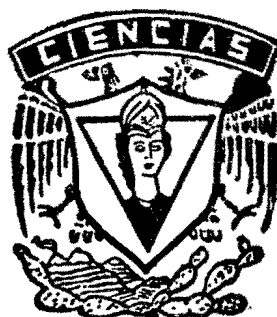


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

*FACULTAD DE CIENCIAS*



INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA  
JUAN B. DE OYARZÁBAL

**RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA DE  
Eu<sup>2+</sup> EN SITIOS ORTORROMBICOS DE NaCl**

**T E S I S**

que para obtener el grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
( F I S I C A )

p r e s e n t a

**GUILLERMO AGUILAR SAHAGUN**

**México, D. F.**

**1973**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

A mis padres

A mi esposa

A mis hijos

## AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de este trabajo he recibido ayuda muy valiosa de muy diversas personas e instituciones a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento. Al Dr. Eduardo Muñoz P., quien dirigió esta tesis e invirtió mucho de su tiempo en ello, a mis compañeros Héctor - - Murrieta y Julio Rubio por las muchas horas de discusión sobre el tema, al Prof. F. Rosenberger (University of Utah), a Héctor Riveros y W. Cory sus sugerencias y ayuda efectiva para la obtención de los cristales. Finalmente deseo agradecer a la Facultad de Ciencias de la UNAM, al Instituto de Física de la UNAM y Fomento Educativo, A.C. el haber hecho posible mi estancia en el Advanced Technology Center para la realización de parte de este trabajo.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation to Dr. L.A. Boatner and Dr. R.W. Reynolds who taught me many things in the EPR business and the Advanced Technology Center for the data obtained with their spectrometer.

## INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. CONSIDERACIONES TEORICAS	2
IA. El hamiltoniano para el ion libre.	3
IB. El campo eléctrico cristalino.	5
IC. Operadores equivalentes del campo cristalino.	9
ID. Interacción con un campo magnético externo.	11
IE. Estructura hiperfina.	13
IF. Relajamiento Espin-Red.	14
CAPITULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	16
IIA. Obtención de las muestras.	16
IIB. Los espectrómetros.	17
IIC. El análisis del espectro.	19
CAPITULO III. RESULTADOS	21
CONCLUSIONES	26
REFERENCIAS	28
APENDICES	
Apéndice A. Campo cristalino ortorrómbico.	31
Apéndice B. Operadores equivalentes utilizados.	36
FIGURAS Y TABLAS	

## INTRODUCCION

La técnica de resonancia paramagnética electrónica ha sido muy utilizada para estudiar los efectos del campo eléctrico cristalino sobre iones paramagnéticos incorporados en redes diamagnéticas.

En particular los grupos del fierro y las tierras raras han sido muy estudiadas por esta técnica. Sin embargo, el caso particular del  $\text{Eu}^{2+}$  en redes de halogenuros alcalinos es un problema muy poco trabajado y los datos reportados en la literatura son incompletos.

El propósito del presente trabajo es el de determinar los parámetros del hamiltoniano de espín para el caso del ion paramagnético  $\text{Eu}^{2+}$ , cuyo estado base es  $^8S_{7/2}$  y de configuración electrónica  $4f_7$ , incorporado en una red de NaCl.

El trabajo está dividido en tres capítulos y una sección de apéndices. En el primer capítulo se presentan las consideraciones teóricas sobre las cuales se desarrollará el resto del trabajo. En el capítulo dos se describe el procedimiento experimental y grosso modo el equipo utilizado. En el último capítulo se plantea el problema en términos del hamiltoniano de espín, se describen los métodos utilizados para resolverlo, se presentan los resultados, tablas comparativas entre este problema y problemas similares y finalmente las conclusiones. En los apéndices se presentan algunas relaciones y cálculos detallados.

# CAPITULO I

## CONSIDERACIONES TEORICAS

### Introducción

El término dominante en el hamiltoniano que describe el comportamiento de los niveles de energía electrónicos de iones de tierras raras incorporados a cristales de simetría alta, es el término correspondiente al ion libre. Es decir, se considera que la red cristalina solamente produce una perturbación sobre los niveles del ion libre; esta perturbación se describe en términos del campo eléctrico cristalino que está determinado por los iones que circundan al ion "impureza" quitando parcialmente la degeneración del estado base del ion libre. En los cálculos de la magnitud de este campo cristalino, se emplea, por lo general, un modelo de cargas puntuales en el cual se substituyen las cargas de los iones vecinos por cargas localizadas en la posición media del ion en el cristal y se supone que estas cargas puntuales son las únicas responsables del campo eléctrico cristalino. Por lo tanto, esta aproximación supone que solamente existe amarre iónico, es decir, no hay superposición entre los orbitales. Dado que en el presente trabajo la red cristalina se supone puramente iónica y los electrones paramagnéticos son electrones  $4f$  que se encuentran en una capa interna y por lo tanto bien localizados alrededor de un núcleo particular, es de suponer que el modelo pun--



tual descrito anteriormente podrá describir el efecto del campo eléctrico cristalino.

En este capítulo se consideran los efectos del campo eléctrico cristalino y del campo magnético externo sobre el estado base de un ion libre, con objeto de construir el hamiltoniano de espín que describa el espectro de resonancia paramagnética electrónica observado.

### IA. El hamiltoniano para el ion libre

El hamiltoniano que describe los estados de energía de los electrones para el caso de un ion libre se puede escribir:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{ss} + \mathcal{H}_{hf} \quad (\text{IA.1})$$

En donde los distintos términos son:

$$1). \quad \mathcal{H}_F = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{IA.2})$$

$\mathcal{H}_F$  representa la energía cinética de los electrones y la interacción coulombiana de los electrones con los núcleos y entre electrones, la suma se efectúa sobre los N electrones del ion cuya carga nuclear es  $Ze$ . Este término, el principio de exclusión de Pauli y la interacción de intercambio de los electrones determinan la configuración electrónica y los distintos valores de los términos del ion libre. La determinación de los niveles de energía del ion libre es un problema conocido en la teoría de la estructura atómica, por lo que en este trabajo se suponen conocidos y se considera que el ion está descrito adecuadamente<sup>1)</sup> por el acoplamiento Russell-Saunders con

eigenvectores  $|L S M_L M_S\rangle$ .

$$2). \quad \mathcal{H}_{so} = \sum_{i=1}^N \xi_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{IA.3})$$

$\mathcal{H}_{so}$  representa al acoplamiento entre los momentos angulares de espín y orbital de los electrones. Se supone que el acoplamiento entre el espín de un electrón y su propio momento orbital es mucho más fuerte que con los otros momentos orbitales.

La constante de acoplamiento espín-órbita es:

$$\xi_i = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad (\text{IA.4})$$

donde  $V(r_i)$  es la energía potencial de los electrones.

$$3). \quad \mathcal{H}_{ss} = 4\beta^2 \sum \left[ \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j)}{r_{ij}^5} \right] \quad (\text{IA.5})$$

$\mathcal{H}_{ss}$  es la interacción dipolar magnética entre espines del mismo ion. Su efecto, aunque menor que el de los términos anteriores, se toma en cuenta algunas veces<sup>2)</sup> en el hamiltoniano del ion libre.

4). Si el núcleo tiene un espín nuclear  $I$ , la interacción dipolar magnética entre los electrones y el núcleo está dada por<sup>3)</sup>.

$$\mathcal{H}_{hf} = 2g_N \beta \beta_N \sum_{i=1}^N \left\{ \left[ \frac{(\vec{L}_i - \vec{S}_i) \cdot \vec{I}}{r_i^3} + \frac{3(\vec{r}_i \cdot \vec{S}_i)(\vec{r}_i \cdot \vec{I})}{r_i^5} \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{I}_i \right\} \quad (\text{IA.6})$$

El término que contiene a la función delta es el potencial de contacto de Fermi que resulta distinto de cero solamente para electrones  $s$  en cuyo caso los demás términos se anulan<sup>4, 5)</sup>.

5). Si el núcleo tiene un momento cuadrupolar  $Q$ , existe un término de interacción entre el campo eléctrico establecido por los electrones y el momento cuadrupolar; este término es<sup>6)</sup>:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{I(I+1)}{r_i^3} - \frac{3(\vec{r}_i \cdot \vec{I})^2}{r_i^5} \right] \quad (\text{IA.7})$$

Se han estimado<sup>7)</sup> las magnitudes de las distintas interacciones para el caso de las tierras raras de acuerdo con las magnitudes de los campos magnéticos utilizados en resonancia paramagnética electrónica, los órdenes de magnitud son los siguientes:  $\mathcal{H}_F \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mathcal{H}_{SO} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ;  
 $\mathcal{H}_{SS} \sim 10^0 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mathcal{H}_{hf} \sim 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  y  $\mathcal{H}_Q \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

### IB. El campo eléctrico cristalino

De acuerdo con lo mencionado en la introducción a este capítulo, se supondrá que el término de campo cristalino  $\mathcal{H}_c$  se puede representar en términos del potencial electrostático en el que se encuentra el ion paramagnético

$$\mathcal{H}_c = \sum_i V(r_i) \quad (\text{IB.1})$$

Las expresiones explícitas para  $\mathcal{H}_c$  para distintas simetrías se encuentran reportadas en una serie de artículos de Elliott y Stevens<sup>7, 8, 9)</sup> y

Judd<sup>10, 11, 12)</sup> y en un artículo de revisión de Hutchings<sup>13)</sup>.

En términos generales se puede pensar en un ion localizado en  $r = 0$  y una carga puntual  $q$  en  $r = a, \theta = \theta_0, \varphi = \varphi_0$ . El potencial debido a esta carga puntual, para  $r < a$  es:

$$V(r_i) = q \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} \sum_{q=-k}^k Y_k^{q*}(\theta_0, \varphi_0) Y_k^q(\theta, \varphi) \quad (\text{IB.2})$$

Por lo tanto, si en las posiciones  $(a_n, \theta_n, \varphi_n)$  se encuentran cargas puntuales, el potencial al que se encuentra sujeto un electrón del ion paramagnético es:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_{kq} r_i^k Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{IB.3})$$

donde  $r_i, \theta_i, \varphi_i$  son las coordenadas esféricas del  $i$ -ésimo electrón y  $A_{kq}$  está dada por:

$$A_{kq} = -e \sum_n \frac{4\pi q_n}{(2k+1)a_n^{k+1}} Y_k^{q*}(\theta_n, \varphi_n). \quad (\text{IB.4})$$

Puesto que el potencial debe tener las mismas simetrías que la distribución de cargas que lo produce, es posible, sin necesidad de calcular, predecir los términos  $A_{kq}$  que son distintos de cero. Tales predicciones se pueden obtener de las propiedades de simetría de los armónicos esféricos<sup>14)</sup>.

- 1). Si existe un centro de simetría, solamente los términos con  $k$  par son distintos de cero.
- 2). Si existe un eje de simetría de multiplicidad  $p$  y se lo escoge paralelo a la dirección  $\hat{z}$ , entonces  $m = \gamma p$  con  $\gamma = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

3). Si existe un plano de reflexión y se lo escoge como el plano  $XY$ ; habrá valores pares de  $q$  para  $k$  par y valores impares de  $q$  para  $k$  impar.

4). Si existe un plano de reflexión y se lo escoge como el plano  $XZ$ , entonces  $A_{kq}^* = (-1)^q A_{kq}$ .

5). Si existe un eje cuádruple de roto-reflexión  $S_4$  y es paralelo a la dirección  $Z$ ,  $q$  y  $q - \frac{k}{2}$  serán pares.

6). Si existe un eje doble y es paralelo al eje  $X$ , entonces

$$A_{kq} = (-1)^{k+q} A_{kq}^* = (-1)^k A_{kq}$$

7). Si existe un eje doble y es paralelo al eje  $Y$ , entonces

$$A_{kq} = (-1)^{k+q} A_{kq}^*$$

8). El potencial debe ser hermitiano, entonces

$$A_{kq} = (-1)^q A_{kq}^*$$

Las propiedades 7) y 8) juntas eliminan los coeficientes imaginarios en las expresiones para  $k$  par, mientras que 4) y 8) lo hacen para toda  $q$ .

Ahora bien, para determinar los elementos de matriz del potencial  $\mathcal{H}_c$  y tomando en cuenta que las eigenfunciones del ion libre se pueden desarrollar en determinantes de Slater de la forma  $|\ell_1 s_1 m_{\ell_1} m_{s_1} \ell_2 s_2 m_{\ell_2} m_{s_2} \ell_3 s_3 m_{\ell_3} m_{s_3}\rangle$ , se tiene que los elementos de matriz de  $\mathcal{H}_c$  son:

$$\begin{aligned} \langle l_i, s_i, m_{l_i}, m_{s_i}, \dots | -e \sum \sum \sum A_k^q r_i^k Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) | l_i', s_i', m_{l_i}', m_{s_i}' \rangle = \\ = -e \langle r^k \rangle \sum_{i=1}^N \langle l_i m_{l_i} | \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) | l_i' m_{l_i}' \rangle \end{aligned} \quad (\text{IB.5})$$

donde  $\langle r \rangle = \int [f(r)]^2 r^{k+2} dr.$  (IB.6)

y  $f(r)$  es la parte radial de las funciones de onda electrónicas. Esto es posible gracias a que las  $f$  variables de espín no se ven afectadas por la perturbación.

