

00382

1

24



**Universidad Nacional Autónoma
de México**

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTOS DEL PATRON DE POLVOS
Y DE LA PROBABILIDAD DE TRANSICION
EN ESPECTROS ESR DE MUESTRAS
POLICRISTALINAS DE $MgO:Mn^{2+}$**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
P R E S E N T A
SILVIA EIDELS DUBOVI

MEXICO, D.F.

1988

**TESIS CON
FALLA DE OLCEN**



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

| | Página |
|--|---------------|
| INTRODUCCION | 9 |
| 1. PROCEDIMIENTOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES | 13 |
| 1.1 Equipo | 15 |
| 1.2 Muestras | 18 |
| 1.3 Espectros ESR | 20 |
| 2. PROCEDIMIENTOS Y RESULTADOS TEORICOS | 27 |
| 2.1 El Hamiltoniano de Espín | 30 |
| 2.2 Probabilidad de Transición | 35 |
| 2.3 Campo de Resonancia | 40 |
| 2.4 Patrón de Polvos | 43 |
| 2.5 Simulación de Espectros y Comparación con el Experimento | 47 |
| 2.6 Discusión | 61 |
| 3. CONCLUSIONES | 65 |
| APENDICES | 69 |
| Apéndice 1 | 71 |
| Apéndice 2 | 73 |
| BIBLIOGRAFIA | 77 |

Introducción

La espectroscopia de resonancia del espín electrónico (ESR) se utiliza ampliamente para estudiar la estructura de cristales, polvos y sólidos amorfos. Esto se hace analizando los efectos del campo cristalino sobre los espectros de impurezas, o de sondas paramagnéticas introducidas, natural o artificialmente, al sólido.

Las impurezas, o las sondas, paramagnéticas deben perturbar al medio cristalino mínimamente y sus espectros deben ser muy sensibles al campo cristalino.

El ión manganeso, Mn^{2+} , es particularmente útil como sonda paramagnética porque su radio relativamente reducido, 0.78 \AA , le permite sustituir un buen número de elementos con daño mínimo a la red y también porque su espectro ESR tiene treinta líneas —generalmente, bien resueltas— que en sus posiciones, intensidades y formas reflejan el efecto del campo cristalino. En polvos y muestras policristalinas, debido a la dependencia de los campos de resonancia con la orientación, usualmente sobreviven las seis transiciones hiperfinas centrales $| \frac{1}{2} m \rangle - | -\frac{1}{2} m \rangle$ por ser éstas relativamente insensibles a la posición angular de los cristalitos en el campo magnético aplicado. Las líneas sobrevivientes presentan características, tales como asimetrías, desdoblamientos, variaciones de intensidades y amplitudes pico-a-pico que dependen de la naturaleza y tratamientos suministrados a las muestras y que contienen información acerca del campo cristalino local.

Los espectros ESR de muestras policristalinas de óxido de magnesio (MgO) con trazas de iones de Mn^{2+} han sido muy estudiados en relación a problemas básicos y aplicados⁽¹⁻¹⁰⁾ pero aún no se comprenden plenamente; por ejemplo, no existe acuerdo en cuanto a la simetría del sitio que ocupa el ión Mn^{2+} en el MgO ^(1,11).

En este trabajo se investiga el origen de las asimetrías, desdoblamientos, variaciones de amplitudes pico-a-pico y de intensidades de las seis líneas hiperfinas centrales del Mn^{2+} en diferentes polvos y precipitados de MgO . Se analiza el efecto del cambio en la probabilidad de transición producido por el campo cristalino y el efecto puramente geométrico de la orientación al azar de los espines o efecto del patrón de polvos. Simulando el sexteto de líneas centrales se intenta reproducir los rasgos espectrales más sobresalientes.

Se emplean muestras de cristales pulverizados y se preparan químicamente muestras que se someten a tratamientos térmicos al vacío o en atmósfera de aire. Los tratamientos térmicos al vacío se realizan en una línea de vacío expresamente construida para este propósito. Se discuten los espectros obtenidos de estas muestras y los espectros de muestras comprimidas mecánicamente descritos en otros trabajos⁽¹⁴⁻¹⁸⁾.

El efecto de la probabilidad de transición se estudia partiendo de un Hamiltoniano de espín general. Se encuentra que la probabilidad de transición, calculada a primer orden de perturbaciones, depende de potencias pares del número cuántico nuclear m para cualquier potencial cristalino, por lo que una variación cuadrática en m de las intensidades de las líneas centrales no puede revelar la simetría del sitio del ión paramagnético. Se encuentra asimismo que la variación de intensidades, en las muestras policristalinas de MgO:Mn^{2+} examinadas, difiere de la cuadrática en m y en consecuencia, no puede atribuirse al cambio en la probabilidad de transición resultante de la mezcla de funciones de onda producida por el campo cristalino.

El efecto geométrico se estudia partiendo de un Hamiltoniano de espín cúbico con distorsión tetragonal que incluye el término axil de cuarto grado además del término cúbico y del término axil de segundo grado. La posición en campo magnético de las líneas de resonancia o campo de resonancia se calcula hasta tercer orden de perturbaciones y se utiliza para generar numéricamente el patrón de polvos. Se encuentra que los términos anisotrópicos de tercer orden del campo de resonancia dependen linealmente del número cuántico nuclear m . Se concluye que esta dependencia determina la variación de asimetrías, desdoblamientos y amplitudes pico-a-pico relativas de las seis líneas hiperfinas, siempre que el efecto del patrón de polvos predomine.

Los espectros teóricos se obtienen de la convolución del patrón de polvos con la forma natural, supuestamente Lorentziana, de las líneas incluyendo la probabilidad de transición deducida de la expresión para el potencial cristalino general. Se encuentra que el efecto del campo cristalino sobre la probabilidad de transición es despreciable en las muestras examinadas.

Aun cuando las formas de las líneas no se reproducen exactamente, se obtienen mejores resultados con este tratamiento que con los tratamientos más simplificados. En particular, se demuestra que ningún Hamiltoniano puramente cúbico o axil de segundo grado puede generar espectros que den la tendencia creciente con m de las asimetrías de las líneas experimentales. Se demuestra también que sólo con la inclusión del término axil de cuarto grado, usualmente despreciado en el Hamiltoniano cúbico-axil, se consigue ajustar las asimetrías de las líneas junto con las amplitudes pico-a-pico relativas.

Se obtienen los juegos de valores de parámetros cristalinos que mejor reproducen la variación de la asimetría y de la altura pico-a-pico de las líneas centrales de los espectros sin desdoblamientos y los que mejor reproducen los desdoblamientos de los espectros que los tienen.

Se concluye que, en los diversos espectros de muestras policristalinas de MgO:Mn^{2+} , las asimetrías, los desdoblamientos y las variaciones de amplitudes relativas están determinadas por el patrón de polvos y que el efecto de la probabilidad de transición es despreciable.

Procedimientos y Resultados Experimentales

En este capítulo se describe el equipo construido y utilizado, así como el procedimiento seguido para la preparación y tratamiento de las muestras. Se especifica el tipo de espectrómetros empleados en la obtención de los espectros ESR a temperatura ambiente y el de los accesorios utilizados en la determinación de la frecuencia y de la anchura de las líneas espectrales. Las muestras se clasifican de acuerdo con su naturaleza, su historia y sus características espectrales. Se presentan y describen cualitativamente los espectros de interés en este trabajo. Los parámetros de asimetría total del espectro y de asimetría de las líneas individuales se definen y se destaca la ventaja de utilizarlos para la descripción cuantitativa de los espectros de líneas sin desdoblamientos. Finalmente, se tabulan los valores de estos parámetros determinados directamente del sexteto de líneas permitidas de los diversos espectros experimentales.

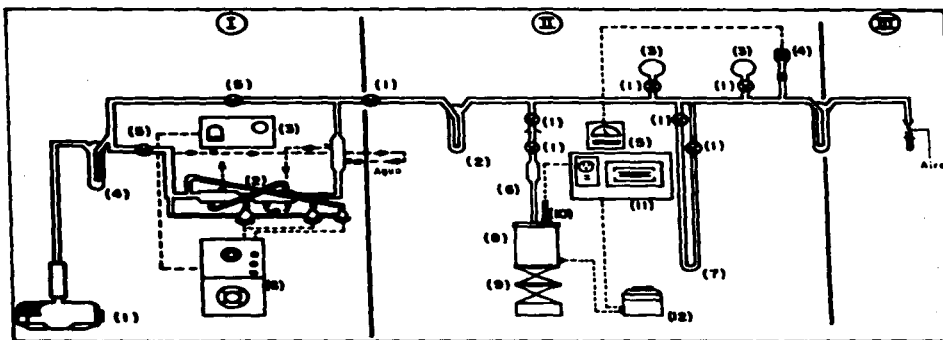
1.1 EQUIPO

Sistema de Vacío y Accesorios. La Fig. 1.1 muestra el sistema de vacío y los accesorios utilizados para el tratamiento de los polvos de $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$. En esta figura se distinguen de izquierda a derecha tres regiones:

- I.- Bombeo
- II.- Rama principal
- III.- Rama auxiliar

El sistema de bombeo consta de una bomba mecánica de respaldo (Vac Torr TM/25) y una bomba de difusión de aceite construida en el taller de vidrio del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). La bomba mecánica puede alcanzar presiones aproximadas de 1.3×10^{-2} Pa y se emplea, ya sea para producir vacíos moderados, o bien, para respaldar a la bomba de difusión. La bomba de difusión de aceite permite obtener presiones aproximadas de 1.3×10^{-4} a 1.3×10^{-5} Pa.

Adaptada a la bomba de difusión se encuentra un presóstato (Sycmatic AL-01-DZE) que sirve para evitar la descomposición del aceite por sobrecalentamiento; el presóstato interrumpe automáticamente el calentamiento cuando la presión del agua que fluye a través de la bomba de difusión es insuficiente. Entre la bomba mecánica y la de difusión se encuentra una trampa de nitrógeno líquido (77°K) que sirve principalmente para condensar vapores que escapan de la bomba de difusión y para evitar que se reevaporen durante el ciclo normal de actividad de la bomba mecánica. Esta trampa resulta innecesaria si se emplea aceite con presión de vapor menor que la presión total alcanzada.



I. SISTEMA DE BOMBEO.

1. Bomba mecánica.
2. Bomba de difusión de aceite.
3. Presóstato.
4. Trampa de nitrógeno líquido.
5. Válvulas de alto vacío.
6. Autotransformadores (Variac).

II. RAMA PRINCIPAL.

1. Válvulas de alto vacío.
2. Trampa de nitrógeno líquido.
3. Bulbos para almacenamiento de gases.
4. Medidor de vacío de termopar.
5. Control del medidor de vacío.
6. Tubo de cuarzo con junta de vidrio.
7. Manómetro de mercurio.
8. Horno.
9. Gato mecánico.
10. Termopar de cromel-alumel.
11. Pirómetro.
12. Variac.

III. RAMA AUXILIAR.

Fig. 1.1 Sistema de Vacío y Accesorios.

La región central corresponde a la rama principal de la línea y se encuentra separada del sistema de bombeo por una válvula de alto vacío. En esta región se localizan: una trampa de nitrógeno líquido, una válvula de alto vacío con junta de acoplamiento, dos bulbos para almacenamiento de gases, un manómetro de mercurio, un medidor de vacío de termopar (Varian 531) con su control (Varian NRC 801) calibrado de fábrica. La trampa de nitrógeno líquido se utiliza para eliminar, del sistema, vapores condensables como lo son el de agua y el de mercurio. La junta de la válvula de alto vacío sirve para acoplar el tubo de muestra a la línea de vacío en la forma en la que aparece en la Fig. 1.1. El tubo de cuarzo en el que se introduce la muestra, se une a una válvula de alto vacío mediante la junta de vidrio que tiene adaptada en su extremo abierto. Esta válvula permite conservar la muestra a bajas presiones después de que el tubo se ha retirado del sistema de vacío. El manómetro de mercurio se utiliza para medir presiones en el intervalo de 1.3×10^2 a 1.3×10^5 Pa. El medidor de vacío indica en forma continua la presión desde 3.3×10^2 a 1.3×10^{-1} Pa.

La rama auxiliar es la vía para suministrar aire u otros gases al sistema. Estos gases pueden secarse, antes de usarse, en la trampa de nitrógeno líquido, situada entre la rama principal y la rama auxiliar.

Los accesorios para la calcinación de las muestras y detección de la temperatura son: un horno soportado en un gato mecánico, un termopar de cromel-alumel con extensión, un pirómetro West, un autotransformador Variac y un ventilador.

El horno de 600 W fue construido en el taller de electrónica del IMP con paredes exteriores de asbesto, un soporte para el termopar en su parte superior y un pequeño orificio. El tubo de cuarzo acoplado al sistema de vacío se introduce por este orificio hasta una profundidad de 10 cm, elevando el horno con un gato mecánico. El termopar también llega a la profundidad de 10 cm dentro del horno y detecta la temperatura en el sitio mismo en el que se encuentra la muestra. La extensión del termopar está conectada al pirómetro. El pirómetro indica la temperatura detectada y mantiene la temperatura seleccionada. El Variac conectado al horno y al pirómetro sirve para regular la velocidad de calentamiento. El ventilador se utiliza durante el tratamiento térmico, dirigiéndolo hacia las regiones vecinas al horno, para impedir que se funda la grasa de las válvulas de alto vacío.

Espectrómetros ESR. Los espectros se registraron en dos espectrómetros de banda-X con modulación de 100 kHz:

Un modelo Varian E-3 del IMP y un modelo Varian E-112 del Centro de Estudios Nucleares de la UNAM.

La frecuencia de microondas se midió con un contador de frecuencias Hewlett-Packard 5340 A.

La anchura pico-a-pico, ΔH_{pp} , de las líneas espectrales se midió comparándola con el barrido del espectrómetro que, a su vez, está calibrado con una sonda Hall. La precisión obtenida es de 2 a 5%.

1.2 MUESTRAS

En este trabajo se estudian muestras policristalinas de $MgO: Mn^{2+}$ obtenidas pulverizando cristales (CP), así como preparadas químicamente (PQ), para ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos al vacío (PQV) o en atmósfera de aire (PQA). También se hace referencia a muestras (CP) o (PQ) comprimidas mecánicamente (PCM) en otros trabajos⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

Cristal Pulverizado (CP). El cristal de MgO fue elaborado por la Atomergic Chemetals Corp. con una concentración de manganeso de 190 ppm.

Muestra tamizada (CPT).— Muestra obtenida pulverizando el cristal de MgO en un mortero y tamizándolo a diámetros de .06 mm.

Polvos Preparados Químicamente (PQ). Los polvos se prepararon químicamente siguiendo el procedimiento descrito en la referencia (13) apéndice (A). Este procedimiento comprende esencialmente tres pasos:

- a) Precipitación del hidróxido de magnesio a partir de una solución de nitrato de magnesio.
- b) Obtención del óxido de magnesio por calcinación del hidróxido de magnesio.
- c) Contaminación del óxido de magnesio con la concentración deseada de Mn^{2+} , empleando soluciones adecuadas de nitrato o sulfato manganoso.

Las muestras así preparadas fueron tratadas térmicamente en atmósfera de aire (PQA), o al vacío (PQV). La designación de las distintas muestras se hizo, utilizando una cuarta letra que indica la característica más sobresaliente del espectro ESR (ver sección 1.3), como sigue:

- PQAR .— Espectro de referencia
- PQAS .— Espectro sin líneas prohibidas
- PQVD .— Espectro de líneas con desdoblamientos
- PQVE .— Espectro de líneas ensanchadas

La muestra PQAR fue preparada⁽⁶⁾ con una concentración de manganeso de 50 ppm colocando el MgO en soluciones adecuadas de $MnSO_4$. Las demás muestras se prepararon, en este trabajo, con una concentración de manganeso de 100 ppm empleando soluciones adecuadas de $Mn(NO_3)_2$ y se tamizaron a diámetros de .06 mm.

El tratamiento térmico al vacío se hizo evacuando las muestras antes de calcinarlas. Para evacuar se utilizó solamente la bomba mecánica llegando a presiones entre 4 y 3 Pa. En el extremo del tubo de cuarzo que tiene adaptada la junta de vidrio, se colocó un filtro poroso de vidrio, con objeto de impedir la diseminación de los polvos en el sistema de vacío por efecto de la variación de la presión o la temperatura. La presión fue reducida y la temperatura fue incrementada en forma muy lenta procurando evitar la suspensión de los polvos en el tubo fuera de la región del horno.

Las muestras se enfriaron bruscamente al completarse el tratamiento térmico sacando el tubo de cuarzo del horno cuando la calcinación se hizo al aire o retirando el horno del tubo en presencia del ventilador cuando la calcinación se hizo en el sistema de vacío.

El tratamiento suministrado a cada una de las muestras consistió de varias etapas en las que se calcinó a cierta temperatura, se enfrió lentamente a temperatura ambiente y se recalcinó a la misma o a otra temperatura. La recalcinación se efectuó después de algunas horas o algunos días de la primera calcinación volviendo o no a evacuar las muestras conservadas a baja presión. En la tabla siguiente se caracterizan las muestras por la temperatura máxima, el tiempo que se mantuvo ésta y la presión promedio sostenida al completarse las etapas finales de cada tratamiento.

Tabla 1.1

| Muestra | Temperatura | Tiempo | Presión |
|---------|--------------|--------|-------------|
| PQAR | 800°C | 6 h | Atmosférica |
| PQAS | (800 ± 40)°C | 28 h | Atmosférica |
| PQVD | 200°C | 18 h | (4-3.3)Pa |
| PQVE | 860°C | 18 h | (3.7-2.9)Pa |

Polvos Comprimidos Mecánicamente (PCM).

Muestras PCM1. — Muestras sometidas por Kretzschmar et al.⁽¹⁴⁾ a tratamientos de presión y esfuerzo de corte en un molino de vibración por tiempos desde 0.5 h hasta 95 h.

Muestras PCM2. — Muestras sometidas por Kretzschmar et al.⁽¹⁵⁾ a tratamientos de impacto al aire en diferentes molinos de reacción (jet mills). La duración de estos tratamientos

fue menor de 1 min y las presiones promedio del inyector quedaron comprendidas en el intervalo de 500 kPa a 706 kPa.

Muestras PCM3.— Polvos de óxido de magnesio con una concentración de manganeso de 0.01 % comprimidos mecánicamente por Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. Estos polvos fueron comprimidos previamente en pastillas en un intervalo de presiones de 0.1 GPa a 0.3 GPa, utilizando dados metálicos comunes. Posteriormente, se sometieron los polvos a presiones de 2 GPa a 8 GPa en una prensa isostática modelo D0043. Para alcanzar estas últimas presiones se requirieron tiempos de 10 s a 300 s.

1.3 ESPECTROS ESR

Los espectros ESR del ión Mn^{2+} (${}^6S_{5/2}$) presentan estructura fina (espín electrónico $S = 5/2$) y estructura hiperfina (espín nuclear $I = 5/2$). Entre los niveles de energía hiperfinos pueden ocurrir 30 transiciones que satisfacen las reglas de selección $\Delta M = \pm 1$ $\Delta m = 0$ donde M y m denotan respectivamente el número cuántico magnético del espín electrónico y el del espín nuclear. En polvos y muestras policristalinas se observan generalmente las seis transiciones hiperfinas centrales $|1/2, m\rangle \rightarrow |-1/2, m\rangle$ y cinco pares de transiciones prohibidas, $|1/2, m\rangle \leftrightarrow |-1/2, m+1\rangle$; $|1/2, m+1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m\rangle$, formando dobletes muy débiles entre cada dos de las seis transiciones permitidas.

