

00362

rej. 4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

MANGANESO DIVALENTE EN SITIOS  
DE SIMETRIA TETRAGONAL DE LA RED  
 $Cs_2 NaYCl_6$

TESIS  
QUE PARA OBTNER EL TITULO DE :  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(FISICAS)  
PRESENTA  
ROBERTO J. R. GLEASON VILLAGRAN

MEXICO, C. U.

1989

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

## INDICE

INTRODUCCIÓN	iv
CAPÍTULO I .- HAMILTONIANO DE ESPIN PARA UN ION PARAMAGNETICO QUE OCUPA UN SITIO DE SIMETRIA TETRAGONAL DE CAMPO ELECTRICO CRISTALINO.	1
CAPÍTULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	21
CAPÍTULO III.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	27
BIBLIOGRAFIA.	48

## INTRODUCCIÓN

Gracias a ser huéspedes naturales de cationes trivalentes las elpasolitas ( $\text{Cs}_2 \text{Na R}^{3+} \text{Cl}_6$ ) han sido ampliamente estudiadas incorporandoles impurezas con esta valencia. Sin embargo la búsqueda de nuevas propiedades nos ha llevado a incorporar impurezas divalentes. Esta tesis forma parte de ese esfuerzo.

En el presente trabajo se analiza a través de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (R. P. E.) la alteración del campo eléctrico cristalino cúbico de la red  $\text{Cs}_2 \text{NaYCl}_6$  en la vecindad de la impureza  $\text{Mn}^{2+}$ . De tal análisis se determina la posición que más probablemente ocupa el ion impureza y los posibles mecanismos de compensación de carga.

En el primer capítulo se obtienen las expresiones que permiten determinar el comportamiento de los niveles de energía en función del campo magnético para un ion de espín  $5/2$ , que se encuentra afectado por un campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal. Esta determinación se efectúa a través de tres diferentes técnicas. La primera es por la solución de la matriz de energía en forma exacta. La segunda técnica es teoría de perturbaciones. Por último se efectúa el cálculo haciendo uso de la rutina de diagonalización de Jacobi.

En el segundo capítulo se mencionan brevemente las características físico-químicas de la sustancia utilizada y el desarrollo experimental desde la síntesis del material hasta la obtención de los espectros de R.P.E.. Haciéndose hincapié en la forma en la que la sustancia huésped fue contaminada intencionalmente y el subsiguiente crecimiento del cristal de donde se obtuvieron las muestras estudiadas.

En el último capítulo se presentan los valores de los parámetros del Hamiltoniano de espín que mejor reproducen al espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica. También se muestra el comportamiento de los niveles de energía en función del campo magnético para cada una de las técnicas usadas en su cálculo. Se concluye este trabajo proponiendo un posible mecanismo de compensación de carga que permita explicar la distorsión de campo eléctrico cristalino provocada por el ion manganeso.

CAPITULO I .- HAMILTONIANO DE ESPIN PARA UN ION PARAMAGNÉTICO  
QUE OCUPA UN SITIO DE SIMETRÍA TETRAGONAL DE CAMPO  
ELÉCTRICO CRISTALINO

Como se sabe, la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.) permite determinar la simetría e intensidad del campo eléctrico cristalino que actúa sobre el ion paramagnético estudiado.

En el sistema  $Cs_2NaYCl_6$ , cuyos cristales presentan simetría cúbica, contaminado con  $Mn^{2+}$  al 1% en peso, sistema que se estudia en el presente trabajo, se observa que el ion paramagnético se encuentra afectado por una simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino.

En general, la posición de las líneas de un espectro en función de la intensidad de campo magnético, depende del ángulo entre el campo magnético y el eje "z" del campo eléctrico cristalino. En particular, cuando se tiene una simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino y el campo magnético está alineado con el eje de distorsión del campo eléctrico cristalino, se tiene que el espectro está formado por dos contribuciones magnéticamente no equivalentes. La contribución debida al sitio que está alineado con la dirección del campo magnético se conoce como contribución del sitio paralelo. Mientras la contribución debida a los ejes perpendiculares al campo magnético se conoce como contribución del sitio perpendicular y está en una relación, en intensidad, 2 a 1 respecto a la contribución del sitio paralelo.

Los niveles de energía de espín para el sitio paralelo se determinan a través de la contribución paralela del Hamiltoniano

de espín\*.

$$H = g_{\parallel} \mu_{\beta} S_z H_z + \frac{1}{3} b_2^0 \Phi_2^0 + \frac{1}{60} ( b_4^0 \Phi_4^0 + b_4^4 \Phi_4^4 ) + \dots A S$$

Donde el término  $g_{\parallel} \mu_{\beta} S_z H_z$  representa el desdoblamiento Zeeman, con  $g_{\parallel}$  componente paralela del tensor espectroscópico de desdoblamiento<sup>5</sup>,  $\mu_{\beta}$  el magnetón de Bohr,  $S_z$  el operador de espín en la dirección z y  $H_z$  la intensidad de la componente z del campo magnético. Los términos del estilo  $b_n^m \Phi_n^m$  representan la contribución del campo eléctrico cristalino. Términos que se calculan a partir de la expresión:

$$V_c = e \sum_j \sum_i \frac{q_i}{|r_i - r_j|}$$

Donde n es el número de electrones del ion  $Mn^{2+}$  situados en la posición  $r_j$  mientras que  $r_i$  es la posición de la i-ésima carga considerada en el cálculo del potencial eléctrico.

De la figura número 1, donde se muestra el arreglo de cargas puntuales se tiene que el potencial cerca del origen de coordenadas está dado por:

\*.- Este Hamiltoniano ha sido usado para determinar los niveles de energía de un ion estado base  $S$  con espín 5/2 en simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino por diversos autores<sup>1,2,3</sup>. En particular Ochoterena<sup>4</sup>, en su tesis de licenciatura desarrolla en forma explícita los pasos necesarios para la obtención de dicho Hamiltoniano.

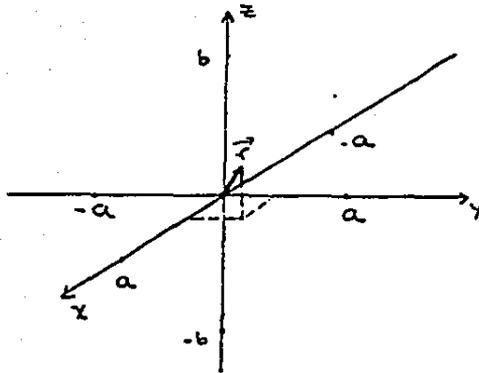


Figura num.1

$$\begin{aligned}
 V = & q[(x-a)^2 + y^2 + z^2]^{-1/2} + [(x+a)^2 + y^2 + z^2]^{-1/2} + \\
 & [x^2 + (y-a)^2 + z^2]^{-1/2} + [x^2 + (y+a)^2 + z^2]^{-1/2} + \\
 & [x^2 + y^2 + (z-b)^2]^{-1/2} + [x^2 + y^2 + (z+b)^2]^{-1/2}
 \end{aligned}$$

Escribiendo las expresiones en función de r, factorizando y desarrollando los términos de los binomios hasta cuarto orden, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 V = & q\left(\frac{4}{a} + \frac{2}{b}\right) - \left(\frac{2}{a^3} + \frac{1}{b^3}\right)r^2 + 3\left(\frac{x^2+y^2}{a^5} + \frac{z^2}{b^5}\right) + \frac{3}{4}\left(\frac{2zr^3}{a^5} + \frac{r^4}{b^5}\right) \\
 & - \frac{15}{2}\left(\frac{r^2(x^2+y^2)}{a^5} + \frac{r^2z^2}{b^5}\right) + \frac{35}{4}\left(\frac{x^4+y^4+z^4}{a^5}\right)
 \end{aligned}$$

Considerando que  $b = a + \delta$  con  $\delta < a$ , desarrollando los binomios obtenidos a primer orden y despreciando los términos constantes,

que no influyen en las diferencias de potencial, se llega a:

$$V = q \left[ \frac{35}{4a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) + \frac{6}{a} \left( -\frac{3}{a^3} (3z^2 - r^2) - \frac{5}{4a^5} (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) \right) \right]$$

Arreglando de forma adecuada los términos se tiene la siguiente expresión:

$$V = q \left[ \frac{-36}{a^4} (3z^2 - r^2) + \left( \frac{175}{a^5} - \frac{56}{4a^5} \right) (3r^4 - 30r^2z^2 + 35z^4) + \frac{875}{a^5} (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \right]$$

Recordando que este potencial actúa sobre cada uno de los electrones del ion paramagnético se tiene que la energía potencial total está dada por la contribución de cada electrón del manganeso:

$$W = q \left[ \frac{-36^n}{a^4} \sum_j q_j (3z_j^2 - r_j^2) + \left( \frac{175}{a^5} - \frac{56}{4a^5} \right) \sum_j q_j (3r_j^4 - 30r_j^2z_j^2 + 35z_j^4) + \frac{875}{a^5} \sum_j q_j (x_j^4 - 6x_j^2y_j^2 + y_j^4) \right]$$

Teniendo en mente el hecho de que la espectroscopía de R.P.E. detecta cambios entre los niveles de energía de espín y que el ion manganeso divalente tiene momento angular orbital igual a cero, y

en consecuencia el momento angular total (J) coincide con el espín total, es deseable poder expresar la energía potencial, debida al campo eléctrico cristalino, en términos del momento angular total. Para conseguir esto es necesario hacer uso de los resultados presentados por teorema de Stevens<sup>6</sup> que permiten transformar las coordenadas x, y, z por operadores de momento angular  $J_x, J_y, J_z$ . De tal forma que haciendo uso de los operadores de Stevens<sup>6</sup> que, en forma resumida, presentan la contribución del momento angular se tiene:

$$\Sigma(3z^2 - r^2) = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$$

$$\Sigma(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) = \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$$

$$\Sigma z(3x^2y - y^3) = \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$$

Con  $\alpha_J, \beta_J$  factores numéricos que dependen del número cuántico orbital (O), de los electrones en capa no llena, del número de electrones de dichas capas y del momento angular total. Mientras que  $\langle r^n \rangle$  es el valor promedio de la n-ésima potencia de la magnitud del vector posición de los electrones de la capa no llena del ion paramagnético.

Haciendo:

$$\alpha_J \langle r^2 \rangle \propto b_2^{0m}$$

\*.- Op. cit.

\*.-Es necesario hacer notar que el índice superior m está determinado por el orden del operador de Stevens del que es factor el parámetro  $b_n^m$ .

$$\beta_j \langle r^4 \rangle \propto b_4^0$$

$$\beta_j \langle r^4 \rangle \propto b_4^4$$

se obtiene la expresión para la energía de campo eléctrico cristalino.

Los elementos de matriz para los operadores de Stevens ( $O_n^m$ ) han sido calculados para diferentes funciones de onda de momento angular total y presentados en el artículo de Hutchings<sup>7</sup>.

El término  $I \cdot A \cdot S$ , en el Hamiltoniano, representa la interacción hiperfina. Interacción entre el momento magnético nuclear ( $I$ ) y el momento magnético electrónico ( $S$ ).  $A$  representa el tensor de acoplamiento hiperfino, que en este caso, es isotrópico por lo cual basta determinar una constante. Constante que se obtiene al medir los campos magnéticos a los que aparecen cada una de las transiciones hiperfinas que forman una transición fina.