Ya que los armónicos esféricos son operadores tensoriales irreducibles, se tiene del teorema de Wigner-Eckart<sup>15)</sup>, que cada término se puede escribir

$$\begin{aligned} \langle l_i m_{l_i} | Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) | l_i' m_{l_i}' \rangle = \\ = \frac{1}{\sqrt{2l_i+1}} \langle l_i || Y_k || l_i' \rangle \cdot \langle l_i' m_{l_i}' k q | l_i m_{l_i} \rangle \end{aligned} \quad (\text{IB.7})$$

donde  $\langle l_i' m_{l_i}' k q | l_i m_{l_i} \rangle$  son los coeficientes de Clebsch-Gordan.

De estos coeficientes podrán ser distintos de cero aquellos que cumplan con la condición  $|l_i' - l_i| < k < l_i' + l_i$ . Como en este trabajo se tratan electrones  $f$ , todas las  $l_i = 3$  por lo que todos los elementos de matriz para los cuales  $0 \leq k \leq 6$  son distintos de cero. Por otra parte, las funciones de onda de un solo electrón  $|l m\rangle$  son en sí mismas armónicos esféricos  $Y_l^m$  y puesto que los armónicos esféricos son simétricos frente a la inversión<sup>16)</sup>, es decir  $Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$ , el producto  $Y_l^{m_1} Y_l^{m_2}$  es par frente a la inversión; por lo tanto sólo - -

aquellos términos con  $k$  par tienen elementos de matriz distintos de cero.

El evaluar por integración directa los elementos de matriz de la ecuación (IB.5) es una tarea sumamente tediosa y difícil, en vista de lo cual se prefiere, en la mayoría de los casos, usar la técnica de operadores equivalentes que se tratará en la siguiente sección. Independientemente de la técnica que se use, la integral de la parte radial por lo general no se evalúa sino que se toma como un parámetro empírico, ya que las funciones  $f(r)$  no son bien conocidas.

La deducción de la forma explícita de  $\mathcal{H}_c$  para el caso especial de campo cristalino ortorrómbico (que es el caso de interés en el presente trabajo) se presenta en el apéndice A.

### IC. Operadores equivalentes del campo cristalino

Como se mencionó en la sección anterior, es posible obtener por integración directa los elementos de matriz de  $\mathcal{H}_c$ . Sin embargo, existe un método mucho más simple, a saber el método de los operadores equivalentes.

Puesto que  $r_i^e Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$  de la expresión (IB.3) es, como ya se mencionó, una componente de un operador tensorial irreducible, los elementos de matriz están dados por:

$$\langle \alpha' J' M' | T_l^m | \alpha J M \rangle = \langle \alpha' J || T_l || \alpha J \rangle \cdot \langle J' l J' M' | J M l m \rangle \quad (\text{IC.1})$$

donde  $T_l^m$  es cualquier operador tensorial irreducible.

Entonces es posible construir otros operadores que hagan uso de las variables dinámicas del sistema y que, siendo irreducibles obedezcan el mismo tipo de relación para sus elementos de matriz. En particular, se usará

el conjunto de operadores tensoriales irreducibles formado por las componentes del impulso angular  $J_\ell^m$ . Las expresiones explícitas para estos operadores se encuentran, por ejemplo hasta orden 6, en el libro de Watanabe<sup>15)</sup> pp. 151-152 en términos de  $j_z$ ,  $j_\pm$ . La manera de calcular estos operadores es directa si se define

$$J_\ell^m = (-1)^m J_\ell^{-m} \quad (\text{IC.2})$$

y las reglas de conmutación:

$$\begin{aligned} [J_z, T_k^q] &= q T_k^q \\ [J_\pm, T_k^q] &= \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_k^{q \pm 1} \end{aligned} \quad (\text{IC.3})$$

Si el interés radica fundamentalmente en el estado base se puede hacer uso del teorema de Wigner-Eckart:

$$\langle J M' | r^\ell Y_\ell^m | J M \rangle = \frac{\langle J || r^\ell Y_\ell^m || J \rangle}{\langle J || J_\ell || J \rangle} \cdot \langle J M' | J_\ell^m | J M \rangle \quad (\text{IC.4})$$

$$= \alpha_\ell \langle J M' | J_\ell^m | J M \rangle \quad (\text{IC.5})$$

donde  $J_\ell^m$  es uno de los operadores tensoriales irreducibles definidos anteriormente. Si ahora se substituye  $r^\ell Y_\ell^m$  por  $\alpha_\ell J_\ell^m$  la expresión (IB.2) se puede escribir:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \beta_\ell^m J_\ell^m \quad (\text{IC.6})$$

Esta técnica permite calcular los elementos de matriz para cualquier operador tensorial. Para el caso particular del hamiltoniano ortorrómbico, los



elementos de matriz se encuentran tabulados en términos de los operadores de Stevens<sup>13, 17)</sup>, motivo por el cual usaremos estos operadores que, por otra parte, resultan ser combinaciones lineales de los anteriores, es decir:

$$\sigma_i^m \propto (J_i^m \pm J_i^{-m}) \quad (\text{IC. 7})$$

En el apéndice B se muestran las expresiones explícitas para los operadores  $\sigma_n^m$  usados, sus elementos de matriz y algunas relaciones entre éstos y los  $J_i^m$ .

#### ID. Interacción con un campo magnético externo

El teorema de Kramers<sup>18)</sup> establece que en ausencia de un campo magnético externo los niveles de energía de los iones con un número impar de electrones están, cuando menos, doblemente degenerados sin importar que tan baja sea la simetría del campo eléctrico cristalino. Este resultado es muy importante para los estudios de resonancia paramagnética, ya que garantiza la existencia de un nivel degenerado que puede desdoblarse en dos o más niveles mediante un campo magnético estático. La separación entre estos niveles corresponderá, para cada valor del campo magnético externo, a la energía de un campo de radiofrecuencia. En el caso de los iones de tierras raras, las transiciones entre los niveles del doblete de Kramers serán transiciones prohibidas por la regla de selección  $\Delta m_s = \pm 1$ .

El término debido al campo magnético externo está dado por

$$\mathcal{H}_m = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (\text{ID. 1})$$

Para los iones de la serie de las tierras raras, el término de acoplamiento espin-órbita es mayor que el término debido al campo eléctrico cristalino<sup>19)</sup>. Por lo que, en general, son necesarios los términos de segundo orden en el tratamiento perturbativo para tomar en cuenta los efectos del campo eléctrico cristalino. Estos términos de segundo orden dan como resultado una mezcla de estados de momento angular total distinto en el estado base. En el caso de la resonancia paramagnética, sólo es necesario incluir contribuciones del primer estado excitado que difiere en  $J$  del estado base por  $\pm 1$ . Las funciones que resultan de la inclusión de los términos del campo cristalino se usan como base para calcular los elementos de matriz de la expresión (ID.1). El operador que aparece en (ID.1) solamente conecta estados de la misma  $J$ , o estados para los cuales  $J$  difiere en  $\pm 1$ .

Por simplicidad en el análisis, se supondrá que el campo magnético  $\vec{H}$  es paralelo al eje  $Z$  el cual se escoge como eje de cuantización. Para el conjunto de estados  $|JM\rangle$ , la corrección o contribución debida a (ID.1) se puede escribir

$$\delta = \langle JM | (L_z + 2S_z) | JM \rangle \beta H_z \quad (\text{ID.2})$$

o bien

$$\delta = \beta H_z \left\{ M + \langle JM | S_z | JM \rangle \right\} \quad (\text{ID.3})$$

Ahora bien, se puede definir  $g$ , llamado factor de desdoblamiento espectroscópico, como la constante de proporcionalidad entre  $\delta$  y  $M$ , por lo que

$$g = \frac{\delta}{M \beta H_z}$$

$$g = 1 + \frac{\langle JM | s_z | JM \rangle}{M} \quad (\text{ID. 4})$$

Debido a la mezcla de estados excitados, los estados  $|JM\rangle$  son de la forma

$$|JM\rangle = |L, S, J, M\rangle \pm \frac{\langle L+1, S-1, J, M | \lambda 2 \vec{L} \cdot \vec{S} | L, S, J, M \rangle}{E - E_0} \quad (\text{ID. 5})$$

donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita, de modo que  $g$  en la expresión (ID. 4) no es idéntico al factor de Landé. Por lo general el factor de desdoblamiento espectroscópico para los iones paramagnéticos en cristales, depende de la orientación del campo magnético respecto a los ejes cristalográficos ya que el momento orbital está acoplado al campo cristalino. Entonces,  $g$  es una cantidad tensorial que tiene para el caso de simetría ortorrómbica o más baja, tres valores principales. Como se verá más adelante, en el caso presente el valor de  $g$  resultó ser isotrópico dentro de la precisión de las medidas.

#### IE. Estructura hiperfina

Cuando el núcleo del ion paramagnético tiene un momento magnético

$$\vec{\mu} = g_N \beta_N \vec{I}$$

los espines nuclear y electrónico interaccionan y la descripción de dicha interacción es la de la ecuación (IA. 6). Si se está trabajando con electrones  $f$  únicamente, el término que contiene a la función  $\delta$  se anula y la interacción queda descrita por:

$$g_{H_{Af}} = 2/\beta g_N \beta_N \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \vec{N} \cdot \vec{I} \quad (\text{IE.1})$$

donde

$$\vec{N} = \sum_{i=1}^N \left\{ \vec{L}_i - \vec{S}_i + \frac{3(\vec{r}_i \cdot \vec{S}_i) \vec{r}_i}{r_i^2} \right\}$$

Ya que  $\vec{N}$  se transforma como un vector, sus elementos de matriz en un estado descrito por  $\vec{J}$  constante son proporcionales a los de  $\vec{J}$  (teorema de Wigner-Eckart).

$$g_{H_{Af}} = 2/\beta g_N \beta_N \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \cdot \langle J || N || J \rangle \vec{J} \cdot \vec{I} \quad (\text{IE.2})$$

donde  $\langle J || N || J \rangle$  es la constante de proporcionalidad y se les encuentra tabuladas en un artículo de Elliott y Stevens<sup>8)</sup>.

#### IF. Relajamiento Espin-Red

Para observar la señal de resonancia paramagnética electrónica deberá existir un mecanismo mediante el cual los electrones en los niveles de mayor energía sufran una transición a los estados de menor energía, de modo que en los estados más bajos exista "un exceso de población". Este proceso en el cual el sistema de espines cede su energía a la red se conoce con el nombre de relajamiento espin-red y constituye un campo de investigación adyacente a la resonancia paramagnética. El tiempo de vida del nivel superior es un dato muy importante, ya que constituye uno de los factores que determinan el ancho de la línea de resonancia. Por el principio de incertidumbre, el ancho de un nivel de energía está relacionado con el tiempo de vida del estado correspondiente mediante la expresión:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \frac{h}{2\pi}$$

que en términos del ancho de la línea de resonancia significa

$$\Delta \nu \sim \frac{1}{2\pi \Delta t}$$

Es decir, si el tiempo de vida es muy corto la línea se ensancha demasiado haciéndose imposible su observación.

Se ha determinado<sup>21, 22, 23)</sup> que para el caso particular de iones de tierras raras a temperaturas mayores que 20°K, este tiempo es lo suficientemente pequeño como para impedir la observación de la resonancia, excepto para los iones Eu y Gd que por tratarse de estados S su interacción con la red es prácticamente nula, de tal manera que la magnitud del tiempo de vida de los estados superiores es tal que permite la observación aún a temperatura ambiente.

INSTITUTO DE FISICA



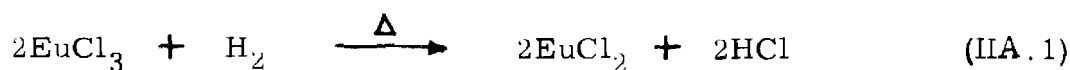
BIBLIOTECA  
JUAN B. DE OYARZABAL

## CAPITULO II

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### IIA. Obtención de las muestras

Para crecer los cristales de NaCl con impurezas de  $\text{Eu}^{2+}$ , es necesario contar con el compuesto de Eu apropiado ( $\text{EuCl}_2$ ) compuesto que no se encuentra comercialmente ya que es altamente inestable. Entonces se procede a reducir  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99.9 % (Alfa Inorganics Ventron) por el método siguiente: En un tubo de cuarzo, se coloca la sal por reducir, el tubo se introduce en un horno cuyo elemento calefactor es de kantal de resistividad  $4.2 \text{ } \Omega / \text{m}$  (tipo  $A_1$ ); se hace pasar por el tubo un flujo de hidrógeno al tiempo que el horno que envuelve al crisol se encuentra a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , estas condiciones se mantienen durante 40 minutos, momento a partir del cual se empieza a elevar la temperatura hasta alcanzar  $720^\circ\text{C}$  en aproximadamente una hora y se mantiene por espacio de 2 ó 3 horas hasta que la sal toma una coloración azulosa, lo que garantiza el final del proceso.<sup>24, 25)</sup> La reacción química que se lleva a efecto es la siguiente



Esta sal, se agregó en cantidad de 450 mg. como impureza a 99 gr. de NaCl (Baker R.A.) para realizar el crecimiento a partir del fundente.

