

(1-51)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS



"SITIOS TRIGONALES DE Eu^{2+} EN $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ "

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)**

P R E S E N T A

MARIA ANTONIETA MONDRAGON SOSA





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradezco al Instituto de Física de la UNAM y al Subcomité de Becas del mismo por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo. También agradezco al Subcomité y al CONACyT el apoyo recibido para realizar una visita al Oak Ridge National Laboratory (EUA), para discutir los resultados finales con lo cual se concluyó la presente tesis.

Deseo expresar también mi agradecimiento al Dr. José Luis Boldú Olaizola por la disposición y tiempo dedicado al desarrollo de este trabajo, así como por el asesoramiento recibido durante toda mi formación académica.

Debo decir que durante el desarrollo de las diferentes etapas de este trabajo recibí ayuda de expertos y técnicos especializados en diferentes campos, a quienes deseo expresar mi agradecimiento por la valiosa ayuda recibida.

Del Instituto de Física de la UNAM:

Al Dr. Eduardo Muñoz Picone, por los consejos y elementos que me brindó en más de una ocasión, con los cuales pude continuar y llevar a feliz término este trabajo.

Al Mat. Arturo Gamietea, por su colaboración en la adaptación y utilización de los programas de cómputo.

Al Fís. Roberto Gleason Villagrán, por su apoyo técnico en Resonancia Paramagnética Electrónica.

Del Instituto de Química de la UNAM:

Al Dr. Raymundo Cea Olivares, por su asesoría y ayuda en la realización de las reacciones químicas necesarias para obtener el compuesto $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

Al Sr. Nilo Serrano Guzmán, experto soplador de vidrio, por la elaboración de los tubos de deshidratación de cuarzo.

A Jorge mi esposo, quien además de su amor, me brinda aliento y apoyo en todos los aspectos de nuestra vida.

A mis padres, Eduardo y Ma. Eugenia, quienes me dieron la posibilidad de elegir lo que deseé ser y ahora alcanzo.

I N D I C E

RESUMEN	R.1
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
1.1 Resonancia Paramagnética Electrónica	13
1.2 Condición de Resonancia	14
1.3 Campo Cristalino	16
1.4 Interacción Hiperfina	22
1.5 Espectro Teórico de Eu^{2+} en Simetría Trigonal	24
1.6 Simetría Trigonal	28
1.7 Cálculo Perturbativo	31
CAPITULO 2 . DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Crecimiento del Cristal	41
(a) Obtención del Compuesto	41
(b) Purificación del Compuesto	43
(c) Crecimiento del Cristal	47
2.2 Obtención de los Espectros de RPE	52
CAPITULO 3 . RESULTADOS Y CONCLUSIONES	55
APENDICE . SISTEMA DE VACIO.	75
BIBLIOGRAFIA .	78

INDICE DE FIGURAS

INTRODUCCION.

Fig. I.1	Estructura cristalina típica de $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$.	2
Fig. I.2	Eu^{2+} en sustitución de Y^{3+} .	5
Fig. I.3	Eu^{2+} en sustitución de Na^+ .	8
Fig. I.4	Eu^{2+} en sustitución de Cs^+ .	10

CAPITULO 1 .

Fig. 1.1	Desdoblamiento hiperfino para un sistema con $J=\frac{1}{2}$, $I=3/2$ en presencia del campo magnético externo \vec{H} . También se ilustran las transiciones permitidas.	23
Fig. 1.2	Ejes C_3 equivalentes para una simetría trigonal.	29

CAPITULO 2 .

Fig. 2.1	Tubo de Deshidratación	44
Fig. 2.2	Perfil de temperatura (horno horizontal)	45
Fig. 2.3	Crisoles. (a) Cilíndrico; (b) Cilíndrico con punta cónica.	50
Fig. 2.4	Perfil de temperatura (horno vertical)	50

CAPITULO 3 .

Fig. 3.1	Espectro de RPE con \vec{H} paralelo a la dirección [111]	58
Fig. 3.2	Plano (110), direcciones cristalográficas contenidas en el: [111], $[\bar{1}\bar{1}1]$, [001], [110] y $[\bar{1}\bar{1}0]$ y separación angular entre ellas.	59
Fig. 3.3	Espectro de RPE con \vec{H} paralelo a la dirección [001]	63
Fig. 3.4	Espectro de RPE con \vec{H} paralelo a la dirección [110].	65

APENDICE .

Fig. A.1	Distribución del sistema de vacío.	75
----------	------------------------------------	----

TABLAS

Tabla 1.1	Sistema de ejes para los sitios equivalentes.	30
Tabla 1.2	Transformación de los operadores O_n^m .	38
Tabla 3.1	Constantes hiperfinas promedio de los isótopos ^{151}Eu y ^{153}Eu .	66
Tabla 3.2	Valores finales de los parámetros del hamiltoniano de espín trigonal.	70

R E S U M E N

En el presente trabajo se hace un estudio de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ a la que se le incorporó europio divalente como impureza.

Los sólidos cristalinos del tipo elpasolita han sido considerados como receptores ideales para impurezas trivalentes debido a que, al ser incorporados a este tipo de redes, sustituyen al catión trivalente M^{3+} sin alterar la simetría cúbica octaedral perfecta a su alrededor.

El presente es un primer intento por determinar los cambios en la estructura de la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ cuando se le incorpora europio como impureza divalente.

Para determinar la simetría del campo eléctrico cristalino al que está sujeto el ion Eu^{2+} en esta matriz se utilizó la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). De los resultados obtenidos del estudio por RPE se concluye que la simetría del sitio ocupado por el ion Eu^{2+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es trigonal y se reportan los valores de los parámetros del hamiltoniano de espín correspondiente.

Esta es la primera vez que se crecen cristales de este tipo en México y se ha implementado la infraestructura necesaria para continuar haciéndolo. De este modo se tiene la posibilidad de realizar una amplia gama de estudios con estos materiales, a los que se les pueden incorporar diversas impurezas.

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

Las elpasolitas, de fórmula química Cs_2NaMCl_6 , donde M puede ser un ion actínido, lantánido u otro ion trivalente, presentan características que las hacen interesantes desde un punto de vista experimental: son isoestructurales, son solubles en agua o en ácidos diluidos, poseen una considerable estabilidad térmica y química, se pueden preparar por varias técnicas directas y generalmente pueden cristalizarse como monocristales.

Un esquema de la estructura cristalina de estos compuestos se muestra en la Figura I,1 clasificándose la celda unitaria como cúbica centrada en las caras. En esta red el ion M^{3+} ocupa un sitio de simetría cúbica octaedral perfecta (1,2) ya que sus primeros vecinos son seis iones cloro formando un octaedro regular. La segunda coordinación la constituye un cubo de iones de cesio, en tanto que otro octaedro formado por iones sodio constituye la tercera coordinación. Los iones M^{3+} aparecen de nuevo hasta la quinta coordinación.

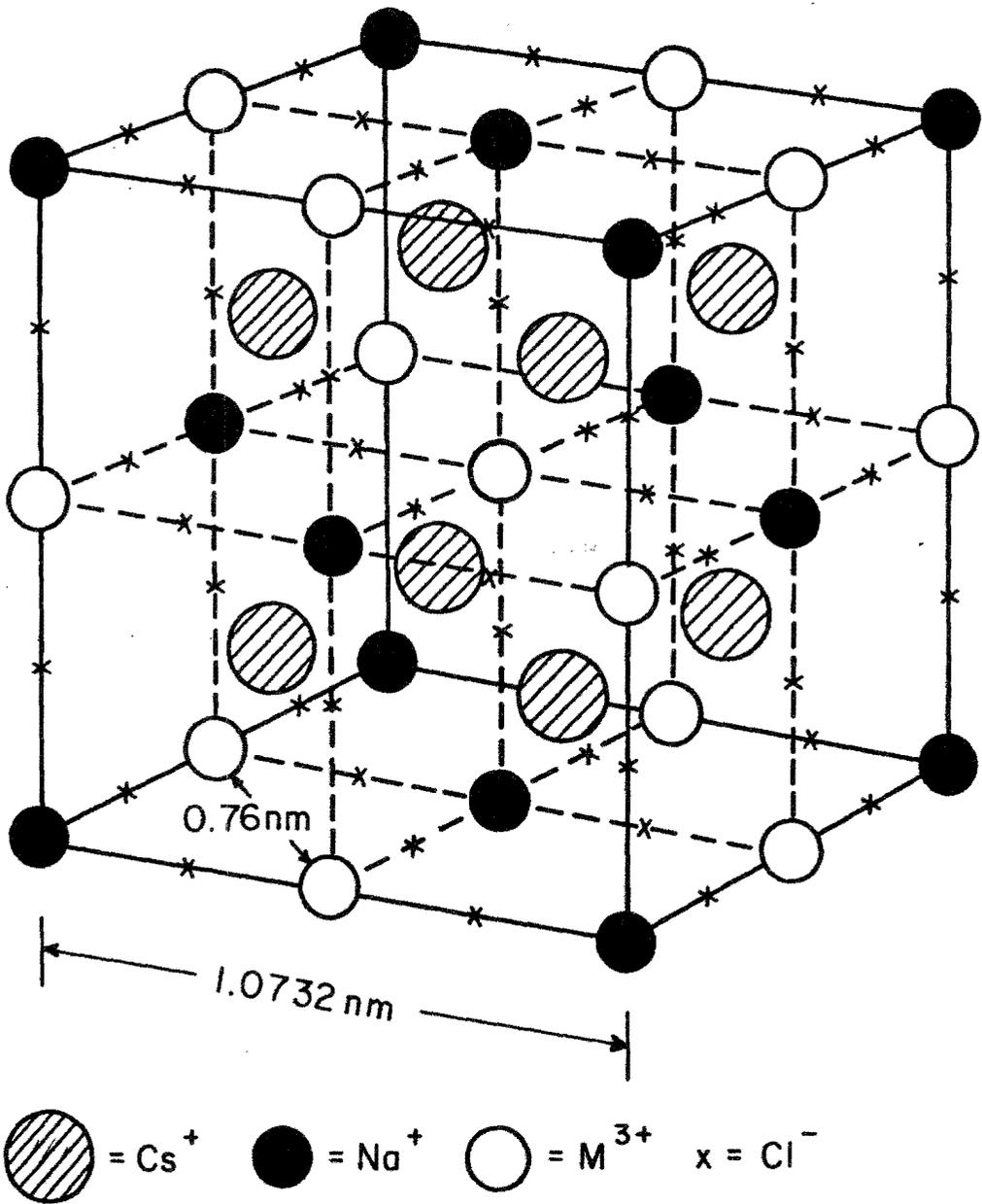


Fig. I.1 . Estructura cristalina típica de $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$.

Los primeros compuestos de este tipo que se lograron sintetizar fueron $\text{Cs}_2\text{NaAmCl}_6$ ⁽³⁾ y $\text{Cs}_2\text{NaBkCl}_6$ ⁽⁴⁾ y a partir de esta síntesis se buscó obtener compuestos isomorfos para otros cationes trivalentes de radios iónicos comparables. Así, Morss et al ⁽⁵⁾ en 1970 logran la síntesis de varios de estos compuestos, tales como $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaCeCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ entre otros.

De los diferentes compuestos del tipo $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ que se pueden sintetizar, en el presente trabajo se eligió aquél en el que el catión trivalente es itrio, ésto es, la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

Esta matriz, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, ha sido estudiada con anterioridad habiéndosele incorporado intencionalmente diversos iones trivalentes como Ce^{3+} (6,7) , Dy^{3+} (6,8) , Yb^{3+} (6,8) , Er^{3+} (8) , Gd^{3+} (8) , Cr^{3+} (9) , Ho^{3+} (8) . Estudios realizados mediante diferentes técnicas ⁽⁶⁻⁹⁾ , tales como absorción óptica, dicroísmo circular magnético, resonancia paramagnética electrónica, etc., mostraron que estos iones trivalentes se sitúan sustitucionalmente en la posición del Y^{3+} sin alterar la simetría cúbica perfecta a su alrededor. Esto se debe a que no es necesario ningún mecanismo de compensación de carga, ya que el ión de impureza tiene la misma valencia que el

Recordemos los halogenuros alcalinos, los de
cesio, ZrS - 4 -

Números de coordinación y vacantes
¿Qué factores entran para tomar en cuenta la
estructura?

ión al cual sustituye. Por esta razón este material, y en general cualquiera de los del tipo $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$, han resultado ser adecuados para el estudio de impurezas trivalentes sujetas a campos eléctricos cristalinos de simetría cúbica perfecta.

Ahora bien, si lo que se pretende (como en el caso presente) es introducir una impureza divalente en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, es necesario considerar algún mecanismo para compensar el exceso o defecto de carga eléctrica que introduce dicho ión divalente al incorporarse sustitucionalmente en los sitios monovalentes (Cs^+ ó Na^+) ó trivalentes (Y^{3+}) de la matriz. Dado que existen varias posibilidades para la localización de la impureza divalente en la matriz de la elpasolita, y como cada una de estas posibilidades involucra un mecanismo de compensación de carga distinto, a continuación se examinan algunas de tales posibilidades, en particular para Eu^{2+} que fué la impureza divalente que se incorporó a la matriz $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

El ión Eu^{2+} puede sustituir al ión itrio, como se muestra en la Figura I.2. Al sustituir una carga divalente a una trivalente, se originará una carga negativa neta en el lugar del itrio. Una forma de compensarla puede ser atra

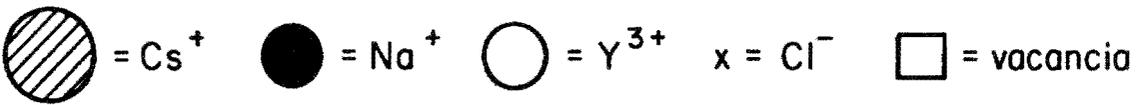
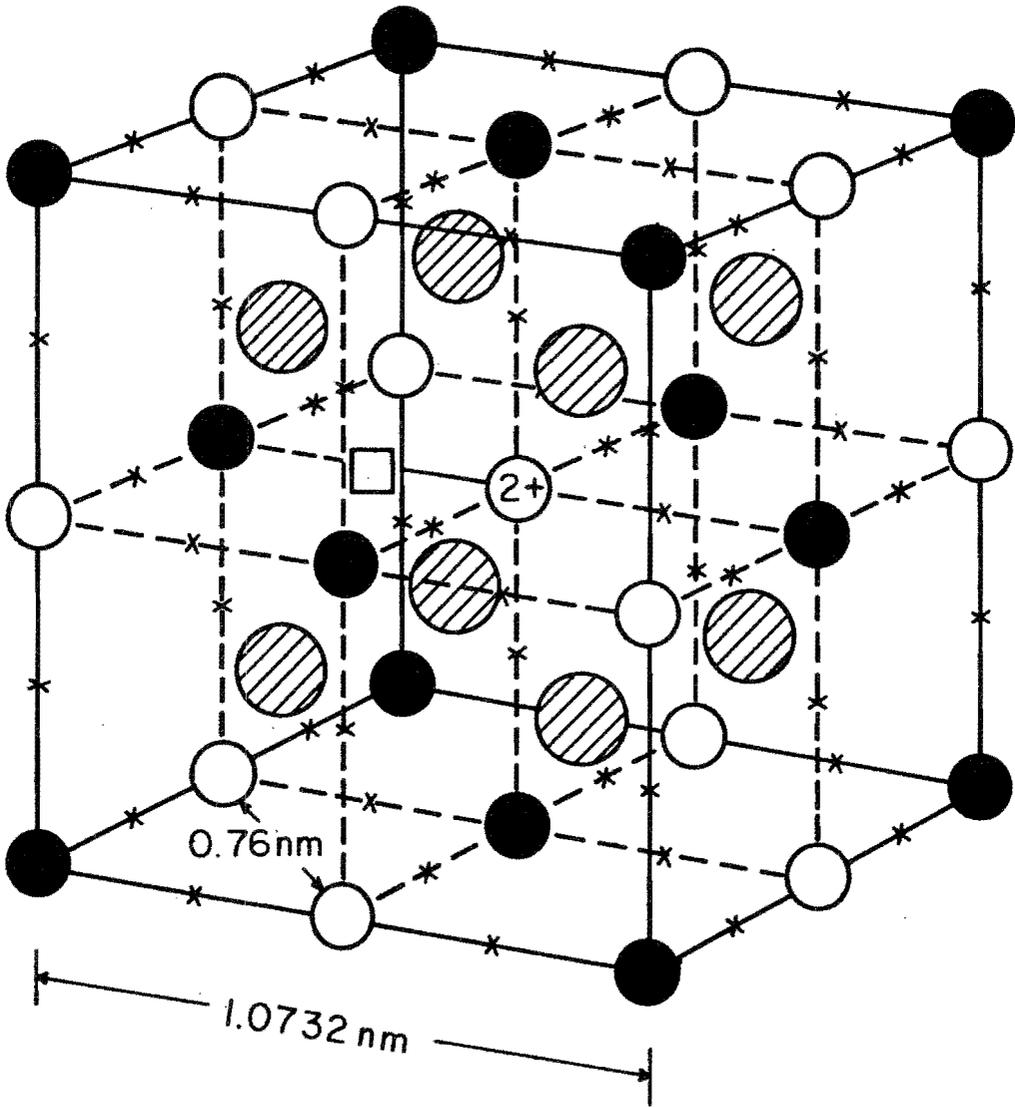


Fig. I.2 , Eu²⁺ en sustitución de Y³⁺ .

vés de la formación de una vacancia de ión negativo (vacancia de cloro). Si la vacancia se sitúa en uno de los seis primeros vecinos, es de esperarse una deformación local a lo largo del eje constituido por el ion divalente y la vacancia, lo que le daría una característica axil al sitio, con ejes principales a lo largo de direcciones $\langle 100 \rangle$. Si la vacancia de cloro se situara a segundos vecinos la simetría del sitio podría reducirse aún más. Para una vacancia situada más allá de los segundos vecinos la perturbación causada sobre la impureza por la presencia de dicha vacancia será despreciable, en cuyo caso la simetría cúbica del sitio no sería afectada.