La corrección al campo magnético de las transiciones finas, debida a la interacción hiperfina está dada por:<sup>1</sup>

$$H_{\text{hip.}} = -A m_I \frac{-A}{2H} [I(I+1) - m_I^2 + m_I(2m_s + 1)]$$

Haciendo uso de los valores numéricos de los elementos de matriz de los operadores de Stevens se tiene que la matriz de energía para un ion de espín 5/2 en un campo eléctrico cristalino de simetría tetragonal, sin considerar de momento la contribución hiperfina, para el sitio paralelo está dada por:

$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle^*$
$\frac{5}{2}H + \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0$				$b_4^0/\sqrt{5}$	
$ 3/2\rangle$	$\frac{3}{2}H - \frac{2}{3}b_2^0 - 3b_4^0$				$b_4^0/\sqrt{5}$
$ 1/2\rangle$		$\frac{1}{2}H - \frac{8}{9}b_2^0 + 2b_4^0$			
$ -1/2\rangle$			$-\frac{1}{2}H - \frac{8}{9}b_2^0 + 2b_4^0$		
$ -3/2\rangle$	$b_4^0/\sqrt{5}$			$-\frac{3}{2}H - \frac{2}{3}b_2^0 - 3b_4^0$	
$ -5/2\rangle$	$b_4^0/\sqrt{5}$				$-\frac{5}{2}H + \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0$

Como se ha mencionado, un campo eléctrico cristalino tetragonal tiene dos sitios magnéticamente no equivalentes, el paralelo, del cual se ha determinado la matriz de energía, y el sitio perpendicular, del que para lograr construir la matriz de energía es necesario contar con la contribución perpendicular del Hamiltoniano correspondiente. Si la dirección del campo magnético estuviese a lo largo de la dirección  $\langle 010 \rangle$  el Hamiltoniano del sitio perpendicular sería el mismo que el usado para representar

\*.- Para simplificar la notación los elementos de matriz se han dividido entre  $g_{\parallel}H_{\beta}$  y se ha tomado  $H_z = H$ .

los niveles de energía del sitio paralelo, excepto que la componente de espín que interactuaría con el campo magnético sería la componente y. Al ser expresada ésta por medio de los operadores de ascenso y descenso ( $S_+$  y  $S_-$ ) daría lugar a elementos de matriz fuera de la diagonal, sin embargo en la mayoría de los casos la contribución Zeeman es la más importante, de tal forma que para facilitar la determinación de los niveles de energía es deseable que los elementos de matriz debidos a esta contribución no estén fuera de la diagonal. Para lograr esto se efectúa una transformación de coordenadas, de manera que la contribución Zeeman aparezca solamente en la diagonal. Este tipo de rotaciones se conocen como transformaciones de Jones, Baker y Pope<sup>8</sup>, que son un caso particular de una rotación de Euler<sup>9</sup>.

De tal forma que al aplicar dicha transformación a los operadores de Stevens que aparecen en el Hamiltoniano del sitio paralelo se tiene:

$$\phi_2^0 \rightarrow -\frac{1}{2} \phi_2^0 - \frac{3}{2} \phi_2^2$$

$$\phi_4^0 \rightarrow \frac{3}{8} \phi_4^0 + \frac{5}{2} \phi_4^2 + \frac{35}{8} \phi_4^4$$

$$\phi_4^4 \rightarrow \left( \frac{1}{8} \phi_4^0 - \frac{1}{2} \phi_4^2 + \frac{1}{2} \phi_4^4 \right) \cos 4\phi - i \left( \phi_4^1 - i \phi_4^3 \right) \sin 4\phi$$

Debido a que  $\phi = \frac{\pi}{2}$ , el Hamiltoniano de espín para la contribución del sitio perpendicular es:

$$H_1 = g_{\perp} \mu_{\beta} S_z H_2 - \frac{1}{8} b_2^0 \left( \phi_2^0 + 3 \phi_2^2 \right) \\ - \frac{1}{480} b_4^0 \left( 3 \phi_4^0 + 20 \phi_4^2 + 35 \phi_4^4 \right) + \frac{1}{480} b_4^4 \left( \phi_4^0 - 8 \phi_4^2 + \phi_4^4 \right)$$

$$+ D \cdot A \cdot S$$

Haciendo uso de los valores numéricos de los elementos de matriz reportadas por Hutchings para los operadores  $\mathcal{O}_n^m$  y efectuando las siguientes sustituciones:

$$D_1 = -\frac{5}{3} b_2^0 + \frac{3}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4$$

$$D_2 = \frac{1}{3} b_2^0 - \left( \frac{10}{8} b_4^0 + \frac{10}{8} b_4^4 \right)$$

$$D_3 = \frac{4}{3} b_2^0 + \frac{3}{4} b_4^0 + \frac{1}{4} b_4^4$$

$$F_1 = \frac{1}{\sqrt{5}} \left( \frac{35}{8} b_4^0 + \frac{1}{8} b_4^4 \right)$$

$$F_2 = -\frac{\sqrt{10}}{2} b_2^0 + \frac{3\sqrt{10}}{20} \left( \frac{5}{2} b_4^0 - \frac{1}{2} b_4^4 \right)$$

$$F_3 = \frac{-3}{\sqrt{2}} b_2^0 - \frac{\sqrt{2}}{4} \left( \frac{5}{2} b_4^0 - \frac{1}{2} b_4^4 \right)$$

Se obtiene la matriz del energía del sitio perpendicular:

	$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$\frac{10}{2}H+D_1$		$F_2$		$F_1$	
$ 3/2\rangle$		$\frac{3}{2}H+D_2$		$F_3$		$F_1$
$ 1/2\rangle$	$F_2$		$\frac{1}{2}H+D_3$		$F_3$	
$ -1/2\rangle$		$F_3$		$-\frac{1}{2}H+D_3$		$F_2$
$ -3/2\rangle$	$F_1$		$F_3$		$-\frac{3}{2}H+D_2$	
$ -5/2\rangle$		$F_1$		$F_2$		$-\frac{5}{2}H+D_1$

El siguiente paso es calcular los niveles de energía. En el presente caso el espectro en banda X presenta transiciones en la zona de intensidad de campo magnético cercana a cero por lo que es necesario determinar la validez de las técnicas aproximadas en el cálculo de los niveles de energía. Para efectuar esta comparación

se procedio de la siguiente manera:

i).- Solucionar en forma exacta las matrices de energia para ambos sitios.

ii).- Efectuar los cálculos de energia a través teoria de perturbaciones a segundo y tercer órdenes para el sitio paralelo y perpendicular respectivamente. Considerando como parte no perturbada la contribución Zeeman

iii).- Por último, se utilizó la rutina de Jacobi para diagonalizar numéricamente ambas matrices de energia.\*

Para obtener la solución exacta, en el caso del sitio paralelo, se intercambian las columnas  $3/2$  con  $-3/2$  y los renglones  $-3/2$  con  $3/2$  de la matriz original, al mismo tiempo se resta la energia correspondiente en cada uno de los términos diagonales con lo que se obtiene la siguiente matriz secular:

\*.- Deseo hacer patente mi agradecimiento al Dr. Eduardo Muñoz P. por su invaluable ayuda en la realización de los programas de computo para efectuar cálculos requeridos en el presente trabajo.

$ 5/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle \frac{5}{2}H + \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0 - E_1$	$b_4^0/\sqrt{5}$				
$ -3/2\rangle b_4^0/\sqrt{5}$	$-\frac{9}{2}H - \frac{2}{3}b_2^0 - 9b_4^0 - E_2$				
$ 1/2\rangle$		$\frac{1}{2}H - \frac{8}{9}b_2^0 + 2b_4^0 - E_3$			
$ -1/2\rangle$			$-\frac{1}{2}H - \frac{8}{9}b_2^0 + 2b_4^0 - E_4$		
$ 3/2\rangle$				$\frac{3}{2}H - \frac{2}{3}b_2^0 - 9b_4^0 - E_5$	$b_4^0/\sqrt{5}$
$ -5/2\rangle$				$b_4^0/\sqrt{5}$	$-\frac{5}{2}H + \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0 - E_6$

De la posición de los términos en la matriz de energía, después de haber hecho el intercambio de columnas y renglones, es posible determinar las energías en función del campo magnético al solucionar cada uno de los determinantes de  $2 \times 2$ . La nomenclatura de las energías ( $E_1, E_2, E_3, \dots$ ) simplemente refleja el orden en el que aparecen al solucionar las tres ecuaciones de segundo grado. Obteniéndose:

$$E_1 = \left\{ H + \frac{8}{3} b_2^0 - 2 b_4^0 + \sqrt{(4H + 4b_2^0 + 4b_4^0)^2 + \frac{4}{5} (b_4^0)^2} \right\} + 2$$

$$E_2 = \left\{ H + \frac{8}{3} b_2^0 - 2 b_4^0 - \sqrt{(4H + 4b_2^0 + 4b_4^0)^2 + \frac{4}{5} (b_4^0)^2} \right\} + 2$$

$$E_3 = \left\{ \frac{1}{2}H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2 b_4^0 \right\}$$

$$E_4 = \left\{ -\frac{1}{2}H - \frac{8}{3} b_2^0 + 2 b_4^0 \right\}$$

$$E_5 = \left\{ -H + \frac{8}{3} b_2^0 - 2 b_4^0 + \sqrt{(4H - 4b_2^0 - 4b_4^0)^2 + \frac{4}{5} (b_4^0)^2} \right\} + 2$$

$$E_6 = \left\{ -H + \frac{8}{3} b_2^0 - 2 b_4^0 - \sqrt{(4H - 4b_2^0 - 4b_4^0)^2 + \frac{4}{5} (b_4^0)^2} \right\} + 2$$

Al efectuar el mismo proceso que el seguido en la matriz de energía del sitio paralelo, la matriz de energía del sitio perpendicular se transforma en la siguiente matriz secular:

	$ 5/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$5/2H+D_1-E$	$F_1$	$F_2$			
$ -3/2\rangle$	$F_1$	$-3/2H+D_2-E$	$F_3$			
$ 1/2\rangle$	$F_2$	$F_3$	$1/2H+D_3-E$			
$ -1/2\rangle$				$-1/2H+D_3-E$	$F_3$	$F_2$
$ 3/2\rangle$				$F_3$	$3/2H+D_2-E$	$F_1$
$ -5/2\rangle$				$F_2$	$F_1$	$5/2H+D_1-E$

De esta matriz se obtienen dos ecuaciones de tercer grado, las cuales se solucionan a través de la técnica desarrollada por Nicolo Fontana, Tartaglia.<sup>10</sup>

$$b = -(D_1 + D_2 + D_3)$$

$$c_1 = (D_1 - 3D_2 - D_3)$$

$$c_2 = (D_1 D_3 + D_2 D_3 + D_1 D_2) - [(F_1)^2 + (F_2)^2 + (F_3)^2]$$

$$d_1 = [(F_1)^2 D_3 + (F_3)^2 D_1 + (F_2)^2 D_2] - D_1 D_2 D_3 - 2(F_1 F_2 F_3)$$

$$d_2 = [D_1 D_2 + 5D_2 D_3 - 3D_1 D_2 - (F_1)^2 - 5(F_3)^2 + 3(F_2)^2]$$

$$d_3 = 5D_2 - 3D_1 - 15D_3$$

Con lo que obtiene la primera ecuación de tercer grado:

$$E^3 + (b - \frac{3}{2}H)E^2 + (c_2 - c_1H - \frac{13}{4}H^2)E + d_1 - \frac{1}{2}Hd_2 - \frac{1}{4}H^2d_3 + \frac{15}{8}H^3 = 0$$

Introduciendo un nuevo cambio de variable para llevar la ecuación de tercer grado a la forma en la que de manera directa es posible utilizar la técnica de Tartaglia:

$$p_1 = c_2 - \frac{b^2}{3}$$

$$p_2 = b - c_1$$

$$p = p_1 + p_2H - 4H^2$$

$$q_1 = d_1 - \frac{bc_2}{3} + \frac{2}{27}b^3$$

$$q_2 = \frac{-d_2}{2} + \frac{bc_1}{3} + \frac{c_2}{2} - \frac{b^2}{3}$$

$$q_3 = \frac{-d_3}{4} + \frac{c_1}{3} - \frac{7b}{12}$$

$$q_4 = -\frac{d_3}{4} - \frac{c_1}{2} + \frac{19b}{12}$$

$$\text{de donde } q = q_1 + q_2H + q_3H^2$$

Haciendo uso de p y q se definen las siguientes variables:

$$n = \sqrt{\frac{4}{3p}}$$

$$A = \frac{1}{3} \arccos \left[ -\frac{q}{2} \left( -\frac{3}{p} \right)^{3/2} \right]$$

de donde se tiene:

$$Z_j = \cos \left( A + \frac{(j-1)}{3} \pi \right)$$

con  $j = 1, 2, 3$  para llegar a :

$$Y_j = nZ_j$$

por último se obtienen las expresiones de las energías:

$$E_j = Y_j - \frac{1}{3} \left( b - \frac{3}{2} H \right)$$

El proceso para obtener los otros tres valores de energía es fundamentalmente el mismo, simplemente basta re-definir las variables de acuerdo a los términos correspondientes de la matriz.