El método utilizado fue un método similar al de Kyropoulos<sup>26)</sup> y el horno, un horno de radiofrecuencia de calentamiento inductivo<sup>27)</sup>. El crecimiento se realizó en atmósfera de Argón y la semilla utilizada tenía la orientación adecuada para hacer posible la orientación del cristal con respecto al campo magnético.

## IIB. Los espectrómetros

Los espectros de resonancia se obtuvieron en dos espectrómetros, el primero de ellos (perteneciente al Instituto de Física de la UNAM) es un sistema Varian (V-4502-15) que utiliza un imán cuyos polos son de 12" de diámetro y que puede girar en torno a un eje vertical (V-3603), la potencia de microondas se suministra mediante un puente de microondas que trabaja en la banda X (alrededor de 9.5 GHz) y que contiene al klystron y al cristal detector. En este espectrómetro se utilizaron la cavidad rectangular que opera en el modo  $TE_{102}$  y la cavidad cilíndrica que opera en el modo  $TE_{011}$ . La modulación del campo externo se realiza a 100 KHz. El campo magnético al que aparece cada transición se determina centrando la línea en cuestión en la pantalla del osciloscopio, conectado al cual se tiene una unidad de barrido que permite presentar la señal en las condiciones más adecuadas y midiendo la frecuencia de resonancia protónica mediante un flúxmetro asociado a un frecuencímetro digital (HP5246L). Para cubrir el intervalo de frecuencias en el que aparecen los espectros que se presentan en este trabajo, fue necesario utilizar varias sondas de resonancia protónica las cuales se colocaron en el centro de uno de los polos del imán. La frecuencia de resonancia de la cavi-

dad se determinó mediante una cavidad de referencia (Frequency meter - - HPX 532 B).

La calibración del sistema se efectuó de la manera siguiente: se utilizó como muestra patrón DPPH y considerando los máximos errores posibles  $\Delta \nu_{\mu} = 0.005$  GHz y  $\Delta H = 0.4$  gauss y la condición de resonancia, se determinó  $g_{DPPH} = 2.004 \pm 0.001$ . Esta calibración se hizo para dos posiciones distintas de la sonda de resonancia protónica, la posición mencionada en el párrafo anterior y en el lugar de la muestra; la diferencia entre una y otra medición fue de 4 KHz, término de corrección que se tomó en cuenta para todas las medidas reportadas en este trabajo.

El segundo espectrómetro es propiedad del Advanced Technology Center Inc. y algunas de sus características sobresalientes son: La posibilidad de modular el campo con 100 o con 2 KHz, es posible variar la temperatura de la muestra de manera continua desde 1.1°K hasta 600°K, existe la posibilidad de trabajar en la banda K (20 a 24 GHz). La determinación del campo magnético al cual aparece la transición se hace de manera similar a la descrita anteriormente, con la ventaja, en este caso, de poder superponer las señales de resonancia electrónica y resonancia protónica en un osciloscopio de doble haz (HP 132 A) y es posible medir ambas frecuencias en el frecuencímetro, lo cual se traduce en una mayor precisión.



### IIC. El análisis del espectro

De los cristales obtenidos según el procedimiento descrito en la sección IIA, se tomaron muestras de dimensiones aproximadas 9mmx6mmx2mm. La muestra se montó sobre una barra de poliestireno cuya parte inferior tiene una cara plana permitiendo así asentar una de las caras del cristal (plano de clivaje) sobre ella. La muestra se colocó dentro de la cavidad de manera que el campo magnético estuviera a lo largo, o muy cerca, de la dirección  $[100]$ ; en estas condiciones se giró el imán en torno a la posición inicial y se pudieron observar claramente dos tipos de líneas, unas que simplemente se movían mientras que otras aparentaban ser dobletes. Para la línea extrema de campo alto, se observó que existía una orientación para la cual la línea alcanzaba un valor máximo en el campo, esta orientación coincidía con aquella en la cual la línea de campo más bajo alcanzaba una posición mínima en el campo. Además, para esta orientación las líneas que se mostraban como dobletes fuera de ella, se unen en una sola línea, razones suficientes para afirmar que es la dirección cristalográfica  $[100]$  y un eje de simetría del sistema. Con objeto de tener la certeza de que al girar el imán el campo magnético descansara en un plano cristalográfico, se utilizó un dispositivo\* que permite girar el cristal en un plano perpendicular al plano en el cual gira el imán.<sup>20)</sup> Con esto fue posible observar el comportamiento de algunas de las líneas cuando el campo magnético tomaba distintas orientaciones tanto

---

\* Agradezco al Dr. L.A. Boatner el haberme facilitado el diseño del dispositivo.

en el plano (100) como en el plano (110) y de aquí proponer el hamiltoniano ortorrómbico, como el hamiltoniano que describe los espectros obtenidos. Los experimentos se realizaron a 300°K y 77°K. Con objeto de determinar por primera vez los signos absolutos de los parámetros del hamiltoniano de espín para el sistema  $\text{Eu}^{2+}$ : NaCl se bajó la temperatura hasta 4.2°K donde los niveles de energía  $-M$  están más poblados que los niveles  $+M$  y en consecuencia las transiciones  $-M \rightarrow -M-1$  son más intensas que las correspondientes  $M \rightarrow M+1$ . Las Figuras 1b y 1C muestran las intensidades relativas de las transiciones  $-5/2 \rightarrow -7/2$  a  $+7/2 \rightarrow +5/2$  y  $+5/2 \rightarrow +3/2$  a  $-3/2 \rightarrow -5/2$  respectivamente.

## CAPITULO III

### RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra el espectro que se obtiene cuando el campo magnético ( $\vec{H}$ ) está en la dirección  $[100]$ . Como puede apreciarse, consiste de catorce grupos de doce líneas cada uno. Dado que el espín electrónico del  $\text{Eu}^{2+}$  es  $7/2$ , en esta dirección se observan simultáneamente dos contribuciones de 7 grupos cada una. El hecho de que cada grupo está formado por doce líneas se debe a la presencia de los isótopos  $\text{Eu}^{151}$  y  $\text{Eu}^{153}$  ambos con espín nuclear  $5/2$  y de abundancia natural  $47.77\%$  y  $52.23\%$  respectivamente.

El que aparezcan dos contribuciones en un mismo espectro, puede explicarse de la manera siguiente: si se supone que en una celda unitaria el ion impureza  $\text{Eu}^{2+}$  substituye al ion Na, existen seis posibles sistemas de ejes cartesianos de los cuales es posible valerse para calcular el campo eléctrico cristalino. No obstante que todos ellos serían equivalentes para este propósito, la presencia del campo magnético, en una dirección arbitraria, los hace distinguibles. (Fig. 2).

En el caso particular en el que el campo  $\vec{H}$  es paralelo a la dirección  $[100]$  existen dos sistemas de ejes cuyos ejes  $Z$  coinciden con la dirección del campo, dando origen a un espectro (espectro  $Z$ ) mientras que los cuatro sistemas restantes tienen sus ejes  $Z$  perpendiculares al cam-

po y sus respectivos planos XY se encuentran bisecados por la dirección de  $\vec{H}$  (espectro XY); estos son los dos espectros que aparecen en la Figura 1.

De acuerdo con lo anterior, el hamiltoniano de espín para el espectro Z es:

$$\mathcal{H} = g\beta H_z S_z + \frac{1}{3} b_2^0 \sigma_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 \sigma_4^0 + \frac{1}{1260} b_6^0 \sigma_6^0 + \frac{1}{3} b_2^2 \sigma_2^2 +$$

$$+ \frac{1}{60} b_4^2 \sigma_4^2 + \frac{1}{60} b_4^4 \sigma_4^4 + \frac{1}{1260} b_6^2 \sigma_6^2 + \frac{1}{1260} b_6^4 \sigma_6^4 + \frac{1}{1260} b_6^6 \sigma_6^6 \quad (\text{III A. 1})$$

donde  $\sigma_n^m$  son los operadores de Stevens y los coeficientes  $b_n^m$  son los parámetros a determinar del experimento.

Para el caso del espectro XY habría que tomar el término Zeeman como  $\vec{H} \cdot \vec{S}$  lo cual, al construir la matriz correspondiente, se traduciría en términos fuera de la diagonal cuya contribución Zeeman sería de magnitud comparable, o mayor, que la de los términos diagonales, lo cual en el caso de usar un desarrollo en término de perturbaciones representaría una seria dificultad. Entonces se procede a transformar 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<sup>26)</sup>. El hamiltoniano resultante es entonces

$$\mathcal{H} = g\beta H_z S_z - \frac{1}{6} b_2^0 \sigma_2^0 + \frac{1}{60} \left( \frac{3}{8} b_4^0 - \frac{1}{8} b_4^4 \right) \sigma_4^0 + \frac{1}{1260} \left( -\frac{5}{16} b_6^0 \right) \sigma_6^0$$

$$+ \frac{1}{1260} \left( \frac{1}{16} b_6^4 \right) \sigma_6^4 - \frac{1}{2} b_2^2 \sigma_2^2 + \frac{1}{60} \left( \frac{5}{2} b_4^0 + \frac{1}{2} b_4^4 \right) \sigma_4^2 +$$

$$+ \frac{1}{1260} \left( -\frac{105}{32} b_6^0 + \frac{5}{32} b_6^4 \right) \sigma_6^2 + \frac{1}{3} (-2i b_2^2) \sigma_2^1 + \dots \quad (\text{III A. 2})$$

Ahora bien, cuando el campo magnético se encuentra a lo largo de la dirección cristalográfica  $[110]$  se presentan, en un mismo espectro tres contribuciones que en adelante se denotarán por X, Y, W (Tabla 1). Del espectro W sólo fue posible identificar una transición; el resto, al parecer, ensanchan demasiado sus líneas y se hace imposible identificarlas. Para los espectros X y Y los hamiltonianos respectivos son:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H_z S_z + \frac{1}{3} \left( -\frac{1}{2} b_2^0 \pm \frac{1}{2} b_2^2 \right) \theta_2^0 + \frac{1}{60} \left( \frac{3}{8} b_4^0 \mp \frac{1}{8} b_4^2 + \frac{1}{8} b_4^4 \right) \theta_4^0 + \\ & + \frac{1}{1260} \left( -\frac{5}{16} b_6^0 \mp \frac{1}{16} b_6^2 - \frac{1}{16} b_6^4 \pm \frac{1}{16} b_6^6 \right) \theta_6^0 + \frac{1}{3} \left( -\frac{3}{2} b_2^0 \mp \frac{1}{2} b_2^2 \right) \theta_2^2 + \\ & + \frac{1}{60} \left( \frac{5}{2} b_4^0 \mp \frac{1}{2} b_4^2 - \frac{1}{2} b_4^4 \right) \theta_4^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{III A. 3})$$

correspondiendo el signo superior para el espectro X y el inferior para el espectro Y. La matriz correspondiente a la expresión (III A. 1) se muestra en la Figura 3 y en la Tabla 2 se encuentran escritos explícitamente los elementos que la constituyen. Los elementos de matriz se tomaron de los artículos de Buckmaster<sup>29, 30, 31)</sup> y del artículo de Hutchings<sup>13)</sup>.

Una vez construidas las matrices para cada uno de los espectros, es posible calcular las energías, por ejemplo, hasta el 2o. orden de perturbación y a partir de las diferencias correspondientes y la regla de selección  $\Delta M = \pm 1$  obtener las expresiones para los valores del campo al cual se deben de presentar cada una de las líneas de interacción fina en términos de los

parámetros  $b_n^m$  y la frecuencia de microondas que induce las transiciones. La Tabla 3 muestra las expresiones hasta segundo orden de perturbación. De aquí es posible resolver para los parámetros  $b_n^m$  y mediante un proceso iterativo<sup>32)</sup> ir refinando los resultados hasta satisfacer los valores expe-

rimentales. Mediante esta técnica se obtiene una solución aproximada al problema. Para obtener la solución exacta, habrán de diagonalizarse las matrices. Este fue el procedimiento seguido en este trabajo: Se hizo mediante dos programas de computadora similares a los descritos en (33). El primero de ellos, recibe como datos los campos de las transiciones finas determinados mediante la relación<sup>40)</sup>

$$H_{mm} = H_M - A_m - \frac{A^2}{2H_0} \left\{ I(I+1) - m^2 - m[2M-1] \right\} \quad (\text{III A. 4})$$

para cada uno de los espectros, la frecuencia de microondas utilizada para producir las transiciones, valores iniciales para las constantes del hamiltoniano (obtenidos de la técnica de perturbaciones), la orientación del campo magnético externo y de radiofrecuencia respecto a los ejes cristalográficos; con esto calcula los elementos de matriz, las probabilidades de transición, la frecuencia a la que ocurren dichas transiciones, ordena e imprime los valores de los niveles de energía. La Figura 4 muestra una gráfica de estos niveles de energía contra los campos de las líneas finas medidas.