Los espectros ESR de los polvos de $MgO:Mn^{2+}$ que interesan en este trabajo se registraron a temperatura ambiente. Estos espectros se muestran en las Figs. (1.2-1.7) y se describen enseguida.

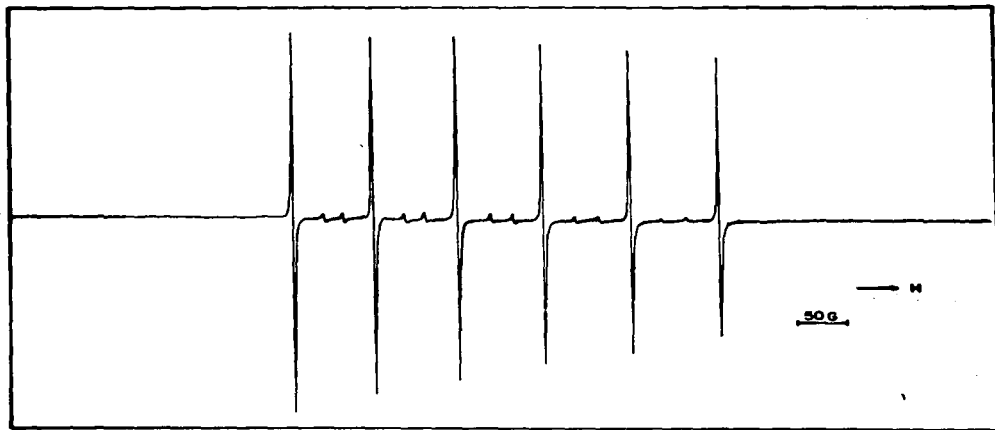


Fig. 1.2 Espectro ESR de la muestra PQAR.

El espectro de la muestra PQAR (Fig. 1.2) se toma como referencia. Sus principales características son la disminución de amplitud relativa de las transiciones hiperfinas centrales al variar m de $-5/2$ a $+5/2$ (región de bajo a alto campo del espectro), la anchura pico-a-pico constante de 1.3 G de las primeras cinco líneas permitidas aumentando la de la sexta a 1.4 G, la tendencia creciente con m de la asimetría de las líneas permitidas presentando mayor asimetría la línea de $m = 5/2$ y la intensidad pequeña de las transiciones prohibidas comparada con la intensidad de las transiciones permitidas.

El espectro de la muestra CPT (Fig. 1.3), difiere del anterior por tener mayor anchura pico-a-pico el sexteto de líneas permitidas, siendo la de las primeras cuatro de 2 G la de la quinta de 2.1 G y la de la sexta de 2.2 G, y por exhibir algunos vestigios de las transiciones de estructura fina exteriores que no alcanzaron a promediarse totalmente.

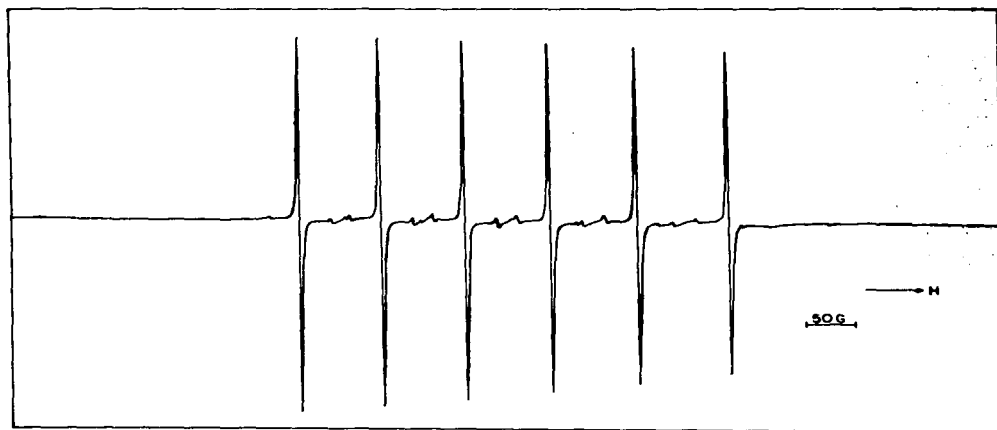


Fig. 1.3 Espectro ESR de la muestra CPT.

El espectro de la muestra PQAS (Fig. 1.4), carece de transiciones prohibidas, tiene sus líneas permitidas muy angostas siendo la anchura pico-a-pico de las primeras cinco de 0.9 G y la de la sexta de 1.0 G, su cuarta línea está deformada, pero esto último se debe a la superposición de una señal de Cr^{3+} .

El espectro de la muestra $\text{PCM}_2^{(15)}$, que se incluye para ser comparado, es similar al anterior antes del tratamiento mecánico por impacto (Fig. 1.5a) y después de este tratamiento (Fig. 1.5.b), presenta un ensanchamiento de las líneas permitidas y una disminución de sus intensidades.

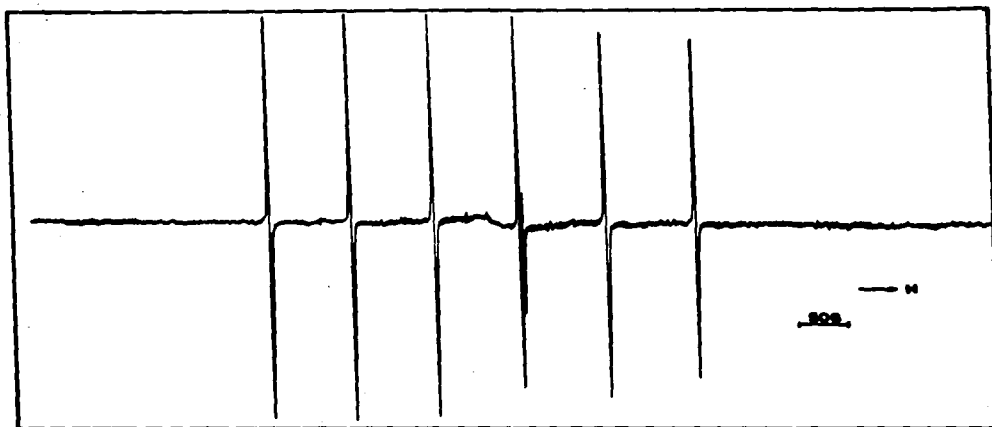


Fig. 1.4 Espectro ESR de la muestra PQAS.

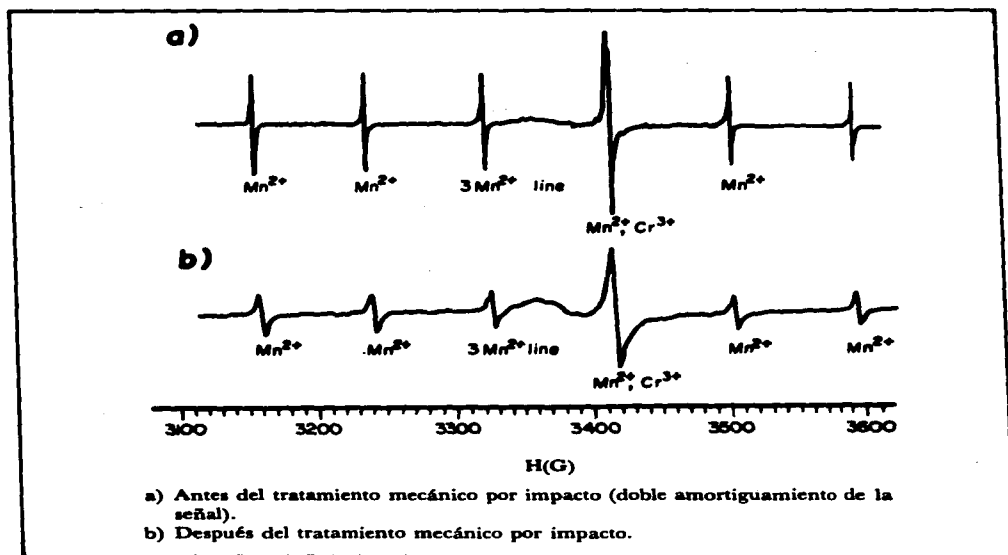


Fig. 1.5 Espectro ESR de la muestra PCM2, tomado de la referencia 15.

El espectro de la muestra PQVE (Fig. 1.6), difiere del espectro de la muestra PQAR por la mayor anchura pico-a-pico del sexteto de líneas permitidas, teniendo un valor constante de 2.4 G las tres primeras y aumentando a 2.5 G la cuarta a 2.6 G la quinta y a 2.7 G la sexta, y por la mayor intensidad de las transiciones prohibidas respecto a las permitidas.

Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ reportan estas mismas diferencias entre los espectros de sus muestras sometidas a altas presiones, PCM3 y los de sus muestras iniciales además del cambio en las intensidades relativas de las transiciones hiperfinas centrales, de la disminución de la intensidad de éstas y del incremento de la asimetría especialmente para las líneas permitidas con $m > 0$.

Las características de los espectros de las muestras PCM3 son similares a las de los espectros de las muestras tratadas térmicamente al vacío en otros trabajos ^(2,13).

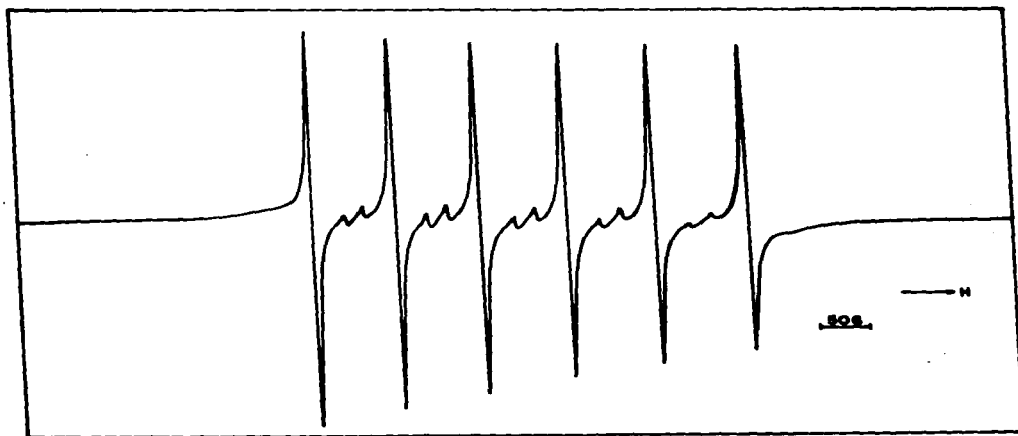


Fig. 1.6 Espectro ESR de la muestra PQVE.

En el espectro de la muestra PQVD (Fig. 1.7), las seis líneas permitidas se desdoblan además de ensancharse y hacerse bastante asimétricas, los desdoblamientos y las asimetrías de las líneas de m son opuestos a los de las líneas de $-m$, y la intensidad de las transiciones prohibidas relativa a las permitidas es mayor que la del espectro de la muestra PQAR. El espectro de la Fig. 1.7 sólo se describe cualitativamente porque los rasgos de las transiciones hiperfinas centrales están bien resueltos y pueden compararse directamente con los de espectros simulados para obtener los parámetros cristalinos.

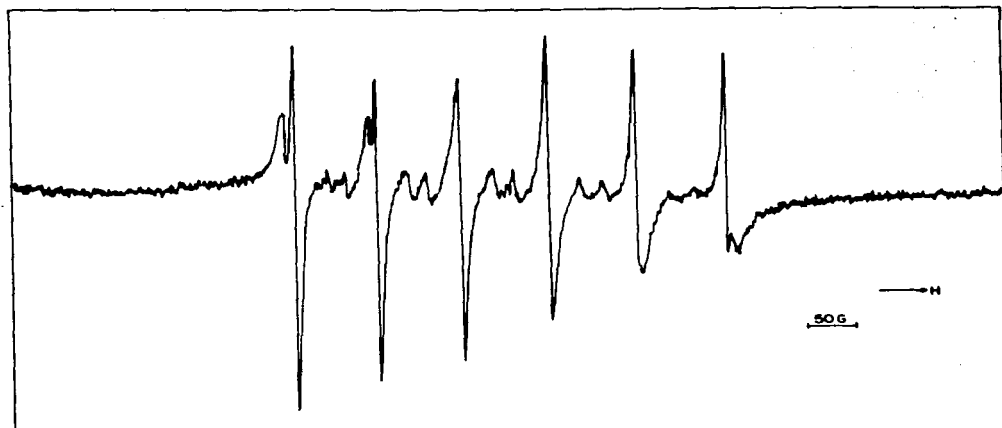


Fig. 1.7 Espectro ESR de la muestra PQVD.

El sexteto de líneas permitidas sin desdoblamientos de las Figs. (1.2, 1.3, 1.4 y 1.6) se describe cuantitativamente por dos parámetros característicos de las líneas de absorción en primera derivada (Fig. 1.8); el parámetro de asimetría total del espectro, definido como la amplitud pico-a-pico de cada una de las seis líneas relativa a la primera de éstas ($I'_m/I'_{s/2}$) y el parámetro de asimetría de las líneas individuales (A/B), definido como la relación de la amplitud A del pico de la parte de campo bajo a la amplitud B del pico de la parte de campo alto de cada una de las seis líneas.

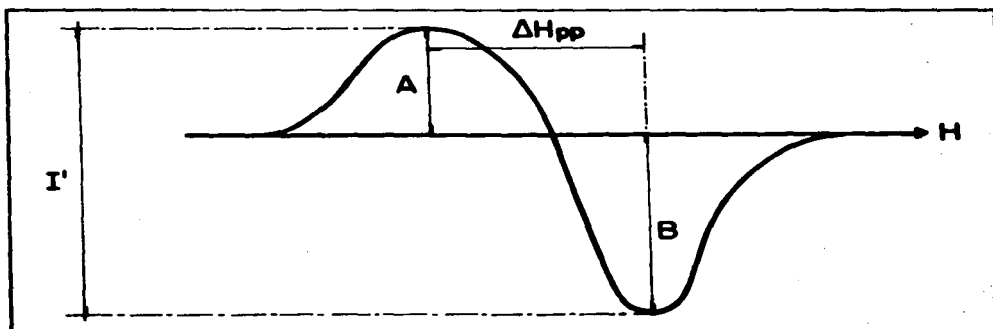


Fig. 1.8 Definición de los parámetros empleados para caracterizar los espectros en su forma de primera derivada.

La utilización de estos dos parámetros obedece a que son sensibles a los cambios en el sexteto de líneas por efecto de los distintos tratamientos suministrados a las muestras y a que pueden determinarse directamente del espectro. Las intensidades relativas de líneas de anchura constante se obtienen de manera más precisa⁽¹⁹⁾ determinando el parámetro de asimetría total del espectro que calculando la doble integral de las señales de resonancia. Aun cuando en los espectros descritos anteriormente las anchuras de las líneas varían, sus intensidades relativas están representadas, en buena aproximación, por las amplitudes pico-a-pico relativas (sección 2.2). Por otra parte, estudiando el comportamiento del parámetro (A/B) al pasar de la región de campo bajo a la región de campo alto puede conocerse el origen de la asimetría de las líneas sin estructura (sección 2.5).

En las Tablas 1.2 y 1.3 se dan los parámetros de asimetría de los espectros de las Figs. (1.2, 1.3, 1.4 y 1.6).

Tabla 1.2
Parámetro de asimetría total $I'm/I'_{-5/2}$ de los espectros experimentales.
Incertidumbre = $\pm .02$

| Muestra \ m | -5/2 | -3/2 | -1/2 | 1/2 | 3/2 | 5/2 |
|-------------|------|------|------|-------|------|------|
| PQAR | 1.00 | 0.94 | 0.90 | 0.84 | 0.80 | 0.73 |
| CPT | 1.00 | 0.98 | 0.96 | 0.92 | 0.90 | 0.86 |
| PQAS | 1.00 | 1.01 | 1.00 | 0.99* | 0.91 | 0.84 |
| PQVE | 1.00 | 0.94 | 0.89 | 0.86 | 0.82 | 0.80 |

Tabla 1.3
Parámetro de asimetría de las líneas individuales A/B de los espectros experimentales.
Incertidumbre = $\pm .02$

| Muestra \ m | -5/2 | -3/2 | -1/2 | 1/2 | 3/2 | 5/2 |
|-------------|------|------|------|-------|------|------|
| PQAR | 0.95 | 1.02 | 1.10 | 1.18 | 1.23 | 1.35 |
| CPT | 0.94 | 0.97 | 0.99 | 1.02 | 1.04 | 1.09 |
| PQAS | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.05* | 1.06 | 1.14 |
| PQVE | 0.94 | 0.95 | 1.01 | 1.09 | 1.17 | 1.28 |

El asterisco (*), para la muestra PQAS en $m=1/2$, de estas tablas indica que la pérdida de amplitud del pico negativo de la cuarta señal del Mn^{2+} se compensó con la amplitud del pico positivo de la señal de Cr^{3+} superpuesta.

**Procedimientos y Resultados
Teóricos**

Las características de las líneas ESR de iones paramagnéticos en muestras policristalinas están determinadas por factores no geométricos, tales como las probabilidades de transición; por factores geométricos relacionados con la orientación al azar de los espines o patrón de polvos y por la forma natural de las líneas.

En este capítulo se estudian los factores no geométricos y geométricos, utilizando un Hamiltoniano de espín que incluye los términos Zeeman electrónico, de interacción hiperfina y de campo cristalino. Se supone que el primer término es el dominante y que éste y el segundo son isotrópicos.

Se calcula, a primer orden de perturbaciones, la probabilidad de transición de las líneas hiperfinas centrales para un potencial cristalino general y se encuentra que ésta depende de potencias pares del número cuántico nuclear m . Se concluye que una variación cuadrática en m de las intensidades puede atribuirse al cambio en la probabilidad de transición resultante de la mezcla de estados producida por el campo cristalino, pero no puede revelar la simetría del sitio del ión paramagnético.

Los espectros ESR descritos en la sección 1.3 se analizan suponiendo que el ión Mn^{2+} se encuentra en un medio cúbico distorsionado tetragonalmente. Se utiliza un potencial cúbico-axil completo que incluye el término cúbico y los términos axiales de segundo y cuarto grado. Los resultados de este análisis se comparan con los resultados de los análisis usuales que sólo toman en cuenta algunos de los dos primeros términos o ambos. Estos últimos resultados se obtienen de los primeros anulando los parámetros cristalinos necesarios.

La probabilidad de las seis transiciones hiperfinas centrales del Mn^{2+} en un campo cúbico-axil completo, en un campo puramente cúbico y en un campo puramente axil de segundo grado, se obtiene de la expresión general para la probabilidad de transición.

El patrón de polvos se genera numéricamente utilizando la expresión para el campo de resonancia, o posición de las líneas hiperfinas centrales, que se calcula a tercer orden de perturbaciones.

Los espectros experimentales se simulan haciendo la convolución de la probabilidad de transición y del patrón de polvos con la derivada de la forma natural de las líneas supuestamente Lorentziana.

