



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

00362

5
20.

MANGANESO EN SITIOS TETRAGONALES DE
 $Cs_2NaLaCl_6$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A

JOSE JESUS CARLOS QUINTANAR SIERRA

MEXICO. D.F.

1992



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 está 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.

INDICE

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS	v
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO I	
La resonancia paramagnética electrónica	7
Descripción cualitativa de la técnica de resonancia paramagnética electrónica	7
El Hamiltoniano de Spín	8
CAPITULO II	
METODOS	
Desarrollo experimental	19
i) Síntesis del $Cs_2NaLaCl_6$	19
ii) Purificación del compuesto mediante sublimación	19
iii) Incorporación de la impureza Mn^{2+}	21
iv) Método de crecimiento del monocristal	22
v) Arreglo experimental para obtener los espectros de RPE	22
vi) Método empleado para interpretar el espectro	23
CAPITULO III	
RESULTADOS	29
Mediciones en banda X (9.505 GHz.)	30
Mediciones en banda Q (34.583GHz.)	30
CAPITULO IV	
DISCUSION	47
REFERENCIAS	60

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.	La celda unitaria del hexacloruro de cesio, sodio y lantano	4
Figura 2.	El tubo de sublimación	20
Figura 3.	Perfil de temperatura del horno de crecimiento	20
Figura 3a.	La gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético	26
Figura 3b.	Las rotaciones del campo magnético sobre los planos [100] y [110]	27
Figura 4.	El espectro de banda X del $Cs_2NaLaCl_6$ con el campo magnético estático paralelo al eje cristalino $\langle 100 \rangle$	31
Figura 5.	El espectro de banda X del $Cs_2NaLaCl_6$ con el campo magnético estático paralelo al eje cristalino $\langle 110 \rangle$	32
Figura 6.	El espectro de banda Q del $Cs_2NaLaCl_6$ con el campo magnético estático paralelo al eje cristalino $\langle 100 \rangle$	34
Figura 6.	El espectro de banda Q del $Cs_2NaLaCl_6$ con el campo magnético estático paralelo al eje cristalino $\langle 110 \rangle$	35
Tabla 1.a	Los parámetros del Hamiltoniano de Spín y la constante hiperfina del Mn^{2+} en el sitio 1 del $Cs_2NaLaCl_6$	36
Tabla 1.b	Los parámetros del Hamiltoniano de Spín y la constante hiperfina del Mn^{2+} en el sitio 2 del $Cs_2NaLaCl_6$	37
Figura 8.	Simulación del espectro de RPE de banda X cuando el campo magnético y el eje cristalino $\langle 100 \rangle$ son paralelos	38
Figura 9.	Simulación del espectro de RPE de banda Q cuando el campo magnético y el eje cristalino $\langle 100 \rangle$ son paralelos	39

Tabla 2.	Posiciones en campo magnético de los grupos hiperfinos del sitio 1	40
Tabla 3.	Posiciones en campo magnético de los grupos hiperfinos del sitio 2	41
Figura 10.	Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 1 del $Cs_2NaLaCl_6$ cuando el campo magnético es paralelo al eje $\langle 100 \rangle$	42
Figura 11.	Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 1 del $Cs_2NaLaCl_6$ cuando el campo magnético es perpendicular al eje $\langle 100 \rangle$	43
Figura 12.	Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 2 del $Cs_2NaLaCl_6$ cuando el campo magnético es paralelo al eje $\langle 100 \rangle$	44
Figura 13.	Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 2 del $Cs_2NaLaCl_6$ cuando el campo magnético es perpendicular al eje $\langle 100 \rangle$	45
Figura 14.	La celda unitaria del hexacloruro de cesio, sodio y lantano	4 8
Tabla 4.	Los valores en Amstrongs de los radios iónicos de los iones positivos de la red de $Cs_2NaLaCl_6$	49
Figura 15.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Cs^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión sodio en la dirección $\langle 111 \rangle$.	50

Figura 16.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Cs^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de cesio en la dirección $\langle 100 \rangle$.	51
Figura 17.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de sodio en la dirección $\langle 100 \rangle$.	53
Figura 18.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de sodio en la dirección $\langle 110 \rangle$.	54
Figura 19.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de cesio en la dirección $\langle 111 \rangle$.	55
Figura 20.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión negativo divalente como un Cl^{2-} o un O^{2-} .	56
Figura 21.	En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del La^{3+} y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia localizada en uno de los cloros primeros vecinos del La^{3+} .	57

Figura 22. En esta figura se muestra el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en dos sitios vecinos localizados en el eje $\langle 100 \rangle$ y separados uno del otro por una distancia de 5.596 Å. Uno de estos sitios es el del La^{3+} y el otro el del Na^{+}

58

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó el hexacloruro de cesio, sodio y lantano siguiendo el método de Morss, se purificó, se le incorporó la impureza Mn^{2+} la cual es un ión con estado base S y se creció un monocristal siguiendo el método de Bridgman. Se le hizo un estudio de resonancia paramagnética electrónica y en el se determinó lo siguiente: El Mn^{2+} se localiza en dos sitios de simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino, ambos sitios se encuentran a lo largo del eje cristalino $\langle 100 \rangle$ y el parámetro b_2^0 del Hamiltoniano de Spín asociado a estos sitios, es casi un orden de magnitud mayor que los reportados en los halogenuros alcalinos.

Considerando estos resultados se discute un modelo tentativo para la localización de las impurezas.

INTRODUCCIÓN

En trabajos realizados con la técnica de resonancia paramagnética electrónica se ha observado experimentalmente que algunos iones que en su estado base tienen simetría esférica, como el Mn^{2+} y Eu^{2+} , presentan desdoblamientos de sus niveles de energía cuando se encuentran bajo la influencia de un campo eléctrico cristalino. Estos resultados contradicen la predicción de la teoría de grupos, que indica que los iones que en su estado base poseen simetría esférica, no deben presentar desdoblamientos en sus niveles de energía cuando se someten a un campo eléctrico. Por ello, es muy importante obtener mas información experimental sobre el comportamiento de los niveles de energía de los iones estado base S en diversos ambientes iónicos y en este trabajo se estudia el Mn^{2+} en la elpasolita de cesio, sodio y lantano ($Cs_2NaLaCl_6$).

Se escogieron las elpasolitas para estos estudios por las siguientes razones: tienen simetría cúbica, no es muy difícil su obtención y las sintéticas son relativamente nuevas, ya que las primeras elpasolitas que se lograron sintetizar, la $Cs_2NaAmCl_6$ [17] y la $Cs_2NaBkCl_6$ [18] se reportaron en 1968 y en 1969 respectivamente. En 1970 Morss [16] publicó un método "sencillo" para obtener estos compuestos, el cual es el que se sigue en este trabajo. Sin embargo, cabe señalar que las elpasolitas se conocían con anterioridad, porque una de ellas, el hexafluoruro de potasio, sodio y aluminio K_2NaAlF_6 [19] es un elpasolita que se encuentran en forma natural en los yacimientos de La Catedral de San Pedro, en el condado de El Paso en Colorado, U.S.A. y de aquí este material tomó su nombre. También se encuentra en Ivigtut Groenlandia y en las rocas metamórficas del noroeste de Ucrania y ya se halla reportada en el "System of Mineralogy (of Dana)" de 1951 [20].

Cuando se publicó el trabajo de Morss, estos materiales despertaron gran interés por su fácil obtención y porque poseen un sitio octahedral con simetría cúbica perfecta (simetría O_h) que acepta impurezas trivalentes [1,6] (sin necesidad de compensar la carga eléctrica), iones de tierras raras y iones de metales de transición y además, en el sitio del cloro se pueden sustituir los iones halógenos y en los sitios del cesio y del sodio los iones

alcalinos. Estas características hacen de ellos un material anfitrión muy atractivo para estudiar el estado base del Mn^{2+} , ya que aceptan a este ión en un sitio de alta simetría, lo que disminuye el número de parámetros necesarios en el Hamiltoniano de Spín para describir el campo eléctrico cristalino y el interés de este trabajo es determinar dichos parámetros y contribuir así a la posible solución del problema que se menciona al principio. En el futuro sería interesante estudiar el comportamiento de estos sistemas a muy alta y muy baja temperatura

La fórmula estructural de las Elpasolitas es Cs_2NaMX_6 , en esta fórmula, M es un ión trivalente, el cual puede ser un lantánido o un actínido y X es un halógeno (ver fig 1).

En la literatura se encuentran muy pocos estudios en los cuales se introducen iones aliovalentes en las elpasolitas. Entre éstos, existen dos estudios de resonancia paramagnética electrónica de la elpasolita Cs_2NaYCl_6 , que son predecesores de este trabajo y que fueron realizados por el Grupo de RPE del Instituto de Física de la UNAM [7], [8].

En estos estudios el ión trivalente fue el ytrio, mientras que el ión contaminante en uno de ellos fue el Eu^{2+} ($Cs_2NaYCl_6:Eu^{2+}$) y en el otro fue el Mn^{2+} ($Cs_2NaYCl_6:Mn^{2+}$). En el estudio realizado con europio divalente se determinó que éste se localiza en un sitio de simetría trigonal [7]. El modelo que se sugiere, supone que el Eu divalente substituye al ión cesio monovalente y que la simetría del sitio es trigonal porque la vacancia que se crea para compensar la carga se localiza en un sitio de sodio monovalente que se encuentra a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$. Esta conclusión se obtuvo del análisis de los espectros de RPE y de la comparación de los radios iónicos de la impureza y de los de los diferentes iones positivos que conforman la celda unitaria de la elpasolita. En el segundo estudio, se introdujo en el mismo material el ión divalente Mn^{2+} . En este estudio se determinó, que el Mn^{2+} se localiza en un sitio de simetría tetragonal. Se supone que el Mn^{2+} se substituye en el sitio de ytrio y la vacancia que se crea para compensar la carga, se localiza en un sitio de cloro que se encuentra en la dirección $\langle 100 \rangle$. A esta conclusión se llegó realizando consideraciones

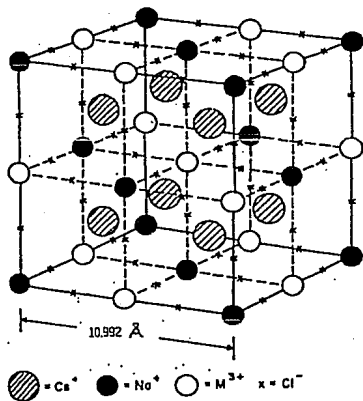


Figura 1. La celda unitaria del hexacloruro de cesio, sodio y lantano.

semejantes a las del primer trabajo [8]. Estos estudios parecen indicar que la localización de la impureza está determinada: por la naturaleza divalente del ión, por el tipo de compensación de carga, por los radios iónicos de la impureza y los de los iones que conforman el material anfitrión.

Para confirmar esta idea, en el presente trabajo, a la elpasolita Cs_2NaYCl_6 se le sustituyó el ytrio por el lantano y se le incorporó la impureza Mn^{2+} , obteniéndose así el sistema $Cs_2NaLaCl_6:Mn^{2+}$, al cual se le se hizo una caracterización completa de la magnitud y simetría del campo cristalino que actúa sobre el ión paramagnético en este material con la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica. Es decir, se empleó la misma impureza que se usó en el trabajo de la referencia [8] y se modificó el material anfitrión. Los resultados de este trabajo, indican que la impureza se encuentra en dos sitios de simetría tetragonal y que en efecto, la localización de la impureza está determinada por la naturaleza del ión divalente, por su radio iónico, por el radio iónico de los iones que conforman el material anfitrión y por la compensación de carga.

A continuación presentaré como está distribuido este trabajo.

En el primer capítulo se presentan rasgos generales del método de RPE y el Hamiltoniano de Spín para el Mn^{2+} en un sitio de simetría tetragonal.

El segundo capítulo se dedica al desarrollo experimental y en él se presenta: la síntesis del material, el método de purificación, el método de crecimiento del monocristal y el arreglo experimental para obtener los espectros de RPE.

En el tercer capítulo se presentan los siguientes resultados: 1) los espectros de RPE en banda X, 2) los espectros de RPE en banda Q, 3) una tabla con los parámetros del campo cristalino y las constantes de acoplamiento hiperfino que mejor reproducen el espectro experimental, 4a) las tablas donde se reportan los valores de campo magnético en los que aparecen los grupos hiperfinos cuando el ión paramagnético se encuentra en el sitio 1, 4b) las tablas donde se reportan los valores de campo magnético en los que aparecen los grupos hiperfinos cuando el ión paramagnético se substituye en el sitio 2, 5) la simulación de los espectro de RPE en banda X,

usando los parámetros de la tabla 1, 6) las gráficas de la variación de los niveles de energía de la componente paralela y la componente perpendicular del sitio 1 y finalmente 7) las dos gráficas de los niveles de energía del sitio 2.

En el cuarto capítulo se encuentra la discusión de los resultados. En este capítulo se presentan y justifican las siguientes conclusiones : el ión paramagnético Mn^{2+} se sustituye en dos sitios que se encuentran a lo largo de la dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$, ambos sitios poseen una simetría tetragonal y la distancia entre ellos es de 5.596Å. El sitio de mayor campo eléctrico cristalino se localiza en un sitio del sodio (Na^+) y el de menor campo se localiza en un sitio de lantano (La^{3+}).

CAPITULO I

LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

El fenómeno de resonancia paramagnética electrónica se presenta en los materiales que manifiestan un momento magnético diferente de cero, cuando se les aplica un campo magnético externo. A estos materiales se les conoce como materiales paramagnéticos.

Los materiales paramagnéticos son: todos los átomos que tienen un número impar de electrones, los iones que tienen capas electrónicas internas parcialmente llenas, las moléculas que tienen un número impar de electrones, ciertas moléculas con número par de electrones, pero con momento angular resultante, los radicales libres, los compuestos químicos que tienen electrones no apareados, los electrones o los hoyos atrapados en algún defecto de un cristal, etc.

Descripción cualitativa de la técnica de RPE.

La técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se puede aplicar en los materiales paramagnéticos. El principio de esta técnica es: Un Campo magnético externo estático, se aplica al material paramagnético que se encuentra dentro de una cavidad resonante con el fin de producir un desdoblamiento de sus niveles (desdoblamiento Zeeman). Simultáneamente, un campo oscilante de micro-ondas se aplica perpendicularmente al campo estático, para que la micro-onda, induzca transiciones entre los niveles desdoblados. La frecuencia de las micro-ondas se mantiene fija y el campo magnético estático se varía de manera controlada desde cero hasta un valor H_f . Cuando el campo magnético externo aplicado pasa por el valor que cumple la condición de resonancia, la micro-onda es absorbida por el material. La condición de resonancia está dada por la expresión:

$$h\nu = g\mu_p H \quad 1)$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la micro-onda,

g es el factor espectroscópico de desdoblamiento, μ_B es el magnetón de Bohr y H es el campo magnético estático aplicado.

La forma de la curva de absorción puede ser una Gaussiana, una Lorentziana o una combinación de ambas. Sin embargo, cuando se hacen los experimentos de RPE, comúnmente, por el tipo de sistema de detección, se obtiene la primera derivada de la curva de absorción.

