

Tesis de Posgrado

Interacción spin-red de iones en cristales de baja simetría

Barberis, Gaston E.

1975

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Barberis, Gaston E.. (1975). Interacción spin-red de iones en cristales de baja simetría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1468_Barberis.pdf

Cita tipo Chicago:

Barberis, Gaston E.. "Interacción spin-red de iones en cristales de baja simetría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1468_Barberis.pdf

1468
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

INTERACCION SPIN - RED
DE IONES EN
CRISTALES DE BAJA SIMETRIA

TESIS DOCTORAL

1975

GASTÓN E. BARBERIS

A mi esposa, con cariño

G.E.B.

RESUMEN - Se estudió el efecto de corrimientos de línea de RPE por efecto de presiones uniaxiales en el sistema diluido Mn^{2+} en calcita monocristalina, y los anchos de línea de RPE en monocristales de calcita y chelita con impurezas sustitucionales de Mn^{2+} . Los resultados experimentales se analizaron en base a la teoría del hamiltoniano spin-red, dirigiendo el interés de este trabajo fundamentalmente al análisis de las simetrías puntuales. El probable origen de los anchos de línea se analizó en base a distintos modelos, y se discute en el texto una manera de usar mediciones de anchos, posiciones y corrimientos por presiones axiales para decidir respecto de la simetría puntual de iones magnéticos en una red cristalina.

INDICE

Capítulo I - Introducción	pag. 1
Capítulo II - Desarrollo de los experimentos	pag. 5
2.1. Equipo experimental	pag. 5
2.1.1. Equipos de RPE utilizados	pag. 5
2.1.2. Torre de presiones	pag. 6
2.1.3. Equipo auxiliar	pag. 10
2.2. Muestras utilizadas	pag. 12
2.2.1. Muestras de CO_3Ca a las que se aplicó presiones	pag. 13
2.2.2. Muestras de CO_3Ca en las que se midió anchos de línea de RPE	pag. 15
2.2.3. Muestras de WO_4Ca	pag. 15
2.2.4. Pulimento de las muestras	pag. 16
Capítulo III - Teoría fenomenológica	pag. 17
3.1. Hamiltoniano de la interacción spin-red	pag. 17
3.1.1. Obtención del hamiltoniano spin-red	pag. 18
3.1.2. Representaciones irreducibles complejas conjugadas ...	pag. 22
3.1.3. Equivalencias entre diferentes expresiones del hamil- toniano spin-red	pag. 24
3.2.1. Consideraciones cristalográficas respecto de los si- tios del Ca^{2+} en CO_3Ca	pag. 26
3.2.2. Análisis de las constantes del hamiltoniano spin-red del Mn^{2+} en CO_3Ca desde el punto de vista de la sime- tría	pag. 30
3.2.3. Coeficientes spin-red de cuarto orden	pag. 35
3.3. Anchos de línea	pag. 38

3.3.1. Análisis fenomenológico de la variación angular de anchos de línea de RPE	pag.	38
3.3.2. Análisis de los anchos de línea motivados por deformaciones al azar en el cristal	pag.	40
Capítulo IV - Cálculos necesarios para la interpretación de los datos experimentales	pag.	43
4.1. Introducción	pag.	43
4.2. Variación de la posición de línea con la presión aplicada para Mn^{2+} en CO_3Ca	pag.	43
4.2.1. Presión aplicada paralela al eje c	pag.	44
4.2.2. Presión aplicada sobre una cara de clivaje	pag.	45
4.2.3. Presión perpendicular a dos caras de clivaje	pag.	52
4.3. Anchos de línea del Mn^{2+} en calcita	pag.	56
4.3.1. Variación del ancho de línea con el ángulo azimutal ..	pag.	57
4.3.2. Variación del ancho de línea con el ángulo θ	pag.	58
4.3.3. Variación del ancho de línea con el ángulo medido en un plano paralelo a una cara de clivaje	pag.	59
4.3.4. Variación del ancho de línea en un plano perpendicular a dos caras de clivaje	pag.	59
4.4. Anchos de línea del Mn^{2+} en WO_4Ca	pag.	60
4.4.1. Variación del ancho de línea con el ángulo azimutal ..	pag.	61
Capítulo V - Mediciones y resultados	pag.	62
5.1. Introducción	pag.	62
5.2. Procesamiento de los datos experimentales	pag.	62
5.3. Constantes spin-red del Mn^{2+} en CO_3Ca	pag.	66

5.3.1. Constantes del modo A	pag.	67
5.3.2. Presiones aplicadas a una cara de clivaje	pag.	67
5.3.3. Presión aplicada a una superficie perpendicular a dos caras de clivaje	pag.	73
5.3.4. Cálculo de las constantes spin-red	pag.	77
5.4. Anchos de línea del Mn^{2+} en CO_3Ca	pag.	78
5.4.1. Variación azimutal	pag.	79
5.4.2. Variación del ancho de línea con el ángulo θ	pag.	81
5.4.3. Anchos de línea en un plano paralelo a una cara de clivaje	pag.	83
5.4.4. Variación del ancho de línea en un plano perpendicular a dos caras de clivaje	pag.	84
5.5. Anchos de línea de Mn^{2+} en WO_4Ca	pag.	85
5.6. Dependencia del ancho de línea del Mn^{2+} con la tempera- tura	pag.	87
5.6.1. Calcita	pag.	87
5.6.2. Chelita	pag.	87
Capítulo VI - Interpretación de los resultados experimenta- les	pag.	89
6.1. Ejes principales del campo eléctrico cristalino y su re- lación con los ejes del espectro de RPE	pag.	89
6.2. Simetría del cristal de calcita sometido a tensiones ...	pag.	93
6.3. Coeficientes spin-red de segundo orden en CO_3Ca	pag.	98
6.3.1. Coeficientes C_i^j	pag.	98
6.3.2. Coeficientes C_{ij}^k	pag.	102

6.4. Anchos de línea	pag. 110
6.4.1. Anchos de línea del Mn^{2+} en CO_3Ca	pag. 111
6.4.2. Anchos de línea del Mn^{2+} en WO_4Ca	pag. 113
Capítulo VII - Conclusiones	pag. 116
Agradecimientos	pag. 120
Apéndice I - Tablas de caracteres de representaciones irredu- cibles de los grupos puntuales S_4 y S_6	pag. 121
Apéndice II - Operadores base de representaciones irreduci- bles en los grupos puntuales S_4 y S_6	pag. 122
Apéndice III - Equivalencia entre expresiones del hamiltonia- no spin-red	pag. 127
Bibliografía	pag. 129

CAPITULO I

INTRODUCCION

La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) ha sido utilizada, desde sus comienzos en la década del 40, para estudiar impurezas paramagnéticas sustitucionales en cristales diamagnéticos.

Son posibles dos puntos de vista en la interpretación de las mediciones. Uno de ellos consiste en analizar los resultados para interpretar el efecto del campo cristalino eléctrico creado por la red en el sitio del ión magnético, e interpretar así el efecto del campo sobre los niveles de energía del ión, lo que conduce a un mejor conocimiento del ión magnético; el otro punto de vista consiste en utilizar el espectro de RPE del ión magnético para estudiar localmente al cristal, analizando particularmente la simetría puntual creada en su entorno por la red cristalina.

Los espectros de RPE existen debido a que el ión magnético transfiere energía a la red cristalina, lo que permite en la observación estática de una línea de RPE, transferir energía de microondas al ión magnético, que a su vez lo entrega a la red cristalina en forma de vibraciones.

La interacción de las vibraciones térmicas de la red cristalina con los niveles de energía del ión magnético, llamada interacción spin-red, ha sido de interés anterior a las primeras mediciones de resonancia, y se origina en varios trabajos de la década

del 30 (Wa-1, HT-1, VV-1, etc.).