Otra posibilidad es que el ion Eu^{2+} sustituya a un sodio. En este caso existen varias posibilidades para compensar la carga positiva introducida en exceso, como son las siguientes:

- i) Una vacancia de Na^+ situada a una distancia de 1.07 nm de la impureza en una dirección $\langle 100 \rangle$.
- ii) Una vacancia de Na^+ situada a 0.76 nm de la impureza en una dirección $\langle 110 \rangle$.
- iii) Una vacancia de Cs^+ situada a 0.46 nm de la impureza en una dirección $\langle 111 \rangle$.

Estas tres posibles configuraciones se muestran en la Figura I.3 .

Las configuraciones i) y ii) deforman localmente la red a lo largo del eje impureza-vacancia. En el caso i) se afecta una sola dirección, generándose un sitio axil, mientras que en ii) se afectan dos direcciones perpendiculares generándose un sitio ortorrómbico. La situación se puede comparar con lo que ocurre en los halogenuros alcalinos ⁽¹⁰⁾ cuando se introducen iones Mn^{2+} en sustitución de un ion alcalino (monovalente). Para compensar la carga en exceso se localiza una vacancia de ion positivo a primeros vecinos a lo largo de una dirección $\langle 110 \rangle$ (simetría ortorrómbica) o a segundos vecinos en direcciones $\langle 100 \rangle$ (simetría axil). En la configuración iii) la deformación local de la red se encuentra a lo largo de una dirección $\langle 111 \rangle$ y se espera un sitio de simetría trigonal.

Finalmente, si la impureza divalente entrara sustitucionalmente por un cesio, podría originarse alguna de las siguientes configuraciones para compensar el exceso de carga introducido:

i) Una vacancia de Cs^+ situada a 0.54 nm de la impureza en una dirección $\langle 100 \rangle$.

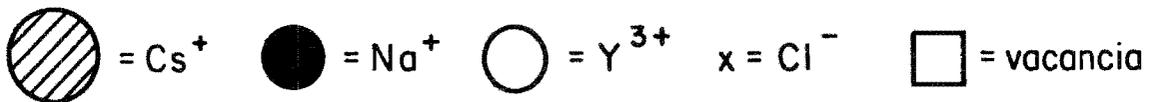
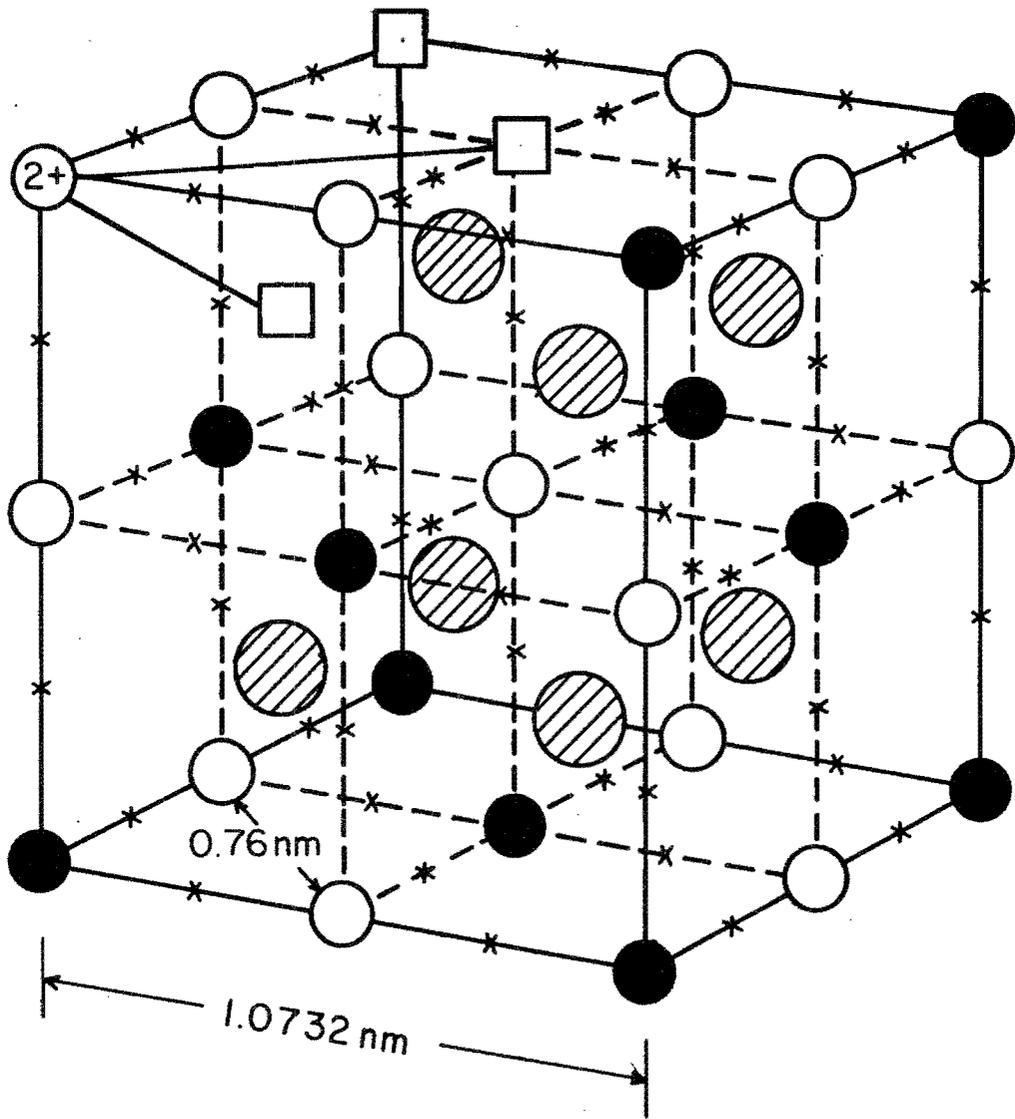


Fig. I.3 , Eu^{2+} en sustitución de Na^+ .

ii) Una vacancia de Na^+ situada a 0.46 nm de la impureza en una dirección $\langle 111 \rangle$.

iii) Una vacancia de ion positivo a vecinos más lejanos.

Las primeras dos configuraciones se muestran en la Figura I.4 .

La simetría del sitio ocupado por la impureza en la configuración i) sería axil, mientras que para la configuración ii) sería trigonal. No se examinan las simetrías de las configuraciones a vecinos más lejanos porque como se discutirá más adelante la simetría importante en este caso será la trigonal.

De las diferentes posibilidades de localización del ion Eu^{2+} en la matriz, una que resulta particularmente interesante por sus implicaciones, descritas a continuación, es aquella en la que el ion Eu^{2+} sustituye al Y^{3+} , originando una vacancia de ion negativo como compensador. Este interés se basa en el hecho de que bajo un proceso de radiación ionizante, la vacancia puede atrapar un electrón, constituyendo un centro $\text{F}^{(11)}$. De este modo se tendría un centro F asociado a una impureza, ubicada en un primer vecino del centro de color (F).

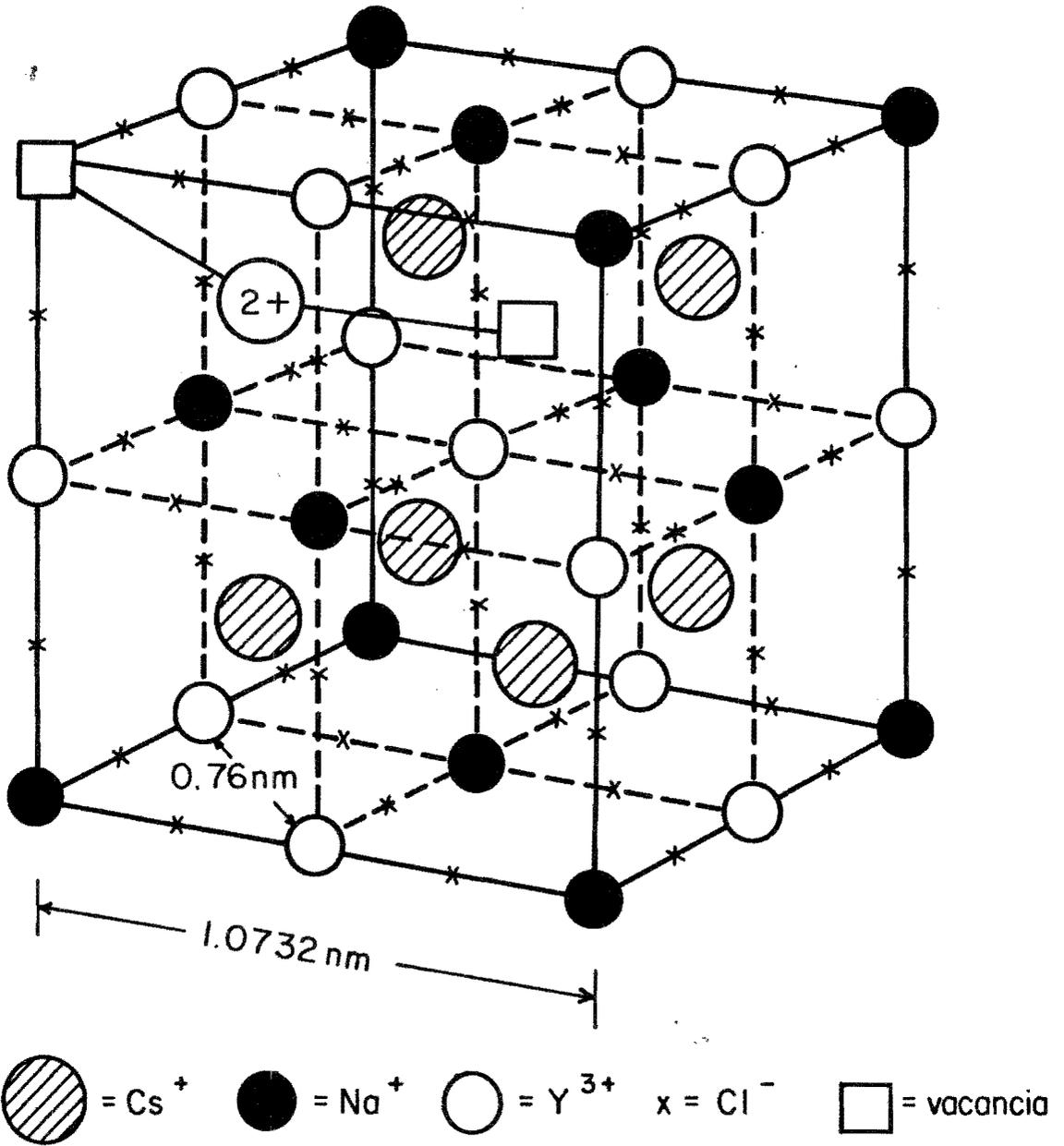


Fig. I.4 . Eu²⁺ en sustitución de Cs⁺ ,

Se ha observado que diversos halogenuros alcalinos en los que se forman centros F asociados a impurezas, tales como KCl:Li y RbCl:Li , han resultado adecuados para producir efecto laser (12,13,14) . Esto plantea la posibilidad de encontrar un centro F asociado al ion de impureza Eu^{2+} en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, que pudiera exhibir también este efecto.

De esta manera es importante determinar en que configuración se encuentra la impureza dentro de la red, lo que constituye el objetivo del presente estudio. La intensidad y simetría del campo eléctrico cristalino al que está sujeta la impureza divalente serán distintas para cada una de las configuraciones posibles. Una determinación única de la simetría del sitio puede hacerse mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) , la cual es particularmente adecuada para este tipo de estudios.

La estructura que se le ha dado al presente trabajo es la siguiente:

En el capítulo 1 se introduce el marco teórico en el que se encuentra ubicado el problema y se plantea una simetría como hipótesis para el sitio ocupado por el ion Eu^{2+} como impureza.

En el capítulo 2 se presenta la contribución experimental que consta de: (i) La técnica de crecimiento de los cristales; (ii) La obtención de los espectros de RPE.

En el capítulo 3 se incluyen los resultados obtenidos del estudio por RPE así como su discusión además de que se presentan las conclusiones del trabajo dando una perspectiva para futuras investigaciones.

C A P I T U L O 1

1.1 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

El fenómeno de resonancia paramagnética electrónica se presenta únicamente en materiales que son paramagnéticos, es decir, aquellos que poseen un momento magnético neto diferente de cero. Si este momento es de origen electrónico entonces se trata de paramagnetismo electrónico. Este paramagnetismo se encuentra: (a) en todos los átomos que tienen un número impar de electrones; (b) en iones que tienen capas electrónicas internas parcialmente llenas; (c) en moléculas que tienen un número impar de electrones; (d) en ciertas moléculas con un número par de electrones, pero que tienen un momento angular resultante; (e) en radicales libres, compuestos químicos que poseen electrones no apareados; (f) en centros de color, que son agujeros ó electrones atrapados en algún defecto del cristal; (g) en metales y semiconductores, debido a la presencia de electrones de conducción.

La interacción del momento magnético del sistema a estudiar, con un campo magnético externo origina el desdo

blamiento de niveles de energía que en ausencia de campo magnético están degenerados. Las transiciones provocadas entre estos niveles de energía por un campo magnético oscilante de muy alta frecuencia, es lo que se conoce como resonancia paramagnética electrónica (RPE). La diferencia en energías entre el nivel inicial y el final es de algunas décimas de centímetros recíprocos, por lo que la frecuencia que induce las transiciones se encuentra en el intervalo de 10^8 a 10^{10} Hz (banda X), o bien en el de 10^{10} a 10^{11} Hz (banda Q), dependiendo de la magnitud del campo magnético externo utilizado.