De la posición de las curvas de absorción, se pueden determinar con mucha precisión los desdoblamientos Zeeman, ya que se conocen la frecuencia de la microonda y los valores del campo magnético en los se producen las transiciones entre los niveles de energía.

El Hamiltoniano de Spín.

Se hace notar que las transiciones observadas en los estudios de RPE son las transiciones entre los niveles de un pequeño subconjunto (conocido como el conjunto del estado base) del total de niveles posibles y esto sucede porque el resto de niveles se encuentran en energías muy por arriba del conjunto del estado base. Comúnmente el conjunto del estado base, consta de dos niveles y rara vez de más de ocho. Estas características, permiten considerar de una manera formal a estos niveles como un conjunto aislado, cuyas propiedades pueden describirse sin tomar en cuenta a los otros niveles que se encuentran fuera del conjunto.

Para formular esta descripción se emplea el método del Hamiltoniano de Spín. Este método supone que a los niveles del conjunto del estado base, se les puede asociar un Spín efectivo S' y por lo tanto, cada nivel está caracterizado por un número cuántico $M_{S'}$. El valor S' del Spín efectivo debe ser tal que el número $(2S'+1)$ sea igual que el número de niveles del conjunto del estado base. Por ejemplo, si el estado base es un doblete, entonces el spín efectivo es $S'=1/2$ y ésto porque $(2S'+1=2)$.

La ventaja de este método es que permite que los resultados experimentales se expresen de una manera simple en términos de unos cuantos parámetros.

Expresando esto de una manera formal: se escogen como estados base las funciones $|M_{S'}\rangle$, donde $M_{S'}$ toma los valores S' , $(S'-1)$, ..., $-S'$. Las Energías de los niveles son los eigenvalores del

Hamiltoniano H_s , el cual opera sobre una combinación lineal de los estados de spin $|M\rangle$

$$H_s|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle; [n=1, 2, \dots, (2S'+1)] \quad 2a)$$

donde

$$|\varphi_n\rangle = \sum_l a_{nl} |M_l\rangle \quad 2b)$$

para determinar los eigenvalores y eigenvectores de esta ecuación, se calculan los elementos de matriz $\langle M_{s_1} | H_s | M_{s_1} \rangle$, para lo cual se necesita conocer la forma del Hamiltoniano de Spin H_s y después por diagonalización se obtienen los eigenvalores y si se desea se pueden obtener además los eigenvectores.

A continuación se mostrará como se hace esto para dos casos: 1) para el caso en el que el conjunto del estado base consiste de un doblete y 2) para el caso en el que el conjunto del estado base consiste de un sexteto; como sucede en el caso de Mn^{2+} .

1) El conjunto del estado base es un doblete $S=1/2$.

Este es el caso mas sencillo que hay y en la práctica ocurre con frecuencia que el conjunto del estado base es un doblete de Kramers. Como una consecuencia del teorema de Kramers, se tiene que en este caso no se necesita incluir en el Hamiltoniano de Spin ningún término del campo cristalino. El teorema de Kramers dice que: *"Sin importar que tan asimétrico sea el campo eléctrico, un ión con un número impar de electrones debe tener un estado base al menos doblemente degenerado. Esto aún en presencia de campos cristalinos y de interacciones spin-órbita"*. Si además, nos olvidamos de la interacción del electrón con el núcleo, en el Hamiltoniano sólo aparecerá el término Zeeman y estará dado por la siguiente ecuación:

$$H_H = \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad 3a)$$

$$H_{\text{H}} = \mu_B [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] \quad 3b)$$

las soluciones de este sistema son una combinación lineal de las funciones de estado $M = |1/2\rangle$ y $M = |-1/2\rangle$. Si la simetría del cristal es cúbica y el tensor g es isotrópico, entonces se pueden escoger arbitrariamente los ejes. Sin embargo, es conveniente tomar la dirección z paralela a la dirección del campo magnético externo y en este caso el Hamiltoniano de Spín se reduce a:

$$H_{\text{H}} = g\mu_B H S_z \quad 4)$$

donde el tensor g se reduce a una matriz unitaria multiplicada por una constante que se seguirá llamando g . Como S_z es diagonal en la representación de las $|M\rangle$'s y los elementos de matriz son $\langle \pm 1/2 | H_s | \pm 1/2 \rangle = \pm \frac{1}{2} g \mu_B H$ se llega al resultado siguiente: $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B H$, del cual se puede obtener fácilmente la condición de resonancia. El factor espectroscópico de desdoblamiento g , es un parámetro que se determina del experimento.

Si hay cuatro o seis niveles en el estado base, es necesario incluir mas términos en el Hamiltoniano de spín para considerar el desdoblamiento a campo magnético cero. Este desdoblamiento tiene lugar cuando está presente un campo eléctrico cristalino. Si además, hay una interacción con el momento magnético nuclear, es necesario otro término, el de la interacción hiperfina que describe la interacción entre el momento magnético electrónico S' y el momento magnético nuclear I .

- 2) El conjunto del estado base es un sexteto
cuyo término es ${}^6S_{5/2}$ según las reglas de Hund.

Este es el caso del Mn^{2+} , el cual es el ión que se estudia en este trabajo.

Los elementos de matriz $\langle M_{S_1}, | H_s | M_{S_1} \rangle$ para el Mn^{2+} .

- A). Los elementos de matriz cuando el campo magnético y el eje

de simetría axial del sitio en donde se encuentra localizada la impureza son paralelos.

El conjunto del estado base del Mn^{2+} es un sexteto ${}^6S_{5/2}$, ($S=5/2$) y el momento angular electrónico total es $J=S=5/2$, ya que el estado base del Mn^{2+} es un estado S ($L=0$) según las reglas de Hund.

Para el Hamiltoniano de spin de este sistema se necesitan tres términos: el Zeeman, el del campo eléctrico cristalino y el hiperfino, ver la ecuación 5).

$$\begin{aligned}
 H = & g_1 \mu_B S_z H_z \dots \dots \dots \text{Zeeman} \quad 5) \\
 & + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) \text{ . Campo cristalino . S. Tetragonal} \\
 & + I A S \dots \dots \dots \text{hiperfino}
 \end{aligned}$$

En esta ecuación b_2^0 , b_4^0 y b_4^4 son constantes a determinar y son conocidas como los parámetros del campo eléctrico cristalino, mientras que O_2^0 , O_4^0 y O_4^4 son operadores de Stevens cuya definición [10] se encuentra en la tabla 1.1 .

Los parámetros del campo eléctrico cristalino, se miden experimentalmente del espectro observado a través de las transiciones permitidas entre los estados propios de este Hamiltoniano.

El primer término de la ecuación 5) representa la componente paralela al eje z de la interacción Zeeman. El segundo representa la contribución del campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal y el último, representa la interacción hiperfina que resulta de la interacción del Spín nuclear del manganeso ($I=5/2$) con el Spín electrónico del ión paramagnético.

La representación de este Hamiltoniano (sin tomar en cuenta el término hiperfino) en el espacio de las $|M_s\rangle$'s es:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 & 0 & A_{15} & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 & 0 & 0 & A_{26} \\ 0 & 0 & A_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{44} & 0 & 0 \\ A_{51} & 0 & 0 & 0 & A_{55} & 0 \\ 0 & A_{62} & 0 & 0 & 0 & A_{66} \end{pmatrix}$$

donde :

$$A_{11} = \frac{5}{2} g \mu_p H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0$$

$$A_{22} = \frac{3}{2} g \mu_p H - \frac{2}{3} b_2^0 - 3 b_4^0$$

$$A_{33} = \frac{1}{2} g \mu_p H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2 b_4^0$$

$$A_{44} = -\frac{1}{2} g \mu_p H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2 b_4^0$$

$$A_{55} = -\frac{3}{2} g \mu_p H - \frac{2}{3} b_2^0 - 3 b_4^0$$

$$A_{66} = -\frac{5}{2} g \mu_p H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0$$

$$A_{15} = A_{26} = A_{51} = A_{62} = \frac{\sqrt{5}}{5} b_4^4$$

Esta matriz se puede diagonalizar y encontrar así los eigenvalores de la energía. Una vez que se tienen los niveles y con ayuda de la regla de selección

$$\Delta M_z = \pm 1.$$

se pueden conocer las energías en las que se presentan las transiciones.

Para calcular los eigenvalores y los eigenvectores del Hamiltoniano se pueden emplear varios métodos y en este trabajo se empleó el método Jacobi.

B). Los elementos de matriz cuando el campo magnético y el eje de simetría axil del sitio en donde se localiza la impureza forman un ángulo de 90°.

Para este caso hay que tener en cuenta que el término Zeeman involucra productos entre tensores y vectores, y que

$$H_H = \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (6)$$

al construir la matriz correspondiente, se van a tener elementos fuera de la diagonal, cuya contribución es de magnitud comparable o mayor que la de los términos diagonales y esto, en caso de usar un desarrollo de perturbaciones representa una seria dificultad. Por esta razón, se transforma el Hamiltoniano de manera que el término Zeeman resulte diagonal, a costa de que los operadores de Stevens resulten en combinaciones lineales de los originales. Si se omite el término hiperfino el Hamiltoniano resultante es:

$$H_L = g_L \mu_B S_x H_x - \frac{1}{6} b_2^0 (O_2^0 + 3O_2^2) + \frac{1}{480} b_4^0 (3O_4^0 + 20O_4^2 + 35O_4^4) \quad (7)$$

$$+ \frac{1}{480} b_4^4 (O_4^0 - 4O_4^2 + O_4^4)$$

La definición de los operadores de Stevens O_2^2 y O_4^2 [10] se encuentran en la tabla 1.1.

La representación de este Hamiltoniano en el espacio de las $|M_{S_I}\rangle$ es:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & 0 & A_{13} & 0 & A_{15} & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 & A_{24} & 0 & A_{26} \\ A_{31} & 0 & A_{33} & 0 & A_{35} & 0 \\ 0 & A_{42} & 0 & A_{44} & 0 & A_{46} \\ A_{51} & 0 & A_{53} & 0 & A_{55} & 0 \\ 0 & A_{62} & 0 & A_{64} & 0 & A_{66} \end{pmatrix}$$

donde:

$$A_{11} = \frac{5}{2} g \mu_B H - \frac{5}{3} b_2^0 + \frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4$$

$$A_{13} = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + 3 \frac{\sqrt{10}}{8} b_4^0 - 3 \frac{\sqrt{10}}{40} b_4^4$$

$$A_{15} = 7 \frac{\sqrt{5}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{40} b_4^4$$

$$A_{22} = \frac{3}{2} g \mu_B H + \frac{1}{3} b_2^0 - \frac{9}{8} b_4^0 - \frac{3}{8} b_4^4$$

$$A_{25} = A_{52} = A_{15} = A_{51}$$

$$A_{24} = -3 \frac{\sqrt{2}}{2} b_2^0 - 5 \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{8} b_4^4$$

$$A_{33} = \frac{1}{2} g \mu_p H + \frac{4}{3} b_2^0 + \frac{3}{4} b_4^0 + \frac{1}{4} b_4^4$$

$$A_{35} = A_{24} = A_{42} = A_{51}$$

$$A_{44} = -\frac{1}{2} g \mu_p H + \frac{4}{3} b_2^0 + \frac{3}{4} b_4^0 + \frac{1}{4} b_4^4$$

$$A_{46} = A_{13} = A_{31} = A_{64}$$

$$A_{55} = -\frac{3}{2} g \mu_p H + \frac{1}{3} b_2^0 - \frac{9}{8} b_4^0 - \frac{3}{8} b_4^4$$

$$A_{66} = -\frac{5}{2} g \mu_p H - \frac{5}{3} b_2^0 + \frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4$$

$$O_1^0 = 3S_z^2 - S(S+1)$$

$$O_2^0 = \frac{1}{2} [S_x^2 + S_y^2]$$

$$O_3^0 = 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25] S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2$$

$$O_4^0 = \frac{1}{4} [(7S_z^2 - S(S+1) - 5)(S_x^2 + S_y^2) + (S_x^2 + S_y^2)(7S_z^2 - S(S+1) - 5)]$$

$$O_4^1 = \frac{1}{2} [S_x^4 + S_y^4]$$

Tabla 1.1 En esta tabla se presentan las definiciones de los operadores O_n^m . Estas definiciones son válidas para cuando $L=0$ y $J=S$. En otro caso S deberá remplazarse por J .

Para calcular los eigenvalores y los eigenvectores de este Hamiltoniano se empleo también el método de Jacobi. Una vez que se tienen las energías de los niveles, con ayuda de las reglas de selección, es posible obtener la posición (en campo magnético) de las líneas del espectro de RPE cuando el campo magnético forma un ángulo de 90° con el eje de simetría axil del sitio donde se localiza la impureza.

Otro método que se usa para calcular los eigenvalores del Hamiltoniano de Spín es el método de teoría de perturbaciones. Este método lo empleó Luis Gabriel Ochoterena B. en su tesis de Licenciatura [12], la cual fue sobre estudios de RPE en el sistema $RbCl:Mn^{2+}$.

Son de especial interés para este trabajo las expresiones ahí

obtenidas para el caso en el que el campo magnético es paralelo al eje de simetría axial, porque esas expresiones se usaron aquí para estimar a primer orden los parámetros b_2^0 y b_4^0 y por ello se listan a continuación:

$$H(5/2-3/2) = H_0 - 4b_2^0 - 4b_4^0 \quad 8a)$$

$$H(3/2-1/2) = H_0 - 2b_2^0 + 5b_4^0 - (1/20H_0) (b_4^0)^2 \quad 8b)$$

$$H(1/2--1/2) = H_0 \quad 8c)$$

$$H(-1/2--3/2) = H_0 + 2b_2^0 - 5b_4^0 - (1/20H_0) (b_4^0)^2 \quad 8d)$$

$$H(-3/2--5/2) = H_0 + 4b_2^0 + 4b_4^0 \quad 8f)$$

con

$$H_0 = h\nu / g\mu_B \quad 8g)$$

Si, como sucede a veces, del espectro experimental de RPE se pueden identificar las líneas asociadas a las transiciones de $-3/2 \leftarrow -5/2$, $-1/2 \leftarrow -3/2$ y $-1/2 \leftarrow 1/2$ y medir los campos magnéticos a los cuales ocurren esas transiciones, entonces con las ecuaciones 8c, 8d, 8f y 8g; despreciando los términos no lineales, se puede dar una primera estimación de los parámetros b_2^0 , b_4^0 y además calcular el factor espectroscópico de desdoblamiento g . La estimación de estos parámetros y de g , es muy importante, porque son el punto de partida del método que se empleó para determinar los parámetros del Hamiltoniano de Spín.

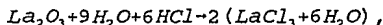
CAPITULO II

METODOS DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan: los métodos empleados para sintetizar y purificar el hexacloruro de cesio, sodio y lantano, el método de incorporación de la impureza Mn^{2+} , el método de crecimiento del monocristal, el arreglo experimental que se empleó para obtener los espectros de RPE (resonancia paramagnética electrónica) de este monocristal y el método empleado en la interpretación de los espectros obtenidos.