La mayor parte del esfuerzo fue dirigido a la interpretación de la interacción eléctrica de la red con los niveles magnéticos del ión sustitucional, y se midió fundamentalmente tiempos de relajación spin-red (T_1). En la búsqueda de este tipo de información; el desarrollo del Maser aumentó el interés de este tipo de mediciones por su aplicación tecnológica.

La dificultad de interpretación de los resultados experimentales en todas las mediciones de resonancia paramagnética electrónica dio lugar al desarrollo de un formalismo fenomenológico conocido con el nombre de hamiltoniano de spin (Pr-1) para explicar la interacción estática del campo cristalino con los niveles de energía del ión magnético. En forma similar, Van Vleck (VV-1) desarrolló un hamiltoniano fenomenológico para interpretar la parte dinámica de tal interacción, que se conoce como hamiltoniano spin-red y cuyos parámetros se llaman coeficientes spin-red. La medición de estos coeficientes se puede efectuar por dos métodos distintos que consisten en la aplicación de presiones para inducir deformaciones en el cristal, midiendo simultáneamente los espectros de RPE del mismo, y la técnica de resonancia paramagnética acústica, que consiste en introducir vibraciones en el cristal, y medir la absorción de fonones por los iones magnéticos, de igual modo que se mide la absorción de microondas. Estos métodos se originaron en trabajos de E. R. Feher (Fe-1) y de Tucker (Tu-1) respectivamente.

En particular, la aplicación de presiones axiales en el

crystal, que permite introducir en el mismo las deformaciones que se originan en el tensor de tensiones, ha resultado particularmente efectiva para la medición de los coeficientes spin-red en cristales cúbicos. La alta simetría de los mismos hace que el número de parámetros a medir sea pequeño; para el caso de iones del grupo del hierro solo aparecen cinco parámetros en el hamiltoniano spin-red, lo que hace que el problema sea relativamente sencillo de resolver. No lo es tanto en iones de las tierras raras, pero de cualquier modo tanto el formalismo como el experimento han sido efectuados con buen éxito (O-1).

Mucho menos se ha realizado en cristales huéspedes de bajas simetrías. Para una simetría trigonal baja, (C_3, S_6) son veintiocho los parámetros que aparecen en el hamiltoniano spin-red, para iones del grupo del hierro, de los cuales diez son de segundo orden. Algunos trabajos aislados (Da-2, HD-1, ...) han aparecido en la bibliografía, pero en su mayoría solo miden algunos de los coeficientes spin-red con algún objeto definido.

Cuando los iones magnéticos son estados S, el campo eléctrico cristalino es incapaz por sí solo de romper la degeneración magnética del estado S; es necesario otro tipo de interacción, y mucho se ha hecho sobre el cálculo de tales mecanismos. Wybourne (Wy-2) para el grupo del hierro y Oseroff (O-1) para tierras raras efectuaron cálculos muy completos, aunque el éxito de la teoría es aún relativo para la interpretación de resultados experimentales.

Otro punto de vista totalmente diferente es posible en la

utilización de los resultados. Tanto los espectros de resonancia como el efecto de las presiones sobre el cristal reflejan la simetría puntual del ión sustitutivo, y permiten al observador, mediante consideraciones de simetría, analizar el cristal desde el punto de observación que es el ión magnético. Relativamente poco se ha hecho en este campo, que aplica la aguda herramienta que es la técnica de presiones en RPE a este objetivo.

Nos propusimos estudiar el ión Mn^{2+} en cristales huéspedes de baja simetría, y analizar sistemáticamente dichas simetrías para crear de algún modo pautas para el análisis en otros sistemas. Para ello medimos $Mn^{2+}:WO_4Ca$ por espectrometría de RPE y $Mn^{2+}:CO_3Ca$ por tensiones uniaxiales. En este último caso obtuvimos todos los parámetros spin-red de segundo orden y los interpretamos desde el punto de vista de la simetría.

CAPITULO II

DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS

2.1.- Equipo experimental

Para realizar este trabajo fue necesario emplear diferentes métodos de medición, el más importante de los cuales fue la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Detallamos a continuación las partes del equipo cuyo desarrollo nosotros efectuamos, y en particular aquellos instrumentos o partes de equipo que no se encuentran en la bibliografía. Citamos también aquellos que son importantes para nuestro trabajo, detalle de los cuales puede encontrarse en la bibliografía particular. Los equipos de menor importancia usados en esta tesis solo serán mencionados, y pueden encontrarse en la bibliografía general del tema.

2.1.1.- Equipos de RPE utilizados

La mayor parte de las experiencias, y en particular todas las de presiones axiales, se efectuaron en la zona de microondas llamada banda X (8-12 GHz) con un espectrómetro comercial Varian 4501 (Va.1).

Los experimentos de resonancia en bajas temperaturas, y algunas de las mediciones de anchos de línea a temperatura ambiente se realizaron con un espectrómetro homodino convencional, en la banda K de microondas (22-30 GHz), que fue construido en nuestro

laboratorio y descrito por el diagrama en bloques de la Fig. 2-1, que permite fácil interpretación de su funcionamiento. Es interesante mencionar que el control automático de frecuencia se obtuvo en este caso por medio de un detector sensible a fase comercial (PAR JB5) y un sistema que aísla la alta tensión del reflector del klystron respecto de la tierra común mediante un LED (light emitting diode) y un fototransistor que llevan al reflector la señal de referencia y la continua de control del detector de fase.

Como es corriente en todas las mediciones de RPE hemos trabajado a frecuencia fija, barriendo el campo magnético exterior. Este campo se genera con un electroimán Varian V-3603 (Va.2) con piezas polares de 12" de diametro y 3" de entrehierro, comandado por un control de campo magnético ("fieldial") Varian Mark I (Va.3) que funciona regulando el campo magnético por efecto Hall, y que permite con ese entrehierro campos magnéticos de hasta 12.4 KGauss, con una homogeneidad en el volumen de nuestras muestras mejor que 10^{-5} . Este "fieldial" provee de un barrido lineal del campo magnético, y de una señal lineal para el eje X de un registrador XY, en cuyo eje Y se aplicó la señal de resonancia, previamente procesada por uno de los detectores de fase.

2.1.2.- Torre de presiones

La torre o sistema de presiones fue construido ad-hoc; permite aplicar presiones axiales a una muestra dentro de la cavidad en dirección perpendicular al campo magnético exterior, quedando

Figura 2-1 - Diagrama en bloques del espectrómetro homodino en 24GHz usado en esta tesis. Se observa la función del sistema de LED usado como aislador en el CAF del mismo, lo que permite usar un detector sensible a fase comercial.

