

C1-62)

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS



EFFECTO JAHN - TELLER SOBRE LA ESTRUCTURA  
HIPERFINA TRANSFERIDA EN  $Fe^{2+} : KMgF_3$

**T E S I S**  
que para optar por el título de:  
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)  
p r e s e n t a  
**HECTOR O. MURRIETA SANCHEZ**

México, D. F.

1978



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.

A MIS PADRES.

A MI ESPOSA CRISTINA.

A MIS HIJOS HECTOR Y PATRICIA.

A MI INICIADOR SERGIO REYES.

A TODOS MIS AMIGOS.

### AGRADECIMIENTOS.

Mi agradecimiento más profundo a mi esposa Cristina por su infinita paciencia y colaboración.

Quiero hacer patente mi agradecimiento al Dr. John Owen de los Clarendon Laboratory, Oxford, Inglaterra por las facilidades y hospitalidad brindadas durante la realización de la parte experimental de este trabajo. Asimismo quiero agradecer a los Drs. J. Flores V. y E. Muñoz P. por el apoyo a mi comisión al extranjero por un año.

También quiero agradecer a los Drs. G. Aguilar S., U. Oseguera V., J. Rubio O. y C. Ruiz M por el tiempo dedicado a valiosas discusiones así como al Fís. S. Galindo U. por la ayuda brindada para tomar las primeras medidas que se hicieron sobre este trabajo y al Mat. A. Gamietea por los programas para el cálculo de los  $K'_p S$ .

Mi agradecimiento también a todas aquellas personas que de una u otra forma hicieron posible este trabajo, en particular a las Srítas. A. Arglles y L. Magos por mecanografiar este trabajo.

Héctor Murrieta Sánchez.

INDICE.

| <u>CAPITULO.</u>  | <u>PAGINA.</u> |
|---|----------------|
| I) INTRODUCCION. - - - - -  | 1.             |
| II) TEORIA.   |                |
| IIa1) El teorema Jahn-Teller. - - - - -   | 4.             |
| IIa2) El modelo cuasi-molecular. - - - - -  | 9.             |
| IIa3) Efecto Jahn-Teller estático y dinámico. -   | 16.            |
| IIa4) Efecto Jahn-Teller en el caso de un --<br>estado orbital electrónico triplemente<br>degenerado. - - - - - | 29.            |
| IIa5) Efecto Ham. - - - - -   | 33.            |
| IIa6) Acoplamiento $T \otimes T_2$ - - - - -  | 37.            |
| IIa7) Efectos del acoplamiento Jahn-Teller<br>sobre el espectro de R. P. E. - - - - -                           | 42.            |
| IIb1) Introducción a los efectos de covalen<br>cia. - - - - -   | 45.            |
| IIb2) Modelos teóricos sobre covalencia. - - - -  | 48.            |
| IIb3) Efectos de covalencia sobre el espectro<br>de R. P. E. - - - - -  | 63.            |
| III) RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.   |                |
| IIIa) Introducción. - - - - -   | 74.            |
| IIIb) Resultados experimentales. - - - - -  | 79.            |
| IIIc) Discusión. - - - - -  | 88.            |
| IV. CONCLUSIONES. - - - - -   | 109.           |

## 1) INTRODUCCION

El  $\text{Fe}^{2+}$  como ion libre tiene como término base  $^5D$  correspondiente a la configuración  $3d^6$ . En presencia de un campo cristalino cúbico este término se desdobra en un estado doblemente degenerado y otro triplemente degenerado, los cuales son etiquetados de acuerdo a las propiedades de simetría de sus correspondientes orbitales en el grupo cúbico  $O_h$ , siendo la nomenclatura  $E_g$  y  $T_{2g}$  respectivamente. La degeneración de espín es  $2S+1=5$  para cada uno de ellos y siendo el estado de más baja energía el  $T_{2g}$  la interacción espín-orbita rompe la degeneración en primer orden dando como estados  $T_{2g50}$ ;  $E_{g50}$ ,  $T_{1g50}$  (degenerados a primer orden);  $A_{1g50}$ ,  $T_{1g50}$ ,  $T_{2g50}$  (degenerados a primer orden). Como el estado base resultante queda otra vez triplemente degenerado el ion queda sujeto al efecto Jahn-Teller. Al expresar dicho acoplamiento a través de términos de primer orden en  $\partial V / \partial Q_k$  e incluir los términos de energía elástica y cinética nuclear el Hamiltoniano del sistema conserva la simetría cúbica, por lo cual el estado base resultante del acoplamiento vibracional y electrónico sigue poseyendo una degeneración triple, indicando ahora el estado como  $\Gamma_{5g}$ .

F. Ham demostró que el efecto Jahn-Teller puede dar lugar a una extinción del momento angular del estado base y por tanto a una modificación substancial de los valores predichos por la teoría para constantes tales como el factor espectros-

cóptico  $g$ , el desdoblamiento espín-órbita, etc. Tales efectos fueron comprobados en  $MgO : Fe^{2+}$  por diversos autores.

J. Valín y W. Piper buscaron comprobar estos efectos en otro sistema, a saber,  $KMgF_3 : Fe^{2+}$ , por medio de resonancia paramagnética electrónica. Dichos autores encontraron un valor  $g$  de 3.36 que es un 5% más pequeño que el valor 3.53 predicho por la teoría de campo cristalino.

Sin embargo, durante la realización del trabajo de Valín y Piper no fue observada ninguna evidencia de estructura hiperfina debida a una mezcla covalente entre los orbitales 3d y los orbitales de los ligantes,  $F^-$ . Por otro lado, otros iones 3d sí muestran tales efectos covalentes en este tipo de redes, no solamente a través de una estructura superhiperfina, sino también por una reducción del valor  $g$  así como de otras constantes.

Así pues, fue la búsqueda de dicha interacción superhiperfina lo que motivó el trabajo de esta tesis, así como también discernir si la reducción del valor  $g$  era debida esencialmente al efecto Jahn-Teller, ó a covalencia, o bien a una combinación de ellos, y por otro lado buscar cual era la influencia del efecto Jahn-Teller sobre los posibles mecanismos de la interacción superhiperfina.

La tesis fue dividida como sigue: una primera sección donde se dan los elementos necesarios para entender el efecto Jahn-Teller; la siguiente sección presenta una discusión de los efectos de covalencia en cristales "iónicos". Estas

secciones son importantes porque dan los elementos de juicio necesarios para la discusión de los resultados experimentales presentados en la parte III. Finalmente se presentan las conclusiones y la bibliografía correspondiente.

## II) Teoría

### IIa) Introducción a la teoría del Efecto Jahn-Teller.

#### a1) El Teorema Jahn-Teller.

La resonancia paramagnética electrónica de los metales de transición se puede estudiar adecuadamente cuando el ión paramagnético se encuentra colocado en un sitio de una red diamagnética. En la práctica, con objeto de reducir las interacciones magnéticas entre estos iones, se emplean muestras diluidas quedando de esta forma rodeado el ión impureza por un determinado arreglo geométrico de iones diamagnéticos. Estos últimos modificarán entonces las propiedades magnéticas del ión metálico. Dicha influencia sobre la función de onda electrónica del ión impureza se puede describir por medio de la llamada teoría de campo cristalino.

La suposición básica de la teoría de campo cristalino, es que en un cristal los orbitales de un metal de transición conservan su identidad, produciendo los iones de la red una distribución de potencial electrostático<sup>(1)</sup> con una simetría dada en el sitio ocupado por la impureza, siendo entonces este campo cristalino el responsable por el desdoblamiento que sufren los niveles de energía del ión central ó impureza. Se han hecho correcciones a esta teoría tales como el permitir una distribución de carga de los ligantes<sup>(2)</sup> y no considerarlos simplemente como una carga puntual además de incluir posibles efectos de covalencia<sup>(3)</sup>.

En todas estas aproximaciones se considera la latiz cristalina como si fuese estática y en un buen número de casos los resultados son satisfactorios. Este tipo de cálculos se basa en la validéz de la aproximación Born-Oppenheimer<sup>(4)</sup>.

La aproximación Born-Oppenheimer consiste en calcular las energías electrónicas para una configuración dada de **equilibrio de los ligantes** y luego incluir por perturbaciones cualquier cambio en la configuración nuclear. Es decir, consideremos por ejemplo un complejo AB (donde A es el ión central y B sus ligantes en coordinación octahedral) como una molécula, suponiendo que la influencia de los otros iones de la red es mucho muy pequeña. Entonces el Hamiltoniano que describe esta molécula será:

$$\mathcal{H} = T_e(\mathbf{p}) + T_N(\mathbf{P}) + V_e(\mathbf{q}) + V_N(\mathbf{Q}) + V_{eN}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (\text{IIa-1})$$

eliminando por el momento las interacciones magnéticas que son pequeñas frente a estos términos. En esta ecuación  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{P}$  son los momentos conjugados a  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{Q}$  respectivamente y  $T$  y  $V$  representan las energías cinéticas y Coulombianas, electrónicas y nucleares. De acuerdo a la aproximación Born-Oppenheimer se les da entonces un valor fijo a las coordenadas nucleares  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}'$  y se diagonaliza el Hamiltoniano electrónico:

$$\mathcal{H}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}') = \mathcal{H} - T_N(\mathbf{P}) = T_e(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}, \mathbf{Q}') \quad (\text{IIa-2})$$

Ahora bien, supongamos que  $\Psi(\eta, Q')$  es una eigenfunción de este Hamiltoniano, la cual depende paramétricamente de  $Q$ , y que corresponde a un eigenvalor  $E_e(Q')$ . Repitiendo este procedimiento para diferentes valores de  $Q$  es posible entonces encontrar la forma de la función  $E_e(Q)$ , la cual es una función continua de las coordenadas nucleares.

Las eigenfunciones del Hamiltoniano (IIa-1) se aproximan como:

$$\Phi(\eta, Q) = \Psi(\eta, Q) \chi(Q) \quad (\text{IIa-3})$$

donde las eigenfunciones vibracionales  $\chi(Q)$  satisfacen la ecuación:

$$[U_e(Q) + T_n(P)] \chi(Q) = E \chi(Q) \quad (\text{IIa-4})$$

siendo  $E$  el eigenvalor del estado vibronico  $\Phi(\eta, Q)$  y

$U_e(Q)$  está dado por:

$$U_e(Q) = E_e(Q) + \int \Psi^*(\eta, Q) T_n(P) \Psi(\eta, Q) d^3\eta \quad (\text{IIa-5})$$

y representa el potencial efectivo en el cual se mueven los núcleos del complejo y donde el último término normalmente se ignora.

Este tratamiento fue justificado formalmente usando teoría de perturbaciones al desarrollar como una serie de potencias en  $(m/M)^{1/4}$ , donde  $m$  es la masa electrónica y  $M$  la nuclear, las funciones de onda y la energía que aparecen en la solución de la ec. (IIa-1). Físicamente se puede decir que como las masas nucleares son mucho mayores que las electrónicas,

Los electrones efectúan un gran número de ciclos en el tiempo requerido para que una configuración nuclear dada cambie de manera apreciable y por tanto podemos cuantizar el movimiento electrónico para una configuración nuclear fija y luego usar  $E_e$  como la función de energía potencial que determina el movimiento de los núcleos. Si el ión central es un ión diamagnético cuyo estado base es un estado no degenerado la configuración de equilibrio del complejo en general ocurrirá para un conjunto de valores de las  $Q$ , para los cuales  $U_e(Q)$  es un mínimo, tales que el complejo posee una alta simetría como la cúbica, por ejemplo.

Ahora bien, para que la aproximación Born-Oppenheimer sea válida es necesario que la diferencia en energías entre los niveles electrónicos del sistema, al menos aquellos que están acoplados por cambios en las  $Q$ , sea mucho mayor que la energía de los fonones de la red.

En el caso de un sistema de estados electrónicos degenerados o cuasi-degenerados la aproximación Born-Oppenheimer ya no es válida. Pero sin embargo las eigenfunciones vibrónicas se pueden escribir como una combinación de productos Born-Oppenheimer<sup>(5)</sup>, ec. (IIa-3). Supongamos por ejemplo un sistema con dos eigenestados electrónicos  $\Psi_1(r, Q)$  y  $\Psi_2(r, Q)$  con energías  $E_{e1}(Q)$  y  $E_{e2}(Q)$  tales que  $|E_{e1}(Q) - E_{e2}(Q)| \sim \hbar\omega$  (energía de los fonones de la red), en este caso y por analogía con la ecuación (IIa-3) podemos suponer que una solución aproximada la podemos escribir como:

$$\Psi(r, Q) = \Psi_1(r, Q) \psi_1(Q) + \Psi_2(r, Q) \psi_2(Q) \quad (\text{IIa-6})$$

Con esta clase de solución las  $\Psi_i(Q)$  satisfacen ahora un par de ecuaciones diferenciales acopladas en lugar de la ecuación (IIa-4), y por otro lado cualquier elemento de matriz de un operador electrónico evaluado con  $\Psi(Q)$  dependerá de las propiedades de las  $\Psi_i(Q)$ , i.e.

$$\langle \Psi | O_e | \Psi \rangle \neq \langle \Psi | O_e | \Psi \rangle \quad (\text{IIa-7})$$

donde  $O_e$  es un operador electrónico. Consecuentemente podemos esperar correcciones dinámicas significativas a los elementos de matriz de los operadores electrónicos que caracterizan las propiedades de un sistema, cuando éste presenta una cierta degeneración en los estados electrónicos.

La magnitud del acoplamiento electrón red será la que determine los posibles cambios en las propiedades electrónicas del sistema y en particular si existe alguna configuración del complejo para la cual la energía del mismo puede ser disminuida con respecto al caso en que tal interacción no existe.

El teorema Jahn-Teller<sup>(6)</sup> es un teorema de existencia, el cual fue probado examinando las propiedades de los grupos puntuales de simetría en cada caso posible donde existía al menos un modo de distorsión tal que produjese un desdoblamiento lineal del estado electrónico degenerado. Dicho teorema dice:

"Si una molécula o defecto cristalino tiene una degeneración orbital electrónica cuando los núcleos están en una configuración simétrica, entonces la molécula o defecto es inestable con respecto, al menos, a un desplazamiento asimétrico de los

núcleos lo cual rompe la degeneración. La única excepción a la regla es la molécula lineal".

En esta forma el teorema Jahn-Teller se aplica solo a sistemas electrónicos que poseen degeneración orbital. El mismo teorema se puede aplicar a sistemas con degeneración de spin, excepto a sistemas con degeneración Kramers<sup>(7)</sup>, como fue probado por Jahn<sup>(8)</sup>. Sin embargo el acoplamiento directo entre spin y distorsiones de la red es tan pequeño que en la práctica el efecto Jahn-Teller para sistemas que solo poseen degeneración de spin es ignorable.

La inestabilidad del complejo se presenta debido a que un desdoblamiento lineal de un nivel necesariamente conduce a un estado con una energía más baja que la del nivel original, permaneciendo el centro de gravedad de este inalterado a primer orden. Es decir, debido a la presencia de un estado electrónico degenerado ahora contribuirán términos lineales en el desarrollo de la energía potencial al incluir los desplazamientos vibracionales de los ligantes, tales términos son de tipo

$\langle \Psi | Q \frac{\partial U}{\partial Q} | \Psi \rangle$  modificando en consecuencia la condición de equilibrio  $\partial U_e / \partial Q = 0$ .

#### a2) Modelo cuasi-molecular.

Para describir el complejo  $AB_6$  consideremos el marco de referencia mostrado en la figura (1). En este marco el potencial instantáneo visto por un electrón,  $V(\underline{r}, \underline{R})$ , donde  $\underline{r}$  representa las coordenadas electrónicas y  $\underline{R}$  las nucleares, lo

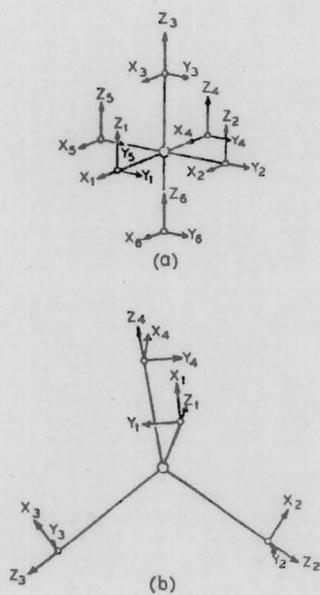


Fig. 1. Sistemas de referencia para complejos octaédricos  $AB_6$  (a) y tetraédricos  $AB_4$  (b).

podemos escribir como:

$$V(\underline{r}, \underline{R}) = V(\underline{r}, \underline{R}_0) + \sum_{i, \alpha} R_{i, \alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial R_{i, \alpha}} \right|_{R_0} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ \alpha, \beta}} R_{i, \alpha} R_{j, \beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_{i, \alpha} \partial R_{j, \beta}} \right|_{R_0} + \dots \quad (IIa-8)$$

para pequeños desplazamientos nucleares de su posición promedio  $\underline{R}_0$ . El primer término corresponde al potencial estático visto por los electrones como si los núcleos estuvieran fijos en sus posiciones promedio, mientras que los restantes los podemos interpretar como aquella parte dinámica debido a los desplazamientos nucleares.

Como ya se dijo se puede considerar que la contribución principal proviene de los primeros vecinos y por tanto considerar al complejo  $AB_6$  como si fuese una molécula. Por otro lado la descripción de  $V$  en coordenadas cartesianas no es conveniente en la práctica, por lo cual se acostumbra introducir combinaciones lineales de los desplazamientos que transformen de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo  $O_h$ . Dichas combinaciones son las coordenadas normales del sistema,  $Q_k$ .

Las coordenadas normales de una molécula  $AB_6$ <sup>(9)</sup> se muestran en la Tabla I y los correspondientes modos normales en la fig. 2.

En realidad esta aproximación es una simplificación considerable del problema, ya que el acoplamiento de los estados electrónicos ocurre con todos los modos normales de la red. Pero sin embargo podemos suponer que estos modos (los correspondientes a  $AB_6$ ) son modos cuasi-locales. El hecho de intro

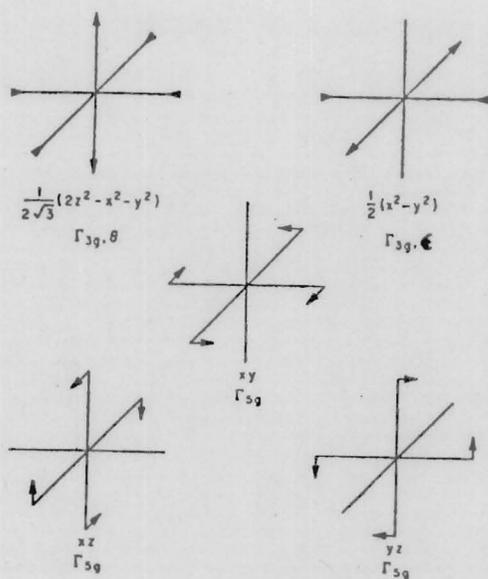


Fig. 2. Modos normales de vibración de un complejo octahedral.

TABLA I.

|          |                    |   |
|----------|--------------------|---|
| $Q_1$    | $\tau_{10}$        | $(x_1 - x_4 + y_2 - y_5 + z_3 - z_6)/6^{1/2}$   |
| $Q_2$    | $e_g(\ominus)$     | $(x_1 - x_4 - y_2 + y_5)/2$                     |
| $Q_3$    | $e_g(\oplus)$      | $(2z_3 - 2z_6 - x_1 + x_4 - y_2 + y_5)/3^{1/2}$ |
| $Q_4$    | $\tau_{2g}(\xi)$   | $(z_2 - z_5 + y_3 - y_6)/2$                     |
| $Q_5$    | $\tau_{2g}(\eta)$  | $(x_3 - x_6 + z_1 - z_4)/2$                     |
| $Q_6$    | $\tau_{2g}(\zeta)$ | $(y_1 - y_4 + x_2 - x_5)/2$                     |
| $Q_7$    | $\tau_{1g}^a(x)$   | $(x_2 + x_3 + x_5 + x_6)/2$                     |
| $Q_8$    | $\tau_{1g}^a(y)$   | $(y_1 + y_3 + y_4 + y_6)/2$                     |
| $Q_9$    | $\tau_{1g}^a(z)$   | $(z_1 + z_2 + z_4 + z_5)/2$                     |
| $Q_{10}$ | $\tau_{1g}^b(x)$   | $(x_1 + x_4)/2^{1/2}$                           |
| $Q_{11}$ | $\tau_{1g}^b(y)$   | $(y_2 + y_5)/2^{1/2}$                           |
| $Q_{12}$ | $\tau_{1g}^b(z)$   | $(z_3 + z_6)/2^{1/2}$                           |
| $Q_{13}$ | $\tau_{2g}(\xi)$   | $(x_2 + x_3 - x_5 - x_6)/2$                     |
| $Q_{14}$ | $\tau_{2g}(\eta)$  | $(y_2 + y_6 - y_1 - y_4)/2$                     |
| $Q_{15}$ | $\tau_{2g}(\zeta)$ | $(z_1 + z_4 - z_2 - z_5)/2$                     |

ducir una impureza en el cristal va a alterar algunos de los modos normales del cristal perfecto<sup>(10)</sup> debido a la pérdida de periodicidad translacional en el sitio de la impureza, pero por otro lado es de esperarse que el cambio de la amplitud de oscilación decaiga rápidamente con la distancia al defecto. Solo en casos muy simples y utilizando la técnica de funciones de Green se ha resuelto el problema de los modos normales de una red con impurezas. En particular si estas soluciones se encuentran fuera del intervalo de las frecuencias de los modos normales del cristal perfecto, se les llama modos locales. Por otro lado si las frecuencias caen en el intervalo permitido se les llama modos cuasi-locales.

Bajo estos argumentos podemos reescribir el potencial en términos de las coordenadas normales como:

$$V(q, Q) = V(q, Q_0) + \sum_k Q_k \left. \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right|_{Q_0} + \frac{1}{2} \sum_k \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 + \dots \quad (IIa-9)$$

donde  $Q_0$  representa la configuración simétrica.

Los electrones del complejo pueden clasificarse en dos categorías con objeto de simplificar el problema<sup>(11)</sup>, una incluye todos aquellos electrones que se encuentran formando capas cerradas, i.e. sistemas no degenerados, y por otro lado aquella formada por los electrones del complejo que son susceptibles al efecto Jahn-Teller. Al primer grupo se le denomina como electrones "pasivos", mientras que al segundo se le denomina como electrones "activos".

En estas condiciones el Hamiltoniano efectivo<sup>(11)</sup> que

notar que el concepto de fuerza generalizada se emplea más con fines didácticos que prácticos<sup>(13)</sup>, pues esta idea se basa en el teorema Hellmann-Feynman<sup>(14)</sup> que nos da la fuerza que actúa sobre un átomo en el sentido en que se incrementa la coordenada  $Q_k$ :  $F_k = -\langle i | \frac{\partial V}{\partial Q_k} | i \rangle$  pero esta ec. es válida solo para eigenfunciones electrónicas exactas<sup>(15)</sup>, cosa que en un sólido no es conocida).

Usando teoría de grupos Jahn y Teller demostraron que si se enumeraban todas las coordenadas normales (o mas bien - sus representaciones irreducibles) de toda molécula posible, siempre existe al menos un desplazamiento distinto al totalmente simétrico, cuya representación irreducible está contenida en la reducción del producto directo  $\Gamma \times \Gamma$  de cualquier representación irreducible degenerada.

Volviendo a la ec. (IIa-10), si  $E_0$  es un eigenvalor de  $\mathcal{H}_S$  con una degeneración  $g$  cuyas eigenfunciones generan la representación  $\Gamma$ , los elementos de matriz del Hamiltoniano efectivo a primer orden en teoría de perturbaciones será:

$$\mathcal{H}_{ij}^{(1)} = E_0 \delta_{ij} + \sum_k h_{ij}(k) Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \delta_{ij} \quad (\text{IIa-11})$$

donde:

$$h_{ij}(k) = \langle \psi_i | \frac{\partial V}{\partial Q_k} | \psi_j \rangle \quad (\text{IIa-12})$$

siendo  $\psi_i$  y  $\psi_j$  subestados ortogonales de  $\Gamma$ . El término lineal representa el acoplamiento Jahn-Teller.

El problema vibrónico queda completo cuando se in-

cluye en el Hamiltoniano la energía cinética nuclear, siendo ahora los elementos de matriz:

$$\mathcal{H}_{ij}^{(I)} = E_0 S_{ij} + \sum_K \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{P_K^2}{\mu_K} + \mu_K \omega_K^2 Q_K^2 \right) S_{ij} + h_{ij}(K) Q_K \right] \quad (IIa-13)$$

y esta es la ec. fundamental para describir el efecto Jahn-Teller. Los dos últimos términos definen un potencial en el espacio  $Q_K$  y es la presencia de los términos lineales en esta variable los que aseguran que el mínimo no está en el origen.

Las eigenfunciones vibrónicas correspondientes serán de la forma:

$$\Psi_m = \sum_n a_{mn} \Psi_n(\xi, Q) \chi(n, Q) \quad (IIIa-14)$$

teniendo por tanto  $\Psi_m$  tantas dimensiones como  $\Psi_n$  tenga. O sea que el efecto Jahn-Teller no rompe la degeneración de los estados vibrónicos, o estados acoplados del sistema, lo cual es debido a que el Hamiltoniano vibrónico posee la simetría de la configuración simétrica dado que la energía potencial tiene esta simetría frente a una transformación simultánea de las coordenadas electrónicas y los desplazamientos nucleares a partir de la configuración simétrica, así los eigenestados del Hamiltoniano vibrónico deben de pertenecer a las representaciones irreducibles del grupo de simetrías de la configuración simétrica original y deben tener las correspondientes degeneraciones.

a3) Efecto Jahn-Teller estático y dinámico.