SÍNTESIS DE $Cs_2NaLaCl_6$

Para sintetizar el $Cs_2NaLaCl_6$, se obtuvo el $LaCl_3$, a partir del óxido de lantano mediante la siguiente reacción:



en esta reacción se empleó: H_2O destilada, HCl marca Merck de pureza 99.5%, La_2O_3 marca Alfa products de pureza 99.99 y se empleó el calor como catalizador. Siguiendo el método de Morris [9] se sintetizó el hexacloruro de cesio sodio y lantano. En este método se mezclan los compuestos $LaCl_3$, del $CsCl$ y del $NaCl$. en las cantidades adecuadas para realizar la siguiente reacción.

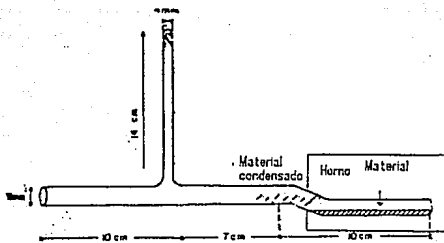


El $NaCl$ que se usó fue $NaCl$ marca Merck, pureza 99.5% y el $CsCl$ fue marca Metalgesellschaft A.G., grado óptico.

Los detalles de ambas reacciones se encuentran descritos en la tesis de doctorado de María Antonienta Mondragón [10].

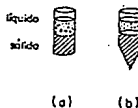
PURIFICACION DEL COMPUESTO MEDIANTE SUBLIMACION

En la purificación del $Cs_2NaLaCl_6$ se empleó un método de gradiente de temperatura cuyo arreglo experimental, se muestra en la figura 2. En esta figura se observa un tubo de sublimación, el cual tiene 11 mm de diámetro y está cerrado por uno de sus extremos.



Tubo de purificación

Figura 2. En esta figura se muestra el tubo que se usó para purificar el hexacloruro de cesio, sodio y lantano.



a) Crisol cilíndrico

b) Crisol cilíndrico con punta cónica

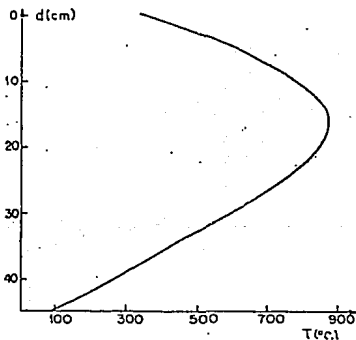


Figura 3 Perfil del temperatura del horno de crecimiento de Bridgman

Aproximadamente a 9 centímetros de este extremo, el tubo tiene un dobléz y a 7 cm del dobléz, sale del tubo formando una 't', un tubo de 4mm de diámetro y de 14 cm de longitud, el extremo de este tubo delgado se encuentra sellado. En la figura se muestra además, que el extremo sellado del tubo de sublimación se encuentra dentro de un horno, mientras que el extremo abierto está afuera y por este extremo se hace vacío. Finalmente puede observarse que el hexacloruro de cesio, sodio y lantano está colocado en el fondo del tubo de sublimación y éste, está metido dentro del horno, desde el extremo cerrado hasta el dobléz. Una vez que se tiene éste arreglo, se hace vacío y cuando se logra tener una presión de 10^{-6} Torr se calienta el horno, desde temperatura ambiente hasta 300°C en un intervalo de 24 horas. Una vez que el horno alcanza los 300°C se le lleva hasta 750°C en un lapso de aproximadamente ocho horas. A esta temperatura, la cual se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del cristal, se mantiene el horno hasta que se condensa una cantidad de hexacloruro en el dobléz del tubo, después de lo cual, se deja enfriar y con ayuda de un soplete oxígeno-hidrógeno se arrastra el material hasta el tubo de depósito. Una vez que todo el material se encuentra ahí, con el soplete se sella el tubo de depósito y se separa del tubo de sublimación, teniendo cuidado de no perder el vacío.

INCORPORACIÓN DE LA IMPUREZA Mn^{2+}

El $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ se saca de la ampolleta, se muele en un mortero de agata, se pesa y se le añade la cantidad requerida de MnCl_2 para tener 1% de Mn del peso total y después se introduce en una ampolleta cilíndrica de cuarzo de 4mm. de diámetro. A esta ampolleta se le hace vacío y se le coloca en un horno. El horno se lleva desde temperatura ambiente hasta 100°C en tres horas y media y se mantiene en esa temperatura durante tres horas y media más, a continuación, se lleva el horno hasta 280°C y se deja en esa temperatura por 24 horas, después, se sella la ampolleta teniendo cuidado de no perder el vacío. Al terminar este paso, el hexacloruro de cesio, sodio y lantano se encuentra ya en el recipiente adecuado para iniciar el proceso de crecimiento del monocristal.

MÉTODO DE CRECIMIENTO DEL MONOCRISTAL

Para crecer el cristal se empleó el método de Bridgman. Este método se basa en el enfriamiento controlado del fundente del material que se desea cristalizar. Este enfriamiento debe ser muy controlado para tratar de producir una sola nucleación en la interfase sólido-líquido. Esto se hace a través de un gradiente de temperatura, de tal manera, que la interfase sólido-líquido recorra lentamente la muestra, la cual está contenida en un tubo de cuarzo (crisol) de forma cilíndrica y que tiene una punta cónica.

El crecimiento del monocristal se hizo de la siguiente manera: la ampolleta, en la cual se encontraba la elpasolita $Cs_2NaLaCl_6$ y Mn^{2+} , se hizo descender a través de un horno vertical, el cual tiene el perfil de temperatura que se muestra en la figura 3, a una velocidad de 4mm. por hora, de manera que el lento descenso permita que la interfase líquido sólido se desplace con la misma velocidad que el crisol. Una vez que el crisol atraviesa el horno, se deja enfriar y cuando está frío, se rompe con mucho cuidado para poder obtener piezas monocristalinas del mayor tamaño posible.

ARREGLO EXPERIMENTAL PARA OBTENER LOS ESPECTROS DE RPE.

Una serie de espectros fue tomada en un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica de banda X ($\approx 9\text{Ghz}$). Este espectrómetro está constituido por una consola de control "E Line Century Series Varian", un puente de microondas Varian Modelo E-102 A. La frecuencia de modulación fué de 25 Khz. Se empleó una cavidad rectangular con modo TE_{102} . Para medir el valor del campo magnético en el centro de la línea de absorción se empleó un medidor digital de campo magnético marca Group3 modelo DTM 141 con una sonda de efecto Hall modelo LPT-141-12. La frecuencia de las microondas se midió con un frecuencímetro Hewlett Packard 5246 y un convertidor a Ghz. modelo Hewlett Packard 5256A.

La muestra cristalina se pegó a un portamuestra de cuarzo con un cemento especial que no presenta señal de RPE. El portamuestra, se monto en un goniómetro que se encuentra adaptado a la cavidad y que permite girar la muestra alrededor de un eje perpendicular al que gira el campo magnético.

Se encontró la dirección para la cual el espectro presenta el

máximo desdoblamiento. Se realizó una variación angular y se encontró que a 90° de la dirección anterior se reproduce el espectro con máximo desdoblamiento, con lo que se corroboró que el cristal se encontraba alineado a lo largo de un eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$, en el plano $\{100\}$ y en un eje C_4 .

Una vez orientado el cristal se tomaron espectros en la dirección de máximo desdoblamiento, a 45° , a 90° grados de esa dirección y se hizo un estudio de variación angular. Este estudio consistió en lo siguiente: con el cristal orientado en la dirección de máximo desdoblamiento, se determinó el campo magnético en el que aparece el grupo identificado como la transición $(3/2-5/2)$ de la componente paralela del espectro, después de esto se giró cuidadosamente el cristal de 5° en 5° hasta que el grupo de líneas se perdió entre las líneas del centro. Una vez que se hizo esto, con la ayuda de una sonda Hall se calibró toda la gráfica tomando medidas de los campos magnéticos en los intervalos adecuados. Esto permitió determinar con precisión, como varía el campo magnético en el que aparece el grupo de líneas de absorción, cuando varía el ángulo que forma el eje de simetría axial y el campo magnético externo. En este trabajo, esto se hizo también con el grupo de líneas asociado a la transición $(-1/2-3/2)$ de la componente paralela del espectro. Para obtener mayor precisión en la determinación del campo asociado al grupo de líneas es conveniente ajustar el espectrómetro de tal manera que solo aparezca en la gráfica el grupo de líneas que se desea estudiar.

MÉTODO EMPLEADO PARA INTERPRETAR EL ESPECTRO.

Características del $Cs_2NaLaCl_6$

En este trabajo, como se ha dicho se estudia el hexacloruro de cesio, sodio y lantano, contaminado con Mn^{2+} , $Cs_2NaLaCl_6 : Mn^{2+}$ por lo que es conveniente dar algunas características de la red de la elpasolita de cesio, sodio y lantano pura. Esta, es una red iónica, es decir los primeros vecinos de cada átomo son de cargas opuestas y los enlaces entre los átomos que conforman el cristal, son un resultado de la interacción electrostática entre estos iones. A este tipo de enlaces se les conoce como enlaces iónicos. Los iones positivos son los lantanos, los cesios y los sodios, mientras que

los iones negativos son los cloros. Cada ión de esta red, está inmerso en el campo eléctrico de simetría cúbica (campo eléctrico cristalino de simetría cúbica), producido por las cargas de los iones vecinos, es conveniente mencionar que ninguno de estos iones son paramagnéticos y entonces, el cristal puro no produce señal de RPE.

El Mn^{2+} como impureza en el $Cs_2NaLaCl_6$

Como el manganeso divalente tiene una valencia distinta a las valencias de cualquiera de los elementos que están formando la elpasolita, la carga se descompensa localmente. Esta es una situación muy inestable, por lo que la carga se debe compensar. Algunos de los mecanismos que permiten la compensación de carga serían los siguientes: 1) se generan vacancias, 2) cambia la valencia de alguno de los vecinos del Mn^{2+} , 3) se substituye una impureza igual o diferente del Mn^{2+} de carga adecuada en algún vecino del Mn^{2+} . Además, sucede muy frecuentemente que en todos estos mecanismos no solo se compensa la carga, sino que también se rompe localmente (en las vecindades de la impureza) la simetría del campo eléctrico cristalino. Como ya se indicó, el interés principal de este estudio es obtener mas información sobre los iones con estado base S, cuando se encuentran inmersos en un campo eléctrico cristalino. Sin embargo, interesa también determinar si la impureza Mn^{2+} introduce modificaciones en la simetría del campo eléctrico cristalino y cual es la naturaleza de éstas.

Consideraciones cualitativas sobre los espectros del Mn^{2+} como ión libre y del Mn^{2+} incorporado al $Cs_2NaLaCl_6$.

Ahora se van a considerar cualitativamente dos cosas: el espectro del ión libre de Mn^{2+} y espectro de este ión cuando se encuentra sometido a un campo eléctrico cristalino, como sucede en el sistema $Cs_2NaLaCl_6:Mn^{2+}$.

El estado base del ión Mn^{2+} tiene: un momento orbital total $L=0$, un momento angular total $J=5/2$ y spin nuclear $I=5/2$. Cuando el Mn^{2+} es un ión libre, su estado base esta seis veces degenerado. Si por lo contrario el ión se encuentra inmerso en un campo eléctrico cristalino, se observa experimentalmente que el nivel de energía del estado base se desdobra y este desdoblamiento depende de la simetría del campo eléctrico cristalino. Sin embargo, de acuerdo al teorema

de Kramers, la degeneración del estado base no puede ser removida totalmente por algún campo eléctrico cristalino, sino que, solo puede ser removida hasta dobletes. En el caso de Mn^{2+} introducido en la elpasolita de cesio, sodio y lantano, por efecto de la interacción de un campo eléctrico cristalino con simetría axial, los seis niveles degenerados se separan en tres dobletes.

Si se aplica un campo magnético estático se remueve la degeneración completamente y se desdobra cada uno de los dobletes, dando lugar a seis líneas como se ve en la figura 3a.

Identificación de la simetría tetragonal.

En un cristal con simetría de campo eléctrico cristalino cúbica, con defectos inducidos por las impurezas, se reduce la simetría del campo eléctrico cristalino a tetragonal y se observan dos grupos de transiciones uno correspondiente al eje Z y otro al plano perpendicular XY de aproximadamente el doble de intensidad. Si el campo magnético estático se orienta a lo largo de un eje de máxima simetría (por ejemplo el eje Z) en el espectro de resonancia paramagnética electrónica se observarán diez líneas finas (caso $S=5/2$), cinco de ellas (las de máximo desdoblamiento) se asocian a ejes con orientación paralela al campo magnético y se denominan como la componente Z y las otras cinco a ejes con orientación perpendicular al campo, se les llama componentes XY. Si el campo magnético se gira sobre el plano $\{100\}$ como se indica en la fig. 3b.1, se observa (en la componente con máximo desdoblamiento), que la línea de mas bajo campo se mueve hacia alto campo y la línea de mas alto campo se mueve hacia bajo campo y el desdoblamiento disminuye. También se observa que la componente (perpendicular) XY, se parte en dos. Esto último sucede porque los sitios con máxima simetría a lo largo de los ejes $\langle 010 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ que antes de efectuar la rotación eran equivalentes dejan de serlo. Cuando el ángulo entre el campo magnético y el eje $\langle 001 \rangle$ vale 90° se tiene que el eje $\langle 010 \rangle$ es paralelo al campo magnético y los ejes $\langle 001 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ son perpendiculares, por lo que se obtiene un espectro idéntico al que se tenía antes de girar el campo. Ahora bien, si en lugar de hacer la rotación del campo magnético sobre el plano $\{100\}$ se hace sobre el $\{110\}$ como se indica en la fig. 3b.2, se tiene que el desdoblamiento de la componentes Z y de las componentes XY

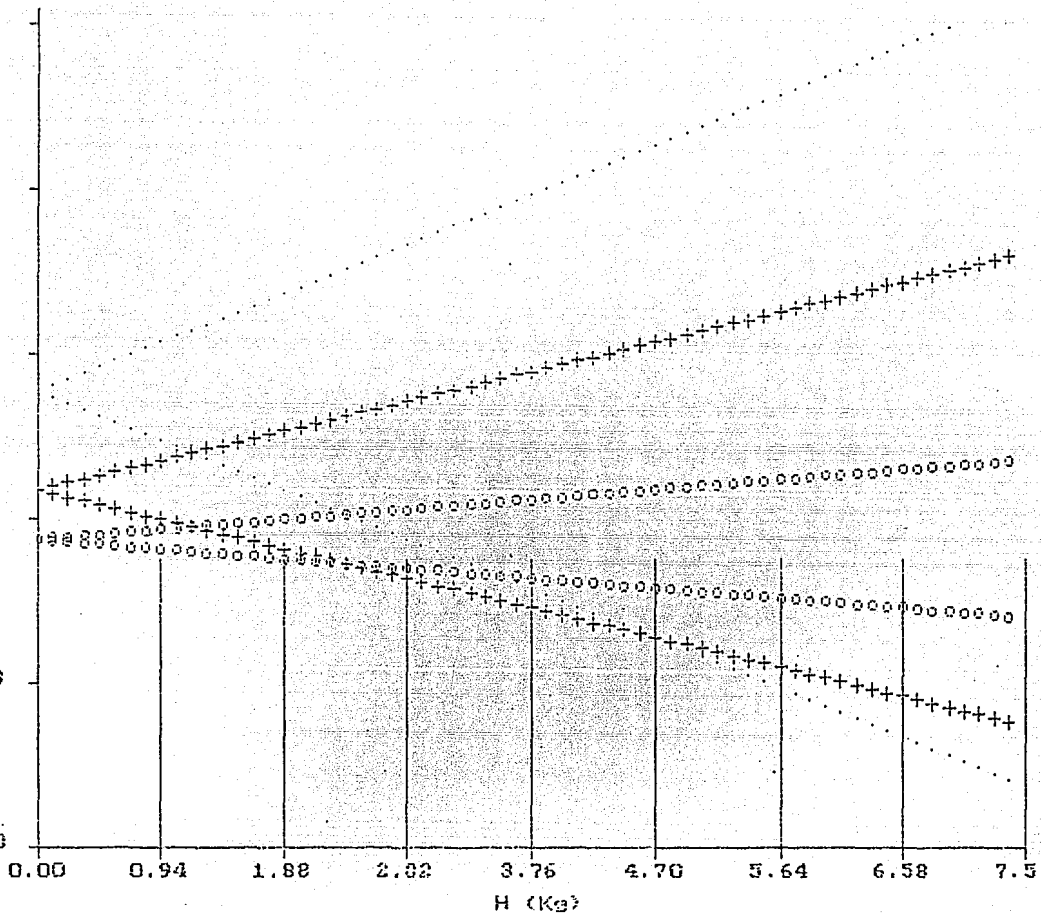


Figura 3a. En esta figura se presenta la gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético, cuando éste es paralelo al eje de simetría axial.