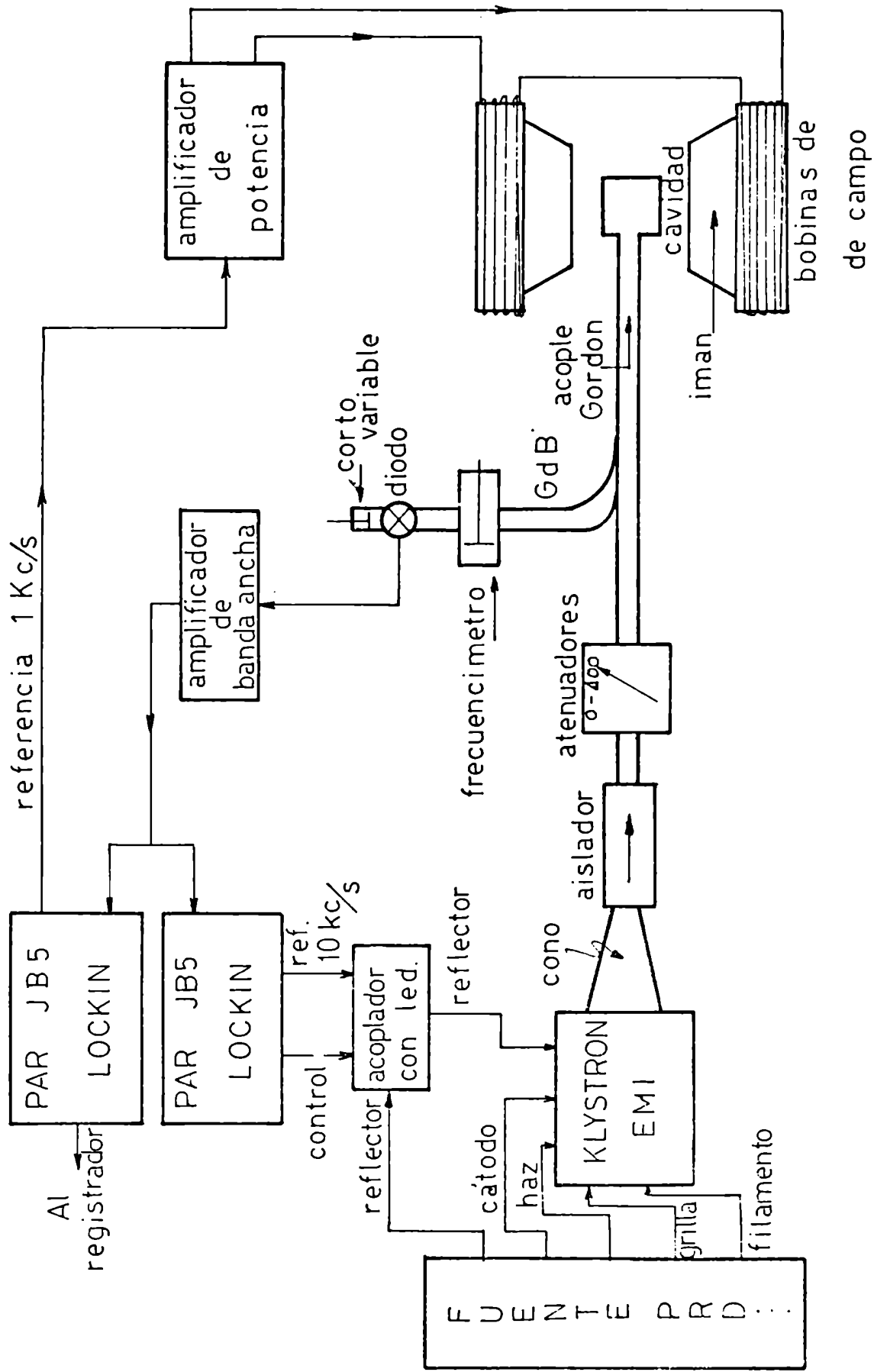
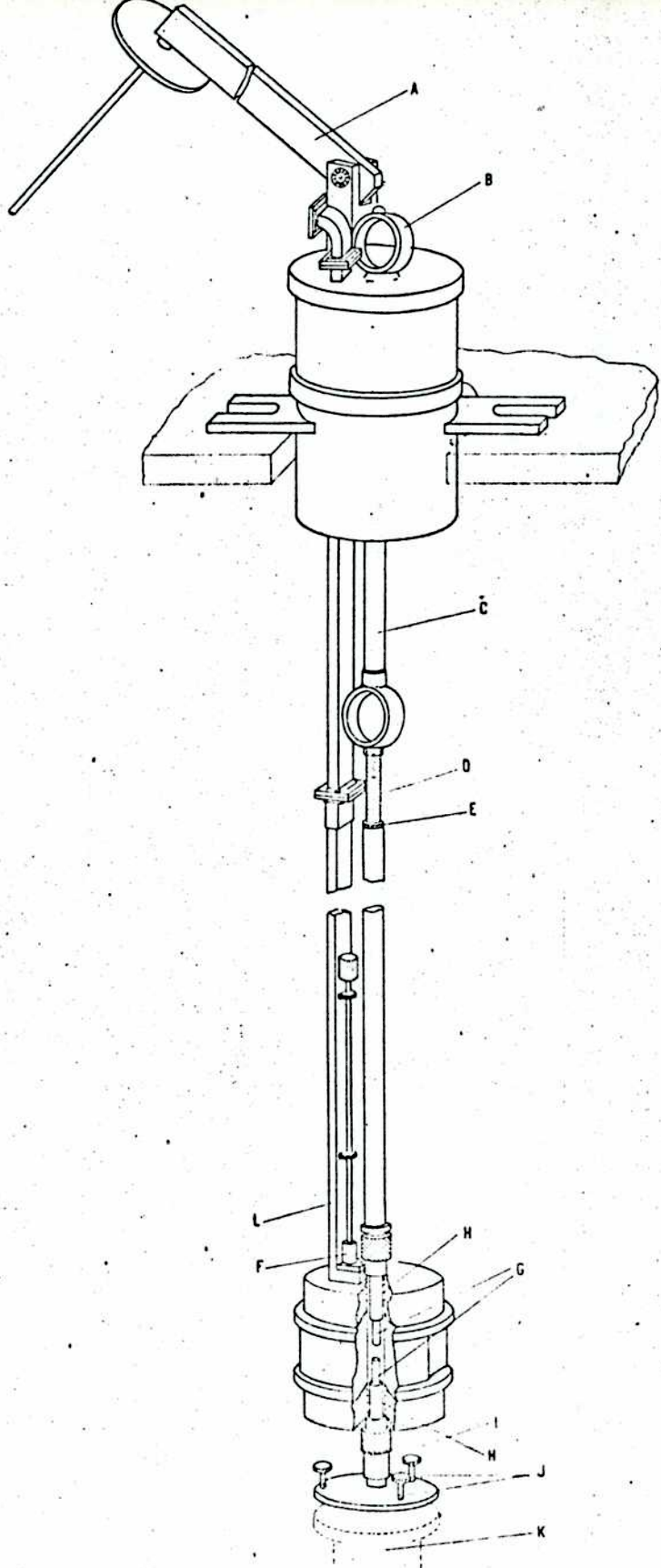


FIG. 2-1 Espectrometro homodino en 24 GHz

do este libre de rotar en un plano. Merecen mencionarse especialmente dos características de este sistema: la gran simplicidad de su construcción, y la utilización de una cavidad comercial (Varian rotatoria C100) de muy alto Q ($Q_d \sim 20.000$) y que acepta modulación de campo magnético de 100 KHz, lo que permite trabajar con muestras poco dopadas. Una vista general esquemática de la torre se ve en la Fig. 2-2.

Todo el sistema se montó en un soporte normalizado que se usa con todo el equipo de nuestro laboratorio; la tapa superior contiene sólidamente sujetas la palanca (A) de relación de brazos 7 : 1 que está montada sobre rodamientos a bolilla y que aplica la fuerza sobre el extremo de la barra (C) mediante un aro soldado a la misma (B) cuya función es evitar las bridas ("flanges") de las guías de onda. Este aro termina superiormente en una bola de acero que determina el punto de contacto con la palanca con precisión. Esta última recibe las pesas en un platillo con guía central; las pesas son cilindros de plomo con un buje de bronce en el centro, para asegurar la repetibilidad de su posición en el platillo. La barra (C) continúa hasta la cavidad, solo interrumpida por otro aro de bronce y el tornillo (D) que permite modificar la longitud total de la barra (que es en su mayor parte hueca, de acero inoxidable no magnético) para cada muestra particular. El tornillo queda fijado en su posición, una vez colocada la muestra, mediante una contratuerca (E) lo que evita toda rotación de la misma. El portamuestras y el apoyo inferior tienen partes de bronce (H) que no penetran en la cavidad, pero sí en los agujeros que esta tiene y

Figura 2-2 - Vista de la torre de presiones. Tanto el soporte superior como la cavidad comercial empleados han sido dibujados en forma esquemática. La muestra se ubica entre los trozos de cuarzo G en el interior de la cavidad.



que son de 32 mm. de largo y 11 mm. de diámetro, y sirven para guiar la barra junto con el orificio superior de la tapa por la que esta pasa. Trozos cilíndricos de cuarzo fundido sólidamente sujetos por un adhesivo tipo epoxi, penetran en la cavidad, y transmiten la presión ejercida por la barra a la muestra. Los cuarzos y la muestra estan separados entre sí mediante espaciadores de material blando para uniformar la presión sobre esta última. El cuarzo superior, junto con el cilindro de bronce al que está adherido, forman una unidad roscada a la barra (C) que puede separarse de la misma sin desarmar el sistema, lo que permite canbiar muestras con comodidad. Los trozos de cuarzo fueron pulidos perpendicularmente a las guías (H) por métodos similares a los empleados con las muestras y que se describen mas abajo.

