i (r_i, θ_i, φ_i) debida a la presencia de los iones vecinos, localizados en R_j ($\rho_j, \alpha_j, \beta_j$) de carga neta q_j , siendo $\rho > r$. En la figura 1 se muestra el arreglo de los iones negativos alrededor del ión europeo y el sistema de ejes usado en el cálculo del potencial, con origen en el ión paramagnético.

De la electrostática sabemos que el potencial V_j en r debido a una carga puntual q_j , colocada en R_j está dado por:

$$V_j = \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad \dots(24)$$

El potencial en r debido a las seis cargas vecinas es por tanto:

$$V(r) = \sum_{j=1}^6 \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad \dots(25)$$

Si ω es el ángulo entre R y r , entonces:

$$\frac{1}{|R - r|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos \omega) \quad \dots(26)$$

donde $P_n^m(\cos \omega)$ son los polinomios asociados de Legendre (ver apéndice 1), y usando el Teorema de Adición de Armónicos Esféricos (11):

$$P_n^m(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-)^m Y_n^{-m}(\alpha_j, \beta_j) Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad \dots(27)$$

(ver apéndice 2).

De modo que el potencial se puede expresar en función de armónicos esféricos como:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad \dots(28)$$

siendo i el número de electrones no apareados del ión, $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ las coordenadas de los electrones con respecto a un sistema de ejes X, Y, Z centrado en el ión,

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{q_j (-e)}{r_j^{n+1}} Y_n^{m*}(\alpha_j, \beta_j) \quad \dots(29)$$

donde $-e$ es la carga del electrón, (r_j, α_j, β_j) son las coordenadas de los iones vecinos en el sistema X, Y, Z con origen en el ión considerado,

$$Y_n^m(\alpha_j, \beta_j) = (-)^m \sqrt{\frac{2n+1}{4} \cdot \frac{(n-m)!}{(n+m)!}} e^{im\beta_j} P_n^m(\cos \alpha_j) \quad \dots(30)$$

es el armónico esférico dependiente de los ángulos (α_j, β_j) , este desarrollo es posible debido a que estamos considerando a las cargas como puntuales.

El cálculo para el campo cristalino considerando coordinación seis, se hará bajo la suposición de que la simetría del sistema es ortorrómbica, es decir, $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = \alpha = 90^\circ$ como se muestra en la figura 2, de modo que las coordenadas de los seis iones primeros vecinos son: $(a_1, \pi/2, 0)$; $(a_1, \pi/2, \pi)$; $(a_2, \pi/2, \pi/2)$; $(a_2, \pi/2, -\pi/2)$; $(a_3, 0, 0)$ y $(a_3, \pi, 0)$.

Es claro que cuando $a_1 = a_2 \neq a_3$ obtenemos simetría tetragonal, mientras que si $a_1 = a_2 = a_3$ la simetría es cúbica.

Como los electrones 4f son los que nos interesan, y están caracterizados por $l = 3$, debemos desarrollar la suma en n de la ecuación (1) hasta $n = 21$, es decir, los términos con $n > 21$ no contribuyen al potencial.

Debido a que los siete electrones 4f del ión europeo son equivalentes, es decir, los números cuánticos n y l son los mismos para todos ellos, los términos con n impar no contribuyen, de modo que los valores de n en nuestra suma se reducen a 0, 2, 4 y 6.

El término con $n = 0$ es simplemente una constante a partir de la cual se puede considerar el cero del potencial, por lo que no será considerado en el desarrollo.

Por ser el eje Z un eje de simetría binario, sabemos por teoría de grupos que M_J sólo puede tomar valores pares⁽¹²⁾, que son: ± 6 , ± 4 , ± 2 y 0.

Aplicando estos resultados obtenemos:

$$A_2^0 = -e q_j (4\pi/5)^{1/2} \left(\frac{2}{a_3} - \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) \quad \dots(31.a)$$

$$A_2^2 = -6e q_j (\pi/30)^{1/2} \left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) \quad \dots(31.b)$$

$$A_4^0 = - \frac{4e}{3} q_j (\pi)^{1/2} \left(\frac{3}{8a_1^3} + \frac{3}{8a_2^5} + \frac{1}{a_3^5} \right) \quad \dots(31.c)$$

$$A_4^2 = \frac{5e}{3} q_j (\pi/10)^{1/2} \left(\frac{1}{a_1^3} - \frac{1}{a_2^3} \right) \quad \dots(31.d)$$

$$A_4^4 = - \frac{35e}{6} q_j (\pi/70)^{1/2} \left(\frac{1}{a_1^5} + \frac{1}{a_2^5} \right) \quad \dots(31.e)$$

$$A_6^0 = - e q_j (\pi/13)^{1/2} \left(\frac{4}{a_3^7} - \frac{5}{4a_1^7} - \frac{5}{4a_2^7} \right) \quad \dots(31.f)$$

$$A_6^2 = - \frac{e}{8} q_j (105\pi/13)^{1/2} \left(\frac{1}{a_1^7} - \frac{1}{a_2^7} \right) \quad \dots(31.g)$$

$$A_6^4 = \frac{21e}{4} q_j (\pi/182)^{1/2} \left(\frac{1}{a_1^7} + \frac{1}{a_2^7} \right) \quad \dots(31.h)$$

$$A_6^6 = - \frac{297e}{8} q_j (\pi/3003) \left(\frac{1}{a_1^7} - \frac{1}{a_2^7} \right) \quad \dots(31.i)$$

Substituyendo en (25) podemos encontrar la expresión para la energía potencial de campo cristalino:

$$V(\sigma) = \sum_{i=1}^N \left\{ r^2 (A_2^0 Y_2^0 + A_2^2 (Y_2^2 + Y_2^{-2})) + r^4 (A_4^0 Y_4^0 + A_4^2 (Y_4^0 + Y_4^{-2}) + A_4^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4})) + r^6 (A_6^0 Y_6^0 + A_6^2 (Y_6^2 + Y_6^{-2}) + A_6^4 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) + A_6^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6})) \right\} \quad \dots(32)$$

donde todos los términos armónicos esféricos Y_n^m dependen de θ_i, φ_i .

Para evitar el uso de cantidades imaginarias, se definen los armónicos de Tesseral por las siguientes ecuaciones:

$$Z_n^0 = Y_n^0 \quad \dots(33.a)$$

$$Z_{rm}^c = \frac{1}{2} \cdot 1/2 \left\{ Y_n^{-m}(\theta, \varphi) + (-)^m Y_n^m(\theta, \varphi) \right\} = \left\{ \frac{2n+1}{2} \left(\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right)^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \frac{\cos m\varphi}{\eta^{1/2}} \right\} \quad \dots(33.b)$$

$$Z_{rm}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} \left\{ Y_n^{-m}(\theta, \varphi) - (-)^m Y_n^m(\theta, \varphi) \right\} = \left\{ \frac{(2n+1)}{2} \left(\frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right)^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \frac{\sin m\varphi}{1/2} \right\} \quad \dots(33.c)$$

Las ecuaciones (33.b) y (33.c) son válidas para $m > 0$.

Substituyendo en la ecuación (27), el teorema de adición de armónicos esféricos queda dado por:

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \left\{ \sum_{m=1}^n \left\{ Z_{rm}^c(\theta, \varphi) Z_{rm}^c(\alpha, \beta) + Z_{rm}^s(\theta, \varphi) Z_{rm}^s(\alpha, \beta) \right\} + Z_{n0}(\theta, \varphi) Z_{n0}(\alpha, \beta) \right\} \quad \dots(34)$$

que Hutchings escribe como⁽¹¹⁾:

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_a Z_{na}(r) Z_{na}(R) \quad \dots(35)$$

donde la suma sobre a indica que para cada valor de n existen los términos Z_{no} , Z_{rm}^c y Z_{rm}^s para toda m.

Substituyendo en la expresión para $V(r)$ obtenemos:

$$V(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_a \sum_{j=1}^N \frac{(-Ze) r^n}{\rho_j^{n+1}} \left\{ \frac{4\pi}{2n+1} Z_{na}(\theta, \varphi) Z_{na}(\alpha_j, \beta_j) \right\} \quad \dots(36)$$

o bien:

$$V(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_a \gamma_{na} r^n Z_{na}(\theta, \varphi) \quad \dots(37)$$

donde:

$$\gamma_{na} = \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{(-Ze) Z_{na}(\alpha_j, \beta_j)}{\rho_j^{n+1}} \quad \dots(38)$$

Si queremos expresar $V(r)$ en función de los armónicos esféricos obtenemos:

$$V(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n r^n \gamma'_{nm} Y_n^m(\theta, \varphi) \quad \dots(39)$$

siendo

$$\gamma'_{nm} = \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{(-Ze)(-)^m}{\rho_j^{n+1}} Y_n^{-m}(\alpha_j, \beta_j) = A_n^m \quad \dots(40)$$

Si los armónicos de Tesseral se expresan en coordenadas cartesianas tenemos:

$$V(x,y,z) = \sum_{na} r^n \gamma_{na} Z_{na}(x,y,z) \quad \dots(41)$$

Para hacer uso de los operadores equivalentes cuyos elementos de matriz están tabulados⁽¹¹⁾, definiremos funciones cartesianas $f_{na}(x,y,z)$ relacionadas con $Z_{na}(x,y,z)$ como:

$$Z_{na} = (\text{constante}) f_{na} / r^n \quad \dots(42)$$

siendo f_{na} una función de las coordenadas cartesianas x,y,z y:

$$\sum_i f_{nm}(x_i, y_i, z_i) \equiv \Theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad \dots(43)$$

donde Θ_n es un factor multiplicativo denotado por α_J para $n = 2$, β_J para $n = 4$ y γ_J para $n = 6$ (ver apéndice 3).

$\langle r^n \rangle$ denota el valor esperado de la n -ésima potencia de la distancia radial del electrón 4f.

O_n^m son los llamados operadores equivalentes de Stevens (ver apéndice 4), los cuales no son sino combinaciones lineales de los operadores de momento angular total J, J^2, J_+, J_-, J_z .

El método para obtener los operadores O_n^m está descrito en varios trabajos^(3, 11, 13, 14, 15), consiste en reemplazar x,y,z por J_x, J_y, J_z respectivamente, considerando la no conmutación de éstos últimos. En nuestro caso el potencial expresado en función de armónicos de Tesseral está dado por:

$$\begin{aligned}
 v(r, \theta, \varphi) = & r^2 (\gamma_{20} Z_{20}(\theta, \varphi) + \gamma_{22} Z_{22}(\theta, \varphi)) + \\
 & r^4 (\gamma_{40} Z_{40}(\theta, \varphi) + \gamma_{42} Z_{42}(\theta, \varphi) + \gamma_{44} Z_{44}(\theta, \varphi)) + \\
 & r^6 (\gamma_{60} Z_{60}(\theta, \varphi) + \gamma_{62} Z_{62}(\theta, \varphi) + \gamma_{64} Z_{64}(\theta, \varphi) + \gamma_{66} Z_{66}(\theta, \varphi)) \dots(44)
 \end{aligned}$$

Substituyendo las ecuaciones (33) y considerando por simplicidad el caso de un campo cristalino con ejes escogidos de modo que podemos, a partir de la ecuación (32), escribir la ecuación (44) como:

$$\begin{aligned}
 V(r) = & r^2 \left\{ A_2^0 Z_{20} + (2)^{1/2} A_2^2 Z_{22}^C \right\} + r^4 \left\{ A_4^0 Z_{40} + (2)^{1/2} A_4^2 Z_{42}^C + (2)^{1/2} Z_{44}^C \right\} + \\
 & r^6 \left\{ A_6^0 Z_{60} + (2)^{1/2} A_6^2 Z_{62}^C + (2)^{1/2} A_6^4 Z_{64}^C + (2)^{1/2} A_6^6 Z_{66}^C \right\} \dots(44.a)
 \end{aligned}$$

Substituyendo el valor de Z_{rm}^C en coordenadas cartesianas, dadas por Hutchings⁽¹¹⁾, obtenemos el valor de $V(r)$ en estas coordenadas.

Como lo que nos interesa es la expresión del Hamiltoniano para obtener los elementos de la matriz de energía, entonces debemos expresar al potencial como operador, de modo que usando la tabla VIII de la referencia (11) nos queda:

$$\begin{aligned}
 V(r) = & \alpha_J \langle r^2 \rangle \left\{ (1/4) (5/\pi)^{1/2} A_2^0 O_2^0 + (1/4) (30/\pi)^{1/2} A_2^2 O_2^2 \right\} + \\
 & \beta_J \langle r^4 \rangle \left\{ (3/16)(1/\pi)^{1/2} A_4^0 O_4^0 + (3/8)(10/\pi)^{1/2} A_4^2 O_4^2 + (3/16)(70/\pi)^{1/2} A_4^4 O_4^4 \right\} + \\
 & \gamma_J \langle r^6 \rangle \left\{ (1/32)(13/\pi)^{1/2} A_6^0 O_6^0 + (1/64)(20 \times 273/\pi)^{1/2} A_6^2 O_6^2 + (21/32)(26/7\pi)^{1/2} A_6^4 O_6^4 + \right.
 \end{aligned}$$

$$+(231/64) (52/231 \cdot \pi)^{1/2} A_6^6 O_6^6 \} \quad \dots(44.b)$$

que podemos escribir en forma simplificada como:

$$V(r) = \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + (b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + b_4^4 O_4^4) \frac{1}{60} +$$

$$\frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^2 O_6^2 + b_6^4 O_6^4 + b_6^6 O_6^6) \quad \dots(44.c)$$

donde:

$$b_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \alpha_J A_2^0 \langle r^2 \rangle \quad \dots(45.a)$$

$$b_2^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{30}{\pi}} \alpha_J A_2^2 \langle r^2 \rangle \quad \dots(45.b)$$

$$b_4^0 = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \beta_J A_4^0 \langle r^4 \rangle \quad \dots(45.c)$$

$$b_4^2 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{10}{\pi}} \beta_J A_4^2 \langle r^4 \rangle \quad \dots(45.d)$$

$$b_4^4 = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \beta_J A_4^4 \langle r^4 \rangle \quad \dots(45.e)$$

$$b_6^0 = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} \gamma_J A_6^0 \langle r^6 \rangle \quad \dots(45.f)$$

$$b_6^2 = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{20 \times 273}{\pi}} \gamma_J A_6^2 \langle r^6 \rangle \quad \dots(45.g)$$

$$b_6^4 = \frac{21}{32} \sqrt{\frac{26}{7\pi}} \gamma_J A_6^4 \langle r^6 \rangle \quad \dots(45.h)$$

$$b_6^6 = \frac{231}{64} \sqrt{\frac{52}{231\pi}} \gamma_J A_6^6 \langle r^6 \rangle \quad \dots(45.i)$$

Las A_n^m están dadas por las ecuaciones (31).