La solución a través de teoría de perturbaciones\* a segundo orden, para el sitio paralelo, permite obtener:

$$E_1 = \frac{5}{2} H + \frac{10}{3} b_2^0 + b_4^0 + \frac{(b_4^0)^2}{20H}$$

$$E_2 = -\frac{3}{2} H - \frac{10}{3} b_2^0 - 3b_4^0 - \frac{(b_4^0)^2}{20H}$$

$$E_3 = \frac{1}{2} H - \frac{10}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} H - \frac{10}{3} b_2^0 + 2b_4^0$$

\* - Schiff<sup>14</sup> Presenta un desarrollo muy claro de Teoría de perturbaciones.

$$E_5 = \frac{3}{2}H - \frac{2}{3}b_2^0 - 3b_4^0 + \frac{(b_4^0)^2}{20H}$$

$$E_6 = -\frac{5}{2}H + \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0 - \frac{(b_4^0)^2}{20H}$$

Mientras que para el sitio perpendicular, haciendo uso de la notación convenida para la solución exacta, la teoría de perturbaciones a tercer orden se llega a:

$$E_1 = \frac{5}{2}H + D_1 + \frac{(F_2)^2}{2H} + \frac{(F_4)^2}{4H} + \frac{(F_2)^2(D_3 - D_4)}{4H^2} + \frac{(F_4)^2(D_2 - D_4)}{16H^2} + \frac{(F_4)(F_2)(F_3)}{4H^2}$$

$$E_2 = -\frac{3}{2}H + D_2 - \frac{(F_3)^2}{2H} - \frac{(F_4)^2}{4H} + \frac{(F_3)^2(D_3 - D_2)}{4H^2} - \frac{(F_4)^2(D_2 - D_4)}{16H^2} + \frac{(F_4)(F_2)(F_3)}{4H^2}$$

$$E_3 = \frac{1}{2}H + D_3 - \frac{(F_2)^2}{2H} + \frac{(F_3)^2}{4H} + \frac{(F_2)(D_3 - D_1)}{4H^2} + \frac{(F_3)(D_2 - D_3)}{16H^2} - \frac{(F_1)(F_2)(F_3)}{2H^2}$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}H + D_3 + \frac{(F_2)^2}{2H} - \frac{(F_3)^2}{4H} - \frac{(F_2)^2(D_3 - D_1)}{4H^2} + \frac{(F_3)^2(D_2 - D_3)}{4H^2} - \frac{(F_1)(F_2)(F_3)}{2H^2}$$

$$E_5 = \frac{3}{2}H + D_2 + \frac{(F_3)^2}{2H} + \frac{(F_1)^2}{4H} + \frac{(F_3)(D_3 - D_2)}{4H^2} - \frac{(F_1)(D_2 - D_1)}{16H^2} + \frac{(F_1)(F_2)(F_3)}{4H^2}$$

$$E_6 = -\frac{5}{2}H + D_1 - \frac{(F_2)^2}{2H} - \frac{(F_1)^2}{4H} + \frac{(F_2)^2(D_3 - D_1)}{4H^2} + \frac{(F_1)^2(D_2 - D_1)}{16H^2} + \frac{(F_1)(F_2)(F_3)}{4H^2}$$

Por último se utilizó la rutina de Jacobi para determinar los niveles de energía. Esta técnica, ampliamente usada, consiste fundamentalmente en efectuar rotaciones de ejes de tal forma que después de cada rotación el término de mayor valor absoluto, fuera de la diagonal, se hace cero. En la mayoría de los casos, como consecuencia de cada rotación aparecen nuevos términos fuera de la diagonal pero siempre menores, en valor absoluto, que el término eliminado; de tal forma que después de un cierto número de rotaciones se puede llegar a obtener que todos los términos fuera de la diagonal sean igual a cero.<sup>12</sup> En general cuando los cambios en los valores de los elementos fuera de la diagonal no refleja cambios importantes en la solución, la iteración se suspende aún antes de anular los elementos fuera de la diagonal.

Una vez que se ha conseguido obtener los niveles de energía en función del campo magnético es necesario determinar entre que niveles se producen las transiciones. Para la solución a través de teoría de perturbaciones las transiciones se determinan entre estados cuya diferencia en la proyección de espín  $m_s$  sea igual a  $\Delta m_s = \pm 1$  que es la regla de selección para transiciones dipolares entre los niveles de energía de espín electrónico, mientras que la regla de selección para el espín nuclear es  $\Delta m_I = 0$ .

En el caso de la solución exacta la identificación no es tan directa, ya que ahora los estados de energía son mezclas de los estados del ion libre. Para el caso particular del sitio paralelo se construyeron las funciones de onda de cada estado y se calcularon las probabilidades de transición entre cada estado, con lo que se determinaron las transiciones permitidas. Al comparar el comportamiento de los niveles de energía calculados por teoría de perturbaciones y por solución exacta, en el caso del sitio paralelo, se observó, para el sistema estudiado ( $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ), que para campos mayores de 1.5 KGauss, en ambos casos el comportamiento es prácticamente idéntico.

En el caso del sitio perpendicular se parte del hecho de que para campos magnéticos intensos (mayores que 1.7 KGauss para el presente trabajo) los niveles de energía calculados a través de teoría de perturbaciones deben de comportarse aproximadamente iguales a los determinados al solucionar en forma exacta la matriz de energía, de tal forma que la identificación utilizada para la solución exacta coincide con la determinada a través de teoría de perturbaciones

Para determinar los niveles de energía entre los que se producen las transiciones para la solución a través de rutina de Jacobi se comparó la energía que provoca las transiciones, suministrada por la radiación de micro-ondas, con la diferencia de energía entre los niveles en los que se produce la transición, ya que para provocar transiciones estas deben de coincidir.

$$| \Delta E_{ij} - h\nu | < 0.0001$$

que coincide con el error con el que se mide la frecuencia de micro-ondas.

## CAPITULO II. - DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Antes de efectuar un análisis detallado del desarrollo experimental es necesario citar algunas características de las sustancias cuya estructura está dada por la fórmula  $Cs_2NaR^{3+}Cl_6$  (con  $R^{3+}$  algún catión trivalente, cuyo radio iónico permita mantener la estructura cristalina). Estas sustancias conocidas comunmente como elpasolitas que pueden ser sintetizadas de diversas formas dependiendo del catión trivalente, al cristalizar presentan la estructura mostrada en la figura número 2<sup>a</sup> y tienen las siguientes propiedades: son isoestructurales, solubles en agua o ácidos diluidos, son estables en un amplio intervalo de temperatura y también químicamente, tienden a ser higroscópicos, funden alrededor de los 760°C.<sup>14</sup>

El ion trivalente está rodeado por 6 cloros cuyas posiciones son los vértices de un octaedro lo que da como consecuencia una simetría cúbica de campo eléctrico cristalino. Simetría que para iones trivalentes es difícil de encontrar en la naturaleza<sup>14</sup>. Por tal motivo, los cristales de estas sustancias han sido ampliamente estudiados<sup>15-18</sup>. Como ya se mencionó, se tiene interés en determinar las propiedades de las elpasolitas al introducirles intencionalmente impurezas divalentes. En particular, en el presente trabajo se efectúa, a través de la técnica de R.P.E., un estudio de los efectos del campo eléctrico cristalino sobre el ion  $Mn^{2+}$  que ha sido introducido como ion impureza dentro de un cristal de  $Cs_2NaYCl_6$ . Dada la estructura de la elpasolita y la magnitud del radio iónico del manganeso 2+, éste tiene la posibilidad de ocupar cualquiera de los sitios ocupados por los cationes del cristal.

\*- Las figuras mostradas en este capítulo han sido tomadas de la Tesis de Doctorado en Ciencias de Mondragón Sosa M. Antonieta. Fac. Ciencias U. N. A. M., (1985).<sup>13</sup>

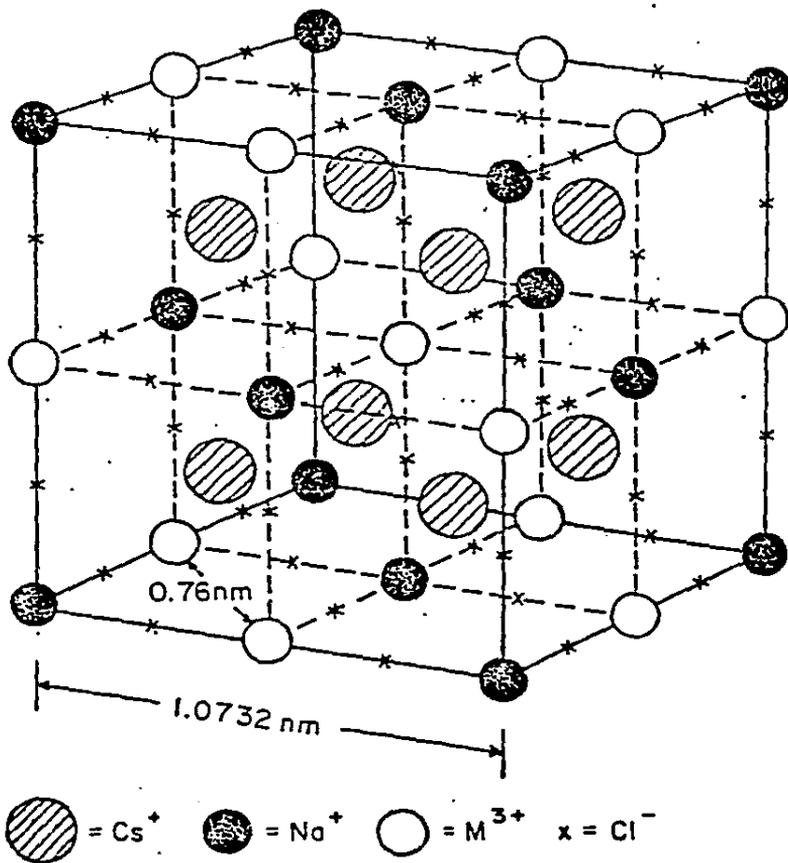


Fig. 2.- Estructura cristalina de los sistemas  $\text{Cs}_2\text{NaR}^{3+}\text{Cl}_6$ .

La síntesis del  $Cs_2NaYCl_6$  está ampliamente explicada en el trabajo de L. R. Morss\*. Y el procedimiento para obtener cristales de estas sustancias está explicado en la Tesis Doctoral de Mondragón.\* La contribución del presente trabajo, en lo que respecta a la obtención de los cristales estudiados radica en el procedimiento seguido para contaminar el Hexacloruro, se describe a continuación: +

i). - Se lleva a cabo la síntesis del material.

ii). - Se purifica a través de un proceso de sublimación.

iii). - El material es extraído del crisol de crecimiento que ha sido sellado y desprendido del tubo de sublimación (fig. num.3).

iv). - La sustancia obtenida del crisol es molida en mortero de ágata.

v). - Se pesa.

vi). - Se le incorpora la cantidad deseada de la impureza que va a ser estudiada:

Los cristales utilizados en este trabajo se contaminaron con el 1 % en peso de  $Mn^{2+}$ , que proviene de  $MnCl_2$ .

vii). - Se mezcla perfectamente el polvo de elpasolita con la sustancia contaminante.

e. - Op. Cit.

\*. - Op. cit.

+. - Deseo agradecer al Dr. Jacobo Gómez Lara del Instituto de Química de la U.N.A.M. su invaluable orientación en la síntesis de los Hexacloruros.

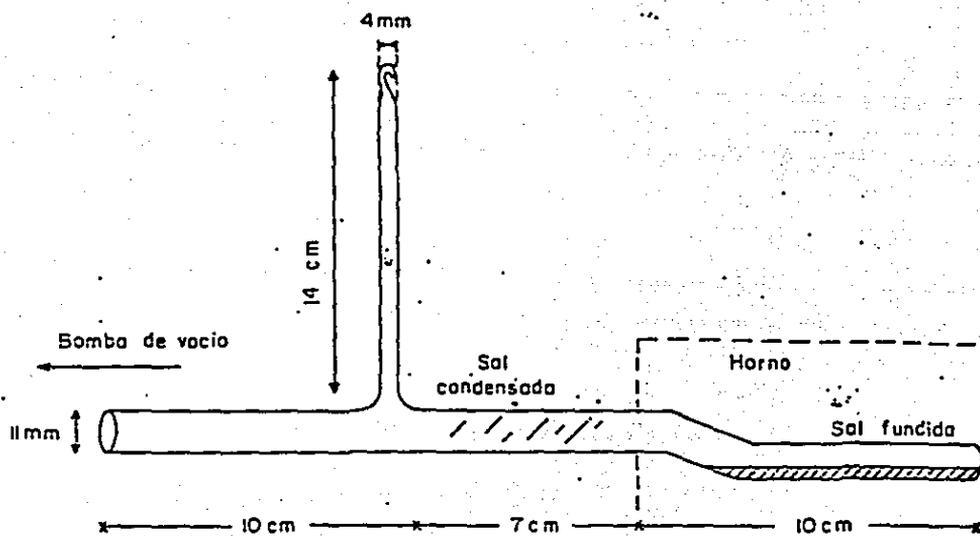


Fig. Num. 3. - Tubo de deshidratación con crisol

viii).- Se introduce en un crisol de tubo de cuarzo de 4 mm. de diámetro interno , se hace vacío hasta alcanzar una presión de aproximadamente  $10^{-4}$  torr. se seca la sustancia y se sella el crisol.

ix).- Ya sellado el crisol, el cristal se crece por el método de Bridgman,<sup>19</sup> en un horno vertical descendiendo a una velocidad aproximada de 2 mm/hora y un gradiente de temperatura de aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}^*$ .

x).- Una vez que el crisol, que contiene el cristal, ha pasado a la zona fría del horno éste se desconecta y se espera a que el sistema se enfríe por sí mismo.

xi).- Se retira el crisol del horno, se rompe el crisol y se sustrae el cristal. Ya que es necesario golpear el crisol para romperlo, el cristal se fractura, sin embargo quedan piezas monocristalinas lo suficientemente grandes como para ser estudiadas<sup>+</sup>.