Al segundo programa se le alimentan los eigenvalores que sean compatibles con la frecuencia de microondas utilizada y con la probabilidad de transición calculada en el programa anterior, los valores iniciales de las constantes del hamiltoniano y una estimación de los errores experimentales. Para las diferentes transiciones que recibe como dato, el programa ajusta las once constantes del hamiltoniano de espín ( $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $b_2^0$ ,  $b_2^2$ ,  $b_4^0$ ,  $b_4^2$ ,  $b_4^4$ ,  $b_6^0$ ,  $b_6^2$ ,  $b_6^4$ ,  $b_6^6$ ) por el método de mínimos cuadrados, hasta que los valores de las frecuencias para cada una de las transiciones es lo más

parecido posible al valor de la frecuencia de microondas utilizada en el experimento.

### IIIB. La constante de estructura hiperfina

Como se mencionó en la sección anterior cada una de las posiciones de las transiciones finas se determina mediante la expresión (IIIA.4), al hacer esto se determina simultáneamente la constante de estructura hiperfina ya que en cada uno de los grupos que aparecen en los espectros reportados, Figura 1, se miden las posiciones de las transiciones  $H_{M, 5/2}$  y  $H_{M, -5/2}$  y de las expresiones correspondientes se resuelve el sistema de ecuaciones para obtener el campo de la transición fina correspondiente y el valor de la constante hiperfina.

Los valores obtenidos para la constante hiperfina se reportan en la Tabla 5.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se han determinado por primera vez los signos de los parámetros del hamiltoniano de espín para  $\text{Eu}^{2+}$  en sitios ortorrómbicos de  $\text{NaCl}$ , las magnitudes de estos parámetros para  $300^\circ\text{K}$  muestran un buen acuerdo con las obtenidas previamente por R. Rohrig<sup>36)</sup> y se determinan los parámetros de sexto orden no reportados anteriormente. La solución del problema se ha realizado mediante diagonalización exacta, de manera que ha sido posible dar los valores de todos y cada uno de los parámetros por separado, lo que viene a ser la primera ocasión en la que esto se realiza para tierras raras en halogenuros alcalinos.

El haber determinado que el parámetro axial  $b_2^0$  es negativo pone de manifiesto el hecho de un cambio de signo al pasar de la red de  $\text{NaCl}$  a la de  $\text{KCl}$ , coincidiendo esto con el hecho de que la relación entre los radios iónicos del alcalino en cuestión y el radio iónico de la impureza ( $\text{Eu}^{2+}$ ) pasa de un valor menor a la unidad a un valor mayor que ésta. Desgraciadamente no existen datos suficientes para el resto de los cloruros alcalinos de la misma estructura, ya que para el caso del  $\text{Rb}$  sólo se encuentra reportada la magnitud del parámetro  $b_2^0$ <sup>35)</sup> y en el caso del  $\text{Li}$  no se tiene ningún dato. En cuanto a la magnitud de este parámetro también se puede observar que disminuye conforme aumenta el radio iónico del alcalino y el parámetro de la red,



comportamiento opuesto al observado para el  $Mn^{2+}$  en las mismas re--  
des<sup>37, 38, 39</sup>).

En lo referente al parámetro  $b_2^2$  se observa un aumento en su mag-  
nitud en relación con el aumento del radio iónico del alcalino y el parámetro  
de la red, mientras que para el caso del  $Mn^{2+}$  en los cloruros de Li, Na y  
K no aparece ningún cambio sistemático<sup>39</sup>). Nuevamente, aquí se tiene el  
problema de falta de datos para una u otra impureza.

De acuerdo con las magnitudes relativas de los parámetros  $b_2^0$  y  $b_2^2$   
y del análisis del espectro presentado en este trabajo, parece ser que el mo-  
delo más apropiado para explicar la existencia de un potencial ortorrómbico  
es el de la creación de una vacancia a primeros vecinos del ion paramag-  
nético. Este modelo ha sido propuesto con anterioridad en varios traba-  
jos<sup>36, 34, 32</sup>).

Otro resultado importante a observar en conexión con este trabajo es  
el hecho de que el valor del factor de desdoblamiento espectroscópico ( $g$ )  
es menor que el valor para el electrón libre y siendo la impureza estudiada  
un ion en estado S cabría esperar el resultado opuesto; esto podría deberse  
a interacción entre configuraciones electrónicas o bien a contribuciones de  
orden mayor provenientes del acoplamiento espin-órbita,<sup>23, 41)</sup> o bien a meca-  
nismos combinados.

## REFERENCIAS

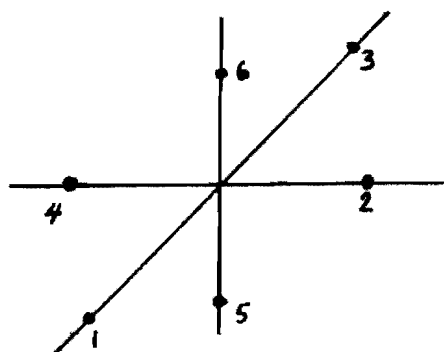
- 1.- Spectroscopic Properties of Rare Earths. B.W. Wybourne. John Wiley and Sons Inc. (1965).
- 2.- M.H.L. Pryce, Proceedings of the Physical Society (London) A63, 25 (1950).
- 3.- E.Fermi. Zeitschrift fur Physik 60, 320 (1930).
- 4.- Group Theory and Quantum Mechanics. M. Tinkham. Mc.Graw Hill p.197.
- 5.- R.A.Ferrell. Am. J. Phys. 28, 484 (1960).
- 6.- A. Abragam and M.H.L. Pryce. Proceedings of the Royal Society (London) A205, 135 (1951).
- 7.- R.J. Elliot and K.W.H. Stevens. Proceedings of the Royal Society (London) A215, 437 (1952)
- 8.- R.J. Elliot and K.W.H. Stevens. Proceedings of the Royal Society (London) A218, 553 (1953).
- 9.- R.J. Elliot and K.W.H. Stevens. Proceedings of the Royal Society (London) A219, 387 (1953).
- 10.- B.R. Judd. Proceedings of the Royal Society (London) A227, 552 (1955).
- 11.- B.R. Judd. Proceedings of the Royal Society (London) A232, 458 (1955).
- 12.- B.R. Judd. Proceedings of the Royal Society (London) A241, 122 (1957).
- 13.- M.T. Hutchings. Solid State Physics, (edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, N.Y., 1964) Vol. XVI.
- 14.- J.L. Prather, Atomic Energy Levels on Crystals, National Bureau of Standards Monograph 19, (1961).
- 15.- Operator methods on ligand field theory. Hiroshi Watanabe. Prentice Hall, p.15

16. - Quantum Mechanics. A. Messiah (North-Holland Publishing Company Amsterdam) (1962) Vol. 2.
17. - K.W.H. Stevens. Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209, (1952)
18. - H.A. Kramers. Proc. Acad. Sci. (Amsterdam) 33, 959 (1936).
19. - Paramagnetic Resonance. George E. Pake (W.A. Benjamin Inc. Publ.) p. 51 (1962).
20. - L.A. Boatner, Ph.D. Thesis. Vanderbilt University.
21. - B. Bleaney and K.W.H. Stevens, Reports on Progress in Physics 16, 102 (1953).
22. - K.D. Bowers and J. Owen. Reports on Progress in Physics, 18, 304 (1955).
23. - W. Low. Paramagnetic Resonance on Solids, Solid State Physics Supplement 2 (edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, N.Y. (1960).
24. - J.B. Reed, B.S. Hopkins and L.F. Audrieth, Inorg. syn (Edited by H.S. Booth) Vol. 1, p. 28 Mc. Graw Hill, N.Y. (1939).
25. - R.A. Cooley and D.M. Yost, Inorg. Syn (Edited by W.C. Fernelius) Vol. 2, p. 71 Mc. Graw Hill, N.Y. (1946).
26. - M.V. Guasti y E. Muñoz P., Rev. Mex. Fís. 14, 67 (1965).
27. - J. Dorantes S. Tesis Profesional, Fac. de Ciencias, UNAM. (1970).
28. - D.A. Jones, J.M. Baker and D.F. D. Pope. Proc. Phys. Soc. 74, 249 (1959).
29. - H.A. Buckmaster. Can. J. Phys. 40, 1670 (1962).
30. - H.A. Buckmaster. Can. J. Phys. 44, 2525 (1966).
31. - H.A. Buckmaster. Can. J. Phys. 42, 386 (1964).
32. - P.G. Nair; K.V. Lingam and B. Venkataraman. J. Phys. Chem. Solids, 29, 2183 (1968).
33. - M.M. Abraham, G.W. Clark, C.B. Finch, R.W. Reynolds and H. Zeldes. J. Chem. Phys. 50, 5, 2057 (1969).
34. - S.D. Pandey. J. Chem. Phys. 47, 3094 (1967).

- 35.- S.D. Pandey. J.Chem. Phys. Lett. 3, 646 (1969).
- 36.- R. Rohring. Phys. Lett. 16, 20 (1965).
- 37.- G.D. Watkins. Phys. Rev. 113, 79, (1959).
- 38.- S.D. Pandey. Phys. Abs. 74, No. 44996.
- 39.- T.Iri and K. Kohno. J. Phys. Soc. Japan 29, 4, 963 (1970).
- 40.- R.Lacroix. Helv. Phys. Acta, 30, 374 (1957).
- 41.- H.Wanatabe, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 18, 405 (1957).

APENDICE A

Campo cristalino ortorrómbico.



Las posiciones de las cargas son:

	$\rho$	$\alpha$	$\beta$
1)	$a_1$	$\pi/2$	$0$
2)	$a_2$	$\pi/2$	$\pi/2$
3)	$-a_1$	$\pi/2$	$\pi$
4)	$-a_2$	$\pi/2$	$3\pi/2$
5)	$-a_3$	$\pi$	$-$
6)	$a_3$	$0$	$-$

El potencial está dado por:

$$V_c(r, \theta, \varphi) = \sum \sum \sum A_k^q r_i^k Y_k^q(\theta_i, \varphi_i).$$

pero  $V_c(r, \theta, \varphi) = V_c(r, \theta, \varphi + \pi)$ .

entonces  $e^{iq\varphi} = e^{iq(\varphi + \pi)}$  y  $e^{iq\pi} = 1$

por lo tanto  $q = 0, 2, 4, 6, \dots$

Para el caso de electrones  $f$ :  $k \leq 6$   
siendo nulos todos los terminos con  $k$ : impar.

$$\begin{aligned}
 V_c(r, \theta, \varphi) = & \sum_l \left[ A_2^0 r_i^2 Y_{2(l)}^0 + A_2^2 r_i^2 (Y_{2(l)}^2 + Y_{2(l)}^{-2}) + A_4^0 r_i^4 Y_{4(l)}^0 + \right. \\
 & + A_4^2 r_i^4 (Y_{4(l)}^2 + Y_{4(l)}^{-2}) + A_4^4 r_i^4 (Y_{4(l)}^4 + Y_{4(l)}^{-4}) + A_6^0 r_i^6 Y_{6(l)}^0 + \\
 & + A_6^2 r_i^6 (Y_{6(l)}^2 + Y_{6(l)}^{-2}) + A_6^4 r_i^6 (Y_{6(l)}^4 + Y_{6(l)}^{-4}) + A_6^6 r_i^6 Y_{6(l)}^6 + \\
 & \left. + A_6^6 Y_{6(l)}^{-6} \right].
 \end{aligned}$$

Con:

$$\begin{aligned}
 A_k^q &= (-1)^q \left[ \frac{4\pi(k-q)!}{(2k+1)(k+q)!} \right]^{1/2} \sum_j \frac{z_j^q q_i''}{r^{k+1}} P_k^q(\cos \alpha_j) e^{-iq\beta_j} = \\
 &= (-1)^q \left[ \frac{4\pi(k-q)!}{(2k+1)(k+q)!} \right]^{1/2} z^q q_i'' \left\{ \frac{P_k^q}{a_1^{k+1}} + \frac{P_k^q}{a_2^{k+1}} e^{-iq\pi/2} + \right. \\
 &+ \frac{P_k^q}{a_1^{k+1}} e^{-iq\pi} + \frac{P_k^q}{a_2^{k+1}} e^{-iq3\pi/2} + \left. \frac{P_k^q}{a_3^{k+1}} + \frac{P_k^q}{a_3^{k+1}} \right\} = \\
 &= (-1)^q \left[ \frac{4\pi(k-q)!}{(2k+1)(k+q)!} \right]^{1/2} z^q q_i'' \left\{ \frac{P_k^q(0)}{a_1^{k+1}} (1 + e^{-iq\pi}) + \right. \\
 &+ \left. \frac{P_k^q(0)}{a_2^{k+1}} (e^{-iq\pi/2} + e^{-iq3\pi/2}) + \frac{P_k^q(-1)}{a_3^{k+1}} + \frac{P_k^q(1)}{a_3^{k+1}} \right\}.
 \end{aligned}$$