El soporte inferior apoya sobre una prolongación de la base del imán (K) mediante tres tornillos a 120° uno de otro (J) lo que permite horizontalizar el sistema con gran precisión; esto último se logró con un nivel técnico (10^{-2} mm./metro) lo que se repitió con la tapa.

Las dos guías de la barra (una en la tapa y otra en la cavidad) mostraron ser suficientes para todos nuestros fines, con pesas de hasta 5 kgr.

2.1.3.- Equipo auxiliar

A lo largo de los experimentos fueron necesarias mediciones auxiliares que se efectuaron con el instrumental que detalla-

mos a continuación:

i) La presión axial produce un pequeño corrimiento de frecuencias de la cavidad de microondas en los experimentos de presiones, debido a la modificación del espesor de las capas de material protector que se incluyen entre los trozos de cuarzo y las muestras mismas. Estos espaciadores, que son de teflón en cinta o cartulina blanca, según los casos, introducían cierta histéresis en la desviación de frecuencia de la cavidad con la presión, debida a que estos materiales no son elásticos, como se observa en las marcas que dejan las muestras sobre ellos. Esta histéresis desaparecía al cabo de veinte o más veces de aplicar la presión máxima, manteniéndose siempre un corrimiento de frecuencias repetitivo con la presión. Por ello en todas las mediciones se pusieron y quitaron las pesas hasta tanto desapareciera el fenómeno de histéresis, antes de empezar a medir. Medimos continuamente la frecuencia de la cavidad, y corregimos en todos los casos los corrimientos de las líneas de resonancia debidos al efecto conjunto de corrimiento de frecuencias de la cavidad y al efecto de presiones en el cristal. En algunos casos, los corrimientos de las líneas debidos a los cambios de frecuencia eran del mismo orden que los corrimientos totales. Estas mediciones de frecuencia se realizaron con un oscilador de transferencia (Hewlett-Packard 540B) y un contador digital (H.P. 524D) con una unidad de alta frecuencia (H.P. 525A). Se observó que los corrimientos de las líneas con estas correcciones eran lineales con la presión en todos los casos, como era de esperar.

ii) Se efectuaron mediciones de frecuencia con precisión de $1 : 10^4$ en todos los experimentos mediante frecuencímetros de cavidad variable (H.P. K532B y H.P. K532A en 10 y 24 GHz, respectivamente).

iii) Cuando fueron necesarios valores absolutos de campo magnético, se midieron con un fluxímetro de resonancia magnética nuclear (Newport MK1) y el contador digital de ocho cifras antes mencionado, con una unidad de baja frecuencia (H.P. 525B) usando una muestra consistente en una solución de sales de Li en agua. Se observaba la resonancia de protones ($\gamma = 4.25767$) para campos bajos y de núcleos de Li para campos altos ($\gamma = 7.096116$).

iv) En diversos experimentos fueron necesarias cavidades de microondas ad-hoc; todas ellas fueron diseñadas y construidas por nosotros, pero no creemos necesario detallarlas en particular.

2.2.- Muestras utilizadas

Nuestros experimentos se efectuaron en monocristales naturales de calcita (CO_3Ca) y en monocristales de chelita (CO_4Ca) crecidos por el método Colrauch. En ambos casos se observaron pequeñas cantidades de Mn^{2+} que se identificó por su espectro característico de APE, y no se encontraron otras impurezas en cantidad apreciable. La orientación y el tratamiento de cada muestra fue diferente según el caso particular.

2.2.1.- Muestras de CO_3Ca a las que se aplicó presiones

En este caso se prefirió partir de un monocristal único de grandes dimensiones (2 cm x 5 cm x 10 cm) para hacer todas las muestras; esto permitió prepararlas en gran cantidad y con condiciones muy homogéneas.

Los tres tipos de muestras utilizadas son

i) Muestras a las que se aplicó presión axial en el eje c; estas fueron preorientadas usando la celda de clivaje (Fig. 3-1) antes de colocarlas en el goniómetro de un espectrómetro de rayos X para orientarlas. Se usó una pieza cónica de ángulo de 102° , a la que se pegaron con un adhesivo fundido. Colocado el cono de soporte con la muestra en el goniómetro, se efectuaron fotografías por el método de Laue por reflexión, hasta lograr orientaciones del eje c perpendiculares al soporte con errores menores que 0.5° . A continuación se trasladaba la pieza cónica a un tornillo micrométrico que permitía pulirla, y con el mismo tornillo, invirtiendo la muestra, se obtenía una cara paralela a la anterior (por lo tanto, perpendicular a c) con precisión mejor que 0.01 mm/cm . ($1 : 10^2$) lo que se medía con un micrómetro de platina (Peacock Modelo G). A continuación y mediante escuadras rectificadas al efecto, se pulían caras perpendiculares a las dos caras ya obtenidas lográndose muestras de $(2 \times 2 \times 4) \text{ mm}^3$ aproximadamente, dimensiones que permiten obtener espectros de RPD con alta relación señal ruido, y que no modifican apreciablemente las condiciones de Q de la cavidad, permitiendo con su superfi-

cie presiones de hasta 1.000 kg/cm^2 con nuestro aparato. La precisión de la perpendicularidad entre caras era mejor que 0.1° y venía dada fundamentalmente por la precisión del rectificado de la escuadra.

ii) Muestras con caras de clivaje sobre las que se aplica presión. En estas muestras las caras sobre las que se aplicó presión se obtienen por clivaje, aplicando un golpe seco con una herramienta especial, del tipo de los cortafríos, paralelamente a aristas de la celda de clivaje. La calcita cliva con superficies planas muy bien definidas, y que son lisas y homogéneas a la observación de un microscopio de 500 aumentos. Obtenidas dos de estas caras a distancias del orden de 4 mm., se pulían caras perpendiculares a las mismas, lo que requería gran cuidado para no dañar las superficies de clivaje, pues la calcita es muy frágil. Así se obtenían muestras de dimensiones similares a las de i) y

iii) Muestras con la presión aplicada perpendicular a dos caras de clivaje. En este caso se obtuvieron dos caras de clivaje no paralelas por el mismo método que en ii) y se ubicaron en una de las escuadras de acero antes mencionadas, adhiriéndolas fuertemente a la misma con la intersección de ambas caras apoyada en la intersección de los planos de la escuadra, y con una cara de clivaje apoyada sobre una cara de la escuadra; a continuación se pulía una cara, y por el mismo método que en i) y ii) se obtenían caras perpendiculares hasta llegar a dimensiones similares de la muestra terminada.

2.2.2.- Muestras de CO_3Ca en las que se midió anchos de línea de RPE

En todas las muestras de presiones se midió simultáneamente anchos de línea; aún así, se efectuaron algunas mediciones separadas de esta magnitud. Para algunas de las muestras hechas especialmente con este objetivo se prefirió usar como origen un monocristal muy transparente, que daba líneas de RPE muy finas; los métodos de orientación del eje c en este caso fueron los mismos usados en el caso 2.2.1 i), pero en general no era necesario pulir más que una cara; a pesar de ello en estas muestras casi siempre se efectuaban pulidos suplementarios para reducir su tamaño de modo que fueran adecuadas a la cavidad empleada.