El Hamiltoniano debido al campo cristalino lo podemos escribir como:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{n,m} b_n^m O_n^m \quad \dots(46)$$

donde $n = 2, 4, 6$; $m = 0, 2, 4, \dots, n$

C.- Interacción Hiperfina.

Muchos núcleos tienen asociados a ellos un momento magnético neto μ_N y un espín I_N , los cuales como vectores son colineales y cumplen:

$$\mu_N = \gamma_N I_N = g_N \beta_N I_N \quad \dots(47)$$

donde γ_N es la constante magnetogirica nuclear, g_N es el factor g nuclear y β_N el magnetón nuclear.

$$\beta_N = \frac{e \hbar}{2m_p c} \quad m_p \text{ es la masa del protón} \quad \dots(48)$$

Si consideramos un ión paramagnético con espín nuclear diferente de cero, entonces, un electrón no apareado de dicho ión experimentará un campo magnético H_N debido al núcleo, el cual depende de la estructura electrónica del ión, del momento nuclear y de la orientación del espín nuclear en el campo total que experimenta el electrón. Así la condición de resonancia dada por:

$$h \mathcal{V}_0 = g \beta |H_0| \quad \dots(49)$$

queda como:

$$h \mathcal{V}_0 = g \beta |H_0 + H_N| \quad \dots(50)$$

La interacción entre un electrón no apareado y un núcleo se conoce como interacción hiperfina, y se designa como desdoblamiento hiperfino al desdoblamiento resultante de esta interacción.

En general para las tierras raras la interacción hiperfina es la contribución más pequeña al Hamiltoniano de espín. En el espectro de RPE esta interacción se hace visible ya que cada nivel electrónico queda desdoblado en $(2I_N + 1)$ niveles correspondientes a las transiciones $\Delta M_J = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$, donde M_J es el número correspondiente a J_z y M_I es el número cuántico magnético nuclear. En nuestro caso, cada transición permitida tiene seis líneas de estructura hiperfina para cada isótopo del Eu^{2+} , es decir, se observan doce líneas de estructura hiperfina para cada transición.

A temperatura ambiente, los estados de espín nuclear están igualmente poblados, de modo que las líneas de la estructura hiperfina tienen intensidades iguales (a primer orden) como se puede apreciar en el espectro a T ambiente (figuras 3 y 10).

Ahora nos interesa obtener la expresión apropiada del Hamiltoniano, que nos describa esta interacción, para lo cual partimos de la energía de interacción entre dos dipolos \mathbf{M}_1 y \mathbf{M}_2 separados por una distancia r :

$$E = - \frac{3(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2}{r^3} \quad \dots(51)$$

donde: $\mathbf{M}_1 = g_N \beta_N \mathbf{I}_N$ y $\mathbf{M}_2 = -g_e \beta_e \mathbf{S}$ \dots(52)

estamos suponiendo un núcleo con γ_N positiva situado en el origen, y un electrón a distancia r , entonces substituyendo la ecuación (52) en la (51), la expresión para el Hamiltoniano es:

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \frac{3 \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{S}}{r^3} \quad \dots(53)$$

Desarrollando los productos escalares en un sistema de coordenadas cartesianas con el núcleo en el origen, obtenemos:

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{3x^2 - r^2}{r^5} I_x S_x + \frac{3y^2 - r^2}{r^5} I_y S_y + \frac{3z^2 - r^2}{r^5} I_z S_z + \right. \\ \left. \frac{3xy}{r^5} (I_x S_y + I_y S_x) + \frac{3yz}{r^5} (I_y S_z + I_z S_y) + \frac{3xz}{r^5} (I_x S_z + I_z S_x) \right\} \quad \dots(54)$$

donde:

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

Puede demostrarse que el Hamiltoniano para el acoplamiento dipolar en forma tensorial puede escribirse como (16):

$$\mathcal{H} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}^0 \cdot \mathbf{S} \quad \dots(55)$$

donde \mathbf{A}^0 es el tensor de acoplamiento, es simétrico, sus elementos diagonales son:

$$A_{ii}^0 = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad \dots(56)$$

$$i = x, y, z$$

los brackets denotan el valor esperado sobre la función de onda; los elementos no diagonales del tensor son:

$$A_{ij}^0 = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad \dots(57)$$

$$i, j = x, y, z$$

el índice superior "0" del tensor indica que su traza es cero, lo cual puede llevarnos a consecuencias inmediatas, como la de que si el electrón no apareado está en un orbital de simetría esférica ($l = 0$), no hay desdoblamiento debido al acoplamiento dipolar hiperfino⁽¹⁴⁾.

Para electrones en orbitales s, se obtiene que el término en el Hamiltoniano de espín debido a la interacción electrón núcleo es:

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N |\psi(0)|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad \dots(58)$$

que puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad \dots(59)$$

siendo a la constante de acoplamiento isotrópico hiperfino.

El Hamiltoniano de espín hiperfino completo queda escrito como:

$$\mathcal{H}_N = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^0 \cdot \mathbf{I} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad \dots(60)$$

Para núcleos con $I \geq 1$ hay otra contribución a las energías de los niveles hiperfinos, la cual es - debida al momento cuadrupolar nuclear, el cual existe porque la distribución de carga puede desviarse de la simetría esférica. Esta contribución en nuestro caso es muy pequeña y no la discutiremos aquí. Una amplia discusión sobre esto se encuentra en el trabajo de Abragam y Pryce⁽⁶⁾.

II.- TECNICAS EXPERIMENTALES.

Los cristales de KCl dopados con Eu^{2+} fueron crecidos por el método de Czochralski⁽¹⁷⁾, a partir de EuCl_2 obtenido por técnicas de reducción convencionales del $\text{EuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^(18,19) al 0.1 % molar en peso, en atmósfera de argón con una presión de 300 Torr. El KCl era de calidad reactiva de Merck y el crisol empleado era de carbón vidriado.

Los espectros de resonancia se obtuvieron con dos espectrómetros, uno, el Varian V-4502-15 operando en banda X, donde se usó la cavidad rectangular operando en el modo TE_{102} , a la cual se adaptó un dispositivo que permite efectuar la variación angular de la muestra (ver apéndice 6). Para variar la temperatura de la muestra se utilizó un controlador Varian V-4540, la calibración de este controlador se hizo colocando un termopar de cromel-alumel en el lugar de la muestra y con la ayuda de un multímetro digital HP 34740 A. La modulación del campo externo se realizó a 100 kHz y 60 Hz para la presentación de la señal de resonancia en el osciloscopio.

El segundo es un espectrómetro homodino convencional, con el que se obtuvo el espectro a 87°K^* , los signos de las constantes del Hamiltoniano de espín se obtuvieron comparando las intensidades de las transiciones a temperaturas menores de 4°K^{**} .

* Se agradece a ORNL por facilitarnos el equipo para realizar éstas medidas, y a los Doctores J.L. Boldú y J. Rubio quienes las tomaron.

** Se agradece al Doctor M.M. Abraham el haber realizado ésta determinación.

El campo magnético para cada transición se obtiene midiendo la frecuencia de resonancia protónica de una sonda, procesada por un flúxmetro Magnion G-502, que le dá salida a través de un osciloscopio de doble haz y de un frecuencímetro digital HP 5246 L simultáneamente.

Tanto la señal de resonancia protónica como la de resonancia electrónica se hicieron coincidir en el osciloscopio de doble haz HP modelo 132 A logrando así una mayor precisión en la medida de la frecuencia de la transición.

La frecuencia de microondas se midió usando en el frecuencímetro un convertidor a GHz, el HP 5256 A.

El Hamiltoniano para Eu^{2+} en simetría ortorrómbica queda dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^2 O_4^2 + B_6^2 O_6^2 + B_4^4 O_4^4 + \\ B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6 + A_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad \dots(1)$$

siendo los O_n^m los operadores de espín y los B_n^m son coeficientes que pueden ser determinados por el experimento.

El Hamiltoniano correspondiente al espectro obtenido con el campo magnético paralelo a la dirección del eje Z (100), está dado por la ecuación (1), pero su forma cambia al cambiar la orientación del campo magnético.

Si el campo magnético es paralelo al eje X ó bien al eje Y, es decir, a las direcciones $(01\bar{1})$ ó (011) respectivamente (ver figura 4), los términos más importantes en el Hamiltoniano son:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \left(-\frac{1}{2} B_2^0 \pm \frac{1}{2} B_2^2 \right) O_2^0 + \frac{1}{8} \left(3B_4^0 \mp B_4^2 + B_4^4 \right) O_4^0 \\ & + \frac{1}{16} \left(-5B_6^0 \pm B_6^2 - B_6^4 \pm B_6^6 \right) O_6^0 + \frac{1}{2} \left(-B_2^0 \mp B_2^2 \right) O_2^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(5B_4^0 \mp B_4^2 - B_4^4 \right) O_4^2 + A_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad \dots(2)$$

El signo superior es para el eje X y el inferior es para el eje Y.

Las expresiones para las transiciones permitidas ($\Delta M = \pm 1$) están reportadas por Nair et. al. (20) y se reproducen en el apéndice 5.

El espectro obtenido con el campo magnético paralelo a la dirección (100) , consta de dos grupos de siete transiciones cada uno, llamadas transiciones de estructura fina, cada una de las cuales se desdobra en doce transiciones hiperfinas, debido a la presencia de los dos isótopos del Europio en el cristal, para los cuales el espín nuclear es $I = \frac{5}{2}$. El parámetro de desdoblamiento es distinto para cada isótopo como se muestra en la figura 3 para una de las transiciones de estructura fina.

El grupo cuya estructura fina se extiende en una región más amplia del campo magnético se denomina grupo Z porque corresponde a los sitios cuyos ejes Z están a lo largo del campo magnético, sus componentes se distinguen con un sub-índice que va de la "a" a la "g" y los cuales corresponden a las transiciones $-\frac{7}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$, $-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$, \dots , $+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{7}{2}$ respectivamente. Tiene particular importancia

en la determinación experimental de la dirección cristalográfica (100), ya que su desdoblamiento es máximo en esta dirección, es decir, la transición $-\frac{7}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$ (Z_g) ocurre con un valor del campo magnético más alto que en cualquier otra dirección, mientras que la transición $+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{7}{2}$ (Z_a) - corresponde a un mínimo en el valor del campo magnético.

Esto puede ser observado en el osciloscopio como un punto de retorno para casi todas las componentes del grupo Z, de modo que dicha dirección cristalográfica queda determinada en forma muy precisa.

Otra característica importante del grupo Z es la de ser aproximadamente simétrico con respecto a la transición central $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ (Z_d).

El otro grupo de este espectro se denomina XY, ya que los ejes Z de los sitios que componen a este grupo se encuentran en el plano XY, sus componentes, al igual que para el grupo Z, se distinguen con un sub-índice que va de la "a" a la "g", corresponden a las transiciones: $+\frac{7}{2} \leftrightarrow +\frac{5}{2}$, $+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$, ... $-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{7}{2}$ respectivamente

A partir del estudio de la variación angular se puede determinar la simetría del sitio. Es posible va lerse de seis sistemas diferentes de ejes, para calcular el campo eléctrico cristalino en forma equivalente, éstos se muestran en la figura 4. Suponiendo que el eje Z de cada uno de éstos sistemas de coordenadas es paralelo al eje de máxima simetría del sitio, entonces podemos decir que hay seis sitios equivalentes para el desarrollo del campo eléctrico en simetría ortorrómbica.

Cuando el campo magnético está a lo largo de la dirección cristalográfica (100), dos de estos sitios son equivalentes (por ejemplo: los sitios Z_3 y Z_6 de la figura 4), dando origen al grupo Z del espectro de RPE en esta dirección, mientras que los otros cuatro sitios restantes no son equivalentes a los dos primeros puesto que sus ejes Z son perpendiculares a la dirección del campo magnético, pero - equivalentes entre sí, dando así origen al grupo XY.

La figura 5 muestra la variación angular para el grupo Z cuando el campo magnético es girado en el plano $\{001\}$, desde la dirección (100) hasta la (110). Si se continua girando en el mismo plano, se - vuelve a reproducir el espectro en la dirección (100) , al alcanzar el ángulo de giro un valor de 90°; esto es debido a la simetría del cristal. La figura 6 muestra la variación angular para el grupo XY.

De la variación angular se observa que los componentes del grupo Z del espectro, se corren hacia el - centro del mismo ensanchándose, mientras que el grupo XY se desdobra en tres componentes como se puede ver en la figura 7, dichas componentes tienen intensidades relativas de aproximadamente 1:2:1.- Es de notarse que es la primera vez que se logra ver éste desdoblamiento, el cual confirma que la simetría de éstos sitios es ortorrómbica.

Una vez alcanzada la dirección (110), si continuamos girando en el plano $\{001\}$, al alcanzar un giro de 90°, volvemos a reproducir el espectro obtenido para la dirección (100).

Cuando el campo magnético está a lo largo de la diagonal de una de las caras del cubo, por ejemplo en

la dirección (100) entonces, los dos sitios cuyos ejes X ó Y están paralelos al campo magnético, son no equivalentes y dan origen a los grupos denominados X y Y en este espectro. Los otros cuatro sitios equivalentes entre sí y no equivalentes a los dos primeros, cuyos ejes Z hacen un ángulo de 45° con la dirección del campo magnético, dan origen al grupo W de dicho espectro.

Los parámetros b_n^m del Hamiltoniano de espín fueron determinados por medio de datos experimentales los cuales alimentan un programa que usa un procedimiento de iteración y que discuten M.M. Abraham, Y. Chen y H. Zeldes⁽²¹⁾.

Primeramente se obtienen valores de b_n^m aproximados a partir de los espectros, con objeto de poder determinar los diferentes grupos de los espectros. Una vez hecho esto, se sigue el proceso de iteración hasta que se encuentra autoconsistencia entre los parámetros obtenidos con los datos experimentales.

El programa usado calcula una incertidumbre y una varianza para dichas constantes, las cuales se minimizan al aumentar el número de datos obtenidos de la variación angular, por lo que es importante hacer medidas correctas de dicha variación. En la Tabla II se ilustra este hecho, donde se muestran los valores de las constantes del Hamiltoniano de espín de $KCl:Eu^{2+}$, obtenidos después de cinco iteraciones (en que ya se presenta autoconsistencia) para un número de datos que inicialmente no incluyen datos obtenidos de la variación angular, hasta datos que incluyen doce medidas de variación angular, esta tabla corresponde al espectro de temperatura ambiente.