Las muestras se estudiaron a través de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica, en banda X (9 GHz). Presentándose en este caso transiciones a campos magnéticos cercanos a cero. Por tal motivo y para confirmar la interpretación del espectro, obtenido en banda X, las muestras fueron estudiadas a frecuencias de banda Q (35 Ghz.) en los

\*.- El detalle de la variación de temperatura a lo largo del horno utilizado se encuentra en la referencia 15.

+.-Agradezco al Físico Alberto Clavel el haber efectuado el análisis de Rayos X, con lo que se comprobó que se obtuvieron cristales de la sustancia deseada.

Laboratorios Nacionales de Oak Ridge, (E.U.A.)<sup>\*</sup>, con lo cual pudo confirmarse la simetría del campo eléctrico cristalino en que se encuentra el ion  $Mn^{2+}$ .

Para concluir la parte experimental, es necesario hacer notar que los parámetros del hamiltoniano de espín fueron ajustados hasta reproducir los espectros de resonancia tanto en banda X como en banda Q.

El estudio efectuado en banda X se realizó en un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica marca Varian E-line century haciendo uso de una cavidad rectangular, con modo de operación,  $TE_{102}^*$ , mientras que los llevados a cabo en banda Q, fueron efectuados en un espectrómetro homodino, utilizando una cavidad cilíndrica y un imán giratorio.

@ .-Deseo hacer patente mi agradecimiento al Dr. José Luis Boldú O. que aprovechando su viaje a los Laboratorios Nacionales de Oak Ridge, en E. U. A. pudo efectuar el estudio de las muestras de  $Cs_2NaYCl_6:Mn^{2+}$  en Banda Q.

\* .- Para mayor información acerca del espectrómetro, de banda X, consultar: Mondragón Sosa Ma. Antonieta Op. Cit. Gleason Villagrán Roberto Tesis de Licenciatura, U. N. A. M., 1982<sup>20</sup> ó directamente el manual de operación: "E. P. R. Spectrometer E-Line Century Series"<sup>21</sup> Palo Alto California U. S. A.

### CAPÍTULO III. - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A lo largo de los capítulos anteriores se ha considerado que el ion  $Mn^{2+}$  se encuentra en un sitio de simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino en la red  $Cs_2NaYCl_6$ , esto se debe a que experimentalmente, a través de una variación angular en el plano  $\langle 100 \rangle$ , se determinó tal simetría de campo eléctrico cristalino. En la fig. 4 se muestra el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.) del ion manganeso que fué incorporado al hexacloruro estudiado. El espectro ha sido tomado a frecuencias de banda X, . En este espectro se han identificado las transiciones debidas al sitio paralelo como z, mientras que las del sitio perpendicular se han identificado con xy. En la fig. 5 se muestra el espectro de R.P.E., del mismo cristal, tomado con un equipo que opera a frecuencias de banda Q (35 GHz), la identificación de las transiciones es la misma que la del espectro de la fig. 4.

Los valores de los parámetros del Hamiltoniano de Espín, que mejor reproducen el espectro de R.P.E. del  $Mn^{2+}$  en  $Cs_2NaYCl_6$ , son los siguientes:

$$b_2^0 = (857 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

$$b_4^0 = (-2.6 \pm .2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

$$b_4^2 = (23 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

$$g_{\parallel} = 1.990 \pm .001.$$

$$g_{\perp} = 2.005 \pm .005.$$

$$A = (85 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

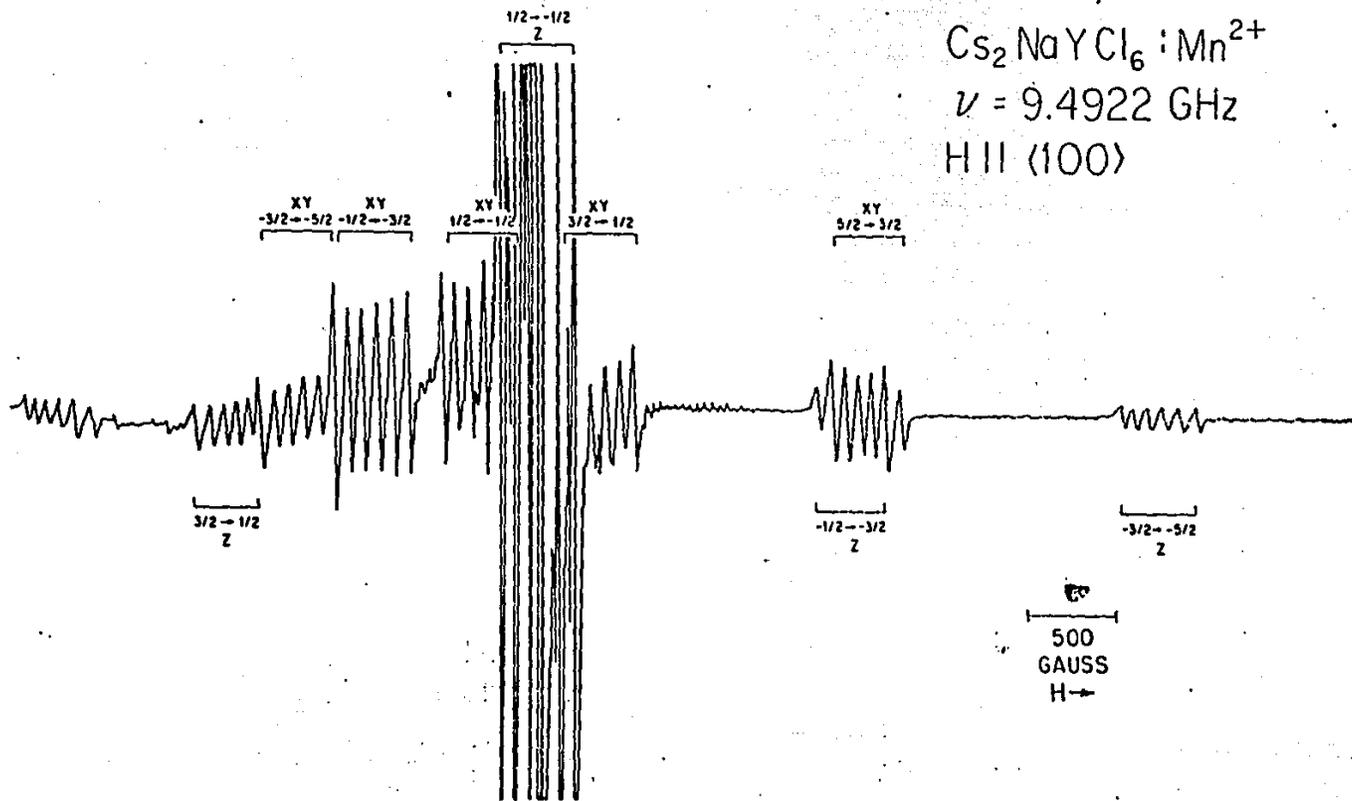


Fig. Num. 4.- Espectro de R. P. E. del i3n  $\text{Mn}^{2+}$  en la red  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ , tomado en banda x a temperatura ambiente.

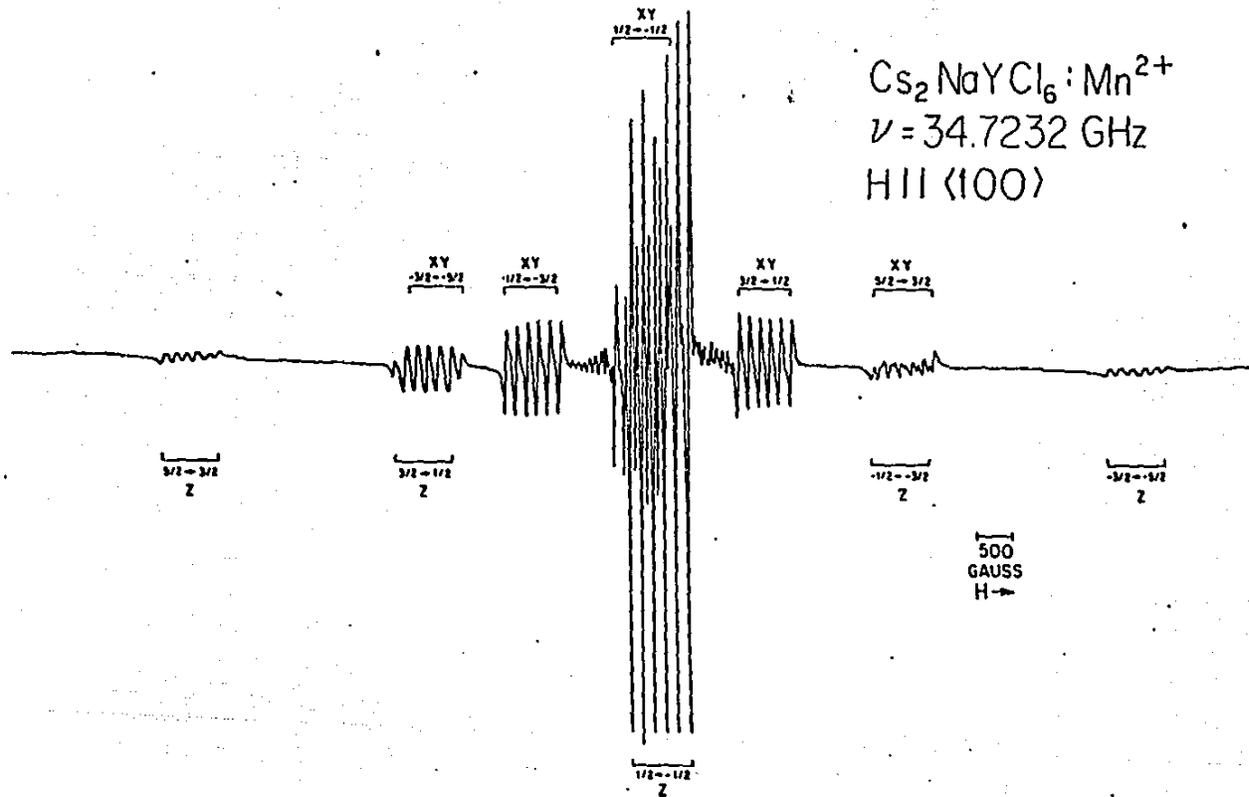


Fig. Num. 5.- Espectro de R. P. E. del ión  $\text{Mn}^{2+}$  en la red  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ , tomado en banda Q a temperatura ambiente.

Con estos valores de los parámetros el espectro del sitio paralelo se reproduce con un error máximo de .9 Gauss. Mientras que el espectro del sitio perpendicular se ajusta con un error máximo de 8.32 Gauss, esto para el estudio realizado en Banda  $\chi$ . Los parámetros  $b_n^m$  fueron calculados, primero en forma aproximada para después ajustarse hasta alcanzar la precisión ya mencionada. Debido a que el estudio realizado se efectuó a temperatura ambiente los signos absolutos de los parámetros no están determinados.

El valor del parámetro  $b_2^0$  (representativo de la simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino) es, en valor absoluto, mayor que el obtenido para el mismo ion impureza en halógenuros alcalinos<sup>1,2,3</sup>, en los cuales este parámetro tiene valores alrededor de  $100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , en estos materiales se ha propuesto como modelo de compensación de carga la vacancia de un ion alcalino localizada a segundos vecinos de la posición del ion impureza ( a una distancia aproximada de 6 Å entre el ion  $\text{Mn}^{2+}$  y la vacancia del ion alcalino). De ahí la necesidad de buscar un modelo en el cual la compensación de carga este lo suficientemente cerca del ion impureza para permitir explicar el valor experimental del parámetro  $b_2^0$ .