El efecto Jahn-Teller fue predicho en 1937<sup>(6)</sup> como

una clase de fenómeno muy general y su formulación como una aplicación en cristales fue hecha por Van Vleck<sup>(16)</sup>. Desde entonces prácticamente todos los esfuerzos se concentraron en estudios teóricos del problema, dado que no existía ninguna evidencia experimental concluyente acerca de este efecto. No fue sino hasta 1950 en que Bleaney e Ingram<sup>(17)</sup> encontraron estudiando  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O : Cu^{2+}$  un espectro anómalo desde el punto de vista de la teoría de campo cristalino, pero que sin embargo se podía explicar como una manifestación del efecto Jahn-Teller dinámico<sup>(18)</sup>. Los experimentos de Bleaney e Ingram fueron realizados a 90°K de forma tal que la explicación dada por Abragam y Pryce<sup>(18)</sup> estaba basada en que la isotropía observada en el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.) del  $Cu^{2+}$  era debida a una rápida re-orientación del complejo entre los posibles estados de distorsión inducidos por el efecto Jahn-Teller (EJT), lo cual traía como consecuencia la observación del promedio de los espectros anisotrópicos esperados para cada posible distorsión. Posteriormente Bleaney y Bowers<sup>(19)</sup> encontraron el EJT estático para este mismo complejo a 20°K como una superposición de los espectros anisotrópicos correspondientes a cada configuración distorsionada.

Las investigaciones experimentales de RPE de iones que puedan presentar el EJT se han llevado a cabo a bajas temperaturas con la esperanza de que este se manifieste a través de configuraciones distorsionadas estables cuya simetría puntual sea más baja que la del sitio de la red donde se incluye el ión.

Por otro lado la teoría principalmente ha sido enfocada al problema de encontrar la configuración distorsionada que corresponde al equilibrio estable y por tanto a un mínimo en la energía electrónica, cuando la configuración simétrica no lo es, siendo los trabajos más importantes en esta dirección los de Öpik y Pryce<sup>(20)</sup> y el de Liehr<sup>(21)</sup>.

El estudio de otro aspecto del problema Jahn-Teller fue iniciado por Moffitt<sup>(22)</sup> e independientemente por Longuet-Higgins<sup>(23)</sup> quienes demostraron que como consecuencia del acoplamiento entre los estados electrónicos y los desplazamientos nucleares hay un movimiento acoplado de los electrones y los modos vibracionales de la red.

Utilizando el teorema de Wigner-Eckart podemos reescribir la ec. (IIa-12) como:

$$h_{ij}(\kappa) = A_{\Gamma'} \langle \Gamma M_{\Gamma} \Gamma' M_{\Gamma'} | \Gamma \Gamma' \Gamma M_{\Gamma} \rangle \quad (\text{IIa-15})$$

donde  $A_{\Gamma'} = \langle \Gamma | \frac{\partial V}{\partial Q_{\kappa}} | \Gamma \rangle$  (el elemento de matriz reducido) es una medida del acoplamiento electrón-red y si este acoplamiento es fuerte el complejo puede exhibir una distorsión Jahn-Teller estática como caso límite, mientras que si el acoplamiento es débil el complejo exhibirá el efecto Jahn-Teller dinámico. La magnitud del EJT está determinada por el balance entre el término de distorsión  $h_{ij} Q_{\kappa}$  y el término elástico de restauración  $\frac{1}{2} \mu_{\kappa} \omega_{\kappa}^2 Q_{\kappa}^2$ , es decir por la ecuación  $E = -A_{\Gamma'} Q_{\kappa} + \frac{1}{2} \mu_{\kappa} \omega_{\kappa}^2 Q_{\kappa}^2$  de donde se ve que la nueva posición de equilibrio será proporcional a  $A_{\Gamma'} / \mu_{\kappa} \omega_{\kappa}^2$ , mientras que la correspondiente energía

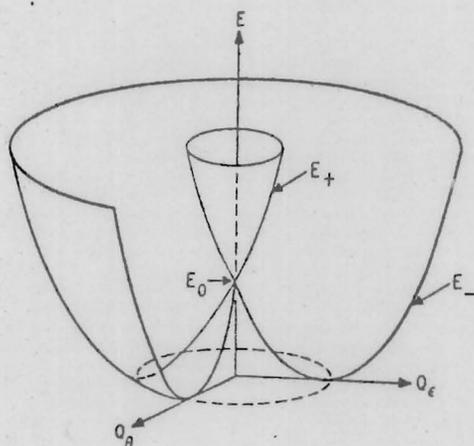


Fig. 3. Superficies  $E_{\pm}(Q_{\theta}, Q_{\epsilon})$  para el problema vibrónico en el caso de un doblete electrónico, con un acoplamiento Jahn-Teller lineal.

de estabilización será proporcional a  $A_{\Gamma_1}^2 / \mu_K \omega_K^2$ . Que régimen del EJT predomine en el sistema, dependerá de la comparación  $A_{\Gamma_1}^2 / \mu_K \omega_K^2$  y  $\hbar \omega$ .

Con objeto de aclarar más la distinción entre los efectos Jahn-Teller estático y dinámico tomemos como ejemplo el caso de un estado electrónico doblemente degenerado. En simetría cúbica este estado se puede representar por la representación irreducible  $E_g$  y por los argumentos mencionados anteriormente solo podrá acoplarse a un modo vibracional doblemente degenerado que transforme como  $E_g$ , generado por los desplazamientos  $Q_\theta$  y  $Q_\epsilon$ . Ahora bien, de acuerdo al teorema de Wigner-Eckart tan solo aparecerá un parámetro de acoplamiento,  $A_E$  y si llamamos  $\Psi_\theta$  y  $\Psi_\epsilon$  los estados del doblete electrónico entonces por las ecuaciones (IIa-11) y (IIa-15) tendremos, para un valor fijo de las  $Q_i$ :

$$\mathcal{H}^{(1)} = -A_E \begin{bmatrix} -Q_\theta & Q_\epsilon \\ Q_\epsilon & Q_\theta \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (Q_\epsilon^2 + Q_\theta^2) + E_0 \quad (\text{IIa-16})$$

Definiendo  $Q_\epsilon$  y  $Q_\theta$  en términos de coordenadas polares  $\rho$  y  $\theta$  como  $Q_\theta = (\cos \theta) \rho$  y  $Q_\epsilon = \rho \sin \theta$  los eigen estados correspondientes son:

$$\Psi_-(\rho, \theta) = \Psi_\theta \sin \frac{1}{2} \theta + \Psi_\epsilon \cos \frac{1}{2} \theta \quad (\text{IIa-17})$$

$$\Psi_+(\rho, \theta) = \Psi_\theta \cos \frac{1}{2} \theta - \Psi_\epsilon \sin \frac{1}{2} \theta$$

mientras que los eigenvalores de la energía están dados por:

$$E_{\pm}(\rho, \theta) = E_0 \pm A_E \rho + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho^2 \quad (\text{IIa-18})$$

Las correspondientes superficies de energía electrónica que representan las superficies de potencial donde se mueven los núcleos (una vez incluido  $T_N$  para resolver el problema vibrónico) se muestran en la fig. (3). El mínimo en la energía corresponde a  $-A_E^2/2\mu\omega^2$  y como (IIa-18) es independiente de  $\theta$  las soluciones en  $E$  presentan simetría rotacional alrededor del origen y por tanto las configuraciones de mínima energía se encuentran sobre un círculo de radio  $A_E/\mu\omega^2$ .

Esta degeneración accidental se puede eliminar cuando se incluyen en el Hamiltoniano (IIa-11) términos de orden más alto en el acoplamiento Jahn-Teller<sup>(24)</sup>, resultando ahora las configuraciones de equilibrio estable para valores  $\theta = 0, \frac{2\pi}{3}$  y  $\frac{4\pi}{3}$  que corresponden a distorsiones tetragonales a lo largo de los ejes  $Z$ ,  $X$  y  $Y$  respectivamente, estando estas representadas por pliegues de la superficie  $E_-(\rho, \theta)$ .

Si suponemos que  $A_E > 0$  entonces la función de onda electrónica correspondiente a la rama inferior de  $E(\rho, \theta)$  será  $\psi_-$ .

Para el caso de un acoplamiento fuerte tendremos que en las vecindades de una configuración estable la separación entre las dos ramas de  $E$  es del orden de  $4E_{JT}$ , donde  $E_{JT}$  es está definida como  $A_E^2/2\mu\omega^2$ , siendo además para este caso  $E_{JT} \gg \hbar\omega$ .

Luego entonces podemos pensar que el sistema puede quedar "anclado" en una de las configuraciones estables y por tanto el EJT estático corresponderá en este caso a las tres configuraciones estables en estos pozos de potencial, ya que aunque en general la contribución de los términos no lineales en el acoplamiento es más pequeña que  $E_{JT}$ , es sin embargo mayor que  $KT$  a bajas temperaturas.

El hecho de que en los alrededores de una configuración estable las dos ramas de  $E(\rho, \theta)$  estén muy separadas permite escribir la función de onda vibronica como un producto Born-Oppenheimer en cada uno de los pozos. En particular para  $\theta = 0$ ,

$\Psi(\rho, \theta) = \Psi_-(\rho, \theta) \Psi_+(\rho, \theta) \equiv \Psi_\epsilon \Psi_\theta$ . Pero sin embargo el movimiento de punto cero hace que la función de onda vibronica en el espacio  $Q$  tenga una extensión finita y no un valor preciso para  $\theta$ , de forma que  $\sin^2 \frac{1}{2} \theta \neq 0$ , por lo cual en promedio habrá una porción de  $\Psi_\theta$  distinta de cero que contribuya a  $\Psi$ .

Estos efectos han sido observados en el caso del complejo  $Ni F_6^{5-}$  (25-26) en la forma de interacción superhiperfina en el espectro de R.P.E. Ya que  $\Psi_\epsilon$  transforma como  $(x^2 - y^2)$  en el grupo  $O_h$  es de esperarse que el  $Ni^{2+}$  solo interaccione con los 4 fluoros que están en el plano  $xy$ . Sin embargo también se observa una contribución de los fluoros que están en el eje perpendicular a dicho plano, lo cual solo se puede entender si hay una contribución de  $\Psi_\theta$  (que transforma como  $2z^2 - x^2 - y^2$ ) a  $\Psi$  demostrando este hecho a su vez que aún el movimiento de punto cero puede tener una influencia considerable sobre el

espectro electrónico.

Para ver como ocurre la transición del efecto Jahn-Teller estático al dinámico es necesario resolver la ecuación (IIa-13). Como este Hamiltoniano opera sobre dos variables nucleares  $Q_e$  y  $Q_\theta$  las cuales generan la representación irreducible  $E_g$  en  $O_h$  y por otro lado la contribución de la ecuación (IIa-16) es invariante frente a las operaciones de simetría de este grupo, entonces el Hamiltoniano vibrónico es un invariante frente a estas operaciones también y por tanto sus eigenfunciones están determinadas por  $E \times E' = A_1 + A_2 + E$ . Por otro lado las soluciones de esta ecuación solo se han obtenido de forma aproximada<sup>(25)</sup> cuando se introducen términos de segundo o más alto orden en el acoplamiento Jahn-Teller.

Para el ej. bajo consideración la ecuación que describe el espectro vibrónico en el caso de acoplamiento lineal es la siguiente:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \right] + \left[ \pm A_E \rho + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho^2 \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{IIa-19})$$

donde  $\Psi = \Psi_+ \psi_+ + \Psi_- \psi_-$ . Si se supone que el acoplamiento Jahn-Teller es fuerte se pueden ignorar las interacciones entre los estados en las superficies  $E_+(\rho, \theta)$  y  $E_-(\rho, \theta)$ , en cuyo caso la función vibrónica se puede escribir como  $\Psi_+ \psi_+$  ó  $\Psi_- \psi_-$  dependiendo del signo de  $A_E$  y debido a la simetría rotacional de la superficie  $E_-(\rho, \theta)$ ,  $\Psi$  se puede aproximar como  $f_\pm(\rho) e^{in\theta}$  donde la constante  $n$  debe ser semientero para que  $\Psi$  sea monovaluada como función de  $\theta$ . Bajo estas condiciones la

ecuación anterior se reduce a <sup>(27)</sup>:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 f_{\pm}}{\partial \rho^2} + \left[ \pm A_E \rho + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu \rho^2} \left( \frac{1}{4} + n^2 \right) \right] f_{\pm} = E f_{\pm} \quad (\text{IIa-20})$$

Si se consideran valores de  $\rho \sim \rho_0$  el término en  $n^2$  será pequeño y las soluciones de la ecuación (IIa-20) serán funciones de onda de oscilador armónico centradas en  $\rho = \rho_0$  y "desdobladas en niveles rotacionales" <sup>(26)</sup> por el término en  $n^2$ . Para  $n=1/2$  se tendrá como estado base un doblete  $E$  y para  $n=3/2$  los estados  $A_1$  y  $A_2$  formarán un doblete. El comportamiento de éstos estados como función de la energía de estabilización se presenta en la Fig. (4).

Los términos de acoplamiento Jahn-Teller que no son lineales se les acostumbra referir en la literatura como "términos de deformación" ya que rompen la simetría rotacional de la superficie  $E(\rho, \theta)$  que se presenta cuando solo se incluyen términos lineales. Entonces si se supone que los términos de deformación son pequeños comparados con los términos lineales, su contribución a la energía potencial está dada por <sup>(26)</sup>

$A'_E \rho^3 \cos 3\theta$  y las funciones vibracionales se suponen de la forma  $\Psi_n(\rho, \theta) = f_0(\rho) \phi_n(\theta)$  donde  $\phi_n$  es una eigenfunción de:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu \rho_0^2} \frac{d^2 \phi_n}{d\theta^2} + A'_E \rho_0^3 \cos 3\theta \phi_n = E_n \phi_n \quad (\text{IIa-21})$$

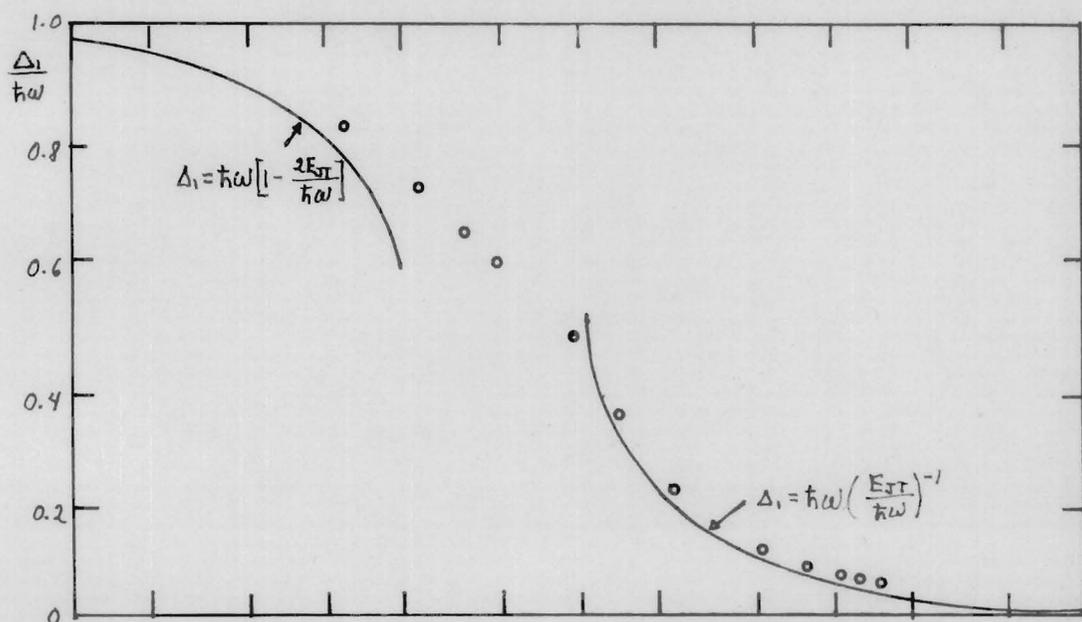


Fig. 4. Energía de excitación  $\Delta_1$ , del primer estado vibrónico por encima del estado base, en el caso de un doblete -- Jahn-Teller como función de  $E_{JT}$ . Las curvas representan un comportamiento límite, los círculos valores exactos. (5)

Si  $\Phi_n$  se expresa como una serie de Fourier

$\Phi_n(\theta) = \sum_m a_m^{(n)} e^{im\theta}$  y se definen los siguientes factores <sup>(15)</sup>  $\alpha = \frac{\hbar^2}{2\mu\beta^2} \sim \frac{(\hbar\omega)^2}{8E_{JT}}$  y  $\beta = -A'_E \int_0^\pi$  es posible demostrar que el estado base sigue siendo un doblete, mientras que el primer estado excitado se desdobra en dos singuletes, con simetrías  $A_1$  y  $A_2$  respectivamente.

O'Brien <sup>(26)</sup> ha realizado un estudio del comportamiento de los niveles vibrónicos conforme se varía la razón  $|\beta|/\alpha$ , es decir conforme se varía el grado del acoplamiento Jahn-Teller y la magnitud de los términos de deformación encontrando que con un acoplamiento muy grande uno de los singuletes  $A_1$  ó  $A_2$  (dependiendo de los signos relativos de  $A_E$  y  $A'_E$ ) se aproxima asintóticamente al nivel  $E$ , quedando finalmente degenerados, (Fig. 5); por otro lado se había mencionado que la inclusión de términos de deformación conducía a tres pozos energéticamente equivalentes correspondientes a las configuraciones distorcionadas estables. Las funciones de onda del estado base asociadas con estos pozos están determinadas por productos Born-Oppenheimer cuando se supone un acoplamiento fuerte y que la altura de los pozos es muy grande. Así por ej. la función asociada con el pozo en  $\varphi = 0$  será del tipo  $\Psi_z = \psi_z \varphi_z$  mientras que las asociadas con los pozos  $\varphi = \frac{2\pi}{3}$  y  $\frac{4\pi}{3}$  se pueden obtener de la primera por rotaciones alrededor de un eje  $C_3$  del grupo cúbico.

Estas funciones forman el conjunto básico para generar las representaciones irreducibles que transformen como  $A_1$  ó  $A_2$  y  $E$  <sup>(28)</sup>. Por ejemplo: si  $A_E > 0$  y  $A'_E > 0$ , el primer estado excitado corresponde a  $A_1$ , en cuyo caso

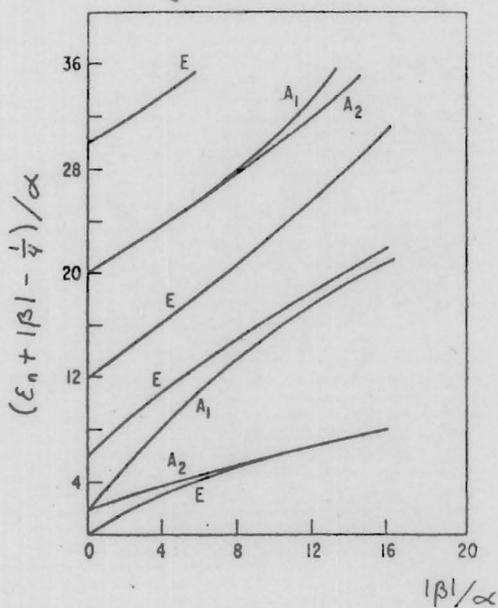


Fig. 5. Energías de los niveles vibrónicos correspondientes a un doblete electrónico de un complejo  $AB_6$  en simetría cúbica cuando el acoplamiento Jahn-Teller es muy grande.

las funciones de onda vibrónicas serán:

$$\Psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\Psi_x + \Psi_y + \Psi_z]$$

$$\Psi_{E\theta} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\Psi_z - \Psi_x - \Psi_y] \quad (IIa-22)$$

$$\Psi_{E\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_x - \Psi_y]$$

Las eigenfunciones así construidas aseguran que el nivel triplemente degenerado  $\Psi_x, \Psi_y, \Psi_z$  se desdoblará en un singulete  $A_1$  y un doblete  $E$  de la simetría correcta.

Entonces resulta claro que la transición del EJT dinámico al estático se debe a la proximidad del singulete al doblete conforme se incrementa la altura de los pozos. Así, la separación  $\Delta E$  entre el singulete y el doblete representa el efecto de la interacción residual a través de los pozos, de los estados de más baja energía en cada uno de ellos, o bien en otras palabras, debido a la extensión finita de la función  $\psi$  en el espacio  $Q$  existe la posibilidad de tener el efecto tunel entre estos pozos de potencial. Al desdoblamiento en un doblete y un singulete conforme se reduce la altura de la barrera, se le conoce como: "desdoblamiento por efecto tunel" (tunneling splitting) (29).

Otro mecanismo que puede dar lugar al efecto Jahn-Teller dinámico es el acoplamiento con los fonones de la red vía el campo de deformación que producen, siempre y cuando se

considere que el EJT es esencialmente debido a los primeros vecinos, en cuyo caso los fonones con una longitud de onda grande se pueden tratar como excitaciones independientes. Este acoplamiento da lugar a transiciones térmicamente inducidas entre los diferentes estados vibrónicos, lo cual a su vez puede permitir que el complejo vuelva al estado base con una configuración distorsionada distinta de la inicial, a través de un proceso de relajación.

Ham<sup>(5)</sup> y Englman<sup>(30)</sup> han discutido ampliamente los efectos de "tuneleo" y excitación térmica a un estado excitado que se encuentre por debajo o por encima de la barrera de potencial, en el caso del espectro de R.P.E. y absorción óptica.

a4) Efecto Jahn-Teller en el caso de un estado orbital electrónico triplemente degenerado.

Dado que el problema que nos interesa es el de  $Fe^{2+}$  en simetría cúbica, en esta sección trataremos con mayor detalle el acoplamiento Jahn-Teller en el caso de un triplete orbital. La teoría en este caso es más complicada que en el de un doblete electrónico habiéndose concentrado además en el caso en el que la interacción espín-órbita se puede tratar como una perturbación a los niveles resultantes de la interacción Jahn-Teller. Entre los trabajos más importantes realizados en esta dirección se pueden mencionar los siguientes:

Öpik et al<sup>(20)</sup>, Moffitt et al<sup>(22)</sup>, Ham<sup>(31)</sup>, O'Brien<sup>(32)</sup>, Vekhter<sup>(33)</sup>  
Englman et al<sup>(34)</sup>, Caner et al<sup>(35)</sup>, O'Brien<sup>(36)</sup>, Kolosova et al<sup>(37)</sup>  
Ham et al<sup>(38)</sup>.

En el grupo puntual de simetría  $O_h$  un triplete orbital genera las representaciones irreducibles  $T_{1g}$  ó  $T_{2g}$  (39) y la reducción del producto directo  $T_{1g} \times T_{1g}$  ó  $T_{2g} \times T_{2g}$  da lugar a  $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$  de donde, en este caso, solo puede existir un acoplamiento a los modos vibracionales  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y  $T_{2g}$ , de los cuales solo los dos últimos pueden dar lugar a un rompimiento en la degeneración electrónica.

Ante el conjunto de rotaciones del grupo  $O_h$  el triplete  $T_1$  transforma como  $X, Y, Z$ , mientras que el  $T_2$  transforma como  $YZ, ZX, XY$ , constituyendo estas funciones a su vez la base para la representación del correspondiente triplete y que generalmente se designan como  $\xi, \eta, \zeta$  respectivamente, cuando se habla sobre cualquiera de los triplete.

En el Hamiltoniano (IIa-11), en el caso de acoplamiento solo a los modos  $E_g$ , los elementos de matriz  $h_{ij}(k)$  de acuerdo a la ecuación (IIa-15), serán del tipo:

$$h_{\xi\xi}(\theta) = A_E \langle T_{2g} \xi E_g \theta | T_{2g} E_g T_{2g} \xi \rangle \quad (\text{IIa-23})$$

(el elemento de matriz reducido  $A_E$  es diferente al usado en la sección anterior) y los coeficientes de acoplamiento

$\langle \Gamma M_\Gamma \Gamma' M_{\Gamma'} | \Pi \Gamma' \Pi M_\Gamma \rangle$  se encuentran tabulados en la referencia (39).

De aquí que:  $h_{\xi\xi}(\theta) = -\frac{1}{2} A_E$  y similarmente  $h_{\xi\eta}(\epsilon) = \frac{\sqrt{3}}{2} A_E$ ,  $h_{\xi\eta}(\theta) = 0$  y así sucesivamente. En consecuencia la matriz que representa la interacción Jahn-Teller queda dada por:

$$\mathcal{H}_{JT}^E = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}Q_\theta + \frac{1}{2}\sqrt{3}Q_\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}Q_\theta - \frac{1}{2}\sqrt{3}Q_\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & Q_\theta \end{bmatrix} \quad (\text{IIa-24})$$

la cual actúa sobre el vector de estado:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

siendo la eigenfunción electrónica  $\Psi = a_1\Psi_f + a_2\Psi_\eta + a_3\Psi_g$ .

Para completar el Hamiltoniano electrónico es necesario añadir el término elástico  $\frac{1}{2}\mu_E\omega_E^2(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2)$  el cual contribuye solo con términos diagonales, de tal forma que el Hamiltoniano resultante es diagonal en la base  $\Psi_f, \Psi_\eta, \Psi_g$ ; en comparación con el caso del doblete electrónico, el término de acoplamiento Jahn-Teller en este caso no mezcla los estados electrónicos para ningún valor de las coordenadas  $Q_\theta$  y  $Q_\epsilon$ . La energía para el estado  $\Psi_f$ , por ej., es  $E_f = (\frac{1}{2}\sqrt{3}Q_\epsilon - \frac{1}{2}Q_\theta)A_E + \frac{1}{2}\mu_E\omega_E^2(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2)$  y la condición que determina el mínimo está dada por  $\frac{\partial E_f}{\partial Q_i} = 0, i = \theta, \epsilon$ , de donde las coordenadas del mínimo resultan ser:  $(Q_\theta = \frac{A_E}{2\mu_E\omega_E^2}, Q_\epsilon = -\sqrt{3}A_E/2\mu_E\omega_E^2)$  y la energía de estabilización, ó energía Jahn-Teller, es  $E_{JT} = -A_E^2/2\mu_E\omega_E^2$ . La coordenadas de los mínimos

correspondientes a los estados  $\Psi_\eta$  y  $\Psi_\gamma$  son  $(Q_\theta = A_E/2\mu_E\omega_E^2, Q_\epsilon = \sqrt{3}A_E/2\mu_E\omega_E^2)$  y  $(Q_\theta = -A_E/\mu_E\omega_E^2, Q_\epsilon = 0)$  correspondiendo ambos a un mínimo  $E_{JT} = -A_E^2/2\mu_E\omega_E^2$ . Así las configuraciones estables corresponden a una distorsión tetragonal a lo largo de un "eje cúbico", cuyas funciones de onda asociadas son  $\Psi_\xi, \Psi_\eta$  y  $\Psi_\gamma$ .