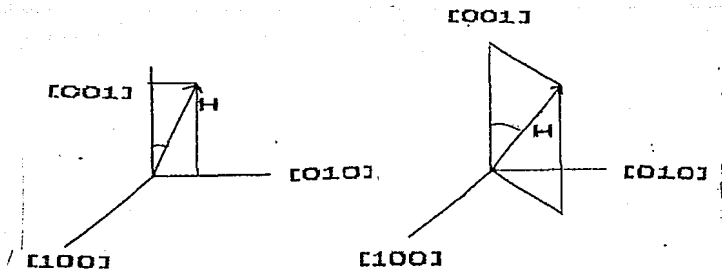


Fig 3b. En esta figura se presentan las rotaciones del campo magnético sobre el plano $[100]$ y sobre el plano $[110]$.

disminuyen y todas alcanzan el valor cero cuando el ángulo de giro vale 54.7° . En este ángulo, todas las componentes coinciden y entonces se observa solo una componente. Si se continúa incrementando el ángulo, las componentes se vuelve a separar en dos y finalmente cuando el ángulo vale 90° se tiene una perpendicular y otra a 45°

Obtención de los parámetros del campo eléctrico cristalino.

Con los procedimientos descritos en el párrafo anterior se identifican las transiciones correspondientes a la orientación perpendicular al campo magnético y a la paralela. Después de esto, se asocian los grupos de líneas hiperfinas de la componente paralela con las transiciones, de tal manera que la transición que ocurre a mas bajo campo magnético se asocie a la $5/2 \rightarrow 3/2$ (suponiendo que b_2^0), luego se determinan los campo magnéticos en donde están centrados los grupos ($5/2 \rightarrow 3/2$), ($3/2 \rightarrow 1/2$) y ($1/2 \rightarrow -1/2$). Estos valores se substituyen en las ecuaciones $8c - 8f$ (en estas ecuaciones se desprecian los términos cuadráticos) y estas ecuaciones se resuelven para obtener una primera aproximación de los parámetros b_2^0 y b_4^0 . Una vez que se tienen estos parámetros, el parámetro b_4^4 se obtiene de las expresiones para la orientación perpendicular.

De esta manera, se sugiere que el espectro del Mn^{2+} en el hexacloruro de cesio, sodio y lantano consiste de dos sitios y que ambos sitios poseen simetría tetragonal y se obtienen los valores aproximados para los parámetros b_2^0 , b_4^0 , y para el b_4^4 , si estos se substituyen en las ecuaciones 5 y 6 del capítulo I y se utilizan métodos computacionales de optimización para determinar los mejores valores de estos parámetros (b_2^0 , b_4^0 , y del b_4^4). Una vez que se obtienen los mejores valores para los parámetros del Hamiltoniano de Spín, se puede simular el espectro con estos valores y compararlo con el espectro experimental.

CAPITULO III

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los espectros de resonancia paramagnética electrónica del monocristal de $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ en banda X (≈ 9.5 Ghz.), uno con el campo magnético estático paralelo al eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$ y el otro paralelo al eje $\langle 110 \rangle$.

En el espectro que se obtiene de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ en banda X, cuando el eje $\langle 100 \rangle$ del cristal es paralelo al campo magnético, aparecen 19 transiciones y si se tiene en cuenta que para un sitio de simetría cúbica se esperan 5 transiciones, para un sitio de simetría tetragonal se esperan 10 y para un sitio de simetría ortorómbica se esperan 15, entonces es razonable suponer (debido a que el comportamiento es idéntico) que en el sistema $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ existen dos sitios de simetría tetragonal, es decir deben ser 20 transiciones posibles. Se observan 19 debido a que la energía de la micro-onda de banda X no es suficiente para inducir las 20 y esto se debe a que la intensidad del campo eléctrico cristalino es muy alta. Como un espectro completo permite una mejor caracterización del sistema, se tomaron dos espectros en banda Q (en esta banda la frecuencia de la micro-onda es de aproximadamente 34.5 Ghz), los cuales también se presentan aquí, uno se tomó con el eje $\langle 100 \rangle$ del cristal paralelo al campo magnético externo y el otro con el eje $\langle 100 \rangle$ formando un ángulo de 45° con el campo magnético. Estas mediciones se hicieron en "Oak Ridge National Laboratory"¹.

Se presenta además: 1) una tabla con los valores de los parámetros del Hamiltoniano de Spín del Mn^{2+} , 2) una tabla (para cada sitio) con los valores del campo magnético en los que se encuentran los centros de cada grupo hiperfino, 3) el espectro de banda X, calculado con los parámetros del Hamiltoniano de Spín dados en la tabla 1 y 4) las gráficas de la variación de los niveles de

¹ Agradezco al Dr. Boldú su valiosa ayuda en la obtención de los espectros de banda Q y muy especialmente al Dr. M. M. Abraham por haber dado las facilidades para obtener estos espectros en su laboratorio.

energía con el campo magnético para el sitio paralelo y para el sitio perpendicular.

Mediciones en banda X (≈ 9.5 GHz.)

En la figura 4 se muestra el espectro de RPE en banda X de un monocristal $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6:\text{Mn}^{2+}$. Para obtener este espectro, el monocristal se oriento de tal forma, que el eje cristalino $\langle 100 \rangle$ es paralelo al campo magnético estático.

En este espectro se observan 19 grupos hiperfinos (cada grupo de seis líneas) y de su comportamiento se deduce que el Mn^{2+} ocupa dos sitios cristalográficos distintos. Se observa además una asimetría (con respecto al centro del espectro) en la distribución de los grupos, lo que aumenta la complejidad del espectro.

Se obtuvo también un espectro con el eje $\langle 110 \rangle$ del cristal paralelo a la dirección del campo magnético. Este espectro se presenta en la fig. 5. En el podemos apreciar que los grupos hiperfinos están colocados mas hacia el centro del espectro y que si comparamos esta figura con la anterior, podemos observar que algunos grupos hiperfinos no han cambiado su posición, por esta razón, estos sitios se asocian a los sitios del Mn^{2+} perpendiculares al campo magnético. Se llevó a cabo además, un estudio de variación angular. De este estudio se demuestra que en el plano cristalográfico $\{100\}$ el Mn^{2+} ocupa dos sitios diferentes $\langle 100 \rangle$ de simetría tetragonal en la red cristalina.

Mediciones en Banda Q

Con el objeto de confirmar que el Mn^{2+} , ocupa dos sitios de simetría tetragonal, se llevó a cabo un estudio de RPE en banda Q, la frecuencia de las microondas fue de 34.583 GHz. y con el campo magnético alineado a lo largo del eje $\langle 100 \rangle$. El espectro así obtenido se presenta en la figura 6. En este espectro se observan 20 grupos hiperfinos, distribuidos simétricamente alrededor del centro del espectro. La presencia de esta simetría y los resultados de los estudios de variación angular, indican sin lugar a duda, que los dos sitios que ocupa el Mn^{2+} poseen simetría tetragonal y que el eje principal de esta simetría se encuentra a lo largo de la dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$. También se tomó, en banda Q, un

Frecuencia=9.505 GHz.

500 Gauss

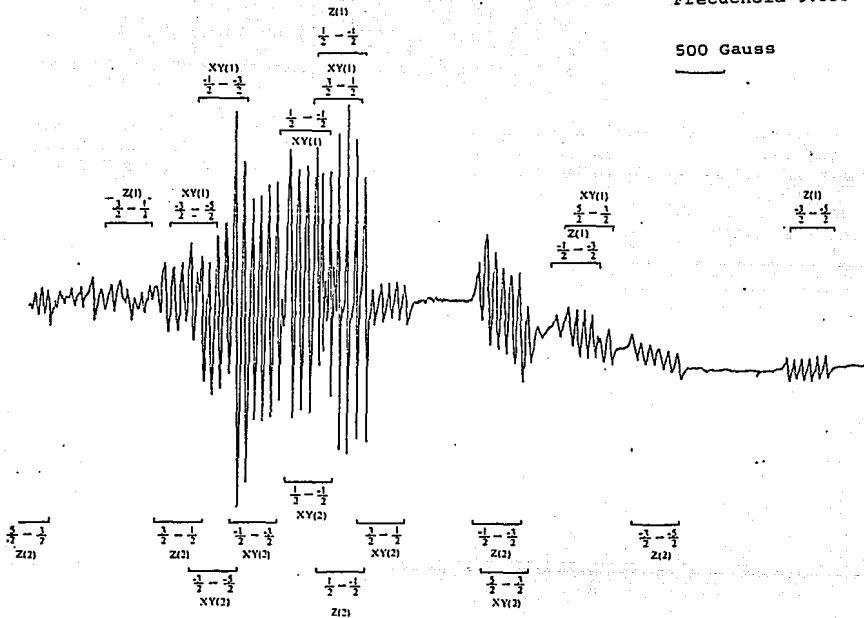


Fig. 4. Espectro de banda X del $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$.

Este espectro fue tomado con el campo magnético paralelo al eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$.

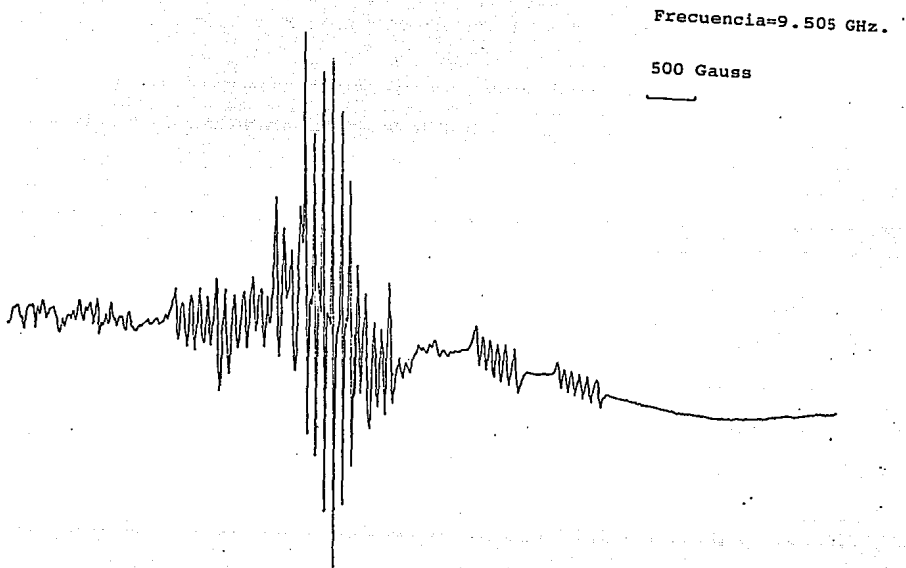


Fig. 5. Espectro de banda X del $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$.
Este espectro fue tomado con el campo magnético paralelo al eje
cristalino $\langle 110 \rangle$.

espectro con el campo magnético haciendo un ángulo de 45° con eje cristalino $\langle 100 \rangle$ y en la figura 7 se muestra este espectro. En este caso, se observa también un espectro simétrico, pero en este espectro algunos grupos se han corrido hacia el centro y el espectro se ve mas aglomerado en ese lugar, pero si uno compara cuidadosamente este espectro con el de la fig 6 podemos observar que los grupos hiperfinos asociados a los sitios perpendiculares permanecen en el mismo lugar.

En las tablas 1a y 1b se presentan los valores de g y de los parámetros del campo eléctrico cristalino, que mejor reproducen los espectros de RPE. Si se emplean los parámetros de las tablas 1a y 1b en la simulación de los espectros de RPE de banda X y de banda Q, de los sitios paralelos (campo magnético paralelo al $\langle 100 \rangle$), se obtienen los espectros que se observan en las figuras 8 y 9. Si comparamos estos espectros con los espectros experimentales, se puede apreciar que los simulados poseen las características importantes de los experimentales, como lo son, las posiciones y las formas de los grupos de líneas.

En las tablas 2 y 3, se presentan los valores de los campos magnéticos en los cuales aparecen las líneas finas de los sitios 1 y 2 respectivamente, en los espectros de banda X.

En el Hamiltoniano de Spín se substituyeron los parámetros b_n^m que se encuentran en las tablas 1a y 1b y de este Hamiltoniano se obtuvieron los niveles de energía para distintos valores del campo magnético (se despreció el término de la interacción hiperfina). Los resultados para las componentes paralela y perpendicular del sitio 1 se presentan en las figs 10 y 11 respectivamente, mientras que las componentes paralela y perpendicular del sitio 2 se presentan en las figs 12 y 13. En todas las figuras, podemos observar lo siguiente: En campo magnético cero solamente se observan tres dobletes de Kramers; esto pasa, porque el término asociado al campo cristalino, es el único término en el Hamiltoniano que es distinto de cero. Cuando se aplica el campo magnético los dobletes se descomponen en dos líneas cada uno y se observan seis niveles separados. Podemos apreciar que en las líneas que representan la evolución de los niveles de energía con el campo magnético, predomina un comportamiento lineal, este comportamiento está

Frecuencia=34.59 GHz.