Se obtuvieron los espectros de RPE a temperaturas de 87, 293, 323, 373, 423, 473, 523, 573 °K, los cuales se muestran aquí de las figuras 8 a la 23 para los casos en que H es paralelo a las direcciones (100) y (110).

Para poder identificar los diferentes grupos de cada espectro, se tomaron en cuenta los valores de la variación angular, la cual se efectuó para cada una de las temperaturas consideradas, partiendo de $H \parallel (100)$ hacia $H \parallel (110)$, se tomaron medidas a $\theta = 5, 10, 15$ y 20° , después de los cuales se dificultó mucho seguir el movimiento de cada grupo.

III.- RESULTADOS.

Los espectros de RPE obtenidos a las temperaturas de 87, 293, 323, 373, 423, 473, 523, 573 °K en las direcciones $H \parallel (100)$ y $H \parallel (110)$ se muestran en las figuras 8 a 23.- Se observa que a temperaturas menores de 323°K dichos espectros están muy bien definidos. Los grupos son fácilmente distinguibles y la estructura hiperfina se muestra claramente definida. A medida que aumenta la temperatura el ancho de las líneas de la estructura hiperfina aumenta y la definición de las mismas se va perdiendo, sin embargo, el ancho de las líneas de la estructura fina varía muy poco.

La simetría ortorrómbica prevalece aún a 573 °K. Los valores de los parámetros b_n^m del Hamiltoniano de espín a diferentes temperaturas, están dados en la Tabla III.

El signo positivo de la b_2^0 se determinó de las observaciones del espectro a temperaturas de helio líquido, ya que las transiciones a campo alto del espectro Z son más intensas que aquellas a campo bajo. Los signos relativos de las otras constantes se determinaron del estudio de los espectros.

El comportamiento de las variables b_n^m del Hamiltoniano de espín con la temperatura se muestra en las figuras 24 a 30.

La variación del ancho de las líneas de alto campo de los grupos Z_f y XY_a correspondientes a las transiciones $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$ y $+\frac{7}{2} \leftrightarrow +\frac{5}{2}$ respectivamente, con la temperatura, se muestra en la figura

31; mientras que la variación del ancho de los grupos Z_f y XY_a con la temperatura, se muestra en la figura 32.

Por ser b_2^0 el parámetro que mayormente contribuye al desdoblamiento del espectro, será el que se analice en este trabajo.

La explicación del comportamiento de b_2^0 con la temperatura no es trivial, desde 1959 se está tratando de comprender. Lo primero que se ocurre es partir de la ecuación (45.a) cap. II :

$$b_2^0 = (\text{cte.}) A_2^0 \langle r^2 \rangle$$

donde A_2^0 está dada por la ecuación (31.a) cap. II, quedándonos:

$$b_2^0 = (\text{cte.}) \langle r^2 \rangle \left(\frac{2}{a_3} - \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) \quad \dots(1)$$

de modo que tenemos:

$$b_2^0 \propto a^{-3} \quad \dots(2)$$

Sabemos que la distancia interiónica tiene una variación con la temperatura dada por⁽³⁶⁾:

$$a = a_0 (1 + \alpha (T - T_0)) \quad \dots(3)$$

donde α es el coeficiente de expansión lineal térmica, T_0 es en general la temperatura ambiente y a_0 la distancia interiónica a $T = T_0$, la cual para KCl puro es 3.113 \AA ⁽³⁷⁾.

El coeficiente de expansión lineal térmica queda expresado por:

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \left(\frac{\Delta a}{\Delta T} \right)_P = \frac{1}{r_0} \left(\frac{a - a_0}{T - T_0} \right)_P \quad \dots(4)$$

lo cual nos dá una aproximación muy burda del comportamiento de b_2^0 con la temperatura, a través de la ecuación (2). De los datos reportados para KCl puro⁽³⁷⁾ se puede obtener una gráfica de b_2^0 vs a^{-3} a diferentes temperaturas, como se muestra en la figura 33, pero ésto no explica nuestros resultados ya que a temperaturas mayores de 550 °K sabemos que el valor de b_2^0 crece respecto al valor - que tiene a la temperatura de 523 °K.

Otra posibilidad, no explorada, es que la constante de la ecuación (45.a) cap. II, no sea tal, es decir, que en realidad sea una función de la temperatura.

De la figura 24 se puede pensar que:

$$b_2^0 = a_1 \exp(-a_2 T) \quad \dots(5)$$

donde a_1 y a_2 son constantes. Haciendo uso del método de mínimos cuadrados, fueron evaluadas estas constantes^{*}, obteniéndose: $a_1 = 363.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $a_2 = 22 \times 10^{-5} (\text{°K})^{-1}$.

^{*}Se agradece al Doctor Tito Ocaña su colaboración para la determinación de estas constantes.

El comportamiento de b_2^0 con la temperatura, de acuerdo con la ecuación (5), se muestra en la figura 34, pero tampoco explica el comportamiento real de la b_2^0 a temperaturas mayores de 500 °K.

Watkins⁽²²⁾ trabajando con NaCl:Mn^{2+} observó cinco espectros diferentes, los cuales atribuye a distintos arreglos configuracionales. Usando la teoría de campo eléctrico cristalino encontró que b_2^0 - debería ser proporcional a a^{-3} .

Malcolm McMillan y W. Opechowski^(23,24) desarrollaron una teoría de la dependencia con la temperatura de la forma de las líneas de RPE para temperaturas suficientemente bajas para lograr que los efectos de interacción espín-red y de expansión térmica sean despreciables. Aplicaron sus resultados al caso de fluorsilicato de níquel para temperaturas menores de 10 °K.

W. M. Walsh, J. Jeener y N. Bloembergen⁽²⁵⁾ estudiaron la variación angular con la temperatura del espectro de RPE de cristales cúbicos simples del tipo MgO con iones impurezas del grupo del Fe. Establecieron que cualquier variable observable G especificada únicamente por el volumen y la temperatura de una red cúbica, mantenida a presión constante, presenta una variación producida por un cambio en la temperatura dado por:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V \quad \dots(6)$$

el primer término del lado izquierdo de la ecuación es llamado contribución implícita y puede evaluar se sólo si la dependencia de la presión isotérmica de G y los coeficientes de compresibilidad y ex-

expansión térmica son conocidos, ya que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \dots(7)$$

tal análisis puede establecerse formalmente, pero tiene significado físico si se considera que las propiedades elásticas locales y de expansión térmica en la vecindad de los iones impureza son las mismas que las del cristal huésped.

Estudian principalmente el comportamiento de las variables: factor de desdoblamiento espectroscópico isotrópico g y el factor de desdoblamiento hiperfino A , del Hamiltoniano de espín.

En cristales de $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, los cuales presentan simetría cúbica, estos autores trabajaron en el intervalo de temperaturas comprendido entre la ambiente y 880°K , no dan ningún dato para las constantes del Hamiltoniano de espín, Suponen que se cumple:

$$b_2^0 \propto r^n \quad \dots(8)$$

Ellos encontraron que el valor de n debía ser 8.65.

T. J. Menne, D. P. Ames y Sook Lee⁽²⁶⁾, estudiaron la dependencia con la temperatura de la constante de acoplamiento hiperfina en $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ en un intervalo de temperaturas de 4.2 a 715°K por técnicas de RPE, encontrando que la magnitud de la constante hiperfina decrece en tanto crece la temperatura. Desarrollaron la interacción órbita-red encontrando una expresión para la constante de acoplamiento hiperfina como función de la temperatura.

Reynolds, Boatner y Abraham⁽²⁸⁾ determinaron en 1970, los parámetros del Hamiltoniano de espín en $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ a 1.1, 4.2, 77 y 297 °K empleando europio isotópicamente enriquecido (98.8 % de ^{153}Eu) Encuentran que los parámetros del Hamiltoniano de espín cambian con la temperatura, así como el desdoblamiento total del espectro.

Abraham, Boatner y Lee⁽²⁷⁾ determinaron los parámetros del Hamiltoniano de espín para $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$ a temperaturas de 2, 4.2, 77, 294.5 °K, encontrando que cambian con la temperatura.

Manoogian y Leclerc^(29,30) midieron el parámetro de desdoblamiento a campo cero del Hamiltoniano de espín, como función de la temperatura, para complejos magnéticos distorsionados trigonalmente en familias de cristales hidratados como $\text{Cr}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Trabajaron experimentalmente a cuatro temperaturas: 4.2, 77, 195, y 297 °K.

Dividieron los efectos que intervienen en la definición del parámetro de desdoblamiento a campo cero D en : contribución vibracional y contribución debida a la distorsión estática del cristal.

La dependencia con la temperatura de la distorsión estática del cristal, está representada por:

$$D_s = D_s^0 (1 + \alpha T + \beta T^2) \quad \dots(9)$$

donde D_s es la contribución por éste efecto al parámetro D del Hamiltoniano de espín, D_s^0 es el valor de D_s a $T = 0^\circ\text{K}$, T es la temperatura absoluta, α y β son constantes, cuyo valor se determina experimentalmente.

La contribución a D debida a las vibraciones de la red está dada en la forma:

$$D_V = D_V^0 \coth \frac{\Theta}{2T} \quad \dots(10)$$

donde D_V^0 es el valor de D_V a $T = 0^\circ\text{K}$ y $\Theta = \frac{h\nu}{k}$, siendo ν la frecuencia de la vibración en la red.

El parámetro D es la suma de estas contribuciones:

$$D = D_S + D_V = D_S^0 (1 + \alpha T + \beta T^2) + D_V^0 \coth \frac{\Theta}{2T} \quad \dots(11)$$

Ellos ajustan sus resultados experimentales por mínimos cuadrados a la expresión (11), encontrando que el ajuste cae dentro del error experimental para un intervalo de Θ que va de 100°K a 1000°K . Esto produce una gama amplia de valores para D_S^0 , D_V^0 , α y β .

Graficando $\frac{dD_S^0}{d\Theta}$ vs Θ encuentran que D_S^0 cambia mucho y muy rápidamente en la región $\Theta = 510 \pm 10^\circ\text{K}$, lo mismo sucede para D_V^0 , α y β .

K. N. Shrivastava^(31,32) estudió teóricamente el efecto de las vibraciones y la distorsión estática del cristal para algunos casos. Encontró que los niveles de energía sufren un desdoblamiento debido a las vibraciones de la red.

Obtuvo la curva que describe la dependencia térmica de la contribución vibracional contra el parámetro de desdoblamiento a campo cero; b_2^0 de un isótopo dado, la cual está descrita como:

$$b_2^0 = A \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad \dots(12)$$

siendo A una constante, ω la frecuencia del modo resonante de la impureza, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Construye curvas de b_2^0 vs T que consisten a lo más de cuatro puntos experimentales, obteniendo en el ajuste por mínimos cuadrados temperaturas de Debye entre 500 y 900 °K para cristales de $MgO:Mn^{2+}$.

Vanhaelst, Matthys y Boesman⁽³³⁾ analizan la dependencia con la temperatura de espectros ópticos y de RPE de RbCl, NaCl y KCl con impurezas V^{2+} donde se encuentra una vacancia catiónica a lo largo del eje (100). Encuentran que B_2^0 decrece con la temperatura y decrece también en la serie RbCl, KCl y NaCl.

De sus resultados deducen que pueden expresar:

$$B_2^0 = m T + \text{cte.} \quad \dots(13)$$

consideran que ésta relación es válida en el intervalo de 100 a 300 °K. Se fundamentan en el cálculo del potencial de campo cristalino considerando los desplazamientos relativos de los primeros vecinos a la impureza divalente y a la vacancia. No reportan incertidumbres.

Sumita, Kawano y Nakata⁽³⁴⁾ determinaron los parámetros del Hamiltoniano de espín para cloruros y bromuros alcalinos con impurezas de Eu^{2+} a las temperaturas: ambiente y nitrógeno líquido, con el objeto de evaluar los desplazamientos que sufren los iones primeros vecinos, del par vacancia impureza.

Biederbick, Hofstaetter y Scharmann⁽³⁵⁾ consideraron que la interacción con los vecinos más cercanos

debía ser la responsable de la variación con la temperatura de los parámetros del Hamiltoniano de espín.

Discuten compuestos que pueden representarse por la fórmula simbólica AXO_4 donde A es un catión metálico divalente (Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) y $(XO_4)^{2-}$ son oxocomplejos aniónicos tetrahédricos cargados negativamente ($X = W, Mo$), obteniendo su espectro de RPE en un intervalo de temperaturas de 4.2 a 350 °K. Consideran que las variables que determinan el parámetro de desdoblamiento a campo cero, son la temperatura y la distancia a primeros vecinos, T y R respectivamente, de modo que se cumple:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_R + \left(\frac{\partial D}{\partial R}\right)_T + \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_P \quad \dots(14)$$

el primer término del lado derecho es la contribución llamada implícita, en la que se considera la variación de la distancia a los vecinos más cercanos debido a la expansión térmica.

Suponiendo un modelo de cargas puntuales se tiene:

$$D = D(R) = A R^{-n} \quad \dots(15)$$

donde:

$$R = R_0 (1 + \alpha_R T) \quad \dots(16)$$

siendo R_0 la distancia a primeros vecinos a $T = 0^\circ K$ y α_R el coeficiente de expansión térmica.

El segundo término es llamado contribución explícita, proponen:

$$D = D(T) = D_0 + \frac{c}{m \omega} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad \dots(17)$$

que es la dependencia térmica resultante del acoplamiento de un oscilador de Einstein con frecuencia ω y c una constante que depende de la magnitud del acoplamiento entre los osciladores.

J.M. Moret y R. Lacroix⁽³⁹⁾ trabajan en KCl:Eu^{2+} y KI:Eu^{2+} , varían la temperatura reportando medidas a 298, 290 y 77.3 °K. Encuentran que la simetría del sistema es ortorrómbica y que sólo las variaciones de b_2^0 , b_2^2 y b_4^2 son importantes. Hay que hacer notar aquí que éstos autores toman los valores de las referencias (40) y (41) para los sistemas KCl:Eu^{2+} y KI:Eu^{2+} respectivamente a temperatura ambiente, y su sistema de ejes lo escogen con $Z \parallel (110)$, que resulta en un valor del parámetro b_2^0 menor que el valor de b_2^2 .

La convención para la determinación de los ejes es tener $b_2^0 > b_2^2$. En estos sistemas, el escogimiento de las direcciones cristalográficas (110) como ejes Z no es consistente con la degeneración total observada del espectro ortorrómbico de Eu^{2+} en KCl y KI.