Cuando se incluye la energía cinética nuclear el Hamiltoniano vibronico resulta ser:

$$\mathcal{H}_V^E = \frac{1}{2\mu_E} (P_\theta^2 + P_\epsilon^2) + \mathcal{H}_{JT}^E + \frac{1}{2}\mu_E\omega_E^2(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + E_0 \quad (IIa-25)$$

y la solución más general<sup>(36)</sup> de la ecuación  $\mathcal{H}_V^E \Psi = E \Psi$ , se puede escribir como  $\Psi = \Psi_\xi \mathcal{Y}_\xi + \Psi_\eta \mathcal{Y}_\eta + \Psi_\gamma \mathcal{Y}_\gamma$ . Dado que las  $\Psi'_\lambda$  son ortogonales la ecuación que describe el movimiento de los núcleos la podemos escribir por ej. como  $\mathcal{H}_V^E \mathcal{Y}_\gamma = E \mathcal{Y}_\gamma$  y por tanto las soluciones corresponden a las de un pozo de potencial de un oscilador bidimensional cuyo vértice está en  $(Q_\theta = A_E/2\mu_E\omega_E^2, Q_\epsilon = 0)$  y cuyos niveles están desplazados por la energía  $E_{JT}$  con respecto a cuando  $\mathcal{H}_{JT}^E = 0$ . Los resultados para los otros estados son similares y por tanto las superficies de potencial en este problema corresponden a 3 paraboloides de revolución en el espacio  $(E, Q_\theta, Q_\epsilon)$  centrados en las coordenadas anteriormente mencionadas.

Entonces los eigenvalores de energía para estos tres pozos equivalentes están dados por:

$$E_{i,n} = E_0 - E_{JT} + (n_\theta + n_\epsilon + 1) \hbar \omega_E \quad (IIa-26)$$

donde  $n_\theta, n_\epsilon = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ . Para  $n_\theta, n_\epsilon = 0$  la función de onda vibracional corresponde al estado base no degenerado del oscilador bidimensional y la degeneración total corresponde a la del triplete electrónico  $T_1$  ó  $T_2$ , i.e. el nivel vibrónico es un triplete. Los estados excitados permanecen separados del estado base para todo valor de  $A_E$  al menos por  $\hbar\omega_E$ . Las funciones de onda vibrónica tienen la forma de productos simples Bonr-Oppenheimer, pero el factor correspondiente a la parte vibracional es diferente para los tres estados electrónicos aún cuando estos sean de la misma energía, dado que las funciones vibracionales dependen de las coordenadas  $Q_i$  <sup>(5)</sup>.

Ham <sup>(31)</sup> fue el primero en darse cuenta que el acoplamiento a los modos vibracionales podía tener consecuencias importantes sobre diferentes interacciones electrónicas, por ejemplo la interacción espín-órbita podía tener un valor más pequeño que en el caso en que no hubiese EJT.

Las funciones de onda vibrónicas <sup>(31)</sup> se pueden escribir como:

$$\Psi_{j n_\theta n_\epsilon}(q, Q) = \psi_j(q) F_{n_\theta}(Q_\theta - Q_{\theta i}^0) F_{n_\epsilon}(Q_\epsilon - Q_{\epsilon i}^0) \quad (\text{IIa-27})$$

donde  $i$  corresponde a  $f, \eta$  ó  $\psi$ ;  $Q_{M p i}^0$  son las posiciones de equilibrio y  $F_{n M p}$  representan los estados cuánticos de un oscilador armónico.

Utilizando estas funciones de onda el elemento de matriz de un operador electrónico que no dependa de  $Q_{M p}$  estará dado por:

$$\langle \Psi_{j n_\theta n_\epsilon} | \alpha_e | \Psi_{j n_\theta n_\epsilon} \rangle = \langle \psi_j | \alpha_e | \psi_j \rangle \langle F_{n_\theta} | F_{n_\theta} \rangle \langle F_{n_\epsilon} | F_{n_\epsilon} \rangle \quad (\text{IIa-28})$$

donde  $\langle F_{M_p} | F_{M_p'} \rangle$  son las integrales de traslape entre las funciones vibracionales, cuyo valor<sup>(31)</sup> para el caso particular en que uno de los estados corresponda al triplete del estado base, está dado por:

$$\langle F_{n_{\theta}=0} | F_{n_{\theta}'} \rangle = 2^{-\frac{1}{2} n_{\theta}'} (n_{\theta}!)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{A_E \hbar}{\mu_E^{1/2} (\hbar \omega_E)^{3/2}} \right)^{n_{\theta}'} (e_{j\theta} - e_{i\theta})^{n_{\theta}'} e^{-\frac{E_{JT}}{2 \hbar \omega_E} (e_{i\theta} - e_{j\theta})^2} \quad (\text{IIa-29})$$

donde  $e_{i\theta}$  son coeficientes numéricos de los elementos de matriz diagonales de la ecuación (IIa-24). Una expresión similar vale para  $\langle F_{n_{\epsilon}=0} | F_{n_{\epsilon}'} \rangle$ .

De esta ecuación se puede ver que conforme aumente  $A_E$  (o sea conforme se tiende a un acoplamiento Jahn-Teller en el caso estático) a su vez crecerá la separación entre los mínimos de los osciladores correspondientes a cada  $\Psi_i$  y en consecuencia el traslape entre los correspondientes estados de oscilador también disminuye, lo cual a su vez lleva a una disminución del valor del elemento de matriz del operador  $\alpha_e$ .

En el caso en que el operador  $\alpha_e$  sea diagonal en la base  $\Psi_i$  la ecuación (IIa-28) se reduce a:

$$\langle \Psi_{i n m} | \alpha_e^D | \Psi_{j n' m'} \rangle = \langle \Psi_i | \alpha_e^D | \Psi_j \rangle \delta_{ij} \delta_{n n'} \delta_{m m'} \quad (\text{IIa-30})$$

mientras que si es no diagonal los elementos de matriz en el triplete base están dados por:

$$\langle \Psi_{i 0 0} | \alpha_e^{D'} | \Psi_{j 0 0} \rangle = \langle \Psi_i | \alpha_e^{D'} | \Psi_j \rangle e^{-\frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega_E}} \quad (\text{IIa-31})$$

Luego los operadores  $\alpha_e^D$  no se ven afectados por el acoplamiento Jahn-Teller. Por otro lado como la reducción del producto directo  $T_{K_g} \times T_{K_g}$  ( $K = 1, 2$ ) contiene a  $T_{1g}$

y el momento angular transforma en  $O_h$  como  $T_{1g}$ , este operador tendrá elementos de matriz distintos de cero en la base

$\Psi_i$  y así mismo, tendrá también elementos de matriz diferentes de cero en la base  $\Psi_{inm}$  y por la ecuación (IIA-31) su valor se ve reducido por el acoplamiento vibracional conforme el traslape entre las funciones de onda del oscilador para diferentes estados electrónicos disminuye cuando se va incrementando la interacción Jahn-Teller, hasta que eventualmente el elemento de matriz se reduzca a cero, que por otro lado sería la situación que es de esperarse en el caso del EJT estático, i.e. cuando el complejo queda "congelado" en una de las configuraciones estables con simetría  $D_{4h}$  toda contribución de momento angular queda "extinguida". Al factor exponencial que reduce el valor del elemento de matriz se le da el nombre de factor de reducción.

Consideraciones similares son aplicables en el caso de la interacción espín-órbita:  $\lambda \underline{L} \cdot \underline{S}$ , dado que  $\underline{S}$  no opera sobre  $\Psi_{inm}$ .

Si el término de interacción espín-órbita es pequeño comparado con la interacción Jahn-Teller, entonces el término  $\mathcal{H}_{so} \equiv \lambda \underline{L} \cdot \underline{S}$  puede ser tratado como una perturbación sobre los estados (IIa-27).

Resulta conveniente definir el siguiente operador Hermitiano <sup>(31)</sup>:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{f00} | \mathcal{L}_z | \Psi_{g00} \rangle &= \langle \Psi_{g00} | \mathcal{L}_x | \Psi_{f00} \rangle = \\ &= \langle \Psi_{g00} | \mathcal{L}_y | \Psi_{f00} \rangle = -i \quad \text{(IIa-32)} \end{aligned}$$

en términos del cual la interacción  $\mathcal{H}'_{so}$  en el estado base vibrónico se puede describir por el operador equivalente:

$$\mathcal{H}'_{so} = \lambda' \underline{L} \cdot \underline{S} \quad (IIa-33)$$

ya que  $\mathcal{H}'_{so}$  es lineal en  $L$  y donde:

$$\lambda' = \lambda \alpha e^{-\frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega_E}} \quad (IIa-34)$$

estando  $\alpha$  definido por la ec.  $\alpha = i \langle \Psi_{\xi} | L_z | \Psi_{\eta} \rangle$ .

Entonces las energías relativas de los niveles espín-órbita derivados del triplete vibrónico base quedan determinados por  $\lambda'$ , lo cual conduce a separaciones en energías menores que las predichas por la teoría de campo cristalino.

Dada la definición (IIa-32) podemos considerar al operador  $\underline{L}$  como un momento angular efectivo de magnitud uno, asociado al espacio  $\Psi_i$  ( $i = \xi, \eta$  o  $\zeta$ )<sup>(28)</sup>. Entonces si se ignora la mezcla con otros estados electrónicos los niveles espín-órbita corresponden a los eigenvalores  $|S-1|, S, (S+1)$  del operador de momento angular efectivo total  $\tilde{J} = \underline{L} + \underline{S}$ . De aquí que el término  $\underline{L} \cdot \underline{S}$  se puede reemplazar por  $\frac{1}{2} (\tilde{J}^2 - \underline{L}^2 - \underline{S}^2)$  y por tanto las energías de los niveles espín-órbita provenientes del estado base vibrónico estarán dadas por:

$$E_{o\tilde{J}} = E_o - E_{JT} + \hbar \omega_E + \frac{1}{2} \lambda' [\tilde{J}(\tilde{J}+1) - \underline{L}(\underline{L}+1) - S(S+1)] \quad (IIa-35)$$

La diferencia de energías entre dos estados contiguos de  $\tilde{J}$  obedece la regla de Landé para el intervalo entre dos niveles espín-órbita,  $\Delta E = \lambda' (\tilde{J}+1)$ , es decir, la estructura de niveles sigue siendo la misma que se tendría en ausencia del --

EJT, salvo que ahora la separación entre ellos es más pequeña. Sin embargo, si el EJT es lo suficientemente grande como para reducir de manera considerable la contribución de  $\mathcal{H}_{SO}$ , entonces los términos de segundo orden<sup>(31)</sup> en esta interacción que involucran estados vibrónicos excitados pueden resultar comparables o bien mayores que los términos de primer orden, en cuyo caso la distribución de los niveles de energía espín-órbita pueden ser muy diferentes de la esperada en el modelo de campo cristalino.

a6) Acoplamiento  $T \otimes T_2$

En esta sección se analizará el caso del acoplamiento entre un triplete electrónico y un modo vibracional  $T_2$ . En general en la literatura estos acoplamientos se indican como  $\Gamma \otimes \Gamma'$  donde  $\Gamma$  es la representación irreducible del estado electrónico y  $\Gamma'$  la del modo vibracional en el grupo de simetrías al que pertenezca el complejo.

Los términos de acoplamiento Jahn-Teller en este caso están dados por:

$$\sum_k h_{ij}(k) Q_k = h_{ij}(x) Q_x + h_{ij}(y) Q_y + h_{ij}(z) Q_z \quad (\text{IIa-36})$$

de aquí que los elementos de matriz  $h_{ij}$  sean del tipo:

$$h_{M_\Gamma M'_\Gamma}(M''_\Gamma) = A_{T_2} \langle T M_\Gamma T_2 M''_\Gamma | T T_2 T M'_\Gamma \rangle \quad (\text{IIa-37})$$

siendo los coeficientes de acoplamiento<sup>(39)</sup> cero para  $M_\Gamma = M'_\Gamma$ , y distintos de cero solo cuando  $M_\Gamma$ ,  $M'_\Gamma$  y  $M''_\Gamma$  son distintos entre sí. Por tanto la matriz de interacción tiene la forma:

$$\mathcal{H}_{JT}^{T_2} = A_{T_2} \begin{bmatrix} 0 & Q_y & Q_\eta \\ Q_y & 0 & Q_F \\ Q_\eta & Q_F & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IIa-38})$$

El Hamiltoniano vibrónico queda entonces como:

$$\mathcal{H}_V^{T_2} = E_0 + \frac{1}{2\mu_{T_2}} (P_F^2 + P_\eta^2 + P_y^2) + \mathcal{H}_{JT}^{T_2} + \frac{1}{2}\mu_{T_2}\omega_{T_2}^2 (Q_F^2 + Q_\eta^2 + Q_y^2) \quad (\text{IIa-39})$$

La solución general para este Hamiltoniano es en extremo complicada, por lo cual las soluciones solo se han obtenido de manera aproximada<sup>(22)</sup>.

Öpik y Pryce<sup>(20)</sup> resolvieron el problema de encontrar las configuraciones estables partiendo del caso límite de un acoplamiento Jahn-Teller muy grande ( $E_{JT} \gg \hbar\omega$ ) buscando aquellos puntos del espacio  $(Q_F, Q_\eta, Q_y)$  para los cuales el potencial efectivo que ven los núcleos es un mínimo.

Si se supone que los estados electrónicos se pueden escribir como:  $\Psi = a_F \Psi_F + a_\eta \Psi_\eta + a_y \Psi_y$  y que  $\epsilon$  es un eigenvalor de la ec.  $\mathcal{H}_{JT}^{T_2} |a\rangle = \epsilon |a\rangle$  donde  $|a\rangle$  es una matriz columna cuyos elementos son los  $a_{M_p}$  de la  $\Psi$  dada anteriormente, entonces la condición para tener un mínimo en la energía potencial efectiva queda dada por:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial Q_i} + \frac{\partial U}{\partial Q_i} = \langle a | \frac{\partial \mathcal{H}_{JT}^{T_2}}{\partial Q_i} | a \rangle + \mu_{T_2} \omega_{T_2}^2 Q_i = 0 \quad (\text{IIa-40})$$

donde  $U$  representa el término de energía potencial elástica de la ec. (IIa-39). Utilizando la ec. (IIa-38) es posible encontrar el resultado:  $Q_i = -\frac{2A_{T_2}}{\mu_{T_2}\omega_{T_2}^2} a_j a_k$  con  $i, j, k = F, \eta, y$  y  $j \neq i \neq k$ ,

el cual substituido en las ecs. derivadas de  $\mathcal{H}_{JT}^{T_2} |a\rangle = \epsilon |a\rangle$  lleva a  $\epsilon = -\frac{4A_{T_2}^2}{3\mu_{T_2}\omega_{T_2}^2}$  y  $q_F^2 = q_\eta^2 = q_Y^2 = \frac{1}{3}$ , si se pide además que  $q_F^2 + q_\eta^2 + q_Y^2 = 1$ . Así la energía potencial efectiva tiene un mínimo en  $-2A_{T_2}^2/3\mu_{T_2}\omega_{T_2}^2$ .

El resultado neto es por tanto que existen cuatro configuraciones de equilibrio equivalentes entre sí y cuyas coordenadas en el espacio  $Q$  y eigenfunciones electrónicas asociadas - están dadas por:

$$\begin{aligned} (Q_F = -\delta, Q_\eta = -\delta, Q_Y = -\delta) &, \Psi_1 = \Psi_F + \Psi_\eta + \Psi_Y \\ (Q_F = \delta, Q_\eta = \delta, Q_Y = -\delta) &, \Psi_2 = \Psi_F + \Psi_\eta - \Psi_Y \\ (Q_F = -\delta, Q_\eta = \delta, Q_Y = \delta) &, \Psi_3 = -\Psi_F + \Psi_\eta + \Psi_Y \\ (Q_F = \delta, Q_\eta = -\delta, Q_Y = \delta) &, \Psi_4 = \Psi_F - \Psi_\eta + \Psi_Y \end{aligned} \quad (IIa-41)$$

donde  $\delta = 2A_{T_2}/3\mu_{T_2}\omega_{T_2}^2$ . Dichas configuraciones corresponden a distorsiones de tipo trigonal a lo largo de direcciones equivalentes  $\langle 111 \rangle$ , razón por la cual el nivel resulta cuadruplemente degenerado, dando lugar a las representaciones irreducibles  $A_{2g} + T_{1g}$ , si el triplete electrónico transforma como  $T_{1g}$ , ó si es  $T_{2g}$  da lugar a  $A_{1g} + T_{2g}$ . Este cuadruplete es el resultado para el caso estático como caso límite y es de esperarse que conforme se reduzca el acoplamiento Jahn-Teller este nivel sea desdoblado - por "tuneleo", siendo el estado base el triplete correspondiente  $T_{1g}$  ó  $T_{2g}$ .

Las funciones de onda vibrónicas para el caso en que los núcleos se estén moviendo sobre la superficie de potencial muy cerca del mínimo se pueden escribir como un producto Born-Oppenheimer, siendo ahora el factor vibracional el de un osci-

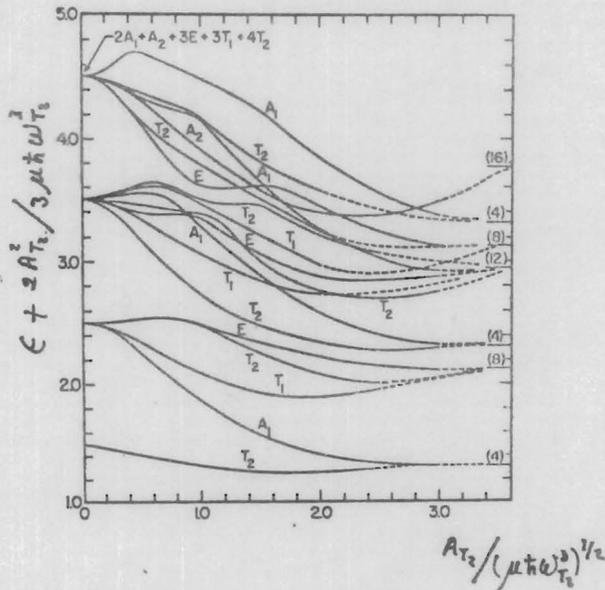


Fig. 6. Niveles de energía vibrónica de un triplete electrónico  $T_{2g}$  acoplado a un modo vibracional  $T_{2g}$ . En el límite de un acoplamiento Jahn-Teller muy grande los niveles de simetrías  $A_{1g}$  y  $T_{2g}$  quedan degenerados.

lador armónico tridimensional. Por simetría las funciones vibrónicas correspondientes son<sup>(28)</sup>.

$$\Psi_A = \frac{1}{2\Lambda} (\Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{2\Lambda} (\Psi_1 - \Psi_2 + \Psi_3 - \Psi_4) \quad (\text{IIa-42})$$

$$\Psi_g = \frac{1}{2\Lambda} (\Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_3 + \Psi_4)$$

$$\Psi_h = \frac{1}{2\Lambda} (\Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4)$$

donde  $\Psi_k = \Psi_k \mathcal{Y}_k$  ( $k=1,2,3,4$ ) y  $\Lambda$  es el término en el factor de normalización que toma en cuenta la no ortogonalidad de las  $\Psi_k \Lambda$  debido al traslape de las  $\mathcal{Y}_k \Lambda$ .

Una solución numérica del Hamiltoniano (IIa-39) fue encontrada por Caner y Englman<sup>(35)</sup> y sus resultados se muestran en la fig. (6), de donde se ve que efectivamente cuando  $E_{JT}^2 \gg \hbar\omega$  un singulete coincide con el triplete que siempre permanece como estado base.

Operadores electrónicos que transformen como  $E$ ,  $T_1$  ó  $T_2$  también dan lugar al efecto Ham<sup>(31)</sup> en este caso. Los dos primeros decrecen exponencialmente a cero, mientras que el tercero tiende a un valor límite de  $2/3$ , conforme crece el acoplamiento al modo vibracional  $T_{2g}$ . Así por ej. las componentes del tensor de deformación que transformen como  $E$  y el momento angular pueden quedar completamente extinguidos en el caso límite del EJT estático, mientras que las componentes del tensor de deformación que transformen como  $T_2$  conservan un valor finito en este caso límite:

En estas dos secciones se ha considerado por separado el efecto del acoplamiento a modos  $E_g$  ó bien  $T_{2g}$ . En el caso en el que el acoplamiento sea con ambos modos vibracionales, Öpik y Pryce<sup>(20)</sup> demostraron que las configuraciones de equilibrio estable resultantes del EJT son de tipo tetragonal si  $\frac{A_{T_2}^2 \mu E \omega_E^2}{A_E^2 \mu_{T_2} \omega_{T_2}^2} < \frac{3}{4}$  y de tipo trigonal si  $\frac{A_{T_2}^2 \mu E \omega_E^2}{A_E^2 \mu_{T_2} \omega_{T_2}^2} > \frac{3}{4}$ , siendo los factores de reducción aquellos apropiados al modo dominante. Aquella situación cuando el acoplamiento Jahn-Teller a ambos modos es casi igual ha sido tratado por O'Brien<sup>(32)</sup>, siendo una de las consecuencias más importantes, que en este caso ambas componentes del tensor de deformación (i.e. las que transforman como  $E_g$  y  $T_{2g}$ ) son distintas de cero, comparado con el caso de acoplamiento a un solo modo en el cual una u otra son cero en el límite estático.

a7) Efectos del acoplamiento Jahn-Teller sobre el espectro de R.P.E.

Las funciones de onda electrónicas  $d(l=2)$  se transforman en el grupo  $O_h$  como  $E_g + T_{2g}$  y por otro lado las matrices del operador momento angular generadas en el subespacio  $T_{2g}$  tienen la misma forma que las matrices de este operador para un estado con momento angular uno, entonces si hacemos la siguiente correspondencia entre los estados  $P$  y los  $T_{2g}$

$$P_x \rightarrow \xi, \quad P_y \rightarrow \eta, \quad P_z \rightarrow \zeta$$

donde  $P_\alpha$  son las proyecciones del estado  $P$ , la matriz de la componente  $L_K$  en la base  $T_{2g}$  corresponde a menos la matriz de la

misma componente en la base  $P$ .<sup>(48)</sup>

Esta situación corresponde a la configuración electrónica  $d^6$  donde el estado base en  $O_h$  es  $T_{2g}$ . En el caso en que el triplete electrónico sea  $T_{1g}$  (configuración  $d^7$ ) la constante que relaciona una y otra matrices es  $-3/2$ <sup>(42)</sup>. De esta forma fueron definidos los elementos de matriz (IIa-32).

Si se supone que el sistema además de la degeneración electrónica posee un espín  $S$ , la aplicación de un campo magnético externo  $H$  dará lugar a la interacción Zeeman, la cual se puede describir en términos del Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_Z = \beta (\underline{L} + g_s \underline{S}) \cdot \underline{H}$$

que es equivalente al operador:

$$\mathcal{H}_Z = \beta (\alpha \underline{L} + g_s \underline{S}) \cdot \underline{H}$$

donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr,  $g_s = 2.0023$ ,  $\alpha$  vale  $-1$  ó  $-3/2$  y  $\underline{L}$  está definido en la base  $P_\alpha$ .

Finalmente el operador equivalente para describir el efecto Zeeman en el estado base vibrónico queda dado por<sup>(31)</sup>:

$$\mathcal{H}_Z'' = \beta g_x \underline{L}_g \cdot \underline{H} + \beta g_s \underline{S} \cdot \underline{H} \quad (\text{IIa-43})$$

donde:  $g_x = \alpha S$ , siendo  $S$  el factor de reducción debido al translape entre las funciones vibracionales. Si se toman en cuenta los estados excitados resultantes de la diagonalización del campo cristalino cúbico, entonces los elementos de matriz de  $\underline{L}$  no llevan exactamente factores multiplicativos de uno ó  $3/2$

sino valores más pequeños representados por  $g_L^{(43)}$ , en cuyo caso  $g_L = \alpha g_L S$ . El operador  $\underline{L}_g$  en la base  $\Psi_g$  (estado base vibrónico) está definido de la misma forma que  $\underline{L}$  en la base P.

Al reducir, al menos parcialmente, el momento angular orbital, el EJT también reduce la contribución orbital al desdoblamiento Zeeman.

Si  $\underline{L}_g$  y  $\underline{S}$  presentan acoplamiento Russell-Saunders,  $\underline{J} = \underline{L}_g + \underline{S}$ , la interacción Zeeman se puede escribir en forma equivalente a la (IIa-43) para cada estado  $\tilde{J}$  como  $\mathcal{H}'_Z = g_{\tilde{J}} \beta \tilde{J} \cdot H$  igualando  $\mathcal{H}'_Z$  y  $\mathcal{H}_Z^{\tilde{J}}$ , multiplicando escalarmente por  $\tilde{J}$  y tomando en cuenta la definición del momento angular total  $\tilde{J}$ , el factor "  $g_{\tilde{J}}$  de Lande" resulta ser<sup>(31)</sup>:

$$g_{\tilde{J}} = \frac{1}{2} (g_L + g_S) + \frac{2 - S(S+1)}{2\tilde{J}(\tilde{J}+1)} (g_L - g_S) \quad (\text{IIa-44})$$

Al escribir esta ecuación se han ignorado términos de segundo orden provenientes del acoplamiento con estados vibrónicos excitados. La influencia de estos términos ha sido discutida por Ham<sup>(31)</sup>.

En el caso de una configuración  $d^6$  el término de campo cúbico con más baja energía es  ${}^5T_{2g}$  y el correspondiente estado base de la interacción espín-órbita es  $\tilde{J} = 1$ , luego la ec. (IIa-44) predice para este caso que:

$$g_1 = \frac{3}{2} g_S - \frac{1}{2} g_L$$

de donde se ve que conforme aumenta el acoplamiento Jahn-Teller el valor de  $g_1 \rightarrow 3$ , mientras que la teoría de campo cristalino predice un valor de 3.5 ( $g_L = -1$ ).

Si la configuración es  $d^7$  el término base es  ${}^4T_{1g}$  mientras que el nivel espín-órbita de menor energía es un doblete con  $\tilde{J} = \frac{1}{2}$ , de donde:

$$g_{1/2} = \frac{5}{3} g_s - \frac{2}{3} g_L$$

y en este caso el EJT hace que  $g_{1/2} \rightarrow 3.3$ , en tanto que la teoría de campo cristalino da  $g_{1/2} = 4.3$  ( $g_L = -\frac{3}{2}$ ).