500 Gauss

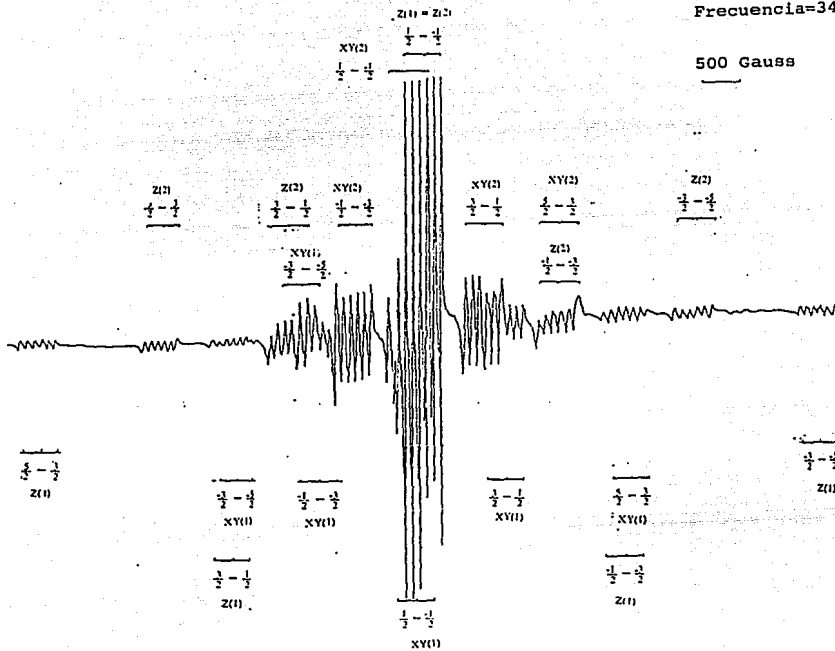


Fig. 6. Espectro de banda Q del Cs₂NaLaCl₆

Este espectro fue tomado con el campo magnético paralelo al eje cristalino <100>.

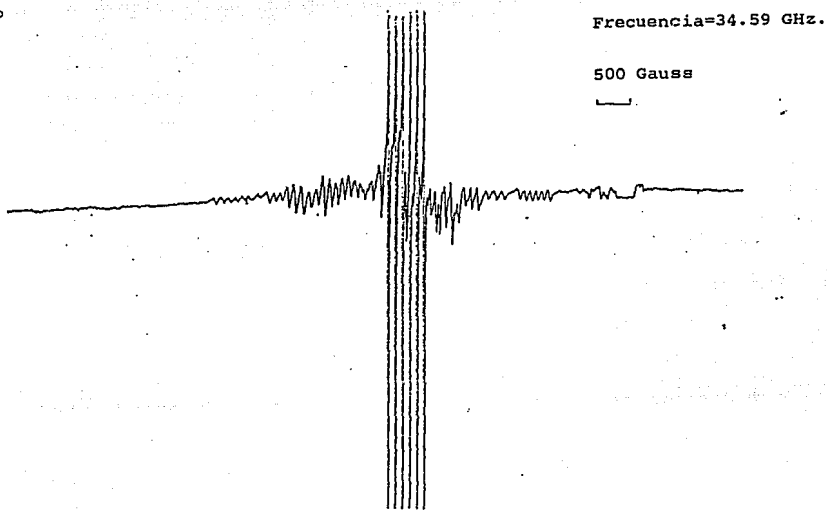


Fig. 7. Espectro de banda Q del $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$.
Este espectro fue tomado con el campo magnético paralelo al eje
cristalino $\langle 110 \rangle$.

Tabla 1.a Los parámetros del Hamiltoniano de Spín de Mn^{2+} en el sitio 1 del $Cs_2NaLaCl_6$ y la constante de acoplamiento hiperfina. Los parámetros de campo cristalino están dados en unidades de Protón-MHz, Gauss y 10^{-4} cm^{-1} .
 * El número entre paréntesis indica el error en el último dígito significativo.

Parámetros del C. C. y la constante hiperfina A.	Sitio 1			
g_{\parallel}	2.0044(5)*			
g_{\perp}	2.0456(5)*			
Unidades	Protón-MHz.	Gauss	10^{-4} cm^{-1}	
b_2^0	4.990(8)	1170.8(2)	1096.7(2)	D
b_4^0	-0.031(4)	-7.3(1)	-6.8(1)	(1/3)F
b_4^4	0.225(4)	52.9(1)	49.5(1)	
A	0.367(4)	86(1)	81(1)	

Tabla 1.b Los parámetros del Hamiltoniano de Spín de Mn^{2+} del sitio 2 del $Cs_2NaLaCl_6$ y la constante de acoplamiento hiperfina. Los parámetros de campo cristalino están dados en unidades de Protón-MHz, Gauss y $10^{-4} cm^{-1}$.

* El número entre paréntesis indica el error en el último dígito significativo.

Parámetros del C. C. y la constante Hiperfina A.	Sitio 2			
g_{\parallel}	2.0045(5)*			
g_{\perp}	2.0211(5)			
Unidades	Protón-MHz.	Gauss	$10^{-4}cm^{-1}$	
b_2^0	3.402(8)	799.0(2)	747.76(2)	D
b_4^0	-0.007(4)	-1.6(1)	-1.54(1)	(1/3)F
b_4^4	0.105(4)	24.66(1)	23.08(1)	
A	0.367(4)	86(1)	81(1)	

COMUNICACIONES

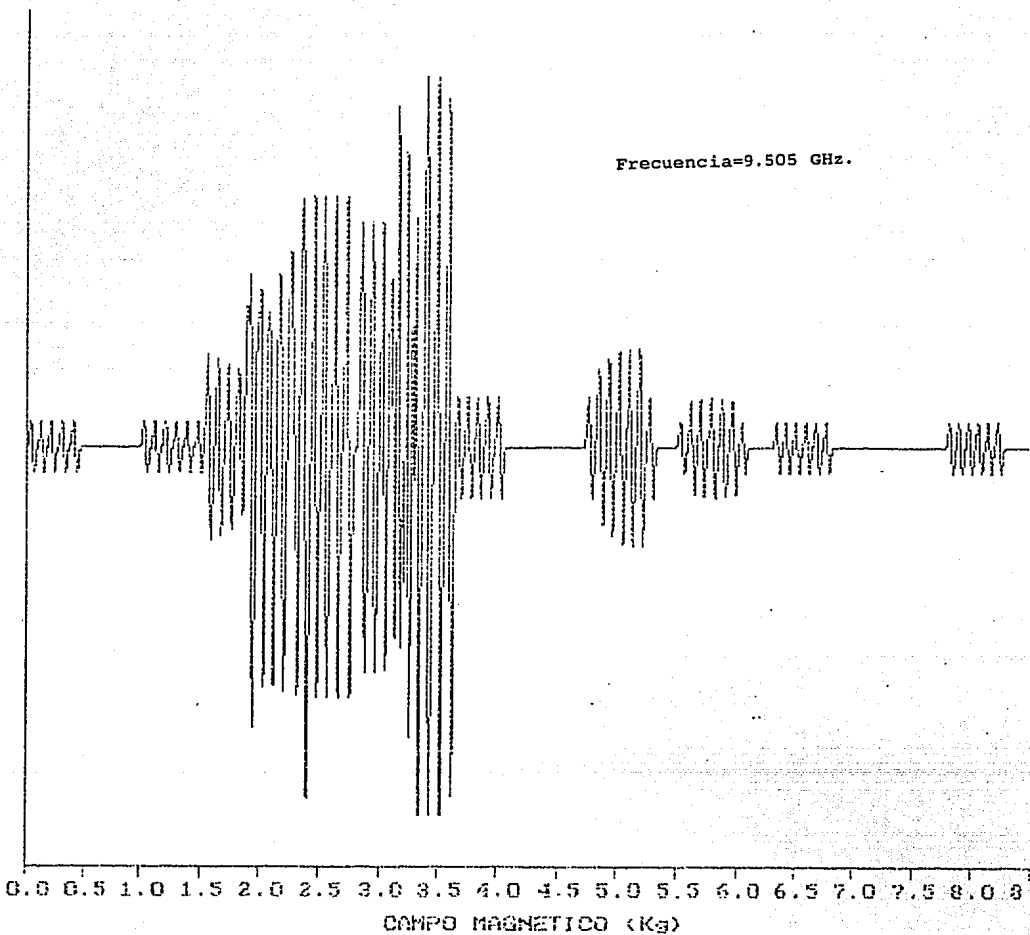


Fig. 8. Simulación del espectro de RPE de banda X cuando el campo magnético y el eje cristalino $\langle 100 \rangle$ son paralelos.

CONTROLADO

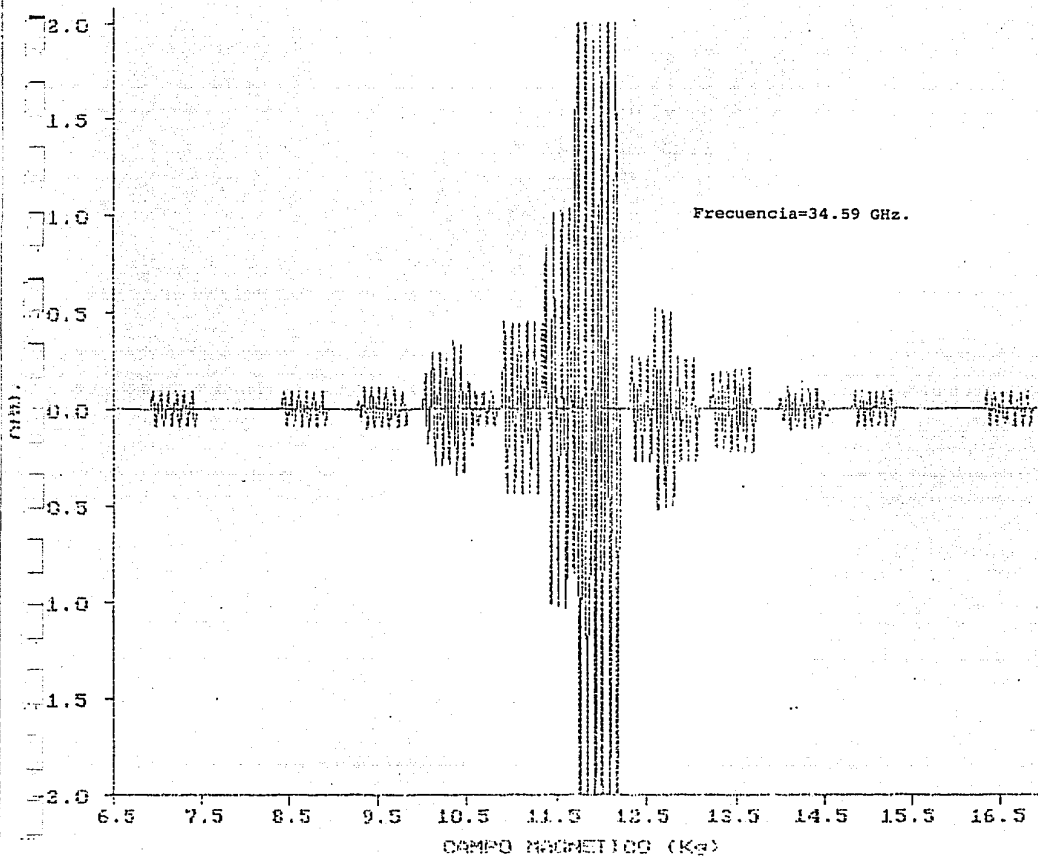


Fig. 9. Simulación del espectro de RPE de banda Q cuando el campo magnético y el eje cristalino $\langle 100 \rangle$ son paralelos.

Tabla 2

Posiciones de los grupos hiperfinos del sitio # 1.

En esta tabla en las columnas 2 y 4 se presentan los valores experimentales de los campos magnéticos en los cuales se encuentran los centros de los grupos hiperfinos y en las columnas 3 y 6 se presentan los valores calculados usando los parámetros de la tabla 1. La frecuencia de las microondas es 9.505 GHz.

grupo \parallel	Valor de campo magnético experiment al KGauss	Valor de campo magnético calculado KGauss	grupo \perp	Valor de campo magnético experiment al KGauss	Valor de campo mag. cal. KGauss
-3/2--5/2	8.1028	8.1023	-3/2--5/2	1.9137	1.9071
-1/2--3/2	5.7974	5.7964	-1/2--3/2	2.1750	2.1540
1/2--1/2	3.3880	3.3867	1/2--1/2	2.9985	3.0180
3/2-1/2	0.9768	0.9817	3/2-1/2	3.3626	3.3515
5/2-3/2	-----	-----	5/2-3/2	5.8961	5.8927

Tabla 3

Posiciones de los grupos hiperfinos del sitio # 2.

En esta tabla en las columnas 2 y 4 se presentan los valores experimentales de los campos magnéticos en los cuales se encuentran los centros de los grupos hiperfinos y en las columnas 3 y 6 se presentan los valores calculados usando los parámetros de la tabla 1. La frecuencia de las microondas es 9.505 GHz.

grupo \parallel	Valor de campo magnético experiment al KGauss	Valor de campo magnético calculado KGauss	grupo \perp	Valor de campo magnético experiment al KGauss	Valor de campo mag. cal. KGauss
-3/2--5/2	6.5815	6.5760	-3/2--5/2	2.0917	2.0906
-1/2--3/2	5.0043	4.9908	-1/2--3/2	2.5162	2.4989
1/2--1/2	3.388	3.3937	1/2--1/2	3.0830	3.0950
3/2-1/2	1.7965	1.7732	3/2-1/2	3.8167	3.8236
5/2-3/2	0.2118	0.1996	5/2-3/2	5.0890	5.0730

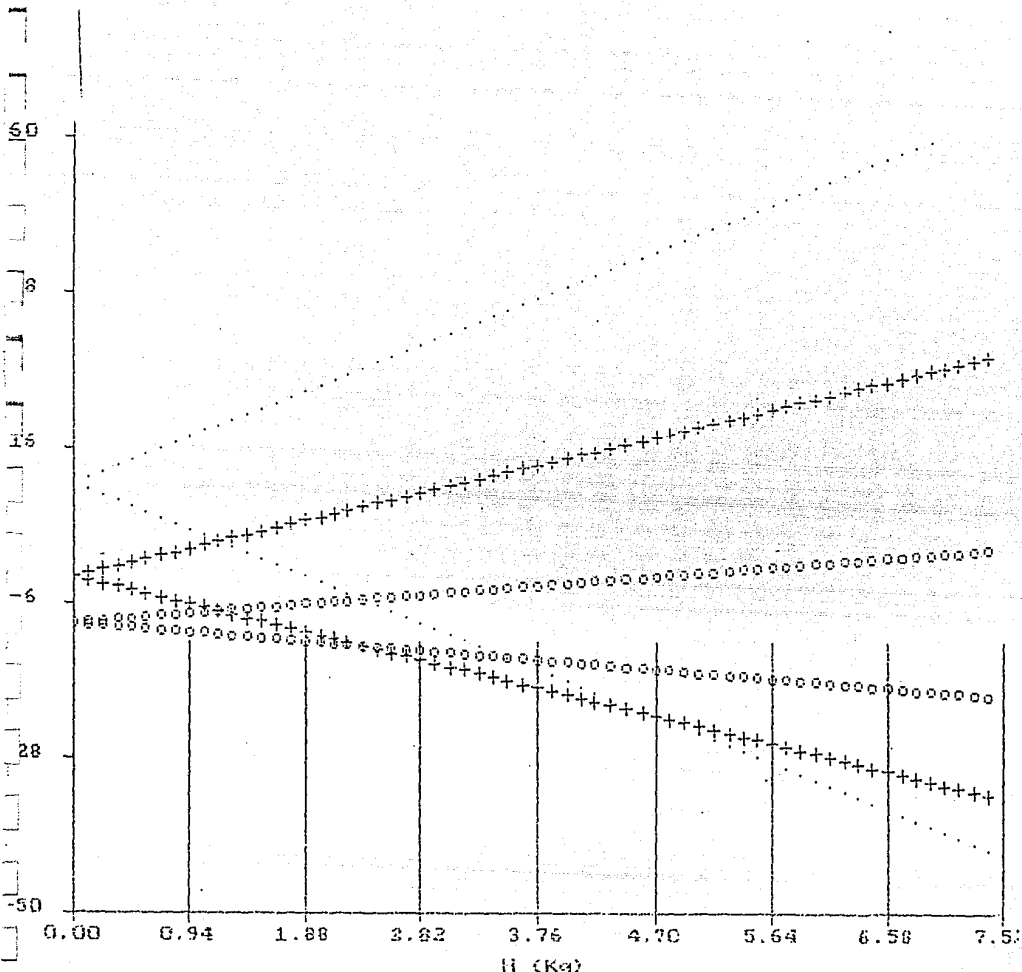


Fig 10. Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 1 del $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$, cuando el campo magnético es paralelo al eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$.