Atribuyen el comportamiento de los parámetros del Hamiltoniano de espín con la temperatura a dos tipos de contribuciones: la dilatación de la red y a las vibraciones de la misma, para las cuales reportan dos modos locales determinados por medidas de espectros ópticos.

IV.- CONCLUSIONES.

Considerando lo anterior es factible pensar que el parámetro del Hamiltoniano de espín b_2^0 puede expresarse como:

$$b_2^0 = \sum_j a_j T^j + a_n \coth \frac{\Theta}{2T} \quad \dots(1)$$

donde la suma va desde $j = 0$ hasta $j = n-1$.

El primer término del lado derecho de la ecuación representa la contribución debida a la dilatación térmica de la red, mientras el segundo término es debido a la contribución vibracional de la red, siendo Θ la temperatura de Debye, cuyo valor es 231 °K ⁽³⁶⁾.

El problema ahora es encontrar los mejores parámetros a_j , a_n de acuerdo con el criterio de mínimos cuadrados. Las ecuaciones correspondientes para diferentes valores de j , se resolvieron usando el método de Gauss-Jordán, encontrándose así los parámetros óptimos a_j y a_n *.

En la figura 35 se muestra la gráfica de b_2^0 contra T , la curva está dada por:

$$b_2^0 = a_0 + a_1 \coth \frac{\Theta}{2T} \quad \dots(2)$$

Se encontró que los valores óptimos para a_0 y a_1 son: $a_0 = 366.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $a_1 = -9.358 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La desviación estandar a la curva es: $\sigma = \pm 5.42 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

* Se agradece al M. en C. E. Cabrera el haber elaborado los programas de computación necesarios, así como sus valiosas observaciones.

Para el caso de temperaturas menores de 87 °K, la curva tiende a un valor finito, siendo el valor de b_2^0 correspondiente a $T = 0$ °K aproximadamente de $357 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mientras que para temperaturas mayores que 373 °K el valor de b_2^0 decrece.

Es interesante notar que usando la ecuación (2), para $T = 4.2$ °K obtenemos $b_2^0 = 356.92 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mientras que Nair et. al. (20) reportan haber medido para ésta temperatura $b_2^0 = 358.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, el cual difiere del calculado por nosotros en 0.36 %.

Del análisis de la ecuación (2) tendríamos que el término asociado con la dilatación térmica de la red es constante, el único término dependiente de la temperatura es el debido a la contribución vibracional de la red.

La figura 36 muestra la gráfica de b_2^0 vs T , la curva ajustada siguiendo el criterio de mínimos cuadrados es ahora:

$$b_2^0 = a_0 + a_1 T + a_2 \coth \frac{\theta}{2T} \quad \dots(3)$$

Los valores óptimos encontrados para los parámetros fueron: $a_0 = 364.58 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $a_1 = -0.0286 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $a_2 = -5.718 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La desviación estandar a la curva, en este caso, está dada por $\sigma = \pm 5.2792 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

El valor al que tiende el parámetro b_2^0 cuando la temperatura tiende a 0 °K es de $358.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, que difiere del medido por Nair en 0.14 %.

Es claro que si consideramos un mayor número de términos en el polinomio en T , el ajuste tendrá una menor desviación, lo cual no significa que sea mejor.

Hay que mencionar además que en el ajuste dado por la ecuación (3) se hizo una variación en Θ desde 100 hasta 700 °K sin obtener un cambio significativo en los parámetros determinados.

Del análisis del comportamiento de la variable b_2^0 del Hamiltoniano de espín dado por las ecuaciones (2) y (3), mostrado por las figuras 35 y 36 respectivamente, puede concluirse que la curva que mejor describe el comportamiento de dicha variable es:

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

Los dos primeros términos del lado derecho de esta ecuación, representan la contribución a b_2^0 debida a la dilatación lineal de la red, mientras que el último término es la contribución debida a las vibraciones de la red.

Sabemos que a bajas temperaturas podemos aproximar:

$$\coth \frac{\Theta}{2T} \sim 1$$

donde por bajas temperaturas debemos entender $T < 100$ °K, reduciéndose nuestra ecuación a:

$$b_2^0 = a_0' + a_1 T$$

lo que indica que a bajas temperaturas la contribución importante es la debida a la dilatación lineal de la red.

A altas temperaturas, es decir a $T > 600$ °K se tiene:

$$\coth \frac{\Theta}{2T} \sim \frac{2T}{\Theta}$$

lo que nos llevaría a :

$$b_2^0 = a_0 + a_1' T$$

Podemos concluir que el término de contribución vibracional tiene importancia en la región de temperaturas: 100 °K $< T < 600$ °K , que es aproximadamente el que se ha estudiado en este trabajo.

FIGURAS

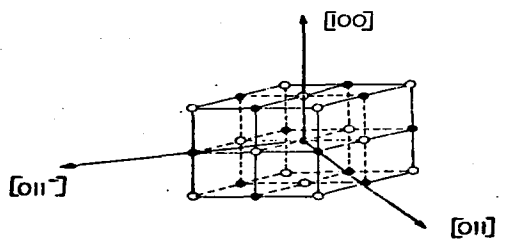
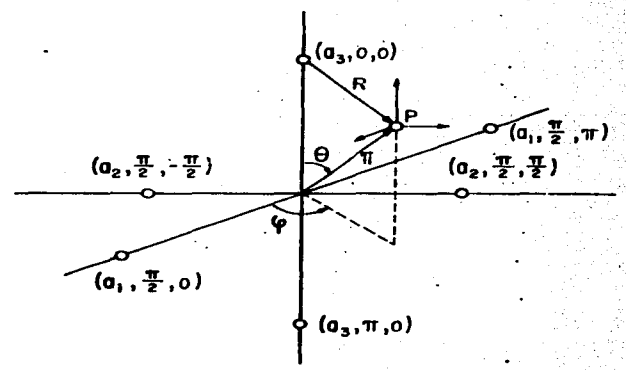


Figura 2.- Sistema de coordenadas usado para el cálculo del campo eléctrico cristalino, suponiendo ortorrómbica la simetría del sistema.

Figura 1.- Arreglo de los iones de la red alrededor del ión paramagnético, en el que se ancla el sistema de ejes usado.



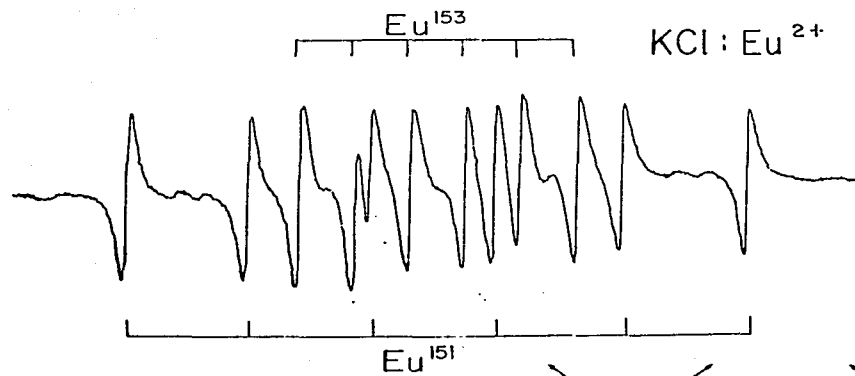


Figura 3.- Líneas de estructura hiperfina, a temperatura ambiente, debidas a la presencia de los dos isótopos del europio.

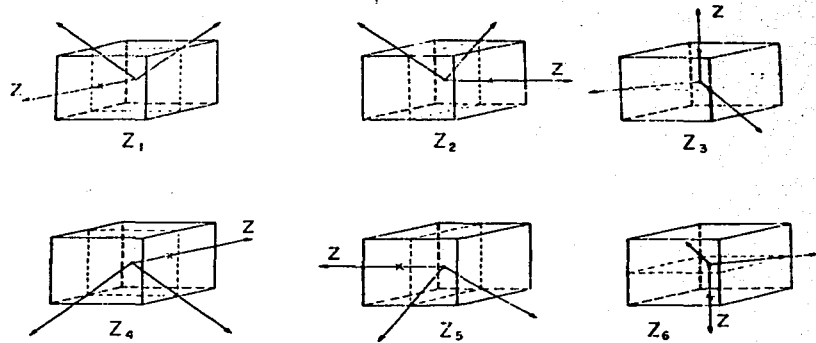


Figura 4.-

Sitios equivalentes para el desarrollo de campo eléctrico en simetría ortorrómbica.

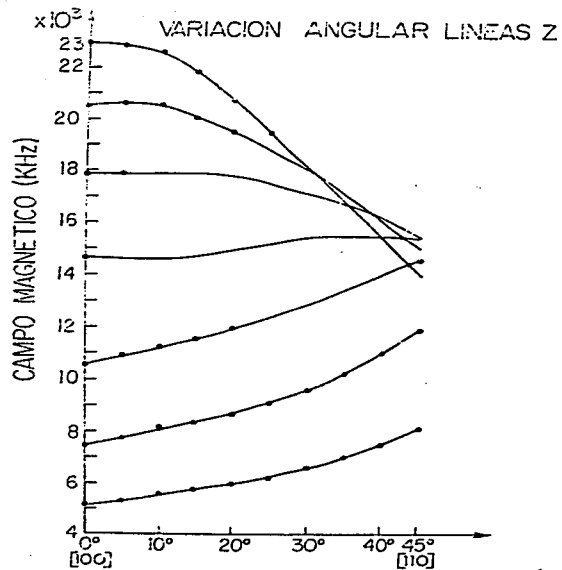


Figura 5.- Variación angular de las líneas Z del espectro de RPE de KCl:Eu^{2+} .

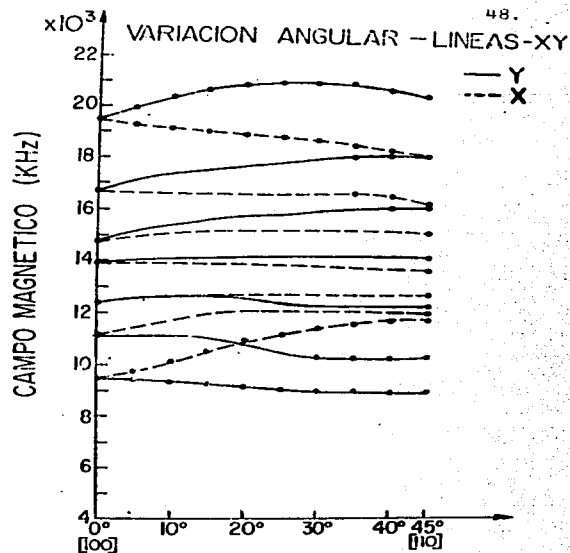


Figura 6.- Variación angular de las líneas XY del espectro de RPE de KCl:Eu^{2+} .

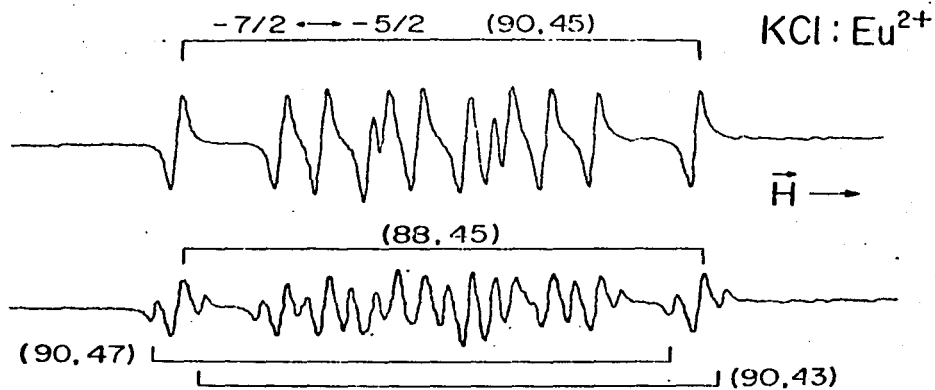


Figura 7.- Desdoblamiento presentado por las líneas XY, al cambiar el campo magnético de la dirección cristalográfica (100) a la (110).

$\vec{H} \parallel [100]$

T: 87 °K

γ_e : 9111 MHz

\vec{H} 500 g

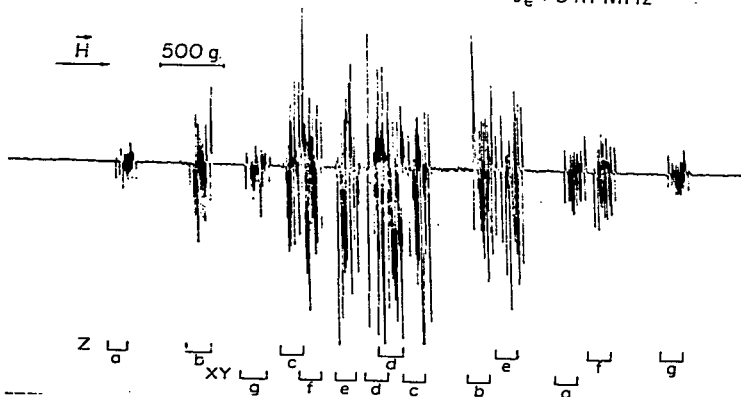
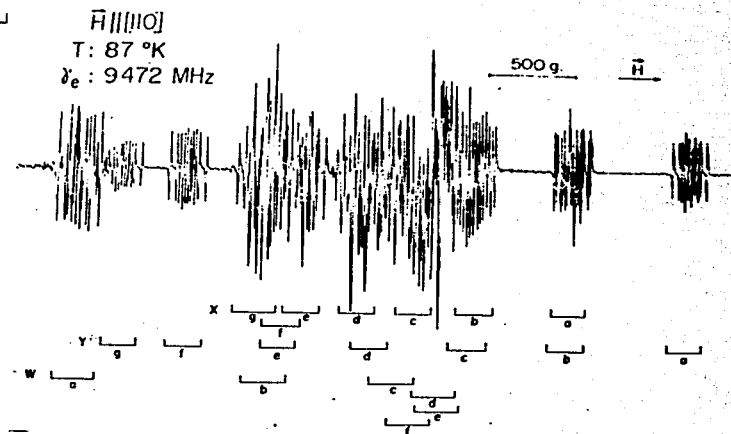


Figura 8.- Espectro de RPE de KCl:Eu^{2+} a $T = 87^\circ\text{K}$, con \vec{H} paralelo a la dirección cristalográfica (100), γ_e es la frecuencia de microondas.

Figura 9.- Espectro de RPE de KCl:Eu^{2+} a $T = 87^\circ\text{K}$ con \vec{H} paralelo a la dirección cristalográfica (110).



$\vec{H} \parallel [100]$

T: 293 °K

 $\delta_e: 9067$ MHz

51.