Otras interacciones características del espectro de R.P.E tales como las interacciones hiperfinas, donde aparece el operador de momento angular orbital, es de esperarse que también sean modificados en mayor o menor grado por la interacción Jahn-Teller, pero sin embargo pospondremos la discusión de estos efectos para un capítulo posterior.

Cabe finalmente recalcar que todos estos casos son válidos solo cuando el desdoblamiento total espín-órbita del estado base vibrónico es pequeño comparado con la separación entre los niveles vibrónicos.

IIb) Efectos de covalencia sobre las propiedades magnéticas de un ión como impureza en un cristal.

61) Introducción.

Van Vleck<sup>(44)</sup>, Schlapp y Penney<sup>(45)</sup> en 1932 comenzaron el desarrollo de la teoría necesaria para explicar las propiedades magnéticas de iones con capas electrónicas que no estuviesen llenas, cuando estos iones estaban coordinados por otros iones diamagnéticos. La idea central en esta teoría es que to-

dos los electrones permanecen localizados y que el comportamiento del ión paramagnético depende del campo electrostático (ó campo cristalino) producido por el arreglo particular de los iones diamagnéticos a su alrededor. Este campo cristalino impone ciertas condiciones de simetría que debe satisfacer el Hamiltoniano que describa al ión paramagnético, en particular se puede mencionar el potencial de interacción entre los electrones del ión central y los ligantes. Por otro lado, este potencial se considera como una perturbación sobre el Hamiltoniano del ión libre del cual se suponen conocidas las eigenfunciones. Sin embargo, de que eigenfunciones se parte, dependerá de la comparación entre los términos de interacción espín-órbita, campo cristalino y repulsión Coulombiana interelectrónica. Dependiendo de la magnitud del campo cristalino se pueden presentar tres casos: (a) La interacción espín-órbita predomina sobre el potencial cristalino, (b) El campo cristalino dá lugar a una interacción que es predominante sobre la repulsión interelectrónica y la interacción espín-órbita y (c) La interacción espín-órbita es menor que el potencial cristalino y este a su vez, menor que la interacción Coulombiana. El primer caso corresponde a las tierras raras, mientras que los dos subsecuentes sirven para describir los complejos formados por los metales de transición 3d, en las llamadas aproximaciones de campo fuerte y débil respectivamente.

Normalmente el potencial cristalino se expresa como un desarrollo en armónicos esféricos<sup>(46)</sup> incluyendo hasta términos con  $n \leq 2l$  ( $n$  es el orden de los  $Y_n^m(\theta, \varphi)$  del desarrollo del potencial y  $l$  el número cuántico orbital) dado que los elementos

de matriz del potencial cristalino para  $n > 2l$  se anulan. La evaluación de estos elementos de matriz conduce a la introducción de dos parámetros: Uno que involucra la distancia interiónica en la forma  $D = 35Ze^2/4a^5$ , donde "a" es dicha distancia, mientras que el otro parámetro se debe a la parte radial de las funciones de onda y está dado por  $q = \frac{2}{105} \int_0^\infty r^4 R_{nl}^2 r^2 dr$ , habiéndose supuesto que el factor radial es el mismo para todas las funciones de onda.

Las energías resultantes de resolver el Hamiltoniano  $H = H_f + H_{cf}$ , donde  $H_f$  es el Hamiltoniano del ión libre y  $H_{cf}$  el que representa al potencial cristalino, se expresan como múltiplos de  $Dq$ . La separación en energía entre los diversos estados electrónicos resultantes del desdoblamiento producido por el campo cristalino es igual a  $10 Dq$  <sup>(46)</sup>. Debido a la falta de conocimiento de "buenas" funciones de ondas electrónicas, la cantidad  $10 Dq$  se determina como un parámetro semiempírico, encontrándose experimentalmente que su valor es del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para los complejos de la primera serie de los metales de transición.

Una estimación teórica de  $10 Dq$ , suponiendo por ejemplo, que  $\langle r^4 \rangle \sim 20a_0^4$  y  $a \sim 5a_0$  (donde  $a_0$  es el radio de Bohr), resulta ser un orden de magnitud menor que el valor experimental. Aún reemplazando las cargas puntuales que representan a los ligantes, por dipolos puntuales, el valor teórico sigue siendo un orden de magnitud más pequeño que el experimental.

En 1953, Owen et al.<sup>(47)</sup> reportaron que en el espectro de RPE de ciertos complejos octaédricos de Iridio aparecía una estructura hiperfina debida a la interacción con los núcleos de los ligantes. Dicha estructura se podía explicar solo si existía un enlace covalente con el ión central. Posteriormente Tinkham<sup>(48)</sup> encontró el mismo efecto en  $ZnF_2 \cdot X$  ( $X = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}$ ). En el caso de las sales hidratadas del grupo del fierro, debido a que el núcleo del oxígeno no posee espín nuclear, no existía ninguna evidencia directa como en los casos anteriores acerca de la transferencia de electrones, pero sin embargo, Owen<sup>(49)</sup> sugirió que la aparente reducción de la constante de interacción espín-órbita y de los parámetros de Racah del ión paramagnético observadas experimentalmente era debida a efectos de covalencia.

Esta serie de resultados mostró lo inadecuada que era la aproximación basada en un modelo de cargas puntuales, haciendo necesario por tanto, introducir toda una serie de refinamientos que serán discutidos brevemente a continuación.

#### b2) Modelos Teóricos sobre Covalencia.

Uno de los primeros intentos para calcular  $Dq$  tomando en cuenta que los iones ligantes no son cargas puntuales sino que por el contrario, poseen una distribución espacial finita de carga, fue hecho por Kleiner<sup>(50)</sup>, quien suponiendo una distribución esférica de carga para los ligantes e ignorando la no-ortogonalidad entre los orbitales del ión central y los ligantes, así como los términos Coulombianos de intercambio entre los electrones del complejo, obtuvo un valor negativo para este parámetro debido a que el término de corrección en el potencial por

la distribución de carga es negativo y más grande en valor absoluto que el término positivo debido a la contribución puntual. Dicho resultado estaba en contra de las observaciones experimentales.

Posteriormente, Tanabe y Sugano<sup>(51)</sup> repitieron este cálculo incluyendo los efectos de intercambio entre los electrones de los ligantes (la inclusión de solo este término seguía dando  $Dq$  negativo) e intercambio entre orbitales no ortogonales, obteniendo el signo correcto pero no la magnitud de  $Dq$ . Poco después Phillips<sup>(2)</sup> incluyendo de una manera muy elegante los efectos de los términos de ortogonalización como un potencial repulsivo también demostró que las conclusiones de Kleiner no eran del todo correctas si se incluían dichos términos en el Hamiltoniano del ión central. El valor así obtenido de  $Dq$  era menor que el experimental.

Todos estos trabajos corresponden al caso del ión  $Cr^{3+}$  octahedralmente coordinado por moléculas de agua y en todos ellos la función de onda  $d$  empleada correspondía a la del  $Cr^{2+}$ , debido a que no se disponía de la del  $Cr^{3+}$ , suponiendo que el cambio de valencia no afectaría mayormente la parte radial de la función de onda.

Disponiendo de funciones de onda Hartree-Fock para el  $Cr^{3+}$ , Freeman y Watson<sup>(52)</sup> decidieron repetir una vez más estos cálculos encontrando  $Dq > 0$  pero con un valor muy pequeño debido a que su función de onda estaba menos expandida que las usadas en los otros trabajos dando por tanto una contribución menor a  $Dq$ .

Dado todo lo anterior resultaba claro que el traslape entre las funciones de onda  $d$  y las de los ligantes no permitían seguir considerando a los iones vecinos como simples cargas puntuales, mientras que por otro lado, las deformaciones introducidas en los orbitales del ión central por este traslape tampoco permitían tratar dichos orbitales como funciones de onda puramente atómicas. En consecuencia una descripción más apropiada sería la de considerar las funciones  $d$  como pertenecientes al complejo entero, o sea, como soluciones de un Hamiltoniano molecular.

Sugano y Shulman<sup>(53)</sup> atacaron los problemas de covalencia involucrados en el sistema  $\text{KNiF}_3$  bajo este nuevo punto de vista utilizando la ecuación  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{mol}} + \mathcal{H}_c$  donde  $\mathcal{H}_{\text{mol}}$  es el Hamiltoniano de una molécula  $(\text{Ni}^{2+} \text{F}_6^{4-})$  y  $\mathcal{H}_c$  corresponde al de la interacción de la molécula con el resto del cristal. El término en  $\mathcal{H}_c$  tan solo produce un corrimiento en el origen de la escala de energía ya que  $100\%$  tiene su fuente principal en la interacción del ión central con sus primeros vecinos, mientras que vecinos más alejados dan una contribución muy pequeña y uniforme en la región ocupada por la molécula, por lo cual el problema se reducía al de resolver la ecuación  $\mathcal{H}_{\text{mol}} \Psi_{\text{mol}} = E \Psi_{\text{mol}}$  donde  $\Psi_{\text{mol}}$  es una función de onda orbital molecular obtenida por un principio variacional, i.e., en la aproximación Hartree-Fock.

Shulman y Sugano propusieron las funciones de onda Hartree-Fock de un electrón como combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA)  $s$ ,  $p$  y  $d$ .

El procedimiento usual para establecer los orbitales moleculares (OM) apropiados es tomar combinaciones lineales de los orbitales de valencia  $s$  y  $p$  pertenecientes a los ligantes, las cuales transforman como las varias representaciones irreducibles del grupo de la molécula. Dichas combinaciones se mezclan entonces con los orbitales del ión central que transformen como las mismas representaciones irreducibles<sup>(28)</sup>. Así para los electrones  $d$  de un complejo octahedral las funciones de onda "anti-ligantes" (anti-bonding) quedan dadas por<sup>(54)</sup>.

$$E_g \left\{ \begin{aligned} \Psi_{z^2} &= N_6^{-1/2} \left[ dz^2 - \frac{\alpha_6}{\sqrt{12}} (2P_{z6} - 2P_{z3} + P_{x1} - P_{x4} + P_{y2} - P_{y5}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha_s}{\sqrt{12}} (2S_3 + 2S_6 - S_1 - S_2 - S_4 - S_5) \right] \\ \Psi_{x^2-y^2} &= N_6^{-1/2} \left[ dx^2-y^2 - \frac{1}{2} \alpha_6 (P_{x4} - P_{x1} + P_{y2} - P_{y5}) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} N_6^{-1/2} \alpha_s (S_1 + S_4 - S_2 - S_5) \end{aligned} \right. \quad (IIb-1)$$

$$T_{2g} \left\{ \begin{aligned} \Psi_{xy} &= N_{\pi}^{-1/2} \left[ d_{xy} - \frac{1}{2} \alpha_{\pi} (P_{y1} - P_{y4} + P_{x2} - P_{x5}) \right] \\ \Psi_{yz} &= N_{\pi}^{-1/2} \left[ d_{yz} - \frac{1}{2} \alpha_{\pi} (P_{z2} - P_{z5} + P_{y3} - P_{y6}) \right] \\ \Psi_{zx} &= N_{\pi}^{-1/2} \left[ d_{zx} - \frac{1}{2} \alpha_{\pi} (P_{x3} - P_{x6} + P_{z1} - P_{z4}) \right] \end{aligned} \right.$$

donde  $d_{\gamma}$  son orbitales  $d$  y los subíndices en los orbitales  $S$  y  $p$  se refieren a su colocación en el octaedro de acuerdo a la Fig. (1), las constantes de normalización son:

$$N_G = 1 - 2\alpha_G S_G - 2\alpha_S S_S + \alpha_G^2 + \alpha_S^2 \quad (\text{IIb-2})$$

$$N_{\Pi} = 1 - 2\alpha_{\Pi} S_{\Pi} + \alpha_{\Pi}^2$$

Siendo las  $S_{\Delta}$  las integrales de traslape, caracterizadas por ejemplo con:

$$S_G = - \langle d_{x^2-y^2} | P_{x1} \rangle$$

$$S_S = \langle d_{x^2-y^2} | S_1 \rangle$$

(IIb-3)

$$S_{\Pi} = \langle d_{xy} | P_{y1} \rangle$$

Las  $\alpha_{\Delta}$  son los coeficientes que determinan una pequeña mezcla de orbitales de los ligantes con los del ión central, mientras que los subíndices  $\sigma$  y  $\pi$  se refieren al tipo de enlace orbital, correspondiendo a una proyección cero o unidad del momento angular a lo largo del eje de ligadura, respectivamente. Eso se ilustra en la Fig. (7).

Los orbitales "ligantes" (bonding), ortogonales a los anti-ligantes, los podemos representar simbólicamente como:

$$\Psi_{es}^b = N_e^{-1/2} (\chi_s + \beta_s \psi_e + \beta_{s6} \chi_6)$$

$$\Psi_{e6}^b = N_e^{-1/2} (\chi_6 + \beta_6 \psi_e + \beta_{s6} \chi_s) \quad (\text{IIb-4})$$

$$\Psi_{\pi}^b = N_{\pi}^{-1/2} (\chi_{\pi} + \beta_{\pi} \psi_{\pi})$$

donde  $\psi_{e,\pi}$  son orbitales  $d$  clase  $E_g$  ó  $T_{2g}$ ,  $\chi$  son combinaciones lineales apropiadas de los orbitales de los ligantes cuya simetría está dada por los subíndices.

De las relaciones de ortogonalidad:

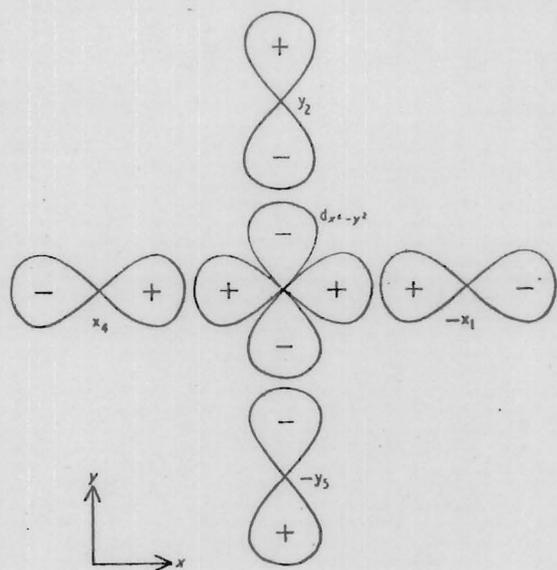
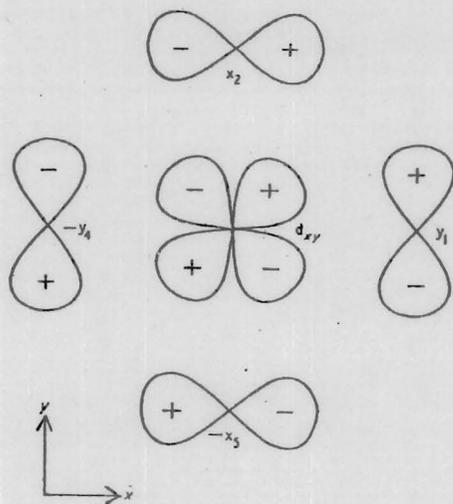
$$0 = \langle \psi_e | \Psi_{es}^b \rangle = \langle \psi_e | \Psi_{e6}^b \rangle = \langle \psi_{\pi} | \Psi_{\pi}^b \rangle \quad (\text{II-5})$$

y suponiendo que  $\alpha, \beta, \delta$  son cantidades pequeñas e ignorando productos entre ellas, se pueden establecer las siguientes relaciones:

$$\alpha_s \approx \beta_s + \delta_s$$

$$\alpha_6 \approx \beta_6 + \delta_6 \quad (\text{II-6})$$

$$\alpha_{\pi} \approx \beta_{\pi} + \delta_{\pi}$$

Fig. 7(a). Orbitales moleculares tipo  $\sigma$ .Fig. 7(b). Orbitales moleculares tipo  $\pi$ .

Shulman y Sugano supusieron que la energía "orbital antiligante" estaba ya maximizada por  $\alpha$  y la energía "orbital ligante" estaba minimizada por  $\beta$ . Los electrones 2s y 2p de los ligantes están distribuidos en los orbitales ligantes, mientras que los 8 electrones 3d del  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentran en los 10 estados de energía correspondientes a las 5 funciones de onda antiligantes.

En este formalismo el parámetro 10 Dq del desdoblamiento por campo cúbico queda definido por:

$$10Dq = E_e^A - E_t^A \quad (\text{IIb-7})$$

donde  $E_e^A$  es la energía del estado antiligante que transforma como  $E_g$  ó  $T_{2g}$  en el grupo  $O_h$  y que satisface la ec.  $h\Psi_e = E_e^A\Psi_e$ , siendo  $h$  el Hamiltoniano Hartree-Fock de un electrón.

Escribiendo las ec. (IIb-1) en general como

$$\Psi_e = N_e^{-1/2} [\psi_e - \alpha_s \chi_s - \alpha_o \chi_o] \quad \text{y} \quad \Psi_t = N_t^{-1/2} (\psi_t - \alpha_\pi \chi_\pi)$$

donde  $\psi_r$  y  $\chi_j$  tienen el mismo significado que en la ec. (IIb-4), multiplicando por la izquierda por  $\psi_r$  e integrando la ec. Hartree-Fock mencionada anteriormente, haciendo luego un desarrollo en serie de los términos  $(1 - \alpha_r S_r)^{-1}$  resultantes del paso previo e ignorando contribuciones del orden de  $\alpha_r^2$ , finalmente se tiene de la ec. (IIb-7):

$$\begin{aligned}
 10Dq = & \left[ \langle y_e | h | y_e \rangle - \langle y_\tau | h | y_\tau \rangle \right] \\
 & + \left[ (\alpha_s \delta_s + \alpha_o \delta_o) \langle y_e | h | y_e \rangle - \right. \\
 & \quad \left. - \alpha_\pi \delta_\pi \langle y_\tau | h | y_\tau \rangle \right] \quad (IIb-8) \\
 & - \left[ \delta_s \langle y_e | h | \chi_s \rangle + \delta_o \langle y_e | h | \chi_o \rangle - \delta_\pi \langle y_\tau | h | \chi_\tau \rangle \right] \\
 & - \left[ \beta_s \langle y_e | h | \chi_s \rangle + \beta_o \langle y_e | h | \chi_o \rangle - \beta_\pi \langle y_\tau | h | \chi_\tau \rangle \right]
 \end{aligned}$$

donde se usaron las relaciones (IIb-6).

Utilizando funciones de onda Hartree-Fock de los iones libres  $Ni^{2+}$  y  $F^-$ , Sugano y Shulman calcularon  $10Dq$ , así como otros parámetros en los cuales estaba involucrada covalencia, obteniendo un acuerdo excelente entre el valor calculado y el experimental. A continuación reproducimos sus resultados:

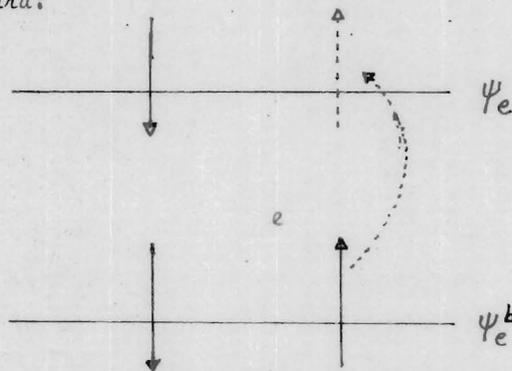
|             | $10Dq$ ( $cm^{-1}$ ) |
|-------------|----------------------|
| experimento | 7250                 |
| Teoría      | 6280                 |

Los cálculos detallados de estos autores demostraron la validez de las conclusiones de Phillips<sup>(2)</sup> y por otro lado, demostraron que la contribución más importante a  $10Dq$  proviene de los efectos de covalencia, los cuales están representados por los términos en  $\beta$  de la ecuación (IIb-8) (los términos restantes corresponden a los efectos tomados en cuenta por los autores anteriormente mencionados).

Si por simplicidad consideramos tan solo amarre covalente a los orbitales p de los ligantes, entonces del OM,  $\Psi_e$ , la ec.  $\langle \Psi_e | h | \Psi_e \rangle = E_e^A \langle \Psi_e | \Psi_e \rangle$ , aplicando el principio variacional de Ritz e ignorando términos que involucren  $S_0$  y términos de segundo orden en  $\alpha_0$ , se puede demostrar que:

$\alpha_0 \approx - \langle \psi_e | h | \chi_e \rangle / (\langle \psi_e | h | \psi_e \rangle - \langle \chi_e | h | \chi_e \rangle)$  y de aquí que el corrimiento en energía del OM sea:  $\Delta E \approx \beta_0^2 (E_d - D_p)$ , así después del amarre entre el metal y los ligantes,  $\Psi_e$  es aumentado en energía por  $\Delta E$ , mientras que  $\Psi_e^b$  es disminuido por una cantidad igual. Como hay dos electrones en p y solo uno en d hay entonces una energía neta de estabilización o energía de amarre  $\Delta E$ . Esto se puede interpretar también de la siguiente forma:

En términos de OM  $\Psi_e^b$  podemos pensar que hay una transferencia de una fracción  $N_e^{-1} \beta_0^2$  de dos electrones de p a d, mientras que una fracción similar de un electrón se transfiere en sentido contrario, dejando así una transferencia neta de un electrón de p a d, como se muestra esquemáticamente en la siguiente figura:



Si se consideran tan solo las propiedades magnéticas, frecuentemente se supone que como los dos electrones en

$\Psi_e^b$  están apareados en sus espines es posible ignorarlos y tan solo considerar la distribución de espín no apareado localizada en  $\Psi_e$  (antiligante), o sea que una fracción  $f_0 \sim N_0^{-1} \alpha_0^2$  de espín no apareado puede ser localizada en los orbitales ligantes  $p$ . Posteriormente se verá que esta cantidad  $f$  puede ser determinada por experimentos de RPE a través de las interacciones hiperfinas (ó interacciones superhiperfinas).

En 1964, Watson y Freeman<sup>(55)</sup> e independientemente Šimánek y Šroubeck<sup>(56)</sup> repitieron el cálculo de Sugano y -- Shulman argumentando que el espín no apareado debiera estar asociado con el "hoyo" en  $\Psi_e$  y no con el electrón porque los efectos covalentes en la pareja ligante-antiligante con espín  $+1/2$  se cancelan ya que una fracción igual es transferida en ambas direcciones y solo los efectos de traslape son observables. En consecuencia, la única transferencia electrónica medible es la que está asociada con el electrón ligante con espín  $-1/2$ , o alternativamente, con el hoyo antiligante.

En la teoría de Sugano y Shulman los electrones ligantes no juegan ningún papel, excepto el de proporcionar orbitales ortogonales a los de los antiligantes, habiéndose ignorado además en  $h$  los términos provenientes de  $S$  y  $\beta$  que contribuyen al potencial efectivo promedio que aparece en la teoría Hartree-Fock.

Watson y Freeman procedieron de manera más formal al considerar los efectos completos de la función de onda multielectrónica (función de onda determinantal) construida

a partir de las  $\Psi'_p \Delta$ , es decir, considerando la contribución al potencial efectivo promedio proveniente de los términos - previamente ignorados y tomando así en cuenta los efectos de las parejas ligante-antiligante por medio de la interacción Coulombiana entre los correspondientes electrones. El resultado neto fue que las contribuciones covalentes a  $10Dq$  de las parejas ligante-antiligante se cancelaba, contribuyendo solo aquellos orbitales ligantes que no tenían correspondiente pareja antiligante (o sea, asociadas con el hoyo antiligante). Así la aparente mejora del valor de  $10Dq$  debida a efectos covalentes provenientes de los OM-antiligantes considerada por Sugano y Shulman se vino abajo y nuevamente el resultado teórico defería bastante del experimental:

|                         | $10Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------|-----------------------------|
| Experimento             | 7250                        |
| Teoría (Watson-Freeman) | 2800                        |

Sugano y Tanabe<sup>[57]</sup> hicieron una revisión de - las diferentes aproximaciones empleadas para evaluar  $10Dq$  llegando a la conclusión de que el efecto que se había ignorado en todas las teorías era el del rearrreglo entre el electrón virtualmente transferido y los electrones d, o sea, cuando se - transfiere un electrón del ligante al ión metálico por efectos de covalencia la configuración de la molécula deja de ser  $\text{Ni}^{2+} F_6^-$  pasando a ser  $\text{Ni}^+ FF_5^-$ , dando lugar a una expansión de las orbitas d y simultáneamente una contracción de las p, lo

cual daría a su vez, una energía de relajación. Para tratar de ver, al menos, cualitativamente este efecto introdujeron la idea de describir al sistema en la aproximación Heitler-London a través de una función de onda:  $\Psi = N^{-1/2} [\Psi_1 + \beta \Psi_2]$ , donde  $\Psi_i$  son funciones de onda determinantaes normalizadas y en las cuales se ha tomado en cuenta el efecto de transferencia electrónica (en un caso muy simple con solo dos electrones p y uno d, este hecho correspondería a escribir las funciones  $|\psi \uparrow, \chi \uparrow, \chi \uparrow|$  y  $|\psi \uparrow, \chi \uparrow, \psi \downarrow|$ , donde  $|\dots|$  indica un determinante y  $\uparrow$  corresponde por ejem. a  $M_s = 1/2$ ).

El parámetro de covalencia en este formalismo quedaría dado por:

$$\beta = - \frac{\langle \Psi_2 | h | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | h | \Psi_1 \rangle}{\langle \Psi_2 | h | \Psi_2 \rangle - \langle \Psi_1 | h | \Psi_1 \rangle}$$

o sea, que el denominador queda dado por  $\Delta E = E(\text{Ni}^{2+} F_5^-) - E(\text{Ni}^{2+} F_6^-)$  en comparación con las teorías anteriores donde este era  $E(d) - E(p)$ . Finalmente, sugirieron que dando valores adecuados a  $\Delta E$  debería ser posible ajustar los valores teóricos a los experimentales.

Hubbard, Rimmer y Hopgood<sup>(58)</sup> (HRH) evaluaron los efectos de covalencia utilizando el método de Interacción de Configuraciones (IC) obteniendo de manera natural los efectos discutidos por Sugano y Tanabe<sup>(57)</sup>. Las características generales de este método se pueden entender rápidamente a través del ejem. considerado por HRH, aunque por simplicidad en la notación reducido de 5 a 3 electrones.