Utilizando las expresiones explícitas para las funciones de Legendre y reduciendo términos se obtiene:

$$A_2^0 = -Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} A \quad ; \quad A_2^2 = \frac{3}{\sqrt{6}} Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} B$$

$$A_4^0 = \frac{1}{4} Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi}{9}\right)^{1/2} C \quad ; \quad A_4^2 = -15 Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi \cdot 2!}{9 \cdot 6!}\right)^{1/2} D$$

$$A_4^4 = 2(105) Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi}{9 \cdot 8!}\right)^{1/2} E \quad ; \quad A_6^0 = -\frac{1}{8} Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi}{13}\right)^{1/2} F$$

$$A_6^2 = \frac{105}{4} Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi \cdot 4!}{13 \cdot 8!}\right)^{1/2} G \quad ; \quad A_6^4 = -945 Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi \cdot 2!}{13 \cdot 10!}\right)^{1/2} H$$

$$y \quad A_6^6 = 2(10935) Z q' q_i'' \left(\frac{4\pi}{13 \cdot 12!}\right)^{1/2} I$$

donde:

$$A = \frac{1}{a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} - \frac{2}{a_3^3} \quad B = \frac{1}{a_1^3} - \frac{1}{a_2^3} \quad C = \frac{3}{a_1^5} + \frac{3}{a_2^5} + \frac{8}{a_3^5}$$

$$D = \frac{1}{a_1^5} - \frac{1}{a_2^5} \quad E = \frac{1}{a_1^5} + \frac{1}{a_2^5} \quad F = \frac{5}{a_1^7} + \frac{5}{a_2^7} - \frac{16}{a_3^7}$$

$$G = \frac{1}{a_1^7} - \frac{1}{a_2^7} \quad H = \frac{1}{a_1^7} + \frac{1}{a_2^7} \quad I = \frac{1}{a_1^7} - \frac{1}{a_2^7}$$

Utilizando las relaciones entre armónicos esféricos y armónicos de tesserál:

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m \right)$$

se tiene:

$$V = \sum_i \left\{ C_2 Z_{20}^i + C_2' \sqrt{2} Z_{22}^i + C_4 Z_{40}^i + C_4' \sqrt{2} Z_{42}^i + \right. \\ \left. + C_4'' \sqrt{2} Z_{44}^i + C_6 Z_{60}^i + C_6' \sqrt{2} Z_{62}^i + C_6'' \sqrt{2} Z_{64}^i + \right. \\ \left. + C_6''' \sqrt{2} Z_{66}^i \right\}$$

donde  $C_2, C_2', C_4, C_4', \dots$  contienen el producto de la parte radial y la correspondiente  $A_k^q$

Substituyendo los armónicos de tesseral expresados en coordenadas cartesianas y utilizando la técnica de los operadores equivalentes de Stevens<sup>(6)</sup>, se tiene:

$$\sum_i C_2 Z_{20}^i = -\frac{1}{2} Z q' q_i'' A \alpha_J \langle r^2 \rangle \sigma_2^0 = B_2^0 \sigma_2^0$$

$$\sum_i C_2' Z_{22}^i = \frac{3}{2\sqrt{2}} Z q' q_i'' B \alpha_J \langle r^2 \rangle \sigma_2^2 = B_2^2 \sigma_2^2$$

$$\sum_i C_4 Z_{40}^i = \frac{1}{32} Z q' q_i'' C \beta_J \langle r^4 \rangle \sigma_4^0 = B_4^0 \sigma_4^0$$

$$\sum_i C_4' Z_{42}^i = -\frac{5}{8\sqrt{2}} Z q' q_i'' D \beta_J \langle r^4 \rangle \sigma_4^2 = B_4^2 \sigma_4^2$$

$$\sum_i C_4'' Z_{44}^i = \frac{35}{32\sqrt{2}} Z q' q_i'' E \beta_J \langle r^4 \rangle \sigma_4^4 = B_4^4 \sigma_4^4$$

$$\sum_i C_6 Z_{60}^i = -\frac{1}{128} Z q' q_i'' F \gamma_J \langle r^6 \rangle \sigma_6^0 = B_6^0 \sigma_6^0$$



$$\sum_i C'_6 Z_{62}^i = \frac{105}{256} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} Z q' q_i'' G Y_J \langle r^6 \rangle \sigma_6^2 = B_6^2 \sigma_6^2$$

$$\sum_i C''_6 Z_{64}^i = \frac{651}{448} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} Z q' q_i'' H Y_J \langle r^6 \rangle \sigma_6^4 = B_6^4 \sigma_6^4$$

$$\sum_i C'''_6 Z_{66}^i = \frac{243}{256} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} Z q' q_i'' I Y_J \langle r^6 \rangle \sigma_6^6 = B_6^6 \sigma_6^6$$

donde  $\alpha_J$ ,  $\beta_J$  y  $\gamma_J$  son constantes de proporcionalidad y se las encuentra tabuladas <sup>8)</sup>.

Por lo tanto, el hamiltoniano que describe el campo cristalino ortorrómbico es:

$$B_2^0 \sigma_2^0 + B_2^2 \sigma_2^2 + B_4^0 \sigma_4^0 + B_4^2 \sigma_4^2 + B_4^4 \sigma_4^4 + B_6^0 \sigma_6^0 + B_6^2 \sigma_6^2 + \\ + B_6^4 \sigma_6^4 + B_6^6 \sigma_6^6.$$

INSTITUTO DE FÍSICA



BIBLIOTECA  
JUAN B. DE OYARZABAL

APENDICE B

Operadores equivalentes utilizados.

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

$$\sigma_z^1 = \frac{1}{4} [J_z(J_+ + J_-) + (J_+ + J_-)J_z]$$

$$\sigma_z^2 = \frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2]$$

$$\sigma_4^0 = 35 J_z^4 - [30 J(J+1) - 25] J_z^2 - 6 J(J+1) + 3 J^2(J+1)^2$$

$$\sigma_4^1 = \frac{1}{4} \left\{ [7 J_z^3 - 3 J(J+1) J_z - J_z] (J_+ + J_-) + (J_+ + J_-) \cdot [7 J_z^3 - 3 J(J+1) J_z - J_z] \right\}$$

$$\sigma_4^2 = \frac{1}{4} \left\{ [7 J_z^2 - J(J+1) - 5] (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) \cdot [7 J_z^2 - J(J+1) - 5] \right\}$$

$$\sigma_4^3 = \frac{1}{4} [J_z (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3) J_z]$$

$$\sigma_4^4 = \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$$

$$\sigma_6^0 = 231 J_z^6 - 105 [3 J(J+1) - 7] J_z^4 + [105 J^2 (J+1)^2 - 525 J \cdot (J+1) + 294] J_z^2 - 5 J^3 (J+1)^3 + 40 J^2 (J+1)^2 - 60 J(J+1)$$

$$\theta_6' = \frac{1}{4} \left\{ [35 J_z^5 - \{30J(J+1) - 15\} J_z^3 + \{5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1) + 12\} J_z] (J_+ + J_-) + (J_+ + J_-) [35 J_z^5 - 30\{J(J+1) - 15\} J_z^3 + \dots + \dots \right.$$

$$\theta_6^2 = \frac{1}{4} \left\{ [33 J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\} J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102] \cdot (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) [33 J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\} J_z^2 + \dots \right.$$

$$\theta_6^4 = \frac{1}{4} \left\{ [11 J_z^2 - J(J+1) - 38] (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) [11 J_z^2 - J(J+1) - \dots \right.$$

$$\theta_6^5 = \frac{1}{4} [J_z (J_+^5 + J_-^5) + (J_+^5 + J_-^5) J_z]$$

$$\theta_6^6 = \frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6]$$

Algunas relaciones entre  $\theta_n^m$  y  $J_\ell^m$ .

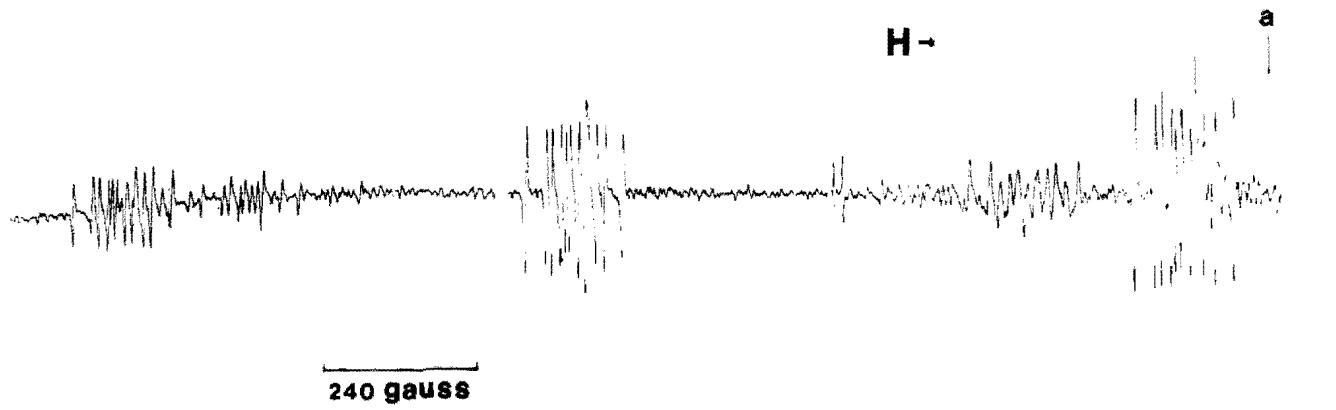
$$\theta_2^0 = \sqrt{\frac{3}{2}} J_2^0$$

$$\theta_2^1 = \frac{\sqrt{2}}{8} [J_1^0 (J_1^{-1} - J_1^{+1}) + (J_1^{-1} - J_1^{+1}) J_1^0]$$

$$\theta_2^2 = \frac{1}{2} [J_2^2 + J_2^{-2}]$$

Elementos de matriz de los operadores equivalentes utilizados para  $J = 7/2$ .

	$\left\langle \begin{matrix} \pm 1/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel \pm 1/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 3/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix} \parallel \pm 1/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 3/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel \pm 1/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 3/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix} \parallel \pm 3/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 5/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel \pm 1/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 5/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel \pm 5/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 5/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix} \parallel -3/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 5/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix} \parallel \pm 3/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 7/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel \pm 3/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 7/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel -1/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 7/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix} \parallel \pm 5/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 7/2 \\ \pm 1/2 \end{matrix} \parallel \pm 5/2 \right\rangle$	$\left\langle \begin{matrix} \pm 7/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix} \parallel \pm 7/2 \right\rangle$	$\mathcal{F}$
$\theta_2^0$	-5			-3		1							7	3
$\theta_4^0$	9			-3		-13							7	60
$\theta_6^0$	-5			9		-5							1	1260
$\theta_2^2$		$2\sqrt{15}$			$3\sqrt{5}$				$\sqrt{21}$					1
$\theta_4^2$		$-4\sqrt{15}$			$\sqrt{5}$				$5\sqrt{21}$					6
$\theta_6^2$		$7\sqrt{15}$			$-21\sqrt{5}$				$5\sqrt{21}$					24
$\theta_4^4$							$5\sqrt{3}$			$\sqrt{35}$				12
$\theta_6^4$							$-7\sqrt{3}$			$3\sqrt{35}$				60
$\theta_6^6$												$\sqrt{7}$		360
$\theta_2^1$			$\pm\sqrt{15}$					$4\sqrt{3}$			$3\sqrt{7}$			0.5