Considerando su tamaño (radio iónico) el ion  $\text{Mn}^{2+}$  puede sustituir a cualquiera de los cationes de la red y aun entrar intersticialmente, sin embargo no en todos los casos se obtiene una simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino ó la distancia entre la vacancia y el ion impureza explica el valor del parámetro  $b_2^0$ .

En la fig. 6 se muestra la posible posición del ion  $\text{Mn}^{2+}$  intersticialmente y la vacancia de un ion Na y un ion Cs sin que en ninguno de los dos casos se obtendrga una simetría tetragonal

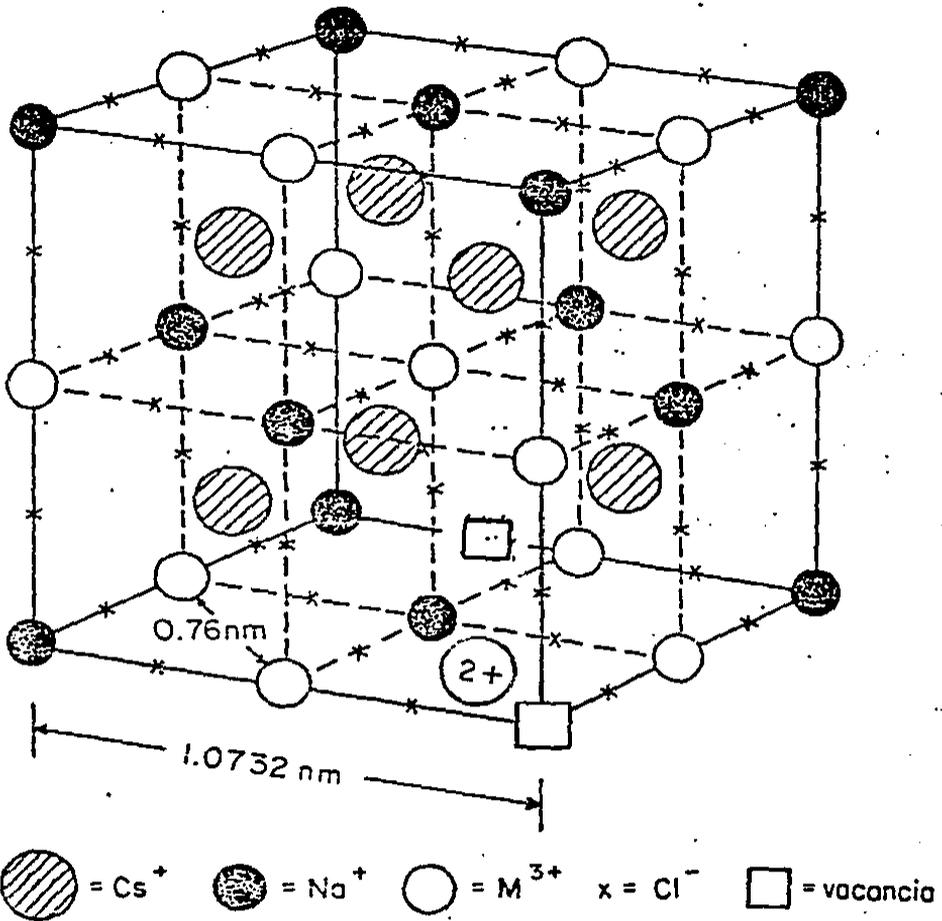


Fig. . 6.- El ion  $\text{Mn}^{2+}$  en posición intersticial.

de campo eléctrico cristalino ya que en ninguno se generan dos sitios perpendiculares, magnéticamente no equivalentes necesarios para tener una simetría tetragonal. Además que estas compensaciones de carga no mantendrían la neutralidad eléctrica de la red cristalina.

En el caso de que el ion manganeso sustituya al ion sodio la compensación de carga puede lograrse (ver fig. 7) a través de :

U.-Una vacancia de un ion sodio en la dirección  $\langle 100 \rangle$  a una distancia de 10.7 Å lo cual daría origen a la simetría encontrada y en caso extremo mantendría la simetría cúbica. Sin embargo el valor del parámetro  $b_2^0$  se esperaría fuese menor que el se ha determinado (cero en el caso extremo) debido, como ya se hizo notar, a la distancia entre la impureza y la compensación de carga.

UD.-La vacancia de un ion Na en la dirección  $\langle 110 \rangle$  dando, como en el caso de los halógenuros alcalinos, una simetría ortorrómbica de campo eléctrico cristalino.

UD.- La compensación a través de un ion Cs, en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , llevaría, de acuerdo al trabajo de Mondragón y colaboradores,<sup>22</sup> a una simetría trigonal de campo eléctrico cristalino.

En la fig. 8 se muestran los posibles mecanismos de compensación de carga para el caso en el que el ion divalente sustituya a un ion cesio. En el caso de una compensación de carga a través de un ion sodio se tiene una simetría trigonal, es equivalente al caso en el que el  $Mn^{2+}$  sustituye a un ion sodio y la compensación de carga se realiza por la vacancia de un ion cesio.

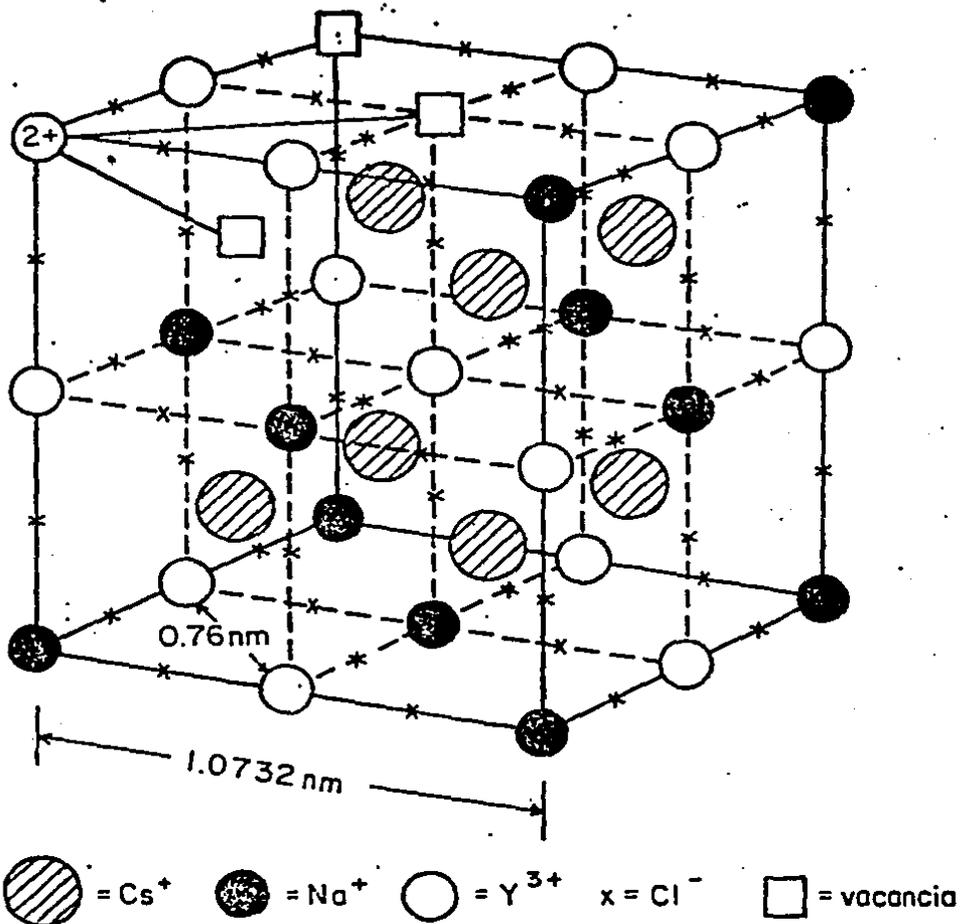


Fig. . 7.- El ion  $\text{Mn}^{2+}$  sustituyendo a un ion  $\text{Na}$ .

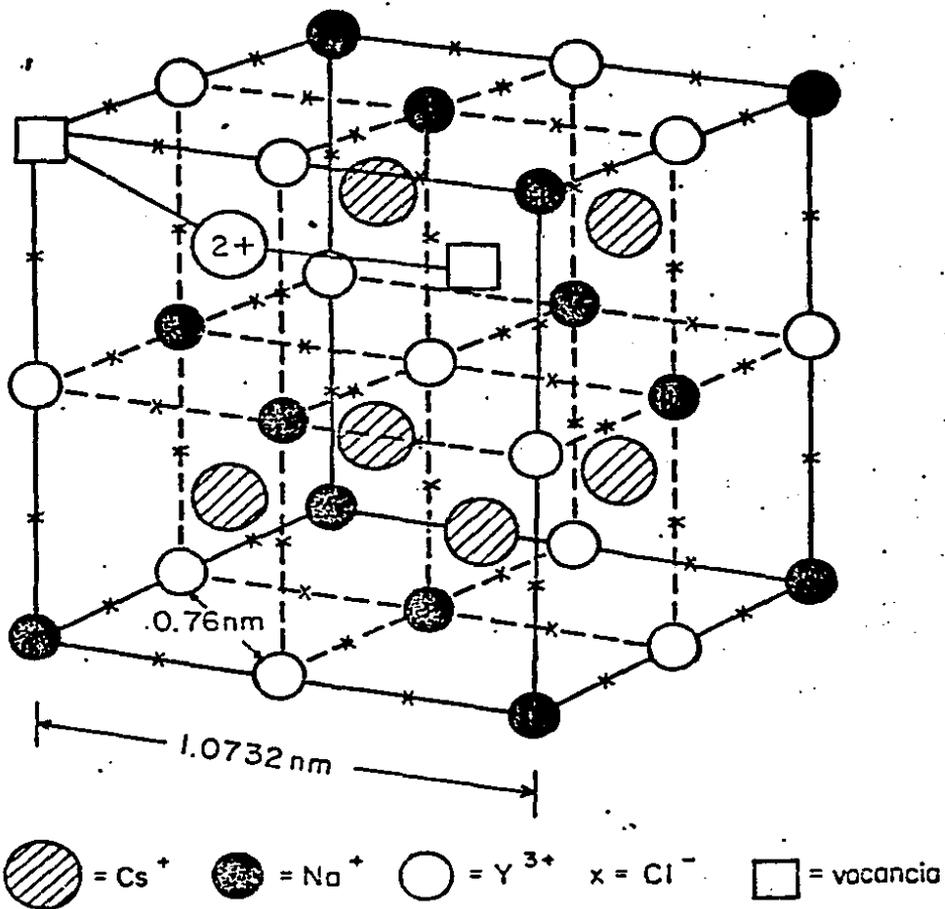


Fig. . 8. - El ion  $\text{Mn}^{2+}$  sustituyendo a un ion  $\text{Cs}$ .

La otra alternativa es que la compensación de carga se efectue vía una vacancia de ion cesio, obteniéndose con esto una simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino, sin embargo la distancia entre el ion impureza y la vacancia es de aproximadamente 5.4 Å ligeramente menor que la distancia existente entre la vacancia y la impureza divalente en el caso de algunos halógenuros alcalinos, con lo que se esperaría un valor de  $b_2^0$  del orden de los obtenidos en tales materiales.

Otra posibilidad es que el ion impureza sustituya al ion itrio (ver fig. 9), con un posible mecanismo de compensación de carga a través de la vacancia de un ion cloro, a una distancia aproximada de 2.75 Å, obteniéndose una simetría tetragonal de campo eléctrico cristalino.

De las anteriores consideraciones se tiene que el manganeso divalente se encuentra, muy probablemente, sustituyendo al catión itrio. Sin embargo es necesario efectuar otro tipo de estudios (Doble Resonancia Electrónica Nuclear.) para confirmar el modelo propuesto.

Para el resto de los parámetros calculados se tiene:

El valor de  $g_{\parallel}$  (componente paralela del tensor espectroscópico de desdoblamiento), se determinó a partir de:

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\mu_{\beta} H_{-1/2 \rightarrow 1/2}}$$

con  $h$  constante de Planck,  $\mu_{\beta}$  Magnetón de Bohr,  $\nu$  frecuencia de micro-ondas (para banda X  $\nu \approx 9.5$  GHz y para banda Q  $\nu \approx 34.7$  GHz) y  $H_{-1/2 \rightarrow 1/2}$  (=3.407 KGauss) campo central del sitio paralelo.