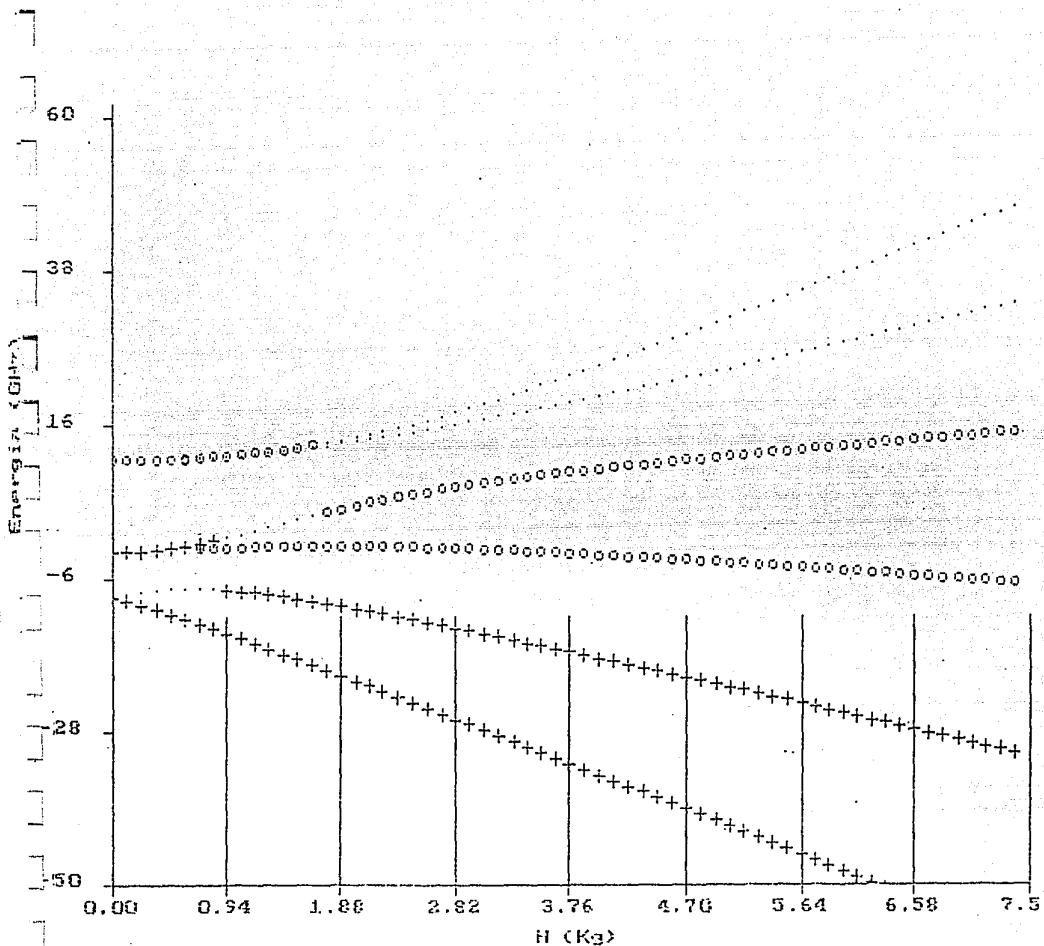


Fig 11. Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 1 del $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$, cuando el campo magnético es perpendicular al eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$.

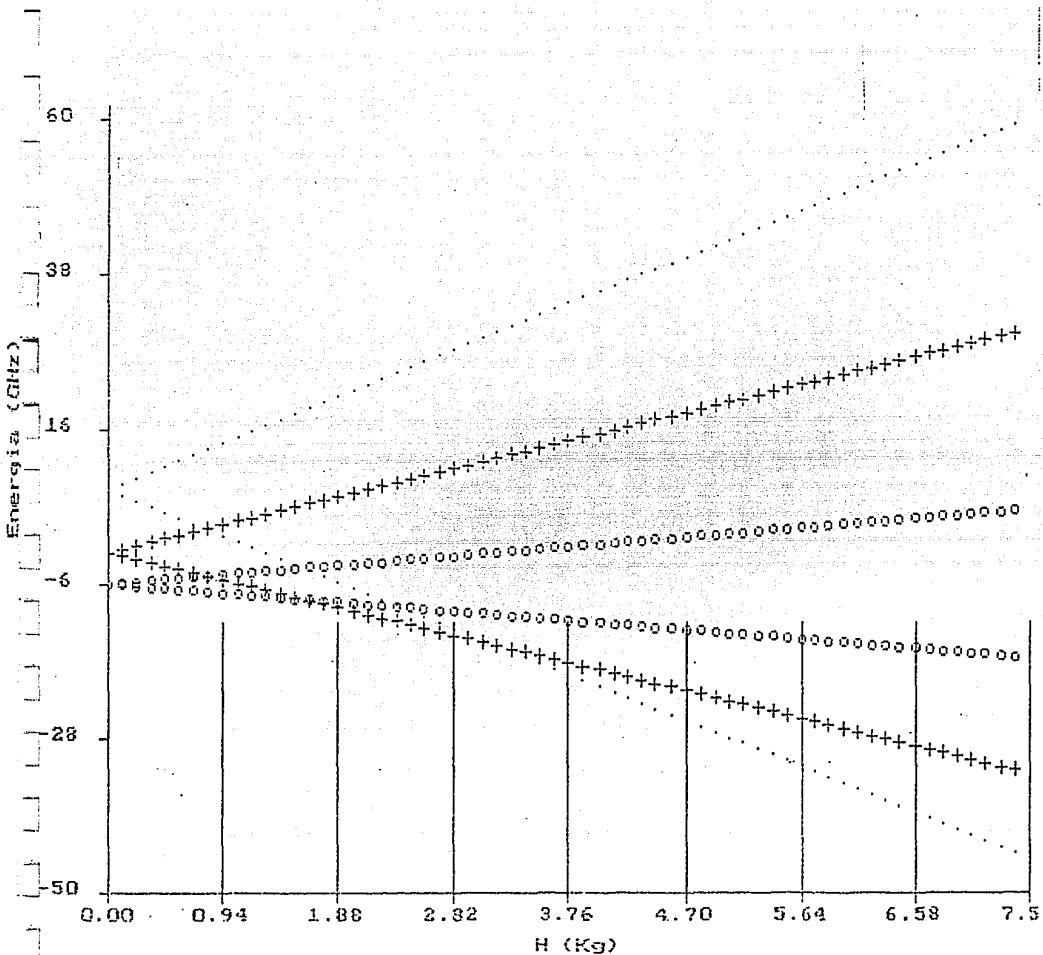


Fig 12. Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 2 del $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$, cuando el campo magnético es paralelo al eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$

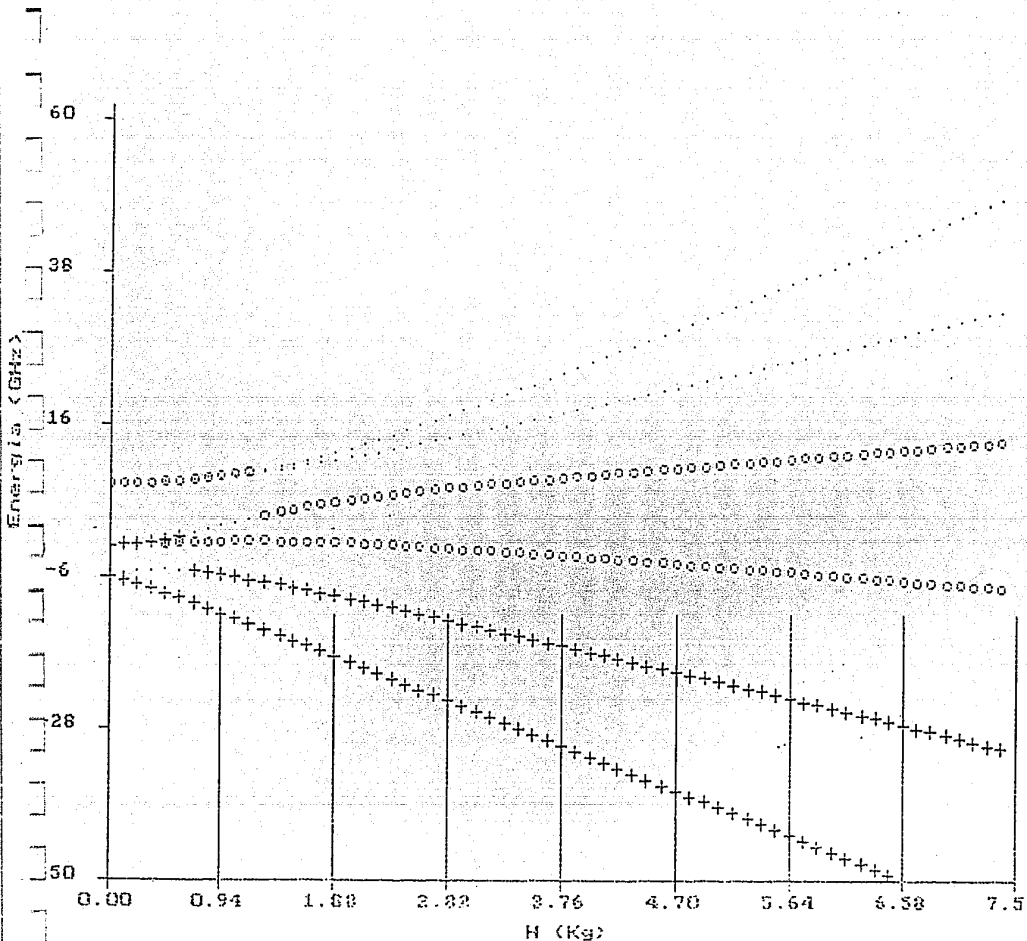


Fig 13. Gráfica de la variación de los niveles de energía con el campo magnético del sitio 2 del Cs₂NaLaCl₆, cuando el campo magnético es perpendicular al eje cristalográfico <100>.

asociado al término Zeeman. Ahora si comparamos las figuras 10 y 11 podemos ver que el término no lineal, el cual está asociado al campo eléctrico cristalino, tiene una influencia mayor en la componente perpendicular que en la componente paralela, es decir, las líneas que se observan en la gráfica de la componente paralela, se parecen mas a una recta que las líneas que se observan en la gráfica de la componente perpendicular. Se observa además que en las gráficas 11 y 13, la influencia de la componente no lineal es mayor para campos magnéticos pequeños. Finalmente, si comparamos las figuras 11 y 13 podemos ver que la influencia del campo cristalino en la componente perpendicular del sitio 2, es mayor que en la componente perpendicular del sitio 1. Este resultado junto con el gran desdoblamiento en campo magnético observado en el espectro de RPE nos indican que el sitio 1 se encuentra sometido a un campo cristalino muy intenso y que este campo es mayor que el campo al que se encuentra sometido el sitio 2.

CAPITULO IV

DISCUSIÓN

Como hemos visto, los resultados de este trabajo indican que el ión Manganeso divalente se encuentra en dos sitios cristalográficos distintos y que en ambos sitios, el campo eléctrico cristalino tiene una simetría tetragonal a lo largo del eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$. Para explicar estos resultados supondremos que la localización de la impureza está determinada principalmente por cuatro factores: 1) la naturaleza divalente del ión, 2) los radios iónicos de la impureza, 3) los radios iónicos de los iones positivos del material anfitrión y 4) la compensación de carga. Ahora, teniendo en cuenta estos cuatro factores, vamos a ver cuales son los sitios de simetría tetragonal, en los que puede localizarse el Mn^{2+} .

En la figura 14 se muestra la celda unitaria de $Cs_2NaLaCl_6$. En esta celda el lantano ocupa un sitio de simetría cúbica octahedral, generada por los seis primeros vecinos, los cuales son iones de cloro. los segundos vecinos son ocho iones de cesio, los cuales están formando un cubo, en cuyo centro se encuentra el lantano y los terceros vecinos son seis iones de sodio, los cuales se encuentran formando un octaedro. En esta red, como el radio iónico del Mn^{2+} es menor que el de cualquiera de los iones positivos (ver tabla 4), el Mn^{2+} puede substituir a cualquiera de ellos y puede también entrar intersticialmente en la red. A continuación se presentan los casos en los que el Mn^{2+} sustituye al cesio, al sodio y al lantano y sus posibles mecanismos de compensación de carga.

El caso en el que en Mn^{2+} substituye a Cs^+ . En esta situación, el mecanismo de compensación de carga tendría las siguientes posibilidades: 1) figura 15, una vacancia de ión de sodio en la dirección $\langle 111 \rangle$, esto nos llevaría a un simetría trigonal y por ello se descarta, 2) figura 16, una vacancia de ión de cesio en la dirección $\langle 100 \rangle$, en este caso se obtiene una simetría tetragonal, pero como la distancia a los cesios es de aproximadamente 5.496 Å

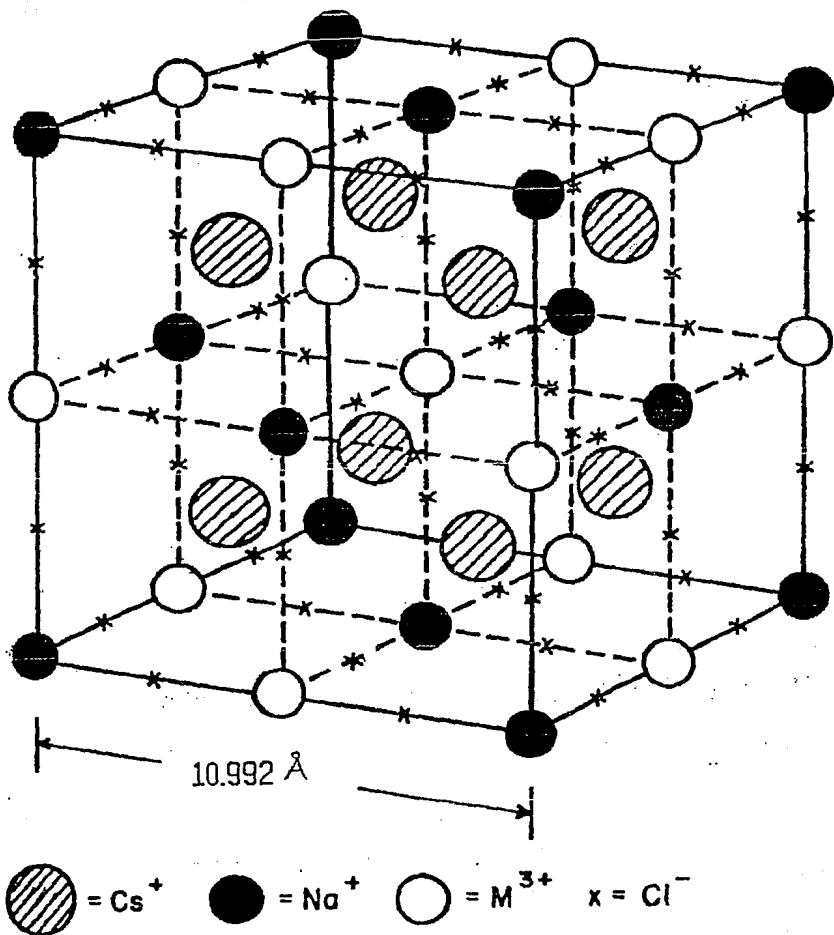


Figura 14. La celda unitaria de la elpasolita de cesio, sodio y lantano.