La asimetría individual y total se obtiene de los espectros simulados para diversas combinaciones de valores de parámetros cristalinos. Se encuentra que ningún potencial cúbico o

axil de segundo grado puede reproducir la tendencia creciente con m de la asimetría de las líneas experimentales. Asimismo, se demuestra que, la variación de la asimetría de la sexta línea permitida por efecto de la compresión mecánica, no se explica en términos de un potencial puramente axil de segundo grado. Esto invalida la conclusión de Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, de que el parámetro axil de segundo grado es negativo en las muestras PCM3.

Los espectros experimentales se parametrizan en base a la asimetría individual y total de las líneas permitidas que no muestran desdoblamientos y en base a los desdoblamientos de las líneas permitidas que sí los muestran.

Se demuestra que el efecto de la probabilidad de transición es despreciable para los valores de los parámetros cristalinos que mejor reproducen los espectros experimentales.

Finalmente se concluye que, las asimetrías y variaciones de amplitudes pico-a-pico del sexteto de líneas permitidas del Mn^{2+} en MgO policristalino, pueden entenderse simplemente como un efecto del patrón de polvos y que se explican mejor utilizando un potencial cúbico-axil completo.

2.1 EL HAMILTONIANO DE ESPIN

La forma más general del Hamiltoniano de espín contiene un gran número de términos que representan la interacción Zeeman de los electrones con el campo magnético externo, los efectos indirectos del campo cristalino responsables de la estructura fina del espectro, la estructura hiperfina debida a la presencia de momentos dipolares magnéticos y cuadrupolares eléctricos del núcleo en el ión central o en iones ligandos y la interacción Zeeman del momento nuclear con el campo magnético externo⁽²⁰⁾.

Para reproducir correctamente los espectros experimentales de muestras policristalinas debe utilizarse la forma más general del Hamiltoniano de espín. En la práctica, esto resulta muy complicado, por lo que se hacen ciertas suposiciones que permiten reducir al máximo el número de términos y simplificar el problema.

En este trabajo se supone que las interacciones Zeeman electrónica e hiperfina son isotrópicas y que las interacciones Zeeman nuclear y cuadrupolar pueden despreciarse.

El Hamiltoniano, para un ión con espín electrónico $S > 1/2$ en un campo de simetría arbitraria, se expresa en el sistema de coordenadas cristalino como:

$$\mathcal{H} = g\beta \bar{H} \cdot \bar{S} + \sum_{k=2,4,\dots}^{2S} \sum_{\substack{q=0 \\ (\text{par})}}^k V_k^q + A \bar{S} \cdot \bar{I} \quad (1)$$

donde el primer término representa el efecto Zeeman electrónico, el segundo término representa el desarrollo multipolar de un potencial cristalino general y el tercer término

representa el acoplamiento de los momentos magnéticos electrónico y nuclear del ión; A es la constante de estructura hiperfina.

Los espectros ESR descritos en la sección 1.3 se estudian substituyendo el potencial general de la ecuación (1) por un potencial cúbico distorsionado tetragonalmente. Para el ión de Mn^{2+} con espín electrónico $S = 5/2$, este potencial se desarrolla hasta términos de cuarto grado y tiene la forma:

$$\begin{aligned}
 V(a, D, F) = & \frac{1}{6} a [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S-1) \\
 & + D [S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + \frac{1}{180} F [35 S_x^4 \\
 & - 30 S(S+1) S_x^2 + 25 S_x^2 - 6S(S+1) + 35^2 (S+1)^2]
 \end{aligned} \quad (2)$$

donde a es el parámetro de simetría cúbica y D y F son los parámetros de simetría axil de segundo y cuarto grado, respectivamente.

El potencial de la ecuación (2) se denomina potencial cúbico-axil completo por incluir la distorsión axil de cuarto grado y puede expresarse en términos de los operadores equivalentes de Stevens⁽²¹⁾ O_n^q como:

$$V(a, D, F) = \frac{1}{120} a [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{1}{3} DO_2^0 + \frac{1}{180} FO_4^0 \quad (3)$$

Los análisis de espectros de polvos de $MgO:Mn^{2+}$ se han basado en potenciales puramente cúbicos V(a), en potenciales puramente axiales de segundo grado V(D) y en potenciales cúbico-axiales de segundo grado V(a,D), resultando todos ellos insatisfactorios. Cordischi et al.⁽²⁾, por ejemplo, interpretan los espectros de muestras de área específica baja en términos de un potencial puramente cúbico y los de muestras de área específica alta en términos de un potencial puramente axil de segundo grado, debido a que, en estos últimos las líneas permitidas se deforman y las transiciones prohibidas son más intensas. Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ suponen que la compresión mecánica produce defectos que distorsionan la red cúbica del MgO y representan esta distorsión, en el Hamiltoniano cúbico, por el término axil de segundo grado. Sin embargo, su análisis es cualitativo y se limita a los casos extremos en que $D \ll a$, correspondientes a potenciales puramente cúbicos, o $D \gg a$ correspondientes a potenciales puramente axiales de segundo grado.

En este trabajo, se introduce el potencial cúbico-axil completo V(a,D,F) por primera vez en el análisis de espectros de muestras policristalinas de $MgO: Mn^{2+}$. La magnitud del término en F es generalmente pequeña, pero su dependencia angular afecta la forma de línea como se verá posteriormente.

Transformación del Hamiltoniano de Espín. El Hamiltoniano de espín, originalmente referido al sistema de coordenadas cristalino, se transforma al sistema de coordenadas de campo magnético para facilitar los cálculos perturbativos en los que se supone que el término Zeeman electrónico es dominante.

El Hamiltoniano de la ecuación (1), en el sistema de coordenadas con la dirección del eje z a lo largo de la dirección del campo aplicado H, es:

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z + \sum_{k=2}^{2^S} \sum_{q=0}^k V_k^q + \frac{1}{2} A [S_+ I_- + S_- I_+] + A S_z I_z \quad (4)$$

donde el término de estructura fina V_k^q depende de los ángulos cenital y azimutal (θ, ϕ) que forma el sistema de coordenadas cristalino con la dirección z del campo aplicado H.

El potencial $V(a, D, F)$ de la ecuación (3) se gira al sistema de coordenadas de campo magnético, empleando las relaciones de transformación⁽²²⁾, de los operadores O_k^q , basadas en la convención de Edmonds⁽²³⁾ para la elección de los ángulos de Euler. El Hamiltoniano cúbico-axil completo queda expresado en este sistema como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H S_z + \frac{a}{120} [p O_4^0 + B O_4^2 - E O_4^4 + \Gamma O_4^6 - \Sigma O_4^8 + \\ & + \Delta O_4^8 - \Lambda O_4^8 + T O_4^8 - T O_4^{8*}] + \\ & + \frac{F}{180} [\alpha O_4^0 - \zeta O_4^2 + \gamma O_4^4 - \delta O_4^6 + \epsilon O_4^8] + \\ & + D [\xi O_4^0 - \sigma O_4^2 + \lambda O_4^4] + \frac{1}{2} A [S_+ I_- + S_- I_+] + A S_z I_z \quad (5) \end{aligned}$$

donde el asterisco (*) de los operadores O_k^q indica que $(S_+^q + S_-^q)$ ha sido sustituido por $-i(S_+^q - S_-^q)$. Los otros símbolos en la expresión (5) tienen el siguiente significado:

$$p = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi)$$

$$B = 5 [\sin \theta \cos \theta (3 - 7 \cos^2 \theta) + \sin^3 \theta \cos \theta \cos 4\phi]$$

$$\Gamma = \frac{5}{2} [\sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) + (1 - \cos^4 \theta) \cos 4\phi]$$

$$\Delta = 5 [-7 \sin^3 \theta \cos \theta + \sin \theta \cos \theta (3 + \cos^2 \theta) \cos 4\phi]$$

$$T = \frac{5}{8} [7 \sin^4 \theta + (\cos^4 \theta + 6 \cos^2 \theta + 1) \cos 4\phi]$$

$$\Xi = 5 \operatorname{sen}^3 \theta \operatorname{sen} 4 \phi$$

$$\Sigma = 5 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta \operatorname{sen} 4 \phi$$

$$\Lambda = 5 \operatorname{sen} \theta (1 + 3 \cos^2 \theta) \operatorname{sen} 4 \phi$$

$$T = \frac{5}{2} \cos \theta (1 + \cos^2 \theta) \operatorname{sen} 4 \phi$$

$$a = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

$$\zeta = 5 \operatorname{sen} \theta \cos \theta (7 \cos^2 \theta - 3)$$

$$y = \frac{5}{2} \operatorname{sen}^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1)$$

$$b = 35 \operatorname{sen}^3 \theta \cos \theta$$

$$c = \frac{35}{8} \operatorname{sen}^4 \theta$$

$$\xi = \frac{1}{6} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\sigma = \operatorname{sen} 2 \theta$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2 \theta \quad (6)$$

Elementos de matriz. Los elementos de matriz del Hamiltoniano de espín se utilizan en el cálculo de sus eigenfunciones y sus eigenvalores. Para aplicar el método de perturbaciones, se escribe el Hamiltoniano en la forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} \quad (7)$$

donde $\mathcal{H}^{(0)}$ representa el Hamiltoniano no perturbado dado por el término Zeeman electrónico, es decir:

$$\mathcal{H}^{(0)} = g\beta H S_z \quad (8)$$

y $\mathcal{H}^{(1)}$ representa el Hamiltoniano de perturbación dado por los demás términos.

Los elementos de matriz distintos de cero de los términos de perturbación del Hamiltoniano cúbico-axil completo de la ecuación (5), son:

$$\begin{aligned}
 \langle Mm | \mathcal{H}^{(1)} | Mm \rangle &= \langle M | V_0^0 | M \rangle + \langle M | V_2^0 | M \rangle + A \langle Mm | S_x I_x | Mm \rangle = \\
 &= c_0 \langle M | O_0^0 | M \rangle + d_0 \langle M | O_2^0 | M \rangle + AMm \\
 \langle Mm | \mathcal{H}^{(1)} | M \pm 1 m \rangle &= \langle M | V_2^{\pm 1} | M \pm 1 \rangle + \langle M | V_2^1 | M \pm 1 \rangle \\
 &= c_1^{\mp} \langle M | O_4^1 | M \pm 1 \rangle - d_1 \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle \\
 \langle Mm | \mathcal{H}^{(1)} | M \pm 2 m \rangle &= \langle M | V_2^{\pm 2} | M \pm 2 \rangle + \langle M | V_2^2 | M \pm 2 \rangle \\
 &= c_2^{\mp} \langle M | O_4^2 | M \pm 2 \rangle + d_2 \langle M | O_2^2 | M \pm 2 \rangle \\
 \langle Mm | \mathcal{H}^{(1)} | M \pm 3 m \rangle &= \langle M | V_4^{\pm 3} | M \pm 3 \rangle = c_3^{\mp} \langle M | O_4^3 | M \pm 3 \rangle \\
 \langle Mm | \mathcal{H}^{(1)} | M \pm 4 m \rangle &= \langle M | V_4^{\pm 4} | M \pm 4 \rangle = c_4^{\mp} \langle M | O_4^4 | M \pm 4 \rangle \\
 \langle Mm | \mathcal{H}^{(1)} | M \pm 1 m \mp 1 \rangle &= \frac{1}{2} A [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2} [I(I+1) - m(m \mp 1)]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{9}$$

donde los elementos de matriz independientes del número cuántico nuclear m se han expresado como:

$$\langle M, m | O_p | M', m' \rangle = \langle M | O_p | M' \rangle \delta(m, m') = \langle M | O_p | M' \rangle \tag{10}$$

con O_p representando a los operadores O_k^q o a los V_k^q .

Los otros símbolos en las ecuaciones (9) tienen el siguiente significado:

$$c_0 = \frac{sp}{120} + \frac{Fa}{180}$$

$$c_1^{\mp} = \frac{1}{120} [R_1 \mp iaE]; \quad R_1 = aB - \frac{2}{3} FZ$$

$$c_2^{\mp} = \frac{1}{120} [R_2 \mp ia\Sigma]; \quad R_2 = a\Gamma + \frac{2}{3} F\gamma$$

$$c_3^{\mp} = \frac{1}{120} [R_3 \mp ia\Lambda]; \quad R_3 = a\Delta - \frac{2}{3} F\delta$$

$$c_{\pm}^{\pm} = \frac{1}{120} [R_{\pm} \mp iaT]; \quad R_{\pm} = aT + \frac{2}{3} F_{\pm}$$

$$d_0 = D\xi$$

$$d_1 = D\sigma$$

$$d_2 = D\lambda$$

(11)

donde se aplican las definiciones de las ecuaciones (6).

2.2 PROBABILIDAD DE TRANSICION

En un experimento típico ESR, se inducen transiciones exponiendo el sistema de espines a un campo oscilatorio perpendicular al campo magnético estático H . La probabilidad de la transición del estado $|M_m\rangle$ al estado $|M'm'\rangle$ de un espín expuesto a un campo estático en la dirección z y a un campo de radiación polarizado planamente con componente magnética en dirección x está dada de acuerdo con la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, por:

$$P_{|M_m\rangle \rightarrow |M'm'\rangle}(\theta, \phi) = \left(\frac{g\beta H_1}{4\hbar} \right)^2 |\langle M_m | S_x + S_y | M'm'\rangle|^2 \quad (12)$$

donde $\frac{1}{2} g\beta(S_x + S_y) = g\beta S_x$ es el momento dipolar electrónico y $\frac{1}{2} H_1$ es la amplitud de la componente del campo de radiación que gira en el sentido requerido para inducir la transición⁽²⁴⁾; los estados entre los cuales ocurre la transición son las eigenfunciones del Hamiltoniano de espín referido al sistema de coordenadas de campo magnético.

Las eigenfunciones del Hamiltoniano de la ecuación (4) y de la ecuación (5) se calculan a primer orden de perturbaciones. Se aplica la teoría para estados degenerados⁽²⁵⁾ porque el eigenvalor de $\mathcal{H}^{(0)}$ de la ecuación (8), es decir, la energía a orden cero

$$E_{M_m}^{(0)} = g\beta H M, \quad (13)$$

es independiente del número cuántico nuclear m y se encuentra $(2I + 1)$ veces degenerada.

En términos de los estados perturbados $|M_m\rangle_p$, la probabilidad de las transiciones permitidas ($\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$) queda expresada como:

$$P_{|M_m\rangle \rightarrow |M-1m\rangle}(\theta, \phi) \propto |\langle M_m | S_x + S_y | M-1m\rangle_p|^2 \left[1 - \frac{1}{2} \sum_i (a_i^2 + b_i^2) \right]^2 \quad (14)$$

donde $[1 - \frac{1}{2} \sum (a_i^2 + b_i^2)]$ es la aproximación:

$$(1 + \sum_i a_i^2)^{-1/2} (1 + \sum_i b_i^2)^{-1/2} = (1 - \frac{1}{2} \sum_i a_i^2)(1 - \frac{1}{2} \sum_i b_i^2) \\ = [1 - \frac{1}{2} \sum_i (a_i^2 + b_i^2)]$$

al producto de los factores de normalización de los estados $|Mm\rangle_p$ y $|M-1m\rangle_p$; a_i y b_i representan los coeficientes de los estados que, por efecto del campo cristalino y de la interacción hiperfina, se mezclan respectivamente con los estados Zeeman electrónicos $|Mm\rangle$ y $|M-1m\rangle$.

Cualquier ión de espín electrónico $S > 1/2$ en un potencial cristalino general. La probabilidad de las transiciones permitidas, para un ión de espín electrónico $S > 1/2$ en un potencial cristalino V de simetría arbitraria, puede calcularse substituyendo los factores $[p \langle Mm | S_+ + S_- | M-1m \rangle_p]$ y $[1 - \frac{1}{2} \sum (a_i^2 + b_i^2)]$, del Apéndice 1, en la expresión (14).

El resultado de este cálculo para las transiciones centrales, despreciando los términos de cuarto orden comparados con los de segundo del producto de los dos factores del Apéndice 1, es:

$$P(\theta, \psi)_{|1/2, m \rangle \rightarrow |1/2, m \rangle} = \alpha f(S) + 2 \sum_{q=2}^{2S} \sum_{q=1}^q \frac{1}{2} |((u_q^2)^2 + (v_q^2)^2)/(qH)^2| \\ |2(f(S) | f(S) - q^2 |)^{1/2} \\ < 1/2 | O_q^z | (1/2) + q \rangle \langle (-1/2) + q | O_q^z | -1/2 \rangle \\ - f(S) | < 1/2 | O_q^z | (1/2) - q \rangle|^2| \\ + 4 \sum_{k=4}^{2S} \sum_{q=1}^k | (u_k^{q+2} u_q^2 + v_k^{q+2} v_q^2)/(q(q+2)H^2) | \\ | (f(S) | f(S) - (q+1)^2 |)^{1/2} \\ < 1/2 | O_q^z | (1/2) + q \rangle \langle (3/2) + q | O_q^{z+2} | -1/2 \rangle | \\ - 2 \sum_{k=2}^{2S} \sum_{q=1}^k | ((u_q^2)^2 + (v_q^2)^2)/(qH)^2 | f(S) | < (1/2) + q | O_q^z | 1/2 \rangle|^2 \\ - 8 \sum_{k=2}^{2S} | (u_k^2)^2 + (v_k^2)^2 | f(S) (f(S) - 1) | < 1/2 | O_k^z | 3/2 \rangle|^2 \\ | f(S) | (1 + 1) - m^2 | / H^2 - (A^2/2H^2) f(S) | (1 + 1) - m^2 | \\ + 16 \sum_{k=2}^{2S} | (u_k^2)^2 + (v_k^2)^2 |^2 f(S) (f(S) - 1)^2 | < 1/2 | O_k^z | 3/2 \rangle|^4 \\ | f(S) | (1 + 1) - m^2 |^2 / H^4 \quad (15)$$

donde $f(S) = S(S+1) + \frac{1}{4}$; los elementos de matriz de O_k^q ya se encuentran tabulados^(26,27), se aplica la ecuación (10) y u_k^q y v_k^q están definidos por:

$$\langle M, m | V_k^q | M \pm q, m \rangle = (u_k^q \mp i v_k^q) \langle M, m | O_k^q | M \pm q, m \rangle$$

con k un número par ≤ 25 y q un entero positivo $\leq k$.

En la expresión (15), H representa el campo de resonancia o posición de las líneas centrales. Los parámetros de campo cristalino y de estructura hiperfina se dividen entre $g\beta$ para expresarse directamente en gauss. El término de cuarto orden resulta de elevar al cuadrado el término que proviene de mezclas de estados degenerados y es el único de este orden que se conserva en el desarrollo de la expresión (14) por su mayor relevancia respecto a los términos procedentes de mezclas de estados no degenerados.

Los últimos tres términos de la expresión (15) indican que la probabilidad de las transiciones centrales, calculada a primer orden de perturbaciones, depende de potencias pares del número cuántico nuclear m para cualquier campo cristalino.

El ión de Mn^{2+} en un potencial cúbico distorsionado tetragonalmente. La probabilidad de las seis transiciones hiperfinas centrales del ión Mn^{2+} en un campo cúbico-axial completo, se obtiene calculando la expresión (15) para $S = 5/2$, $I = 5/2$ y los elementos de matriz de las ecuaciones (9).