La función de onda electrónica de un electrón  $d$  y dos  $p$ , ignorando covalencia, se puede escribir como:  $\Phi_0 = |d\uparrow p\uparrow p\downarrow|$ . De acuerdo a la aproximación de OM los efectos de covalencia se pueden introducir substituyendo el orbital  $P\downarrow$  por el OM-CLOA  $N_B^{-1/2}(P\downarrow + \beta d\downarrow)$ . Ahora bien, no es necesario substituir los correspondientes OM-CLOA de  $d\uparrow$  y  $p\uparrow$ , puesto que el valor de  $\Phi_0$  no cambia al añadir a cualquier columna (o renglón) un múltiplo de cualquier otra columna (o renglón) del determinante, -ó sea, que "cualquier combinación lineal de orbitales ocupados en un determinante de Slater deja invariable el valor de expectación de un operador"<sup>(55)</sup>. Así la función de onda covalente queda como:

$$\Phi' = N_B^{-1/2} |d\uparrow, p\uparrow, p\downarrow + \beta d\downarrow| \quad (IIb-9)$$

Si se supone que el traslape entre los orbitales  $d$  y  $p$  es pequeño, el desarrollo a primer orden en  $\beta$  de la ec. anterior dá como resultado:

$$\Phi' \simeq N_B^{-1/2} |d\uparrow, p\uparrow, p\downarrow| + \beta |d\uparrow, p\uparrow, d\downarrow| \quad (IIb-10)$$

Dicha ec. se puede reinterpretar pensando que a la configuración inicial, puramente iónica  $Ni^{2+}F^-$ ,  $\Phi_0$ , se le ha mezclado con una configuración  $Ni^+F$ , estableciendo formalmente la equivalencia entre las teorías OM e IC.

El punto más importante en el método IC es el de considerar como mejor aproximación el reemplazo de las funcio-

nes aproximadas  $\Psi_0$ , por una función de onda que contenga las funciones de onda exactas (multi-electrónicas) de los correspondientes iones, es decir, por la función  $\Psi_0 = P \Psi_{Ni} \Psi_F$ , donde  $P$  es el operador antisimetrizante de la función de onda:

$$\Psi = N \Psi_0 + \beta \Psi_0 (p \downarrow \rightarrow d \downarrow) \quad (IIb-10'')$$

El término  $\Psi_0 (p \downarrow \rightarrow d \downarrow)$  involucra el uso de funciones de onda para el  $Ni^+$ , permitiendo así una expansión de las funciones  $d$  al añadir un electrón más a dicha capa, efecto que resulta muy importante numericamente al evaluar  $10Dq$ , mientras que por otro lado, en el cálculo de las densidades de espín no apareado en el ligante implica el uso de funciones de onda atómica del F y no del  $F^-$  como ocurre en el caso de la teoría OM.

El parámetro que "mide" el grado de covalencia,  $\beta$ , se puede determinar de la ec. (IIb-10'') por medio del principio variacional, siendo el resultado a primer orden en  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 (p \downarrow \rightarrow d \downarrow) \rangle - \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \Psi_0 (p \downarrow \rightarrow d \downarrow) \rangle}{\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 (p \downarrow \rightarrow d \downarrow) | \mathcal{H} | \Psi_0 (p \downarrow \rightarrow d \downarrow) \rangle} \quad (IIb-11)$$

donde  $\mathcal{H}$  es el Hamiltoniano que comprende: energía cinética electrónica, potenciales nucleares del metal y ligante, además de la repulsión interelectrónica. Siendo éste un factor importante en la determinación de la fracción de espín transferida ( $f$ ).

Dado que las  $\Psi$ 's no son conocidas HRH hicieron sus cálculos finales utilizando funciones determinantes aproximadas obteniendo el siguiente resultado:

|                | $10Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------|-----------------------------|
| Experimento    | 7250                        |
| Teoría IC(HRH) | 5400                        |

El resultado teórico para  $10Dq$  difiere un poco todavía del experimental ( $\sim 20\%$ ), pero sin embargo se puede considerar que ésta es la mejor teoría hasta el momento para explicar covalencia, aunque es de hacerse notar que Šimánek y Tachi<sup>(59)</sup> han objetado esta teoría argumentando que el tiempo de vida del estado excitado es muy corto como para que ocurran los efectos de rearrreglo por la transferencia de un electrón.

### b3) Efectos de Covalencia sobre el espectro de RPE.

#### b3a) Momento magnético orbital, acoplamiento espín-órbita y factor espectroscópico $g$ .

Los efectos de covalencia sobre estas cantidades se han descrito comúnmente en la literatura en términos de la teoría OM a través de los orbitales antiligantes, cabiendo recordar que de lo que se está hablando en realidad, es del "hoyo" asociado con dichos orbitales.

A través de la mezcla covalente entre los orbitales  $d$  y los  $p$  de los ligantes puede ocurrir un efecto similar al efecto Ham, es decir, covalencia puede reducir la contribución

del momento angular orbital a la interacción espín-órbita, o bien, a la interacción magnética con un campo magnético aplicado.

Stevens<sup>(60)</sup> desarrolló un método que permite incluir estos efectos de reducción como un parámetro  $K$ , el cual naturalmente depende de la simetría de los orbitales moleculares en cuestión. Dicho factor de reducción orbital está definido como:

$$K_{ij} = \frac{\langle \Psi_i | l | \Psi_j \rangle}{\langle d_i | l | d_j \rangle} \quad (\text{IIb-12})$$

donde  $\Psi_n$  representa los orbitales moleculares antiligantes y  $d_n$  los correspondientes orbitales  $d$ , mientras que " $l$ " es el operador de momento angular orbital.

Hay dos tipos de elementos de matriz:

- a) aquellos que solo contienen orbitales que trans forman como  $T_{2g}$  y dan lugar al factor  $K_{\pi\pi}$ .
- b) el factor  $K_{\sigma\pi}$  que aparece cuando los elementos de matriz son entre orbitales  $T_{2g}$  y  $E_g$ .

La tercera posibilidad  $K_{\sigma\sigma}$  no toma lugar ya que el momento angular asociado con orbitales  $d_{Eg}$  es cero,

$$\langle d_{Eg} | l | d_{Eg} \rangle = 0^{(46)}.$$

El valor de  $K_{\pi\pi}$  se puede obtener evaluando por ej. los elementos de matriz:  $\langle d_{yz} | l_z | d_{zx} \rangle$  y  $\langle \Psi_{yz} | l_z | \Psi_{zx} \rangle$ ; en el último de estos elementos de matriz aparecerán elementos entre los orbitales de los ligantes, siendo necesario pa

ra su evaluación una translación del eje alrededor del cual se calcula el momento angular de la función alojada en ese eje (o sea  $\underline{l}_{\text{metal}} = \underline{l}_{\text{ligante}} + \underline{a} \times \underline{P}$ , siendo  $|\underline{a}|$  la distancia entre iones y  $\underline{P}$  el momento lineal), siendo el resultado final<sup>(60)</sup>:

$$K_{\pi\pi} = 1 - \frac{1}{2} N_{\pi}^{-1} \alpha_{\pi}^2 \quad (\text{IIb-13})$$

donde  $N_{\pi}$  está dado por la ec. (IIb-2).

Procediendo de manera similar Tinkham<sup>(48)</sup> obtuvo el valor de  $K_{\sigma\pi}$ :

$$K_{\sigma\pi} = 1 - \frac{1}{2} N_{\pi}^{-1/2} N_{\sigma}^{-1/2} \left[ \alpha_{\pi}^2 + \alpha_{\sigma}^2 + \alpha_S^2 + \alpha_{\pi}\alpha_{\sigma} + \alpha_{\pi}\alpha_S \left\langle \frac{\partial}{\partial y} \middle| \frac{\partial}{\partial y} \right| S \right] \quad (\text{IIb-14})$$

donde el último término debe ser calculado numéricamente por ej. utilizando funciones analíticas Hartree-Fock P y S.

De los orbitales (IIb-1) se tiene que la ocupación fraccional de un orbital  $\sigma$  de un ligante es  $\frac{1}{12} N_{\sigma}^{-1} \alpha_{\sigma}^2$  para los que transforman como  $z^2$  (Eg) y  $\frac{1}{4} N_{\sigma}^{-1} \alpha_{\sigma}^2$  para los  $x^2 - y^2$  (Eg), estando degenerados estos estados en campo cúbico podemos suponer que están igualmente poblados y en consecuencia la ocupación fraccional de un orbital ligante ( $\sigma$  fracción de espín no apareado) con simetría  $\sigma$  será

$$f_{\sigma} = \frac{1}{3} N_{\sigma}^{-1} \alpha_{\sigma}^2, \text{ mientras que para un S tendremos}$$

$$f_S = \frac{1}{3} N_S^{-1} \alpha_S^2 \text{ y similarmente } f_{\pi} = \frac{1}{4} N_{\pi}^{-1} \alpha_{\pi}^2.$$

Las ecs. para  $K_{\pi\pi}$  y  $K_{\sigma\pi}$  se pueden reescribir en tér

menos de las fracciones de espín no apareado como <sup>(54)</sup>:

$$K_{\pi\pi} = 1 - 2f_{\pi}$$

$$K_{\delta\pi} \simeq 1 - \frac{1}{2} \left[ 3f_{\delta} + 4f_{\pi} + 3f_s + (12f_{\delta}f_{\pi})^{1/2} + 3.5a \langle P_y | \frac{\partial}{\partial y} | s \rangle \right] \text{ (ITb-16)}$$

donde se ha supuesto que  $N_{\pi} \simeq N_{\delta} \simeq 1$ . Como las fracciones  $f_{\pi}$  son generalmente una cantidad muy pequeña se puede esperar que las  $K$ 's estén por debajo de la unidad solo un pequeño porcentaje. Valores típicos están en el intervalo 0.8 a 0.9.

El operador para la interacción espín-órbita de un electrón tiene la forma  $\zeta \underline{L} \cdot \underline{S}$  donde  $\zeta$  es el parámetro de acoplamiento espín-órbita, el cual a su vez es de la forma  $Z/r^3$ , donde  $Z$  es la carga nuclear efectiva y  $r$  la distancia al núcleo, así que lejos del núcleo del ion central los términos correspondientes a la región de traslape serán muy pequeños, mientras que por otro lado los términos de las regiones cercanas a los núcleos ligantes darán una contribución importante, por lo cual Misetich y Buch<sup>(61)</sup> sugirieron que el Hamiltoniano para la interacción espín-órbita del complejo debería ser:

$$\mathcal{H}_{so} = \zeta_d \underline{L} \cdot \underline{S} + \zeta_L \sum_i \underline{L}_i \cdot \underline{S}_i$$

donde  $\zeta_d$  y  $\zeta_L$  son los parámetros de interacción espín-órbita del ion central y ligante respectivamente, en tanto que  $\underline{L}$  y  $\underline{L}_i$  son operadores centrados en el núcleo de los electrones  $d$  y en el núcleo ligante  $i$ . Si los elementos de matriz de  $\mathcal{H}_{so}$  son entre orbitales  $T_{2g}$  se puede definir de manera análoga a

$K_{\pi\pi}$  un factor  $\zeta_{\pi\pi}$ . Lo mismo con  $\zeta_{\delta\pi}$ .

Utilizando los resultados para las K's, pero esta vez ignorando los términos de la región de traslape debido a la localización de las  $l$ 's en  $\mathcal{H}_{SO}$  y dado que  $\langle P_y | \mathcal{H}_{SO} | S \rangle = 0$ , Missetich y Buch encontraron que:

$$\begin{aligned} \psi_{\pi\pi} &= N_{\pi}^{-1} (\psi_d + \frac{1}{2} \alpha_{\pi}^2 \psi_L) \\ \psi_{\pi\sigma} &= N_6^{-1/2} N_{\pi}^{-1/2} (\psi_d - \frac{1}{2} \alpha_6 \alpha_{\pi} \psi_L) \end{aligned} \quad (11b-17)$$

Por otro lado el factor espectroscópico  $g$  también será modificado por covalencia. En el caso en que el estado base no posea un momento angular las correcciones por covalencia aparecerán a través de términos de segundo orden en la interacción espín-órbita e interacción con el campo magnético, siendo el resultado<sup>(61)</sup>:

$$\Delta g = \frac{4K_{6\pi} |\psi_{6\pi}|}{10Dg} \quad (11b-18)$$

En el caso en que el estado base posea un momento angular (por ej. que su simetría sea  $T_{1g}$  ó  $T_{2g}$  en  $O_h$ ) habrá una contribución a primer orden por parte del operador  $\underline{L}$ . En este caso  $g$  para un estado  $T_{2g}$  está dada por<sup>(28)</sup>:

$$g = \frac{3}{2} g_s + \frac{1}{2} K_{\pi\pi} - \frac{10^2}{5} \frac{\lambda_{6\pi} K_{6\pi}}{10Dg} \quad (11b-19)$$

donde el primer término corresponde a la contribución de electrón libre ( $g_s = 2.0023$ ), el segundo da la parte orbital y el tercero representa términos de segundo orden en espín órbita y campo magnético.

Debido al factor  $K \propto$  la contribución orbital será reducida con respecto a cuando no se incluye covalencia obteniéndose por tanto un valor de  $g$  más pequeño que el predicho por la teoría de campo cristalino. El efecto de covalencia juega así el mismo papel que el efecto Ham en este caso.

### b3b) Interacciones hiperfinas transferidas (IHT)

La prueba más convincente acerca de la covalencia en los complejos de los metales de transición se encuentra en la interacción hiperfina con los núcleos ligantes, observada por RPE ó RMN (resonancia magnética nuclear), y la cual es debida como ya se mencionó anteriormente a la transferencia por covalencia de una densidad de espín electrónico no apareado hacia los ligantes (por lo cual el nombre de IHT).

La interacción entre electrones y núcleos en RPE se representa por el término  $\underline{S} \cdot \tilde{A} \cdot \underline{I}$  <sup>(28)</sup>, donde  $\underline{S}$  e  $\underline{I}$  son los espines electrónicos y nuclear respectivamente y  $\tilde{A}$  es el tensor de interacción hiperfina. En el caso IHT, considerado de manera muy simplificada, la transferencia electrónica por covalencia deja una fracción  $f$  de espín no apareado en una orbita ligante  $s$  ó  $p$ , por lo cual dicha interacción se puede escribir como  $f \underline{s} \cdot \tilde{A}' \cdot \underline{I}_L$  donde  $s=1/2$  es el espín no apareado,  $\underline{I}_L$  es el espín nuclear del ligante y  $\tilde{A}'$  es

la constante de interacción hiperfina correspondiente a la órbita ligante con la cual toma lugar esta interacción. Por otro lado  $\tilde{A}'$  puede ser calculada de "primeros principios", por lo cual la medida de la estructura hiperfina debida a los ligantes proporciona un método directo para la determinación de  $f$ .

La situación real puede resultar muy compleja si no se introduce la siguiente aproximación: en un complejo octaédrico se supone que las ligaduras entre el metal y sus diferentes ligantes son independientes entre sí, si se asume que los parámetros de mezcla en los OM son pequeños y que actúan como una perturbación sobre la configuración iónica por lo cual los posibles efectos de correlación entre ligaduras se pueden considerar como perturbaciones de orden más alto y en consecuencia se puede tratar separadamente a cada pareja de ligaduras A-B, finalmente sumando los efectos debidos a todos los pares. Esta aproximación se le conoce en la literatura como "el modelo de ligaduras independientes" (MLI), habiendo sido introducido por Keffer et al<sup>(62)</sup>.

Bajo la aproximación MLI se pueden considerar por ej. los efectos del ligante marcado con el número 3 en la fig.1. En este caso la interacción hiperfina queda descrita en el formalismo del Hamiltoniano de espín por el sub-Hamiltoniano:

$$A_{\parallel} \hat{S}_z I_z + A_{\perp} (\hat{S}_x I_x + \hat{S}_y I_y) \quad (\text{IIb-20})$$

ya que debe tener simetría axial alrededor del eje de ligadura metal-ligante dada la simetría cúbica del complejo y donde  $S_i$  son las componentes del espín (real o ficticio) del ión central e  $I_i$  son las componentes del espín nuclear ligante, mientras que  $A_{||}$  y  $A_{\perp}$  representan los parámetros de IHT a lo largo del eje de ligadura y perpendicular a él respectivamente. Para los otros ligantes la forma de (IIb-20) se puede obtener por una simple permutación adecuada de los ejes.

De ahora en adelante se supondrá que los ligantes específicamente son iones  $F^-$ , de forma tal que los orbitales que contribuyen a los efectos covalentes son 2p y 2s, mientras que la contribución de los 1s se ignorará debido a que estos son los orbitales más fuertemente estabilizados en el  $F^-$ .

Las diferentes contribuciones de  $A_{||}$  y  $A_{\perp}$  están determinadas por la interacción de contacto o de Fermi (electrones s); la interacción entre las orbitas p y el núcleo; la interacción dipolar entre las orbitas d y el núcleo; una serie de contribuciones pequeñas debidas a la interacción espín-orbita que mezcla el estado base con estados excitados. Estas contribuciones serán ignoradas en todos los cálculos subsecuentes. En casos pertinentes puede existir una contribución por interacción cuadrípola<sup>[28]</sup>.

El término de Fermi está dado por:

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} 2g_N \beta \beta_N |\phi_0|^2 \underline{S} \cdot \underline{I} \equiv P_S \underline{S} \cdot \underline{I} \quad (\text{IIb-21})$$

donde  $g_N$  y  $\beta_N$  son el factor  $g$  y el magnetón de Bohr nucleares respectivamente,  $|\phi(0)|^2$  es el valor de la función de onda  $s$  en el núcleo y  $s=1/2$ .

La interacción dipolar puede representarse en primera aproximación como la interacción entre un dipolo puntual en el centro del complejo y el momento magnético del núcleo ligante separados una distancia  $R$  sobre el eje  $z$ , o sea como

$$R^{-3} [(-g\beta\mathbf{s}) \cdot (g_N\beta_N\mathbf{I}) - 3(-g\beta\mathbf{s})_z (g_N\beta_N\mathbf{I})_z], \text{ de donde:}$$

$$\mathcal{H}_d = 2A_d S_z I_z - A_d (S_x I_x + S_y I_y) \quad (\text{IIb-22})$$

donde:  $A_d = gg_N\beta\beta_N/R^3$ , si la distribución de carga del ion central no es de simetría esférica será necesario incluir en  $A_d$  pequeñas correcciones debidas a otros momentos multipolares y por otro lado correcciones debidas a covalencia<sup>(28)</sup>.

La contribución debida a los electrones  $p$  se puede obtener a partir de la teoría de Abragam y Pryce<sup>(43)</sup>, siendo el Hamiltoniano que representa esta interacción, en la forma de operadores equivalentes:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_p = 2g_N\beta\beta_N \langle r^{-3} \rangle_{2p} [ \mathbf{l} \cdot \mathbf{I} - \kappa \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} + \\ + \frac{3}{5} ( \frac{4}{3} \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{l} \cdot \mathbf{I}) - (\mathbf{l} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) ) ] \\ = P_N [ \mathbf{l} \cdot \mathbf{I} - \kappa \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} + \frac{3}{5} \mathbf{a} \cdot \mathbf{I} ] \quad (\text{IIb-23}) \end{aligned}$$

El término  $-K_{\underline{s}, \underline{I}}$  se debe incluir de manera fenomenológica para tomar en cuenta el efecto llamado "Polarización de las capas cerradas" (core-polarization), el cual es debido a la interacción Coulombiana de intercambio entre los electrones 1s y 2p dando como resultado una diferente distribución radial para electrones con  $m_s = +1/2$  que para  $m_s = -1/2$ , o en otras palabras suponiendo que los espines 2p tienen mayoría  $m_s = 1/2$ , entonces por el principio de exclusión de Pauli los electrones 1s con  $m_s = 1/2$  tratarán de permanecer más alejados de los 2p<sup>(28)</sup> que los de espín contrario. Hall y Hall et. al.<sup>(63)</sup> han concluido de sus estudios que es una buena aproximación considerar el valor de  $K$  independiente del ion central y de la red, teniendo un valor constante para el  $F^-$  de  $K=0.04 \pm 0.01$

El factor  $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$  que aparece en (IIb-23) es de gran importancia porque implica que el operador  $\mathcal{H}_p$  está fuertemente localizado y solo los efectos covalentes referentes al núcleo ligante serán de importancia en cualquier cálculo con este operador.

Comparando los elementos de matriz de (IIb-20) con (IIb-21 a 23) se puede ver que:

$$A_{11} = A_s + 2A_d + A_p \quad (IIb-24)$$

$$A_{12} = A_s - A_d + B_p$$

Ahora bien, el procedimiento general para calcular dichos elementos de matriz es como sigue<sup>(63,64)</sup>:

La función de onda del estado base del ion central debe ser expresada en términos de funciones de un electrón, lo cual en general conduce a una función de onda que es una combinación lineal de determinantes de Slater (incluida la parte de espín). Utilizando MLI, los orbitales de un electrón se reemplazan ahora por los OM-CLOA (ec. IIb-1) apropiados que incluyan una mezcla del ligante 3, desarrollando luego a primer orden en los parámetros de mezcla  $\alpha_{\pi} \text{ y } \alpha_{\sigma}$  las funciones resultantes del paso previo; este procedimiento permite separar entonces la porción del estado base que incluye orbitales p sobre el ligante en la posición 3, lo cual finalmente, permite evaluar los elementos correspondientes de las ecs. (IIb-21 y 23).

En el caso particular  $Fe^{2+} F_6^-$ , que es el que nos interesará en esta tesis, Hall<sup>(63)</sup> obtuvo los siguientes resultados:

$$A_S = \frac{3}{8} P_S f_S$$

$$A_P = P_N \left[ f_6 \left( \frac{3}{20} - \frac{3}{8} K \right) + f_{\pi} \left( \frac{9}{25} - \frac{9}{20} K \right) \right] \quad (IIb-25)$$

$$B_P = P_N \left[ f_6 \left( -\frac{3}{20} - \frac{3}{8} K \right) + f_{\pi} \left( \frac{21}{200} - \frac{21}{40} K \right) \right]$$

Una discusión más amplia sobre las contribuciones  $f_S$ ,  $f_6$  y  $f_{\pi}$  para diferentes configuraciones  $d^n$  se puede encontrar en los artículos de revisión de Owen y Thornley<sup>(54)</sup> y en el de Šimánek y Šroubek<sup>(65)</sup>.

## III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

## III a) INTRODUCCION

Antes de discutir los resultados experimentales es conveniente mostrar la serie de informaciones obtenidas en un sistema similar, a saber  $Fe^{2+}O_6^{2-}$ .

Low y Weger<sup>(66)</sup> estudiaron el espectro de RPE de  $MgO: Fe^{2+}$ . El ión hierro sustituye al ion  $Mg^{2+}$  en la red de  $MgO$  quedando octahedralmente coordinado por seis iones oxígeno, por lo cual el espectro de RPE corresponde a una simetría cúbica. El término base del  $Fe^{2+}$  como ion libre es  $^5D$  correspondiente a una configuración  $d^6$  y bajo la acción de un campo cristalino cúbico el término se desdobla en un estado  $^5E_g$  y uno  $^5T_{2g}$  siendo el último el estado base. Estando este estado triplemente degenerado (orbitalmente) la interacción espín-órbita es capaz de romper la degeneración a primer orden dando lugar a un triplete espín-órbita como estado de más baja energía y que en simetría cúbica transforma como la representación irreducible  $T_{2g}$ . El esquema resultante de los niveles de energía se muestra en la fig. 8.

El valor  $g$  predicho por la teoría de campo cristalino es  $g = 3.53$  (de la ec. (IIb-19) con  $K_{\pi\pi} = 1$ ,  $K_{\delta\pi} = 1$  y  $\lambda_{\delta\pi} = \lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1007 = 10300$ ), mientras que el encontrado experimentalmente fue  $3.428 \pm 0.002$ . Para explicar la diferencia

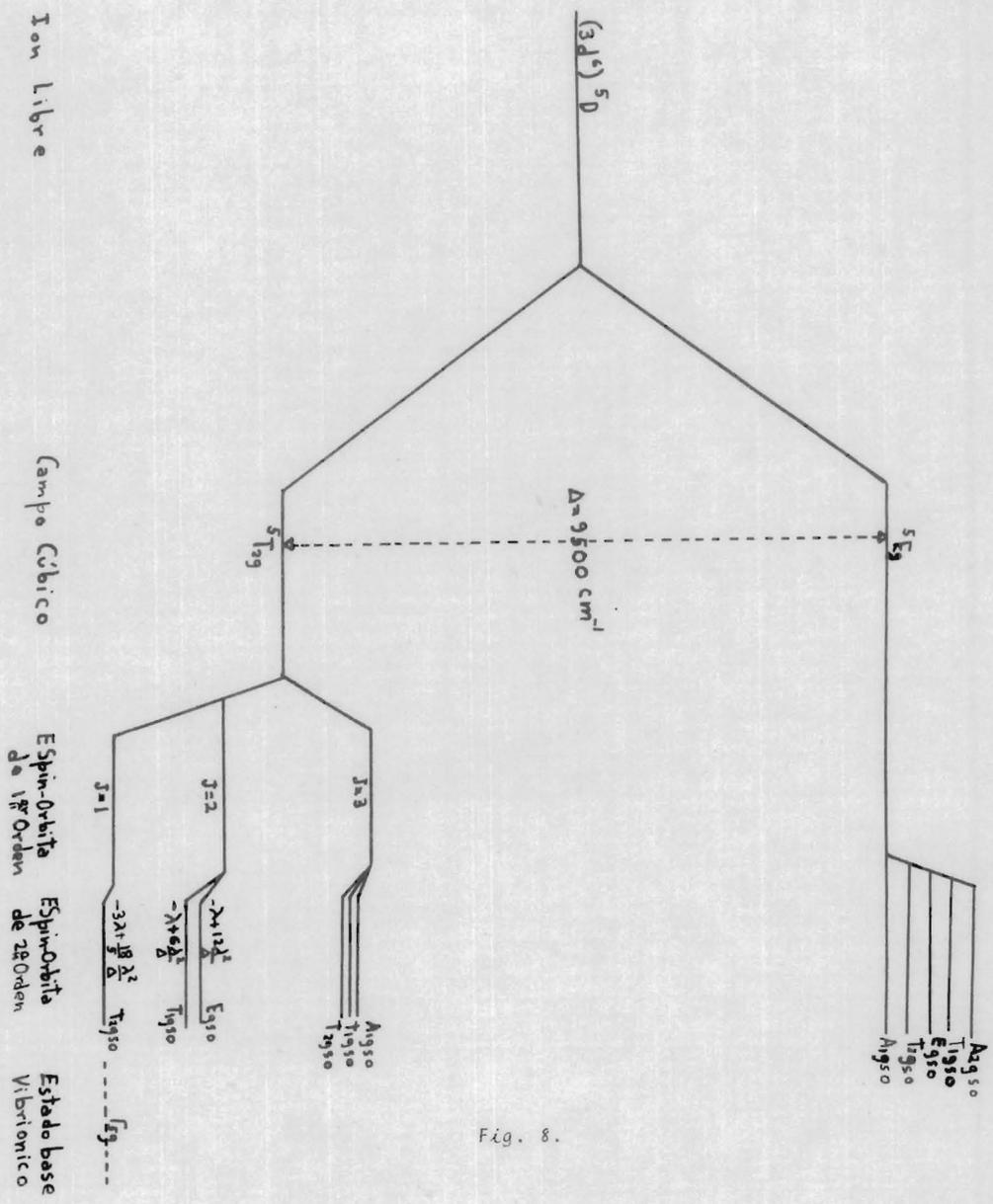


Fig. 8.