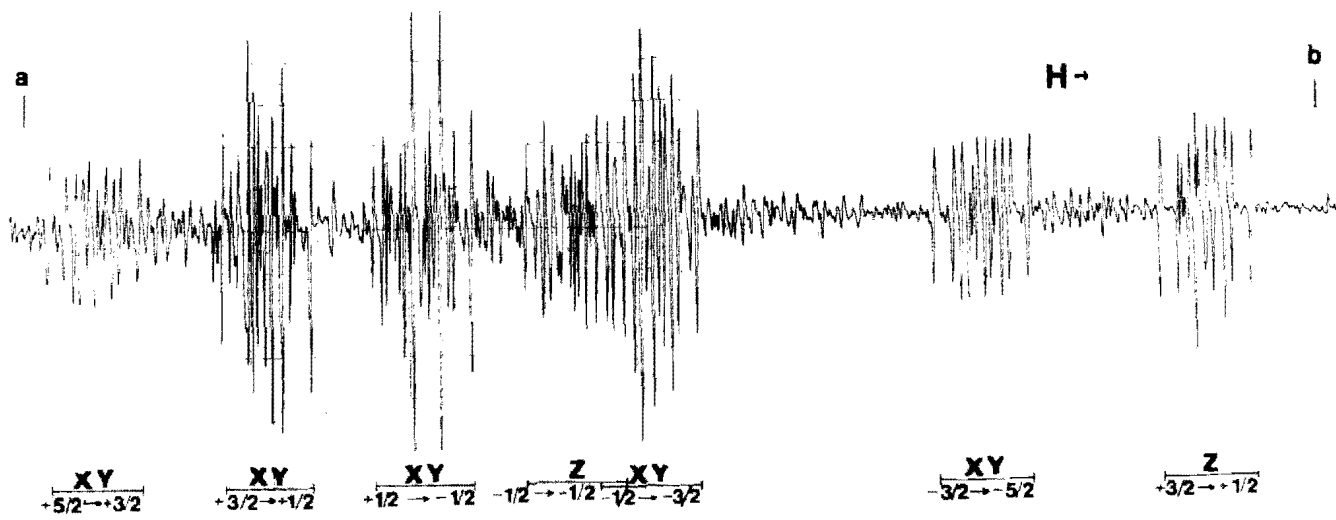


**Z**  
-5/2 → -7/2

**Z**  
-3/2 → -5/2

**XY**  
+7/2 → +5/2

**Z**  
-1/2 → -3/2



**XY**  
-5/2 → -3/2

**XY**  
+3/2 → +1/2

**XY**  
+1/2 → -1/2

**Z**  
-1/2 → -1/2

**XY**  
-1/2 → -3/2

**XY**  
-3/2 → -5/2

**Z**  
-3/2 → -1/2

**b**

**H-**

**NaCl:Eu<sup>2+</sup>**  
**T=77°K**  
**H || [100]**

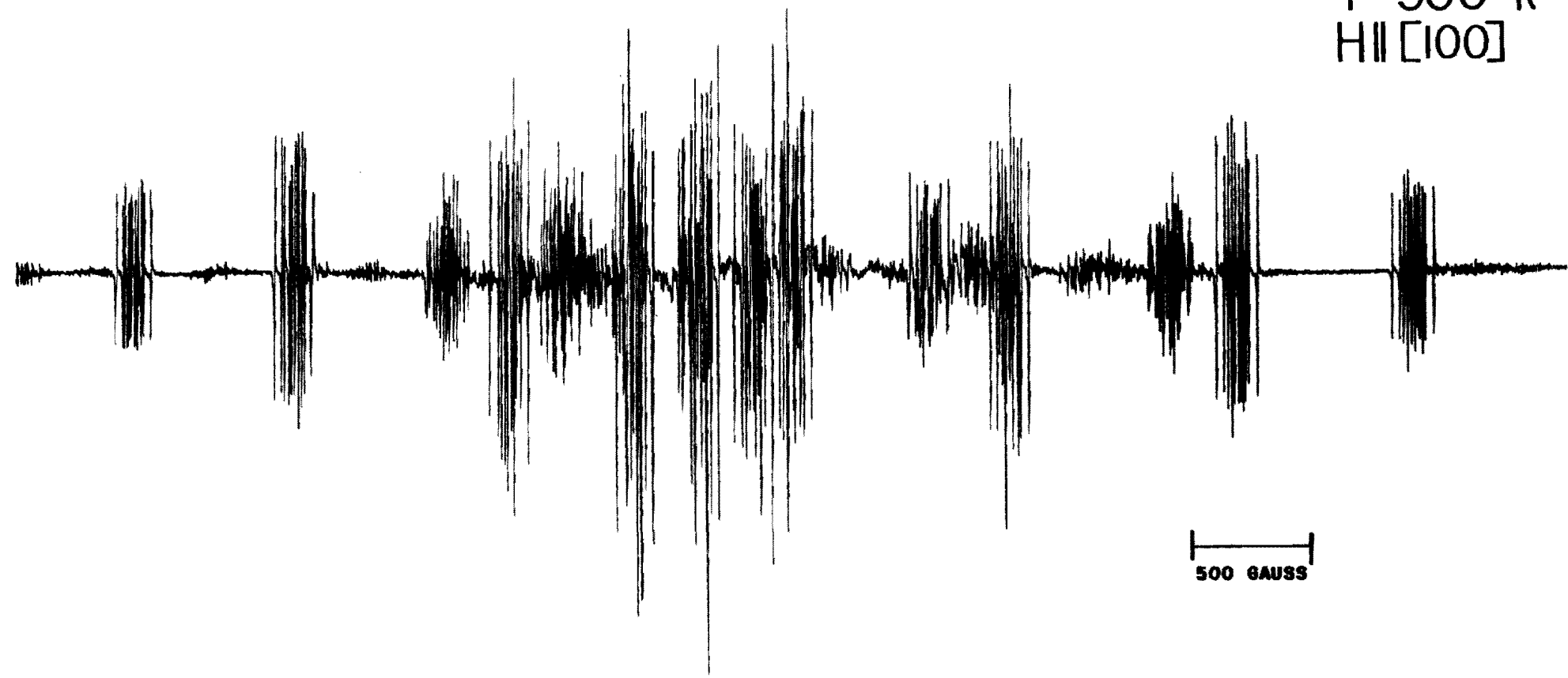
**XY**  
-5/2 → -7/2

**Z**  
+5/2 → +3/2

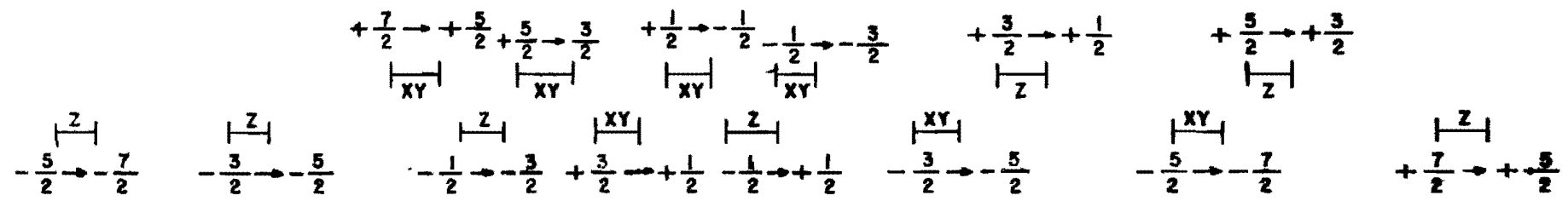
**Z**  
+7/2 → +5/2

Fig. 1a. Espectro de RPE de  $\text{Eu}^{2+}$ : NaCl con  $\vec{H} \parallel [100]$  y  $T = 77^\circ\text{K}$ .

NaCl: Eu<sup>2+</sup>  
 T = 300°k  
 H || [100]



500 GAUSS



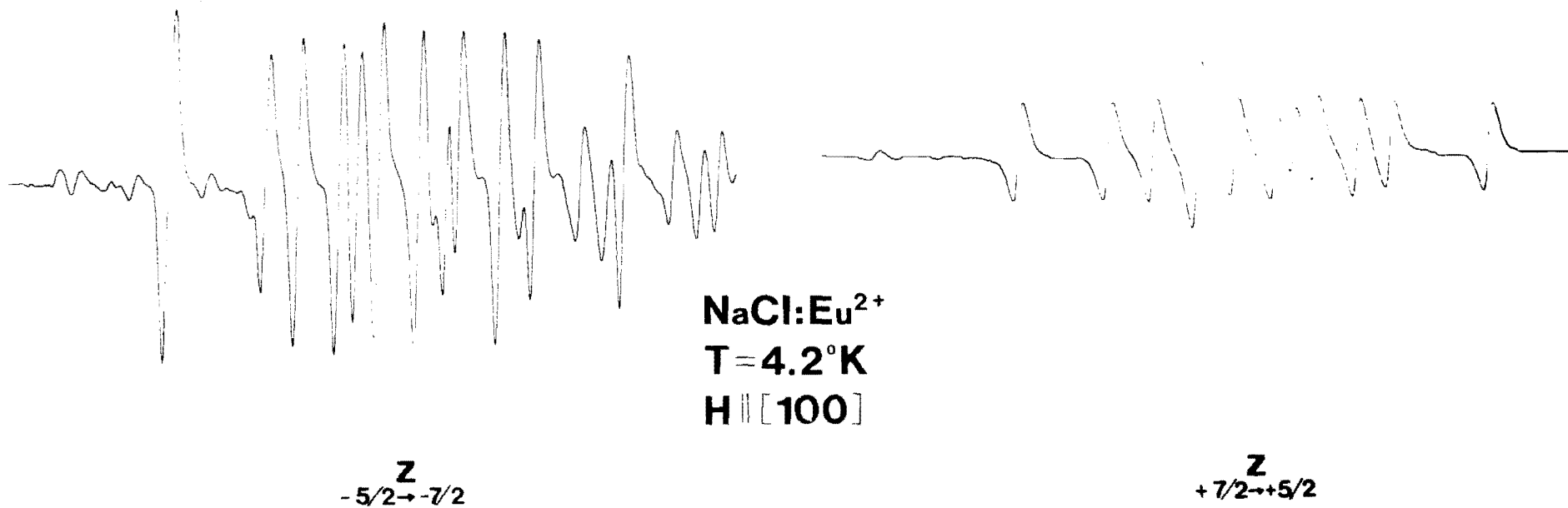


Fig. 1b. Transiciones  $-5/2 \rightarrow -7/2$  y  $7/2 \rightarrow 5/2$  del espectro  $Z$  con  $\vec{H} \parallel [100]$  y temperatura de helio líquido.

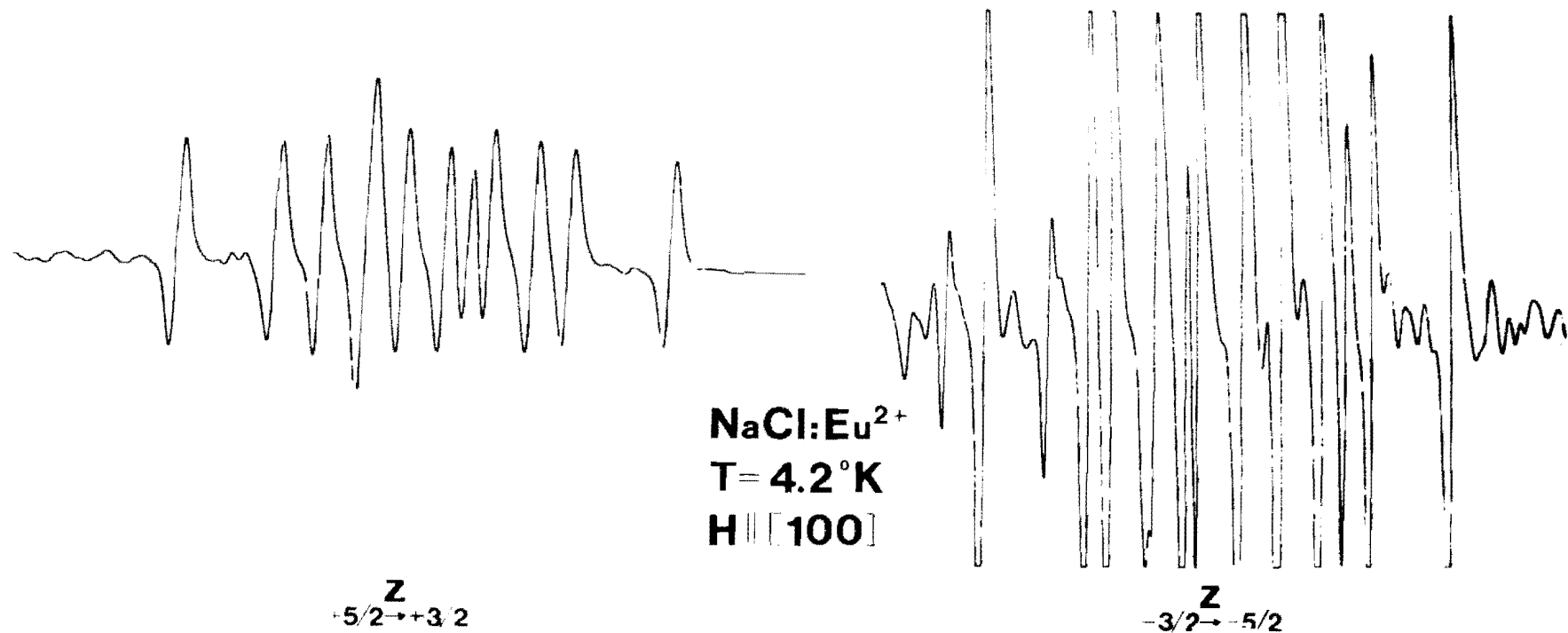


Fig. 1c. Transiciones  $5/2 \rightarrow 3/2$  y  $-3/2 \rightarrow -5/2$  del espectro  $Z$  con  $\vec{H} \parallel [100]$  y temperatura de helio líquido.