El resultado de este cálculo es:

$$\begin{aligned} P(a, D, F; \theta, \phi) &= 9 \{ 1 - (4/H^2)(d_2^2 + d_1^2) \\ |1/2, m \rangle \rightarrow | -1/2, m \rangle & \\ & - (1/720H^2) \{ 45(R_1^2 + a^2 E^2) + 54(R_2^2 + a^2 \Sigma^2) \\ & + (R_3^2 + a^2 \Lambda^2) + 10(R_1 R_3 + a^2 \Lambda E) \} \\ & - (135 - 4m^2/8H^2)(A^2 + 256d_1^2 + 4\{R_1^2 + a^2 E^2\}) \\ & + (135 - 4m^2/16H^4)(4096d_1^4 + \{R_1^2 + a^2 E^2\}^2) \} \end{aligned} \quad (16)$$

donde las definiciones de las ecuaciones (6) y (11) se aplican.

Anulando los parámetros cristalinos necesarios, la ecuación (16) se reduce a:

$$\begin{aligned} P(a; \theta, \phi) &= 9 \{ 1 - (a^2/720H^2) \{ 45(B^2 + E^2) + 54(\Gamma^2 + \Sigma^2) + (\Delta^2 + \Lambda^2) \\ |1/2, m \rangle \rightarrow | -1/2, m \rangle & \\ & + 10(\Delta B + \Lambda E) \} \\ & - (135 - 4m^2/8H^2)(A^2 + 4a^2\{B^2 + E^2\}) \\ & + (135 - 4m^2/16H^4)(a^4\{B^2 + E^2\}^2) \} \end{aligned} \quad (17)$$

para un potencial puramente cúbico, y a:

$$\begin{aligned}
 P(D; \theta, \phi) &= 9 \left| 1 - (D^2 \operatorname{sen}^2 \theta / H^2) (\operatorname{sen}^2 \theta + 16 \cos^2 \theta) - \right. \\
 &\quad \left. |1/2 m \rangle - |1/2 m \rangle \right. \\
 &\quad - (135 - 4 m^2 / 8 H^2) (A^2 + 1024 D^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \theta) \\
 &\quad \left. + (135 - 4 m^2 |^2 / H^4) (4096 D^4 \operatorname{sen}^4 \theta \cos^4 \theta) \right| \quad (18),
 \end{aligned}$$

para un potencial puramente axil de segundo grado.

La ecuación (18) coincide con el resultado de Allen⁽²⁸⁾ y se ha demostrado⁽¹⁰⁾, por diagonalización numérica, su aplicabilidad hasta valores de $D = 150$ gauss en frecuencias de banda X, más allá de estos valores el cálculo a primer orden de perturbaciones deja de ser válido.

Intensidad y simetría del sitio del ión paramagnético. La intensidad P_m , de una línea hiperfina en muestras policristalinas con densidad homogénea de espines, es proporcional al promedio de la probabilidad de transición $P(\theta, \phi)$ sobre el ángulo sólido, es decir:

$$P_m \propto \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P(\theta, \phi) \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi \quad (19)$$

Las ecuaciones (15) y (19) indican que, para un campo cristalino de simetría arbitraria, las intensidades de las líneas hiperfinas centrales en un polvo, cuando están afectadas por la probabilidad de transición, dependen de potencias pares del número cuántico nuclear m y disminuyen con $|m|$. Se concluye que, una variación cuadrática en m de las intensidades en el espectro ESR de un polvo, no puede revelar la simetría del sitio del ión paramagnético.

Utilizando la ecuación (17) y la ecuación (18) para calcular la expresión (19), se obtiene que la intensidad es:

$$\begin{aligned}
 (1/4\pi) P_m(a) &= 9 \left\{ 1 - (5882/4725)(a^2/H^2) - (160a^2/21H^2)(35 - 4m^2) \right. \\
 &\quad \left. - (A^2/8H^2)(35 - 4m^2) + (93184000a^4/4645641H^4) \right. \\
 &\quad \left. (35 - 4m^2)^2 \right\} \quad (20)
 \end{aligned}$$

para un potencial puramente cúbico, y

$$\begin{aligned}
 (1/2) P_m(D) &= 9 \left\{ 1 - (2.667 D^2/H^2) - (17.07 D^2/H^2)(35 - 4m^2) \right. \\
 &\quad \left. - (A^2/8H^2)(35 - 4m^2) + (104D^4/H^4)(35 - 4m^2)^2 \right\} \quad (21)
 \end{aligned}$$

para un potencial puramente axil de segundo grado.

En la Fig. 2.1 se grafican en función de m , las intensidades relativas a la primera línea hiperfina calculadas con las ecuaciones (20) y (21) para diferentes valores de a y D , respecti-

vamente. La hendidura, en el centro de las curvas de la Fig. 2.1, es característica de la dependencia cuadrática en m de la probabilidad de transición y se hace más pronunciada a medida que los parámetros cristalinos aumentan de valor.

Cuando se incluye la probabilidad de transición en la simulación de los espectros (sección 2.5), se encuentra que las intensidades, obtenidas por doble integración numérica de las líneas hiperfinas centrales simuladas, tienen el mismo comportamiento con m que el de las curvas de la Fig. 2.1. La presencia de la hendidura característica en los espectros hiperfinos experimentales indicaría entonces que, la variación de intensidades se debe a los cambios en la probabilidad de transición producidos por los campos cristalinos e hiperfinos.

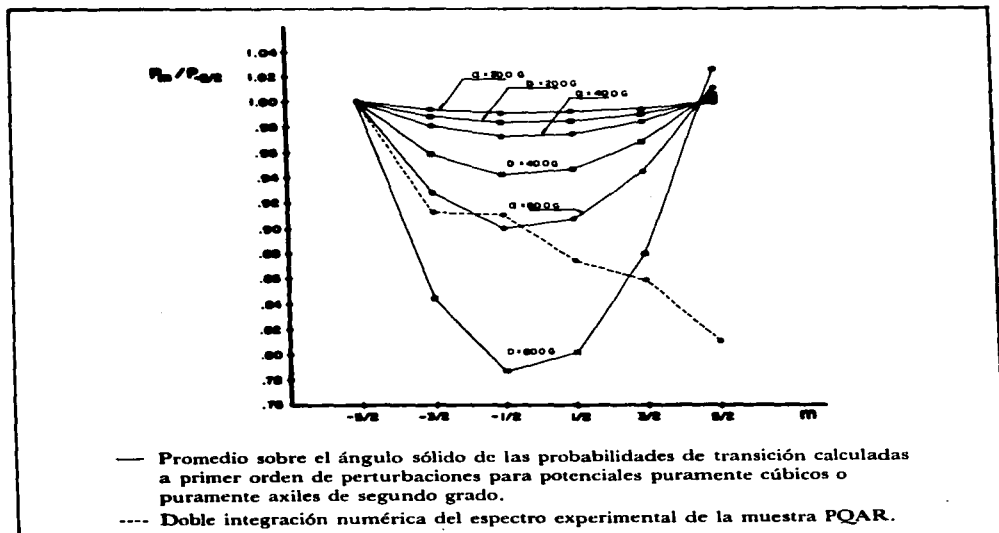


Fig. 2.1 Intensidades relativas en función de m .

La variación de intensidades de los espectros de los polvos de $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ de las Figs. 1.2, 1.3, 1.4 y 1.6 difiere de la debida a los cambios en la probabilidad de transición. Aun cuando la anchura pico-a-pico de las líneas permitidas no es constante en estos espectros (sección 1.3), el parámetro de asimetría total de la Tabla 1.2 representa, en buena aproximación, el comportamiento de las intensidades relativas. Estas intensidades y las obtenidas, para el espectro de la Fig. 1.2, por integración doble de la primera derivada de cada una de las líneas hiperfinas centrales utilizando un sistema de adquisición de datos EPR Varian E-900, decrecen con el incremento de m como lo muestra la Fig. 2.1

De acuerdo con el principio de estabilidad espectroscópica^(29,30), una pérdida con m de la intensidad de las líneas permitidas por efecto de la probabilidad de transición debe compensarse exactamente con la intensidad de las líneas prohibidas. Las líneas prohibidas no aparecen en el espectro de la Fig. 1.4 y tienen una intensidad tan baja en los espectros de las Figs. 1.2, 1.3 y 1.6 que difícilmente pueden constituir la fuente de pérdida de intensidad de las líneas permitidas. Por lo tanto, el cambio en la probabilidad de transición no produce la pérdida de intensidad o de amplitud pico-a-pico de las líneas hiperfinas centrales de los espectros de las muestras policristalinas de MgO:Mn^{2+} estudiados. El origen de esta pérdida de intensidad debe buscarse en otro mecanismo.

2.3 CAMPO DE RESONANCIA

El procedimiento usual para detectar la señal de resonancia consiste en variar el campo magnético sobre el intervalo de valores en que ésta se produce manteniendo fija la frecuencia en el valor en que la cavidad está sintonizada. El campo de resonancia o posición de las líneas ESR, es el campo magnético H para el cual la diferencia de energía de los estados $|Mm\rangle$ y $|M'm'\rangle$, involucrados en la transición, se iguala a la energía $h\nu$ del campo de radiación, es decir, es el campo H que satisface la condición de resonancia:

$$E_{Mm}(H) - E_{M'm'}(H) = g\beta H_0 \quad (22)$$

donde:

$$H_0 = h\nu/g\beta \quad (23)$$

En la ecuación (23), h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la cavidad, g es el factor espectroscópico y β es el magnetón de Bohr.

El campo de resonancia puede obtenerse de la ecuación (22) determinando previamente los eigenvalores del Hamiltoniano de espín utilizado.

Existen expresiones, a tercer orden de perturbaciones, del campo de resonancia del sexteto de líneas permitidas del ión Mn^{2+} en potenciales puramente axiales de segundo grado⁽³¹⁾, en potenciales cúbico-axiales de segundo grado⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ y en potenciales axiales de segundo grado y rómbicos de segundo grado⁽³²⁾.

La expresión para el campo de resonancia de las transiciones hiperfinas centrales $|1/2, m\rangle \rightarrow |-1/2, m\rangle$ del ión Mn^{2+} en un potencial cúbico distorsionado tetragonalmente se obtiene en esta sección determinando los eigenvalores del Hamiltoniano cúbico-axil completo. La energía a tercer orden de perturbaciones se escribe como:

$$E_{Mm} = E_{Mm}^{(0)} + E_{Mm}^{(1)} + E_{Mm}^{(2)} + E_{Mm}^{(3)} \quad (24)$$

donde $E_{Mm}^{(0)}$ es la energía a orden cero de la ecuación (13); $E_{Mm}^{(1)}$, $E_{Mm}^{(2)}$ y $E_{Mm}^{(3)}$ son las energías a primero, segundo y tercer orden de perturbaciones que se obtienen, en el Apéndice 2, substituyendo los elementos de matriz de las ecuaciones (9) en las expresiones generales para las energías de sistemas degenerados de Condon y Shortley⁽²⁵⁾.

La condición de resonancia para la transición central se expresa a tercer orden de perturbaciones, reemplazando E_{Mm} y $E_{M'm'}$, en la ecuación (22), por $E_{\frac{1}{2}m}$ y $E_{-\frac{1}{2}m}$ calculadas con la ecuación (24). Finalmente, se despeja H de esta condición de resonancia y se obtiene que la posición del sexteto de líneas permitidas del ión Mn^{2+} en un potencial cúbico distorsionado tetragonalmente es:

$$\begin{aligned} H(a, D, F; \theta, \phi) = & H_1 + (a^2/240H_0) \{ 115(B^2 + E^2) + 6(\Gamma^2 + \Sigma^2) - (\Delta^2 + \Lambda^2) \} \\ & + (4D^2/H_0)(\sigma^2 - 2\lambda^2) + (F^2/540H_0) \{ 15\zeta^2 + 6\gamma^2 - \delta^2 \} \\ & + (aD/H_0)(B\sigma + 3\Gamma\lambda) - (2DF/3H_0)(\sigma\zeta - 3\lambda\gamma) \\ & - (aF/180H_0)(15B\zeta - 6\Gamma\gamma - \Delta\delta) \\ & + (2A^2m/H^2) \{ 5a\sigma - 12D\zeta + (10/3)F\alpha \} \\ & - (a^2A/240H^2)m \{ 135(B^2 + E^2) + 6(\Gamma^2 + \Sigma^2) - (\Delta^2 + \Lambda^2) \} \\ & - (4D^2A/H^2)m(9\sigma^2 - 2\lambda^2) - (F^2A/540H^2)m(135\zeta^2 + 6\gamma^2 - \delta^2) \\ & - (aDA/H^2)m(9B\sigma + 3\Gamma\lambda) + (2DFA/3H^2)m(9\sigma\zeta - 3\lambda\gamma) \\ & + (aFA/180H^2)m(135B\zeta - 6\Gamma\gamma - \Delta\delta) \end{aligned} \quad (25)$$

En la ecuación (25), H_1 representa la parte isotrópica del campo de resonancia y está dada por:

$$H_1 = H_0 - Am - (A^2/8H_0)(35 - 4m^2) + (A^2m/8H_0^2)(65 - 4m^2) \quad (26)$$

Los parámetros a, D, F y A se han dividido entre $g\beta$ para expresarse en unidades de campo magnético en lugar de expresarse en las usuales unidades de energía. Los demás símbolos de la expresión (25) están definidos por las ecuaciones (6) y (23).

En la ecuación (25), todos los términos anisotrópicos de tercer orden dependen linealmente de m , por lo que son responsables de las variaciones de la asimetría y de las amplitudes pico-a-pico de las líneas permitidas. Además, los términos anisotrópicos de tercer orden lineales en A y m compiten con los términos anisotrópicos de segundo orden independientes de m y modulan los desdoblamientos de estructura fina de las seis líneas hiperfinas centrales, según el valor algebraico de m .

Anulando los parámetros cristalinos necesarios, la ecuación (25) se reduce a:

$$H(a; \theta, \phi) = H_1 + (2a^2/3H_0)(2 + 3p - 5p^2) + (10A^2 am/H_0^2)p - (2a^2 Am/3H_0^2)(2 + 3p - 5p^2) - (a^2 Am/2H_0^2)(B^2 + \Xi^2) \quad (27),$$

donde:

$$(2/3)(2 + 3p - 5p^2) = (1/240) \{15(B^2 + \Xi^2) + 6(\Gamma^2 + \Sigma^2) - (\Delta^2 + \Lambda^2)\} \quad (28),$$

para un potencial puramente cúbico, a:

$$H(D; \theta, \phi) = H_1 + (2D^2/H_0)(8\rho^2 - 9\rho^4) + (12A^2 Dm/H_0^2) \rho^2 - (2D^2 Am/H_0^2)(72\rho^2 - 73\rho^4) \quad (29),$$

donde se han hecho las transformaciones necesarias para expresar la parte anisotrópica en términos de:

$$\rho \equiv \sin \theta \quad (30),$$

para un potencial puramente axil de segundo grado y a:

$$\begin{aligned} H(a, D; \theta, \phi) = & H_1 + (2a^2/3H_0)(2 + 3p - 5p^2) + (2D^2/H_0)(8\rho^2 - 9\rho^4) \\ & + (10aD/H_0)(\rho^2 - \rho^4) \{ \rho^2(7 + \cos 4\phi) - 4 \} \\ & + (15aD/4H_0) \rho^2 \{ (2\rho^2 - \rho^4) \cos 4\phi - \rho^2(7\rho^2 - 6) \} \\ & + (10A^2 am/H_0^2)p + (12A^2 Dm/H_0^2) \rho^2 \\ & - (2a^2 Am/3H_0^2)(2 + 3p - 5p^2) \\ & + (25a^2 Am/H_0^2) \{ (\rho^2/2)(\cos^2 4\phi + 49) \\ & + \rho^4 \cos 4\phi(7\rho^4 - 11\rho^2 + 4) - 53\rho^6 + 36\rho^4 - 8\rho^2 \} \\ & - (2D^2 Am/H_0^2)(72\rho^2 - 73\rho^4) \\ & - (90DAm/H_0^2)(\rho^2 - \rho^4) \{ \rho^2(7 + \cos 4\phi) - 4 \} \\ & - (15DAm/4H_0^2) \rho^2 \{ (2\rho^2 - \rho^4) \cos 4\phi - \rho^2(7\rho^2 - 6) \} \quad (31), \end{aligned}$$

donde las definiciones de las ecuaciones (28) y (30) se aplican y:

$$25 \{ \rho^2 (\cos^2 4\phi + 49)/2 + \rho^4 \cos 4\phi(7\rho^4 - 11\rho^2 + 4) - 53\rho^6 + 36\rho^4 - 8\rho^2 \} = (B^2 + \Xi^2)/2$$

(32),

para un potencial cúbico-axil de segundo grado.

El campo de resonancia de la ecuación (29) coincide con el que se deduce de las expresiones de las energías a tercer orden de perturbaciones calculadas por de Wijn y van Balderen⁽³¹⁾ para un Hamiltoniano axil de segundo grado.

El campo de resonancia de la ecuación (31) difiere del obtenido por Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ en los términos en aD y en A^2a ; además los términos en A^3 , a^2A y aDA no aparecen en la expresión de Vlasova et al.

2.4 PATRÓN DE POLVOS

El patrón de polvos, definido como la función de distribución de los espines en su campo de resonancia, está dado por:

$$i(H) = \frac{dN}{dH} = \frac{dN}{d\Omega} \frac{d\Omega}{dH} \quad (33)$$

donde $d\Omega$ es el ángulo sólido comprendido por los dN espines con campo de resonancia entre H y $H + dH$.

En una muestra policristalina, los espines están orientados al azar y $dN/d\Omega$ es isotrópico, esto es,

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{N_0}{4\pi} \quad (34)$$

donde N_0 representa el número total de espines en la muestra.

El patrón de polvos, para espines orientados isotrópicamente, queda entonces expresado como:

$$i(H) = \frac{N_0}{4\pi} \frac{d\Omega}{dH} \quad (35)$$

Los picos de la curva de absorción de la muestra policristalina ocurren en los puntos singulares de la ecuación (35), es decir, en los puntos en los que $dH/d\Omega = 0$. Estos picos están asociados a los extremos relativos y a los puntos silla del campo de resonancia y se denominan "hombros" y "divergencias", respectivamente.

El concepto de patrón de polvos en este trabajo tiene el significado de la ecuación (35), pero algunos investigadores⁽³³⁾ también lo aplican a la función de absorción que está representada por la convolución de $i(H)$ y la probabilidad de transición con la forma natural de la línea.

Procedimiento de cálculo. El patrón de polvos de la ecuación (35) se calcula numéricamente para el campo de resonancia de la ecuación (25) con un programa⁽³⁴⁾ que utiliza el método de "rejilla" sugerido por Griscom et al.⁽³⁵⁾ y desarrollado por Taylor y Bray⁽³⁶⁾. En este método se divide el ángulo sólido total de la esfera unitaria en N elementos de magnitud $\Delta\Omega_i = \text{sen}\theta_i \Delta\theta_i \Delta\phi_i$. Se calcula el campo de resonancia H_i en el centro de cada elemento. Se genera el patrón de polvos sumando los ángulos sólidos $\Delta\Omega_i(\theta_i, \phi_i)$ delimitados por los espines cuyos campos de resonancia caen entre $H_i(\theta_i, \phi_i)$ y ΔH_i . El efecto de la probabilidad de transición se introduce multiplicando cada elemento $\Delta\Omega_i$ por la correspondiente probabilidad de transición P_i , calculada en el centro del elemento, antes de hacer las sumas.