Low y Weger introdujeron el parámetro  $K_{\pi\pi} = 0.89$ , atribuyendo así la reducción a efectos de covalencia.

Otro punto importante en los experimentos de estos autores fue la observación de una línea muy estrecha sobrepuesta a la línea principal, la cual a su vez era muy ancha, existiendo además otra línea en  $2g$ , a la cual llamaron línea de campo medio. La línea estrecha fue identificada como un "doble salto cuántico" entre los niveles Zeeman  $m_J = +1$  y  $m_J = -1$ , donde  $J$  es el momento angular total efectivo asociado al nivel  $T_{2g50}$ .

Posteriormente McMahon<sup>(67)</sup> demostró que el gran ancho de la línea principal así como la línea de campo medio eran debidas a un "campo de deformación al azar" (random strain-field, rsf), el cual desdoblaba el estado  $T_{2g50}$  con una diferente magnitud en cada sitio  $Fe^{2+}$  y originando la línea de campo medio como una transición prohibida,  $\Delta m_J = 2$  debido a que mezcla los subestados del triplete espin-orbita.

En un campo cúbico perfecto no es de esperarse un desdoblamiento cuadrupolar del espectro Mössbauer del  $^{57}Fe^{2+}$ :

$MgO$ . Sin embargo, tal desdoblamiento ocurre a temperaturas menores que  $14^\circ K$ <sup>(68)</sup>. Ham<sup>(69)</sup> explicó tal efecto como debido al rsf, dando el siguiente desdoblamiento cuadrupolar:

$$\Delta E_Q = \left(\frac{2}{70}\right) \langle r^{-3} \rangle_{3d} e^2 Q (1-R) \quad (IIIa-1)$$

donde  $(1-R)$  es el factor de Sternheimer y  $Q$  el momento cuadrupolar. Por otro lado, para poder explicar el que dicho desdoblamiento colapsaba a  $T > 14^\circ\text{K}$  tuvo que suponer que había procesos de relajación muy rápidos entre los subestados electrónicos  $T_{2g50}$  y niveles excitados, de tal forma que para ajustar el valor experimental del tiempo de relajación el primer estado excitado debía encontrarse a  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ , -- comparado con la predicción de la teoría de campo cristalino que dice que tal estado debía estar a  $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ . Dicho valor de  $100\text{ cm}^{-1}$  fue comprobado después por Wong<sup>(70)</sup> a través de absorción óptica en el infrarrojo. En todos estos casos tan solo se especuló acerca de la posible existencia e influencia del efecto Jahn-Teller.

Posteriormente Ham, Schwarz y O'Brien<sup>(38)</sup> desarrollaron una teoría en la cual se incluía el acoplamiento de los modos vibracionales  $E_g$  y  $T_{2g}$  al estado  $T_{2g50}$ , es decir, considerando el EJT como una perturbación sobre los niveles espín-órbita (suposición contraria a la de los casos considerados en la Se. IIa,  $\mathcal{H}_{SO} < \mathcal{H}_{JT}$ ) atribuyendo entonces al EJT la reducción en el desdoblamiento producido por la interacción espín-órbita, la reducción en el factor  $g$ , -- así como modificaciones en  $\Delta E_Q$  y otros parámetros del efecto Mössbauer.

En este caso fue necesario definir diferentes "factores de reducción" dependiendo de la simetría del operador electrónico debido a la mezcla de funciones orbitales y de es

pin por la interacción espín-órbita. Tales factores se definieron como la razón del elemento de matriz del operador electrónico correspondiente, evaluado con las funciones de onda del estado base vibrónico  $\Gamma_{5g}$  (equivalente en notación a  $T_{2g}$ , pero en la notación de Bethe) entre el mismo elemento de matriz pero ahora evaluado entre funciones del triplete electrónico orbital  $T_{2g}$ .

Algunos de sus resultados son:

$$g = \left[ g_s - \frac{\beta\lambda}{100\eta} \right] K_S - K_L - \frac{2\lambda}{100\eta} K_A + \frac{12\lambda}{100\eta} K_B \quad (\text{IIIa-2})$$

donde los  $K_F$  en orden de aparición son los factores de reducción de los operadores de espín, momento angular orbital,  $(\underline{L} \cdot \underline{S}) L_z + L_z (\underline{L} \cdot \underline{S})$  y  $L_z^2 S_z$ , respectivamente.

En el caso  $\Delta E_Q$  sin incluir EJT los subestados electrónicos  $T_{2gso}$  contribuyen de igual forma a este desdoblamiento, mientras que cuando se incluye el EJT hay dos contribuciones ligeramente diferentes dadas por:

$$\Delta E_Q^{(1)} = -\frac{2}{7} K_E \langle r^{-3} \rangle e^2 Q \quad (\text{IIIa-3})$$

$$\Delta E_Q^{(2)} = \frac{2}{7} K_T \langle r^{-3} \rangle e^2 Q$$

las cuales contribuyen a un ensanchamiento del doblete - - - Mössbauer si  $K_E \sim K_T$  y donde:

$$K_E = - \langle \Gamma_{5g} xy | L_z^2 - \frac{1}{2} (L_x^2 + L_y^2) | \Gamma_{5g} xy \rangle$$

$$K_T = - \langle \Gamma_{5g} yz | L_x L_y + L_y L_x | \Gamma_{5g} zx \rangle$$

En base a esta teoría los resultados experimenta-

les de  $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$  fueron explicados de manera consistente.

### III b) RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los cristales de  $\text{KMgF}_3$  fueron crecidos en los -- Clarendon Laboratory (Oxford University) por el método de -- flujo con una concentración nominal de .5% de Fe. Los cris-- tales presentaban planos (100) bien definidos.

La estructura cristalina del  $\text{KMgF}_3$  es tipo perovs-- kita (fig. 9), indicando el espectro de RPE del  $\text{Fe}^{2+}$  que -- este entra sustitucionalmente en sitios de  $\text{Mg}^{2+}$ , quedando así octahedralmente coordinado por seis fluoros.

Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro de banda Q (35GHz) y en uno de banda X (9 GHz). El diagra-- ma de bloques del espectrómetro de banda Q se muestra en la fig. 10'. Los campos magnéticos fueron medidos utilizando la técnica de RMN y las frecuencias de resonancia protónicas -- fueron medidas usando un frecuencímetro Racal 815 R Univer-- sal Counter.

Las temperaturas a las que se realizaron los expe-- rimentos fueron 4°K y 2°K (bombeando el Dewar de He líquido). A temperaturas mayores que éstas no fué posible observar la señal de resonancia del  $\text{Fe}^{2+}$ .

Los espectros fueron tomados a lo largo de direc-- ciones [100], [110] y [111]. Para estudiar los espectros en direcciones [110] y [111], los cristales fueron montados en

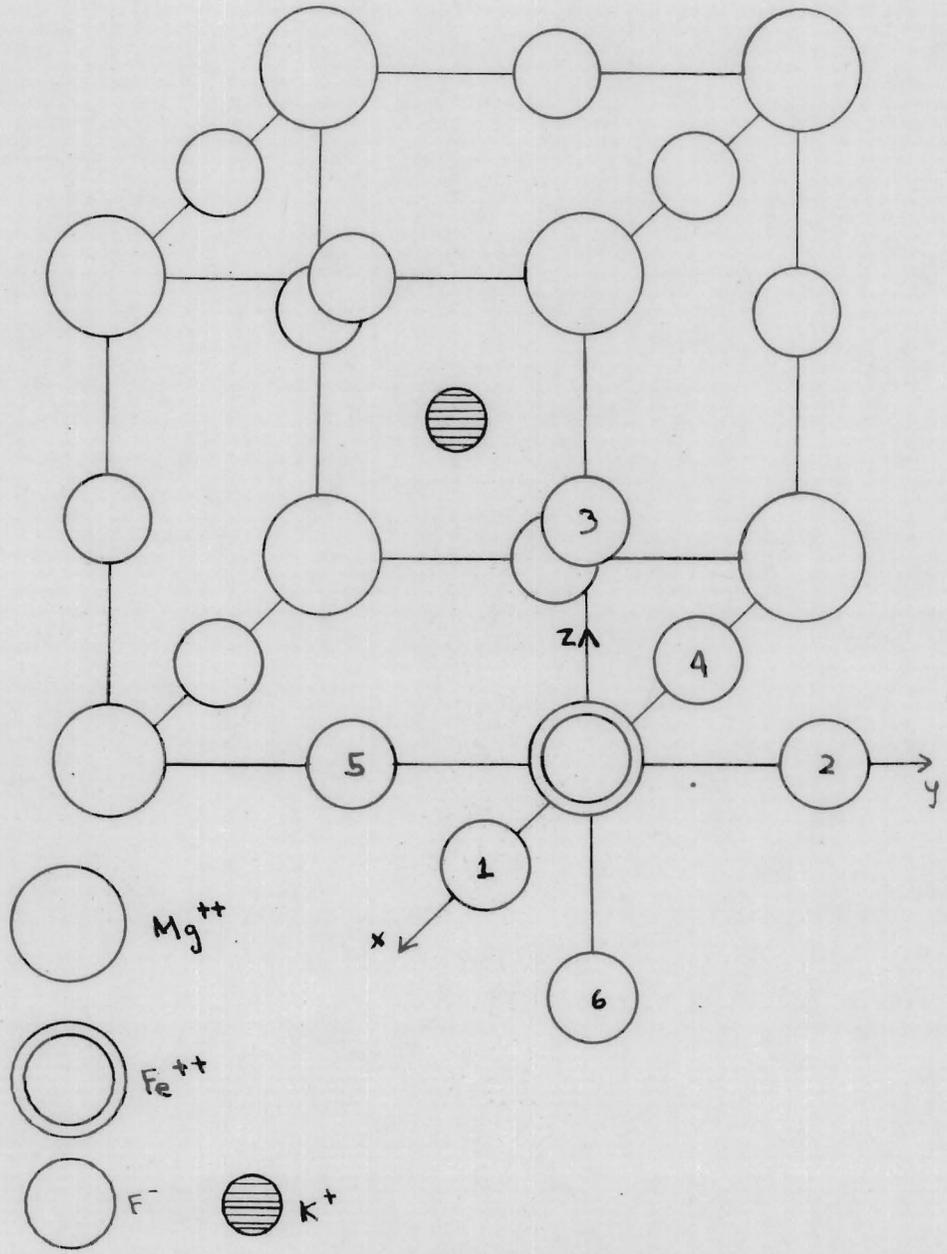


Fig. 9.

una cuña con un corte a  $45^\circ$ , lo cual permitía girar el campo magnético en un plano (110) del cristal.

No solo se observó el espectro del  $\text{Fe}^{2+}$  en simetría cúbica sino que también se observaron espectros correspondientes a  $\text{Fe}^{3+}$  en simetría trigonal y en simetría tetragonal. El  $\text{Fe}^{3+}$  en simetría tetragonal presenta patrones de R. P. E. muy simples a lo largo de las direcciones  $[100]$  y  $[110]$  (71) por lo cual fueron aprovechados para orientar el cristal y facilitar el estudio de  $\text{Fe}^{2+}$ .

En la Fig. 11 se muestra el espectro tomado en banda X desde un valor  $g \sim 6.8$  a uno de  $g \sim 3.4$ , a una temperatura de  $4.2^\circ\text{K}$ . La línea de la extrema izquierda corresponde a la línea de campo medio; la serie de líneas a continuación corresponde al  $\text{Fe}^{3+}$  en simetría tetragonal; las líneas pequeñas inmediatas probablemente corresponden a  $\text{Fe}^{1+}$  en simetría cúbica; la línea ancha de  $\text{Fe}^{2+}$  en simetría cúbica es la última línea en esta serie. La orientación del campo magnético es a lo largo de la dirección  $[100]$ .

La figura 12 muestra el espectro de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $4.2^\circ\text{K}$  obtenido en banda Q. En la parte "a" se puede ver la línea ancha correspondiente a  $\Delta M_S = \pm 1$  y sobrepuesta la estructura hiperfina transferida debida el doble salto cuántico  $\Delta M_S = 2$ . En la parte "b" se muestra en detalle la transición  $\Delta M_S = 2$  donde se pueden ver 9 líneas hiperfinas cuando el campo magnético es paralelo a la dirección  $[100]$ .

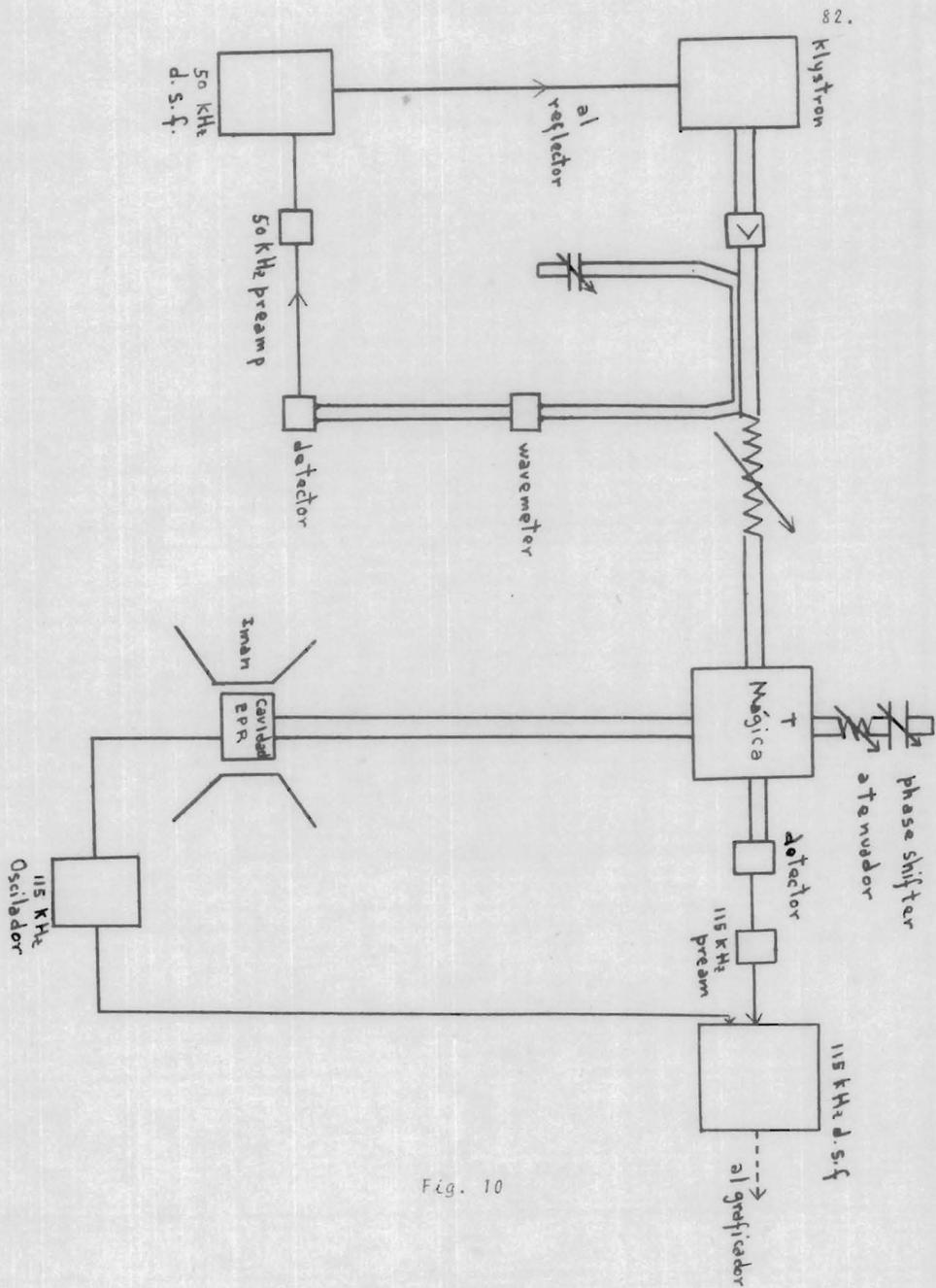


Fig. 10

En la figura 13, se muestra la estructura hiperfina cuando el campo magnético está a lo largo de la dirección -- [110]. (Banda Q).

En la fig. 14 se muestra el espectro hiperfino -- cuando el campo magnético es paralelo a la dirección [111]. Este espectro fué obtenido en banda X a 2.38°K.

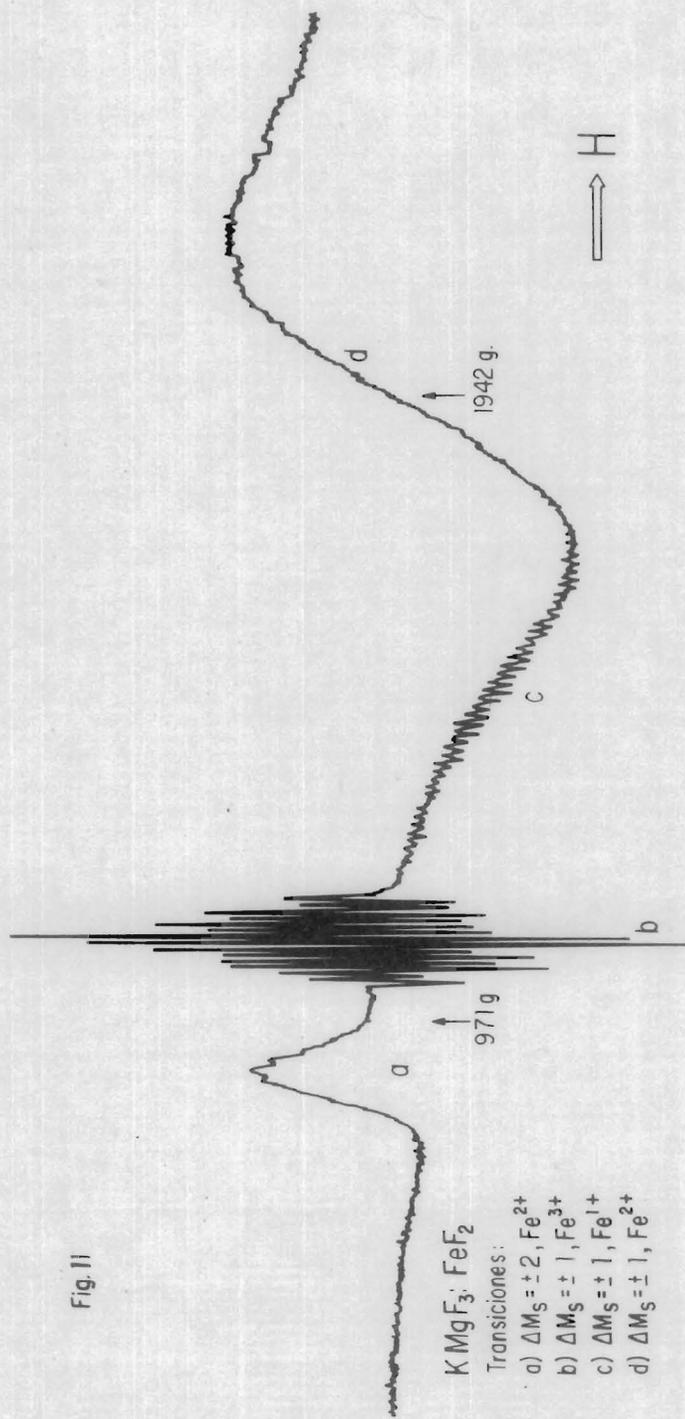
Finalmente en la figura 15, se muestra la línea de campo medio cuando el campo magnético está en la dirección [100]. La resolución no es suficiente para mostrar claramente la estructura hiperfina.

La primera detección del espectro del  $\text{Fe}^{2+}$  en la red  $\text{KMgF}_3$  fué hecha por Vallin y Piper<sup>(72)</sup> dando un valor --  $g = 3.36$ . Estos autores encontraron un espectro del tipo -- que ha sido descrito, excepto que no observaron ninguna estructura hiperfina y en su lugar obtuvieron un solo pico del orden de 100 gauss de ancho sobrepuesto a la línea más ancha.

### III c) DISCUSION.

La señal de RPE del  $\text{Fe}^{2+}$  consta de las siguientes contribuciones: una línea con una  $g \approx 6.8$ , la cual se identificó como una transición  $\Delta M_S = 2$  entre los niveles Zeeman  $S = +1$  y  $S = -1$  debida a la absorción de un solo cuanto de energía  $h\nu$ . Dicha línea tiene una forma peculiar que más bien recuerda un pico de absorción y no su primera derivada. El valor de  $g$  corresponde al doble del de la línea más ancha

Fig. 11



$\text{KMgF}_3:\text{FeF}_2$

Transiciones:

- a)  $\Delta M_S = \pm 2, \text{Fe}^{2+}$
- b)  $\Delta M_S = \pm 1, \text{Fe}^{3+}$
- c)  $\Delta M_S = \pm 1, \text{Fe}^{1+}$
- d)  $\Delta M_S = \pm 1, \text{Fe}^{2+}$

¿Cómo se pueden separar del espectro varios señales?

85.

y por tanto a la mitad del valor del campo magnético de dicha línea. Esta línea se denomina en la literatura como SQL<sup>(67)</sup>.

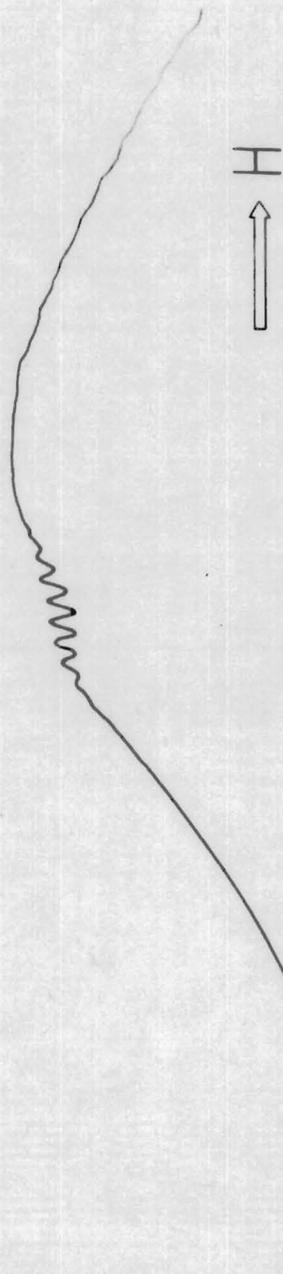
Como una  $g \sim 3$  se observó una línea muy ancha que -- se identificó como una transición  $\Delta M_s = \pm 1$  (NL) y sobrepuesto a esta se observaron una serie de líneas de mucho menor anchura que se identificaron como transiciones hiperfinas con  $\Delta M_s = \pm 2$  debidas a la absorción en rápida sucesión de dos -- cuantos  $h\nu$  (DQL). La NL era isotrópica.

La estructura hiperfina consistía de 9 líneas para las tres direcciones cristalográficas principales ( $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$ ) variando en ancho e intensidad conforme uno se alejaba de dichas direcciones pero sin ningún desdoblamiento aparente de las líneas. Esta estructura es debida a la interacción con los seis fluoros vecinos y será denominada como "estructura hiperfina transferida" (EHT). Ahora bien, de acuerdo al trabajo de McMahon<sup>(67)</sup> la transición SQL puede ser debida a desviaciones locales de la simetría cúbica y para -- poder explicar el gran ancho de la NL es necesario suponer -- un  $rsf$ . Dicho ancho de línea depende en primer orden del ancho de la distribución de valores del tensor de deformación.

En nuestro caso diferentes muestras de un mismo -- cristal daban diferentes anchos de línea, en las más anchas no se observaba ninguna EHT, mientras que en otras esta aparecía muy débil en la forma de "chipotes".

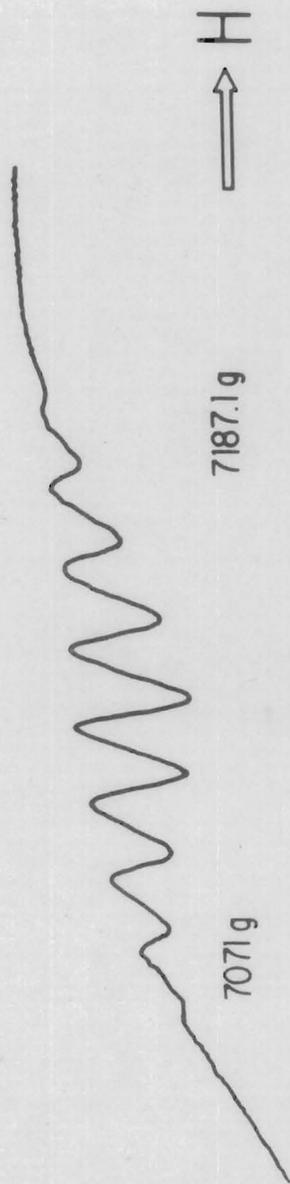
Posteriormente y en forma independiente Galindo, -- Owen y Marrieta<sup>(73)</sup> y Kim y Lange<sup>(74)</sup> lograron observar con

Fig. 12 a



Transición:  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $Fe^{2+}$   
Línea de EHT centradas en  $H = 7136.7$  gauss.