NOTACION

$Z_1$  - ▲

$Z_2$  - ■

$Z_3$  - ●

$Z_4$  - △

$Z_5$  - ◻

$Z_6$  - ○

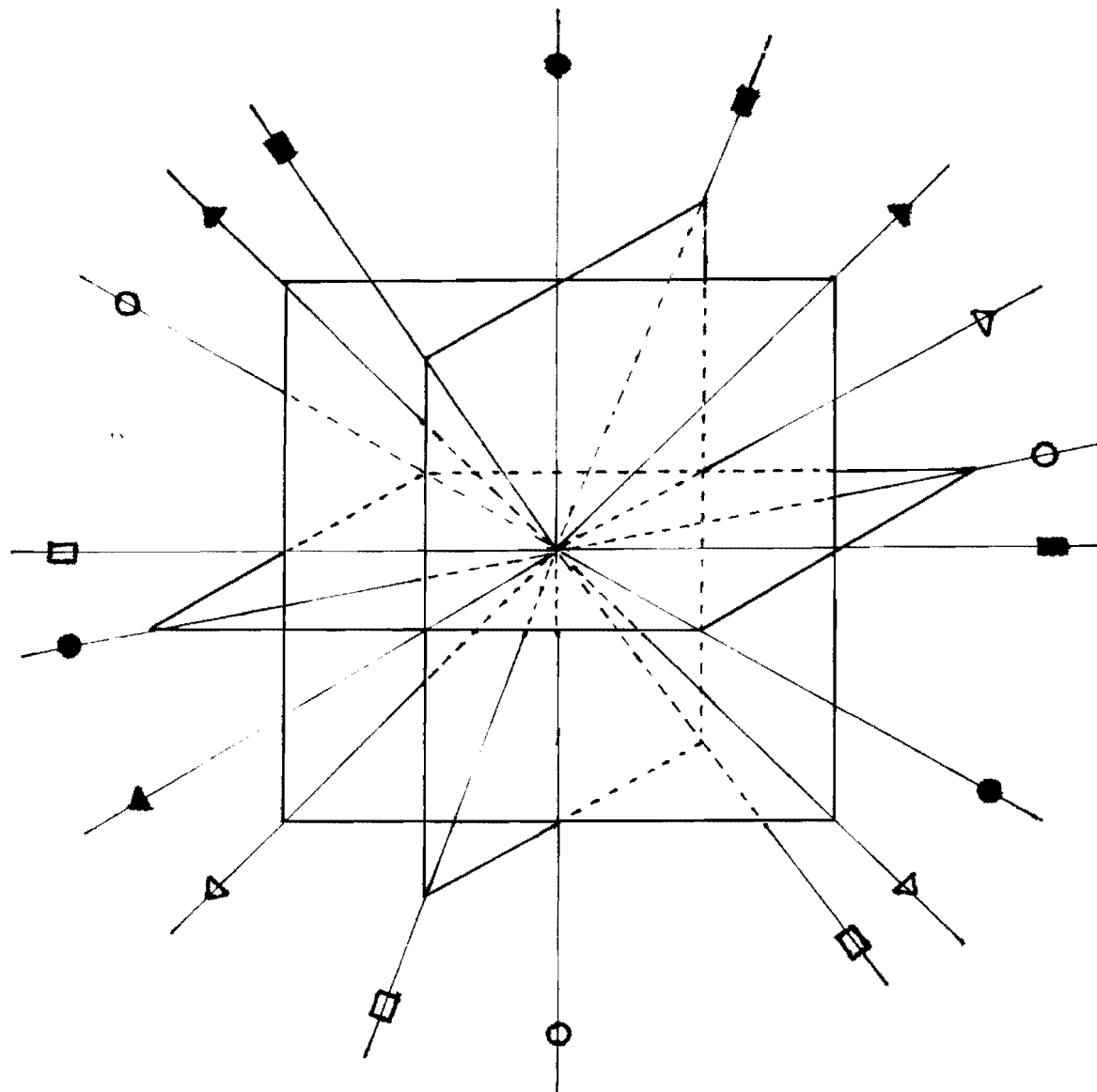


Fig. 2. Sitios distinguibles para una orientación arbitraria del campo magnético.

	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{7}{2}$
$\frac{7}{2}$	R		N		Y		P	
$\frac{5}{2}$		S		M		Z		P
$\frac{3}{2}$	N		T		L		Z	
$\frac{1}{2}$		M		U		L		Y
$-\frac{1}{2}$	Y		L		-U		M	
$-\frac{3}{2}$		Z		L		-T		N
$-\frac{5}{2}$	P		Z		M		-S	
$-\frac{7}{2}$		P		Y		N		-R

Fig. 3. Matriz correspondiente a la expresión (IIIA.1).

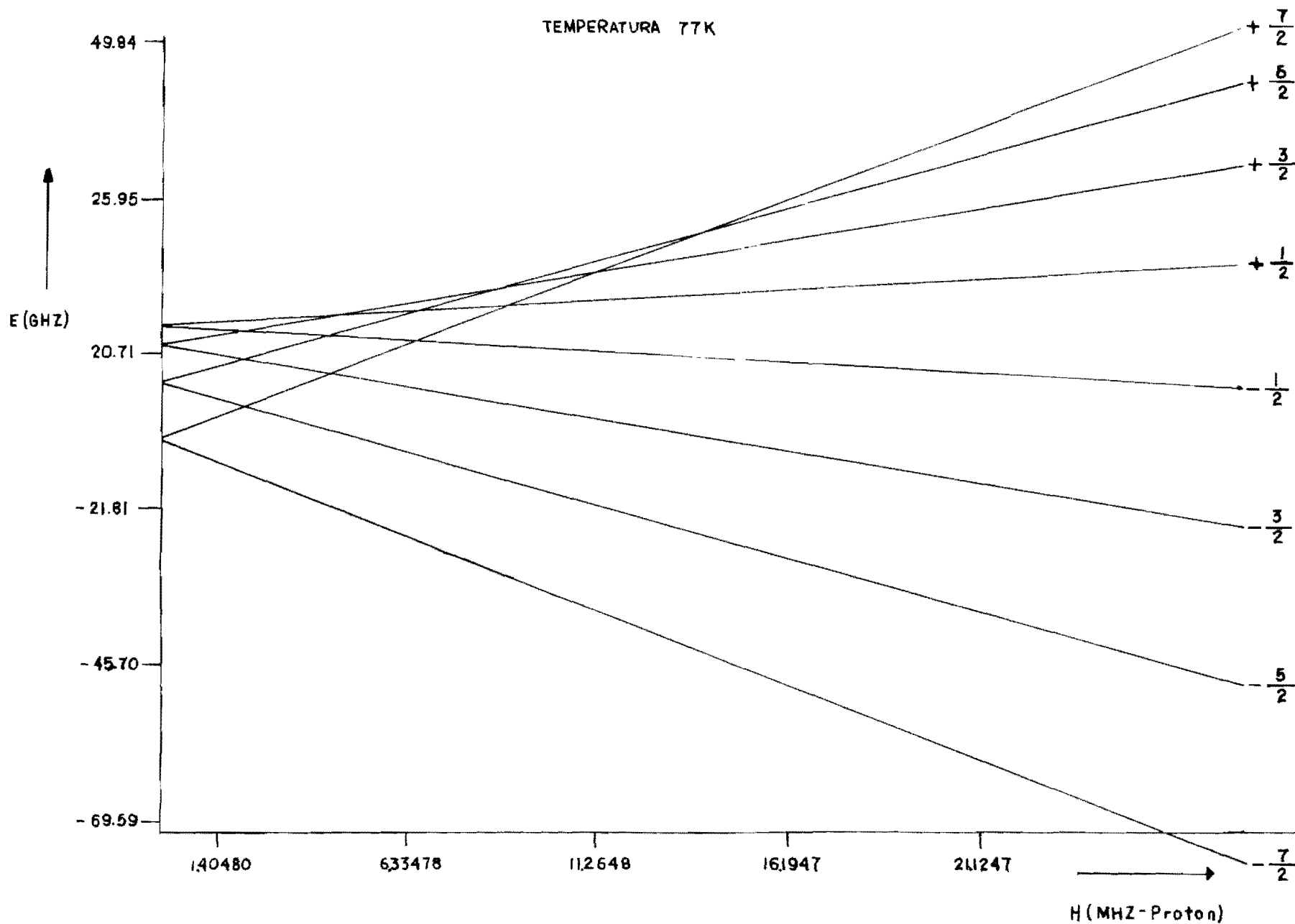


Fig. 4a. Gráfica de los niveles de energía en función del campo magnético externo. Para  $T = 77^{\circ}\text{K}$ ,  $\vec{H} \parallel \vec{Z}$ .  
La recta se obtuvo mediante ajuste por mínimos cuadrados.

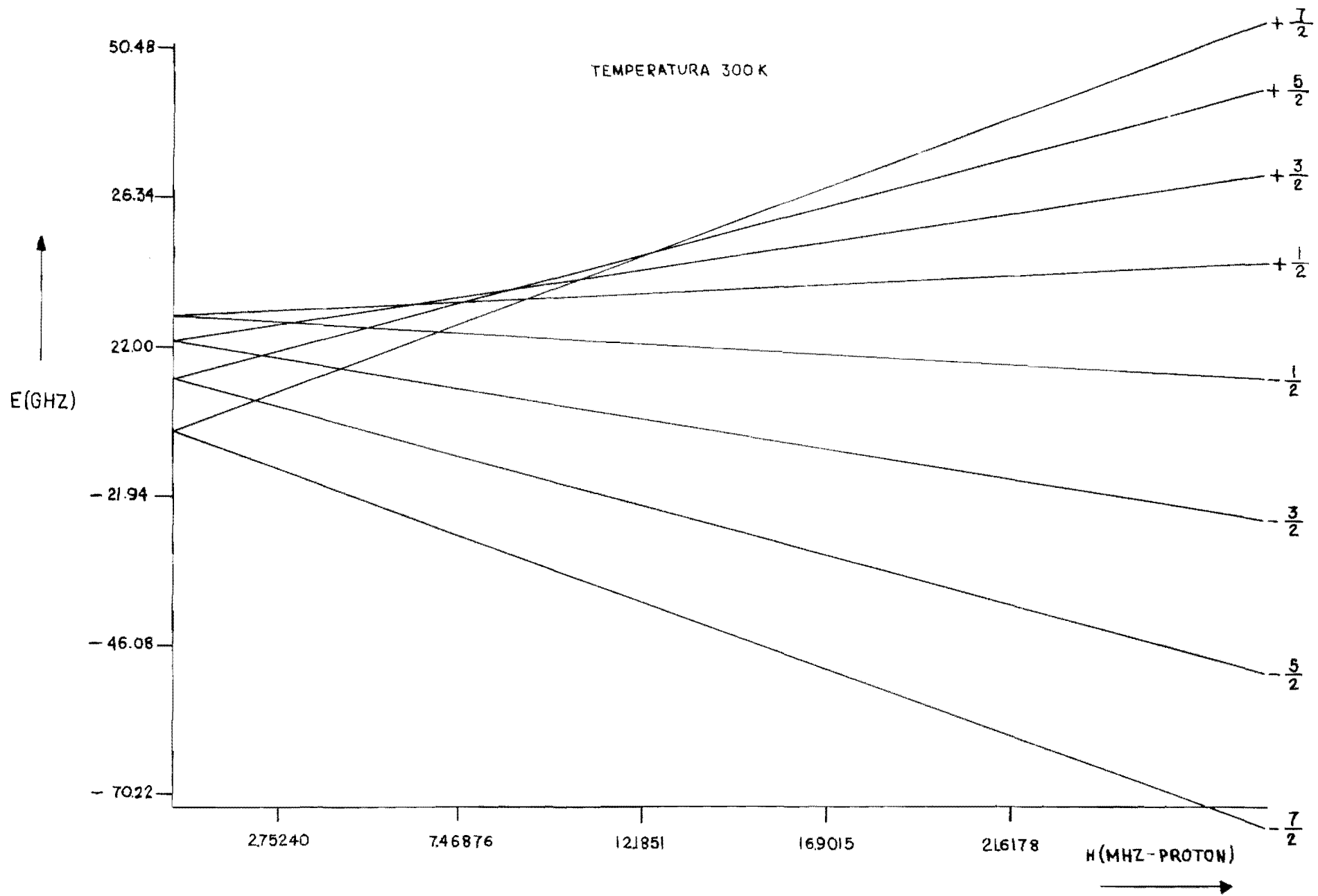


Fig. 46. Gráfica de los niveles de energía en función del campo magnético externo. Para  $T=300^{\circ}\text{K}$  y  $\vec{H} \parallel \vec{z}$ .  
La recta se obtuvo mediante ajuste por mínimos cuadrados.

Tabla 1. Sitios que contribuyen a los distintos espectros cuando el campo magnético se encuentra a lo largo de las direcciones cristalográficas indicadas.