2.2.3.- Muestras de WO_4Ca

En estas muestras fue suficiente para nuestro trabajo medir anchos de línea en dos planos; los monocristales que poseían habían crecido como cilindros con la generatriz paralela al eje c, pero estos monocristales clivan con superficies no muy buenas, por lo que solo se usó el clivaje para reducir el tamaño y tener una idea de la orientación de dicho eje. Se orientó entonces en todos los casos a las muestras por medio de diagramas de Laue, con el método de soporte descrito en 2.2.1 i), tanto en el sentido del eje c como de los ejes a y b. Orientamos y pulimos además un juego de seis muestras aptas para aplicarles presiones, pero las líneas de RPE del Mn^{2+} en este cristal no mos-

traron cambios de posición hasta el límite de fractura de los cristales.

2.2.4.- Pulimento de las muestras

El grano del pulimento de las muestras fue en general diferente para cada caso; en algunos de los casos usamos alúminas, particularmente cuando hacíamos muestras de calcita para aplicarles presiones; en este caso llegamos en general al pulido óptico, para evitar que pequeños defectos fueran responsables de la fractura de los cristales. Hemos comprobado, sin embargo, que en las direcciones mencionadas en el punto 2.2.1 era suficiente con usar carburo de silicio de número 600 para todos nuestros fines, y que en toda otra dirección se producía la ruptura de las muestras de calcita ante presiones del orden de $10/20 \text{ kgr/cm}^2$. De cualquier modo, y para eliminar posibles orígenes de ruptura, en los trozos de cuarzo de los soportes se efectuó pulido óptico.

Todas las otras muestras fueron pulidas con el abrasivo señalado arriba, y verificadas con un microscopio después de pulidas.

CAPITULO III

TEORIA FENOMENOLOGICA

3.1.- Hamiltoniano de la interacción spin-red

Cuando se trata de explicar los resultados de experimentos de R.P.E. no es conveniente desarrollar la energía de los iones a partir de primeros principios; es preferible, para simplificar, construir un hamiltoniano fenomenológico, llamado hamiltoniano de spin (Pr-1) en el que aparecen constantes que se obtienen de los experimentos. La interpretación de estos números se efectúa a posteriori, dándoles el sentido físico que les corresponde.

Una presión deforma ligeramente al cristal que contiene al ión magnético; tal efecto será, salvo en casos especiales (por ejemplo: el caso de cristales piezoeléctricos), pequeño frente a la energía total del ión, y por lo tanto, podrá ser considerada como una perturbación a la energía.

Desarrollaremos un hamiltoniano fenomenológico para tal perturbación. E. Weher (Fe-1) y por otro camino otros autores a posterioridad usaron estos métodos, que generalizaremos para cristales de baja simetría.

Este hamiltoniano de perturbación ha sido llamado hamiltoniano spin-red como lo llamaremos nosotros, su nombre indica adecuadamente que es una medida de la interacción entre los niveles magnéticos del ión y la red cristalina responsable del campo

eléctrico en que el ión está inmerso.

3.1.1.- Obtención del hamiltoniano spin-red

Como mostró T. Ray (3-1) el hamiltoniano de spin puede ser escrito como

$$\hat{H}_0 = \sum_{n,\xi} A_{\Gamma_1}^{(n,\xi)} P_{\Gamma_1}^{(n,\xi)} (\bar{S}, \bar{I}, \bar{H}) \quad (3-1)$$

donde los $P_{\Gamma_1}^{(n,\xi)}$ son funciones de orden n de los vectores \bar{S} , \bar{I} , \bar{H} , que son base de la representación irreducible Γ_1 del grupo G que representa la simetría puntual del ión magnético considerado. Esta expresión puede extenderse al caso en que aparezca una deformación e en el cristal; la energía del sistema será entonces representada por

$$\hat{H}'_0 = \sum_{n,\xi} A_{\Gamma_1}^{(n,\xi)} P_{\Gamma_1}^{(n,\xi)} (\bar{S}, \bar{I}, \bar{H}, \bar{c})$$

pero en este caso no tendremos separadamente la parte correspondiente a la deformación que, como hemos dicho, será considerada una perturbación a H_0 . La expresión (3-1) puede escribirse como

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,j,k} A_{i,j,k}^{(m,n,p)} Y_{i,\alpha}^{(m,\xi)} (\bar{S}) Y_{j,\beta}^{(n,\xi')} (\bar{I}) Y_{k,\gamma}^{(p,\xi'')} (\bar{H}) \quad (3-2)$$

donde cada uno de los $Y_{i,\alpha}^{(m,\xi)}$ es una función de orden m que transforma como la componente α del vector base de la i -ésima repre-

sentación de G. Para obtener nuevamente (3-1) es necesario agregar que los coeficientes $A_{i,j,k}^{(m,n,p)}(\xi, \xi', \xi'')$ son nulos salvo cuando el producto a su derecha transforma como Γ_1 , pero preferimos escribir (3-2) de modo que esto no aparezca explícito, lo que es mas conveniente para nuestros fines.

Si se produce una deformación \bar{e} en el cristal, y esta es pequeña, la energía desarrollada en serie de potencias de \bar{e} es

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \sum_i \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial e_i} e_i + \dots \quad (3-3)$$

donde los e_i son las componentes del tensor \bar{e} . Mas aún, para poner explícitamente las condiciones de simetría, reemplazamos los e_i por combinaciones de los mismos que sean base de las representaciones de G.

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \sum_{i,\alpha,\xi} \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial e_{i,\alpha}} e_{i,\alpha} + \dots \quad (3-4)$$

y efectuando la derivación:

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \sum_{j,\beta} \frac{\partial A_{i,j,k}^{(m,n,p)}(\xi, \xi', \xi'')}{\partial e_{j,\beta}} \gamma_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{e}) \gamma_{j,\gamma}^{(p,\xi')}(\bar{H}) \gamma_{k,\delta}^{(p,\xi'')}(\bar{I}) e_{j,\beta}^{\xi'''} \quad (3-6)$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano de spin de (3-4) y los $e_{i,\beta}^{\xi'''}$ son las combinaciones del tensor de deformaciones \bar{e} que forman base de i-ésima representación irreducible de G.

La sumatoria en (3-6) es el primer término de la serie. Si consideramos que las deformaciones son pequeñas, será el único término importante de la perturbación. La parte de menor orden, y más importante de (3-6) es aquella en la que la sumatoria del miembro de la derecha tiene al menos uno de los operadores $Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{X})$ de orden $n = 0$. Podemos descomponer esa parte de la sumatoria en varios términos, cada uno de los cuales tiene uno de esos operadores de orden 0 como factor, y despreciar la parte de esa suma que contiene explícitamente operadores de los tres vectores \bar{S} , \bar{I} , \bar{H} en primera aproximación. La descomposición nos lleva a:

$$\hat{H}_{ZE} = \sum \frac{\partial_{i,j}^{A(n,m)}(\xi, \xi')}{\partial e_{1,\lambda}^{\xi''}} Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{S}) Y_{j,\beta}^{(m,\xi')}(\bar{H}) e_{1,\lambda}^{\xi''} \quad (3-7-1)$$

$$\hat{H}_{ZH} = \sum \frac{\partial_{i,j}^{A(n,m)}(\xi, \xi')}{\partial e_{1,\lambda}^{\xi''}} Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{I}) Y_{j,\beta}^{(m,\xi')}(\bar{H}) e_{1,\lambda}^{\xi''} \quad (3-7-2)$$

$$\hat{H}_{H\bar{I}} = \sum \frac{\partial_{i,j}^{A(n,m)}(\xi, \xi')}{\partial e_{1,\lambda}^{\xi''}} Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{I}) Y_{j,\beta}^{(m,\xi')} e_{1,\lambda}^{\xi''} \quad (3-7-3)$$

$$\hat{H}_{GCE} = \sum \frac{\partial_i^{A(n,\xi)}(\xi)}{\partial e_{j,\beta}^{\xi'}} Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{S}) e_{j,\beta}^{\xi'} \quad (3-7-4)$$

etcétera.