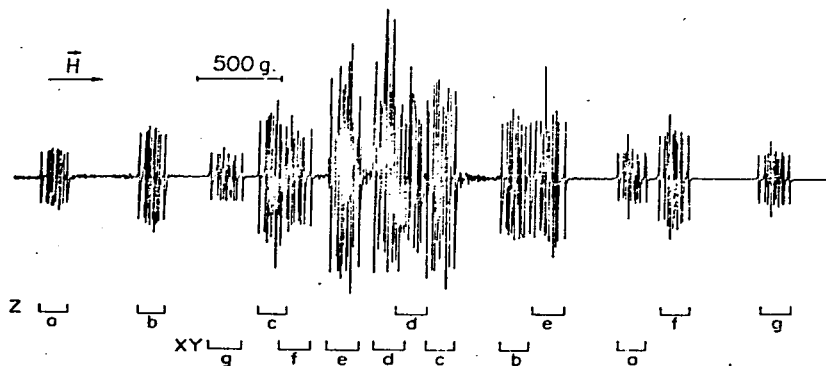
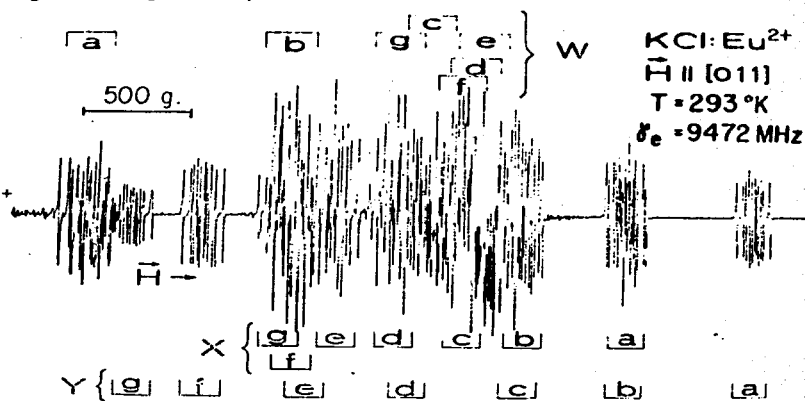


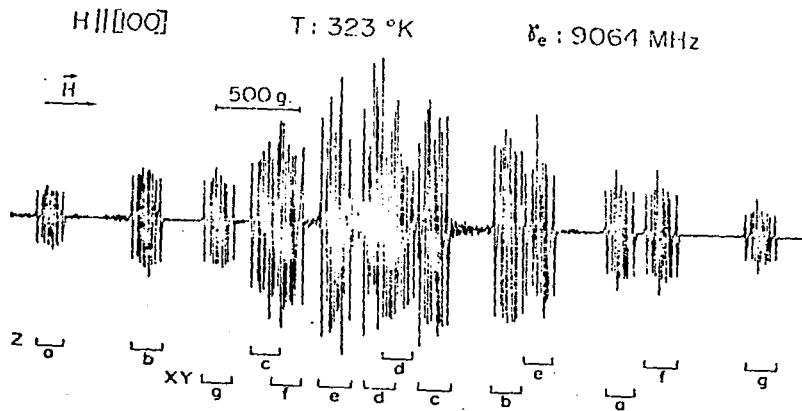
Figura 10.

Espectro de RPE de KCl:Eu²⁺ obtenido a temperatura ambiente, \vec{H} es paralelo a la dirección cristalográfica (100).

Figura 11.- Espectro de RPE de KCl:Eu²⁺ a temperatura ambiente, \vec{H} es paralelo a la dirección (110).



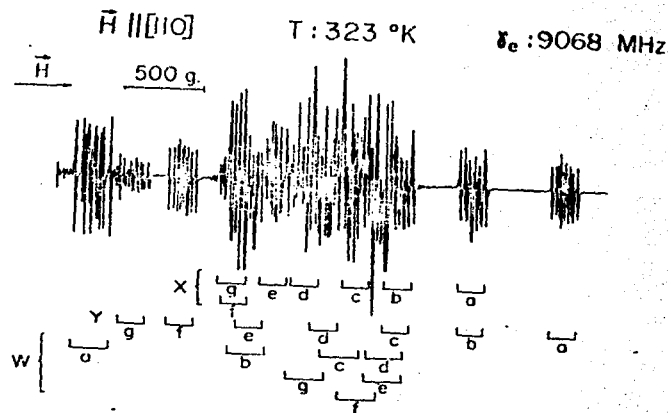
KCl:Eu²⁺
 $\vec{H} \parallel [011]$
 T = 293 °K
 $\delta_e = 9472$ MHz



52.

Figura 12.- Espectro de RPE de $KCl:Eu^{2+}$ a $T=323^\circ K$, con H paralelo a la dirección cristalográfica (100).

Figura 13.- Espectro de RPE de $KCl:Eu^{2+}$, a $T=323^\circ K$ con H paralelo a la dirección cristalográfica (110).



$\vec{H} \parallel [100]$

T: 423 °K

 ν_e : 9052 MHz

54.

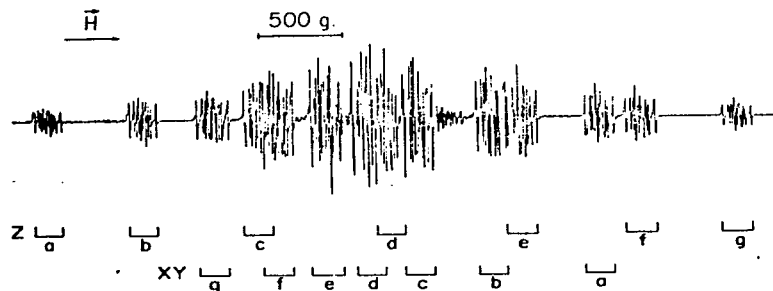


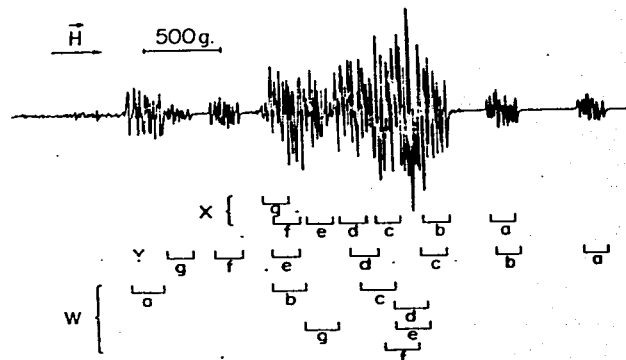
Figura 16.- Espectro de RPE de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ obtenido a $T = 423^\circ\text{K}$ con \vec{H} paralelo a la direcci3n (100).

 $\vec{H} \parallel [110]$

T: 423 °K

 ν_e : 9064 MHz

Figura 17.- Espectro de RPE de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ a $T = 423^\circ\text{K}$ con \vec{H} paralelo a la direcci3n cristalogr3fica (110). ν_e es la frecuencia de microondas.



$\vec{H} \parallel [00]$

T: 473 °K

 $\nu_e : 9057 \text{ MHz}$

55.

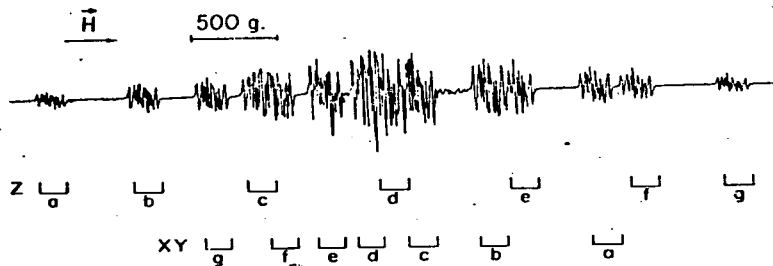


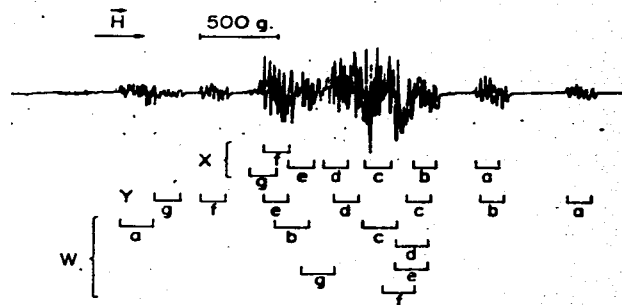
Figura 18.- Espectro obtenido a T=473°K con el campo magnético externo paralelo a la dirección (100).

 $\vec{H} \parallel [110]$

T: 473 °K

 $\nu_e : 9062 \text{ MHz}$

Figura 19.- Espectro de RPE de KCl:Eu²⁺ a T=473°K con H paralelo a la dirección cristalográfica (110). ν_e es la frecuencia de microondas.



$\vec{H} \parallel [100]$

T: 523 °K

 $\nu_e : 9056 \text{ MHz}$

56.

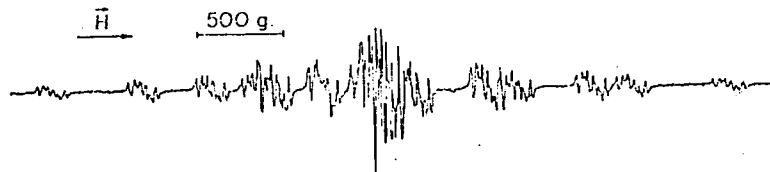
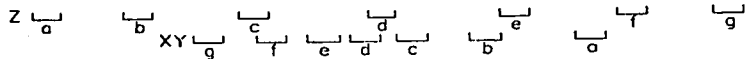


Figura 20.- Espectro de RPE de KCl:Eu^{2+} obtenido a $T = 523^\circ\text{K}$, en la dirección (100).

 $\vec{H} \parallel [110]$

T: 523 °K

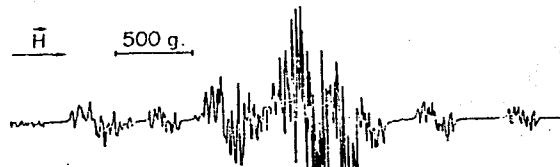
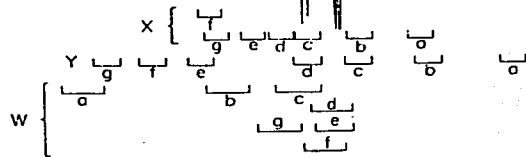
 $\nu_e : 9059 \text{ MHz}$ 

Figura 21.- Espectro de RPE de KCl:Eu^{2+} a $T = 523^\circ\text{K}$ en la dirección (110).



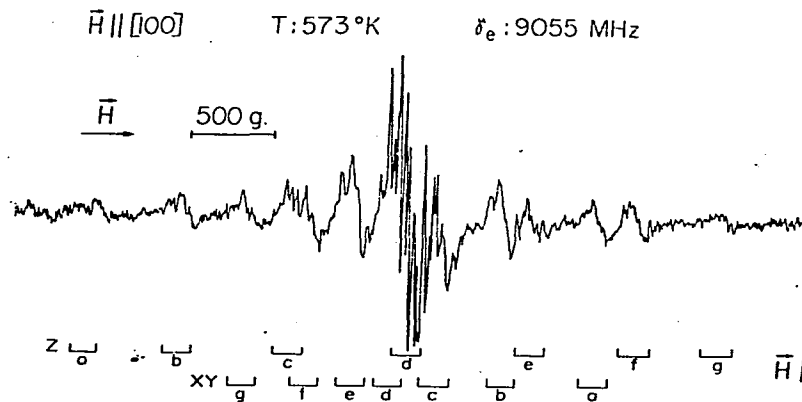
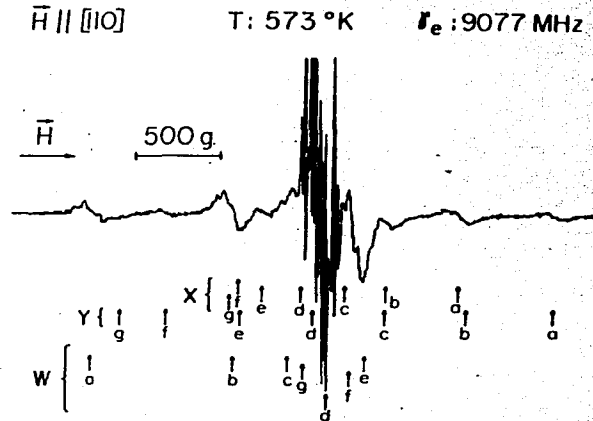


Figura 22.- Espectro de RPE a $T=573^\circ\text{K}$ con \bar{H} paralelo a la dirección (100).

57.

Figura 23.- Espectro de RPE a $T=573^\circ\text{K}$, con \bar{H} paralelo a la dirección (110). ν_e es la frecuencia de microondas.



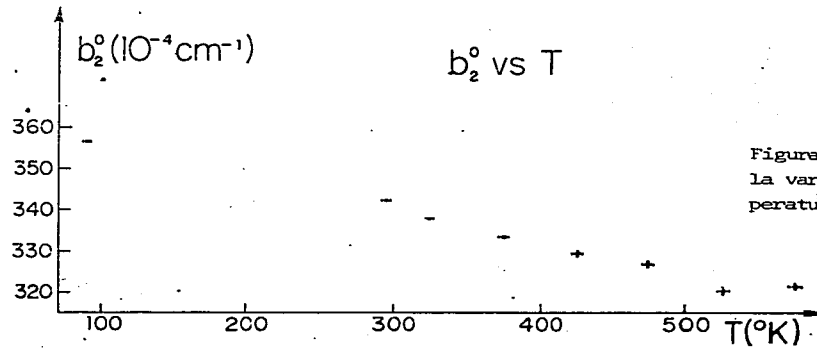
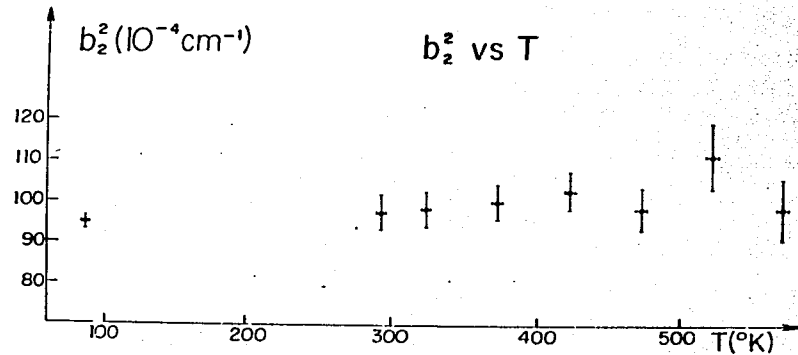


Figura 24. Gráfica que muestra la variación de b_2^0 con la temperatura.