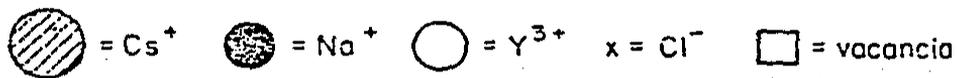
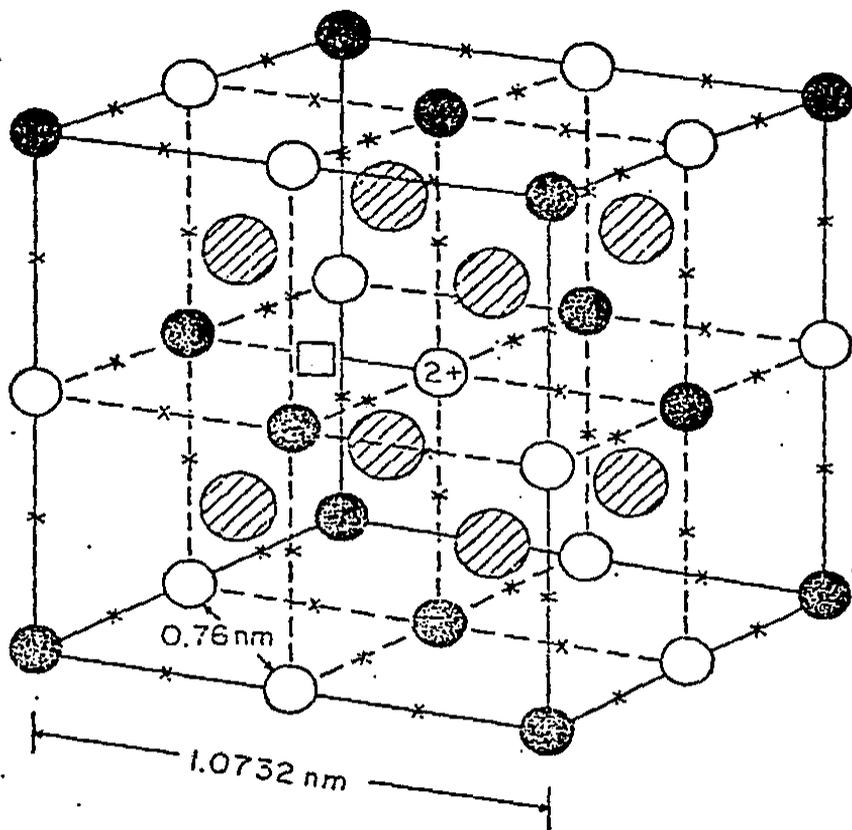


Fig. . 9.- El ion Mn<sup>2+</sup> sustituyendo a un ion Y.

Para calcular  $g_{\perp}$  (componente perpendicular del tensor espectroscópico de desdoblamiento) se usó:

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\mu_{\beta} H_0}$$

con  $H_0 (=3.381 \text{ KGauss})$  campo central del espectro del sitio perpendicular.

El parámetro de interacción hiperfina (A) fue determinado de la transición  $-1/2 \rightarrow 1/2$ . La fig. 10 muestra el espectro del polvo de  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ , las seis transiciones hiperfinas de la transición fina  $-1/2 \rightarrow 1/2$ .

Se recordará que en el primer capítulo se desarrollaron tres técnicas para determinar la relación entre la energía de cada uno de los niveles de espín y el campo magnético. Al introducir los valores experimentales de los parámetros del hamiltoniano de espín en cada una de las técnicas desarrolladas se obtienen las siguientes figuras:

i).- En la fig. 11 se muestra la dependencia entre los niveles de energía del sitio paralelo y la intensidad de campo magnético con las expresiones obtenidas al solucionar en forma exacta la matriz secular.

ii).- La fig. 12 muestra la misma dependencia pero con los resultados obtenidos de la rutina de Jacobi .

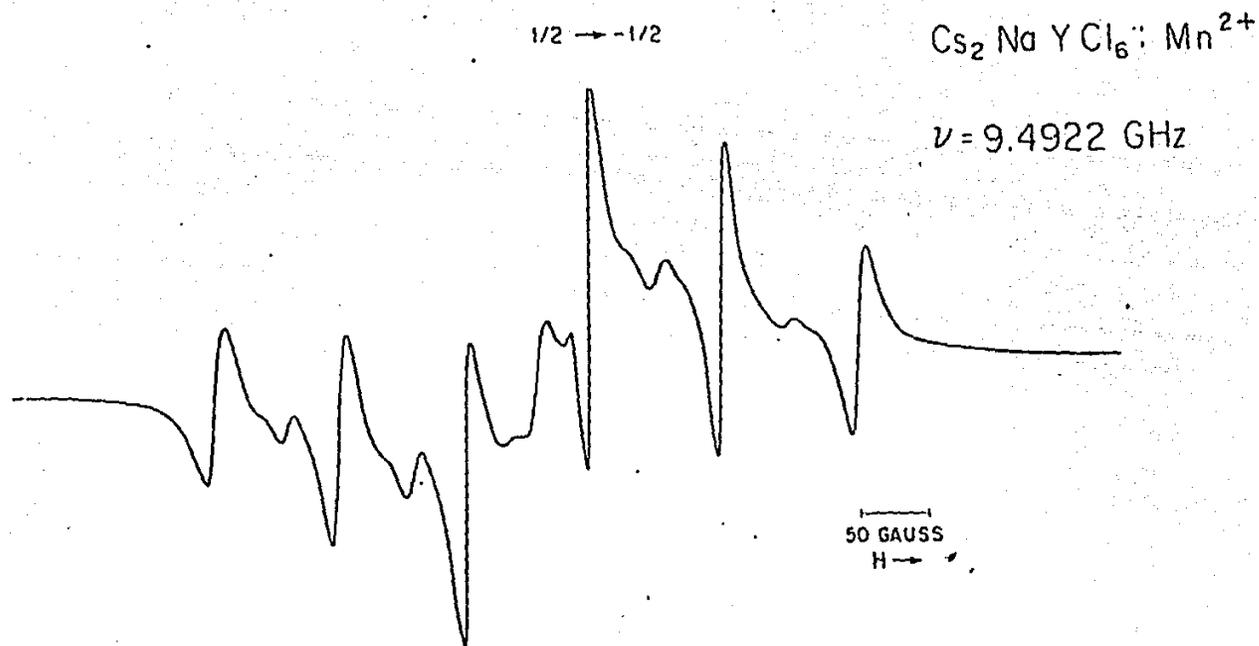


Fig. .10 - Espectro de R. P. E. de polvo de  $\text{Mn}^{2+}$  en la red  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ , tomado en banda x a temperatura ambiente.

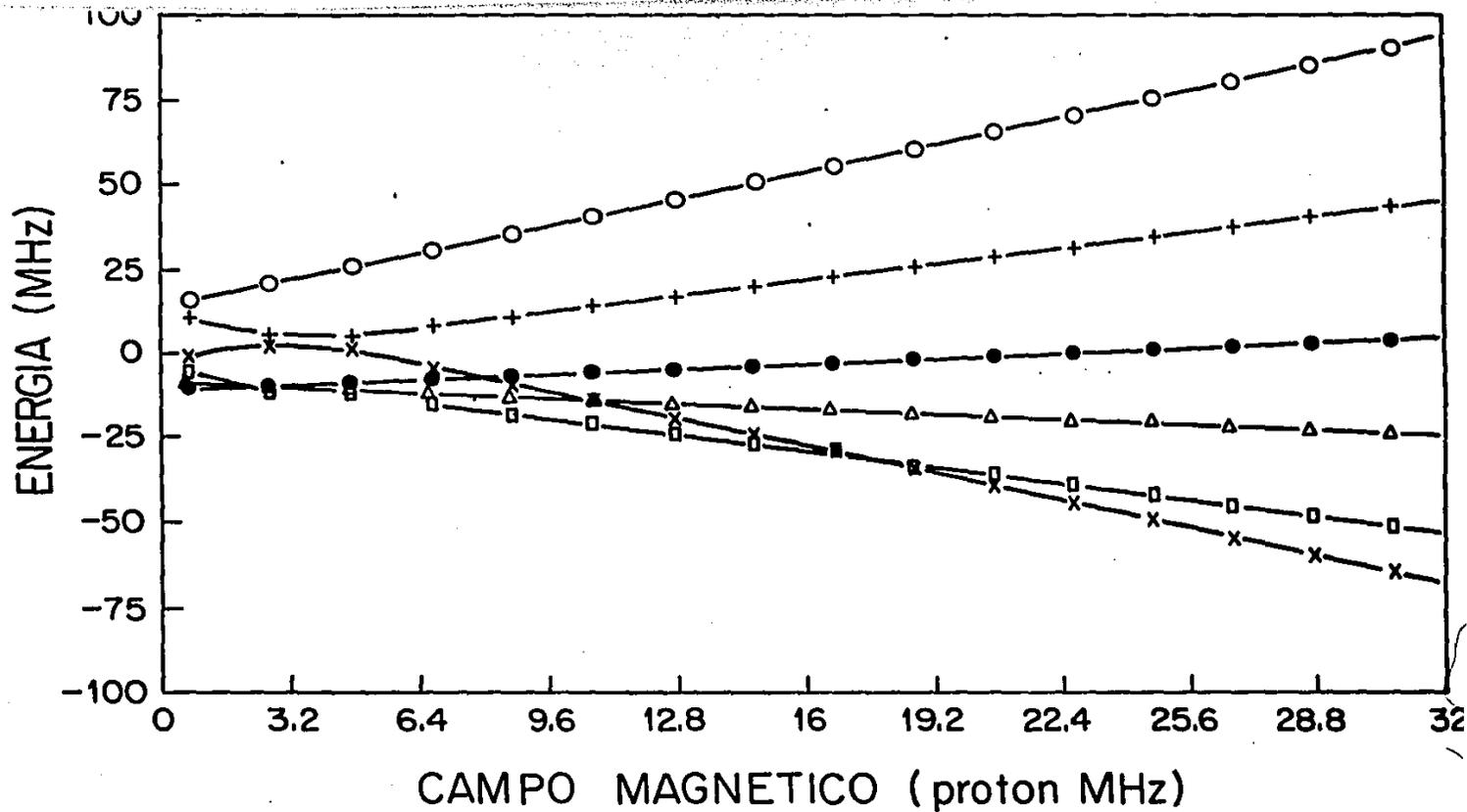


Fig. 11.- Variación de los niveles de energía, del sitio paralelo, en función del campo magnético. Cálculo exacto.