Fig. 12 b



Estructura Hiperfina Transferida  
 $\Delta M_S = 2, \Delta m_I = 0$

toda claridad la anisotropía de la EHT.

Como el ancho de las DQL depende de la distribución de valores del tensor de deformaciones, si suponemos que las desviaciones locales de la simetría cúbica son grandes (por ejemplo, que las componentes ortorrómbicas del Hamiltoniano de interacción espín-deformación tengan una gran dispersión) estos defectos pueden haber sido suficientes como para ocultar los efectos de anisotropía de la EHT en los experimentos iniciales.

Entonces el Hamiltoniano de espín que se propone para interpretar el espectro es:

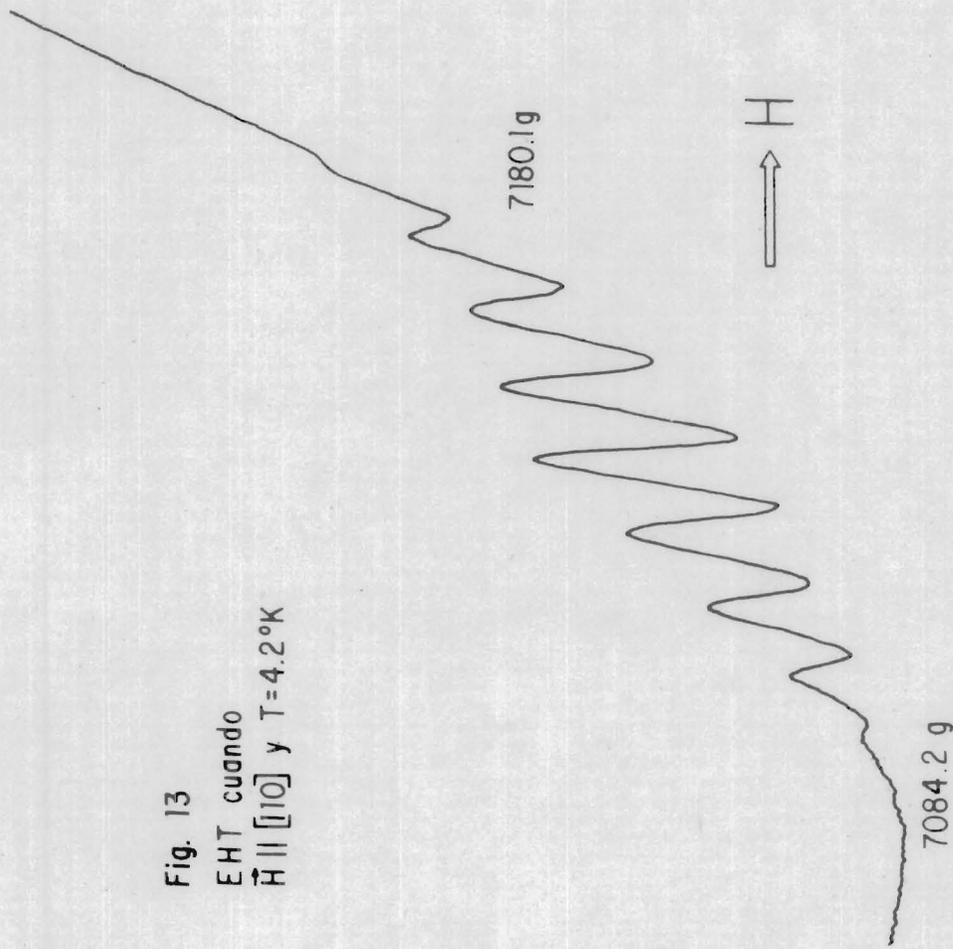
$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot \underline{S} + \sum_{i=1}^6 \underline{S} \cdot \tilde{A}_i^F \cdot \underline{I}_i - \sum_{i=1}^6 g_F \beta_N H \cdot \underline{I}_i \quad (\text{IIIc-1})$$

donde el primer término corresponde a la interacción Zeeman electrónica, el segundo representa IHT y el último es el término Zeeman nuclear.

Si el campo magnético se aplica a lo largo de una de las direcciones  $\langle 100 \rangle$  este se encontrará paralelo al eje de ligadura de dos de los fluoros y perpendicular al eje de ligadura de los cuatro restantes. La interacción entre los núcleos ligantes es tan pequeña que pueden considerarse como independientes unos de otros y por tanto cada núcleo estará en un eigen estado  $m_I = + 1/2$  ó  $m_I = - 1/2$  con probabilidad casi igual.

Ignorando términos de segundo orden en  $A_i^F$  las posiciones de campo e intensidades relativas de las 15 compo-

Fig. 13  
EHT cuando  
 $\vec{H} \parallel [110]$  y  $T = 4.2^\circ\text{K}$



mentes EHT quedarán dadas por<sup>(63)</sup>:

|            |    |           |            |              |                   |                    |
|------------|----|-----------|------------|--------------|-------------------|--------------------|
| Posición   | 0  | $\pm A_L$ | $\pm 2A_L$ | $\pm A_{11}$ | $A_{11} \pm A_L$  | $A_{11} \pm 2A_L$  |
|            |    |           |            |              | $-A_{11} \pm A_L$ | $-A_{11} \pm 2A_L$ |
| Intensidad | 12 | 8         | 2          | 6            | 4                 | 1                  |

(IIIc-2)

Entonces el espectro experimental de 9 líneas se puede ajustar si se supone que  $A_{11} = 2A_L$  en (IIIc-2).

En el caso en que el campo magnético  $H$  sea paralelo a la dirección  $[110]$  las posiciones e intensidades quedan dadas por:

|            |    |                       |           |               |                        |
|------------|----|-----------------------|-----------|---------------|------------------------|
| Posición   | 0  | $\pm A_{110} \mp A_L$ | $\pm A_L$ | $\pm A_{110}$ | $\pm 2A_{110} \mp A_L$ |
| Intensidad | 12 | 4                     | 6         | 8             | 1                      |

(IIIc-3)

|            |                       |                |                       |
|------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| Posición   | $\pm A_{110} \mp A_L$ | $\pm 2A_{110}$ | $\pm A_{110} \pm A_L$ |
| Intensidad | 4                     | 2              | 1                     |

donde  $A_{110} = \sqrt{\frac{1}{2}(A_{11}^2 + A_L^2)}$ . Dada la distribución de intensidades es muy probable que las líneas de intensidades 1 y 2 no hayan podido ser detectadas por falta de resolución debida a efectos de ensanchamiento, lo cual reduciría el espectro a 9 líneas observables.



Ahora bien, cuando  $\underline{H} \parallel [111]$  aparecen 9 líneas de intensidades similares, lo cual se puede explicar de la siguiente forma:

El espectro normalmente debería de consistir de 7 transiciones que obedecen las reglas de selección  $\Delta M_S = \pm 2$  (doble salto cuántico) y  $\Delta M_I = 0$ , estando sus posiciones e intensidades dadas por:

$$\text{Posición} \quad 0 \quad \pm A_{III} \quad \pm 2A_{III} \quad \pm 3A_{III}$$

(IIIc-4)

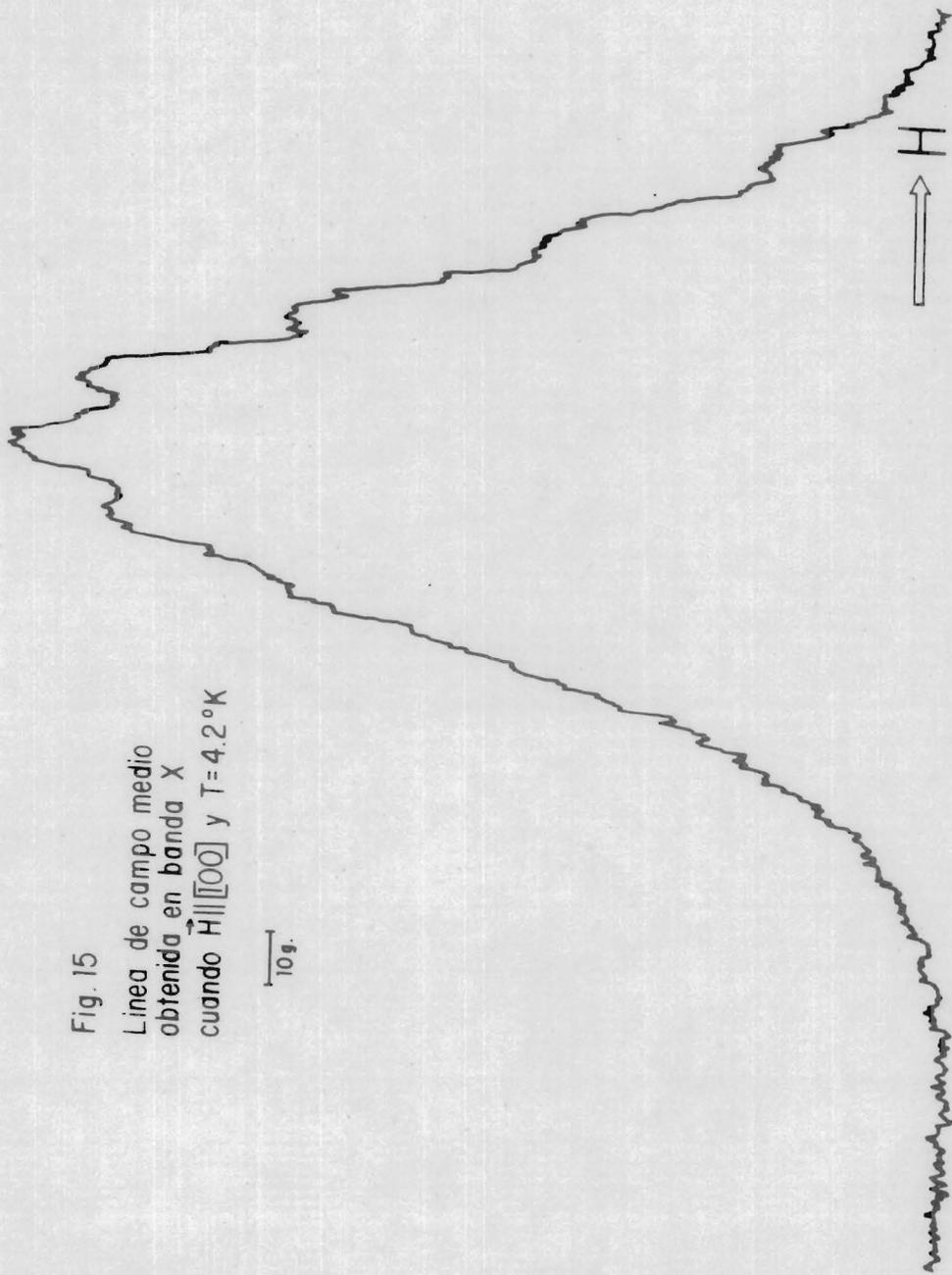
$$\text{Intensidad} \quad 20 \quad 15 \quad 6 \quad 1$$

$$\text{donde: } A_{III} = \sqrt{\frac{1}{3} A_{II}^2 + \frac{2}{3} A_I^2}.$$

Kim y Lange<sup>(75)</sup> observaron un conjunto de 6 transiciones prohibidas cuyas posiciones son intermedias entre las líneas permitidas; estas transiciones prohibidas son debidas a que los fluoros ven un campo magnético efectivo dado por la suma del campo aplicado y el campo creado por los electrones no apareados,  $\underline{H}_{ef}^{M_S} = \underline{H} + \underline{H}_{hf}^{M_S}$ . Dicho campo efectivo tiene -- una dirección diferente para cada estado electrónico  $M_S = \pm 1$  y así el estado inicial del fluoruro  $M_I$ , cuantizado a lo largo de  $\underline{H}_{ef}^+$ , tendrá una cierta proyección sobre los estados finales  $M_I^-$ , cuantizados sobre  $\underline{H}_{ef}^-$ , dando lugar por tanto a un doblete por cada línea permitida<sup>(76)</sup>. La separación -

Fig. 15  
Linea de campo medio  
obtenida en banda X  
cuando  $\vec{H} \parallel [00]$  y  $T = 4.2^\circ\text{K}$

10 g.



del doblete es  $\Delta H \sim g_F \beta_N (g_{Fe^{2+}} \beta)^{-1} H \cos \phi$  donde  $\phi \neq (H, H_{HF})$ , siendo entonces del orden de un gauss, comparado con los anchos de línea DQL que son del orden de 10 gauss. Por esta -- razón dichos dobletes se verían como una sola línea si se admite nuevamente que por efectos de ensanchamiento no hay suficiente resolución.

De acuerdo a los resultados de Hall y Schumacher<sup>(76)</sup> la intensidad de estas transiciones prohibidas es proporcional a la probabilidad de transición, que para un salto cuántico doble es:

$$I \sim P_{ij} \sim |\langle i | \mathcal{H}' | n \rangle|^2 |\langle n | \mathcal{H}' | j \rangle|^2$$

resultando que la intensidad es aproximadamente el 5% de la intensidad de las permitidas, cuando  $A_{||}$  y  $A_{\perp}$  son de signos contrarios.

Siendo la intensidad de las prohibidas y las permitidas casi igual será necesario otro mecanismo que aumente la probabilidad de las transiciones prohibidas. Dicho -- mecanismo se puede encontrar en el rsf al que están sujetos los iones de  $Fe^{2+}$ . Cada uno de estos sufre un diferente desdoblamiento, el cual, recordando, es provocado por términos de diferente magnitud y simetría del rsf al que están sujetos.

Para un ión dado, el Hamiltoniano que representa la interacción con el rsf lo podemos escribir como una función de las constantes magnetoelásticas ( $G_{ij}$ ), los parámetros

de deformación ( $e_{ij}$ ) y el campo  $H$  cuando este está a lo largo del eje metal-fluor como <sup>(67)</sup>;

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SS} = & -\frac{1}{4} G_{11} (e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz}) (3S_z^2 - S^2) + \\ & + \frac{3}{4} G_{11} (e_{xx} - e_{yy}) (S_x^2 - S_y^2) - \\ & - \frac{1}{2} G_{44} (e_{xz} - ie_{yz}) (S_z S_+ + S_+ S_z) - \\ & - G_{44} e_{xy} (S_x S_y + S_y S_x) - \\ & - \frac{1}{2} G_{44} (e_{xz} + ie_{yz}) (S_z S_- + S_- S_z) \end{aligned} \quad (\text{IIIc-5})$$

Para una dirección arbitraria es necesario hacer una rotación de ejes, la cual lleva a un Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{SS} = D_1 (S_y S_z + S_z S_y) + D_2 (S_x S_z + S_z S_x) \quad (\text{IIIc-6})$$

donde se ha supuesto que solo los términos diagonales  $e_{ii}$  son importantes. Por otro lado, existen términos cruzados de segundo orden entre este Hamiltoniano y el de interacción hiperfina ( $\mathcal{H}_{hf}$ ) del tipo:

$$\langle M_S, m_I \pm 1 | \mathcal{H}_{SS} | M_S \pm 1, m_I \rangle \langle M_S \pm 1, m_I | \mathcal{H}_{hf} | M_S, m_I \rangle$$

los cuales originan transiciones prohibidas. Esta clase de mecanismo fue originalmente propuesto por Bleaney y Rubins <sup>(77)</sup>.

La transformación de ejes para  $\mathcal{H}_{hf}$  lleva a la expresión:

$$\mathcal{H}_{hf} = A_1 \hat{S}_y I_{y'} + A_L \hat{S}_x I_{x'} - A_2 (\hat{S}_y I_{z'} + \hat{S}_z I_{y'}) \quad (\text{IIIc-7})$$

Partiendo de los operadores  $\mathcal{H}_{SS}$  y  $\mathcal{H}_{hf}$  es posible demostrar que los estados nucleares quedan combinados con factores de mezcla que dependen de las A's y de las D's y por tanto las intensidades para las transiciones con  $\Delta M_T = \pm 1$  dependerán del cuadrado de estos coeficientes. En particular se tiene una combinación de términos:

$$\frac{9}{16} K_1^2 G^{-2} (A_L D_2 - 2A_2 D_1)^2$$

$$\frac{9}{16} K_1^2 G^{-2} (A_L D_2 - 2A_2 D_1) A_1 D_2$$

$$\frac{9}{16} K_1^2 G^{-2} A_1^2 D_2^2$$

donde:

$$G = g\beta H$$

$$\begin{aligned} A_L D_2 - 2A_2 D_1 &= \frac{3}{4} G_{11} (e_{xx} - e_{yy}) A_L \text{sen } \theta \text{sen } 2\varphi \\ &\quad - (A_{11} - A_L) \text{sen}^2 2\theta \left[ \frac{3}{8} G_{11} \{ e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz} \} \right. \\ &\quad \left. + (e_{xx} - e_{yy}) \cos 2\varphi \right] \end{aligned}$$

$$A_1 D_2 = \frac{3}{4} G_{11} (e_{xx} - e_{yy}) (A_{11} \text{sen}^2 \theta + A_L \cos^2 \theta) \text{sen } \theta \text{sen } 2\varphi$$

$$K_1 = (A_{11}^2 \cos^2 \theta + A_L^2 \text{sen}^2 \theta)^{-1/2}$$

donde  $(\theta, \varphi)$  son las coordenadas polares del campo magnético.

De aquí que para:

$$\underline{H} \parallel [100] \begin{cases} A_{\perp} D_2 - 2A_2 D_1 = 0 \\ A_1 D_2 = 0 \end{cases}$$

$$\underline{H} \parallel [110] \begin{cases} A_{\perp} D_2 - 2A_2 D_1 = -\frac{3}{4} G_{11} (A_{11} - A_{\perp}) (e_{yy} - e_{zz}) \\ A_1 D_2 = 0 \end{cases}$$

$$\underline{H} \parallel [111] \begin{cases} A_{\perp} D_2 - 2A_2 D_1 = \frac{3}{4} G_{11} A_{\perp} (e_{xx} - e_{yy}) \operatorname{sen} 54^{\circ} - \\ \quad - \frac{3}{8} G_{11} (A_{11} - A_{\perp}) (e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz}) \cos^2 80^{\circ} \\ A_1 D_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3}} G_{11} (2A_{11} + A_{\perp}) (e_{xx} - e_{yy}) \end{cases}$$

(en el último caso si  $A_{11} = 2A_{\perp}$  y  $A_{11} > 0$  y  $A_{\perp} < 0$  el término en  $A_1 D_2$  será cero).

Por otro lado, el ancho de línea debe estar relacionado directamente con el ancho de la distribución de las  $e_{ij}$ , dando Lewis y Stoneham<sup>(78)</sup> el siguiente resultado para cuando el campo magnético es paralelo a la dirección  $[100]$ :

$$\Delta H_{[100]} = \frac{G_{11}}{g\beta} \epsilon_E$$

donde  $\epsilon_E$  es el ancho de la distribución de deformaciones con simetría tetragonal, mientras que para las deformaciones con simetría trigonal  $\epsilon_T$ :

$$\Delta H_{[111]} = \frac{G_{44}}{g\beta} \epsilon_T$$

De los experimentos tenemos que  $\Delta H_{[100]} = 507 \pm 50 \text{ g}$  y  $\Delta H_{[111]} = 281 \pm 30 \text{ g}$ . Por otro lado Wigmore, Rosenberg y Garrod<sup>(79)</sup> por medio de experimentos de resonancia acústica determinaron las constantes magnetoelásticas dando los siguientes valores  $G_{11} = 1340 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  y  $G_{44} = 10^3 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ . Con estos valo-

res y las ecuaciones mencionadas anteriormente se puede hacer una estimación de los parámetros de deformación, resultando que los iones  $\text{Fe}^{2+}$  deben estar sujetos a una deformación promedio de:

$$c_{ii} \sim 10^{-5}$$

$$c_{ij} \sim 10^{-5}$$

Dados estos valores se puede hacer ahora una estimación de los factores de mezcla que determinan las intensidades de las transiciones, tomando por anticipado el valor de  $A_{11}$  y  $A_1 \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ :  $I = A_1 D_2 K_1 / G \sim 1$  y  $II = (A_1 D_2 - 2A_2 D_1) K_1 / G \sim 1$ . Con estos valores vemos que el rsf puede originar transiciones prohibidas con una intensidad notable justificando así nuestros resultados.

En todos los cálculos previos no se incluyó el EJT, es decir, no se incluyeron los factores de reducción apropiados a los operadores que aparecen en  $\mathcal{H}_{SS}$ , pero sin embargo creemos que su inclusión no debe afectar mayormente estos cálculos, reduciéndolos probablemente en no más de un 10%.

Kim y Lange<sup>(74)</sup> deducen de su trabajo que  $c_{ii} \sim c_{jj} \sim 10^{-6}$ , en cuyo caso las contribuciones I y II dadas anteriormente se reducen a  $\sim 10^{-2}$  y por tanto el rsf no contribuye notablemente a las intensidades, explicando así porque ellos observaron líneas prohibidas muy pequeñas, es decir en cristales con muy pocas deformaciones ninguno de los mecanismos para in-

ducir transiciones prohibidas ( $H_{ef}$  ó  $H_{SS} \times H_{HF}$ ) es predominante.

Dadas todas estas consideraciones, los valores de -- los parámetros del Hamiltoniano (IIIc-1) se muestran en la tabla III-I. Se hizo el cálculo explícito del efecto del  $rsf$  so bre las posiciones de las líneas EHT, encontrándose que solo - afectaban a segundo orden de perturbaciones y por tanto fueron - ignorados.

El hecho que  $\Delta H_{[100]}$  sea  $\sim 500$  g hace pensar que debe existir en el cristal una distribución de esfuerzos considerable. La magnitud y simetría de los esfuerzos cambiará de sitio de  $Fe^{2+}$  en sitio de  $Fe^{2+}$ . Esto puede deberse al método de crecimiento (esfuerzos mecánicos al enfriar el cristal, impurezas diferentes al  $Fe^{2+}$  introducidas por los solventes usados para crecer el cristal, etc.), a la presencia de  $Fe^{1+}$  y  $Fe^{3+}$  que deben introducir compensaciones de carga, etc.

Kim y Lange<sup>(75)</sup> observaron una variación en el ancho de línea al cambiar la concentración de  $Fe^{2+}$  y atribuyen una simetría tetragonal a las deformaciones. Observaron también que para muy altas concentraciones hay un cambio en la  $g$  del espectro, atribuyendo este hecho a la presencia de deformaciones con simetría ortorrómbica creadas por la alta concentración de impurezas. En simetría  $D_{2h}$ ,  $S = 1$  se desdobra en  $0$  y  $\pm 1$  y siendo la transición entre los estados  $\pm 1$  la  $g$  del espectro debe tener un valor ligeramente distinto de cuando la simetría es ortorrómbica, ya que en este caso el desdoblamiento es en  $0$ ,  $+1$  y  $-1$ , en cuyo caso habrá un corrimiento para las tran-

siciones +1 y -1. En este caso la  $g$  del espectro será referida como una  $g$  efectiva.

En nuestro caso la presencia de los defectos antes mencionados pueden ser suficientes para explicar el corrimiento de  $g$  a un valor efectivo de 3.46 comparado con el de otros autores de 3.44, los cuales por otro lado sólo observaron transiciones prohibidas muy pequeñas <sup>(74)</sup> o bien no pudieron resolverlas. <sup>(73)</sup>

Tanto en los trabajos de Galindo et al <sup>(73)</sup> como en el de Kim y Lange <sup>(75)</sup> se observó la llamada línea de absorción con fase invertida en lugar de la EHT cuando la temperatura es mayor que  $10^{\circ}\text{K}$ , siendo dicha línea debida a mecanismos de auto-relajación cruzada entre paquetes de espín de un ión  $\text{Fe}^{2+}$ . Sólo aquellos iones para los cuales el  $rsf$  es suficientemente pequeño no participan en tales procesos <sup>(75)</sup>. Durante la realización de este trabajo no se observaron tales líneas de fase invertida, - siendo por tanto este hecho otro que confirma la presencia de un  $rsf$  de magnitud considerable.

Para ver el efecto Jahn-Teller sobre las interacciones hiperfinas transferidas partiremos de las hipótesis desarrolladas en el trabajo de Ham, Schwarz y O'Brien <sup>(38)</sup>.

Para poder determinar los valores de los parámetros de reducción introducidos por el EJT en los diferentes elementos de matriz de los operadores electrónicos primero es necesario conocer el desdoblamiento entre el estado base ( $T_{2g50}$ ) y el primer estado excitado ( $E_{g50}$  y  $T_{1g50}$  degenerados a primer orden en  $\lambda$  L.S.).

TABLA III-I

| $g$                | $A_{11} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ | $A_{21} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ | Ref. |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| $3.46 \pm 0.02$    | $53.4 \pm 1.5$                     | $26.7 \pm 1.5$                     | a    |
| $3.444 \pm 0.006$  | $51.3 \pm 1$                       | $26.3 \pm 1$                       | b    |
| $3.440 \pm 0.0005$ | 53.37                              | 26.68                              | c    |

- a) Este trabajo  
 b) Galindo, Owen y Murrieta  
 c) Kim y Lange (75)

Frankel, Abeledo y Missetich<sup>(80)</sup> haciendo estudios de absorción óptica en el infrarrojo encontraron líneas de absorción en  $88 \text{ cm}^{-1}$  y  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Bajo la aplicación de un campo magnético observaron que la primera sufría un ensanchamiento mientras que la segunda no. Dicho ensanchamiento lo atribuyeron a un desdoblamiento de los niveles de energía, cosa que sería de esperarse en el  $\text{Fe}^{2+}$  y por tanto concluyen que la línea de  $88 \text{ cm}^{-1}$  es la correspondiente al  $\text{Fe}^{2+}$ .

Ray et al<sup>(81)</sup> observaron las mismas transiciones, pero ellos asignan la línea de  $52 \text{ cm}^{-1}$  a la transición del  $\text{Fe}^{2+}$  debido a su comportamiento al variar la concentración de hierro.

Nygren<sup>(82)</sup> da como separación entre el estado base y primer estado excitado  $32 \text{ cm}^{-1}$ .

Kim y Lange<sup>(74)</sup> estudiando la variación del ancho de

la línea  $\Delta M_S = \pm 1$  con la temperatura pudieron ajustar sus datos con un proceso Orbach, dando un desdoblamiento entre el estado base y primer estado excitado de  $94 \text{ cm}^{-1}$ .