1.2 CONDICION DE RESONANCIA.

Si un ion libre con un momento angular resultante J es puesto en un campo magnético estático externo \bar{H} , sus niveles de energía están dados por la interacción Zeeman, \mathcal{N}_z (15) :

$$\mathcal{N}_z = g\beta HM_J \quad (1.1)$$

donde g es el factor de Landé dado por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2)$$

y $\beta = \frac{eh}{4\pi mc}$, es el magnetón de Bohr; e y m son la carga y la masa del electrón, respectivamente; h, la constante de Planck; \vec{L} es el momento angular orbital, \vec{S} es el momento angular de espín y M_J es la componente del momento angular total \vec{J} en la dirección del campo magnético externo.

Si un campo magnético oscilante de frecuencia ν se coloca perpendicularmente a \vec{H} , es posible inducir transiciones dipolares magnéticas entre los niveles de energía (1.1) de acuerdo con la regla de selección $\Delta M_J = \pm 1$. Por lo que la condición de resonancia es:

$$h\nu = g\beta H \quad (1.3)$$

El caso más simple es el de un único electrón con momento orbital cero. En este caso g tiene un valor igual a 2 (considerando correcciones relativistas su valor es de 2.00229).

Si se embebe al ion paramagnético en un sólido cristalino, además de la interacción Zeeman presente al aplicar un campo magnético externo, aparecen otras inte -

racciones entre el ión y sus alrededores. Estas interacciones son en general, de dos tipos: (a) interacciones entre los dipolos magnéticos y (b) interacciones entre el ión paramagnético y los vecinos diamagnéticos.

La interacción entre dipolos vecinos se puede reducir a un valor despreciable utilizando concentraciones bajas de la impureza paramagnética en la red diamagnética.

La interacción de los iones paramagnéticos con los ligantes diamagnéticos es de primordial interés, por lo que se discute en el siguiente apartado.

1.3 CAMPO CRISTALINO

Al introducir impurezas paramagnéticas en una red diamagnética, cada ion magnético se encuentra rodeado por un grupo de átomos ó moléculas, primeros vecinos dispuestos regularmente. En nuestro caso estos vecinos son iones cargados que originan campos eléctricos internos cuyo efecto sobre el ión paramagnético se denomina interacción de campo eléctrico cristalino.

La situación es análoga al efecto Stark, en el que se produce un desdoblamiento de los niveles de energía de un átomo por la presencia de un campo eléctrico externo (16), solo que en el caso del campo eléctrico cristalino los campos eléctricos son internos y están fuera de control del experimentador.

La simetría del sitio ocupado por un ion está estrictamente determinada por todos los demás iones del cristal, pero en la práctica ésta se determina a partir de la contribución de los vecinos más cercanos. Así, en un gran número de redes cristalinas del tipo NaCl, los iones paramagnéticos se encuentran rodeados por un octaedro de carga casi regular. Este octaedro puede estar constituido por iones halógeno o por oxígeno o por moléculas de agua, ocupando los vértices del octaedro con el ion paramagnético como centro. Este arreglo se presenta en la mayoría de sistemas en que se han estudiado iones del grupo del fierro.

Otros arreglos menos comunes tienen cuatro vecinos

en los vértices de un tetraedro u ocho en los vértices de un cubo. Si las figuras descritas (octaedro, tetraedro, cubo), son perfectamente regulares, ésto es, si tienen todos sus ángulos y lados iguales, se dice que poseen una simetría cúbica de coordinación n , donde n es 6, 4 u 8, respectivamente. Estos grupos poseen un alto grado de simetría; por ejemplo, un octaedro tiene tres ejes de simetría de orden 4, tipo $\langle 100 \rangle$; tres ejes de orden 2, tipo $\langle 100 \rangle$; cuatro ejes de orden 3, tipo $\langle 111 \rangle$; y seis ejes de orden 2, tipo $\langle 110 \rangle$.

La alta simetría presente en un octaedro puede disminuir si el octaedro se estira a lo largo de la dirección $[100]$, en cuyo caso la simetría se reduce a tetragonal: los ejes de orden 3, así como cuatro de los seis ejes de orden 2 desaparecen, permaneciendo únicamente un eje de orden 4, en la dirección $[100]$.

Analogamente, si un octaedro se estira a lo largo del eje $[111]$ desaparecen los ejes de orden 4, permaneciendo solo un eje de orden 3. La simetría resultante en este caso es trigonal, simetría que se considerará con mayor detalle mas adelante debido a que es la que tiene mayor importancia para el desarrollo de este trabajo.

A cada una de las simetrías mencionadas corresponde un campo eléctrico cristalino alrededor del ion paramagnético, el cual causa en general un desdoblamiento en los niveles de energía de dicho ion. El número de las componentes y la magnitud del desdoblamiento dependen estrictamente de la simetría e intensidad del campo eléctrico cristalino al que está sujeto el ion.

Para un ion en un sólido cristalino, la magnitud de la energía debida al campo eléctrico cristalino comparada con la energía de acoplamiento espín-órbita es importante. La interacción espín-órbita está dada por la expresión:

$$\lambda (\vec{L} \cdot \vec{S}) \quad (1.4)$$

donde λ es el parámetro de acoplamiento espín-órbita; \vec{L} el momento angular orbital total y \vec{S} el momento angular de espín total.

Como el ion Eu^{2+} , que es al que se refiere el presente trabajo, es un ion de estado base S ($L = 0$), la interacción espín-órbita, que resulta importante en otros sistemas, es cero en este caso. Entonces las interacciones que contribuyen mayoritariamente al desdoblamiento de los niveles de energía son la interacción Zeeman y la de campo eléctrico cristalino. Comparando las magnitudes de ambas interacciones

es posible distinguir los siguientes casos:

(a) Interacción Zeeman débil. En este caso el desdoblamiento de los niveles de energía del ion libre producido por la interacción Zeeman se considera como una perturbación al desdoblamiento causado por el campo eléctrico cristalino.

(b) Interacción Zeeman fuerte. El campo eléctrico cristalino se considera como una perturbación a la interacción Zeeman. Como se discutirá más adelante, para el caso tratado en este trabajo, la interacción Zeeman predomina sobre el campo eléctrico cristalino.

De lo considerado hasta aquí se desprende que el factor g para un ion en un cristal, no puede estar dado simplemente por la relación (1,2), sino que dependerá del medio cristalino en el que se encuentra inmerso el ion paramagnético. Por lo tanto el factor g en la simple ecuación de resonancia (1,2), es independiente de la dirección en la que se aplica el campo magnético externo únicamente en sistemas isotrópicos, como lo es uno con simetría octaedral.

Para sistemas anisotrópicos, el valor del campo magnético resonante es una función de su orientación relati

va a los ejes del sistema paramagnético, siendo atribuida la dependencia angular a una variación en el factor g . De este modo, g es en general un tensor el cual puede expresarse en forma diagonal cuando es referido a un sistema de ejes principales. La interacción Zeeman se expresa en este caso como:

$$\hat{N}_z = \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (1.5)$$

Por ejemplo, para un sistema isotrópico se tendrá que $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, en tanto que para un sistema con simetría axial, en el que los ejes X y Y son equivalentes se tiene que $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$.

Resumiendo lo anterior, se tienen como indicadores altamente sensibles de la simetría local del campo eléctrico cristalino los siguientes: El factor g de un ion paramagnético en un sólido cristalino, el número de niveles de energía desdoblados así como la separación entre ellos, y por consiguiente el número de transiciones permitidas.

1.4 INTERACCION HIPERFINA

Adicionalmente a las interacciones discutidas anteriormente si el núcleo del ion paramagnético tiene un momento magnético diferente de cero, éste interaccionará con el momento magnético electrónico del mismo originando una estructura hiperfina en el espectro de RPE.

La interacción hiperfina se expresa en general como

$$\hat{H}_{hf} = \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad (1.6)$$

donde \vec{I} es el momento angular de espín nuclear, \vec{S} el momento angular de espín electrónico y \vec{A} es el tensor hiperfino. Para el caso de una interacción hiperfina isotrópica, la expresión anterior se reduce a la más sencilla:

$$\hat{H}_{hf} = A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (1.7)$$

dónde A es la constante hiperfina isotrópica. La interacción hiperfina es isotrópica para iones cuyo estado base es S (L=0) (17) .

Esta interacción desdobra a cada uno de los niveles de espín en 2I+1 niveles. A manera de ilustración, considérese un caso simple en el que además de la interacción

hiperfina presente se aplica un campo magnético externo \vec{H} . Para un sistema con $J = 1/2$, $I = 3/2$, en la Figura 1.1 se muestra el desdoblamiento hiperfino a primer orden, de las líneas de resonancia considerando que las reglas de selección para transiciones permitidas ahora son $\Delta M_I = 0$, $\Delta M_J = \pm 1$.

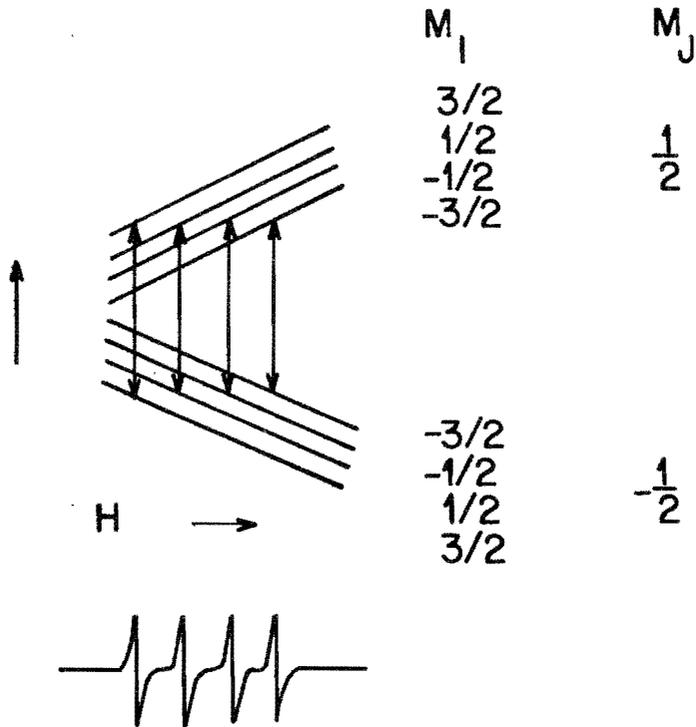


Fig., 1.1 . Desdoblamiento hiperfino para un sistema con $J=1/2$, $I=3/2$ en presencia del campo magnético externo \vec{H} . También se ilustran las transiciones permitidas.

1.5 ESPECTRO TEORICO DE Eu^{2+} EN SIMETRIA TRIGONAL

Las interacciones discutidas en los párrafos anteriores serán consideradas a continuación con el objeto de construir el hamiltoniano de espín para desarrollar el espectro teórico de RPE del ion Eu^{2+} en un campo cristalino de simetría trigonal.

El átomo de europio metálico tiene una configuración electrónica $\{\text{Xe}\} 4f^7 6s^2$, por lo que en un estado de ionización divalente su configuración es $\{\text{Xe}\} 4f^7$. Utilizando las reglas de Hund el estado base correspondiente es $^8S_{7/2}$.

Los iones de estado base S constituyen un caso especial desde el punto de vista de la teoría de campo cristalino, debido a que la predicción teórica indica que a primer orden no puede haber interacción con un campo eléctrico cristalino si no existe un momento orbital diferente de cero. Por lo tanto, un campo eléctrico cristalino no debería desdoblar el estado base S de un ion.

Sin embargo, experimentalmente se observa que el campo eléctrico cristalino es capaz de desdoblar los estados electrónicos de un ion con estado base S, dando como resultado

una estructura fina en el espectro de RPE. Estos desdoblamientos son generalmente pequeños para el ion Eu^{2+} , en comparación con los que se observan para otras tierras raras cuyos estados base no son S.

Desde el punto de vista teórico se han realizado esfuerzos considerables para tratar de explicar la causa de estos desdoblamientos. Por ejemplo, se han considerado combinaciones del campo cristalino y las siguientes interacciones: el acoplamiento espín - órbita ⁽¹⁸⁾, la interacción espín - espín y la mezcla de estados diferentes del estado base ^(19, 20, 21) involucrando términos de alto orden de perturbación. Sin embargo, las predicciones hechas en base a los refinamientos anteriores no han proporcionado un acuerdo satisfactorio entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos, por lo que la explicación de los desdoblamientos de estados base S por campos cristalinos no ha sido resuelta satisfactoriamente hasta el momento. Cualquiera que sea el origen de estos desdoblamientos, este efecto se incluye en un hamiltoniano de campo cristalino constituido por operadores de momento angular que reflejan la simetría del sitio en el cual está colocado el ión en el

sólido.

De este modo, para el ion Eu^{2+} en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ en presencia de un campo magnético externo, se plantea un hamiltoniano, denominado de espín, constituido en primer lugar por el término Zeeman de interacción con el campo magnético externo y como perturbación a este término, el campo eléctrico cristalino. Además de estos dos términos se incluye uno de interacción hiperfina debido a que el europio tiene dos isótopos, con momento magnético nuclear diferente de cero, ^{151}Eu y ^{153}Eu de abundancias naturales 47.8 % y 52.2 % respectivamente, cada uno con espín nuclear igual a 5/2 .

El hamiltoniano de espín propuesto para el ion Eu^{2+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es el siguiente:

$$\hat{H} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + A\vec{I} \cdot \vec{S} + V_c \quad (1.8)$$

con

$$V_c = 1/3 b_2^0 O_2^0 + 1/60 [b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3] + 1/1260 [b_6^0 O_6^0 + b_6^3 O_6^3 + b_6^6 O_6^6] \quad (1.9)$$

donde el primero y segundo términos en (1.8) representan la interacción Zeeman electrónica y la hiperfina respectivamente

te. El término V_c en (1.9) representa un campo eléctrico cristalino de simetría trigonal, en términos de los operadores equivalentes de Stevens (22,23,24). Las constantes b_n^m se denominan parámetros del hamiltoniano de espín y se determinan a partir de los espectros experimentales de RPE. Las constantes g y A también se determinan experimentalmente.

De este modo, la simetría propuesta para el sitio ocupado por el ion Eu^{2+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es trigonal. La justificación de esta hipótesis se hace en el capítulo 3 y su verificación se logra através de una variación angular del campo magnético estático en los planos cristalinos. Es decir, con parámetros propuesto del hamiltoniano (1.8) debe ser posible reproducir los espectros experimentales de RPE para distintas orientaciones del campo magnético externo con respecto a los ejes cristalinos. Enseguida se discuten brevemente las características de un espectro de RPE de simetría trigonal.

1.6 SIMETRIA TRIGONAL

Como ya se mencionó, una simetría trigonal proviene de la distorsión de un cubo a lo largo de una diagonal principal, dando como resultado que el eje de máxima simetría sea un eje de orden 3, en la dirección $\langle 111 \rangle$. En una celda cúbica unitaria existen cuatro ejes $\langle 111 \rangle$ equivalentes, por lo que en ausencia de campo magnético se tienen cuatro sitios equivalentes. Estos ejes se muestran en la Figura 1.2 .

Por convención los ejes $\langle 111 \rangle$ se escogen como ejes z y cada uno define un sitio equivalente para el desarrollo del campo eléctrico cristalino en ausencia de campo magnético externo. Para tener un sistema ortogonal, los ejes x y y se toman en las direcciones cristalográficas $\langle 112 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, respectivamente.

El sistema de ejes para cada sitio se presenta en la tabla 1.1 .

Al aplicar un campo magnético estático externo \vec{H} , los cuatro sitios serán o no equivalentes entre sí, dependiendo de la orientación que guarden con respecto al campo magnético.