En nuestro trabajo hemos visto que en el caso de Mn^{2+} en calcita, la única parte importante del hamiltoniano de perturbación (que en lo sucesivo llamaremos Hamiltoniano spin-red) es el término (3-7-4) y analizamos a continuación cuales son las condiciones que se pueden exigir a priori a sus parámetros.

El teorema de las tres representaciones afirma que la única combinación de funciones $X_{i,\alpha}^{\xi}$ y $Y_{j,\beta}^{\xi'}$ que transforma como la representación irreducible completamente simétrica de G (esto es; permanece invariante ante las operaciones de G) viene dada por:

$$A(X,Y) = \sum_i G_i(\xi, \xi') X_{i,\alpha}^{\xi} (Y_{i,\alpha}^{\xi'})^{\dagger}$$

lo que fue demostrado por Wigner en 1926 (Wi-1). Esto implica que la expresión (3-7-4) solo puede tener la forma:

$$\hat{H}_{CCE}^A = \sum_i \frac{A_i^{(n,\xi)}}{(e_{i,\alpha}^{\xi'})^{\dagger}} Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{S}) (e_{i,\alpha}^{\xi'})^{\dagger}$$

y además que la derivada del parámetro respecto de la deformación es independiente de α . Llamaremos a la expresión

$$\hat{H}_{SR}^A = \sum_i G_i^{(n,\xi,\xi')} Y_{i,\alpha}^{(n,\xi)}(\bar{S}) (e_{i,\alpha}^{\xi'})^{\dagger} \quad (3-8)$$

HAMILTONIANO SPIN-RED, pues es la parte mas usada por nosotros de la expresión (3-7); del mismo modo lo haremos con (3-7-4) y solo aclararemos a que expresión nos referimos cuando haya lugar

a dudas.

Si las deformaciones son pequeñas, y no excedemos los límites elásticos de los materiales, podemos escribir componentes del tensor de tensiones en vez del de deformaciones, esto es

$$\hat{H}_{SR} = \sum_i C_i^{(n, \xi, \xi')} Y_{i, \alpha}^{(n, \xi)}(\bar{S}) (X_{i, \alpha}^{\xi'})^{\dagger} \quad (3-9)$$

expresión del hamiltoniano spin-red totalmente equivalente a la anterior. En muchos casos en nuestro trabajo será necesario hacer uso de la expresión (3-9) en vez de la (3-8), pese a tener ésta mayor sentido físico.

La hermiticidad de (3-8) y (3-9) se cumple por las condiciones que se exigen a los operadores.

Por el mismo camino seguido para construir (3-8) y (3-9) se pueden obtener las restricciones de los otros términos de (3-7); de hecho esto ha sido usado por diversos autores (Ca-2) en particular para el caso de deformaciones en cristales donde el ión magnético tiene spin 1/2, caso en el que el término más importante es el (3-7-1) pues (3-8) y (3-9) dan elementos de matriz nulos sobre tal momento angular

3.1.2.- Representaciones irreducibles complejas conjugadas

En los grupos que llamaremos de baja simetría (cúbicos T y T_h , trigonales S_6 , C_3 , C_{3h} , tetragonales C_4 , S_4 , C_{4h} , y hexa

gonales C_{6h} , C_6) existen pares de representaciones irreducibles unidimensionales cuyas bases son funciones complejas conjugadas, lo que está explícito en nuestro hamiltoniano (3-8) y (3-9). Los productos de estas bases que aparecen en (3-8) y (3-9) están dispuestos de a pares, pues estas representaciones siempre aparecen de a dos en (3-8) y (3-9) y la expresión del hamiltoniano spin-red, para estos casos al ser desarrollado da lugar a términos del tipo

$$\begin{aligned}
 & \dots + G_{C_1}^{ij} e_{C_1}^i (O_{C_1}^j)^{\star} + G_{C_2}^{ij} e_{C_2}^i (O_{C_2}^j)^{\star} + \dots = \\
 & = \dots + G_{C_1}^{ij} (e_{C_1}^i (O_{C_1}^j)^{\star}) + G_{C_2}^{ij} (e_{C_1}^i (O_{C_1}^j)^{\star})^{\star} + \dots = \\
 & = \dots + G_{C_1}^{ij} (e_{C_1}^i C_{C_1}^j)^{\star} + G_{C_2}^{ij} (e_{C_1}^i O_{C_1}^j)^{\star} \quad (3-10)
 \end{aligned}$$

donde C_1 y C_2 son dos representaciones de bases complejas conjugadas. La hermiticidad del hamiltoniano exige que

$$G_{C_1}^{ij} = (G_{C_2}^{ij})^{\star}$$

y entonces resulta más cómodo recombinar las constantes spin-red de modo que en la expresión final del \hat{H}_{SR} aparezcan como reales. Teniendo en cuenta

$$G_{C_1}^{ij} + G_{C_2}^{ij} = 2 \operatorname{Re} (G_{C_1}^{ij})$$

$$G_{C_1}^{ij} - G_{C_2}^{ij} = 2 \operatorname{Im} (G_{C_1}^{ij}) i \quad (3-11)$$

y aplicando (3-11) a la expresión (3-10) se puede escribir

$$\begin{aligned} & \dots + G_{C_1}^{ij} (e_{C_1}^i o_{C_1}^j \star) + G_{C_2}^{ij} (e_{C_1}^i o_{C_1}^j \star) \star + \dots = \\ & = \dots + 2(G_{C_1}^{ij} + G_{C_2}^{ij}) \operatorname{Re} (e_{C_1}^i o_{C_1}^j \star) + \\ & \quad + 2(G_{C_1}^{ij} - G_{C_2}^{ij}) i \operatorname{Im} (e_{C_1}^i o_{C_1}^j \star) + \dots \\ & = \dots + G_{E_1}^{ij} \operatorname{Re} (e_{C_1}^i o_{C_1}^j \star) - G_{E_2}^{ij} \operatorname{Im} (e_{C_1}^i o_{C_1}^j \star) + \dots \end{aligned} \quad (3-13)$$

donde hemos llamado:

$$\begin{aligned} G_{E_1}^{ij} &= 2 (G_{C_1}^{ij} + G_{C_2}^{ij}) = 2 \operatorname{Re} G_{C_1}^{ij} \\ G_{E_2}^{ij} &= 2i (G_{C_1}^{ij} - G_{C_2}^{ij}) = 2i \operatorname{Im} G_{C_1}^{ij} \end{aligned} \quad (3-14)$$

con lo que todas las constantes, así como los operadores del hamiltoniano spin-red son reales.

3.1.3.- Equivalencias entre diferentes expresiones del hamiltoniano spin-red

E. Feher (Fe-1) en su estudio del Mn^{2+} y Fe^{3+} en CMg de sarrolló el hamiltoniano spin-red del siguiente modo

$$\hat{H}_{SR} = \sum_{i,j} S_i D_{ij} S_j \quad (3-15)$$

con

$$D_{ij} = \sum_{k,l} G_{ijkl} X_{kl} \quad (3-16)$$

con las exigencias que la energía \hat{H}_{SR} fuese invariante ante las operaciones del cubo, y que la matriz D_{ij} sea de traza nula. Dobrov (Do-1) completó este razonamiento generalizando las matrices G_{ijkl} para los 32 grupos puntuales.