Llamaremos al desdoblamiento entre el estado base y primer estado excitado  $\Delta E (\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_5)$ , donde  $\Gamma_i$  representa un estado vibrónico.

Ray et al y Nygren favorecen la interpretación  $\Delta E (\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_5) < 50 \text{ cm}^{-1}$  en base a un acoplamiento fuerte Jahn-Teller ( $H_{20} < H_{JT}$ ), el cual a su vez permite explicar el valor tan bajo de  $g$  ( $=3.36$ ) dado por Valin y Piper<sup>(72)</sup>. Dicho valor fue medido en el lado de campo alto de DQL (sin EHT), lo cual necesariamente conduce a un valor más bajo que si hubiera sido medido en el centro.

Por otro lado, Frankel et al<sup>(83)</sup> llevaron a cabo estudios del efecto Mössbauer del  $\text{Fe}^{57}$  en  $\text{KMgF}_3$  encontrando resultados muy parecidos a los obtenidos en  $\text{MgO}$ <sup>(68,69)</sup>. Estos autores utilizando la teoría de Ham<sup>(69)</sup> y a partir de la temperatura de transición entre el doblete y el singulete Mössbauer dedujeron que el primer estado excitado debía estar a  $120 \text{ cm}^{-1}$ , involucrando por esto un proceso Orbach como mecanismo de relajación. Es por estas razones y por el desdoblamiento frente a un campo aplicado que favoreceremos como interpretación correcta:

$$\Delta E (\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_5) = 94 \text{ cm}^{-1}$$

Para calcular los parámetros que miden el acoplamiento Jahn-Teller es necesario también conocer el desdoblamiento

de campo cúbico entre los estado orbitales  $E_g$  y  $T_{2g}$ , el cual es de  $\Delta = 10 Dq = 9500 \text{ cm}^{-1}$  (84).

Por otro lado también es necesario conocer el parámetro de interacción espín-orbita. Ahora bien, los resultados de Silva e Ingalls<sup>(85)</sup> sobre covalencia débil en sales de fluor muestran que para  $KFeF_3$ , la reducción por covalencia del valor de expectación de  $\kappa^{-3}$  relativo al valor del ion libre es:

$\langle \kappa^{-3} \rangle_{\text{covalente}} / \langle \kappa^{-3} \rangle_{\text{Ion libre}} = 0.874$ . Si suponemos que la reducción en  $\lambda$  es en la misma proporción tendremos  $\lambda_c / \lambda_{FI} = 0.874$ , donde  $\lambda_{FI} = -103 \text{ cm}^{-1}$  (66) y por tanto:

$$\lambda_c = 89.61 \text{ cm}^{-1}$$

(Vallin<sup>(86)</sup> obtuvo un valor de  $93 \text{ cm}^{-1}$  en el caso de  $CdTe: Fe^{2+}$  a partir de los datos de absorción óptica, por lo cual creemos que nuestro valor de  $\lambda_c$  es una aproximación razonable).

Con estos valores y siguiendo el procedimiento de Ham, Schwarz y O'Brien<sup>(38)</sup> las energías de acoplamiento Jahn-Teller a modos  $E_g$  y  $T_{2g}$  resultan ser:

$$E_{JT}^E = 98.76 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{3}{2} E_{JT}^{T_2} = 88.22 \text{ cm}^{-1}$$

Utilizando las expresiones para los  $K_{\pi}$ 's dadas por los autores anteriormente mencionados y por medio de un programa (apéndice A) se determinaron los valores de los factores de reducción, encontrándose que el mejor ajuste para diferentes resultados experimentales se tiene cuando  $\hbar \omega_E = \hbar \omega_{T_2} =$

$300 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores se dan en la Tabla III-II.

TABLA III-II

|                 |                |
|-----------------|----------------|
| $K_L = -0.4371$ | $K_T = 0.0854$ |
| $K_S = 1.4936$  | $K_A = 2.8543$ |
| $K_E = 0.0956$  | $K_B = 1.1756$ |

Con estos valores y la expresión (IIIa-2) el valor  $g$  resulta de 3.47, así el EJT es el principal responsable por la reducción de este factor. El resto deberá ser atribuido a efectos covalentes. Incluyendo las correcciones por covalencia tendremos:

$$g_{JTC} = \left[ g_s^0 - \frac{\delta \lambda_{SE}}{\Delta} \right] K_S - K_{\pi\pi} K_L - \frac{2}{\Delta} [K_A - \delta K_S] \lambda_{\delta\pi} K_{\delta\pi} \quad (\text{IIIc-8})$$

Suponiendo que  $K_{\delta\pi} \sim K_{\pi\pi}$  y que  $\lambda_{\delta\pi} \sim K_{\delta\pi} \lambda_{FI}$  y tomando  $g_{JTC} = g_{\text{experimental}} = 3.46$ , el valor resultante para la reducción por covalencia será:

$$K_{\pi\pi} = 0.98$$

Frankel et al.<sup>(83)</sup> dan el siguiente valor experimental para el desdoblamiento cuadrípolar  $\Delta E_Q^{\text{exp}} = 0.44 \text{ mm/s}$ .

Utilizando los valores de la tabla III-II y las ecuaciones (IIIa-3) con  $Q = 0.196$ <sup>(38)</sup> y  $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 4.1 \text{ a.u.}$ <sup>(83)</sup> tenemos que:

$$\Delta E_Q^{(1)}(teo) = 0.426 \text{ mm/s}$$

$$\Delta E_Q^{(2)}(teo) = 0.380 \text{ mm/s}$$

los cuales difieren del valor experimental en un 3.2% y en 14% respectivamente. Dichos valores se ven mejorados al incluir covalencia:

En la base  $|L, M_L, S, M_S\rangle$  una de las funciones correspondientes a  $^5D$  es  $|2, 2, 2, 2\rangle$  la cual es equivalente al determinante de Slater  $(2^+, 1^+, 0^+, -1^+)$ , donde + representa  $m_s = 1/2$ . En un campo cúbico, combinaciones de  $|L, M_L, S, M_S\rangle$  generan las representaciones irreducibles  $E_g$  y  $T_{2g}$ . Siguiendo los métodos de la sección IIb, la contribución del ligante 3 por ejemplo a la función  $|T_2 \eta\rangle$  será:

$$|T_2 \eta\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ f_{\pi}^{1/2}(2, 1p, 0, -2) + f_0^{1/2}(2, 1, 0p, -2) - f_{\pi}^{1/2}(2, 0, -1p, -2) - f_0^{1/2}(2, 0p, -1, -2) \right]$$

y para encontrar la energía de interacción cuadrupolar es necesario encontrar los elementos de matriz del Hamiltoniano:

$$H_Q = -\frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{I(2I-1)} \langle L || \alpha || L \rangle \left\{ \frac{m}{4} \left[ (3L_z^2 - L^2)(3I_z^2 - I^2) + 3(L_x^2 - L_y^2)(I_x^2 - I_y^2) \right] + \frac{3n}{4} \sum_{i \neq j} (L_i L_j + L_j L_i)(I_i I_j + I_j I_i) \right\}$$

Las constantes  $m$  y  $n$  se determinan comparando los elementos de matriz de  $H_Q$  y  $H_Q = \sum_{\kappa, \tau} A_{\kappa}^{\tau} B_{\kappa}^{\tau}$ , donde :

$$A_K^q = \sum_i e_i r_{N,i}^K Y_K^q(\theta_{N,i}, \varphi_{N,i})$$

$$B_K^q = -e \sum_i r_i^{-(K+1)} Y_K^q(\theta_{e,i}, \varphi_{e,i})$$

Utilizando las funciones de onda  $|\Gamma_5, Q\rangle$ , la definición de los  $K_\pi$  y las contribuciones por covalencia encontramos el siguiente resultado, ignorando términos de segundo orden en los parámetros de covalencia, la contribución de electrones 2S y suponiendo que  $f_\pi = f_0^{(63)}$ :  $m = -3 K_E (1 + 6 f_\pi)$ . Con este resultado la primera de las ecuaciones (II-a-3) se transforma en:

$$\Delta E_Q^{(1)} = -\frac{2}{3} K_E \langle r^{-3} \rangle e^2 Q (1 + 6 f_\pi) \quad (\text{IIIc-9})$$

Adelantando el valor de  $f_\pi$  de 1.65% tenemos:

$$\Delta E_{Q(\text{exp})}^{(1)} = 0.46 \text{ mm/seg}$$

valor que queda comprendido en el intervalo experimental de

$$\Delta E_Q.$$

Una expresión similar debe valer para  $\Delta E_Q^{(2)}$  y la contribución de  $f_\pi$  debe hacer que su valor no difiera más de un 10% del valor experimental.

La importancia de estos resultados estriba en que hacen del modelo propuesto, un modelo autoconsistente, ya que por un lado reducen el valor  $g$  a uno comparable con el experimento y por otro lado las observaciones de Frankel et al<sup>(83)</sup> indican que  $K_E \sim K_T$ , condición que satisfacen los correspondientes parámetros de la tabla III-11 y por otro lado como los valores derivados para  $\Delta E_Q^{(1)}$  y  $\Delta E_Q^{(2)}$  no difieren mucho entre sí, su efecto sería únicamente el de ensanchar el doblete Mössbauer. Pero cabe mencionar que en estudios posteriores Ray y Regnard<sup>(87)</sup> encontraron que  $K_E$  difiere en mucho de  $K_T$ , concluyendo que la interacción Jahn-Teller es únicamente con modos  $E_g$ , pero sus  $K_T$ 's llevan a una  $g$  de 3.36.

Para encontrar los valores de  $A_{\parallel}$ ,  $B_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  y  $B_{\perp}$  es necesario ahora modificar las expresiones dadas en la sección (IIb-3b) para incluir el EJT.

El Hamiltoniano que describe el sistema es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{hs} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_{hs}$$

donde  $\mathcal{H}_{hs}$  es el Hamiltoniano de ABRAGAM-PRYCE. Las eigenfunciones de  $\mathcal{H}_1$  son los estados vibrónicos  $|\Gamma_{5g}, M_{\Gamma}\rangle = \sum |\Psi_{\nu}\rangle \times |\Gamma_{2g}, M_{\Gamma}\rangle$  donde  $|\Psi_{\nu}\rangle$  son funciones vibracionales. Los elementos de matriz que debemos evaluar son del tipo:

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_{5g} \xi | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \Gamma_{5g} \eta \rangle &= \langle \sum |M_L\rangle |M_S\rangle |\Psi_{\nu}\rangle | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \sum |M'_L\rangle |M'_S\rangle |\Psi'_{\nu}\rangle \rangle \\ &= \langle \sum |m_L\rangle |m_S\rangle |\Psi_{\nu}\rangle | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \sum |m'_L\rangle |m'_S\rangle |\Psi'_{\nu}\rangle \rangle \end{aligned}$$

donde  $\delta$  es la componente  $x, y, z$  de los operadores clase  $\Gamma$  que aparecen en  $\mathcal{H}_{hs}$ . Para incluir covalencia debemos substituir los orbitales  $m_L$  por  $\psi_{m_L}$  y considerar sólo términos a primer orden en los parámetros de mezcla, así:

$$\langle \Gamma_{5g} \xi | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \Gamma_{5g} \eta \rangle = \langle \sum |m_L^p\rangle |m_S\rangle |\Psi_{\nu}\rangle | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \sum |m_L^{p'}\rangle |m'_S\rangle |\Psi'_{\nu}\rangle \rangle$$

De aquí podemos definir factores de reducción análogos a los de la teoría de Ham, Schwarz y O'Brien, como:

$$\langle \sum |m_L^p\rangle |m_S\rangle |\Psi_{\nu}\rangle | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \sum |m_L^{p'}\rangle |m'_S\rangle |\Psi'_{\nu}\rangle \rangle = K_{\Gamma}^{\xi} \langle \Gamma_{2g} \xi | \mathcal{H}_{hs}^{\Gamma} | \Gamma_{2g} \eta \rangle$$

Suponemos además válido el MLI y por otro lado, los coeficientes de mezcla covalente probablemente varíen fuertemente con la distancia metal-ligante debido al movimiento vibracional. Para simplificar el problema supondremos que los coeficientes de mezcla se pueden expresar en términos de un parámetro de expansión, el cual se puede desarrollar en serie

y conservar sólo términos de primer orden. Además para relacionar los coeficientes  $K_p^{\tilde{J}}$  con los  $K_p$  pondremos la condición de que si el acoplamiento Jahn-Teller fuese por completo despreciable, al substituir los  $K_p$  por su valor límite de campo cristalino los elementos de matriz se deben reducir a los dados en la sec. 11b-3b. Por último, comparando los elementos de matriz de  $\mathcal{H}_{hs}$  con los de  $A_{||} \tilde{J}_z I_z + A_{\perp} (\tilde{J}_x I_x + \tilde{J}_y I_y)$  donde  $\tilde{J}_z$  son las componentes del momento angular efectivo del estado base con  $|\tilde{J}| = 1$  y desarrollando el algebra necesaria se puede llegar a los siguientes resultados:

$$A_p = P_N \left[ -K_L f_{\pi} - \frac{1}{4} K K_S \left( \frac{6}{5} f_{\pi} + f_{\delta} \right) + \right.$$

$$\left. \frac{3}{5} \left\{ \frac{1}{3} K_S \left( \frac{6}{5} f_{\pi} + f_{\delta} \right) - \frac{3}{10} f_{\pi} K_A \right\} \right]$$

(IIIc-10)

$$B_p = P_N \left[ -\frac{1}{4} K \left( \frac{7}{5} f_{\pi} + f_{\delta} \right) K_S + \right.$$

$$\left. \frac{3}{5} \left\{ \frac{1}{3} K_S \left( \frac{7}{5} f_{\pi} + f_{\delta} \right) - \frac{1}{4} K_A \left( \frac{7}{10} f_{\pi} + f_{\delta} \right) \right\} \right]$$

$$A_S = \frac{1}{4} K_S P_S f_S$$

Suponiendo  $f_{\pi} = f_0$  y de las ecuaciones  $A_{11} = A_s + 2A_D + A_P$  y  $A_{12} = A_s - A_D + B_P$  y con  $P_N = 1072 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  y  $P_S = 15000 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (63) en la Tabla III-III se dan los valores de estos parámetros:

Tabla III - III

| $A_P - B_P (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ | $A_S (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ | $A_D (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $10.5 \pm 3$                          | $32.92 \pm 2.76$                | 5.1                             |
| $9.7 \pm 2$                           | 31.0                            | 5.1                             |

cont.

| $\delta_{\pi} (\%)$ | $\delta_S (\%)$ | Ref. |
|---------------------|-----------------|------|
| $1.65 \pm 0.47$     | $0.59 \pm 0.05$ | a    |
| $1.4 \pm 0.5$       | $0.55 \pm 0.1$  | b    |

a: este trabajo, incluyendo EJT

b: Galindo, Owen, Murrieta, sin incluir EJT

Los valores de  $f_{\pi}$  y  $f_S$  son más pequeños que los obtenidos para otros iones 3d en  $\text{KMgF}_3$  <sup>(54)</sup>, pero sin embargo los resultados son consistentes con la poca covalencia arrojada por el factor g.

## IV CONCLUSIONES

Los resultados de la tabla III-III muestran valores de  $f_{\pi}$  pequeños en comparación con los de otros iones divalentes, por ej:  $\text{NaF}: \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{KMgF}_3: \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{KMgF}_3: \text{Ni}^{2+}$ , donde  $f_{\pi} = 2.45\%$ ,  $f_{\pi} = 2.9\%$  y  $f_{\pi} = 3.1\%$ <sup>(63)</sup> respectivamente. Como  $f_{\pi} \approx (\alpha_{\pi} + \delta_{\pi})^2$  estos resultados parecen indicar que la contribución dominante proviene de  $\delta_{\pi}$  y por tanto que  $\text{KMgF}_3: \text{Fe}^{2+}$  es un compuesto altamente iónico, lo cual por otro lado confirmaría las conclusiones de Hazony<sup>(88)</sup> quien de manera fenomenológica predice que los efectos covalentes en compuestos ferrosos se deben a una expansión de las funciones radiales  $T_{2g}$ . Por otro lado, la inclusión del EJT a través de efectos vibracionales parece incrementar ligeramente los efectos de covalencia.

El  $\text{rsf}$  juega un papel muy importante en todos los fenómenos asociados con  $\text{KMgF}_3: \text{Fe}^{2+}$ . Resultaría interesante hacer un estudio detallado para ver qué concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  el  $\text{rsf}$  produce la máxima intensidad de las transiciones prohibidas.

El modelo empleado supone la interacción solamente entre el ion  $3d$  y sus seis primeros vecinos a través del acoplamiento a modos  $E_g$  y  $T_{2g}$  con una frecuencia de  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Dada la consistencia de los resultados experimentales y teóricos, la aproximación empleada parece ser suficientemente buena, es decir, la red posee un número muy grande de modos vibracionales que pueden acoplarse al ion central, pero dados los resultados obtenidos todo parece indicar que sólo una clase muy limitada de fonones del espectro completo contribuye de manera apreciable al EJT, el cual es el principal responsable en la reducción del valor  $g$ , que por otro lado como es pequeña indica a su vez un acoplamiento JT pequeño.

Finalmente podemos sugerir que con objeto de sistemati

zar la información sobre esta clase de sistemas se podrían llevar a cabo experimentos en sistemas tales como:  $KF$ ,  $KZnF_3$ ,  $MgO^{17}$ , etc.

## REFERENCIAS.

- (1) H.A. Bethe, *Ann. Physik* 3, 133 (1929).
- (2) J.C. Phillips, *J. Phys. Chem. Solids* 11, 226 (1959).
- (3) P.W. Anderson, *Sol. State Phys.* 14, 99 (1963).
- (4) M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 4, 84, 457 (1927).
- (5) F.S. Ham, *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum Press, 1972, ed. by S. Geschwind.
- (6) H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* A161, 220 (1937).
- (7) H.A. Kramers, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.* 33, 959 (1930).
- (8) H.A. Jahn A164, 117 (1938).
- (9) Yost, Steffens and Gross, *J. Chem. Phys.* 2, 311 (1934).
- (10) W.A. Harrison, *Solid State Theory*, Mc Graw Hill, 1970.
- (11) R. McWeeny and B.T. Stutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press 1969.
- (12) W.L. Clinton and B. Rice, *J. Chem. Phys.* 30, 542 (1959).
- (13) M.D. Sturge, *Sol. State Phys.* 20, 91 (1967).
- (14) H. Hellman, "Quantenchemie"; p. 285, Deuticke, Leipzig (1937) y R.P. Feynman *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- (15) M.L. Benston and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* 44, 119, 126 (1966).
- (16) J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 7, 72 (1939).
- (17) B. Bleaney and D.J.E. Ingram, *Proc. Phys. Soc.* A63, 408 (1950).
- (18) A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. Phys. Soc.* A63, 409 (1950).
- (19) B. Bleaney and K.D. Bowers, *Proc. Phys. Soc.* A65, 667 (1952).
- (20) U. Öpik and M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* A238, 425 (1957).
- (21) A.D. Liehr, *J. Phys. Chem.* 67, 389 (1963).
- (22) W. Moffitt and A.D. Liehr, *Phys. Rev.* 106, 1195 (1957).  
W. Moffitt and W. Thorson, *Phys. Rev.* 108, 1251 (1957).

- (23) H.C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M.H.L. Pryce and R.A. Sack, Proc. Roy. Soc. A244, 1 (1958).
- (24) Una discusión completa del EJT para dobletes electrónicos se puede encontrar en las ref. (5) y (12) y A.D. Liehr and C. J. Ballhausen, Ann. Phys. 3, 304 (1958).
- (25) W. Hayes and J. Wilkens, Proc. Roy. Soc. A281, 340 (1964).
- (26) M.C.M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. A281, 323 (1964).
- (27) J.C. Slonewski, Phys. Rev. 131, 1596 (1963).
- (28) A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, 1970.
- (29) I.B. Bersuker, Sov. Phys. JETP 16, 933 (1963).  
I.B. Bersuker, Optics and Spectry. 11, 172 (1960).  
V.I. Avvakumov, Sov. Phys. JETP 10, 723 (1960).
- (30) R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley-Interscience, N.Y. 1972.
- (31) F.S. Ham, Phys. Rev. 138, A 1727 (1965).
- (32) M.C.M. O'Brien, Phys. Rev. 187, 407 (1969).
- (33) B.G. Vekhter, Optics and Spectry. (USSR) 20, 139 (1966).
- (34) R. Englman and M. Caner, J. Phys. Soc. Japan 29, 306 (1970).
- (35) M. Caner and R. Englman, J. Chem. Phys. 44, 4054 (1966).
- (36) M.C.M. O'Brien, Proc. Phys. Soc. 86, 847 (1965).
- (37) N.G. Koloskova and B.I. Kochelaev, Soviet Phys. Sol. State 9, 2317 (1968).
- (38) F.S. Ham, W.M. Schwarz and M.C.M. O'Brien, Phys. Rev. 185, 548 (1969).
- (39) G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the thirty-two Point Groups*, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. 1963.

- (40) A.D. Liehr, *J. Phys. Chem.* 67, 389 y 471 (1963).
- (41) W. Moffitt, G.L. Goodman, M. Fred and B. Weinstock, *Mol. Phys.* 2, 109 (1959).
- (42) J. Kanamori, *Progr. Theoretical Phys.* 17, 177 (1957).
- (43) A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* 205A, 135 (1951).
- (44) J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 41, 208 (1932); *J. Chem. Phys.* 3, 803 y 807 (1935).
- (45) R. Schlapp and W.G. Penney, *Phys. Rev.* 42, 666 (1932).
- (46) B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*; Interscience Publications, John Willey, N.Y. 1966.
- (47) J. Owen and K.W.H. Stevens, *Nature, London*, 171, 836 (1953).
- (48) M. Tinkham, *Proc. Roy. Soc.* A236, 535 (1956).
- (49) J. Owen, *Proc. Roy. Soc.* A227, 183 (1955).
- (50) W.H. Kleiner, *J. Chem. Phys.* 20, 1784 (1952).
- (51) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 864 (1956).
- (52) A.J. Freeman and R.E. Watson, *Phys. Rev.* 120, 1254 (1960).
- (53) S. Sugano and R.G. Shulman, *Phys. Rev.* 130, 517 (1963).
- (54) J. Owen and J.H.M. Thornley, *Rep. Prog. Phys.* 29, 675 (1966).
- (55) R.E. Watson and A.J. Freeman, *Phys. Rev.* 134, A1526 (1964).
- (56) E. Šimánek and Z. Šroubeck, *Phys. Stat. Sol.* 4, 251 (1964).
- (57) S. Sugano and Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan* 20, 1155 (1965).
- (58) J. Hubbard, D.E. Rimmer and F.R.A. Hopgood, *Proc. Phys. Soc.* 88, 13 (1966).
- (59) E. Šimánek and M. Tachiki, *Phys. Rev. Lett.* 21, 625 (1966).
- (60) K.W.H. Stevens, *Proc. Roy. Soc.* A219, 542 (1953).
- (61) A.A. Missetich and T. Buch, *J. Chem. Phys.* 41, 2524 (1964).
- (62) F. Keffer, T. Oguchi, W. O'Sullivan and J. Yamashita, *Phys. Rev.* 115, 1553 (1959).

- (63) T.P.P. Hall, Ph.D. Thesis, Oxford University; y  
T.P.P. Hall, W. Hayes, R. W.H. Stevenson and  
J. Wilkens, *J. Chem. Phys.* 39, 35 (1963).
- (64) J.H.M. Thornley, C.G. Windsor and J. Owen,  
*Proc. Roy. Soc.* 284, 252 (1965).
- (65) E. Šimánek and Z. Šroubek, *Electron Paramagnetic  
Resonance*, Plenum Press, 1972, ed. by S. Geschwind.
- (66) W. Low and M. Weger, *Phys. Rev.* 118, 1119 (1960).
- (67) D.H. McMahon, *Phys. Rev.* 134, A128 (1964).
- (68) D.N. Pípkorn and H.R. Leider, *Bull. Am. Phys. Soc.*  
11, 49 (1966).
- (69) F.S. Ham, *Phys. Rev.* 160, 328 (1967).
- (70) J.V. Wong, *Phys. Rev.* 168, 337 (1968).
- (71) D.C. Stjern, R.C. Du Varney and W.P. Unruh, *Phys.*  
*Rev.* B10, 1044 (1974).
- (72) J.T. Vallin and W.W. Piper, *Sol.State Comm.* 9, 823  
(1971).
- (73) S. Galindo, J. Owen and H. Murrieta, *J. Phys. C.*  
11, L73, 1978.
- (74) H. Kim and J. Lange, *Phys. Rev. Lett.* 39, 501 (1977).
- (75) H. Kim and J. Lange, *Comunicación privada y a ser pu-  
blicado en Phys. Rev.* (1978).
- (76) J.L. Hall, R.T. Schumacher, *Phys. Rev.* 127, 1892  
(1962).
- (77) B. Bleaney and R.S. Rubins, *Proc. Phys. Soc.* 77,  
103 (1961).
- (78) M.F. Lewis and A.M. Stoneham, *Phys. Rev.* 164, 271  
(1967).
- (79) J.K. Wigmore, H.M. Rosenberg and D.K. Garrod, *J. Appl.*  
*Phys.* 39, 682 (1968).
- (80) R.B. Frankel, C.R. Abeledo and A. Missetich. *Sol.State*  
*Comm.* 12, 1147 (1973).
- (81) T. Ray. J.R. Regnard, J.M. Laurant and A. Ribeyron,  
*Sol.State Comm.* 13, 1959 (1973).

- (82) B. Nygren, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, comunicaci3n privada.
- (83) R.B. Frankel, J. Chappert, J.R. Regnard, A. Missetich and C.R. Abeledo, Phys. Rev. B5, 2469 (1972).
- (84) G.D. Jones, Phys. Rev. 155, 259 (1967).
- (85) D.M. Silva and R. Ingalls, Phys. Rev. B5, 3725 (1972).
- (86) J.T. Vallin, Phys. Rev. B2, 2390 (1970).
- (87) T. Ray and R. Regnard, Phys. Rev. B14, 1796 (1976).
- (88) Y. Hazony, Phys. Rev. B3, 711 (1971).