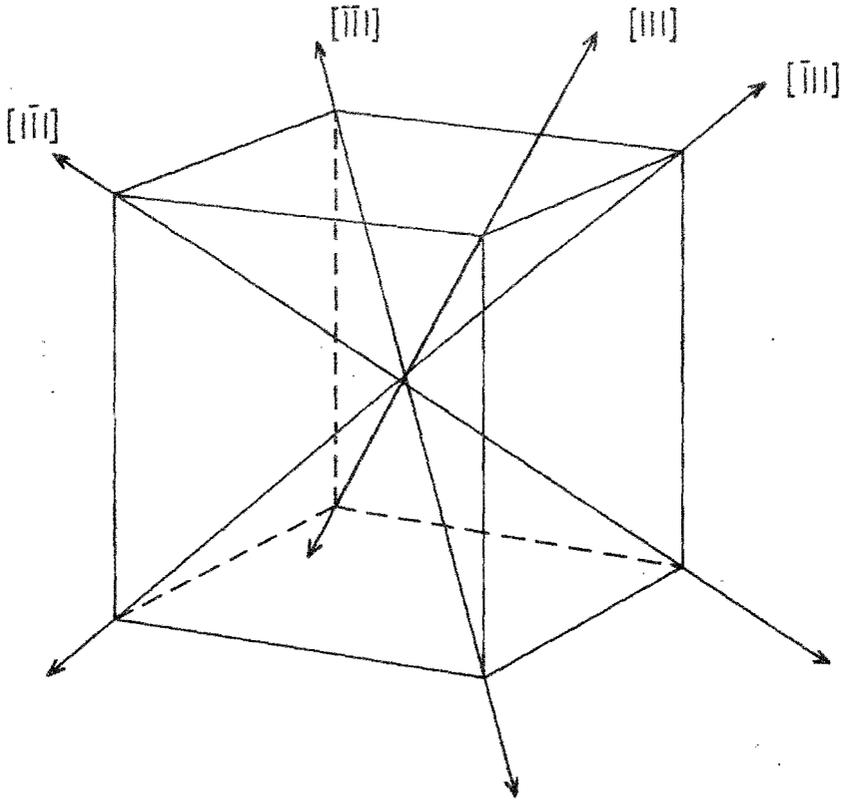


Fig. 1.2 . Ejes C_3 equivalentes para una simetría trigonal.

sitio	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}
1	(-1,-1,2)	(1,-1,0)	(1,1,1)
2	(1,-1,2)	(1,1,0)	(-1,1,1)
3	(1,1,2)	(-1,1,0)	(-1,-1,1)
4	(-1,1,2)	(-1,-1,0)	(1,-1,1)

Tabla 1.1 . Sistema de ejes para los sitios equivalentes.

Si \vec{H} es paralelo a la dirección [111] el sitio 1 resulta paralelo a \vec{H} , mientras que el eje z de los sitios 2,3 y 4 forma un ángulo de 109.5° con \vec{H} . Esto es, cuando \vec{H} es paralelo a la dirección [111] existen dos especies no equivalentes, una paralela y otra no paralela, en una proporción de 1:3 .

Si ahora \vec{H} se aplica paralelo a la dirección [001], los cuatro ejes z forman un ángulo de 54.7° con \vec{H} . Para esta orientación del campo magnético se tiene entonces una especie, la cual es cuatro veces degenerada (sitios 1,2,3 y 4).



Con \vec{H} paralelo a la dirección [110], dos sitios forman un ángulo de 35.3° con \vec{H} , (sitios 1 y 3), mientras que los otros dos (sitios 2 y 4) forman un ángulo de 90° . En este caso se tienen dos especies no equivalentes, en una proporción de 2:2 .

1.7 CALCULO PERTURBATIVO

Habiendo examinado las características de un espectro de RPE para un sitio con simetría trigonal considerando distintas orientaciones del campo externo \vec{H} con respecto a direcciones cristalográficas, a partir del hamiltoniano de espín propuesto se determinarán los campos magnéticos a los que ocurre cada transición permitida de RPE, inducida por un campo magnético oscilante de frecuencia fija ν . Este cálculo se realizará para una orientación del campo magnético estático paralela a la dirección [111]. Considerando primero la contribución al espectro de RPE dada por el sitio paralelo, el hamiltoniano es:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H\hat{S}_z + 1/3b_{20}^0 + 1/60[b_{40}^0 + b_{40}^3] + \\ + 1/1260[b_{60}^0 + b_{60}^3 + b_{60}^6] \quad (1.10)$$

Para facilitar el análisis únicamente se tomarán en cuenta las transiciones finas, dado que la experiencia indica (25) que la constante de interacción hiperfina del Eu^{2+} es muy pequeña, por lo que solo desdobla a cada una de las transiciones finas en grupos compactos de doce componentes.

Se usarán las funciones de onda de espín para calcular la matriz de energía de (1.10) caracterizadas por $|S, S_z\rangle$ donde $S = 7/2$ y $S_z = +7/2, +5/2, +3/2, \dots, -3/2, -5/2, -7/2$; en forma abreviada se denotarán estas funciones como:

$$\begin{aligned} |7/2\rangle, |5/2\rangle, |3/2\rangle, \dots, |-3/2\rangle, |-5/2\rangle, \\ |-7/2\rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

Estas son funciones propias del operador \hat{S}_z que satisfacen la siguiente ecuación:

$$\hat{S}_z |S_{z_i}\rangle = M_{z_i} |S_{z_i}\rangle \quad (1.12)$$

con $|S_{z_i}\rangle$, la función de onda y M_{z_i} su valor propio correspondiente.

Las funciones $|S_{z_i}\rangle$ constituyen además una base ortonormal ya que:

$$\langle s_{z_i} | s_{z_j} \rangle = \delta_{ij} \quad (1.13)$$

Los elementos de matriz del hamiltoniano (1.10) ,

$\langle s_{z_i} | \mathcal{H} | s_{z_j} \rangle$ se obtienen haciendo operar el hamiltoniano sobre los estados $| s_{z_i} \rangle$. Los elementos de matriz obtenidos del término de interacción Zeeman son diagonales, y los correspondientes a los operadores de momento angular O_n^m (Stevens se encuentran tabulados (22) .

De este modo la matriz de energía del hamiltoniano (1.10) se presenta a continuación, donde unicamente aparecen los elementos diferentes de cero*

	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2
7/2	A			E			J	
5/2		B			I			-J
3/2			C					
1/2	E			D			-I	
-1/2		I			-D			-E
-3/2						-C		
-5/2	J			-I			-B	
-7/2		-J			-E			-A

Matriz de energía correspondiente al sitio paralelo.

* Nota: $A \neq -(-A)$; $B \neq -(-B)$, etc.

En donde se han representado con letras las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 \langle \pm 7/2 | \hat{\mathcal{N}} | \pm 7/2 \rangle &= \pm 7/2 g \beta H + 7b_2^0 + 7b_4^0 + b_6^0 = \pm A \\
 \langle \pm 5/2 | \hat{\mathcal{N}} | \pm 5/2 \rangle &= \pm 5/2 g \beta H + b_2^0 - 13b_4^0 - 5b_6^0 = \pm B \\
 \langle \pm 3/2 | \hat{\mathcal{N}} | \pm 3/2 \rangle &= \pm 3/2 g \beta H - 3b_2^0 - 3b_4^0 + 9b_6^0 = \pm C \quad (1.14) \\
 \langle \pm 1/2 | \hat{\mathcal{N}} | \pm 1/2 \rangle &= \pm 1/2 g \beta H - 5b_2^0 + 9b_4^0 - 5b_6^0 = \pm D \\
 \langle 7/2 | \hat{\mathcal{N}} | 1/2 \rangle &= \sqrt{35/10} b_4^3 + 2\sqrt{35/35} b_6^3 = E \\
 \langle 5/2 | \hat{\mathcal{N}} | -1/2 \rangle &= \sqrt{5/5} b_4^3 - \sqrt{5/5} b_6^3 = I \quad (1.15) \\
 \langle 7/2 | \hat{\mathcal{N}} | -5/2 \rangle &= 2\sqrt{7/7} b_6^6 = J
 \end{aligned}$$

A primer orden, considerando unicamente los elementos de matriz diagonales de la perturbación ⁽¹⁶⁾ (campo cristalino), la energía correspondiente a cada estado S_{z_i} está dada por:

$$\begin{aligned}
 E_{\pm 7/2} &= \pm A \\
 E_{\pm 5/2} &= \pm B \\
 E_{\pm 3/2} &= \pm C \\
 E_{\pm 1/2} &= \pm D
 \end{aligned}
 \tag{1.16}$$

Un campo magnético oscilante de frecuencia ν inducirá transiciones entre los niveles de energía que satisfacen:

$$E_{M_{z_i}} - E_{M_{z_j}} = h\nu \tag{1.17}$$

con la regla de selección :

$$\Delta M = M_{z_i} - M_{z_j} = \pm 1 \tag{1.18}$$

Usando la condición de resonancia $h\nu = g\beta H$ y las ecuaciones (1.16) y (1.17) se obtienen las siguientes expresiones para los campos magnéticos a los que aparecen las transiciones (a primer orden) :

$$\begin{array}{l}
 7/2 \rightarrow 5/2 \\
 H \\
 -5/2 \rightarrow -7/2
 \end{array}
 = H_0 + 6b_2^0 + 20b_4^0 + 6b_6^0 \tag{a}$$

$$\begin{array}{l}
 5/2 \rightarrow 3/2 \\
 H \\
 -3/2 \rightarrow -5/2
 \end{array}
 = H_0 + 4b_2^0 + 10b_4^0 + 14b_6^0 \tag{b}$$

(1.19)

$$\begin{array}{l}
 3/2 \rightarrow 1/2 \\
 H \\
 -1/2 \rightarrow -3/2
 \end{array}
 = H_0 + 2b_2^0 + 12b_4^0 + 14b_6^0 \tag{c}$$

$$\begin{array}{l}
 1/2 \rightarrow -1/2 \\
 H
 \end{array}
 = H_0 \tag{d}$$

donde se ha considerado $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$ y los parámetros b_n^m del hamiltoniano de espín quedan expresados en gauss. Las expresiones (1.19) proporcionan las posiciones en campo magnético de cada una de las transiciones finas a primer orden de perturbación, para el sitio 1, paralelo a \vec{H} cuando \vec{H} se encuentra a lo largo de la dirección [111] y para una frecuencia fija de microondas igual a ν .

Para determinar la contribución al espectro de RPE proveniente de los sitios no paralelos a \vec{H} se hace la siguiente consideración: el término de interacción Zeeman

$$g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} = g\beta (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) \quad (1.20)$$

ya no es diagonal, por lo que resulta necesario realizar una rotación de ejes, de tal modo que el nuevo eje z' transformado (correspondiente a los ejes z de los sitios 2, 3 y 4) sea paralelo a \vec{H} para mantener así la posibilidad de usar teoría de perturbaciones.

A cambio de dejar diagonal el término Zeeman , es necesario transformar los operadores equivalentes O_n^m a través de la misma rotación.

Los elementos de matriz para una rotación arbitraria de los operadores O_n^m , en término de los ángulos de Euler (α, β, γ) de la rotación⁽²⁶⁾, se encuentran tabulados⁽²⁷⁻²⁹⁾ . Una transformación particular que ha sido muy utilizada es la introducida por Jones, Baker y Pope⁽³⁰⁾ y posteriormente complementada por Weiler y Wylie⁽³¹⁾ . En esta transformación se lleva el sistema de ejes original (x, y, z) a un nuevo sistema (x', y', z') , colocando el eje z' en el plano xy mediante una rotación tal que y' sea paralelo a z y que ϕ sea el ángulo entre z' y x . Como en nuestro caso el eje z de los sitios no paralelos (2, 3 y 4) no se localizan en el plano xy , fué necesario realizar dos transformaciones sucesivas : la primera a través de ϕ' tal que, $\cos \phi' = -\sqrt{3}/4$ y la segunda por ϕ'' tal que, $\cos \phi'' = -\sqrt{2}/3$. Las transformaciones de los operadores que se utilizaron en este caso se encuentran en la tabla 1.2 .

Al realizar la primera transformación se consideraron todos los términos transformados, pero al realizar la segunda únicamente se consideraron las contribuciones

diagonales, esto es, las debidas a los operadores O_n^0 ($n=2,4,6$), porque el cálculo se llevará a cabo hasta primer orden de perturbación.

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

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

$$O_4^3 \longrightarrow i \left[\left(\frac{1}{4} O_4^1 - \frac{3}{4} O_4^3 \right) \cos 3\phi - \left(\frac{1}{4} O_4^2 - \frac{1}{8} O_4^4 \right) \sin 3\phi \right]$$

$$O_6^0 \longrightarrow -\frac{5}{16} O_6^0 - \frac{105}{32} O_6^2 - \frac{63}{16} O_6^4 - \frac{231}{32} O_6^6$$

$$O_6^3 \longrightarrow i \left[\left(\frac{3}{8} O_6^1 - \frac{1}{16} O_6^3 + \frac{33}{16} O_6^5 \right) \cos 3\phi + \left(\frac{9}{32} O_6^2 + \frac{3}{8} O_6^4 - \frac{11}{32} O_6^6 \right) \sin 3\phi \right]$$

$$O_6^6 \longrightarrow \left(\frac{1}{16} O_6^0 - \frac{15}{32} O_6^2 + \frac{3}{16} O_6^4 - \frac{1}{32} O_6^6 \right) \cos 6\phi - i \left(\frac{3}{4} O_6^1 - \frac{5}{8} O_6^3 + \frac{3}{8} O_6^5 \right) \sin 6\phi$$

Tabla 1.2 . Transformación de los operadores O_n^m .

De este modo, el hamiltoniano transformado es :

$$\begin{aligned}
 \hat{N}'' = g\beta H\hat{S}_z + \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{3}\right) b_{20}^{00} + \frac{1}{60} (0.1230) b_{40}^{00} + \\
 + \frac{1}{60} (0.0276) b_{40}^{30} + \frac{1}{1260} (0.1934) b_{60}^{00} + \\
 + \frac{1}{1260} (0.0184) b_{60}^{30} + \frac{1}{1260} (0.0439) b_{60}^{60}
 \end{aligned}
 \tag{1.21}$$

Por consiguiente, encontrando los elementos de matriz de \hat{N}'' y aplicando las reglas de selección para transiciones permitidas, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 \begin{matrix} 7/2 \rightarrow 5/2 \\ H \\ -5/2 \rightarrow -7/2 \end{matrix} = H_0 \pm 2b_2^0 \mp 0.2460b_4^0 \pm 0.5520b_4^3 \mp 1.1604b_6^0 \\
 \pm 0.1104b_6^3 \mp 0.2634b_6^6 \tag{a}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \begin{matrix} 5/2 \rightarrow 3/2 \\ H \\ -3/2 \rightarrow -5/2 \end{matrix} = H_0 \pm \frac{4}{3}b_2^0 \mp 0.1230b_4^0 \mp 0.2760b_4^3 \pm 2.7076b_6^0 \\
 \mp 0.2576b_6^3 \pm 0.6146b_6^6 \tag{b}
 \end{aligned}$$

(1.22)

$$\begin{aligned} \begin{matrix} 3/2 \rightarrow 1/2 \\ H \\ -1/2 \rightarrow -3/2 \end{matrix} &= H_0 \pm \frac{2b_2^0}{3} \pm 0.1470b_4^0 \mp 0.3312b_4^3 \mp 0.7736b_6^0 \\ &\quad \pm 0.2576b_6^3 \mp 0.6146 \end{aligned} \quad (c)$$

$$\begin{matrix} 1/2 \rightarrow -1/2 \\ H \end{matrix} = H_0 \quad (d)$$

Las expresiones anteriores proporcionan las posiciones en campo magnético de las transiciones permitidas a primer orden de perturbación cuando \vec{H} es paralelo a la dirección [111], para los sitios que forman un ángulo de 109.5° con \vec{H} .

Las posiciones en campo magnético de cada una de las transiciones permitidas para ambos sitios cuando \vec{H} es paralelo a la dirección [111], ecs. (1.19) y (1.22), permitirán obtener una primera aproximación a los parámetros b_n^m del hamiltoniano de espín, a partir de las posiciones de campo magnético medidas experimentalmente para cada transición, como se discutirá en el capítulo 3.

C A P I T U L O 2 .

DESARROLLO EXPERIMENTAL .