Para simplificar el cálculo del patrón de polvos se toma $\Delta\theta_i = \Delta\phi_i$ quedando $\Delta\Omega_i$ representado sólo por el $\text{sen}\theta_i$. Asimismo, se reduce el tiempo de cómputo restringiendo los límites del intervalo de θ y ϕ de acuerdo a la simetría del campo de resonancia. Para el campo de resonancia de la ecuación (25) bastaría tomar la cuarta parte de la esfera unitaria, i.e. $0 \leq \theta \leq \pi/2$ y $0 \leq \phi \leq \pi/4$, pero por comodidad se tomó la mitad de la esfera i.e. $0 < \theta, \phi \leq \pi/2$.

Efectos del campo de resonancia y de la probabilidad de transición sobre el patrón de polvos. El campo de resonancia de la ecuación (25) puede generar una amplia variedad de patrones de polvos dependiendo del valor y signo de los cuatro parámetros a, D, F, A , así como del valor y signo del número cuántico nuclear m .

El efecto del parámetro de estructura hiperfina A se ilustra graficando los patrones de polvos del campo de resonancia puramente cúbico para $A = 0.0$ G, Fig. 2.2 y para $A = -86.5$ G, Fig. 2.3. En la Fig. 2.2, el patrón de polvos consiste de dos hombros situados a campo bajo y de dos divergencias situadas a campo alto independientemente del valor y signo de m . Esto se debe a que, para $A = 0.0$ G, todos los términos del campo de resonancia dependientes de m se anulan sobreviviendo el término isotrópico H_0 y los términos anisotrópicos de segundo orden de perturbaciones. En la Fig. 2.3, el patrón de polvos cambia con el número cuántico nuclear m , debido a la contribución de los términos anisotrópicos de tercer orden del campo de resonancia. Este cambio se observa en las amplitudes y posiciones relativas de hombros y divergencias, así como en la anchura Δh del patrón de polvos que, para $a = 20$ G, disminuye desde $m = -5/2$ hasta $m = -1/2$ y aumenta desde $m = -1/2$ hasta $m = 5/2$.

La variación con m del patrón de polvos repercute sobre la variación de la asimetría, de los desdoblamientos y de la amplitud pico-a-pico de las líneas hiperfinas centrales. Por ejemplo, en ausencia de otros efectos como el de la anchura natural de la línea, la disminución o aumento de Δh se traduce en el aumento o disminución de la amplitud pico-a-pico de la señal de resonancia (véase sección siguiente).

El efecto del incremento del parámetro cúbico de $a = 20$ G a $a = 40$ G puede apreciarse comparando el patrón de polvos de la Fig. 2.3. con el patrón de polvos de la Fig. 2.4. En la Fig. 2.3, todos los patrones de polvos, excepto el de $m = -5/2$, presentan dos hombros y dos divergencias, mientras que en la Fig. 2.4, el patrón de polvos con $m = -3/2$ es la excepción.

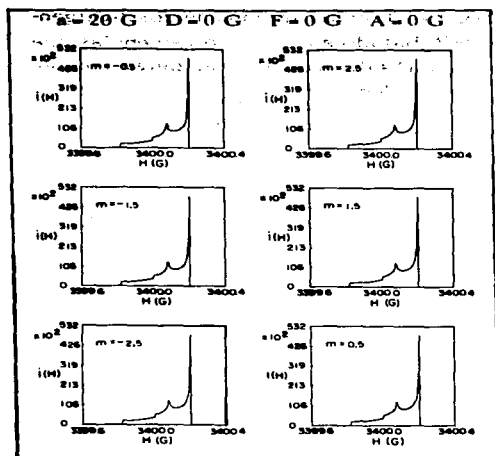


Fig. 2.2 Patrón de polvos.

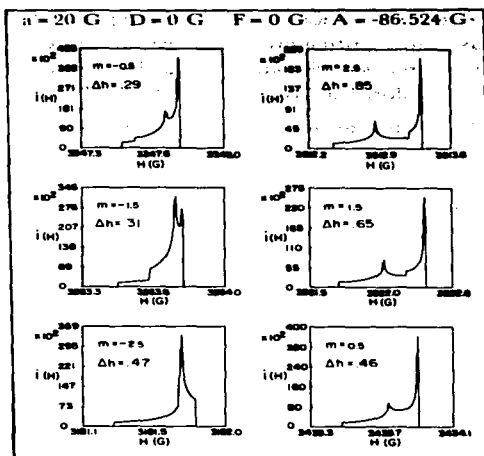


Fig. 2.3 Patrón de polvos.

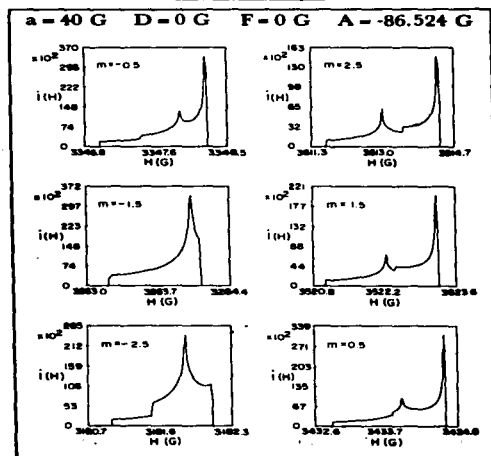
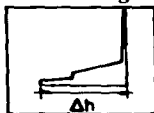


Fig. 2.4 Patrón de polvos.

El patrón de polvos de la Fig. 2.5 para $a = D = 20$ G, $F = 0$ G muestra más de dos divergencias. Esto significa que el análisis de Vlasova et al. (16-18) basado en las dos divergencias que aparecen a $\phi = 45^\circ$ para $a \neq 0$ G, $D = 0$ G o para $a = 0$ G, $D \neq 0$ G se vuelve inoperante cuando los valores de los parámetros a y D son del mismo orden.

El efecto del parámetro F puede apreciarse comparando la Fig. 2.5 con la Fig. 2.6 para $a = D = F = 20.0$ G y con la Fig. 2.7 para $a = D = 20.0$ G, $F = -20.0$ G. Las Figs. 2.6 y 2.7 muestran que el cambio de signo del parámetro F , cambia totalmente el patrón de polvos.

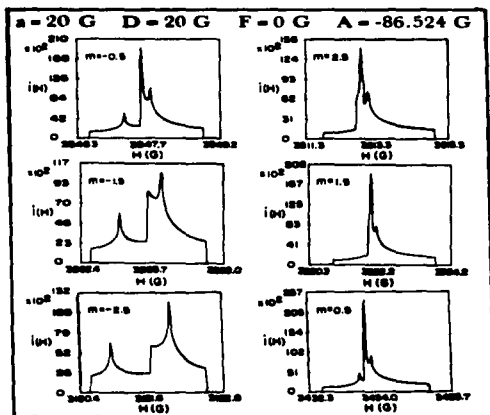


Fig. 2.5 Patrón de polvos.

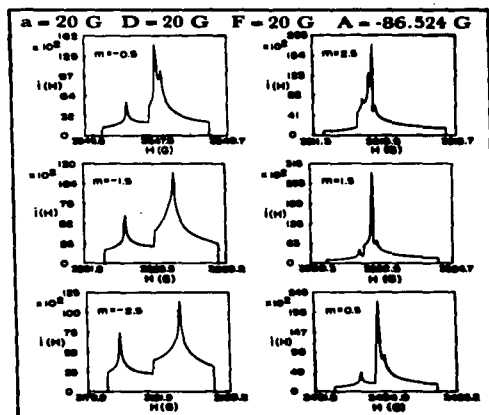


Fig. 2.6 Patrón de polvos.

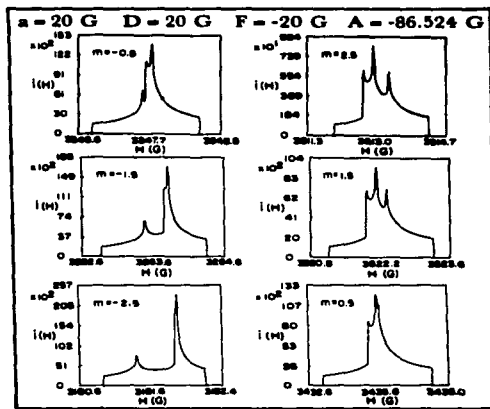


Fig. 2.7 Patrón de polvos.

El efecto de la probabilidad de transición se ilustra graficando los patrones de polvos del campo de resonancia puramente axil de segundo grado sin tomar en cuenta la probabilidad de transición, Fig. 2.8 y tomándola en cuenta, Fig. 2.9. En la Fig. 2.9 la amplitud de la divergencia de campo alto se reduce, para cualquier m , respecto a la amplitud de la divergencia de campo alto de la Fig. 2.8. Este resultado indica que, para el valor de $D=80.0$ G utilizado, el efecto de la probabilidad de transición es apreciable en el patrón de polvos, al igual que, en las intensidades relativas de la Fig. 2.1.

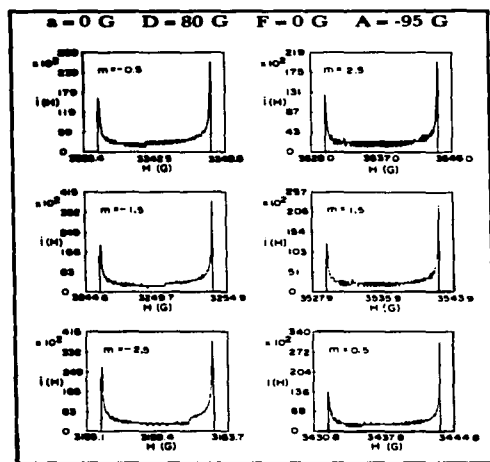


Fig. 2.8 Patrón de polvos.
No incluye el efecto de la probabilidad de transición.

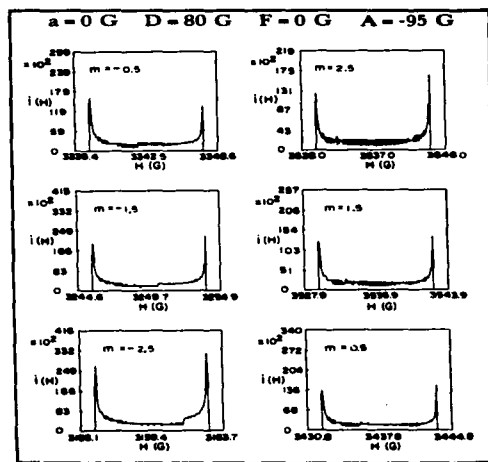


Fig. 2.9 Patrón de polvos.
Incluye el efecto de la probabilidad de transición.

2.5 SIMULACION DE ESPECTROS Y COMPARACION CON EL EXPERIMENTO.

Procedimiento. Los espectros de las seis transiciones hiperfinas centrales, en primera derivada, fueron simulados calculando numéricamente, en una computadora Univac 1100/82 A, la convolución

$$dI(H)/dH = \sum_{m=-5/2}^{5/2} \int dL(H-H'_m)/dH'_m \{ P(H'_m) i(H'_m) dH'_m \} \quad (36)$$

En esta expresión, H es el campo magnético en el cual se calcula la absorción, H'_m es el campo de resonancia de la componente hiperfina m dado por la ecuación (25), $L(H-H'_m)$ es una función de forma Lorentziana de semianchura W , $P(H'_m)$ es la probabilidad de transición de la ecuación (16) e $i(H'_m)$ es el patrón de polvos de la componente m que se obtiene de la ecuación (35) conforme al procedimiento descrito en la sección 2.3.

En el cálculo de la ecuación (36) para simular los espectros, se aproximó la integral sobre el campo magnético utilizando la regla de Simpson, se tomó un número de intervalos de campo magnético grande para lograr suficiente precisión y se despreciaron las intensidades fuera de un intervalo de campo magnético de 15 W por debajo y por encima de los patrones de polvos de la primera y última componente, respectivamente.

Patrón de polvos vs. forma natural de la línea. Las formas de las líneas resultantes de la convolución de la ecuación (36) dependen del patrón de polvos y de la función de forma Lorentziana. Si la anchura Δh del patrón de polvos es mayor que la semianchura W de la Lorentziana los hombros y divergencias del primero se aprecian claramente. Si por el contrario $\Delta h < W$, algunas o todas las características del patrón de polvos se enmascaran, pero el efecto de este último sigue manifestándose en la asimetría (A/B) de las líneas individuales. Cuando $\Delta h \ll W$, las líneas se vuelven simétricas, es decir $A = B$, predominando el efecto de la Lorentziana.

El parámetro de asimetría total que resultaría de la variación en Δh de una línea hiperfina a la otra, podría entonces modificarse si para alguna o algunas de estas líneas $\Delta h < W$.

Errores en la determinación de los parámetros de asimetría inherentes al método numérico de simulación. Los errores inherentes al método numérico de simulación se hacen apreciables cuando la anchura Δh del patrón de polvos es muy reducida. Esto se debe a que para Δh tan angosta, el paso por la posición exacta de los picos es crítico en la determinación de las amplitudes verdaderas. Aun cuando se empleen intervalos de campo magnético muy pequeños, resulta difícil pasar por la posición exacta de los picos de todas las líneas, por lo que, la relación de amplitudes pico-a-pico difiere de la que se obtendría por el efecto combinado de Δh , W y la probabilidad de transición. Al ampliarse la anchura Δh del patrón de polvos se amplía la anchura de los picos dejando de ser crítico el paso por su posición exacta, de tal manera que, el error inherente al método numérico de simulación en la determinación de las amplitudes se vuelve despreciable.

Se encontró que los parámetros de asimetría total y de asimetría de las líneas individuales pueden obtenerse en forma confiable, de los espectros simulados numéricamente, para todos los potenciales excépto el puramente cúbico de valores pequeños que genera patrones de polvos muy angostos como lo indica la Fig. 2.3.

Resultados. Los espectros experimentales de las Figs. 1.2 y 1.3 han sido interpretados en términos de un potencial puramente cúbico⁽¹¹⁾, asignándole el valor $a = 20$ G al parámetro cristalino, o en términos de un potencial cúbico-axil de segundo grado⁽¹²⁾, asignando los valores $a = D = 20$ G a los parámetros cristalinos. Los espectros simulados de la Fig. 2.10 para $a = 20$ G y de la Fig. 2.11 para $a = D = 20$ G discrepan notablemente de los experimentales, por lo que, se descartan estas interpretaciones.

Aun cuando en la Fig. 2.10 el error inherente al método numérico de simulación puede ser apreciable, se observa una variación de amplitudes acorde a la variación en Δh , siendo la tercera línea la de mayor amplitud por tener menor Δh . Esta variación no aparece en el espectro simulado para $a=20$ G de la referencia (12) probablemente porque en la expresión para el campo de resonancia se ignoraron los términos anisotrópicos de tercer orden.

El espectro simulado para $a=D=20$ G de la referencia (12) reproduce en buena aproximación la variación de amplitudes del espectro experimental de la Fig. 1.2. Sin embargo, los resultados de la referencia (12) se cuestionan debido a la discrepancia entre los espectros simulados en ésta y los espectros simulados de las Figs. 2.10 y 2.11.

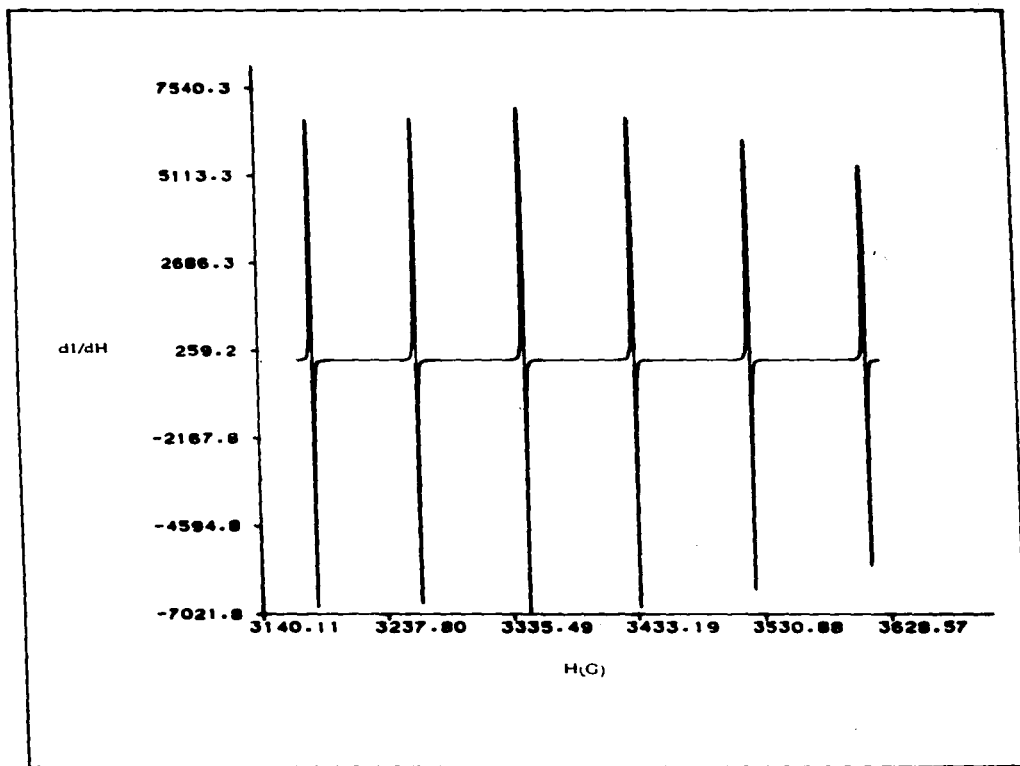


Fig. 2.10 Espectro simulado para $a=20$ G, $A=-86.524$ G y $W=0.69$ G.

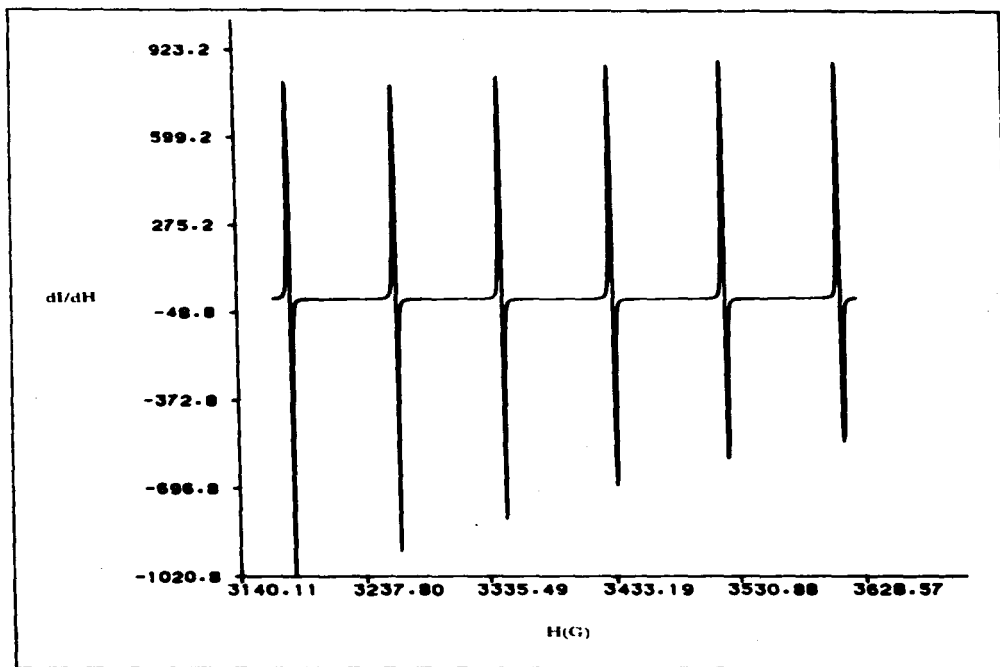


Fig. 2.11 Espectro simulado para $a = D = 20 \text{ G}$, $A = -86.524 \text{ G}$ y $W = 0.69 \text{ G}$.