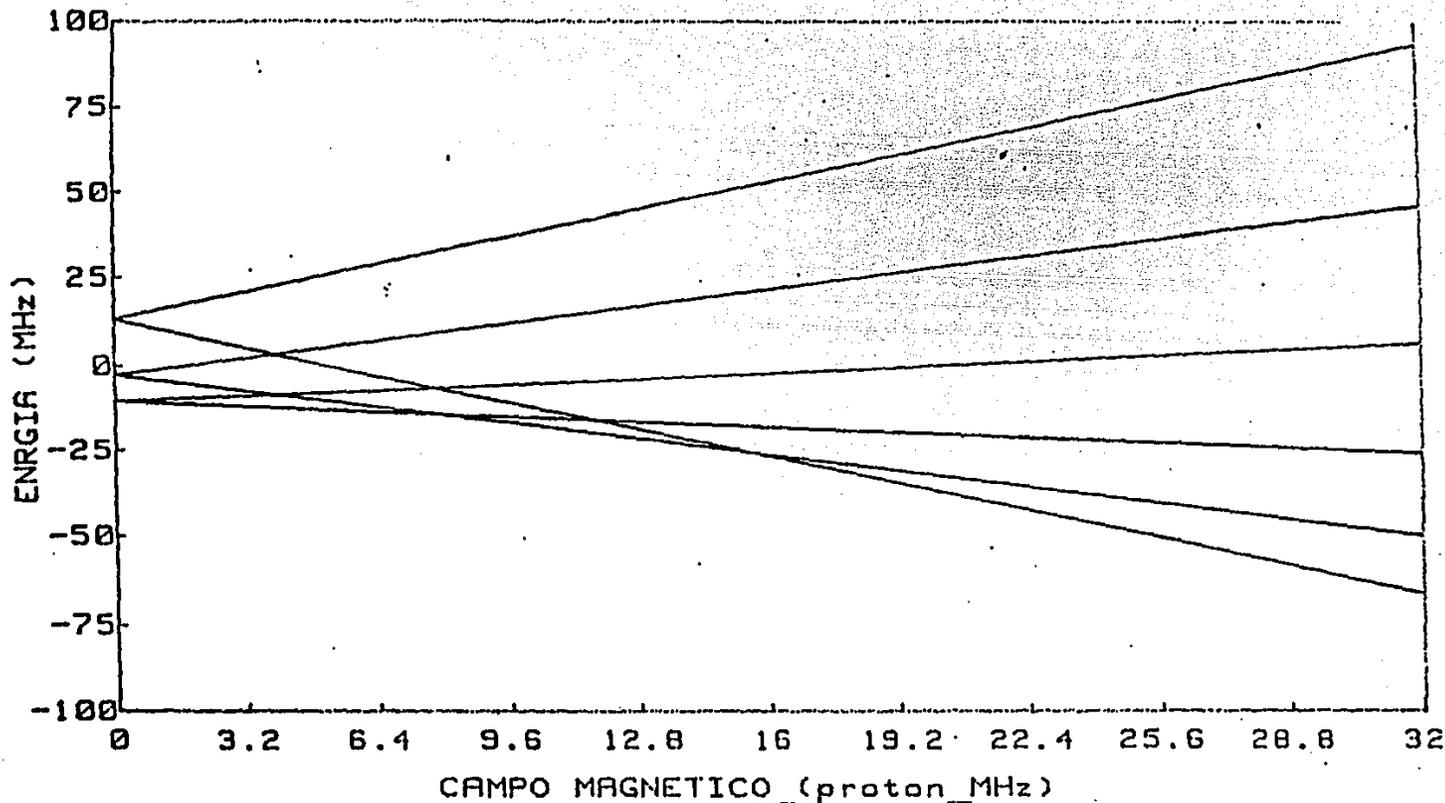


Fig. 12.- Variación de los niveles de energía del sitio paralelo, en función del campo magnético. Cálculo realizado a través de la rutina de Jacobi.

iii).- Al calcular los niveles de energía en función del campo magnético a través de teoría de perturbaciones se tienen los resultados mostrados en la fig. 13.

Del comportamiento de los niveles de energía del sitio paralelo en función de la intensidad de campo magnético se puede concluir:

a).- Para campos magnéticos lo suficientemente intensos para que la contribución Zeeman sea más importante que el resto de las contribuciones se tiene que las tres técnicas predicen el mismo comportamiento para los diferentes niveles de energía, cómo era de esperarse. Los resultados del presente trabajo indican que esto sucede para campos mayores a 1.5 KGauss. Es decir que si se hace uso de la identificación para los niveles de energía del capítulo I, para campos magnéticos más intensos que 1.5 KGauss se tiene que: La energía del estado  $\Psi_i$ , calculada en forma exacta, coincide con la energía del estado  $\Phi_i$  calculada por teoría de perturbaciones. Donde  $\Psi_i$  representa la función de onda del iésimo estado determinada en base al cálculo exacto de energía. Mientras que  $\Phi_i$  es la función de onda del iésimo estado de energía determinada a través de teoría de perturbaciones.

En tanto para intensidades de campo magnético menores que 1.5 KGauss se tiene que la rutina de Jacobi y los cálculos efectuados por teoría de perturbaciones predicen el mismo comportamiento el cual difiere del obtenido haciendo uso del cálculo exacto, lo cual significa que los dobletes que se tienen a campo magnético cero no están formados por los mismos estados. Así para teoría de perturbaciones los dobletes están formados por:

$$\begin{aligned} \Phi_1 \text{ y } \Phi_6 \text{ con } E &= \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0 \\ \Phi_2 \text{ y } \Phi_5 \text{ con } E &= -\frac{2}{3}b_2^0 - 3b_4^0 \text{ y } \end{aligned}$$

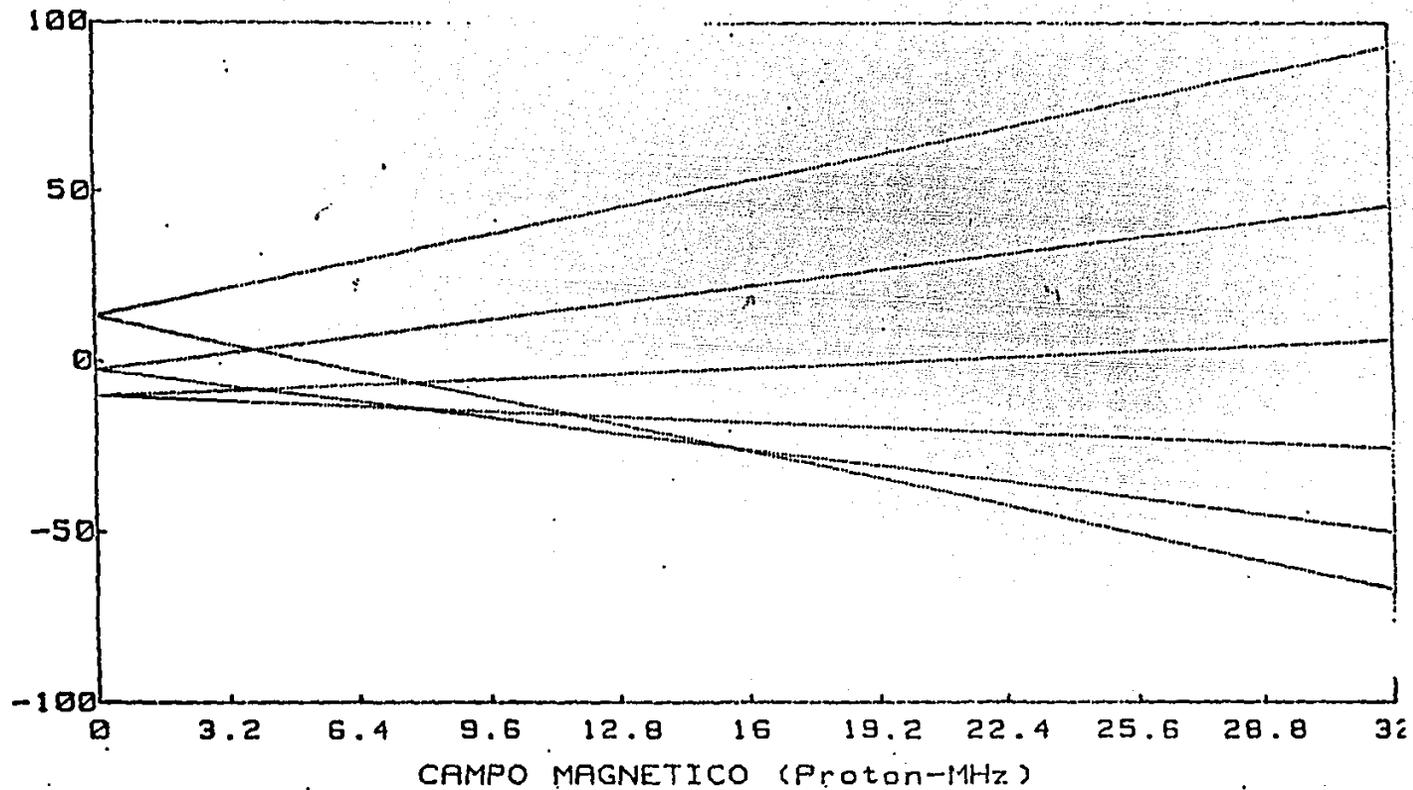


Fig. 13.- Variación de los niveles de energía del sitio paralelo, en función del campo magnético. Cálculo realizado haciendo uso de teoría de perturbaciones a segundo orden.

$$\bar{\epsilon}_3 \text{ y } \bar{\epsilon}_4 \text{ con } E = -\frac{8}{3}b_2^0 + 2b_4^0$$

Mientras que los dobletes obtenidos al efectuar el cálculo exacto de los niveles de energía son:

$$\Psi_1 \text{ y } \Psi_5$$

$$\Psi_2 \text{ y } \Psi_6$$

$$\Psi_3 \text{ y } \Psi_4$$

Con energías muy aproximadas a los dobletes calculados por teoría de perturbaciones.

En el caso de los niveles de energía del sitio perpendicular en función de la intensidad de campo magnético se tiene el comportamiento mostrado en las figs. 14,15 y 16. En la fig. 14 se muestra el cálculo exacto, en la fig. 15 el calculo de las energías a través de la rutina de Jacobi y en la última fig. el cálculo efectuado por teoría de perturbaciones.

Fundamentalmente, las conclusiones hechas en el caso del comportamiento del sitio paralelo se pueden aplicar para el sitio perpendicular haciendo notar que:

Los niveles de energía, obtenidos a través de los tres cálculos, se comportan igual a partir de 1.7 KGauss con lo que se puede concluir que las modificaciones introducidas por el campo eléctrico cristalino en este sitio son más importantes que las observadas en el sitio paralelo.

En tanto el comportamiento a campos magnéticos menores indica que:

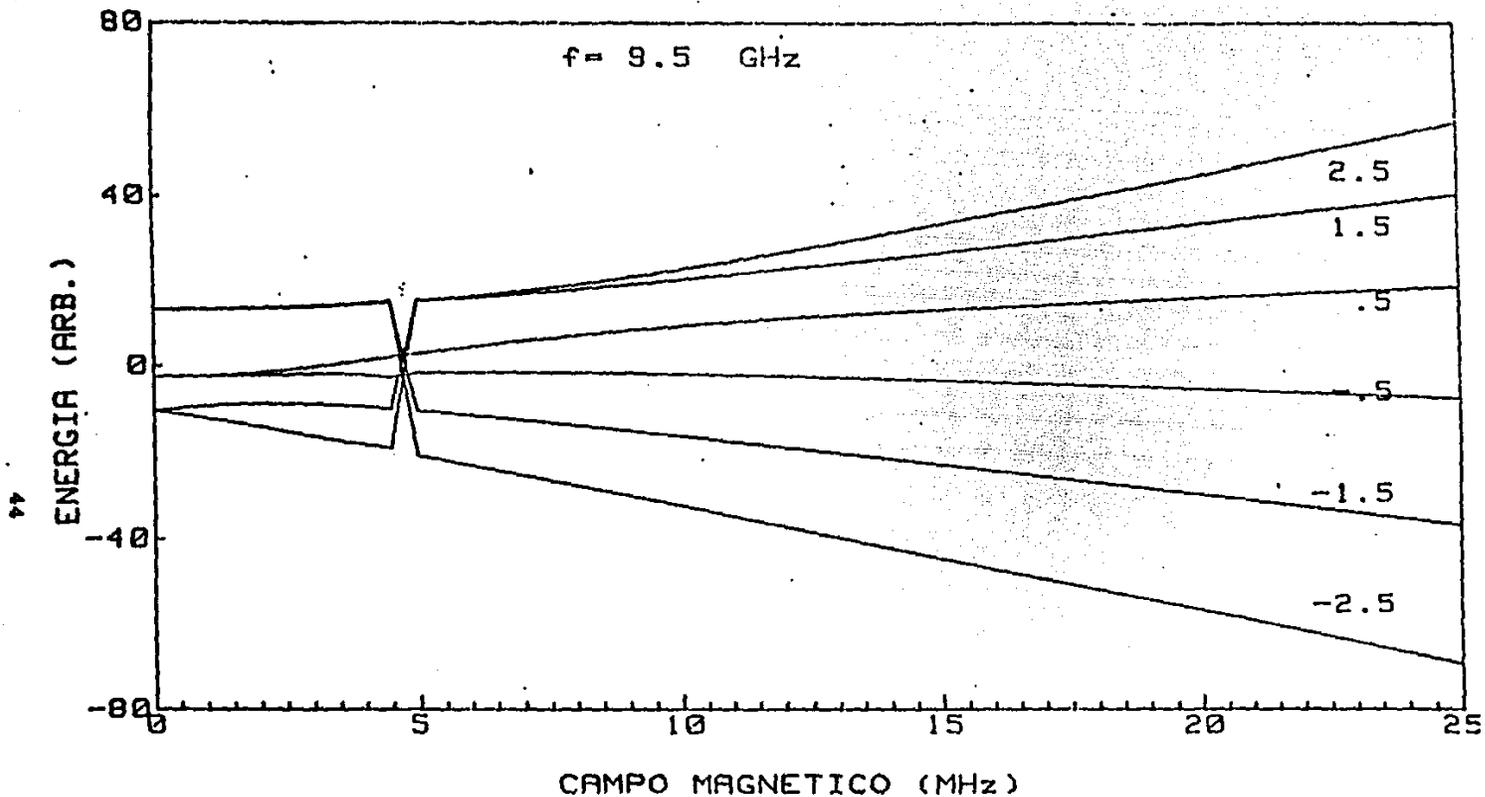


Fig. 14.- Variación de los niveles de energía, del sitio perpendicular, en función del campo magnético. Cálculo exacto.