2.1 CRECIMIENTO DEL CRISTAL.

Los cristales fueron crecidos usando una modificación del método de Morss et al (5). El proceso seguido para obtener un cristal de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ puede dividirse en las siguientes etapas :

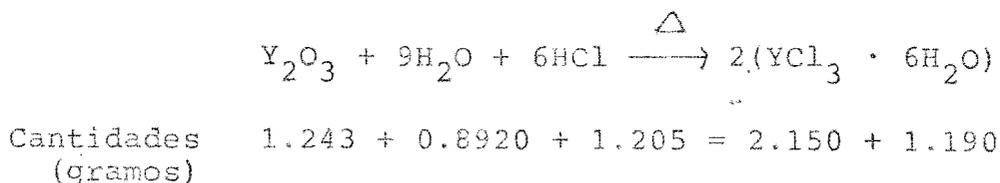
- (a) Obtención del compuesto.
- (b) Purificación del compuesto.
- (c) Crecimiento del cristal.

A continuación se describen cada una de las tres etapas.

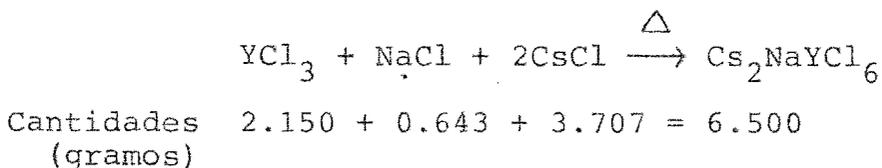
- (a) Obtención del compuesto.

Para sintetizar el material ($\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$) se llevan a cabo tres reacciones químicas consecutivas. La primera tiene como propósito obtener el tricloruro de itrio, YCl_3 , necesario para realizar la segunda reacción, en la que se obtiene el compuesto $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ en solución acuosa. Para obtener YCl_3 se hace reaccionar óxido de itrio en una solución fuerte de HCl ,

según la siguiente reacción :



con calor como catalizador. A esta solución se le añaden sales de CsCl y NaCl en las cantidades estequiométricas apropiadas. Como estas sales son higroscópicas, es necesario someterlas a un proceso de secado antes de ser pesadas. La segunda reacción es la siguiente:



Esta reacción se realiza con ácido clorhídrico en exceso y agua suficiente (para disolver el NaCl que es insoluble en HCl) con calor como catalizador, obteniéndose de nuevo una solución. El producto de esta reacción es el compuesto puro $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ en solución. Como se deseaba introducirle europio divalente como impureza, se añadió EuCl_2 como reactivo en una cantidad igual al 0.5 % del peso total de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ a obtener. La solución así obtenida se evaporó muy lentamente, sometién-

d o l a a u n b a ñ o t é r m i c o e s t a b l e

hasta obtener una pasta seca. Esta pasta fué removida del recipiente en que se encontraba, raspándola con una espátula de nicromel, para luego introducirla al fondo del tubo de cuarzo usado para deshidratar, el cual se muestra en la figura 2.1 .

Para no contaminar la porción central del interior del tubo de deshidratación con material no purificado, éste se hizo pasar hasta el fondo através de un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro interno, colocado dentro del tubo de deshidratación.

(b) Purificación del compuesto.

Con el fin de eliminar compuestos indeseables del $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, se llevó a cabo un proceso de purificación de la siguiente manera. El extremo abierto del tubo de deshidratación se conectó a un sistema de vacío capaz de alcanzar presiones del orden de 10^{-6} Torr. La descripción del sistema de vacío se encuentra en el apéndice. Cuando la presión descendió hasta 10^{-4} Torr se inició un calentamiento del material, introduciendo el extremo cerrado del tubo en un horno horizontal cuyo perfil se muestra en la figura 2.2 . Este perfil fué diseñado para proporcionar una temperatura aproximada

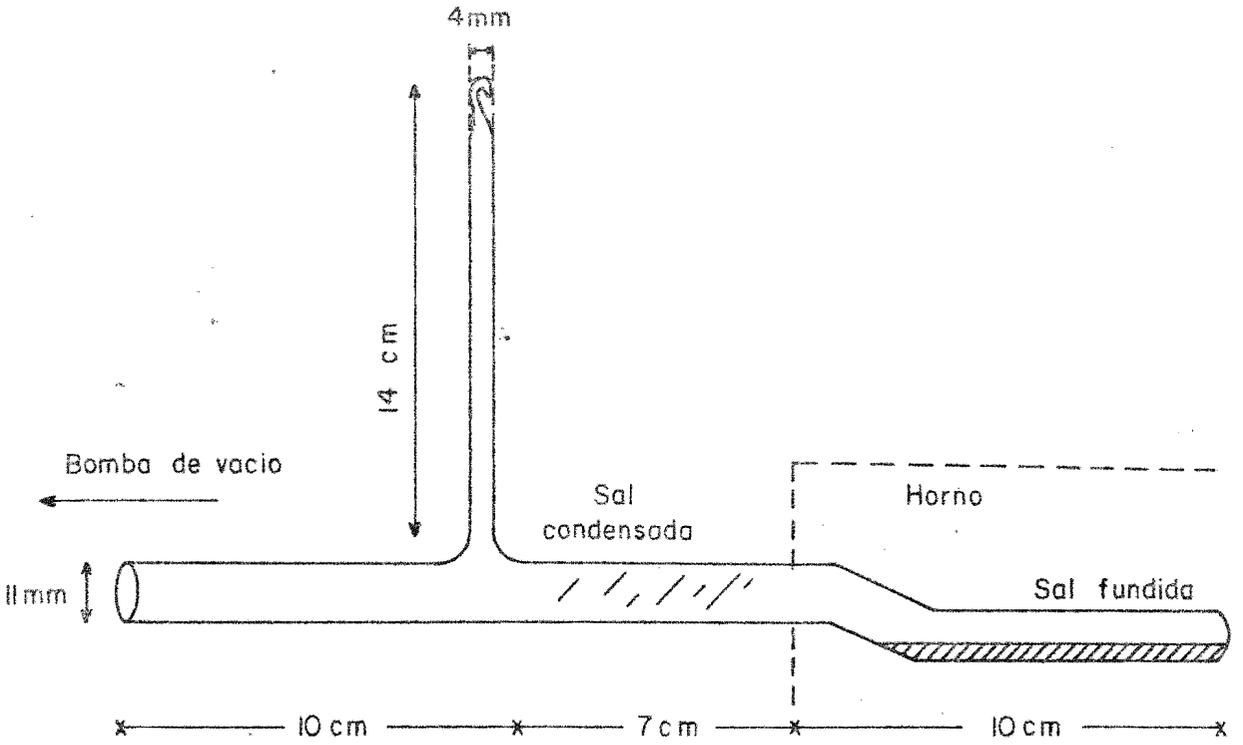


Fig. 2.1 . Tubo de deshidratación.

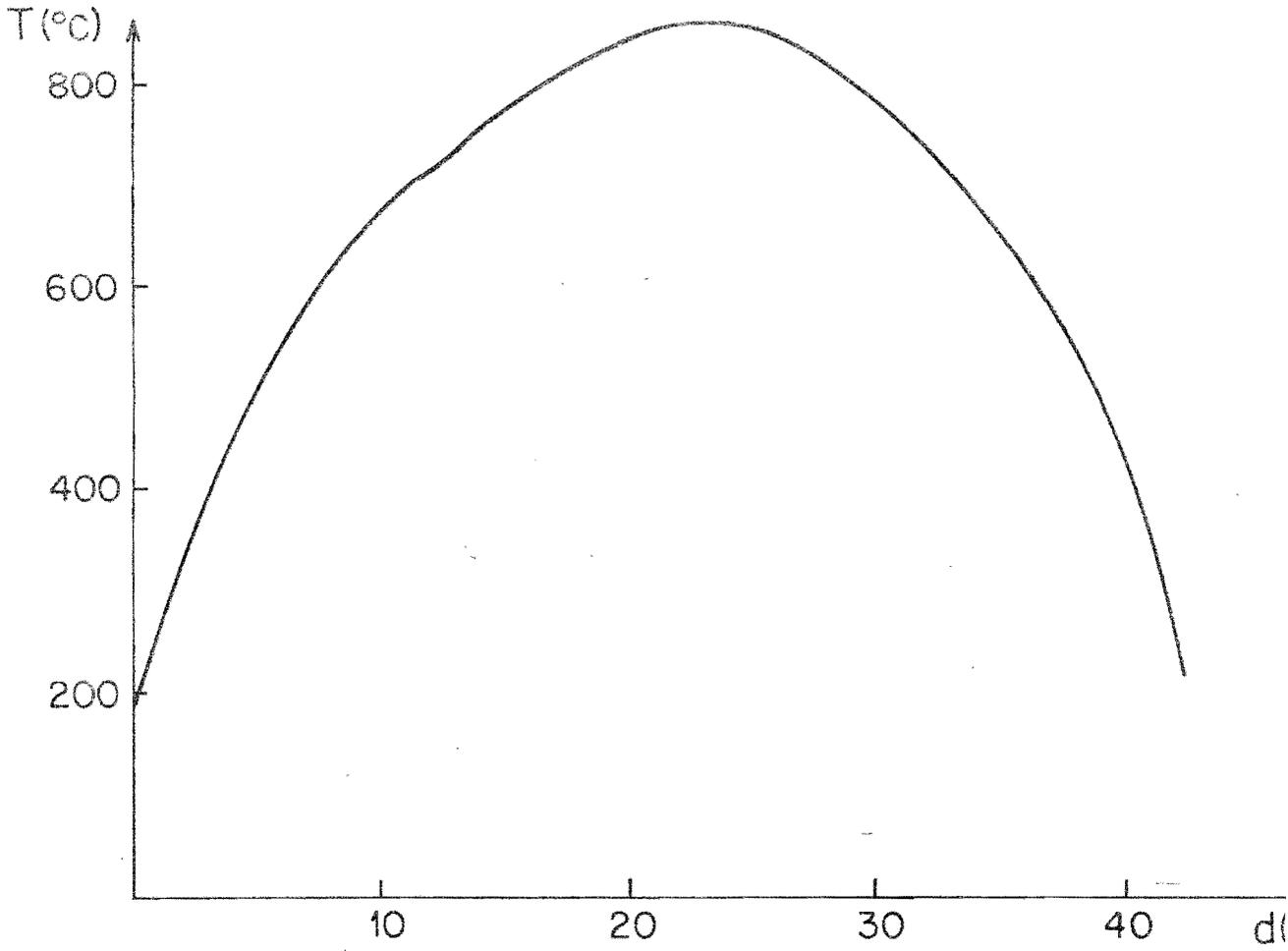


Fig. 2.2 , Perfil de temperatura (horno horizontal).

mente constante en el segmento del tubo en que el material estaba distribuído originalmente.

El calentamiento inicial, durante el cual la temperatura se elevó desde ambiente hasta 300°C, se hizo muy lentamente, llevándose a cabo en cinco horas aproximadamente. Es necesario hacerlo muy lentamente porque de otro modo se forman hidroxilos (OH) que ya no pueden ser eliminados fácilmente del material.

Una vez alcanzados los 300°C se continuó elevando la temperatura más rápidamente. La temperatura se elevó por encima de la temperatura de fusión del material (760°C), hasta los 900°C aproximadamente. El material se mantuvo a esta temperatura por unas seis horas, tiempo durante el cual fué extraído en forma de vapor del tubo de deshidratación por el sistema de vacío. Debido a la diferencia de temperaturas, el material extraído se condensó en la porción central del tubo de deshidratación situada fuera del horno (ver figura 2.1). Este material condensado constituye el $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ purificado (libre de compuestos orgánicos y cloratos).

Cuando el material condensado fué suficiente, el horno se enfrió y se retiró. En seguida se giró el tubo de deshidratación de modo que el tubo pequeño que se encontraba colocado verticalmente apuntando hacia arriba, quedara colocado verticalmente hacia abajo (ver figura 2.1). Esto se hizo

con el propósito de que al fundir el material condensado, empleando un soplete de acetileno, el material descendiera por gravedad hacia el tubo vertical.

Ya con el material purificado dentro del tubo, éste fué sellado al vacío. Con este procedimiento el material purificado quedó encapsulado en una ampollita de cuarzo la cual constituyó el crisol en el que se llevó a cabo la etapa final del proceso, que es la de crecimiento.

(c) Crecimiento del cristal.

El método de crecimiento utilizado fué el de Bridgman que se comenta brevemente a continuación. Este método fué introducido por Bridgman en 1925 y esencialmente consiste en el enfriamiento controlado del fundente del material que se desea cristalizar. El enfriamiento debe ser controlado para que sea posible producir nucleación en una sola interfase sólido-líquido realizándose la cristalización en un gradiente de temperatura. El material que ha de ser cristalizado generalmente está contenido en un crisol cilíndrico, figura 2.3(a) y (b), el cual se hace descender através de un gradiente de temperaturas, ó un calefactor se mueve a lo largo del crisol. Para conseguir que el enfriamiento del fundente se lleve a cabo de manera controlada existen varios procedimientos. Uno de

ellos consiste en mantener estacionario el crisol en un horno que es enfriado. Otra forma es hacer descender el crisol através de un horno cuyo perfil de temperatura presente un gradiente apropiado. En cualquier caso lo que se intenta es que una isoterma normal al eje del crisol se mueva lentamente a lo largo del mismo, de modo que la interfase del fundente la siga.

Generalmente todo el material contenido en el crisol está fundido y la primera nucleación origina varios cristallitos. Para obtener una muestra monocristalina es importante conseguir que uno de los cristallitos domine la interfase sólido-líquido. Con este propósito se diseña la punta del crisol cónica, Figura 2.3(b), con lo que se consigue que inicialmente solo un pequeño volumen del fundente sea sobreenfriado. De este modo, solo un núcleo ó a lo más unos pocos, será formado y si uno de ellos se orienta apropiadamente dominará la interfase creciente.

El que un monocristal domine la interfase está determinado por la orientación inicial de los cristalitos que fueron nucleados primero y por la orientación de sus respectivas fronteras de grano. Generalmente es posible encontrar una geometría del crisol, un gradiente de temperatura y una rapidez de sobreenfriamiento tales que sea posible producir monocristales o al menos regiones monocristalinas grandes en el volumen del crisol.

Un problema común en este método es la elección de un gradiente de temperaturas apropiado. Si el gradiente es pequeño, gran parte del líquido fundido se sobreenfriará apreciablemente antes de nuclearse. Esto puede originar que el crecimiento se realice muy rápidamente, dando como resultado cristales pequeños o policristales de poca perfección. En cambio, un gradiente térmico grande asegura que la nucleación inicial empiece antes de que toda la muestra esté bajo el punto de fusión; bajo estas condiciones el crecimiento avanza en forma controlada.

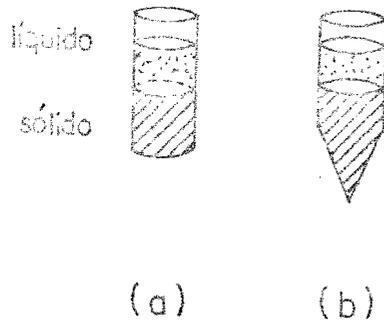


Fig. 2.3 . Crisoles (a) Cilíndrico; (b) Cilíndrico con punta cónica.