Figura 25.- Gráfica que muestra la variación de b_2^2 con la temperatura.



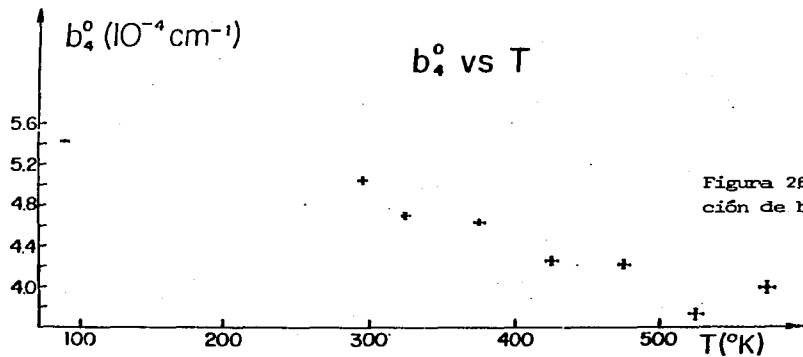
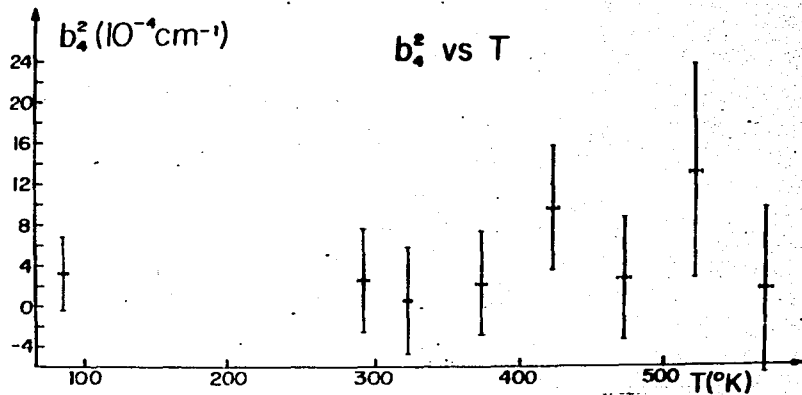


Figura 26.- Gráfica que muestra la variación de b_4^0 con la temperatura.

Figura 27.- Gráfica que muestra la variación de b_4^2 con la temperatura.



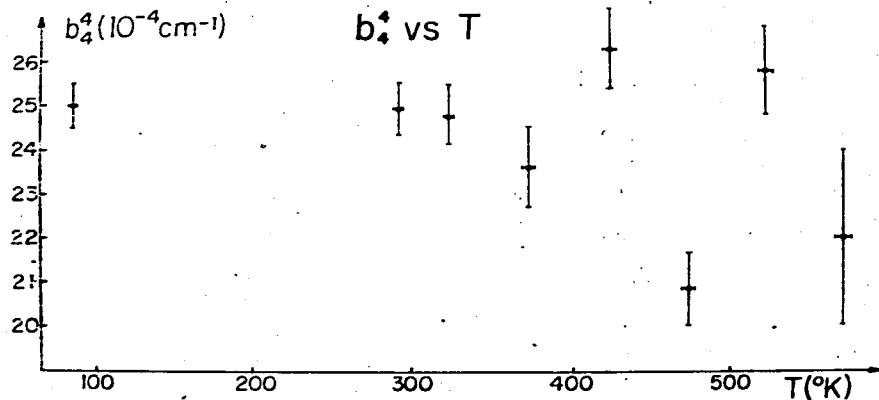


Figura 28.- Gráfica que muestra la variación del parámetro del Hamiltoniano de espín b_4^4 con la temperatura.

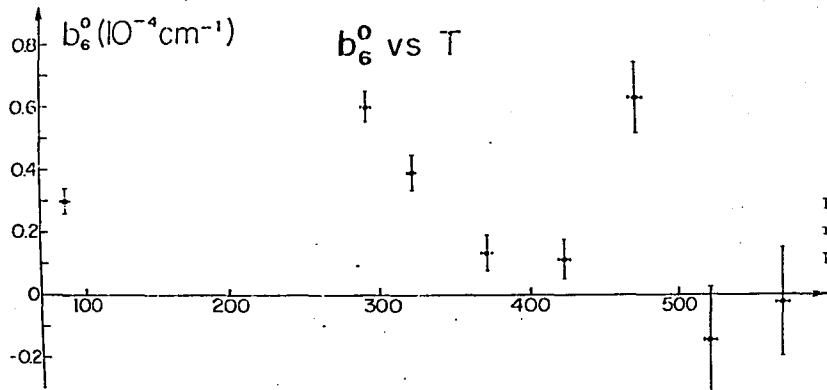
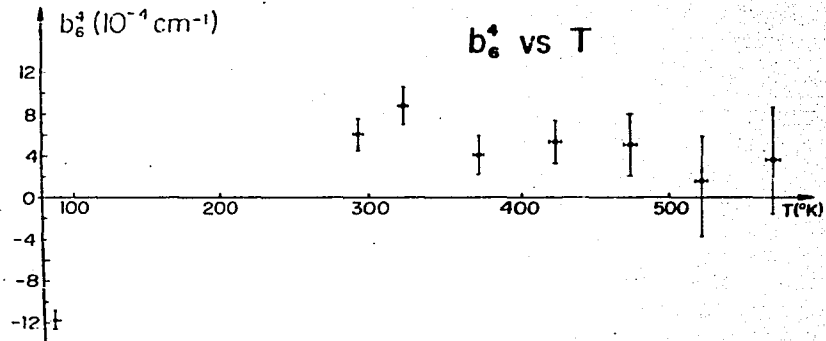


Figura 29.- Gráfica que muestra la variación del parámetro b_6^0 con la temperatura.

Figura 30.- Gráfica que muestra la variación del parámetro b_6^0 con la temperatura.



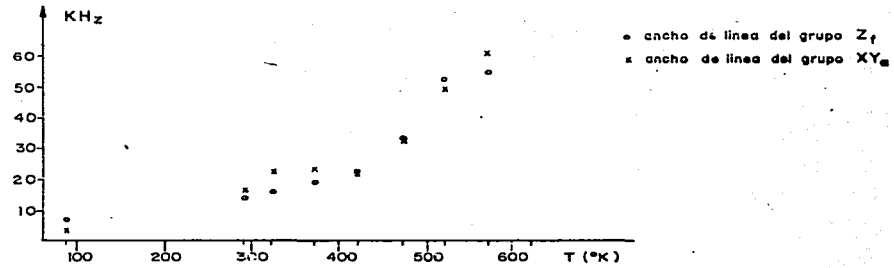


Figura 31.- Variación con la temperatura del ancho de las líneas de alto campo de los grupos Z_f y XY_a .

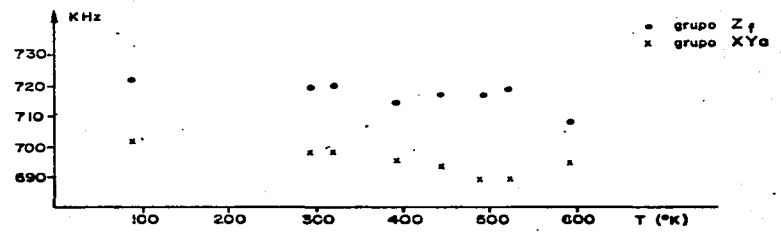


Figura 32.- Variación con la temperatura del ancho de los grupos Z_f y XY_a .

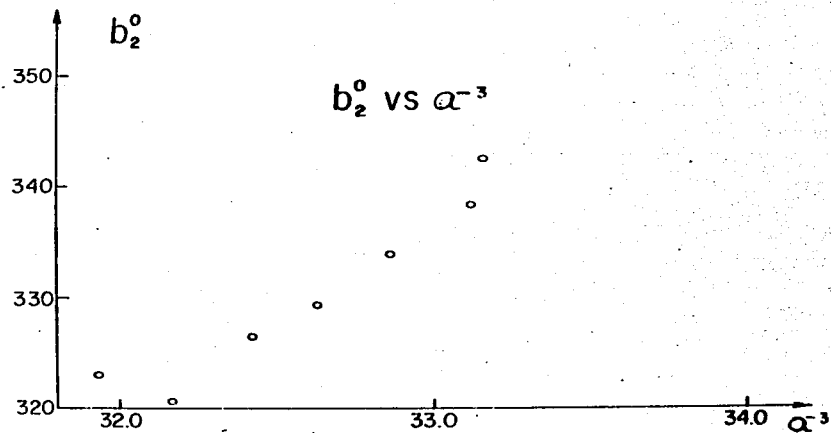


Figura 33.- Gráfica del parámetro del Hamiltoniano de espín b_2^0 contra a^{-3} , siendo a la distancia interiónica dada en función de la temperatura.

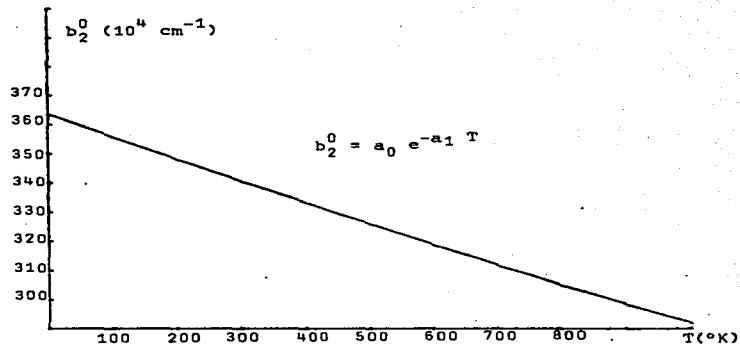


Figura 34.- Gráfica de b_2^0 vs T , la curva ajustada está dada en ella:

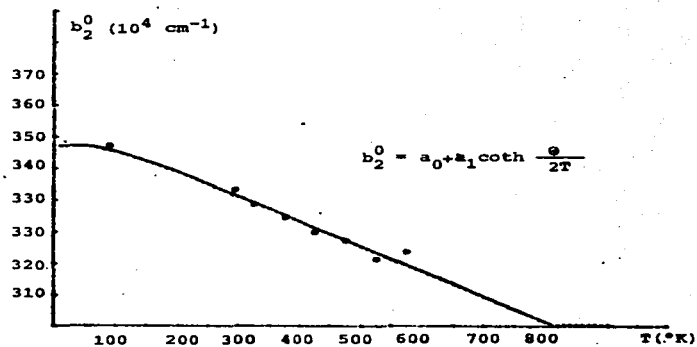


Figura 35. Gráfica de b_2^0 vs T , la curva ajustada está dada por la ecuación mostrada, los puntos marcados (*) son nuestros datos experimentales.

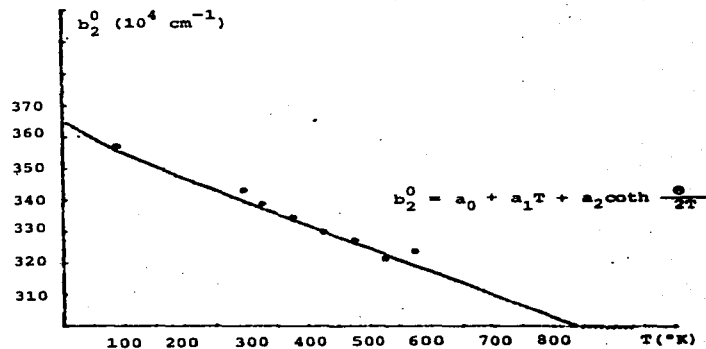


Figura 36. Gráfica de b_2^0 vs T , la curva ajustada está dada por la ecuación mostrada, los puntos marcados (*) son nuestros datos experimentales.

A P E N D I C E S

APENDICE 1

$$P_2^0(\cos \theta) = 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_2^2(\cos \theta) = 3 (1 - \cos^2 \theta)$$

$$P_4^0(\cos \theta) = 1/8 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

$$P_4^2(\cos \theta) = \frac{15}{2} (1 - \cos^2 \theta) (7 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_4^4(\cos \theta) = 105 (1 - \cos^2 \theta)^2$$

$$P_6^0(\cos \theta) = \frac{1}{16} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5)$$

$$P_6^2(\cos \theta) = \frac{105}{8} (1 - \cos^2 \theta) (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1)$$

$$P_6^4(\cos \theta) = \frac{945}{2} (1 - \cos^2 \theta)^2 (11 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_6^6(\cos \theta) = 10395 (1 - \cos^2 \theta)^3$$

$$Y_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{n}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2n}} (\sin^2 \theta) e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_4^0 = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{n}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

$$Y_4^{\pm 2} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2n}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_4^{\pm 4} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2n}} (\sin^4 \theta) e^{\pm 4i\phi}$$

$$Y_6^0 = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{n}} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5)$$

$$Y_6^{\pm 2} = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{2730}{2n}} \sin^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_6^{\pm 4} = \frac{21}{32} \sqrt{\frac{13}{14n}} \sin^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 4i\phi}$$

$$Y_6^{\pm 6} = \frac{231}{64} \sqrt{\frac{13}{231n}} \sin^6 \theta e^{\pm 6i\phi}$$

Σ fna

Operador Equivalente de Stevens.

$$\begin{aligned}
 \Sigma (3z^2 - r^2) & \quad \alpha_J \langle r^2 \rangle \{ 3J_z^2 - J(J+1) \} \\
 \Sigma (x^2 - y^2) & \quad \alpha_J \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} \{ J_+^2 + J_-^2 \} \\
 \Sigma (35z^4 - 30r^2z^2 + r^4) & \quad \beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \\
 \Sigma (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) & \quad \beta_J \langle r^4 \rangle [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)] \\
 \Sigma (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) & \quad \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2] \\
 \Sigma (231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) & \quad \gamma_J \langle r^6 \rangle [231J_z^2 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 \\
 & \quad - 535J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)] \\
 \Sigma [16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2] (x^2 - y^2) & \quad \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [\{ 33J_z^4 - (18J(J+1) + 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \} (J_+^2 + J_-^2) \\
 & \quad + (J_+^2 + J_-^2) \{ 33J_z^4 - (18J(J+1) + 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \}] \\
 \Sigma (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) & \quad \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)] \\
 \Sigma (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) & \quad \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} (J_+^6 + J_-^6)
 \end{aligned}$$