Las interpretaciones en términos de un potencial puramente axil de segundo grado, de los espectros de las muestras PCM3 comprimidas mecánicamente⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, también se invalidan porque, la variación con D del parámetro de asimetría de la sexta línea permitida $(A/B)_{m=5/2}$ que resulta del experimento, no concuerda con la que resulta de la teoría como lo indica la Fig. 2.12. En esta figura, la curva (a) se obtuvo combinando las gráficas de D y $(A/B)_{m=5/2}$ vs. presión de la referencia (18) mientras que las curvas (b) para $D > 0$ y (c) para $D < 0$ se obtuvieron de espectros simulados con una función analítica que incluye la probabilidad de transición^(37,38). De acuerdo con Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, la forma en que varía la asimetría (A/B) de las componentes hiperfinas, revela que $D < 0$. La Fig. 2.12 descarta la posibilidad de esta revelación, ya que teóricamente $(A/B)_{m=5/2}$ disminuye, tanto para $D > 0$ como para $D < 0$, en el intervalo de valores correspondientes a las presiones aplicadas.

Por otra parte, la Fig. 2.13 demuestra que ningún potencial puramente cúbico o puramente axil de segundo grado puede generar espectros que reproduzcan la tendencia creciente con m de la asimetría de las líneas experimentales.

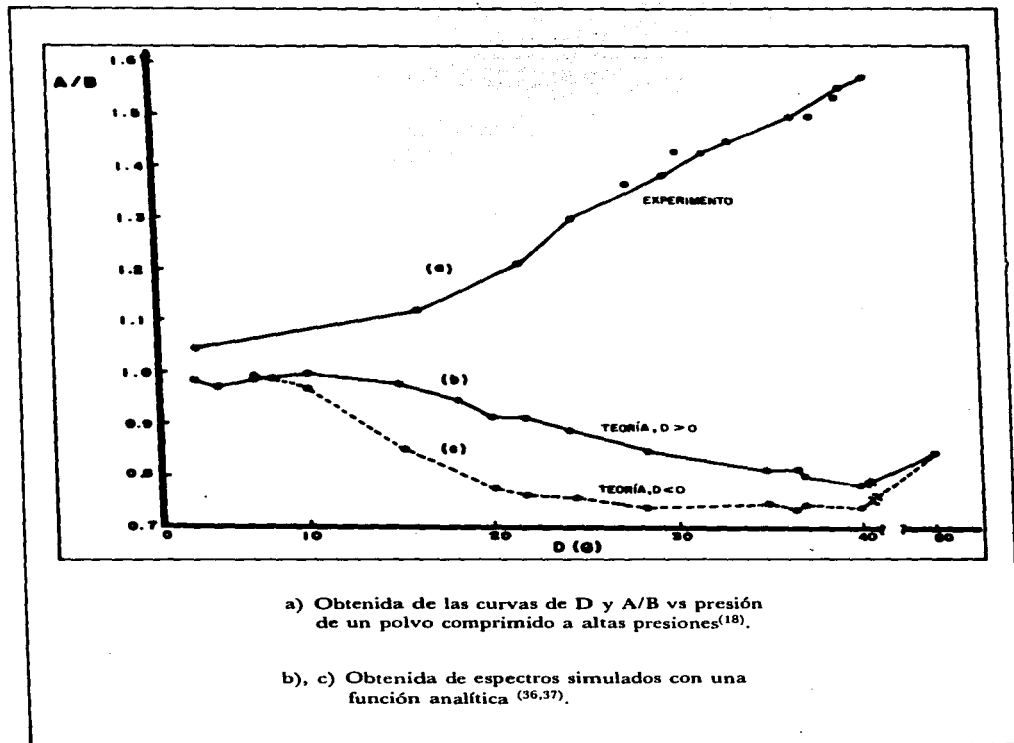
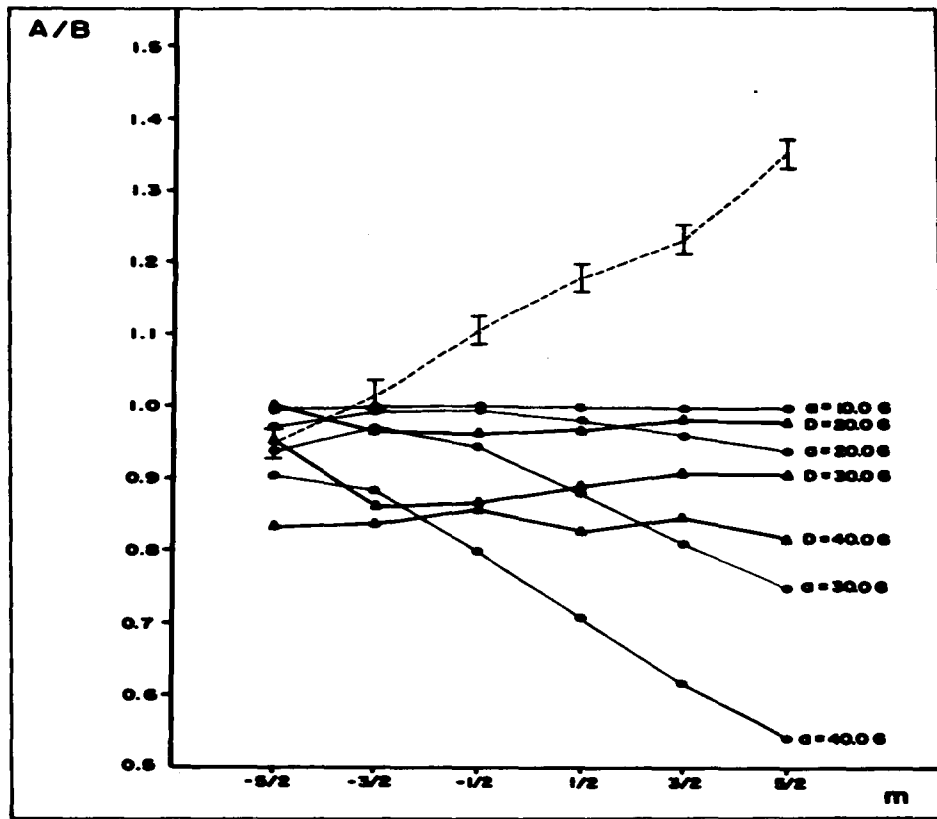


Fig. 2.12 Variación de A/B con D .



— Obtenido de espectros simulados para potenciales puramente cúbicos o puramente axiales de segundo grado.
 --- Obtenido del espectro experimental de la muestra PQAR.

Fig. 2.13 Parámetro de asimetría A/B de las líneas individuales.

El campo cristalino cúbico combinado con el axil de segundo grado produce, sin embargo, espectros con asimetrías que se ajustan muy cercanamente al experimento para parámetros en un intervalo de valores de algunos gauss alrededor de $a=20$ G y $D=15$ G, aun cuando el término axil de cuarto grado no se incluya en el Hamiltoniano de espín. Esto se ilustra en la Fig. 2.14.

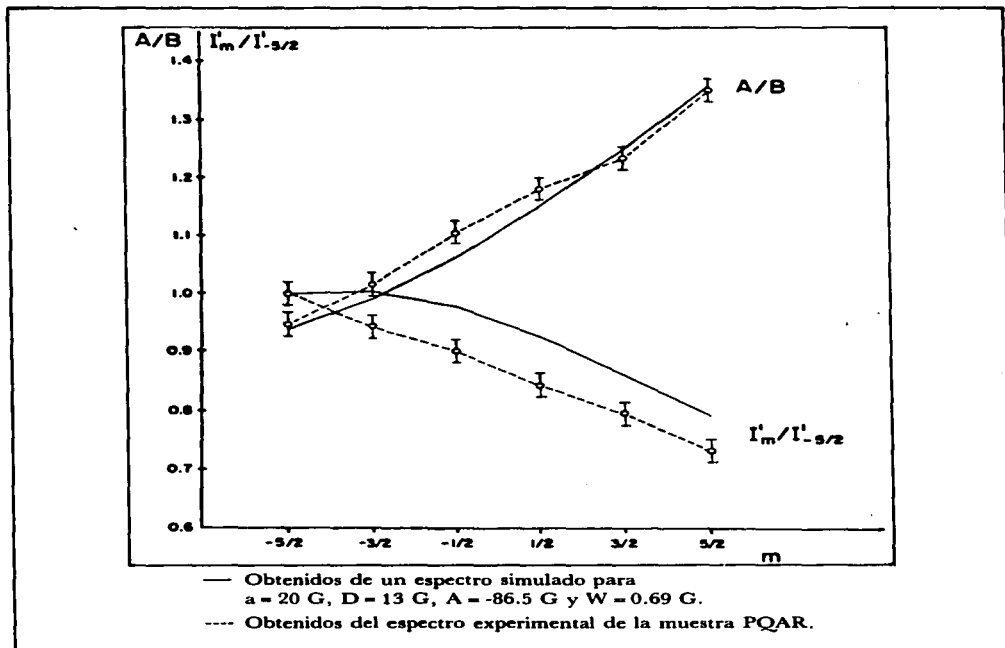


Fig. 2.14 Parámetros de asimetría A/B e $I'_m/I'_{-5/2}$.

Sin embargo, el parámetro de asimetría total puede ajustarse al experimento junto con el parámetro de asimetría de las líneas individuales sólo si el término axil de cuarto grado se incluye en el Hamiltoniano de espín. La combinación de parámetros cristalinos, con la que se logra el ajuste anterior, es casi única para cada espectro. Las Figs. 2.15-2.18 muestran los espectros simulados con los valores de los parámetros cristalinos que mejor ajustan la asimetría y las amplitudes pico-a-pico relativas de los espectros experimentales de las Figs. 1.2, 1.3, 1.4 y 1.6. Los parámetros de asimetría obtenidos de los primeros se dan en las Tablas 2.1 y 2.2 y se grafican junto con los obtenidos de los segundos en las Figs. 2.19-2.22.

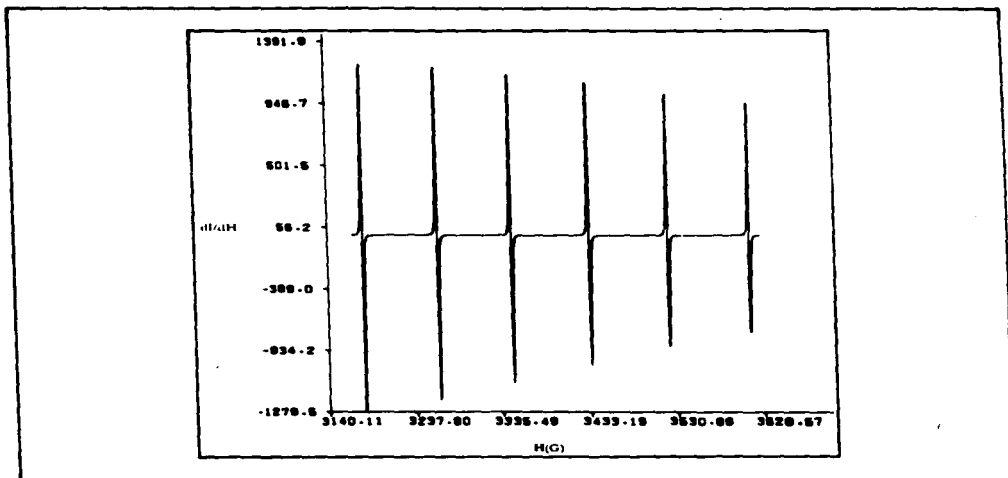


Fig. 2.15 Simulación numérica del espectro de la Fig. 1.2, utilizando $a = 25 \text{ G}$, $D = 15 \text{ G}$, $F = -15 \text{ G}$, $A = -86.5 \text{ G}$ y $W = 0.69 \text{ G}$.

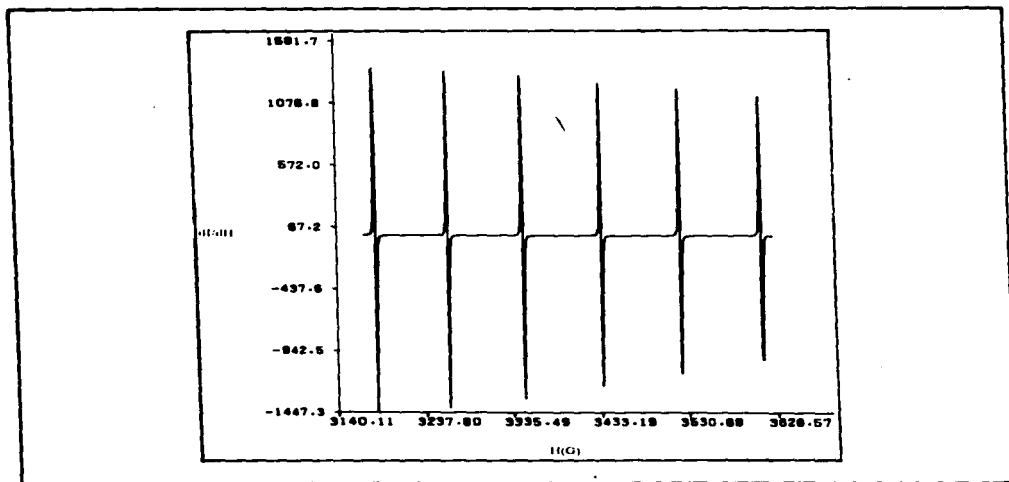


Fig. 2.16 Simulación numérica del espectro de la Fig. 1.3, utilizando $a = 18 \text{ G}$, $D = 16 \text{ G}$, $F = -16 \text{ G}$, $A = -86.5 \text{ G}$ y $W = 0.69 \text{ G}$.

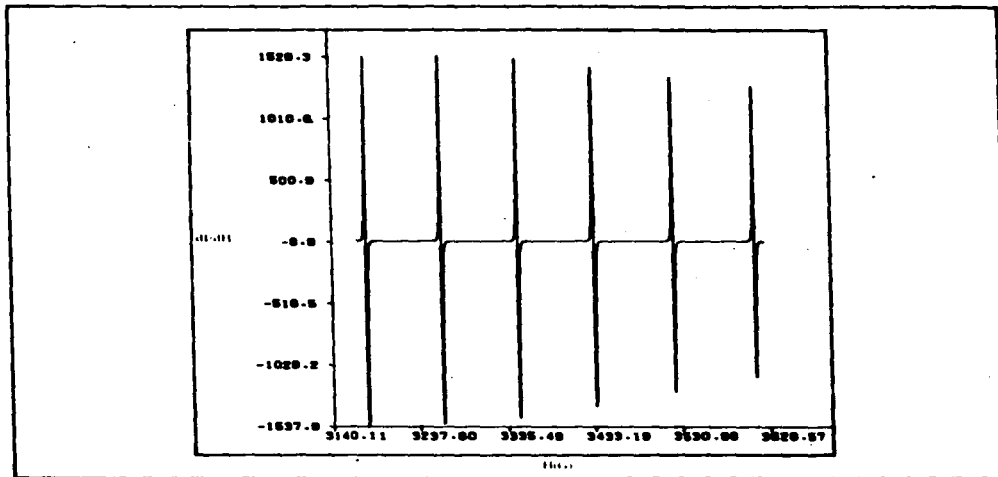


Fig. 2.17 Simulación numérica del espectro de la Fig. 1.4, utilizando $a = 20 \text{ G}$, $D = 10 \text{ G}$, $F = -10 \text{ G}$, $A = -86.5 \text{ G}$ y $W = 0.69 \text{ G}$.

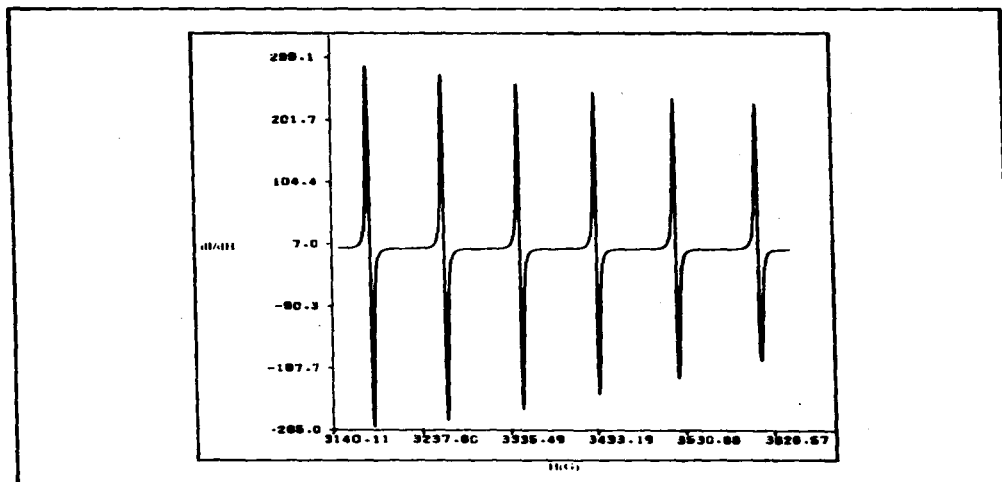


Fig. 2.18 Simulación numérica del espectro de la Fig. 1.6, utilizando $a = 20 \text{ G}$, $D = -20 \text{ G}$, $F = 20 \text{ G}$, $A = -86.5 \text{ G}$ y $W = 2.08 \text{ G}$.