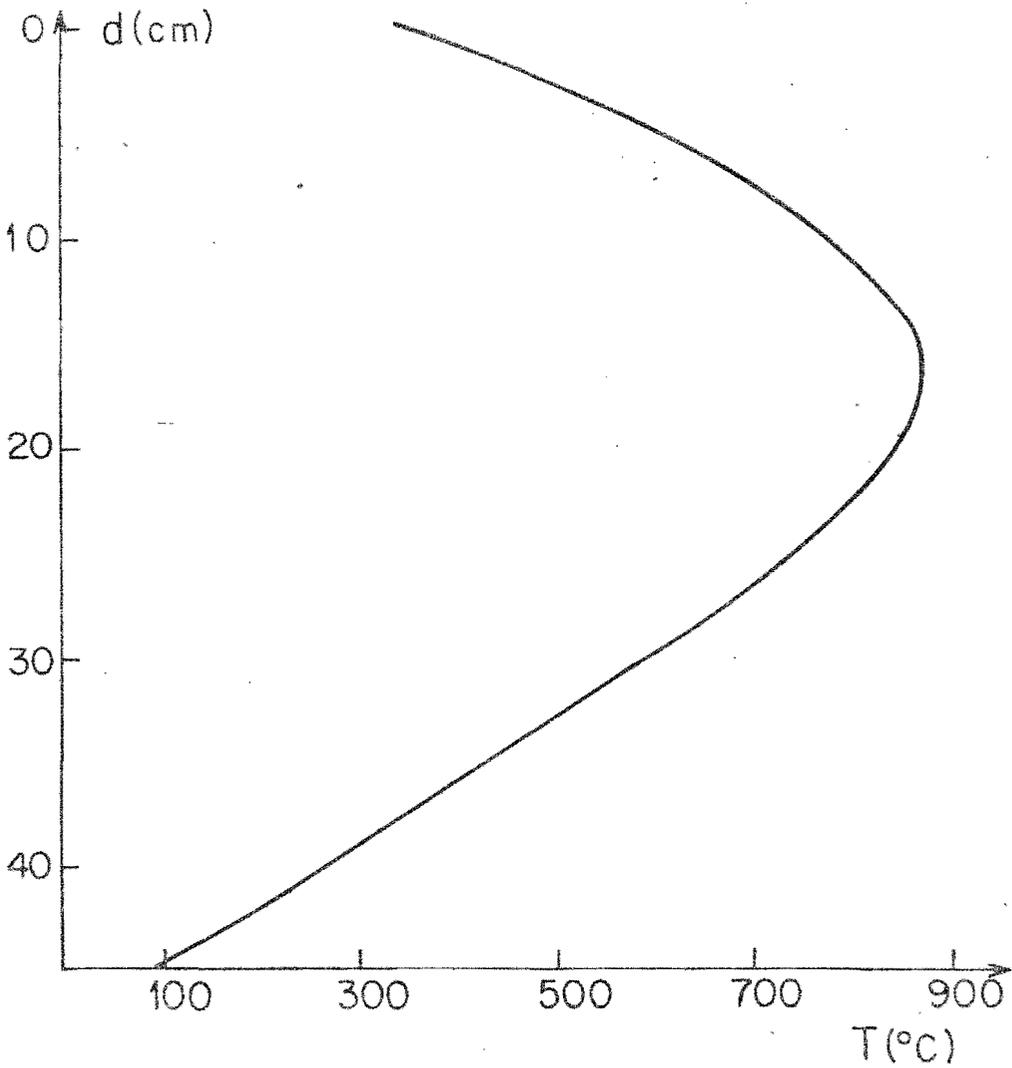


Fig. 2.4 . Perfil de temperatura (horno vertical),

Resumiendo, el equipo necesario para crecimiento Bridgman es:

1. Un crisol de geometría apropiada y compatible tanto con el compuesto que se desea crecer como con la atmósfera de crecimiento y la temperatura necesaria para fundir el material.
2. Un horno, capaz de producir el gradiente necesario.
3. Equipo de control y medición de la temperatura y, según el caso, equipo para programar la temperatura o para hacer descender el crisol.

En nuestro caso particular se utilizó un crisol cilíndrico de punta cónica, y el horno empleado tenía el perfil de temperatura que se muestra en la figura 2.4, el cual proporcionó un gradiente de 20-32°C/cm. a la temperatura de fusión del material (760°C).

El enfriamiento del material se realizó haciendo que el crisol descendiera a través del horno por medio de un motor de velocidad controlada que tenía enrollado un alambre del que colgaba el crisol. El motor proporcionó una velocidad de descenso de 4 mm/hr. con lo que al cabo de algunos días se obtuvieron monocristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Eu}^{2+}$ de 3 cm de largo y 4 mm de diámetro.

2.2. OBTENCION DE LOS ESPECTROS DE RPE

Los espectros de RPE fueron tomados en un espectrómetro de resonancia constituido por una consola de control "E Line Century Series Varian" modelo E-112 y un puente de microondas Series Varian modelo E-102.A, operando en banda X a frecuencias de modulación de 100 y 25 KHz. Se empleó una cavidad cilíndrica TE_{001} la cual permite la rotación del imán en un plano horizontal.

Las líneas de absorción de RPE se presentan en primera derivada tanto en la pantalla de un osciloscopio de doble haz modelo HP1200B como en una graficadora XY modelo Varian E80A. Para la presentación en el osciloscopio se utiliza una modulación adicional de 60 Hz que alimenta el eje horizontal del osciloscopio. Esta modulación es producida por un par de bobinas colocadas en los polos del electroimán.

Para medir las posiciones en campo magnético de las líneas de RPE se utilizaron sondas de resonancia magnética nuclear (RMN) constituidas por bobinas encapsuladas en aceite mineral rico en protones. La señal de resonancia nuclear

protónica fué procesada através de un fluxómetro Magnion G-502 y se registró en un frecuencímetro digital HP5246. La presentación simultánea de la señal de RPE y la de MNR en la pantalla del osciloscopio permitió obtener la posición en campo magnético de las señales de RPE con un mínimo de incertidumbre.

La frecuencia de microondas fué medida utilizando un frecuencímetro HP5246 empleando para ello un convertidor a GHz modelo HP5256A.

Con el propósito de orientar la muestra cristalina con respecto al campo magnético externo, se empleó un goniómetro que permite girar en un plano vertical. Con ello la muestra cristalina pudo ser girada independientemente en dos planos perpendiculares entre sí, permitiendo de esta manera colocar el campo magnético externo a lo largo de cualquier dirección cristalográfica deseada.

Todos los espectros de RPE fueron tomados a temperatura ambiente. Como el $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es higroscópico, fué necesario proteger las muestras con "Rubber Cement", el cual es un pegamento que aísla de la humedad y tiene la ventaja de no presentar señales de RPE.

Para obtener el patrón de RPE de una muestra policristalina (polvo), se molieron pedazos monocristalinos en un mortero de ágata. El polvo resultante fué introducido en un

tubo de cuarzo posteriormente sellado y colocado en el interior de la cavidad para su estudio.

El proceso operativo del espectrómetro ya ha sido descrito con anterioridad (32,33) por lo que se omitirá en este trabajo.

C A P I T U L O 3

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Mediante técnicas como absorción óptica y dicroismo circular magnético, se ha observado la presencia del ión Eu^{2+} como impureza no intencional en algunas elpasolitas, como por ejemplo $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ y $\text{Cs}_2\text{NaEuBr}_6$ ⁽³⁴⁾; en $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$, se han observado líneas pertenecientes a la estructura hiperfina del Eu^{2+} por la técnica de RPE ⁽³⁵⁾ .

También se ha observado Eu^{2+} como impureza colateral en cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ a los que se les había incorporado intencionalmente Eu^{3+} ⁽³⁴⁾ . Sin embargo, no existen a la fecha reportes de estudios que establezcan la simetría del sitio que ocupa el ión Eu^{2+} , ni de ninguna otra impureza divalente en este tipo de redes, particularmente en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

El presente trabajo representa la primera caracterización completa del ion Eu^{2+} en una red del tipo elpasolita, determinándose la simetría del sitio ocupado por la impu

reza, los parámetros de campo eléctrico cristalino, la constante de acoplamiento hiperfino y el valor de g , empleando para ello la técnica de RPE

Los cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ no poseen planos de corte cizayante, por lo que orientar una dirección cristalográfica particular con respecto al campo magnético externo \vec{H} , es muy laborioso. El primer paso que se dió para orientar el cristal con respecto a \vec{H} fue encontrar la dirección cristalográfica en la que el espectro de RPE presenta un desdoblamiento máximo. Para la determinación de este desdoblamiento máximo, se hizo uso del análisis de patrones de polvos por RPE como técnica auxiliar. Para ello se trituró un monocristal del material hasta obtener un polvo fino.

El polvo está constituido por microcristales o orientados al azar, de modo que todas las orientaciones posibles de los microcristales con respecto al campo magnético externo contribuyen a la curva de absorción. Siendo anisotrópico el espectro de Eu^{2+} , las absorciones de RPE quedarán distribuidas sobre todo el intervalo de campo magnético, lo que va a enmascarar parte del espectro. Como la probabilidad de transición es una función que presenta singularidades en la dependencia angular, se puede demostrar ⁽³⁶⁾ que estas

singularidades coinciden con los ejes principales del sitio. Esto implica que estas absorciones destaquen en intensidad sobre el resto del espectro; en particular destaca la que corresponde al desdoblamiento máximo del espectro.

Habiendo determinado cual era el desdoblamiento máximo del espectro, el siguiente paso fue obtener los espectros de RPE de una muestra monocristalina de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Eu}^{2+}$, para distintas orientaciones de \vec{H} . Se giró la muestra en dos planos perpendiculares entre sí, como se explicó en la sección 2.2, hasta encontrar un espectro de RPE que presentara el desdoblamiento máximo ya determinado; este espectro se muestra en la Figura 3.1.

Para determinar a que dirección cristalográfica corresponde tal desdoblamiento, es común buscar la reproducción del espectro con desdoblamiento máximo girando el campo magnético externo con respecto a esta dirección, en diversos planos, para determinar el número de sitios cristalográficamente equivalentes. Se encontró que al girar el campo magnético externo 109.5° a partir de una dirección de desdoblamiento máximo, este espectro volvía a reproducirse. Con esto, quedó establecido que en este caso existen ejes de simetría separados 109.5° entre sí.

$\text{Cs}_2\text{Na Y Cl}_6 : \text{Eu}^{2+}$

H || [111]

$\nu = 9.3168 \text{ GHz}$

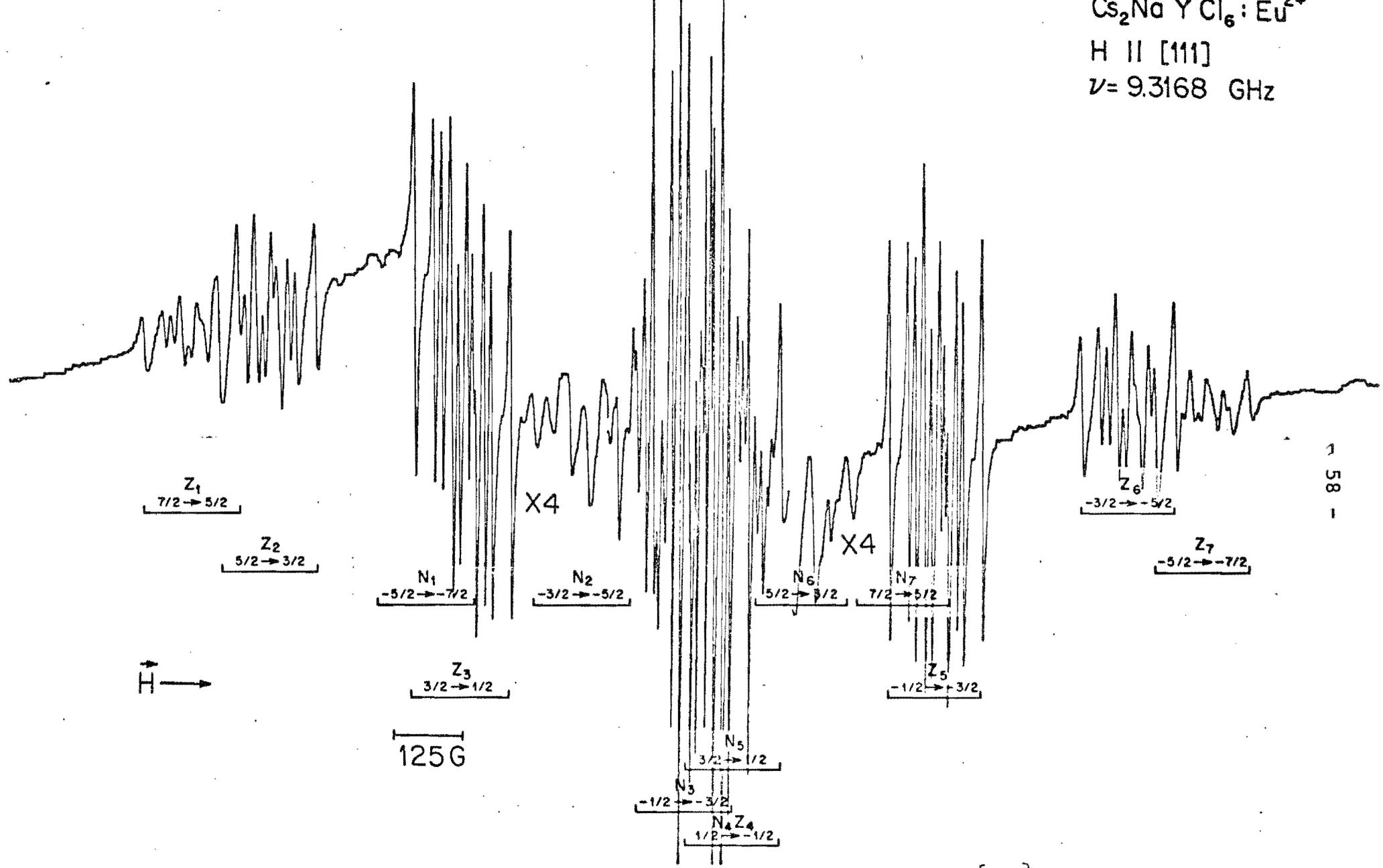


Fig. 3.1 . Espectro de RPE con \vec{H} paralelo a la direcci3n [111] .

De lo anterior se deduce como única posibilidad que estos ejes de máxima simetría del sitio pertenecen a la familia de direcciones $\langle 111 \rangle$ y además que la variación angular ocurre en un plano (110) pues solo en este caso dos direcciones cristalográficas distan 109.5° entre sí. La figura

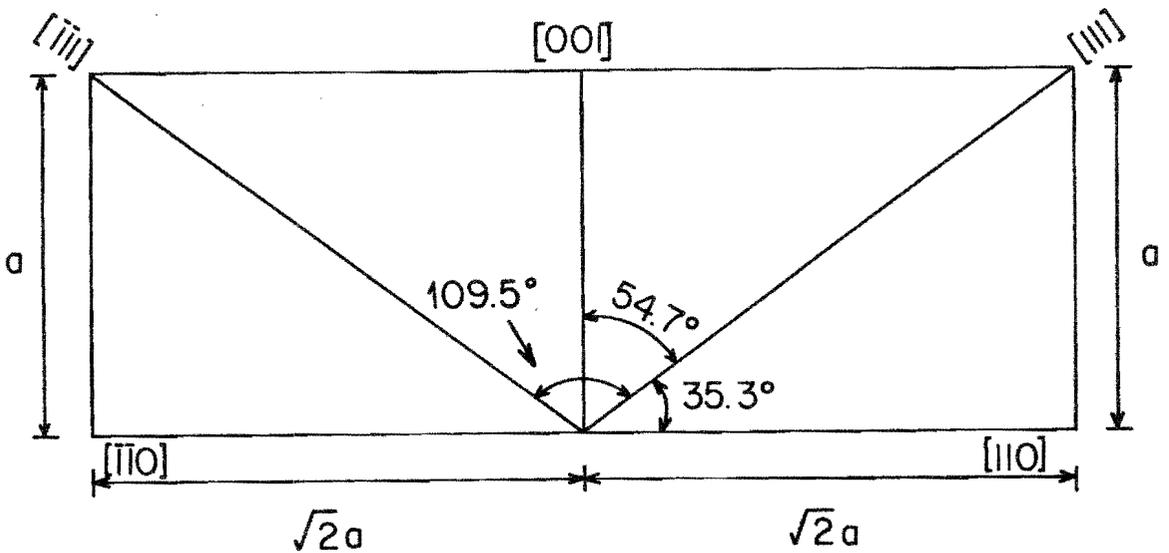


Fig. 3.2 . Plano (110) , direcciones cristalográficas contenidas en él: $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[001]$, $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ y separación angular entre ellas.