Σf_{na}

$$\Sigma (3z^2 - r^2)$$

$$\Sigma (x^2 - y^2)$$

$$\Sigma (35z^4 - 30 r^2 z^2 + r^4)$$

$$\Sigma (7z^2 - r^2) (x^2 - y^2)$$

$$\Sigma (x^4 - 6x^2 y^2 + y^4)$$

$$\Sigma (231z^6 - 315z^4 r^2 + 105z^2 r^4 - 5r^6)$$

$$\Sigma (16z^4 - 16 (x^2 + y^2) z^2 + (x^2 + y^2)^2) (x^2 - y^2)$$

$$\Sigma (11z^2 - r^2) (x^4 - 6x^2 y^2 + y^4)$$

$$\Sigma (x^6 - 15 x^4 y^2 + 15 x^2 y^4 - y^6)$$

Notación

$$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$$

$$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2$$

$$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$$

$$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^2$$

$$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$$

$$\delta_J \langle r^6 \rangle O_6^0$$

$$\delta_J \langle r^6 \rangle O_6^2$$

$$\delta_J \langle r^6 \rangle O_6^4$$

$$\delta_J \langle r^6 \rangle O_6^6$$

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

$$O_2^2 = \frac{1}{2} (J_+ + J_-)$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

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

$$O_4^4 = \frac{1}{2} (J_+^4 + J_-^4)$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$O_6^2 = \frac{1}{4} ((33J_z^4 - 18J_z^2J(J+1) - 123J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(33J_z^4 - 18J_z^2J(J+1) - 123J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102))$$

$$O_6^4 = \frac{1}{4} ((11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38))$$

$$O_6^6 = \frac{1}{2} ((J_x + iJ_y)^6 + (J_x - iJ_y)^6)$$

EXPRESIONES PARA LAS TRANSICIONES PERMITIDAS: $\Delta M = \pm 1$

$$H_0 = H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (a-b) \left(+ \frac{A^2}{2H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (a-c)} - \frac{B^2}{2H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (b-d)} \right) + C^2 \left\{ \frac{14}{H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (a-b)} - \frac{16/3}{H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (b-c)} \right\} + D \left\{ \frac{210}{2H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (a-c)} - \frac{30}{2H_{\pm \frac{7}{2}} \pm (b-d)} \right\}$$

+ correcciones hiperfinas

$$H_0 = H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (b-c) + \frac{A^2}{2H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (a-c)} + \frac{B^2}{2H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (b-d)} - \frac{E^2}{2H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (c-d)} + C^2 \left\{ \frac{32/3}{H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (b-c)} - \frac{7}{H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (a-b)} - \frac{5/3}{H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (c-d)} \right\}$$

$$+ D \left\{ \frac{240}{2H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (c-d)} + \frac{210}{2H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (a-c)} + \frac{30}{2H_{\pm \frac{5}{2}} \pm (b-d)} \right\} + \text{correcciones hiperfinas}$$

$$H_0 = H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (c-d) - \frac{A^2}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (a-c)} + \frac{B^2}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (b-d)} + E^2 \left\{ \frac{1}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (c-d)} - \frac{1}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (d-c)} \right\} - C^2 \left\{ \frac{16/3}{H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (b-c)} - \frac{10/3}{H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (c-d)} \right\}$$

$$+ D \left\{ \frac{240}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (d-c)} - \frac{240}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (c-d)} - \frac{210}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (a-c)} + \frac{30}{2H_{\pm \frac{3}{2}} \pm (b-d)} \right\}$$

+ correcciones hiperfinas.

$$H_0 = H_{\frac{1}{2}} - B^2 \left\{ \frac{1}{2H_{\frac{1}{2}} + (b-d)} + \frac{1}{2H_{\frac{1}{2}} + (d-b)} \right\} + E^2 \left\{ \frac{1}{2H_{\frac{1}{2}} + (d-c)} + \frac{1}{2H_{\frac{1}{2}} + (c-d)} \right\}$$

$$- \frac{5}{3} C^2 \left\{ \frac{1}{H_{\frac{1}{2}} + (d+c)} + \frac{1}{H_{\frac{1}{2}} + (d-c)} \right\} - D \left\{ \frac{240}{2H_{\frac{1}{2}} + (d-c)} + \frac{240}{2H_{\frac{1}{2}} + (c-d)} \right\}$$

$$+ \left. \frac{30}{2H_{\frac{1}{2}} + (b-d)} + \frac{30}{2H_{\frac{1}{2}} + (d-b)} \right\} + \text{correcciones hiperfinas.}$$

APENDICE 6.

SISTEMA PARA MEDIR VARIACION ANGULAR EN RPE.

Nuestro objetivo es estudiar como varían las constantes del Hamiltoniano de espín de cristales iónicos con impurezas de Eu^{2+} , al variar la temperatura.

Para realizar el estudio de dicha dependencia debemos ser capaces de obtener los espectros de RPE para diferentes valores de los ángulos que hace el campo magnético con los ejes del cristal, ó ángulos de incidencia en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Para ello se cuenta en el laboratorio con dos tipos de cavidades que se pueden adaptar al espectrómetro:

- a) Cavidad cilíndrica, la cual se usa para hacer el estudio de variación angular, ya que permite girar el electroimán manteniendo fijo el cristal, y así variar el ángulo de incidencia. Sólo es útil a temperatura ambiente, pues no hay manera de variar éste parámetro.
- b) Cavidad rectangular, la cual es fija respecto al campo magnético, pero a cambio podemos variar la temperatura, ya que es posible adaptarle un sistema que nos permite hacerlo, y el cual consiste en un dedo frío ó un calefactor, según se desee.

Requerimos variar tanto la temperatura como el ángulo de incidencia simultáneamente, por lo que se decidió hacer uso de la cavidad rectangular, junto con su accesorio de temperatura variable controlada, y efectuar la variación angular girando el portador del cristal. Para poder medir el ángulo entre las

direcciones cristaligráficas y el campo magnético aplicado, se construyeron dos sistemas que se describen a continuación.

En la construcción de dichos sistemas es necesario considerar el material del que se harán, el cual deberá ser antimagnético ó se corre el riesgo de además de alterar las medidas, dañar irreparablemente - al equipo de RPE, así se escogieron aluminio, latón poliestireno, plástico y cuarzo para las diferentes partes de dichos sistemas.

Los sistemas construídos se diferencian únicamente por su posición con respecto a la cavidad, ya que - uno fué diseñado para ser anclado sobre la mesa de trabajo (muy por arriba de los electroimanes, ver - figura 4), mientras que el otro, para ser anclado sobre las bobinas de modulación de 60 Hz (entre los electroimanes).

DESCRIPCION DEL SISTEMA ANCLADO A LA MESA.

El sistema consta de varias piezas, las que se muestran en las figuras 1 a 3.

En la figura 1 se ilustra el portamuestras, que en su parte inferior A, que penetra en la cavidad, deberá soportar temperaturas desde nitrógeno líquido hasta 300 °C sin cambiar de forma, por lo que fué - construída de cuarzo; además deberá tener un plano perfecto P en el lugar donde se coloca la muestra y permitir el paso de gas nitrógeno circulante a través de la cavidad, lo que ocurre por las hendiduras C, hechas sobre la parte superior del portamuestras B, hacho de poliestireno.

El portamuestras va unido a una barra cilíndrica de aluminio D, por medio de un tornillo hecho en ella.

A través de la perilla P se gira la muestra, por lo que la barra debe ser perfectamente recta, pues de otra forma transmitirá un movimiento de precesión a la muestra, lo que es indeseable. En la parte superior de la barra va sujeto un puntero E, que nos permite medir el ángulo de giro. Esto se ilustra en la figura 2.

La barra D sostenedora del portamuestras, pasa a través de una solera F que la ancla a la mesa de trabajo. A la solera va unido un transportador Tr, que nos permite medir el ángulo de giro, así como una larga guía de metal G, que tiene por objeto el impedir que la barra gire respecto al plano de la solera, y un anillo metálico H, que graduará la altura de la muestra, como se puede observar en la figura 3. En la figura 4 se muestra el montaje total del sistema.

Para asegurar la verticalidad de la guía de ondas que sujeta la cavidad de resonancia, se construyó un pequeño gato mecánico que se muestra en la figura 5.

DESCRIPCION DEL SISTEMA ANCLADO A LAS BOBINAS.

Debido a que no se logró cumplir con los requisitos necesarios del sistema anclado a la mesa, se optó por anclarlo a los imanes, omitiendo así la barra de aluminio que debería sostener al portamuestras. Con ese propósito fueron construidas dos piezas rectangulares de lucita L, con el perfil PE de las bobinas de modulación de 60 Hz, en una de sus caras, y una superficie perfectamente plana en la cara contraria, a la cual quedaba anclada la solera de latón F. Las piezas de lucita fijas a las bobinas, sirven de sostén a dos postes cilíndricos I, que impiden el movimiento de la solera, esto se muestra en la figura 5.

En este sistema lo único que se modificó fué el anclaje del mismo, en la figura 6 se muestra la modifi
cación hecha y en la figura 7 se ilustra el armado total.

Es de notarse que la alineación de este sistema se facilitó grandemente, ya que la longitud que se de-
bía alinear se redujo.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

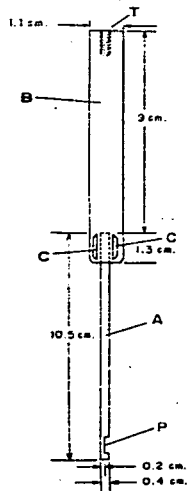


FIGURA 1

- A: Parte inferior del porta-muestras, de cuarzo.
 B: Parte superior del porta-muestras, de poliestireno.
 C: Canales de salida para el gas nitrógeno que circula a través de la cavidad, hechas sobre la barra de poliestireno.
 P: Lugar donde se coloca la muestra.
 T: Entrada al tornillo que une a la barra de aluminio.

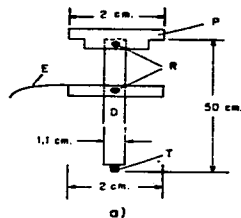
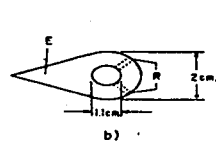
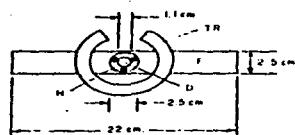


FIGURA 2

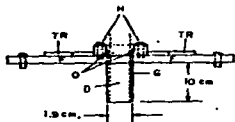
- a)
 D: Barra sostenedora, de aluminio.
 E: Puntero, aguja indicadora del ángulo de giro, de latón.
 P: Perfil, de aluminio, para girar la muestra.
 R: Prisioneros, aprisionan las diferentes piezas a la barra D.
 T: Tornillo que se embosa al portamuestras.



- b)
 Puntero visto por arriba.
 R: recorrido de los prisioneros.



a) Vista de arriba.



b) Corte lateral.

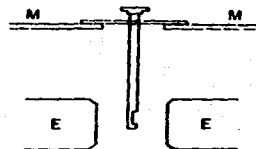


c) Corte lateral del anillo de latón.

FIGURA 3

a)

- F: Solera de latón, anclada a la mesa por medio de tornillos también de latón.
- TR: Transportador graduado, de plástico, al cual fue necesario cortar una parte para permitir el paso de la guía de ondas.
- H: Anillo de latón, anclado al portamuestras por tres tornillos, que aprisionan la barra D a la altura de seeds.
- D: Orificio por donde pasa la barra D, en ángulo recto con la solera.
- O: O'ring que aprieta la barra D.
- G: Guía metálica, para dirigir el camino de la barra.



E: Electroimanes.
M: Mesa de trabajo.

FIGURA 4 - Montaje total del sistema.

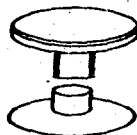


FIGURA 5 - Gato de aluminio, soporta la guía de ondas.

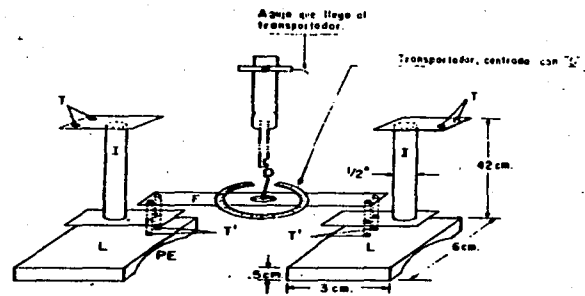


FIGURA 6

- I** : Postes de latón, anclados a la mesa de trabajo por medio de los tornillos **T'**.
- L** : Placas de lucita, pegadas a las bobinas por su cara **PE**.
- T'** : Recorrido de los tornillos que anclan la solera **F** que sirve de soporte al sistema de medición.

T A B L A S

T A B L A I

83.

Red	NaI	NaI	KI	KI	RbI	RbI
T(K)	300	94	300	94	300	94
g	1.993(1)	1.996(1)	1.993(1)	1.993(1)	1.993(1)	2.006(1)
g	1.994(1)	1.992(1)	1.993(1)	1.994(1)	1.991(1)	2.008(1)
b_2^0	352.8(2)	373.3(9)	336.8(2)	348.0(3)	314.3(1)	327.8(3)
b_2^2	19.2(4)	19.2(9)	89.3(2)	86.7(3)	115.4(4)	111.8(6)
b_4^0	-19.2(1)	-20.8(2)	-15.2(1)	-16.4(1)	-13.7(1)	-14.7(1)
b_4^2	6.0(6)	-6.3(9)	-2.8(3)	-4.8(3)	3.2(4)	-17.8(7)
b_4^4	85.4(4)	92.5(8)	69.7(3)	74.3(3)	64.4(3)	65.9(5)
b_6^0	1.3(1)	1.7(2)	0.4(1)	0.4(1)	0.4(1)	0.3(1)
b_6^2	-0.2(15)	0.1(26)	-0.1(11)	0.3(10)	3.3(15)	1.2(20)
b_6^4	-5.6(11)	-10.5(18)	-2.2(7)	-4.4(7)	5.4(7)	-10.7(13)
b_6^6	1.4(11)	2.2(15)	-0.7(10)	-0.7(10)	-3.2(14)	2.6(22)
$b_6^2 + b_6^6$						
151 _A	30.1(2)	30.2(2)	30.5(2)	30.6(2)	30.2(2)	30.4(2)
153 _A						
Ref.	A	A	A	A	A	A
A.-	J. Rubio, H. Murrieta, E. Muñoz, J. L. Boldú, G. Aguilar					
	J. Chem. Phys. <u>63</u> ,4222 (1975).					