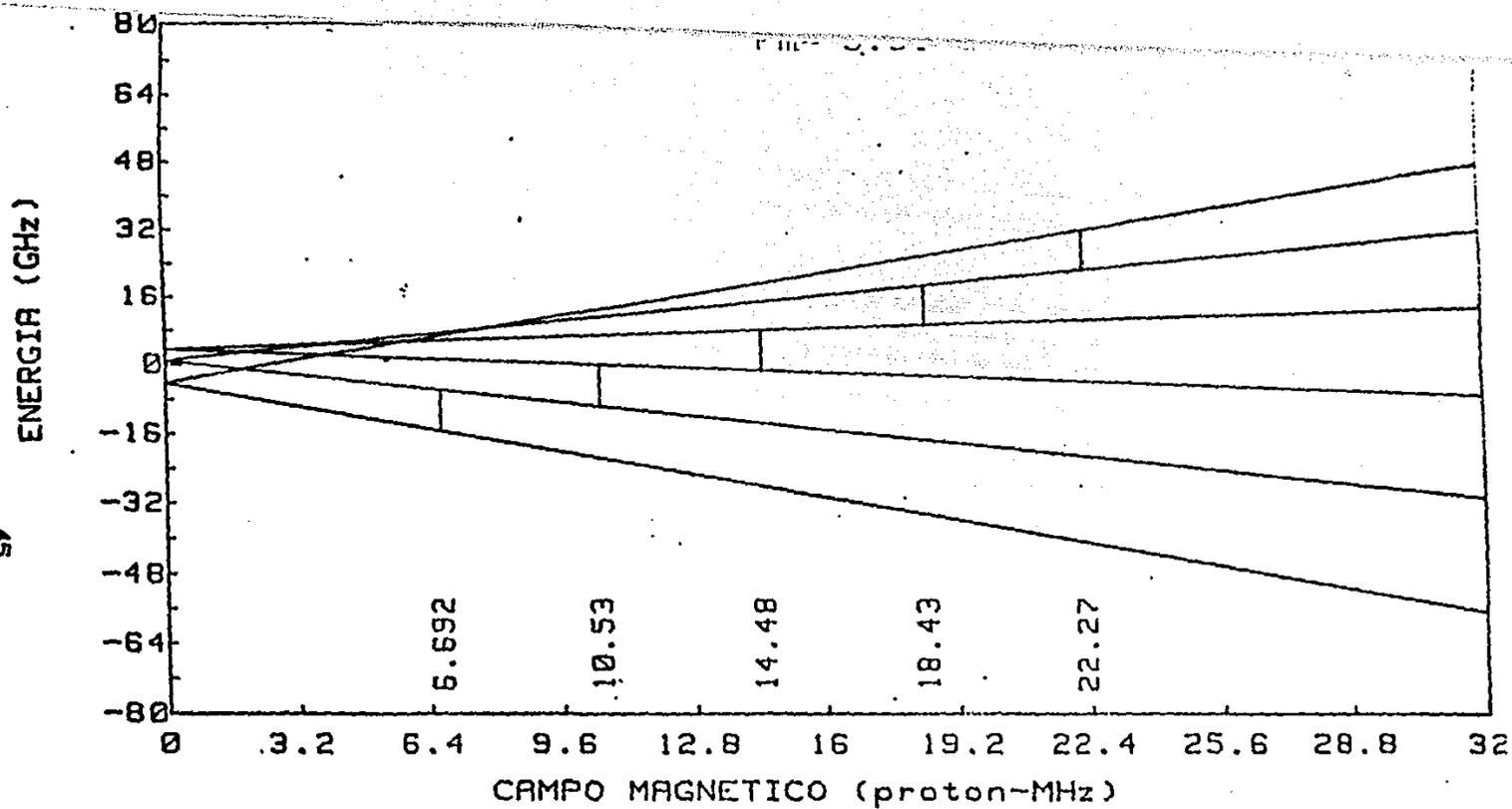


Fig. 15.- Variación de los niveles de energía del sitio perpendicular, en función del campo magnético. Cálculo realizado a través de la rutina de Jacobi.

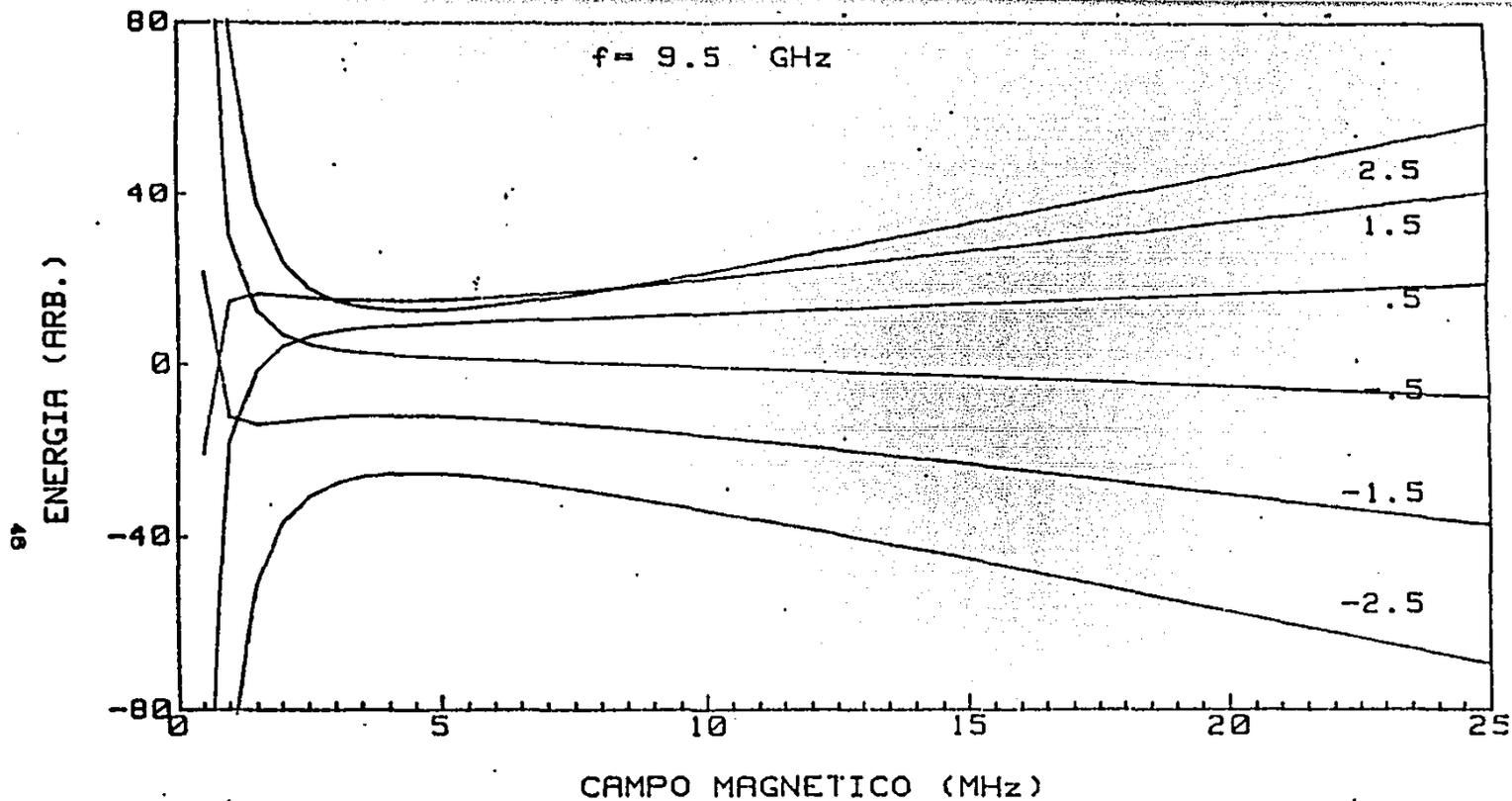


Fig. 16.- Variación de los niveles de energía del sitio perpendicular, en función del campo magnético. Cálculo realizado haciendo uso de teoría de perturbaciones a tercer orden.

a).- Para el cálculo a través de teoría de perturbaciones no es posible determinar los dobletes a campo magnético cero, debido a que de acuerdo a las predicciones de esta técnica los niveles divergen a campo magnético cero.

b).- En el caso del cálculo efectuado usando la rutina de Jacobi se obtiene que los dobletes obtenidos difieren de los que se predicen haciendo uso de la solución exacta de la matriz de energía del sitio perpendicular.

Todos los cálculos de los niveles de energía se han efectuado con los valores de los parámetros obtenidos para el sistema estudiado ( $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ ).

Estos resultados hacen pensar que la decisión acerca de cual método de solución a de usarse es un problema puramente técnico, esto se ve reforzado cuando es necesario solucionar ecuaciones de tercer grado (sitio perpendicular) o de orden superior (materiales con espín mayor, por ejemplo  $\text{Eu}^{2+}$ ).

Será entonces necesario determinar de acuerdo al problema particular el uso de una u otra técnica de cálculo (teniendo en cuenta que a bandas de mayor frecuencia los términos perturbativos, respecto a la contribución Zeeman, son más pequeños, con lo cual las técnicas aproximadas de cálculo son de gran importancia), sin olvidar que si se desea determinar el desdoblamiento de los niveles de energía, producido exclusivamente por el campo eléctrico cristalino, es decir a campo magnético cero, es indispensable hacer uso del cálculo exacto.

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

1. - Kazuo Morigaki, Minoru Fujimoto and Junkichi Itoh.  
Journ. of the Phys. Society of Japan. 13.10, 1174, (1958).
2. - George D. Watkins.  
Physical Review. 113.1, 79, (1959).
3. - Takeo Iri and Katsuyasie Kohro.  
Journ. of the Phys. Society of Japan. 29, 963, (1970).
4. - Ochoterena Booth Luis Gabriel.  
Tesis de Licenciatura.  
U. N. A. M. , 1985.
5. - Raymond S. Alger.  
"Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications".  
Interscience. New York (1986).
6. - K. W. H. Stevens.  
. Proc. Phys. Soc. A65, 209, (1952)
7. - M. T. Hutchings.  
Sol. State Phys. 16, 227, (1964).
8. - D. A. Jones, J. M. Baker and D. Pope.  
Proc. Phys. Soc. 74, 249, (1959).
9. - M. H. Weiler and D. W. Wylie.  
Proc. Phys. Soc. 85, 608, (1965).

10. - D. Bergamini.  
"Matemáticas".  
Colección Científica de Time-Life.  
México, 1980.
11. - Leonard I. Schiff.  
"Quantum Mechanics"  
McGraw-Hill. Tokyo.
12. - Shan S. Kuo.  
"Computer Applications of Numerical Methods".  
Addison Wesley, (1972).
13. - Mondragón Sosa Ma. Antonieta.  
Tesis Doctoral.  
U. N. A. M., 1985.
14. - L. R. Morss, M. Siegal, L. S. Tenger and N. Edelstein.  
Inorganic Chem., 9.7, 1771, (1970).
15. - M. E. Hendricks, E. R. Jones Jr., J. A. Stone and D. G.  
Karraker.  
J. Chem. Phys. 60.5, 2095, (1974).
16. - R. W. Schwartz and P. N. Schartz.  
Physical Review B. 8.7, 3229, (1973).
17. - M. V. Hoehn and D. G. Karraker.  
J. Chem. Phys. 60.2, 393, (1974).
18. - P. Devenay and H. J. Stapleton.  
J. Chem. Phys. 63.12, 5459, (1975).

19. - Joel E. Arem.  
Man-Made Crystals.  
Smithsonian Institute Press  
Washington, D.C.1973.
20. - Gleason Villagrán Roberto J. R.  
Tesis de Licenciatura.  
U. N. A. M. 1982.
21. - Manual de Servicio.  
"E. P. R. Spectrometer E-Line Century Series"  
California.
22. - M. A. Mondragón, R. J. Gleason, E Muñoz and J.L. Boldú.  
J. Chem. Phys. 89.12,7189,(1988).