3.2 muestra un esquema del plano (110) en una celda cúbica, con las direcciones cristalográficas $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 001 \rangle$ contenidas en él, así como la separación angular entre ellas.

Lo anterior establece que el eje de máxima simetría del sitio ocupado por la impureza es un eje $\langle 111 \rangle$, y conduce a la conclusión de que la simetría del sitio es trigonal, pues como se mencionó en el capítulo 1, en una red cúbica un eje de máxima simetría a lo largo de una dirección $\langle 111 \rangle$ proviene de una distorsión trigonal de la celda unidad. Por lo tanto, la figura 3.1 corresponde a una orientación en que \vec{H} es paralelo a la dirección $\langle 111 \rangle$. Como la simetría del sitio es trigonal, para esta orientación del campo magnético externo se tienen dos contribuciones al espectro de RPE : una proveniente del sitio paralelo y otra de los sitios no paralelos, siendo la segunda tres veces más intensa que la primera.

Para identificar los grupos pertenecientes a cada sitio se hacen las siguientes consideraciones : los grupos paralelos se identifican observando que (a) tienen extremales de campo^{*}, y (b) no se desdoblan al mover el campo magnético fuera de la dirección $\langle 111 \rangle$. Estos grupos se denotan por Z en la figura 3.1. Los grupos no paralelos se identifican observando que : (a) no poseen extremales de campo y (b) se desdoblan rápidamente al mover el campo magnético externo fuera de la dirección $\langle 111 \rangle$. Estos grupos se denotan por N en la figura 3.1 .

*Se dice que una línea de RPE tiene una extremal de campo, cuando para ciertas orientaciones de H (paralelo a un eje del sitio) la posición en campo magnético de la línea alcanza un valor máximo (ó mínimo).

Por lo tanto en esta dirección el espectro de RPE deberá estar constituido teóricamente por dos grupos de siete transiciones finas, cada una de ellas desdoblada en principio en doce componentes hiperfinas, debido a la presencia de los isótopos Eu^{151} y Eu^{153} con espín nuclear $I=5/2$ y abundancia natural de 47.77% y 52.23% respectivamente. Sin embargo, aún en los grupos hiperfinos más aislados, las doce componentes no se resuelven debido a que hay traslape de líneas.

A partir de la orientación en que \vec{H} es paralelo a la dirección $[111]$, al girar \vec{H} en el plano (110) hacia la dirección $[001]$ (ver figura 3.2), se encuentra que las líneas Z se mueven hacia el centro del espectro, mientras que las N se desdoblan en dos componentes. De modo que para cualquier dirección intermedia entre la $[001]$ y la $[111]$ en el plano (110), la abundancia relativa de líneas es de 2:1:1,

Las líneas no degeneradas provienen de la no equivalencia de los sitios $[111]$ y $[\bar{1}\bar{1}1]$, en tanto que las doblemente degeneradas provienen de la equivalencia entre los sitios $[\bar{1}11]$ y $[1\bar{1}1]$ en ese plano.

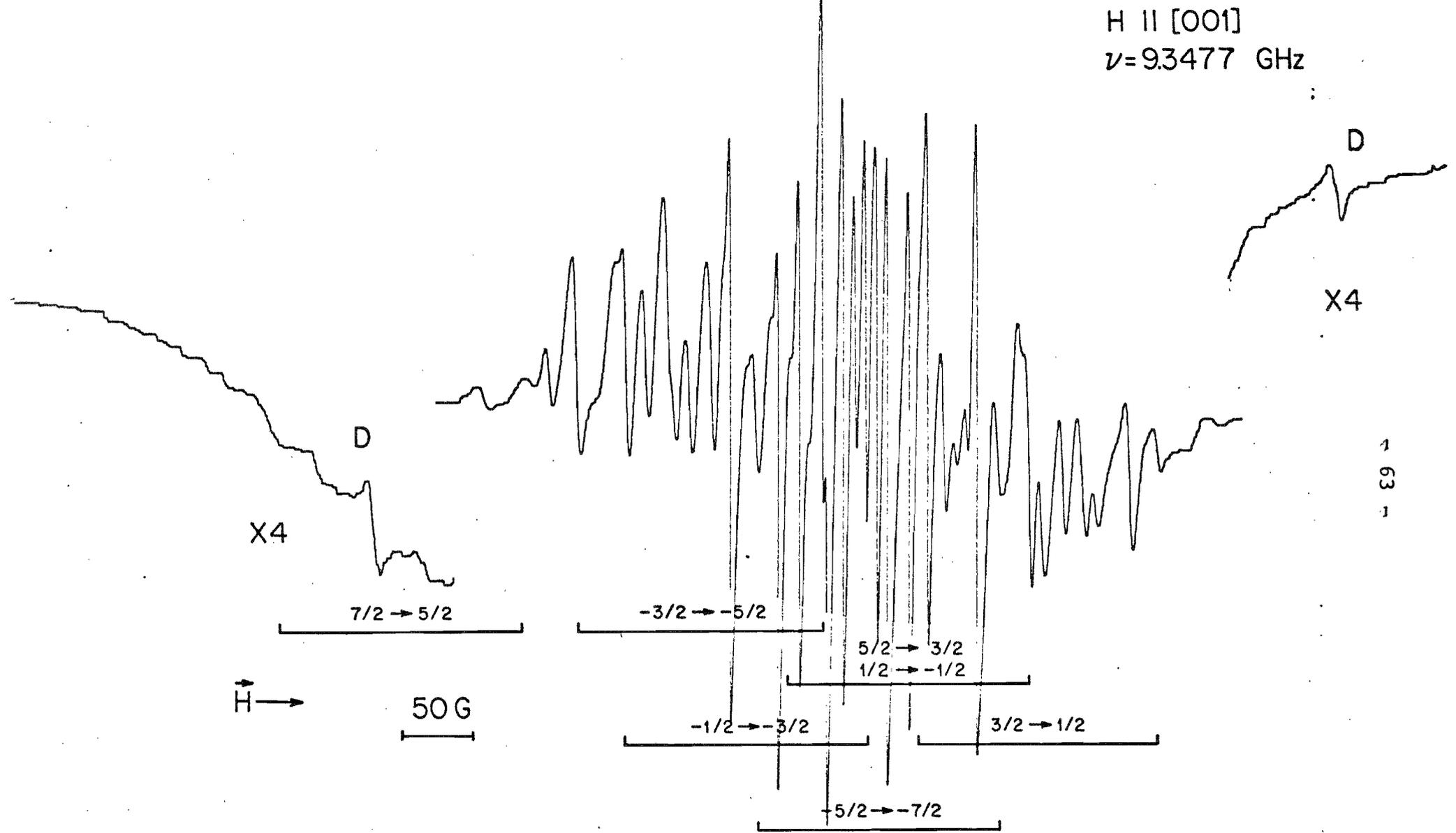
Cuando el campo magnético \vec{H} alcanza la dirección $\langle 001 \rangle$, los cuatro sitios anteriores se vuelven equivalentes. El espectro de RPE correspondiente a esta orientación

del campo magnético, mostrado en la Figura 3.3, consiste entonces de siete grupos hiperfinos. En este espectro se observan líneas individuales, denotadas por D, que no forman parte del espectro de Eu^{2+} . Estas líneas se identificaron como parte del espectro cúbico de Gd^{3+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, de acuerdo con el trabajo de O'Connor et al (37). A esta conclusión se llegó una vez que se comparó el comportamiento angular y la separación entre las líneas D con lo reportado en la referencia (37), resultando ser equivalente.

El gadolinio está presente en este caso como una impureza no intencional, proveniente del óxido de itrio que se utilizó para obtener el compuesto YCl_3 . La afirmación anterior se apoya en el hecho de que se ha encontrado que diferentes materiales cristalinos elaborados con óxido de itrio suelen contener gadolinio como impureza no intencional (38,39).

El ion Gd^{3+} es isoelectrónico al Eu^{2+} y tiene dos isótopos, Gd^{155} y Gd^{157} , de abundancia natural 14.7% y 15.7%, respectivamente. Ambos isótopos tienen un espín nuclear $I=3/2$ con momentos magnéticos pequeños, por lo que no siempre es posible observar las ocho componentes hiperfinas. En el espectro de la Figura 3.3 no se observan las demás líneas de estructura fina del Gd^{3+} porque su intensi

H II [001]
 $\nu = 9.3477$ GHz



63

Fig. 3.3 . Espectro de RPE con \vec{H} paralelo a la direcci3n [001] .

dad es pequeña y se enmascara en la líneas de Eu^{2+} . La dirección [001] corresponde a la dirección de máximo desdoblamiento para el ión Gd^{3+} en sitios cúbicos de la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ por lo que las líneas D representan el máximo desdoblamiento absoluto. Al orientar el campo magnético externo de manera que las líneas D presenten desdoblamiento máximo se tiene una manera de verificar que la dirección en que se está aplicando \vec{H} es efectivamente la dirección cristalográfica $\langle 001 \rangle$.

Girando el campo magnético 90° a partir de la dirección [001] en el plano (001) se alcanza la dirección [110] (ver Figura 3.2). La Figura 3.4 muestra el espectro de RPE de Eu^{2+} para la orientación en que \vec{H} es paralelo a la dirección [110]. En esta orientación se tiene la contribución al espectro de dos especies igualmente intensas con una relación de intensidades de 2:2. La degeneración doble de las líneas proviene de la equivalencia entre los sitios [111] y $[\bar{1}\bar{1}1]$ por una parte, y de la equivalencia entre los sitios $[\bar{1}11]$ y $[1\bar{1}1]$ por otra. Por lo tanto, el espectro teórico de RPE está constituido por dos grupos de siete transiciones finas, desdobladas en principio en doce componentes hiperfinas cada una. Las transiciones correspondien-

$\text{Cs}_2\text{Na Y Cl}_6 : \text{Eu}^{2+}$

H || [110]

$\nu = 9.3477 \text{ GHz}$

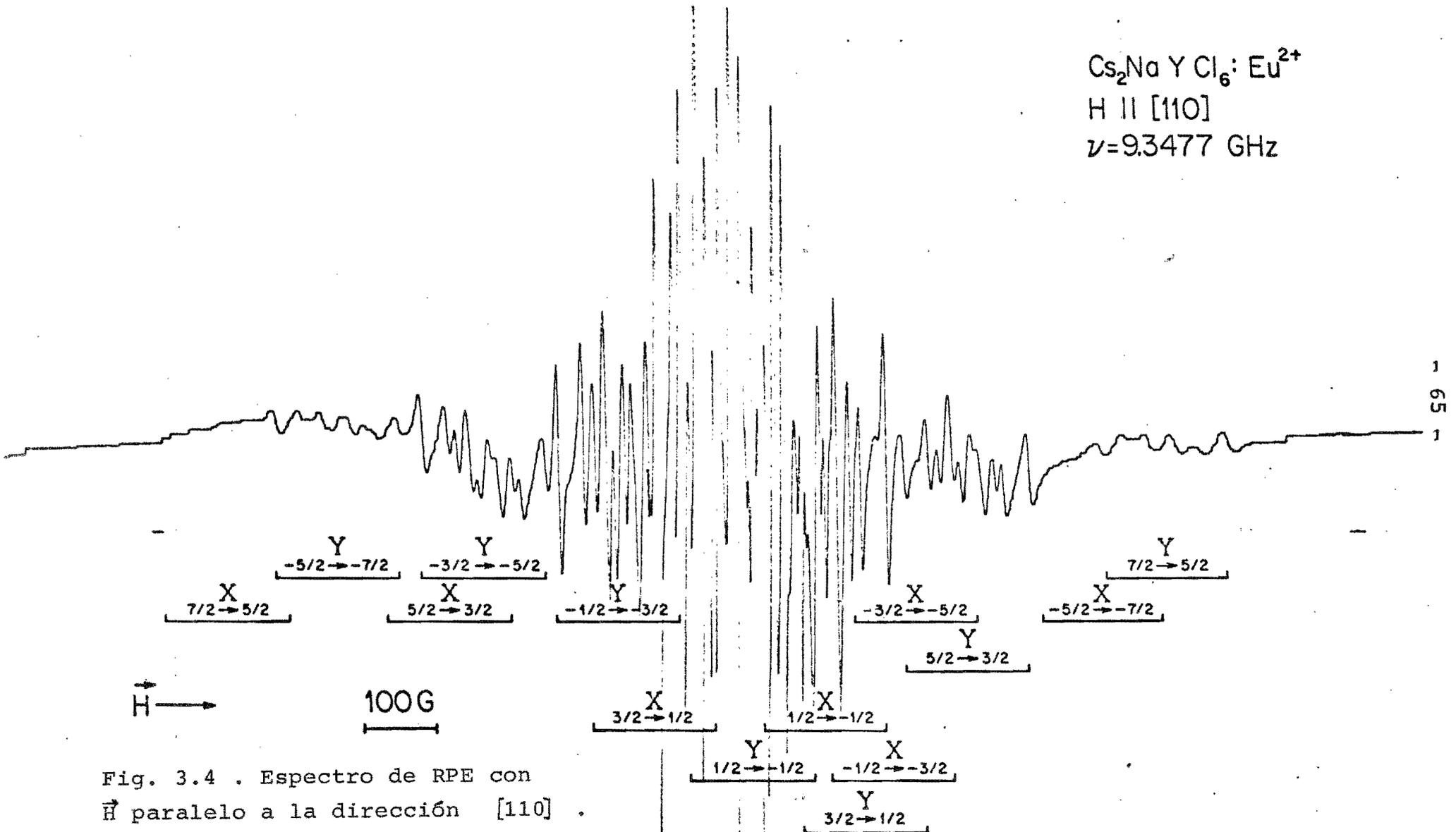


Fig. 3.4 . Espectro de RPE con \vec{H} paralelo a la direcci3n [110] .

tes a cada especie se denotan por X y Y en la Figura 3.4 .

Aunque lo más conveniente para completar una identificación es llevar a cabo la variación angular, en nuestro caso ésto no fué posible debido a varias causas: i) a la poca intensidad de las líneas, ii) al ensanchamiento de las líneas y su desaparición a nivel de ruido al desplazar el campo magnético fuera de las direcciones principales; iii) al traslape de las líneas hiperfinas de varios grupos finos. Sin embargo, para los pequeños segmentos de la variación angular que se pudieron realizar, se observó el comportamiento angular que se espera para un sitio con simetría trigonal.

De los grupos hiperfinos mas externos en la dirección [111] se obtuvieron las constantes hiperfinas de los dos isótopos del europio. Esto se hizo tomando en cuenta la separación entre las líneas más externas de cada grupo hiperfino y considerando que la corrección a segundo orden es despreciable ⁽⁴⁰⁾ . El promedio de las constantes hiperfinas así obtenidas se presenta en la tabla 3.1 .

	A(G)
^{151}Eu	34.1 ± 0.7
^{153}Eu	15.1 ± 0.6

Tabla 3.1 . Constantes hiperfinas promedio de los isótopos ^{151}Eu y ^{153}Eu .

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA
JUAN B. DE OYARZABAL

Para simplificar lo complicado de trabajar con doce líneas hiperfinas, se obtuvieron las posiciones en campo magnético que tendrían las líneas de estructura fina si el momento magnético nuclear fuera igual a cero. Todos los cálculos sucesivos se realizan bajo esta consideración, que no afecta al cálculo de los parámetros de campo eléctrico cristalino.