PLANO (001)

HII [100]

SITIOS	$\theta$	$\varphi$	
Z <sub>1</sub> , Z <sub>4</sub>	0°	—	Z
Z <sub>2</sub> , Z <sub>3</sub> , Z <sub>5</sub> , Z <sub>6</sub>	90°	45°	XY

HII [110]

SITIOS	$\theta$	$\varphi$	
Z <sub>1</sub> , Z <sub>2</sub> , Z <sub>4</sub> , Z <sub>5</sub>	45°	45°	W
Z <sub>6</sub>	90°	0°	X
Z <sub>3</sub>	90°	90°	Y

PLANO (011)

HII [100]

SITIOS	$\theta$	$\varphi$	
Z <sub>1</sub> , Z <sub>4</sub>	0°	—	Z
Z <sub>2</sub> , Z <sub>3</sub> , Z <sub>5</sub> , Z <sub>6</sub>	90°	45°	XY

HII [111]

SITIOS	$\theta$	$\varphi$	
Z <sub>1</sub> , Z <sub>5</sub> , Z <sub>6</sub>	54°	0°	U
Z <sub>2</sub> , Z <sub>3</sub> , Z <sub>4</sub>	54°	90°	V

HII [110]

SITIOS	$\theta$	$\varphi$	
Z <sub>2</sub> , Z <sub>3</sub> , Z <sub>5</sub> , Z <sub>6</sub>	45°	45°	W'
Z <sub>1</sub>	90°	0°	X'
Z <sub>4</sub>	90°	90°	Y'

Tabla 2. Elementos de matriz que aparecen en la Figura 3.

$$\pm R = \langle \pm 7/2 | \mathcal{M} | \pm 7/2 \rangle = \pm 7/2 G + 7 b_2^0 + 7 b_4^0 + b_6^0$$

$$\pm S = \langle \pm 5/2 | \mathcal{M} | \pm 5/2 \rangle = \pm 5/2 G + b_2^0 - 13 b_4^0 - 5 b_6^0$$

$$\pm T = \langle \pm 3/2 | \mathcal{M} | \pm 3/2 \rangle = \pm 3/2 G - 3 b_2^0 - 3 b_4^0 + 9 b_6^0$$

$$\pm U = \langle \pm 1/2 | \mathcal{M} | \pm 1/2 \rangle = \pm 1/2 G - 5 b_2^0 + 9 b_4^0 - 5 b_6^0$$

$$Y = \langle \pm 7/2 | \mathcal{M} | \mp 1/2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{35}} (7 b_4^4 + 5 b_6^4)$$

$$Z = \langle \pm 5/2 | \mathcal{M} | \mp 3/2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 b_4^4 - b_6^4)$$

$$L = \langle \pm 3/2 | \mathcal{M} | \mp 1/2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{15}} (5 b_2^2 - 3 b_4^2 + 2 b_6^2)$$

$$M = \langle \pm 5/2 | \mathcal{M} | \pm 1/2 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{5}} (10 b_2^2 + b_4^2 - 4 b_6^2)$$

$$N = \langle \pm 7/2 | \mathcal{M} | \pm 3/2 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{21}} (14 b_2^2 + 21 b_4^2 + 4 b_6^2)$$

$$P = \langle \pm 7/2 | \mathcal{M} | \mp 5/2 \rangle = \frac{6}{21} b_6^6$$

Donde  $G = g/\beta H$

Tabla 3. Expresiones a segundo orden de perturbación para las transiciones permitidas  $\Delta M = \pm 1$ \*

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

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

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

$$+ C^2 \left( \frac{37/3}{H_{\pm 5/2} \pm (b-c)} - \frac{7}{H_{\pm 5/2} \pm (a-b)} - \frac{5/3}{H_{\pm 5/2} \pm (c-d)} \right) + D \left( \frac{240}{2H_{\pm 5/2} \pm (c-d)} + \frac{210}{2H_{\pm 5/2} \pm (a-c)} + \frac{30}{2H_{\pm 5/2} \pm (b-d)} \right)$$

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

$$- C^2 \left( \frac{16/3}{H_{\pm 3/2} \pm (b-c)} - \frac{10/3}{H_{\pm 3/2} \pm (c-d)} \right) + D \left( \frac{240}{2H_{\pm 3/2} \pm (d-c)} - \frac{240}{2H_{\pm 3/2} \pm (c-d)} - \frac{210}{2H_{\pm 3/2} \pm (a-c)} - \frac{30}{2H_{\pm 3/2} \pm (b-d)} \right)$$

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

$$- \frac{5}{3} C^2 \left( \frac{1}{H_{1/2} + (c-d)} + \frac{1}{H_{1/2} + (d-c)} \right) - D \left( \frac{240}{2H_{1/2} + (d-c)} + \frac{240}{2H_{1/2} + (c-d)} + \frac{30}{2H_{1/2} + (b-d)} + \frac{30}{2H_{1/2} + (d-b)} \right)$$

Donde  $H_{\pm M}$  denota la transición  $\pm M \rightarrow \pm M \mp 1$ .

Con:

	$\vec{H} \parallel \vec{E}$	$\vec{H} \perp \vec{E}$ y a $45^\circ$ de X.
$g\beta A$	$(21)^{1/2} \left( \frac{1}{3} b_2^2 + \frac{1}{2} b_4^2 + \frac{2}{21} b_6^2 \right)$	$(21)^{1/2} \left( -\frac{1}{2} b_2^0 \right)$
$g\beta B$	$(5)^{1/2} \left( b_2^2 + \frac{1}{16} b_4^2 - \frac{2}{5} b_6^2 \right)$	$(45)^{1/2} \left( -\frac{1}{2} b_2^0 \right)$
$g\beta C$	0	$b_2^2$
$g^2 \beta^2 D$	0	0
$g\beta E$	$(15)^{1/2} \left( \frac{2}{3} b_2^2 - \frac{2}{5} b_4^2 + \frac{2}{15} b_6^2 \right)$	$(60)^{1/2} \left( -\frac{1}{2} b_2^0 \right)$
$g\beta p$	$b_2^0$	$\left( -\frac{1}{2} b_2^0 \right)$
$g\beta q$	$b_4^0$	$\left( \frac{3}{8} b_4^0 - \frac{1}{8} b_4^4 \right)$
$g\beta r$	$b_6^0$	$\left( -\frac{5}{16} b_6^0 + \frac{1}{16} b_6^4 \right) +$
$H_0$	$\frac{h\nu}{g\beta}$	$\frac{h\nu}{g\beta}$

Donde:  $a = 7p + 7q + r$ ;  $b = p - 13q - 5r$ ;  $c = -3p - 3q + 9r$ ;  $d = -5p + 9q - 5r$

\* Tomada del artículo de Nair et al., Ref. (32)

+ En el original aparece  $\left( -\frac{5}{16} b_6^0 - \frac{1}{16} b_6^4 \right)$ .

Tabla 4. Valores calculados y teóricos de la frecuencia de microondas para los puntos utilizados en los programas

T=300 <sup>o</sup> K	Campo Magnético (MHz)	Orientación (grado)		Frecuencia Experimental (GHz)	Frecuencia Calculada (GHz)	Diferencia
	2.7524	0.00	0.00	9.521	9.515	0.006
	5.8381	0.00	0.00	-	9.526	-0.006
	9.8926	0.00	0.00	-	9.531	-0.01
	14.5519	0.00	0.00	-	9.526	-0.005
	19.2115	0.00	0.00	-	9.523	-0.002
	26.3342	0.00	0.00	-	9.519	+0.002
	8.7054	90.00	45.00	-	9.510	+0.011
	10.8879	90.00	45.00	-	9.526	-0.005
	13.5318	90.00	45.00	-	9.517	+0.004
	15.1851	90.00	45.00	-	9.523	-0.002
	17.7729	90.00	45.00	-	9.525	-0.004
	22.0885	90.00	45.00	-	9.520	+0.001
	7.3731	30.25	45.00	-	9.505	+0.016
	4.1684	45.00	45.00	-	9.523	-0.002
	18.1073	90.00	64.00	-	9.521	0.000
	22.3897	90.00	61.40	-	9.520	+0.001
	4.3536	49.00	0.00	9.437	9.432	+0.005
	4.2713	49.00	90.00	-	9.384	+0.053
	6.3281	20.00	0.00	-	9.440	-0.003
	6.2580	20.00	90.00	9.435	9.435	0.000
	21.7672	15.25	90.00	-	9.435	0.000
T=77 <sup>o</sup> K	1.4048	0.00	0.00	8.97138	8.96750	+0.00388
	4.5587	0.00	0.00	-	8.96698	+0.00440
	8.7936	0.00	0.00	-	8.96828	+0.00310
	13.6880	0.00	0.00	-	8.96964	+0.00174
	18.6092	0.00	0.00	-	8.97136	+0.00002
	22.8742	0.00	0.00	-	8.97067	+0.00071
	26.0547	0.00	0.00	-	8.97602	-0.00464
	7.6740	90.00	45.00	-	8.96858	+0.00280
	9.9527	90.00	45.00	-	8.97159	-0.00021
	11.3088	90.00	45.00	-	8.97165	-0.00027
	12.5594	90.00	45.00	-	8.97417	-0.00279
	14.3396	90.00	45.00	-	8.97123	+0.00015
	16.8729	90.00	45.00	-	8.97063	+0.00075
	21.6797	90.00	45.00	-	8.97222	-0.00084
	22.0610	90.00	61.70	8.97172	8.97008	+0.00164
	24.8665	10.00	45.00	8.97175	8.98431	-0.01256
	23.3975	15.00	45.00	-	8.98231	-0.01056
	22.5653	7.00	45.00	-	8.97713	-0.00538
	21.6174	14.00	45.00	-	8.97123	+0.00052
	1.7044	32.70	45.00	-	8.96974	+0.00201
	24.7959	11.00	0.0	8.97319	8.96081	+0.01238
	24.3983	11.00	90.00	-	8.96997	+0.00322
	21.7547	18.00	90.00	-	8.96556	+0.00763
	22.8531	18.00	0.0	-	8.95214	+0.02105
	2.3118	49.00	0.0	-	8.96197	+0.01122
	2.0935	45.00	45.00	8.97343	8.97336	+0.00007
	21.7925	90.00	90.00	8.97172	8.96275	+0.00897
	17.8223	90.00	90.00	8.97343	8.97291	+0.00052
	8.4686	90.00	90.00	-	8.97198	+0.00145
	7.1622	90.00	90.00	8.97172	8.96973	+0.00199



Tabla 5. Valores de los parámetros del Hamiltoniano de Espin en  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  en diversos cloruros alcalinos.

T(°K)	Red	$g$	$b_2^0$	$b_2^2$	$b_4^0$	$b_4^2$	$b_4^4$	$b_6^0$	$b_6^2$	$b_6^4$	$b_6^6$	$b_6^6 + b_6^4$	$A^{151}$	Referencia
300	KCl	1.994 $\pm 0.002$	-340.6 $\pm 4.9$	-96.0 $\pm 1.4$	5.04 $\pm 0.74$	-1.8 $\pm 0.1$	-27.0 $\pm 3.3$	0.08 $\pm 0.08$	-	-	-	-	30.5 $\pm 0.3$	32* <sup>+</sup>
300	KCl	1.9922 $\pm 0.0006$	342.5 $\pm 1$	-	-4.9 $\pm 0.2$	-	-	0.3 $\pm 0.2$	-	-	-	-	31.2 $\pm 0.5$	30
77	KCl	1.9923 $\pm 0.0006$	356.7 $\pm 1$	93.4 $\pm 3$	-5.4 $\pm 0.2$	3.4 $\pm 2$	29.9 $\pm 2$	0.3 $\pm 0.2$	-	9.6 $\pm 5$	-	0.1 $\pm 4$	31.3 $\pm 0.5$	30
4.2	KCl	1.9923 $\pm 0.0006$	358.4 $\pm 1$	92.2 $\pm 3$	-5.5 $\pm 0.2$	3.0 $\pm 2$	29.4 $\pm 2$	0.4 $\pm 0.2$	-	7.2 $\pm 5$	-	-2.7 $\pm 4$	-	30
	RbCl	1.993 $\pm 0.002$	-292.8	-134.4	4.98	6.6	-11.3	-	-	-	-	-	-	33* <sup>+</sup>
	NaCl	1.994 $\pm 0.001$	-455.5 $\pm 3$	-74.5 $\pm 3$	8.6 $\pm 1$	6.0 $\pm 1$	-51.0 $\pm 16$	-	-	-	-	-	31.1 $\pm 0.3$	34* <sup>+</sup>
300	NaCl	1.992 $\pm 0.003$	-456.7 $\pm 0.9$	-73.6 $\pm 3.9$	8.3 $\pm 0.3$	-14.5 $\pm 14.1$	-43.8 $\pm 2.1$	-0.5 $\pm 0.5$	+1.1 $\pm 15.9$	-14.5 $\pm 5.1$	37.8 $\pm 24.6$	-	31.31 $\pm 0.13$	Este trabajo
77	NaCl	1.9918 $\pm 0.0008$	-479.7 $\pm 0.5$	-89.4 $\pm 0.9$	9.3 $\pm 0.1$	4.1 $\pm 1.3$	-46.8 $\pm 0.6$	-0.42 $\pm 0.06$	1 $\pm$ 3	-8.8 $\pm 1.1$	0 $\pm$ 3	-	30.47 $\pm 0.13$	Este trabajo

\* El eje Z originalmente a lo largo de la dirección [110]

+ Proporciona únicamente signos relativos.