Es evidente que en (3-15) solo aparecen operadores de segundo orden en spin; y en diversas ocasiones, diferentes observadores midieron efectos de cuarto orden, que son de magnitud inportante en algunos casos (Ca-3), lo que justifica nuestro tratamiento, de mayor generalidad y más sencillo, pues hace uso de propiedades generales para la construcción del \hat{H}_{SR} .

Sin embargo, desarrollando la expresión (3-9) para cada uno de los casos, se obtiene una relación directa entre los parámetros de nuestro tratamiento y el de E. Feher. A título de ejemplo, se han desarrollado a partir del (3-9) las matrices de Dobrov para los casos cúbico, trigonal y tetragonal en el Apéndice III. Se observa que salvo factores de normalización, los factores o constantes de E. Feher y Dobrov coinciden con los nuestros

reales.

3.2.1.- Consideraciones cristalográficas respecto de los sitios del Ca^{2+} en CO_3Ca

Para construir el hamiltoniano spin-red del Mn^{2+} en CaCO_3 , efectuamos a continuación algunas consideraciones respecto de la simetría de los iones que rodean a los sitios del Ca^{2+} , que es el ión reemplazado por las impurezas del Mn^{2+} en calcita.

La celda unitaria de la calcita ha sido estudiada por varios autores; (Wy-1); en el trabajo de Kikuchi y Matarrese (KM-1) se analiza en detalle los sitios del Ca^{2+} . Nosotros efectuaremos un análisis desde el punto de vista de los espectros de resonancia de estos sitios.

En la fig. 3-1-a) puede verse un dibujo que representa la celda unitaria de la calcita, en la que están señaladas las posiciones relativas de los iones que la forman, pero sin detalle en cuanto a la disposición de los cuatro iones que componen cada carbonato. Puede apreciarse también superpuesta en la misma figura la celda de clivaje del CO_3Ca , que permite orientar macroscópicamente al cristal.

En la fig. 3-1-b) se ve un esquema local de la posición de los primeros seis carbonatos alrededor de un Ca^{2+} ; se acostumbra en cristales trigonales y hexagonales describir la celda mediante dos vectores y un ángulo, que son la longitud de la celda

Figura 3-1-a) - Disposición de los iones en la celda unidad de la calcita. En el calcio Q se señala el sistema ortogonal de ejes usado en nuestros cálculos. A la derecha se han esquematizado los complejos $\text{Ca}(\text{CO}_3)_6$ para hacer más clara la diferencia de sitios; las flechas en los carbonos indican una de las alturas de los triángulos que forman los oxígenos en los carbonatos. Se ha dibujado la celda de clivaje de la calcita, que permite orientar las muestras.

Figura 3-1-b) - Sitio Q del calcio en la figura 3-1-a). Se observa aquí la disposición de los oxígenos en cada carbonato; el sitio P se obtiene con una rotación de $\pi/2$ sobre el eje y dibujado en la figura.

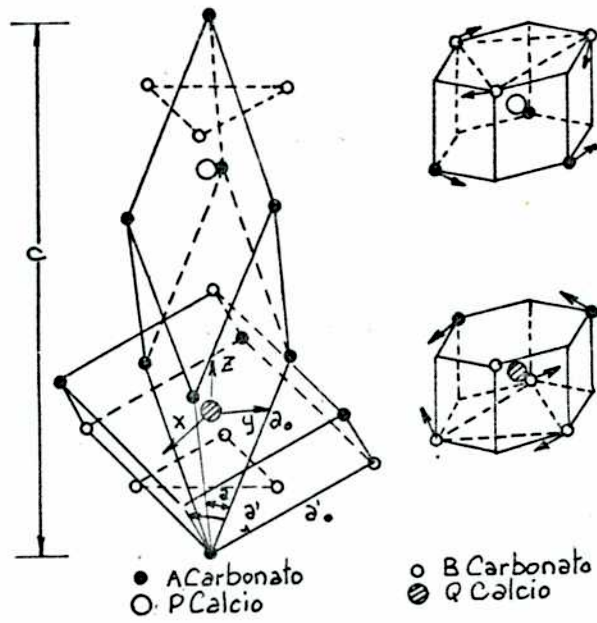


Fig. 3-1-a.

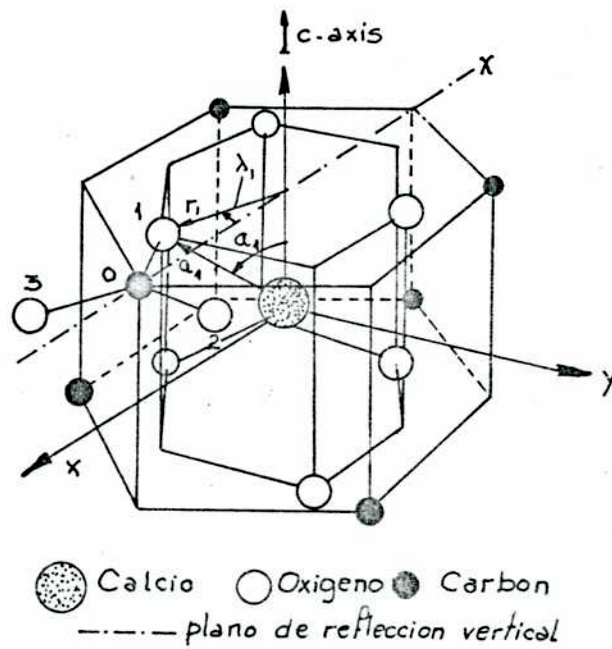


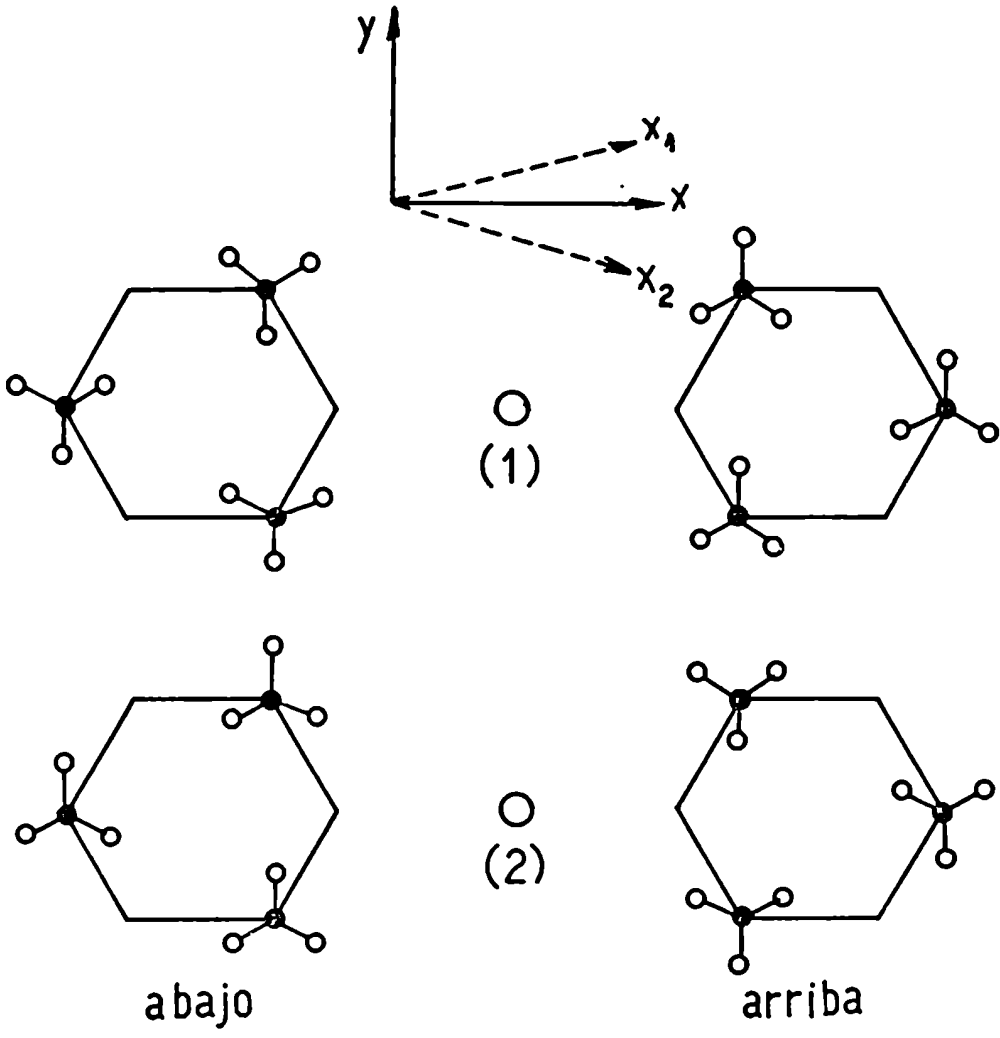
Fig. 3-1-b.