El proceso para obtener los valores finales de los parámetros b_n^m del hamiltoniano de espín para sitios con simetría trigonal, ecuación (3.1), puede dividirse en tres etapas.

$$\hat{\mathcal{N}} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + 1/3 b_2^0 O_2^0 + 1/60 [b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3] + \\ + 1/1260 [b_6^0 O_6^0 + b_6^3 O_6^3 + b_6^6 O_6^6] \quad (3.1)$$

Primero se determinaron valores de prueba para los parámetros b_2^0 , b_4^0 y b_4^3 del hamiltoniano (3.1) de la siguiente ma-

nera: De las expresiones de perturbación 1.18(a) y 1.18(b) se construyó el siguiente sistema de ecuaciones para b_2^0 y b_4^0 :

$$\begin{aligned} \frac{-5/2 \rightarrow -7/2}{H} - \frac{7/2 \rightarrow 5/2}{H} &= 12b_2^0 - 40b_4^0 \\ \frac{-3/2 \rightarrow -5/2}{H} - \frac{5/2 \rightarrow 3/2}{H} &= 8b_2^0 - 20b_4^0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde las posiciones en campo magnético de las transiciones señaladas se obtuvieron del espectro de RPE en la dirección [111], presumiendo que los grupos Z_1 y Z_7 corresponden a las transiciones $\pm 7/2 \rightarrow \pm 5/2$ y que los grupos Z_2 y Z_6 corresponden a las transiciones $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$, del sitio paralelo.

Los valores para b_2^0 y b_4^0 , encontrados a partir del sistema (3.2), se sustituyeron en la siguiente ecuación, obtenida de la ecuación 1.20(c) :

$$\frac{3/2 \rightarrow 1/2}{H} - \frac{-1/2 \rightarrow -3/2}{H} = 4/3b_2^0 + 0.2940b_4^0 - 0.6624b_4^3 \quad (3.3)$$

y las posiciones en campo magnético de las transiciones señaladas se obtuvieron considerando que los grupos N_3 y N_5 corresponden a las transiciones $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ de los sitios no paralelos, Figura 3.1. De este modo, se obtuvo un valor

de prueba para b_4^3 de la ecuación (3.3) .

En una segunda etapa se utilizó un programa de cómputo para localizar las posiciones de campo magnético en las que aparecen el resto de las transiciones para las direcciones [111], [001] y [110], usando como referencia la frecuencia de microondas empleada en el experimento. Este programa se alimenta con las posiciones en campo magnético de las líneas de estructura fina, los ángulos que forman los ejes del sitio con el campo magnético \vec{H} , los cosenos directores del campo de microondas relativo a los ejes del sitio y un conjunto de parámetros de prueba b_n^m obtenidos en la primera etapa. Con estos datos el programa construye la matriz de energía correspondiente al hamiltoniano (3.1) y calcula los ocho niveles de energía al efectuar la diagonalización exacta de la matriz. También calcula la frecuencia a la que ocurren las transiciones posibles así como las probabilidades de transición para cada campo magnético en particular.

En la tercera y última etapa se empleó un segundo programa que se alimenta con la frecuencia de operación de microondas, la posición en campo magnético de cada transición identificada mediante el primer programa, los ángulos que forman los ejes del sitio con el campo magnético exter-

no \vec{H} y un juego inicial de parámetros b_n^m . Este programa ajusta por mínimos cuadrados en forma iterativa hasta que obtiene un juego de parámetros b_n^m que minimiza la suma de las diferencias entre la frecuencia de microondas medida experimentalmente y la calculada para cada una de las transiciones.

Los parámetros del hamiltoniano (3.1) obtenidos, así como sus errores, se presentan en la tabla 3.2 .

g	1.993 ± 0.002
b_2^0 (10^{-4} cm^{-1})	162.8 ± 0.3
b_4^0 (10^{-4} cm^{-1})	-6.4 ± 0.2
b_4^3 (10^{-4} cm^{-1})	121 ± 4
b_6^0 (10^{-4} cm^{-1})	-0.5 ± 0.1
b_6^3 (10^{-4} cm^{-1})	33 ± 20
b_6^6 (10^{-4} cm^{-1})	31 ± 14

Tabla 3.2 . Valores finales de los parámetros del hamiltoniano de espín trigonal.

Los signos de los parámetros reportados en la tabla 3.2 son relativos. Para determinar los signos absolutos es necesario realizar el experimento de RPE a temperaturas suficiente -

mente bajas, cercanas a la de helio líquido.

De lo que se ha expuesto hasta aquí pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

Los espectros de RPE en cada una de las direcciones cristalográficas [111], [001] y [110], de las Figuras 3.1 , 3.3 y 3.4 pueden ser reproducidos con el juego de parámetros presentados en la tabla 3.2 .Estos parámetros corresponden al hamiltoniano de espín trigonal de la ecuación (3.1) que resulta ser el adecuado para describir la simetría del sitio ocupado por el ion Eu^{2+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

Como se discutió en la Introducción, una simetría trigonal puede originarse de alguna de las dos siguientes configuraciones para el ion Eu^{2+} en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$:

- i) El ion Eu^{2+} sustituye a un ion Cs^+ , originando una vacancia de Na^+ .
- ii) El ion Eu^{2+} sustituye a un ion Na^+ , originando una vacancia de Cs^+ .

La técnica de RPE no permite distinguir entre estas dos posibilidades. Una técnica que podría hacer la distinción es la de Doble Resonancia Electrón-Núcleo (ENDOR) (41) , mediante la cual podría determinarse la distancia de coordinación entre el ion Eu^{2+} y los iones Cl^- , siempre que fuera posible observar señales de ENDOR.

En este caso la configuración en la cual la distancia entre la impureza (Eu^{2+}) y su compensador (vacancia) es menor, resultó ser la más favorable, como era de esperarse por lo observado previamente en otros materiales como halogenuros alcalinos (10) .

Cuando se desarrolla un campo eléctrico cristallino cúbico con respecto a un eje $\langle 111 \rangle$ se encuentra que b_4^3 está dado en términos de b_4^0 por la siguiente relación (41) :

$$b_4^3 = -20\sqrt{2} b_4^0 \quad (3.4)$$

Desviaciones ligeras del parámetro b_4^3 con respecto a la relación (3.4) implican que la distorsión del sitio cúbico es pequeña. El valor de b_4^3 presentado en la tabla 3.2 es solamente 2/3 del valor obtenido através de la relación (3.4) . Por lo tanto, es de esperarse que la distorsión trigonal sea grande en este caso. Esto concuerda con la gran diferencia que se observa en el desdoblamiento total del espectro $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$.

Los cristales obtenidos durante los diversos crecimientos muestran una solubilidad baja del ion Eu^{2+} en sitios catiónicos de la red. A través de la intensidad de las líneas de RPE se estima que la concentración real de Eu^{2+} es menor que una parte por millón. En estas condiciones, se tie

ne que operar en los límites de detección por lo que la caracterización completa del sistema se vuelve muy difícil. Esto contrasta con la solubilidad del gadolinio (impureza trivalente) en el sistema, presente en este caso como impureza no intencional y cuyas intensidades son comparables a las del europio.

Dentro de las posibilidades para investigación que se derivan en forma natural de este trabajo, se pueden enumerar las siguientes:

1. Mejorar la técnica para lograr crecer cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ con concentraciones mayores de Eu^{2+} , de modo que las líneas de RPE tengan la intensidad adecuada para hacer una variación angular completa.
2. Someter estos materiales a irradiación para generar centros F y determinar curvas de coloración para este material. (Una curva de coloración es una gráfica de concentración de centros F contra dosis de irradiación). Esto permitirá estudiar a los centros F en este material, así como los mecanismos de coloración operantes, para compararlos con los que se presentan en otros materiales.
3. Una vez dominada la técnica de crecimiento de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ se tiene la posibilidad de realizar estudios análogos al

presente con otras impurezas y con otras redes isomorfas. Esto es, pueden crecense cristales con diferentes tierras raras y doparse éstos con diversas impurezas divalentes buscando que en alguna de ellas se obtenga una configuración en donde la impureza divalente ocupe el lugar del elemento trivalente de la matriz.

Por lo pronto, ya se han crecido cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopados con Mn^{2+} con los que será posible hacer un estudio análogo al realizado para Eu^{2+} .

4. Por último, es factible complementar los estudios con técnicas que analicen las propiedades ópticas del material $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopado con las impurezas ya mencionadas, Eu^{2+} y Mn^{2+} , u otras que resulte interesante estudiar.

Utilizando técnicas como absorción óptica o luminiscencia es posible determinar la alteración que sufren los niveles de energía del ion libre de la impureza correspondiente al ser sometido a un campo eléctrico cristalino de este tipo.

A P E N D I C E .

SISTEMA DE VACIO .

El sistema de vacío, ensamblado con el propósito de crecer cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ se encuentra constituido por las siguientes partes : caja de válvulas, bomba mecánica (BM), bomba de difusión (BD), y medidores de vacío : ion gauge (M) y termopar. Todo esto colocado sobre una plataforma móvil.

La distribución del sistema de vacío se muestra en la figura A.1.

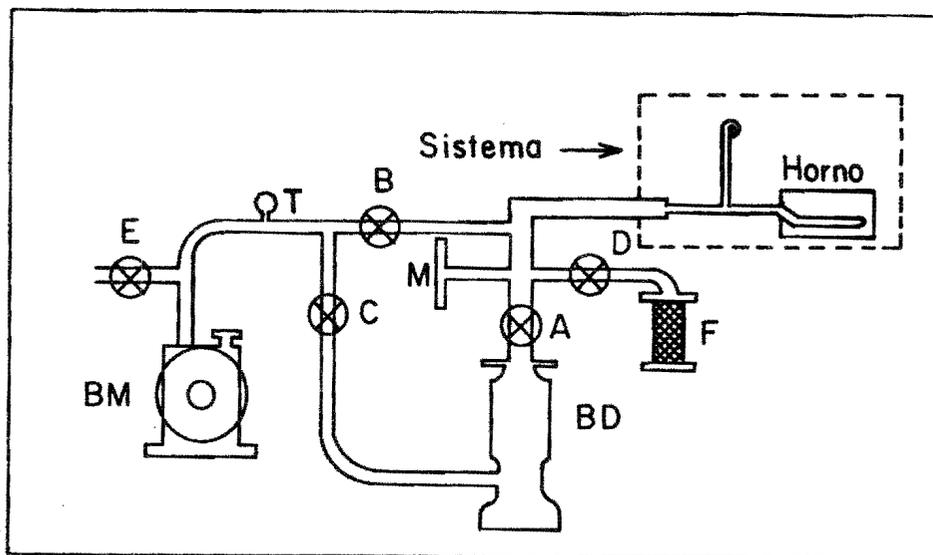


Fig. A.1 Distribución del sistema de vacío.

En la caja de válvulas se encuentran tres palancas mediante las cuales se operan cuatro válvulas A,B,C y D, mostradas en la figura A.1. Mediante estas válvulas se controla la trayectoria de extracción de gases entre la bomba mecánica, la de difusión y el sistema que se desea evacuar, que en este caso fué el tubo de dishidratación de la figura 2.1 y que se denominará como el sistema de aquí en adelante.

La bomba mecánica está conectada a la salida de los gases de la difusora y su propósito es el de mantener el interior de la bomba de difusión a una presión de operación (del orden de 10^{-3} Torr). También tiene como función la de realizar un bombeo al sistema previo al de difusión, al término del cual la presión del sistema es del orden de 10^{-3} Torr.

Características de la bomba mecánica :

Vacío alcanzable	1×10^{-3} Torr
Velocidad de bombeo	150 l/min.
Volumen de aceite	2l

La bomba de difusión está conectada directamente al sistema y es la responsable de mantener la presión del mismo por abajo de 10^{-5} Torr durante todo el proceso de purificación descrito en el capítulo 2.

Características de la bomba de difusión :

Tipo Bomba de difusión de tipo fraccional
de tres pulgadas de aceite,
Vacío alcanzable 3×10^{-7} Torr.
Velocidad de bombeo 225 l/seg,
Potencia eléctrica 400 W

Para medir la presión se utilizaron dos medidores con sus respectivas fuentes : un termopar situado entre el sistema y la bomba mecánica (o la difusora) y una bomba iónica (ion gauge) colocado próximo al sistema. El medidor de termopar permite medir presiones de hasta 10^{-3} Torr, mientras que con la bomba iónica se pueden medir presiones en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-9} Torr.

BIBLIOGRAFIA

1. M. E. Hendricks, E. R. Jones Jr., J. A. Stone,
D. G. Karraker
J. Chem. Phys. 60, 2095 (1974)
2. M. V. Hoehnand, D. G. Karraker
J. Chem. Phys. 60, 393 (1974)
3. K. W. Bagnall, J. B. Laidler, M. A. A. Stewart
J. Chem. Soc. A, 133 (1968)
4. L. R. Morss, J. Fuger
Inor. Chem. 8, 1433 (1969)
5. L. R. Morss, M. Siegal, L. Stenger, N. Edelstein
Inorg. Chem. 9, 1771 (1970)
6. R. W. Schwartz, N. J. Hill
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 70, 124 (1974)
7. R. W. Schwartz, P. N. Schatz
Phys. Rev. B 8, 3229 (1973)
8. B. Bleaney, F. R. S., A. G. Stephen, Sung Ho Choh,
M. R. Wells
Proc. R. Soc. Lond. A376, 253 (1981)
9. R. W. Schwartz
Inorg. Chem. 15, 2817 (1976)

10. G. D. Watkins
Phys. Rev. 113, 79 (1959)
11. J. H. Schulman, W. D. Compton
"Color Centers in Solids", Mcmillan, New York (1962)
12. L.F. Mollenauer, D. H. Olson
Appl. Phys. Lett. 24, 8 (1974)
13. G. Gramm
Phys. Lett. 8, 157 (1964)
14. G. C. Bjorklund, L. F. Mollenauer, W. J. Tomlinson
Appl. Phys. Lett. 29, 116 (1976)
15. J. E. Wertz, J. R. Bolton
"Electron Spin Resonance", Mc Graw Hill (1972)
16. A. S. Davydov
"Quantum Mechanics", 2nd. Edition D. Ter HAAR
Pergamon Press (1965)
17. B. R. Judd,
Proc. Roy. Soc. A227, 552 (1955)
18. J. H. Van Vleck
Phys. Rev. 57, 426 (1940)
19. M. H. L. Pryce
Phys. Rev. 80, 1197 (1950)

20. H. Watanabe
Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 18, 405 (1957)
21. B. G. Wybourne
Phys. Rev. 148, 317 (1966)
22. M. T. Huchins
Solid State Physics 16, 227 Academic Press (1964)
23. K. W. H. Stevens
Proc. Phys. Soc. London Sect. A65, 209 (1952)
24. R. J. Elliot, K. W. H. Stevens
Proc. Phys. Soc. London Ser A 218, 553 (1953)
25. E. Muñoz, J. L. Boldú
Kinam 2, 415 (1980)
26. A. R. Edmonds
"Angular Momentum in Quantum Mechanics"
Princeton, University Press (1957)
27. H. A. Buckmaster
Can. J. Phys. 40, 1670 (1962)
28. H. A. Buckmaster
Can. J. Phys. 42, 386 (1964)
29. H. A. Buckmaster
Can. J. Phys. 44, 2525 (1966)
30. D. A. Jones, J. M. Baker, D. F. D. Pope
Proc. Phys. Soc. 74, 249 (1959)

31. M. H. Weiler, D. W. Wylie
Proc. Phys. Soc. 85, 608 (1965)
32. R. J. R. Gleason
Tesis licenciatura
33. O. Pérez
Tesis licenciatura
34. A. K. Banerjee, R. W. Schwartz
J. Phys. and Chem. Solids 42, 1057 (1981)
35. H. J. Glaser, D. Z. Geist
Naturforsch. 20a, 842 (1965)
36. R. W. Reynolds, L. A. Boatner, C. B. Finch,
A. Chatelain, M. M. Abraham
J. Chem. Phys. 56, 5607 (1972)
37. C. J. O'Connor, R. L. Carlin, R. W. Schwartz
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 361 (1977)
38. M. Rappaz, J. O. Ramey, L. A. Boatner, M. M. Abraham
J. Chem. Phys. 76, 40 (1982)
39. J. L. Boldú, E. Muñoz, M. M. Abraham, L. A. Boatner
J. Chem. Phys. (aceptado para publicación)
40. R. Lacroix
Helv. Phys. Acta 30, 374 (1957)

41. A. Abragam, B. Bleaney

"Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions"

Clarendon Press, Oxford (1970)