Tabla 4. Los valores en Å de los radios iónicos, de los iones positivos de la red $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$

Ión	Radio iónico en Amstrongs
Mn^{2+}	0.83
Cs^+	1.64
Na^+	0.95
La^{3+}	1.15
Y^{3+}	0.90

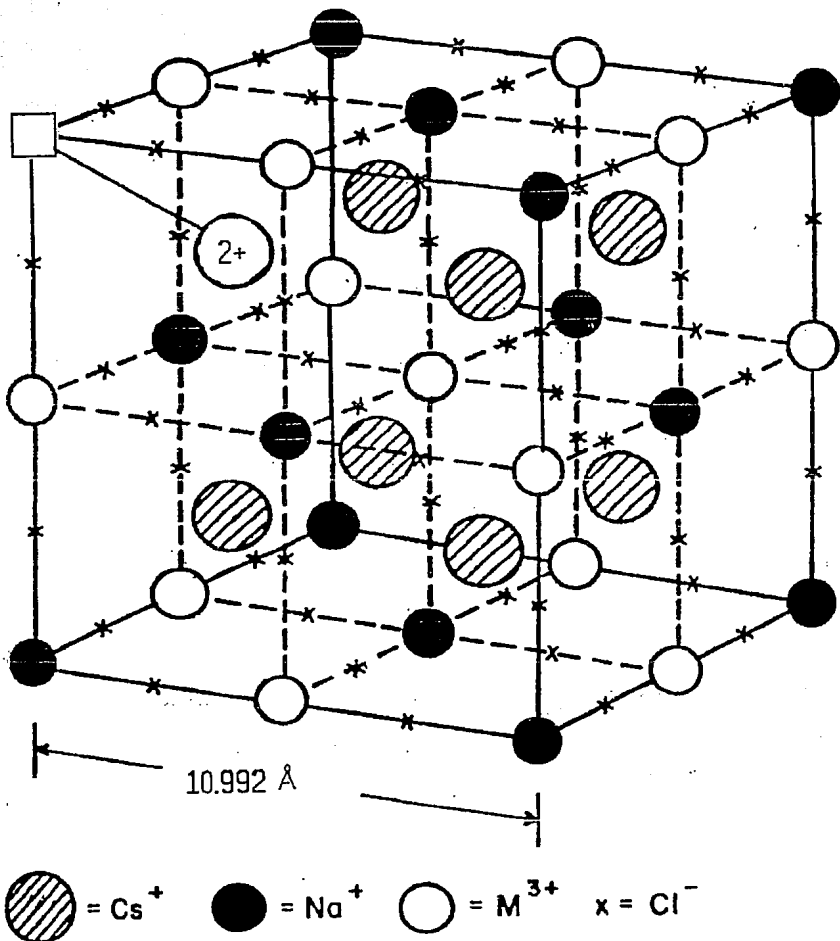


Figura 15. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Cs^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión sodio en la dirección $\langle 111 \rangle$.

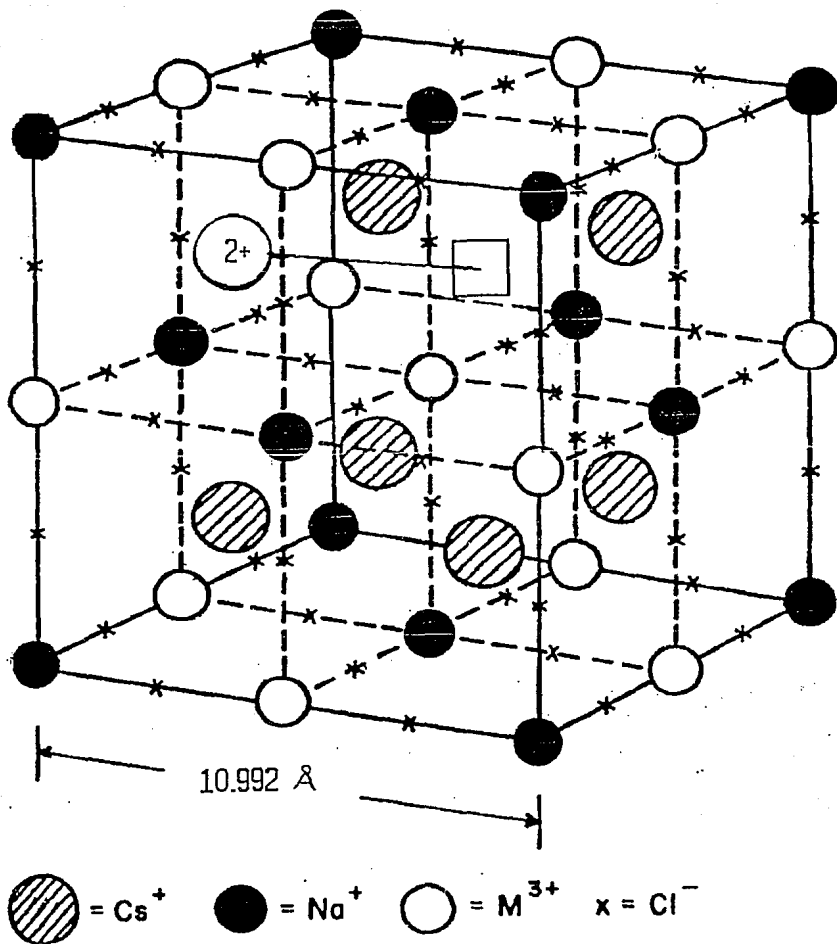


Figura 16. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn²⁺ se sustituye en el sitio del Cs⁺ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de cesio en la dirección <100>.

y esta distancia (distancia ión paramagnético-vacancia), es muy parecida a las que se presentan en los halogenuros alcalinos, se esperaría que el valor del parámetro b_2^0 fuese parecido a los valores encontrados en esos materiales ($100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), es decir aproximadamente ocho veces menor al que se encontró (ver tabla 1.). Caso en el que el ión Mn^{2+} sustituye al ión de sodio. La compensación de carga puede llevarse a cabo a través de cuatro mecanismos: 1) una vacancia de sodio que se encuentre en la dirección $\langle 100 \rangle$, figura 17, 2) una vacancia también de sodio que se encuentre en la dirección $\langle 110 \rangle$ fig. 18, 3) una vacancia de un ión de cesio que se encuentre en la dirección $\langle 111 \rangle$, figura 19 y 4) un ión divalente de carga negativa Cl^{2-} o O^{2-} localizado en alguno de los primeros vecinos del sodio sustituyendo a un cloro primer vecino del sodio, figura 20. En el primero, se obtiene una simetría tetragonal con dos sitios perpendiculares equivalentes, pero la distancia al sitio de la vacancia sería de 10.9923 \AA . y entonces se esperarían valores para el b_2^0 mucho mas pequeños de los encontrados. En el segundo, se obtiene una simetría tetragonal pero la distancia entre el sitio y la vacancia es de 7.773 y por ello se descarta, en el tercer caso se obtiene una simetría trigonal y también se descarta y en el cuarto se obtiene una simetría tetragonal y en este caso la distancia entre el Mn^{2+} y el Cl^{2-} es de 2.68 \AA

En la figura 21 se presenta el caso en el que el Mn^{2+} sustituye al La^{3+} . En este caso, un mecanismo posible para la compensación de carga es un vacancia en el lugar de un cloro primer vecino, en la dirección $\langle 100 \rangle$. En este caso la distancia ión paramagnético-vacancia es de 2.748 \AA y se obtiene la simetría tetragonal.

En la figura 22 se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en dos sitios vecinos localizados en el eje $\langle 100 \rangle$ y separados uno del otro por una distancia de 5.596 \AA . Uno de estos sitios es el sitio de La^{3+} y el otro es del Na^+ . En este caso no se necesita compensar la carga, ya que aunque de esa vecindad salen cuatro cargas positivas ($\text{La}^{3+} + \text{Na}^+$) y entran otras cuatro ($\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$). En este caso, lo que puede suceder es que al sustituirse el Mn^{2+} en el sitio del Na^+ , este sitio gana una carga positiva y su atracción sobre el ión Cl^- aumenta y probablemente la distancia entre estos dos iones disminuye. Por otra parte, al sustituirse el

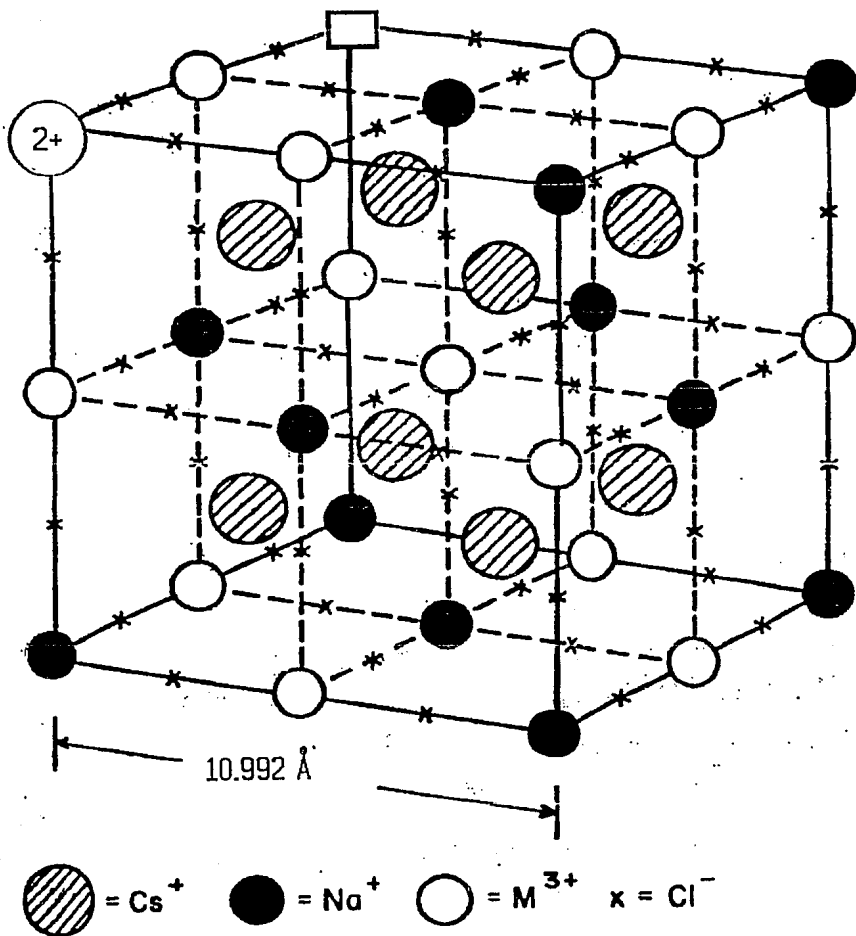


Figura 17. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de sodio en la dirección $\langle 100 \rangle$.

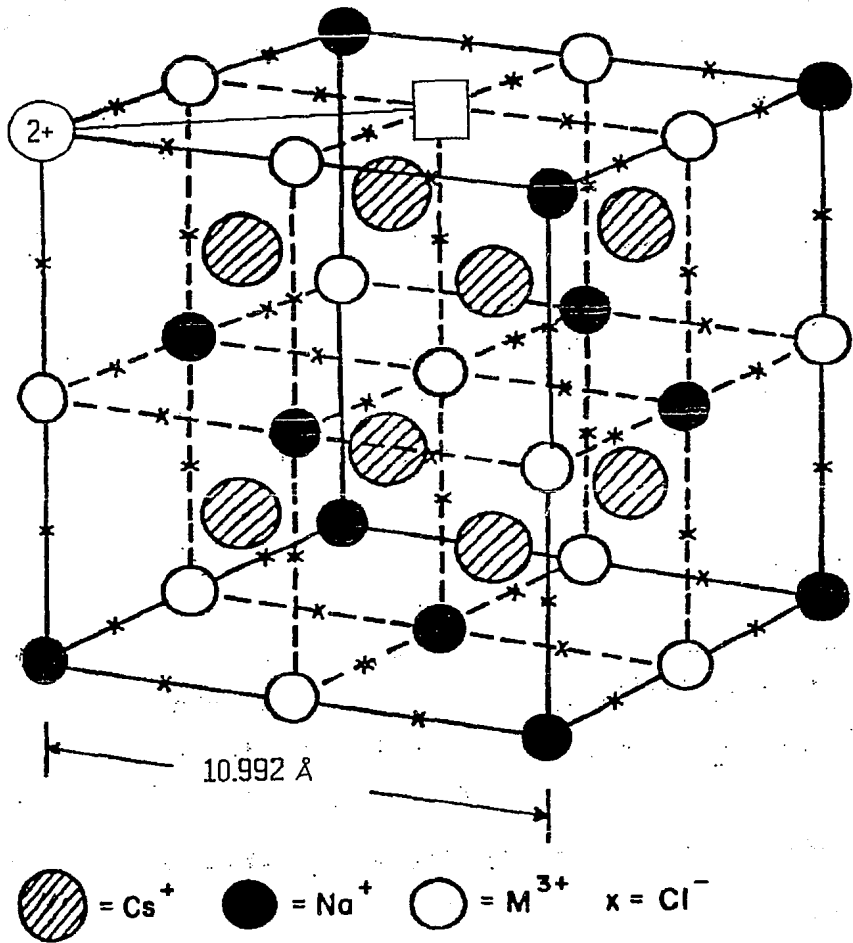


Figura 18. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de sodio en la dirección $\langle 110 \rangle$.