Tabla 2.1

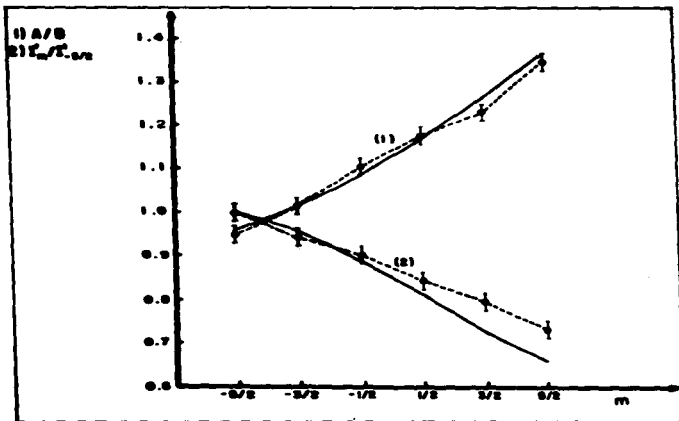
Parámetro de asimetría total $l'm/l'^{-3/2}$ de los espectros simulados.

| Muestra | Parámetros | m | -5/2 | -3/2 | -1/2 | 1/2 | 3/2 | 5/2 |
|---------|---|------|------|------|------|------|------|-----|
| PQAR | a=25 G D=15 G F=-15 G W=0.69 G | 1.00 | 0.96 | 0.89 | 0.81 | 0.73 | 0.66 | |
| CPT | a=18 G D=16 G F=-16 G W=0.69 G | 1.00 | 0.98 | 0.94 | 0.88 | 0.83 | 0.77 | |
| PQAS | a=20 G D=10 G F=-10 G W=0.69 G | 1.00 | 1.00 | 0.97 | 0.92 | 0.86 | 0.79 | |
| PQVE | a=20 G D=-20 G F=20 G W=2.08 G | 1.00 | 0.96 | 0.90 | 0.84 | 0.78 | 0.72 | |

Tabla 2.2

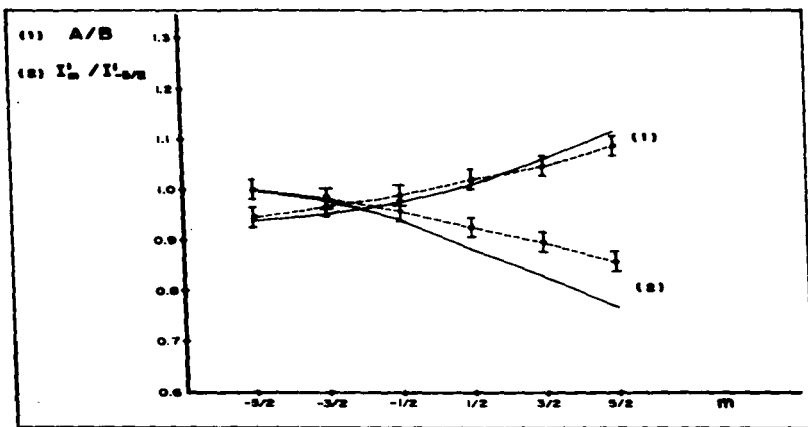
Parámetro de asimetría de las líneas individuales A/B de los espectros simulados.

| Muestra | Parámetros | m | -5/2 | -3/2 | -1/2 | 1/2 | 3/2 | 5/2 |
|---------|---|---|------|------|------|------|------|------|
| PQAR | a=25 G D=15 G F=-15 G W=0.69 G | | 0.96 | 1.02 | 1.09 | 1.17 | 1.27 | 1.37 |
| CPT | a=18 G D=16 G F=-16 G W=0.69 G | | 0.94 | 0.95 | 0.98 | 1.01 | 1.06 | 1.11 |
| PQAS | a=20 G D=10 G F=-10 G W=0.69 G | | 0.99 | 1.01 | 1.03 | 1.05 | 1.08 | 1.13 |
| PQVE | a=20 G D=-20 G F=20 G W=2.08 G | | 1.02 | 1.01 | 1.02 | 1.07 | 1.16 | 1.30 |



..... Experimental, muestra PQAR.
 — Teórico, $a = 25$ G, $D = 15$ G, $F = -15$ G.

Fig. 2.19 Parámetros de asimetría de las líneas individuales, A/B , y del espectro total $I'_m/I_{-5/2}$.



..... Experimental, muestra CPT.
 — Teórico, $a = 18$ G, $D = 16$ G, $F = -16$ G.

Fig. 2.20 Parámetros de asimetría de las líneas individuales, A/B , y del espectro total $I'_m/I_{-5/2}$.

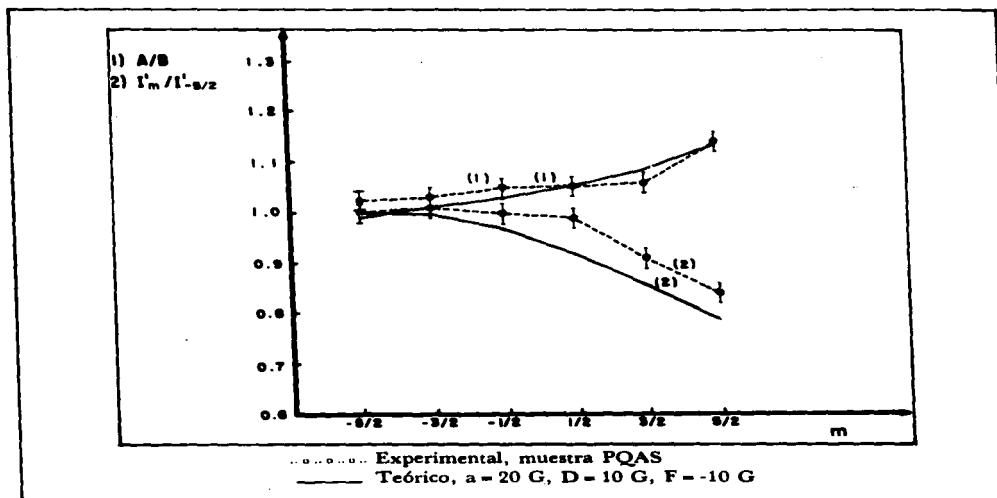


Fig. 2.21 Parámetros de asimetría de las líneas individuales, A/B, y del espectro total $I'_m/I'^{-5/2}$.

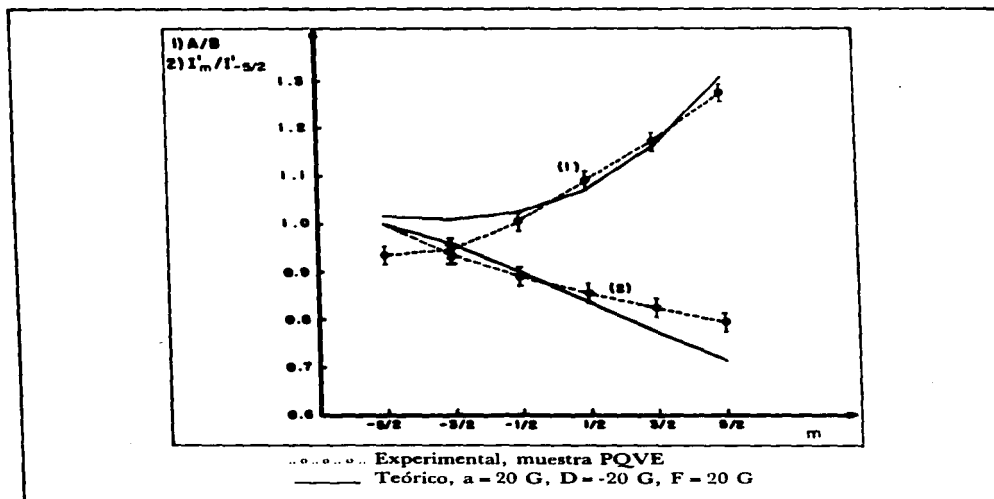


Fig. 2.22 Parámetros de asimetría de las líneas individuales, A/B, y del espectro total $I'_m/I'^{-5/2}$.

En la Fig. 2.23 se muestra el espectro simulado con los valores de los parámetros cristalinos que mejor reproducen los desdoblamientos de las líneas del espectro de la Fig. 1.7. La buena correspondencia entre teoría y experimento, aun cuando sólo es cualitativa, sugiere que estos desdoblamientos resultan del grado y forma de distorsión del campo cúbico y no de una superposición de espectros del manganeso en distintos estados de valencia.

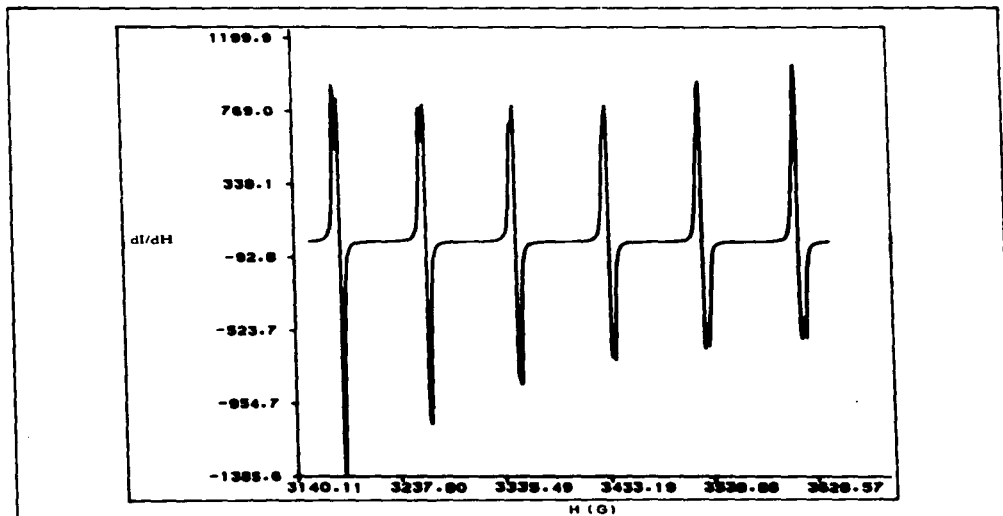


Fig. 2.23 Simulación numérica del espectro de la Fig. 1.7, utilizando $a = 30$ G, $D = 40$ G, $F = 20$ G, $A = -86.5$ G y $W = 1.5$ G.

Por otra parte, la variación de la probabilidad de transición con m en cada espectro, originada por el campo cristalino, es despreciable para los valores de los parámetros que reproducen los espectros experimentales. Esto, que puede verse fácilmente de la Fig. 2.1; también se comprobó simulando espectros con los mismos valores de los parámetros cristalinos, pero sin tomar en cuenta la probabilidad de transición; los resultados fueron esencialmente los mismos que los obtenidos tomándola en cuenta. Se concluye entonces, como en la sección 2.2, que la pérdida con m de intensidad o de amplitud pico-a-pico de las líneas hiperfinas centrales de los espectros de las Figs. 1.2, 1.3, 1.4 y 1.6, no puede atribuirse al cambio en la probabilidad de transición.

Finalmente, el acuerdo logrado entre los espectros simulados y los espectros experimentales sugiere que el medio cúbico del ión Mn^{2+} se encuentra distorsionado tetragonalmente en todas las muestras estudiadas.

2.6 DISCUSION

Las asimetrías, las variaciones con m de las amplitudes pico-a-pico y los desdoblamientos del sexteto de líneas permitidas del ión Mn^{2+} en MgO policristalino, han sido explicadas en términos de un patrón de polvos cúbico distorsionado tetragonalmente. Se plantea, por lo tanto, si las características señaladas resultan de factores inherentes a la muestra y si la explicación de éstas es única.

En este trabajo, se tuvo cuidado de eliminar los factores instrumentales que pudiesen alterar las formas de línea. Además, en muchos otros trabajos^(2,14-18) se ha reportado que el espectro central de polvos y policristales de $MgO:Mn^{2+}$ presenta asimetrías y variaciones de amplitudes pico-a-pico. Esto indica que las características de las líneas hiperfinas centrales del Mn^{2+} provienen de factores inherentes a la muestra y no de factores instrumentales.

En la simulación de espectros para diferentes juegos de parámetros cristalinos se encontró que el comportamiento de A/B con m es más sensible que el de $I'_m/I'_{5/2}$ al cambio en el valor y signo de estos parámetros. Por esta razón, primero se fijó el juego de parámetros cristalinos que mejor ajusta A/B y luego se verificó que dicho juego de parámetros reprodujera el comportamiento de $I'_m/I'_{5/2}$. El acuerdo logrado entre teoría y experimento puede considerarse satisfactorio, puesto que, muy pocos puntos de las curvas A/B teóricas quedan fuera de las barras de error experimental en las Figs. 2.19-2.22. Este acuerdo es además, independiente de la forma natural de la línea empleada. Los mismos resultados se habrían obtenido simulando los espectros con Gaussianas, ya que éstas y las Lorentzianas difieren notablemente sólo en las faldas y la parametrización de los espectros de líneas sin desdoblamientos se basó en medidas de amplitudes.

Aun cuando la evidencia experimental presentada es convincente, existe la posibilidad de que interacciones anisotrópicas de otro tipo sean las que generen la asimetría y desdoblamientos de las líneas hiperfinas centrales del Mn^{2+} en los polvos y policristales de MgO . Si se emplea, por ejemplo, un Hamiltoniano simple formado sólo del término Zeeman electrónico y del nuclear-electrónico hiperfino con anisotropía axil en el factor g y en A , respectivamente, se obtienen desdoblamientos semejantes a los de las líneas centrales del espectro de la Fig. 1.7. Este Hamiltoniano se descarta, sin embargo, debido a que además de implicar un espín electrónico efectivo $S = 1/2$, difícilmente se justifica que el ión Mn^{2+} , siendo un ión S , tenga una anisotropía en g y A detectable dentro del error experimental. Los estudios de E.R. Feher⁽³⁹⁾ demuestran, por otra parte, que el cristal de MgO se deforma al someterse a una presión uniaxial externa quedando intacta la parte cúbica del Hamiltoniano (i.e. no cambian g , a y A) y que el efecto de la presión es más pronunciado a lo largo de los ejes cúbicos. Apoyándose en estos estudios, se concluye que la explicación de las características de las líneas hiperfinas centrales del Mn^{2+} en polvos y policristales de MgO mediante un Hamiltoniano cúbico distorsionado tetragonalmente, es la explicación más viable aunque probablemente no la única.

El espectro del cristal pulverizado y tamizado (muestra CPT) Fig. 1.3, se presta a interesantes discusiones.

Se han estudiado espectros ESR del Mn^{2+} en el monocristal y en los policristales de MgO y no se han observado, en los primeros, sitios de simetría distinta a la cúbica ni, en los segundos, singularidades adicionales a esta simetría⁽¹¹⁾. De estos estudios se ha concluido que si el ión Mn^{2+} ocupa sitios de simetría cúbica en el monocristal también los ocupa en el polvo. Se ha señalado⁽⁴⁰⁾, asimismo, que puesto que no se observan distorsiones a la simetría cúbica, en caso de existir éstas, deben ser muy pequeñas en número y magnitud, es decir, los parámetros axiales deben ser mucho menores que el parámetro cúbico y deben perturbar muy ligeramente a un número minoritario de iones de manganeso.

Sin embargo, los estudios anteriores⁽¹¹⁾ se limitan a analizar las posiciones de los hombros y divergencias de las transiciones exteriores ($M = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) ignorando las deformaciones de las transiciones centrales ($M = \pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) que en el trabajo presente y en otros⁽¹⁴⁻¹⁸⁾ no se han podido explicar con sólo simetría cúbica. Las tres líneas centrales de campo alto del espectro de la muestra CPT, en particular, tienen una relación $A/B > 1$ (Tabla 1.3) que nunca resulta con un potencial puramente cúbico independientemente del valor y signo del parámetro a . En consecuencia, se ha supuesto aquí que el campo cúbico se distorsiona al pulverizarse el monocristal. Esta suposición se apoya en los estudios de E.R. Feher⁽³⁹⁾ ya citados y en los de Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ que indican que las líneas centrales de cristales molidos se deforman, aun en ausencia de presión exterior adicional.

La distorsión del campo cubico de los policristales podría producirse por la superficie de los granos o por las deformaciones ("strains") debidas a dislocaciones y otras imperfecciones del cristal⁽⁴¹⁾. Se ha argumentado⁽⁴⁰⁾ que el número de iones de Mn^{2+} en la superficie de los policristales provenientes de moler el monocristal por técnicas convencionales (tomando el diámetro promedio de $\sim .06$ mm de los de la muestra CPT) es extremadamente pequeño. Se sabe⁽¹⁰⁾, sin embargo, que las partículas reales tienen una superficie desarrollada rica en diferentes tipos de defectos y que la deformación plástica aumenta con la disminución del tamaño de la partícula especialmente por debajo de los 0.1 mm. En los polvos comprimidos mecánicamente se ha detectado la presencia de defectos por técnicas de rayos-X⁽¹⁴⁻¹⁸⁾ y se ha encontrado que la sensibilidad de las transiciones centrales del espectro ESR del Mn^{2+} a las dislocaciones de la red es considerablemente superior⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ con relación al ensanchamiento experimentado por las líneas de rayos-X. Los estudios de Vlasova et al.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ indican que el proceso de deformación de las partículas comienza a bajas presiones (≈ 0.5 GPa) y que la presencia de defectos en la superficie puede ser la generadora de dislocaciones a estas presiones. El valor del parámetro axil de segundo grado que reproduce las características de las líneas centrales del espectro de la Fig. 1.3 corresponde a una presión sobre la muestra policristalina de ~ 0.7 GPa según la Fig. 2 de la referencia (18). En el proceso de pulverización del monocristal probablemente se alcanzó la presión anterior, puesto que, sólo para fracturar el monocristal se requiere aplicar presiones superiores a 0.2 GPa.

Las características del espectro del cristal molido dependen del cristal original y de la forma en que éste se pulverizó^(14,15) por lo que, es factible que espectros de muestras de otros investigadores se interpreten satisfactoriamente con sólo simetría cúbica.

El hecho de que el espectro de la Fig. 1.3 muestre señales de las transiciones de estructura fina exteriores que puedan interpretarse como hombros y divergencias debidas a una simetría puramente cúbica⁽¹¹⁾, no implica necesariamente que todos los iones del Mn^{2+} se encuentren en un campo de sólo simetría cúbica. Queda entonces abierta la posibilidad de que la superposición de espectros de iones de Mn^{2+} en diferentes simetrías reproduzca el espectro de la muestra CPT. Sería interesante realizar estudios en el futuro, observando tanto las transiciones exteriores como las centrales, para determinar si hay distorsiones del campo cúbico en el monocristal y el grado en que se perdería la simetría cúbica por el proceso de la pulverización. Convendría, asimismo, hacer medidas de área específica en los policristales para saber si el efecto de superficie es importante y emplear técnicas de microscopia electrónica y de rayos-X que, aunque menos sensibles a la presencia de defectos que la técnica de ESR, ayudarían a entender los cambios debidos a la pulverización del monocristal además de ampliar la evidencia experimental presentada.

Por otra parte, los espectros de los polvos preparados químicamente (PQ) no muestran rastro de las transiciones laterales, lo que podría indicar una distribución de valores del campo axil en estos polvos. Esta distribución de valores borraría por completo las transiciones exteriores⁽⁴²⁾ sin afectar de la misma manera a las transiciones centrales porque sus posiciones en campo magnético no contienen términos de primer orden en el campo cristalino (Ec. 25). Una distribución de valores del campo axil, quedaría justificada, si este campo se originara en el campo de deformaciones del cristal (strain-field) o en la proximidad a la superficie.

Se ha señalado⁽⁴⁰⁾ también que radicales OH^- provenientes del proceso químico de preparación y localizados como primeros vecinos de los iones Mn^{2+} podrían producir la distorsión del campo cúbico, en cuyo caso, los valores de los parámetros axiales serían únicos.

Independientemente del origen de la distorsión del campo cúbico y de las conclusiones que puedan alcanzarse con estudios más detallados de los cristales de MgO molidos, este trabajo indica que las asimetrías y desdoblamientos del sexteto de líneas permitidas centrales del ión Mn^{2+} requieren de algo más que un patrón cúbico de polvos para explicarse.

Conclusiones

Se demostró que la probabilidad de las transiciones hiperfinas centrales, de cualquier ión con espín electrónico $S > \frac{1}{2}$ en cualquier campo cristalino, depende de potencias pares del número cuántico nuclear m . Una variación cuadrática en m de las intensidades de las líneas centrales no puede, entonces, revelar la simetría del sitio del ión paramagnético.

También se demostró que las asimetrías, las variaciones con m de las amplitudes pico-a-pico y los desdoblamientos del sexteto de líneas permitidas del ión Mn^{2+} en MgO policristalino, pueden entenderse simplemente como un efecto del patrón de polvos; es decir, como provenientes de la orientación al azar de los espines en la muestra. Se encontró asimismo que en los espectros de $MgO:Mn^{2+}$ policristalino las intensidades, ya sea que estén representadas por la doble integral o por la amplitud pico-a-pico de las líneas ESR, varían según un mecanismo diferente al del cambio en la probabilidad de transición producido por otros campos cristalinos adicionales al campo cúbico normal del cristal. En consecuencia, los valores grandes de los parámetros cristalinos no-cúbicos que se obtienen al aplicar el método de Allen⁽²⁸⁾, basado en la variación de intensidades debida al cambio en la probabilidad de transición, son esencialmente incorrectos.