Red	RbBr	RbBr	KBr
T(K)	300	77	290
g	1.993(1)	1.993(1)	1.9930(5)
g	1.995(1)	1.992(1)	
b_2^0	283.4(2)	292.8(2)	319.8(5)
b_2^2	117.9(12)	135.9(5)	84.9(5)
b_4^0	-9.6(1)	-10.5(1)	-10.9(5)
b_4^2	-11.2(16)	-13.8(7)	-5.6(5)
b_4^4	44.8(10)	47.5(5)	50.7(10)
b_6^0	0.4(1)	0.5(1)	0.5(2)
b_6^2	0(4)	2.4(18)	-----
b_6^4	5.4(22)	-7.9(12)	0.0(10)
b_6^6	-4.5(39)	-2.7(15)	-----
$b_6^2 + b_6^6$	-----	-----	3.3(10)
A ¹⁵¹	-30.4(2)	-30.3(2)	-30.2(2)
A ¹⁵³	-----	-----	-13.5(2)
Ref.	A	A	B

A.- Muñoz, et. al.; J. Chem. Phys. 62,3416 (1975).

B.- V. M. Maeoskii, E.N. Kalabukhova; Sov. Phys. Solid State 15,1090 (1973).

Red	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
T(K)	4.2	77	300	300	
g	1.9923(6)	1.9923(6)	1.9922(6)	1.994(2)	1.994(2)
b_2^0	358.4(10)	356.7(10)	342.5(10)	-340.6(49)	218.3(3.2)
b_2^2	92.2(30)	93.4(30)	-----	-96.0(14)	462.9(6.5)
b_4^0	-5.5(2)	-5.4(2)	-4.9(2)	5.04(74)	-1.70(.25)
b_4^2	3.0(20)	3.4(2)	-----	-1.8(1)	25.2(1.8)
b_4^4	29.4(20)	29.9(2)	-----	-27.0(33)	20.2(2.5)
b_6^0	0.4(2)	0.3(2)	0.3(2)	0.08(8)	-0.5(.15)
b_6^2	-----	-----	-----	-----	5.9(1.5)
b_6^4	7.2(50)	9.6(50)	-----	-----	-4.6(2.5)
b_6^6	-----	-----	-----	-----	-----
$b_6^2 + b_6^6$	-2.7(40)	0.1(40)	-----	-----	-----
A ¹⁵¹		31.3(5)	30.5(3)	30.5(3)	30.5(.3)
A ¹⁵³					13.5(.2)
Ref.	A	A	A	B	C

85.

- A.- P. G. Nair, K.V. Lingam., B. Ven Kataranam.- J. Phys, Chem. Solids. 29,2183 (1968).
 B.- H. A. Buckmaster.- Can. J. Phys. 42,386 (1964).
 C.- S. D. Pandey, J. Chem. Phys. 47, 3095 (1967).

Red	RbCl	RbCl
T(K)	300	300
g	1.993(1)	1.993(1)
b_2^0	-292.8	292.5(4)
b_2^2	-134.4	134.4(12)
b_4^0	4.98	-4.1(1)
b_4^2	6.6	-4.4(3)
b_4^4	-11.3	21.7(25)
b_6^0	-----	0.4(1)
b_6^2	-----	10(4)
b_6^4	-----	-5(1)
b_6^6	-----	- 13(5)
$b_6^2 + b_6^6$	-----	-----
A^{151}	-----	-33.93(32)
A^{153}	-----	-15.12(32)

Ref.

A

B

A.- M.M. Abraham, G. W. Clark, C.B. Finch, R. W. Reynolds, H. Zeldes
 J. Chem. Phys. 50,2057, (1969).

B.- J. Rubio, E. Muñoz, G. Aguilar.- J. Chem. Phys. 61,5273 (1974).

Red	RbF	KF
	100	100
g	1.993(1)	1.993(1)
g	1.993(1)	1.991(1)
	-----	-----
b_2^0	223.8(9)	271.7(9)
b_2^2	100.0(30)	80 (3)
b_4^0	19.0(5)	21.6(5)
b_4^2	11 (2)	10 (2)
b_4^4	90 (4)	70 (4)
b_6^0	2.0(3)	2.0(3)
b_6^2	1 (2)	1 (2)
b_6^4	- 1 (3)	- 4 (3)
b_6^6	- 2 (5)	- 2 (5)
$b_6^2 + b_6^6$	-----	-----
151 A	30.1(5)	30.3 (5)
153 A	-----	-----
Ref.	A	A

A.- Boldú, Muñoz, Cory, Rubio: J. Chem. Phys. 67,2391, (1977).

	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
T(K)	77	77	300	300
g	1.994(1)	1.9918(8)	1.992(3)	1.994(1)
b ₀	456 (3)	-479.7(5)	-456.7(9)	-455.5(30)
b ₂	74 (3)	-89.4(9)	-73.6(39)	-74.5(30)
b ₄	-8.6(10)	9.3(1)	8.3(3)	8.6(10)
b ₄ ²	-6(1)	4.1(1.3)	-14.5(14.1)	6.0(10)
b ₄	51(16)	-46.8(6)	-43.8(21)	-51.0(160)
b ₆		-0.42(6)	-0.5(5)	
b ₆ ²		1(3)	1.1(159)	
b ₆ ⁴		-8.8(1.1)	-14.5(51)	
b ₆ ⁶		0(3)	37.8(246)	
b ₆ ² + b ₆ ⁶				
A ¹⁵¹	31.3(30)	30.47(13)	31.31(13)	31.1(3)
A ¹⁵³				
Ref.	A	B	B	C

- A.- R. Röhrig.- Phys. Lett 16, 20, (1965)
 B.- G. Aguilar.- Tesis Doctoral, UNAM, (1973)
 C.- S. D. Pandey.- J. Chem Phys. 47, 3094, (1967)

T A B L A II

VALORES DE LAS CONSTANTES DEL HAMILTONIANO "ORTO"

		Con 5 iteraciones		0. Son los valores iniciales del programa* (sin variación angular)				
		J.- Con 20 datos		(con 2 puntos de variación angular)				
		II.- Con 26 datos		(con 4 puntos de variación angular)				
		III.- Con 28 datos		(con 6 puntos de variación angular)				
		IV.- Con 30 datos		(con 8 puntos de variación angular)				
		V.- Con 32 datos		(con 12 puntos de variación angular)				
		VI.- Con 36 datos						
	ϵ_{par}	ϵ_{per}	$b_2^2(10^4)$	$b_4^2(10^4)$	$b_6^2(10^4)$	$b_2^2(10^4)$	$b_4^2(10^4)$	
O	1.993413	1.990540	343.08	-5.09	.56	95.93	-4.29	
I	1.990887	1.985883	342.06 \pm 2.	-5.30 \pm .7	.32 \pm .88	94.55 \pm 14.5	2.41 \pm 25.9	
III	1.992878	1.991538	342.70 \pm .2	-5.06 \pm .07	.57 \pm .09	97.21 \pm .51	2.31 \pm .70	
II	1.992952	1.991539	342.71 \pm .25	-5.06 \pm .08	.57 \pm .10	97.21 \pm .55	2.32 \pm .78	
IV	1.993066	1.991575	342.66 \pm .20	-5.07 \pm .07	.57 \pm .09	97.22 \pm .52	2.34 \pm .73	
V	1.993459	1.991710	342.62 \pm .22	-5.06 \pm .07	.57 \pm .10	97.27 \pm .57	2.43 \pm .80	
VI	1.993167	1.991721	342.50 \pm .18	-5.03 \pm .070	.59 \pm .09	97.27 \pm .55	2.45 \pm .77	
	$b_4^4(10^4)$	$b_6^2(10^4)$	$b_6^4(10^4)$	$b_6^6(10^4)$	Varf.			
O	24.85	12.25	5.81	-.93				
I	22.27 \pm 5.3	10.53 \pm 38.31	6.78 \pm 14.86	-19.57 \pm 55.11	2:5			
III	24.94 \pm .5	-.18 \pm .2	5.99 \pm 1.2	-1.39 \pm 2.18	.0396			
II	24.94 \pm .54	-.20 \pm 2.21	6.00 \pm 1.31	-1.36 \pm 2.33	.0448			
IV	24.93 \pm .51	-.05 \pm 2.07	5.99 \pm 1.24	-1.44 \pm 2.19	.0399			
V	24.92 \pm .56	.10 \pm 2.28	6.02 \pm 1.35	-1.40 \pm 2.41	.0483			
VI	24.85 \pm .54	.45 \pm 2.19	5.89 \pm 1.31	-1.67 \pm 2.33	.0454			

* Valores reportados por Rubio, Muñoz, Piña, Cory (1977).

T(K)	87	293	323	373	423	473	523	573
g_{par}	1.9929(4)	1.9934(4)	1.9924(4)	1.9930(11)	1.9928(13)	1.9964(28)	1.9939(42)	1.9961(44)
g_{per}	1.9975(6)	1.9905(5)	1.9929(7)	1.9933(14)	1.9918(14)	1.9930(21)	1.9954(31)	1.9955(38)
b_2^0	356.43(3)	342.5(2)	338.1(2)	333.9(2)	329.3(2)	326.6(4)	320.7(6)	323.1(6)
b_2^2	94.6(28)	97.3(40)	98.1(42)	99.7(43)	104.9(46)	98.0(54)	111.0(82)	98.4(71)
b_4^0	-5.42(1)	-5.03(4)	-4.69(5)	-4.63(6)	-4.25(7)	-4.22(10)	-3.73(16)	-3.94(16)
b_4^2	3.2(36)	2.4(51)	0.5(54)	2.1(55)	9.3(58)	2.5(69)	12.9(104)	1.4(88)
b_4^4	24.9(5)	24.9(7)	24.7(8)	23.6(9)	26.2(9)	20.9(13)	25.7(21)	22.0(24)
b_6^0	0.30(3)	0.59(5)	0.38(6)	0.13(6)	0.11(7)	0.62(11)	-0.15(17)	-0.03(18)
b_6^2	8.9(26)	0.5(47)	-9.3(93)	4.1(106)	11.5(105)	-7.8(130)	32.1(110)	-7.8(236)
b_6^4	-11.7(8)	5.9(14)	8.6(17)	4.0(18)	5.2(19)	4.9(28)	1.6(44)	3.7(50)
b_6^6	-1.6(35)	-1.7(67)	-1.5(126)	-2.5(147)	15.2(147)	1.7(193)	19.8(172)	-6.2(284)

Este trabajo.

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A .

1. G. Aguilar, E. Muñoz, H. Murrieta, L. Boatner, Reynolds.
J. Chem. Phys. 60,4665 (1974).
2. R. J. Elliot, K. W. Stevens.
Proc. Roy. Soc. A 218,553 (1953).
3. K. W. Stevens.
Proc. Phys. Soc. A 65,209 (1952).
4. L. Pauling.
Introduction to Quantum Mechanics
Mc Graw Hill Co., New York (1935).
5. W. Low
Paramagnetic Resonance in Solids (Cap. 1)
Academic Press, New York (1960).
6. A. Abraham, H. L. Pryce
Proc. Phys. Soc. A 205,135 (1951).
7. J. D. Jackson
Classical Electrodynamics
John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1962).

8. R. B. Leighton
Principles of Modern Physics
Mc Graw Hill, New York (1959).

9. J. E. Bennett, D. J. E. Ingram, D. S. Schonland.
Proc. Phys. Soc. A 67, 556 (1956).

10. J. E. Wertz, J. R. Bolton.
Electron Spin Resonance (Cap. 7).
Mc Graw Hill, New York (1972).

11. M. T. Hutchings
Solid State Physics 16, 227 (1964).

12. M. Thinkham.
Group Theory and Quantum Mechanics (Cap. 4).
Mc Graw Hill, New York (1964).

13. R. J. Elliott, K. W. Stevens.
Proc. Roy. Soc. A215, 437 (1952).

14. B. R. Judd.
Proc. Roy. Soc. A 227,552 (1955).
15. R. J. Elliott, K. W. Stevens.
Proc. Roy. Soc. A 219,387 (1953).
16. N. M. Atherton
Electron Spin Resonance
John Wiley & Sons. LTD, New York (1973).
17. J. J. Gilman
The Art and Science of Growing Crystals
John Wiley & Sons Inc., New York (1963).
18. E. Muñoz, H. Riveros, H. Murrieta, G. Aguilar.
XV Congreso Soc. Mex. Fís. Morelia, México (1972).
19. R. A. Cooley, D. M. Yost
Inorg. Synth. 2,71 (1946).
20. P. G. Nair, K. V. Lingam, B. Venkataranam
J. Phys. Chem. Solids 29,2183 (1968).

21. M. M. Abraham, G. W. Clark, C. B. Finch, R. W. Reynolds, H. Zeldes
J. Chem. Phys. 50, 2057 (1969).
22. G. D. Watkins
Phys. Rev. 113, 79 (1959).
23. Malcolm Mc Millan, W. Opechowski
Can. J. Phys. 38, 1168 (1960).
24. W. Opechowski
Paramagnetic Resonance Proceedings of the First International
Conference held in Jerusalem, July 16-20, 1962
Ed. by Low
Academic Press., New York (1963).
25. W. M. Walsh Jr., J. Jeener, N. Bloembergen
Phys. Rev. 139, A1338 (1965).
26. T. J. Menne, D. P. Ames, Sook Lee
Phys Rev. 169, 333 (1968).

27. M. M. Abraham, L. A. Boatner, E. J. Lee
Phys. Letters 25A, 230 (1967).
28. R. W. Reynolds, L. A. Boatner, M. M. Abraham
J. Chem. Phys. 52, 3851 (1970).
29. A. Manoogian, A. Leclerc
J. Chem. Phys. 63, 4450 (1975).
30. A. Leclerc, A. Manoogian
J. Chem. Phys. 63, 4456 (1975).
31. K. N. Shrivastava
Phys. Reports (Section C of Phys. Letters) 20, N° 3, (1975).
32. K. N. Shrivastava
Phys. Rev. 187, 446 (1969).
33. M. Vanhaelst, P. Matthys, E. Boesman
Phys. Stat. Sol. B78, 553 (1976).

34. M. Sumita, K. Kawano, R. Nakata
J. Phys. Chem. Solids 39, 557 (1978).

35. R. Biederbick, A. Hofstaetter, A. Scharmann.
Phys. Stat. Sol. B89, 449 (1978).

36. N. W. Asccroft, N. D. Mermin.
Solid State Physics (p. 459).
Holt Rinehart and Winston, U. S. A. (1979).

37. E. Cabrera, T. Gordillo, H. Riveros.
Rev. Mex. Fís. 26, 457 (1980).

38. Handbook of Chemistry and Physics
57th edition. CRC Press, Cleveland Ohio (1976-1977).

39. J. M. Moret, R. Lacroix
Helv. Phys. Acta, 49,313 (1976).
40. S. D. Panday
J. Chem. Phys. 47,3094 (1967).
41. F. Porret, E. Lambert
Helv. Phys. Acta 40,267 (1967).