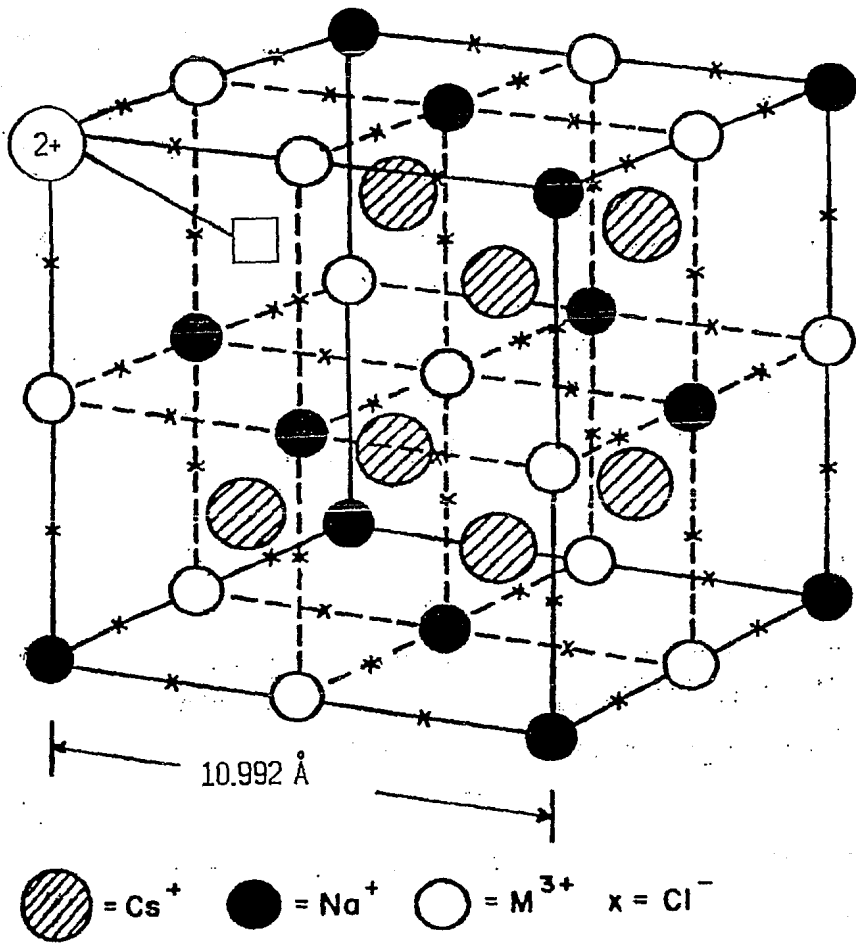


Figura 19. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia de un ión de cesio en la dirección $\langle 111 \rangle$.

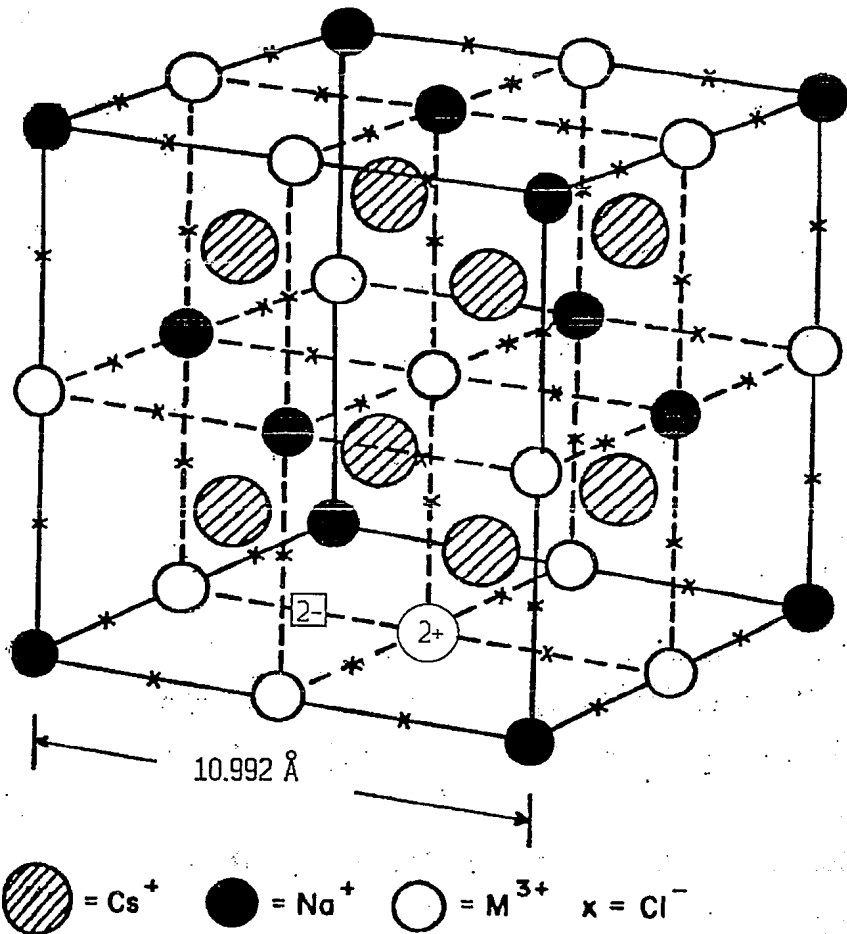


Figura 20. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en el sitio del Na^+ y la compensación de carga se efectúa a través de la formación de un Cl_2^- o de un O^{2-} localizado en alguno de los primeros vecinos del sodio.

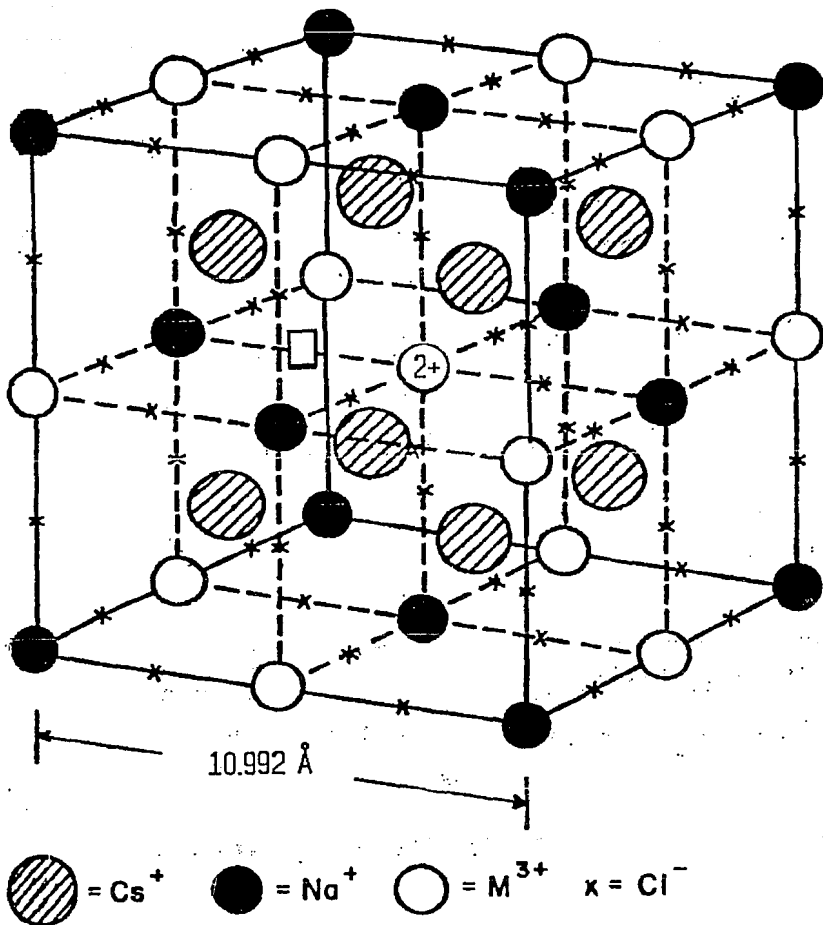


Figura 21. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn²⁺ se sustituye en el sitio del La³⁺ y la compensación de carga se efectúa a través de una vacancia localizada en el uno de los cloros primeros vecinos del La³⁺.

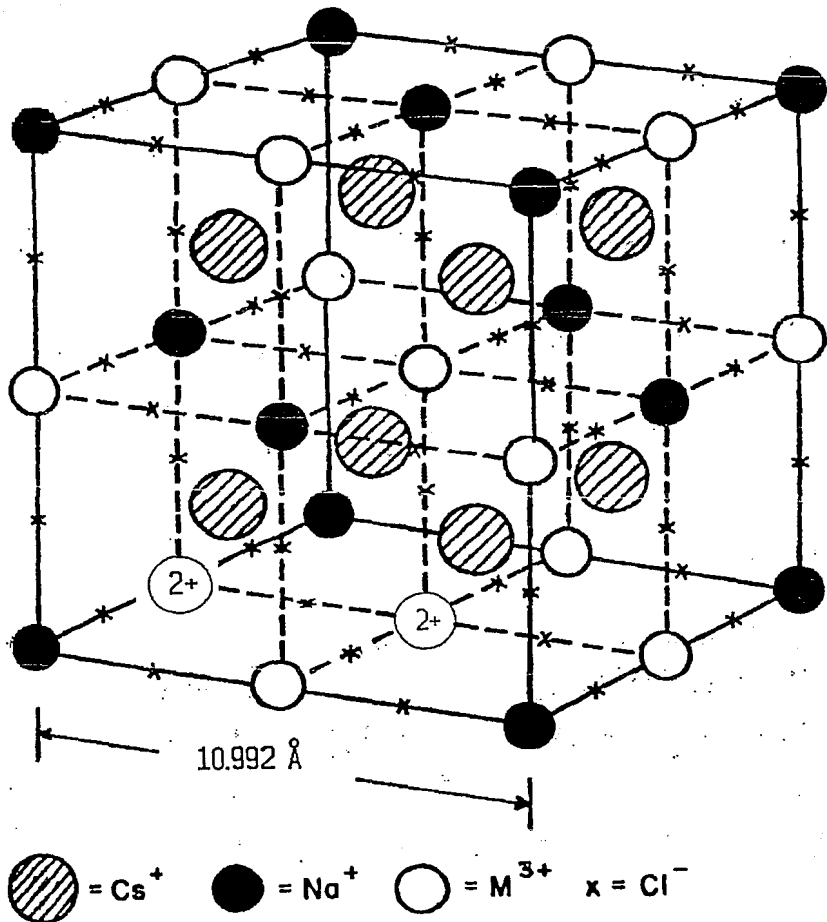


Figura 22. En esta figura se presenta el caso en el que el Mn^{2+} se sustituye en dos sitios vecinos localizados en el eje $\langle 100 \rangle$ y separados uno del otro por una distancia de 5.996 \AA . Uno de estos sitios es el La^{3+} y el otro el Na^+ .

Mn^{2+} por el La^{3+} la carga positiva de este sitio disminuye y con ello la atracción que este sitio ejerce sobre el ión Cl^- también disminuye, por lo que probablemente la distancia entre este sitio y el sitio del Cl^- debe aumentar más. Si esto sucede, lo que se espera es que el desdoblamiento del espectro asociado al Mn^{2+} localizado en el sitio del La^{3+} sea menor que el desdoblamiento del Mn^{2+} localizado en el sitio del Na^+ .

Considerando lo dicho en el párrafo anterior, en este trabajo se propone que el Mn^{2+} se sustituye en dos sitios de carga positiva adyacentes, uno de esos sitios es un sitio de La^{3+} y el otro es uno de Na^+ y ambos sitios se encuentran a lo largo del eje cristalográfico $\langle 100 \rangle$, se propone además, que en el sitio 2 (el sitio de menor desdoblamiento), el Mn^{2+} sustituye al La^{3+} y que en el sitio 1 (el de mayor desdoblamiento), el Mn^{2+} sustituye al Na^+ . Este modelo parece razonable porque es el de más bajo costo energético, ya que no es necesario producir vacancias, ni Cl^{2-} . Además, como los dos sitios se producen en pares (sitio 1, sitio 2) se espera que la probabilidad de ambos sea la misma y por lo tanto, la intensidad de las líneas asociadas a ambos sitios en el espectro, también deberá ser la misma. Esta característica se observa en los espectros aquí reportados.

Queda únicamente la pregunta, de por que este sitio no aparece en el sistema $Cs_2NaYCl_6:Mn^{2+}$?. Si vemos la tabla 4, podemos observar, que el radio iónico del La^{3+} es mayor que el radio iónico del Y^{3+} , por lo que el parámetro de red del $Cs_2NaLaCl_6$ es ligeramente mayor que el parámetro de red del Cs_2NaYCl_6 [16]. Esta diferencia de tamaño entre las celdas unitarias puede explicar el que se incorpore el Mn^{2+} en los sitios de Na^+ en el hexacloruro de cesio, sodio y lantano y no se incorpore en el hexacloruro de cesio, sodio e ytrio.

Si comparamos el parámetro b_2^0 del campo cristalino del sitio 2, ver tabla 1, con el parámetro b_2^0 reportado por Gleason et al [8] se observa que este último es mayor. Esto puede atribuirse a que los primeros vecinos del Mn^{2+} en el sitio de La^{3+} en el $Cs_2NaLaCl_6$ se encuentran más alejados que los primeros vecinos del Mn^{2+} en el sitio de Y^{3+} en el Cs_2NaYCl_6 .

Referencias

1. R.W. Schwartz and N. J. Hill, J. Chem Soc. Faraday Trans. 270, 124 (1974)
2. R.W. Schwartz and P. N. Schatz, Phys Rev. B 8, 3229 (1973).
3. R.W. Schwartz, Inorg. Chem. 15, 2817 (1976).
4. P. Devaney and H. J. Stapleton, J. Chem. Phys. 63, 5459 (1975)
5. M. V. Hohn and D.G. Karraker, J.Chem. Phys. 60, 393, (1974)
6. M. E. Hendricks, E.R. Jones, Jr., J. A. Stone and D.G. Karraker, J. Chem. Phys. 60, 2095 (1974).
7. M. A. Mondragon, R. J. Gleason, E. Muñoz P. and J. L. Boldú, J. Chem. Phys. 89, 7189 (1988)
8. R. J. Gleason, E. Muñoz P., J. L. Boldú, J. Chem. Phys. 91 (5) (1989).
9. M. A. Mondragon Tesis Doctoral Doctor en Ciencias (Física) presentada en la Fac. Ciencias UNAM. (1985)
10. M. T. Hutchings, Proc. Phys. Soc. 16, 227 (1964).
11. R. J. Gleason Tesis de Maestría Maestro en Ciencias (Física). Presentada en la Fac. Ciencias UNAM. (1989)
12. L. G. Ochoterena Booth, Tesis de Licenciatura para obtener el grado de Físico Fac. Ciencias UNAM. (1986).
13. J. W. Orton, Electron Paramagnetic Resonance. ILIFFE BOOKS LTD. 42, RUSSELL SQUARE, LONDON, W. C. I. 1968
14. A. Carrington, A. D. McLachlan, Introduction To Magnetic Resonance., Harper International Ed., Harper and Row, New York, Evanston and London and John Weatherhill, Inc., Tokyo.
15. J. Rubio, Tesina para presentar los Exámenes Generales para optar por el grado de Doctor en Física. en la Fac. Ciencias UNAM.
16. L.R. Morse, M. Siegal, L. Stenger and N. Edelstein. Preparation of Cubic Chloro Complex Compounds of Trivalent Metals., Inorg. Chem., Vol 9 No. 7 1771 (1971).

17. K. W. Bagnall, J. B. Laidler, M. A. A. Stewart
J. Chem. Soc. A, 133 (1968).
18. L. R. Morss, J. Fuger, Inorg. Chem. 8 , 1433 (1969)
19. Roberts, Campbell, Rapp., Encyclopedia of Minerals., Sec ed.
p. 246., New York, Van Nostrand Reinhold, (1990).
20. Dana's System of Mineralogy., 7th. ed., vol. II, p. 114., New
York, Wiley, (1951).