Además, la espectroscopía ESR es muy sensible al efecto del patrón de polvos sobre la forma de línea, ya que responde directamente a la pendiente de las curvas de absorción. En consecuencia, la parametrización de los espectros de los polvos de $MgO:Mn^{2+}$ realizada aquí en base a las características dependientes de la forma, tales como las asimetrías y las amplitudes pico-a-pico, resulta más confiable que la que pueda realizarse en base a las intensidades. Estas últimas tienden en general a desvanecerse en el amplio intervalo de campo magnético en el que se distribuyen los espines y difícilmente se obtienen del espectro de un polvo sin cometer errores apreciables^(2,43-45).

Finalmente, se concluye que las características de los espectros de las muestras policristalinas de $MgO:Mn^{2+}$, estudiadas en este trabajo, se explican mejor incluyendo el término axil de cuarto grado en el Hamiltoniano de espín cúbico con distorsión tetragonal y que, para reproducirlas, se requiere aproximar el campo de resonancia hasta el tercer orden de perturbaciones.

Apéndices

APENDICE 1

Factores $\rho \langle Mm | S_+ + S_- | M-1m \rangle_\rho$ y $[1 - \frac{1}{2} \sum_i (a_i^2 + b_i^2)]$, que intervienen en la expresión para la probabilidad de las transiciones permitidas, calculados a primer orden de perturbaciones para cualquier ión de espín electrónico $S > \frac{1}{2}$ en un potencial cristalino V de simetría arbitraria.

$$\begin{aligned}
 \rho \langle Mm | S_+ + S_- | M-1m \rangle_\rho &= h(-M) + \sum_{k=2}^{2S} (1/2H) [h(-M+1) \langle M | V_k^2 | M-2 \rangle \\
 &\quad - h(M) \langle M+1 | V_k^2 | M-1 \rangle] \\
 &- \sum_{k=2}^{2S} (1/H^2) [h(-M) \langle M | V_k^1 | M-1 \rangle \langle M | V_k^1 | M-1 \rangle] \\
 &+ \sum_{k=2}^{2S} \sum_{q=1}^k (1/qH)^2 [h(-M-q) \langle M | V_k^{(q)*} | M+q \rangle \langle M+q-1 | V_k^1 | M-1 \rangle \\
 &\quad + h(-M+q) \langle M | V_k^q | M-q \rangle \langle M-q-1 | V_k^{(q)*} | M-1 \rangle] \\
 &+ \sum_{k=4}^{2S} \sum_{q=1}^{k-2} (1/q(q+2)H^2) [h(M+q) \langle M | V_k^{(q)*} | M+q \rangle \\
 &\quad \langle M+q+1 | V_k^{(q+2)} | M-1 \rangle + h(-M+q+1) \\
 &\quad \langle M | V_k^{(q+2)} | M-q-2 \rangle \langle M-q-1 | V_k^{(q)*} | M-1 \rangle] \\
 &+ (A^2 h(-M)/2H^2) \{ [h^2(-M)-1] \{ [I(I+1) - m^2] - m(2M-1) \} \\
 &+ \sum_{k=2}^{2S} [(u_k^1)^2 + (v_k^1)^2] [h(-M)] \{ [I(I+1) - m^2] / 2H^2 [M(M-1)] \\
 &\quad \{ h(\pm M) \langle M | O_k^1 | M \pm 1 \rangle + [\pm h(-M) \langle M | O_k^1 | M-1 \rangle \\
 &\quad \mp h(-M+1) \langle M-1 | O_k^1 | M-2 \rangle] \} \} \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

En la ecuación (A1), el doble signo indica que el término con el signo superior debe agregarse al término con el signo inferior, se aplica la ecuación (10) y los demás símbolos tienen el siguiente significado:

$$V_k^a = (u_k^a + iv_k^a) O_k^a$$

$$V_k^{(a)*} = (u_k^a - iv_k^a) O_k^a \quad (\text{A.2})$$

$$h(M) = [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2}$$

$$h(-M) = [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} = h(M-1)$$

$$h(-M+1) = [S(S+1) - (M-1)(M-2)]^{1/2} = h(M-2)$$

$$h(M+q) = [S(S+1) - (M+q)(M+q+1)]^{1/2}$$

$$h(-M-q) = [S(S+1) - (M+q)(M+q-1)]^{1/2} = h(M+q-1)$$

$$h(-M+q) = [S(S+1) - (M-q)(M-q-1)]^{1/2} = h(M-q-1)$$

$$h(-M+q+1) = [S(S+1) - (M-q-1)(M-q-2)]^{1/2} = h(M-q-2) \quad (\text{A.3})$$

Por otra parte,

$$\begin{aligned} [1 - 1/2 \sum_i (a_i^2 + b_i^2)] &= 1 - 1/2 \left\{ \sum_{k=2}^{2g} \sum_{q=1}^k (1/qH)^2 (|\langle M+q | V_k^a | M \rangle|^2 + |\langle M-1 | V_k^a | M-q-1 \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + |\langle M | V_k^a | M-q \rangle|^2 + |\langle M+q-1 | V_k^a | M-1 \rangle|^2) \right. \\ &\quad \left. + (A^2/2H^2) ([2(h^2(M) + 2M) - 1] [I(I+1) - m^2] - m[2M-1]) \right. \\ &\quad \left. + (1/2H^2) \sum_{k=2}^{2g} [(u_k^1)^2 + (v_k^1)^2] [I(I+1) - m^2] (|\langle M | O_k^1 | M+1 \rangle|^2 h^2(M)/M^2 \right. \\ &\quad \left. + |\langle M-1 | O_k^1 | M-2 \rangle|^2 h^2(-M+1)/(M-1)^2 \right. \\ &\quad \left. + |\langle M | O_k^1 | M-1 \rangle|^2 h^2(-M)[2M(M-1) + 1]/[M(M-1)]^2 \right. \\ &\quad \left. - 2h(-M) \langle M | O_k^1 | M-1 \rangle [\langle M | O_k^1 | M+1 \rangle h(M)/M^2 \right. \\ &\quad \left. + \langle M-1 | O_k^1 | M-2 \rangle h(-M+1)/(M-1)^2] \right\} \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

El significado de los símbolos en la ecuación (A4), está dado por las ecuaciones (10), (A2) y (A3).

En las ecuaciones (A1) y (A4) los parámetros de campo cristalino y de estructura hiperfina se dividieron entre $g\beta$ para expresarse en unidades de campo magnético.

APENDICE 2

Energías a primero, segundo y tercer orden de perturbaciones del ión Mn^{2+} en un campo cúbico distorsionado tetragonalmente.

Los eigenvalores del Hamiltoniano de espín cúbico-axil completo calculados a primero, $E_{Mm}^{(1)}$, segundo, $E_{Mm}^{(2)}$ y tercer, $E_{Mm}^{(3)}$, orden de perturbaciones son:

$$E_{Mm}^{(1)} = c_0 \langle M | O_0^0 | M \rangle + d_0 \langle M | O_2^0 | M \rangle + AMm \quad (A.5)$$

$$\begin{aligned} E_{Mm}^{(2)} = & \mp (1/H_0) |c_1^{\mp} \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle - d_1 \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle|^2 \\ & \mp (1/2 H_0) |c_2^{\mp} \langle M | O_2^2 | M \pm 2 \rangle + d_2 \langle M | O_2^2 | M \pm 2 \rangle|^2 \\ & \mp (1/3 H_0) |c_3^{\mp} \langle M | O_2^3 | M \pm 3 \rangle|^2 \mp (1/4 H_0) |c_4^{\mp} \langle M | O_2^4 | M \pm 4 \rangle|^2 \\ & \mp (A^2/4 H_0) [h^2 (\pm M) f(\mp m)] \end{aligned} \quad (A.6)$$

$$\begin{aligned} E_{Mm}^{(3)} = & (1/H_0^2) |c_1^{\mp} \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle - d_1 \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle|^2 |e(M, \pm m) \\ & + c_0 \langle M \pm 1 | O_0^0 | M \pm 1 \rangle + d_0 \langle M \pm 1 | O_2^0 | M \pm 1 \rangle + h^2 (\pm M) (Am/2M) | \\ & + (1/4 H_0^2) |c_2^{\mp} \langle M | O_2^2 | M \pm 2 \rangle + d_2 \langle M | O_2^2 | M \pm 2 \rangle|^2 |e(M, \pm 2m) \\ & + c_0 \langle M \pm 2 | O_0^0 | M \pm 2 \rangle + d_0 \langle M \pm 2 | O_2^0 | M \pm 2 \rangle | \\ & + (1/9 H_0^2) |c_3^{\mp} \langle M | O_2^3 | M \pm 3 \rangle|^2 |e(M, \pm 3m) + c_0 \langle M \pm 3 | O_0^0 | M \pm 3 \rangle \\ & + d_0 \langle M \pm 3 | O_2^0 | M \pm 3 \rangle | + (1/16 H_0^2) |c_4^{\mp} \langle M | O_2^4 | M \pm 4 \rangle|^2 |e(M, \pm 4m) \\ & + c_0 \langle M \pm 4 | O_0^0 | M \pm 4 \rangle + d_0 \langle M \pm 4 | O_2^0 | M \pm 4 \rangle | \\ & + (1/4 H_0^2) [A^2 h^2 (\pm M) f^2(\mp m)] |e(M, \pm m) + c_0 \langle M \pm 1 | O_0^0 | M \pm 1 \rangle \\ & + d_0 \langle M \pm 1 | O_2^0 | M \pm 1 \rangle \mp A (M \pm 1) | + 2R_0 [c_1^{\mp} \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -d_1 \langle M | O_2^1 | M \pm 1 \rangle \{ [c_1^\mp \langle M \pm 1 | O_4^1 | M \pm 2 \rangle - d_1 \langle M \pm 1 | O_2^1 | M \pm 2 \rangle] \\
& \quad [c_2^\pm \langle M \pm 2 | O_4^1 | M \rangle + d_2 \langle M \pm 2 | O_2^1 | M \rangle] / 2H_0^2 \\
& - [c_3^\pm \langle M \pm 1 | O_4^1 | M \mp 2 \rangle] [c_2^\mp \langle M \mp 2 | O_4^1 | M \rangle + d_2 \langle M \mp 2 | O_2^1 | M \rangle] / 2H_0^2 \\
& + [c_2^\mp \langle M \pm 1 | O_4^1 | M \pm 3 \rangle + d_2 \langle M \pm 1 | O_2^1 | M \pm 3 \rangle] [c_3^\pm \langle M \pm 3 | O_4^1 | M \rangle] / 3H_0^2 \\
& - [c_4^\pm \langle M \pm 1 | O_4^1 | M \mp 3 \rangle] [c_3^\mp \langle M \mp 3 | O_4^1 | M \rangle] / 3H_0^2 \\
& + [c_3^\mp \langle M \pm 1 | O_4^1 | M \pm 4 \rangle + [c_4^\pm \langle M \pm 4 | O_4^1 | M \rangle] / 4H_0^2 \\
& - 2R_0 [c_1^- \langle M | O_4^1 | M + 1 \rangle - d_1 \langle M | O_2^1 | M + 1 \rangle] \{ [c_2^+ \langle M + 1 | O_4^1 | M - 1 \rangle \\
& \quad + d_2 \langle M + 1 | O_2^1 | M - 1 \rangle] [c_1^- \langle M - 1 | O_4^1 | M \rangle - d_1 \langle M - 1 | O_2^1 | M \rangle] / H_0^2 \\
& \quad + [c_1^+ \langle M | O_4^1 | M - 1 \rangle - d_1 \langle M | O_2^1 | M - 1 \rangle] [Ah(M)h(-M)_m] / 2H_0^2 \\
& + 2R_0 [c_2^\mp \langle M | O_4^1 | M \pm 2 \rangle + d_2 \langle M | O_2^1 | M \pm 2 \rangle] \{ [c_1^\mp \langle M \pm 2 | O_4^1 | M \pm 3 \rangle \\
& \quad - d_1 \langle M \pm 2 | O_2^1 | M \pm 3 \rangle] [c_3^\pm \langle M \pm 3 | O_4^1 | M \rangle] / 6H_0^2 \\
& \quad + [c_2^\mp \langle M \pm 2 | O_4^1 | M \pm 4 \rangle + d_2 \langle M \pm 2 | O_2^1 | M \pm 4 \rangle] [c_4^\pm \langle M \pm 4 | O_4^1 | M \rangle] / 8H_0^2 \\
& - 2R_0 [c_2^- \langle M | O_4^1 | M + 2 \rangle + d_2 \langle M | O_2^1 | M + 2 \rangle] [c_4^+ \langle M + 2 | O_4^1 | M - 2 \rangle] \\
& \quad [c_2^- \langle M - 2 | O_4^1 | M \rangle + d_2 \langle M - 2 | O_2^1 | M \rangle] / 4H_0^2 \\
& + 2R_0 [c_3^\mp \langle M | O_4^1 | M \pm 3 \rangle] \{ [c_1^\mp \langle M \pm 3 | O_4^1 | M \pm 4 \rangle - d_1 \langle M \pm 3 | O_2^1 | M \pm 4 \rangle] \\
& \quad [c_4^\pm \langle M \pm 4 | O_4^1 | M \rangle] / 12H_0^2 \} \tag{A.7}
\end{aligned}$$

En la ecuación (A.7) el símbolo Re indica que debe tomarse la parte real del término al que afecta y

$$e(M, \pm nm) = -c_0 \langle M | O_4^0 | M \rangle - d_0 \langle M | O_2^0 | M \rangle \pm Anm \tag{A.8}$$

donde $n=1,2,3,4$

En las ecuaciones (A.6) y (A.7), el signo doble indica que el término con el signo superior debe agregarse al término con el signo inferior, se aplican las ecuaciones (A.3) y

$$f(m) = [I(I+1) - m(m+1)]^{1/2}$$

(A.9)

$$f(-m) = [I(I+1) - m(m-1)]^{1/2} = f(m-1)$$

En las ecuaciones (A.5), (A.6) y (A.7), el significado de los símbolos restantes está dado por las ecuaciones (6), (9), (10) y (11). Los parámetros de campo cristalino y de estructura hiperfina se dividieron entre $g\beta$ para expresarse en unidades de campo magnético.

Bibliografía

Bibliografía

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 1) G.J. Wolga and R. Tseng, *Phys. Rev.* **120**, 408 (1960).
- 2) D. Cordischi, R.L. Nelson, and A.J. Tench, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2740 (1969).
- 3) T. Yamamura, A. Hasegawa, Y. Yamada and Masaji Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3377 (1970).
- 4) S. Benbenek, *Bull. Acad. Pol. Sci., S. Sc. Chim.* **XX**, 1107 (1972).
- 5) J.P. René Asomoza Palacio, Tesis Profesional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN (1972).
- 6) E.G. Derouane and V. Indovina, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **82**, 645 (1973).
- 7) E.G. Derouane, J. Thelen and V. Indovina, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **82**, 657 (1973).
- 8) J. Jesús Castro Tello, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias, UNAM (1974).
- 9) K. Dräger, *Z. Naturforsch.* **31a**, 123 (1976).
- 10) S. Eidels-Dubovoi and V. Beltrán-López, *J. Magn. Reson.* **32**, 441 (1978).
- 11) J. Rubio O., E. Muñoz P., J. Boldú O., Y. Chen, and M.M. Abraham, *J. Chem. Phys.* **70**, 633 (1979).
- 12) V. Beltrán-López and J. Castro-Tello, *J. Magn. Reson.* **39**, 437 (1980).
- 13) J. García-Martínez, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias, UNAM (1980).
- 14) U. Kretzschmar, I. Ebert, U. Steinike, H.-P. Hennig, *Crystal Res. & Technol.* **16**, 949 (1981).
- 15) U. Kretzschmar, I. Ebert, U. Steinike, H.-P. Hennig, *Crystal Res. & Technol.* **17**, 257 (1982).
- 16) M.V. Vlasova, S.I. Gorbachuk, N.G. Kakazei, V.M. Mel'nik, *Ukr. Fiz. Zhur.* **27**, 1201 (1982).
- 17) M.V. Vlasova, S.I. Gorbachuk, S.N. Gromyko, N.G. Kakazei, V.M. Mel'nik, I.N. Frantsevich and M.M. Ristić, *Bull. Soc. Chim. Beog.* **47**, 111 (1982).
- 18) M.V. Vlasova, S.I. Gorbachuk, N.G. Kakazei, M.M. Ristić, *J. Mater. Sci.* **18**, 245 (1983).
- 19) I.B. Goldberg, *J. Magn. Reson.* **32**, 233 (1978).
- 20) A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", p. 134. Oxford Univ. Press (Clarendon), Oxford, 1970.
- 21) K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.* **65**, 209 (1952).
- 22) V. Lupei, A. Lupei and I. Ursu, *Rev. Roum. Phys.*, T. 13 (4), 327 (1968).
- 23) A.R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics", p. 6 y 58. Princeton, Princeton University Press, 1960.

- 24) W. Gordy, "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", p. 93 y 95. John Wiley & Sons, Inc. 1980.
- 25) E.U. Condon and G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", p. 34. Cambridge University Press, Cambridge, 1967.
- 26) M.T. Hutchings, *Solid State Phys.*, **16**, 227 (1964).
- 27) H.A. Buckmaster, *Canad. J. Phys.* **40**, 1670 (1962).
- 28) B.T. Allen, *J. Chem Phys.* **43**, 3820 (1965).
- 29) B. Bleaney and R.S. Rubins, *Proc. Phys. Soc. London* **77**, 103 (1961).
- 30) J.H. van Vleck, "Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Clarendon Press, Oxford, 1932.
- 31) H.W. de Wijn and R.F. van Balderen, *J. Chem. Phys.* **46**, 1381 (1967).
- 32) G. D. Markham, B.D. Nageswara Rao, and G. H. Reed, *J. Magn. Reson.* **33**, 595 (1979).
- 33) P.C. Taylor, J.F. Baugher and H.M. Kriz, *Chem. Rev.* **75**(2), 203 (1975).
- 34) El programa es una modificación, para su uso en este trabajo, de un programa elaborado por J. Castro-Tello.
- 35) D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware, and P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **48**, 5158 (1967).
- 36) P.C. Taylor and P.J. Bray, *J. Magn. Reson.* **2**, 305 (1970).
- 37) J. Jiménez M, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias, UNAM (1982).
- 38) V. Beltrán-López and J. Jiménez M, *J. Magn. Reson.* **48**, 302 (1982).
- 39) E.R. Feher, *Phys. Rev.* **136**, A145 (1964).
- 40) J.L. Boldú O., comunicación personal.
- 41) A.M. Stoneham, *Proc. Phys. Soc.* **69**, 909 (1966); A.M. Stoneham, *J. Phys. C* **1**, 565 (1968).
- 42) J. Kliava and J. Purāns, *J. Magn. Reson.* **40**, 33 (1980).
- 43) R. Aasa and T. Vännngard, *J. Magn. Reson.* **19**, 308 (1975).
- 44) G. Van Veen, *J. Magn. Reson.* **30**, 91 (1978).
- 45) G.A. Korteweg and L.L. van Reijen, *J. Magn. Reson.* **42**, 429 (1981).