en la dirección del eje \underline{c} , (c_0) un vector que une dos iones iguales en otra dirección (a_0) y un ángulo (α_0) que forman dos vectores equivalentes del tipo de este último; es posible, a partir de estos datos, construir la red de Bravais del cristal, y con un número de posiciones de átomos determinados con estos tres vectores mencionados, fijar las posiciones de todos los átomos de la red.

Nuestro método de observación (RFE) solo nos permite realizar mediciones de efectos locales alrededor del ión magnético que sustituye a alguno de la red; es interesante elegir uno de estos iones como origen de coordenadas, y es más cómodo para nuestro tratamiento que el sistema de coordenadas elegido sea ortogonal, lo que está explícito en la fig. 3-1-b); el eje z elegido es paralelo al eje \underline{c} de la simetría puntual del Ca^{2+} mientras que los ejes x e y son ortogonales al mismo, y podrían en principio ser cualesquiera.

Si examinamos la fig. 3-2 que representa los seis carbonatos que rodean a cada sitio del Ca^{2+} en una celda unitaria, y que están señalados como calcio P y Q, vemos que es conveniente fijar uno de los versores de nuestro sistema de coordenadas ortogonal de modo que resulte común a ambos sitios. Hemos elegido el eje y, para seguir la conveniente notación de Frather (Pr-2), pues se observa en la fig. 3-1-c) que si efectuamos una operación C_2' con la celda unitaria, alrededor del eje y elegido (rotación de $\pi/2$ alrededor de y) para esta ubicación del versor y am-

Figura 3-2 - Vista de los sitios del Ca^{2+} en calcita desde el eje c del cristal. Cada uno de los hexágonos es uno de los planos señalados en la Figura 3-1-a) como ubicación de iones carbonato. Se observa que una operación C_2^1 sobre el sistema de coordenadas usado en el texto superpone ambos sitios.



bos sitios se superponen; podemos decir entonces, con nuestra notación que los dos sitios del Ca^{2+} en CO_3Ca difieren en una operación C_2' .

Volviendo a la fig. 3-1-a) es interesante observar que si consideramos a los carbonatos como iones puntuales, ambos sitios son idénticos, y la operación C_2' deja invariante al cristal; o sea, que despreciando el efecto de los O, el grupo puntual que representa ambos sitios contiene la operación C_2' . En cambio, en la fig. 3-1-b) vemos que solo una operación S_6 (C_3 I) es posible con los vecinos del Ca^{2+} sin alterar al cristal; el grupo que representa al sitio del Ca^{2+} es entonces S_6 , mientras que sería D_{3d} sin considerar el motivo formado por los CO_3^{2-} .

3.2.2.- Análisis de las constantes del hamiltoniano spin-red del Mn^{2+} en CO_3Ca desde el punto de vista de la simetría

En una primera aproximación podemos considerar al cristal de calcita formado por iones puntuales; en este caso la celda unidad está representada por la fig. 3-1-a) y la simetría puntual de cada Ca^{2+} o de los Mn^{2+} que los sustituyen, es D_{3d} . Más aún, si observamos la fig. 3-1-b) se puede ver en ella que si modificamos la relación existente entre la longitud de la celda en la dirección de c y de los ejes perpendiculares, podemos ver cada sitio como un octaedro con centro en el Ca^{2+} , y con vértices en los seis iones Carbonato. Si planteamos el hamiltoniano spin-red para esta última simetría, a la que corresponde el grupo

puntual O_h , usando como ejes principales xyz a tres ejes de operaciones C_4 que es la mayor simetría de rotación del octaedro, el hamiltoniano resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR}(O_h) = G_{3g} (e_2^0 O_2^0 + e_2^2(c) O_2^2(c)) + \\ + G_{5g} (e_2^1(s) O_2^1(s) + e_2^1(c) O_2^1(c) + \\ + e_2^2(s) O_2^2(s)) \end{aligned}$$

donde e_2^0 y O_2^0 transforman como $\Gamma_{3\alpha}$, $e_2^2(c)$ y $O_2^2(c)$ como $\Gamma_{3\beta}$, y $e_2^1(s)$, $e_2^1(c)$, $e_2^2(s)$ y $O_2^1(s)$, $O_2^1(c)$, $O_2^2(s)$ como $\Gamma_{5\eta}$, $\Gamma_{5\xi}$, $\Gamma_{5\gamma}$ respectivamente, considerando solo operadores hasta segundo orden.

Cuando se plantean desarrollos para los grupos trigonales, se usan coordenadas en los que el eje z es paralelo al de la operación C_3 (eje \underline{c} del cristal) y si el grupo tiene una operación C_2 , perpendicular a \underline{c} , hemos quedado en elegir esta dirección como eje y. Si escribimos el hamiltoniano del grupo O_h en este sistema de coordenadas, se obtiene:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR}(O_h) = G_{5g} O_2^0 e_2^0 + \\ + \left(\frac{2}{3}G_{3g} + \frac{1}{3}G_{5g}\right)(e_2^1(c) O_2^1(c) + e_2^1(s) O_2^1(s)) \\ + \frac{2}{3}(G_{5g} - G_{3g})(e_2^1(c) O_2^2(c) - e_2^1(s) O_2^2(s)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{3}(G_{5g} - G_{3g})(e_2^2(c) O_2^1(c) - e_2^2(s) O_2^1(s)) \\
& + \frac{2}{3}(G_{5g} - G_{3g})(e_2^2(c) O_2^2(c) + e_2^2(s) O_2^2(s)) \quad (3-17)
\end{aligned}$$

Si estiramos el octaedro según la dirección del eje z en el sistema de coordenadas en que está escrito (3-17), el hamiltoniano de la simetría que resulta para los iones (D_{3d}) se obtiene del mismo modo descrito en la ecuación (3-8). Buenas bases para las representaciones irreducibles A_g son los operadores r^2 y Y_2^0 , mientras que para E_g lo son $Y_2^1(E_g)$, $Y_2^{-1}(E_g)$, y $Y_2^2(E_g)$, $Y_2^{-2}(E_g)$. Con la exigencia de hermiticidad explicada en el punto 3.1.2., se llega a

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{SR}(D_{3d}) &= G_A^1 e_r O_2^0 + G_A^2 e_2^0 O_2^0 + \\
& + G_E^{11}(e_2^1(c) O_2^1(c) + e_2^1(s) O_2^1(s)) \\
& + G_E^{12}(e_2^1(c) O_2^2(c) - e_2^1(s) O_2^2(s)) \\
& + G_E^{21}(e_2^2(c) O_2^1(c) - e_2^2(s) O_2^1(s)) \\
& + G_E^{22}(e_2^2(c) O_2^2(c) + e_2^2(s) O_2^2(s)) \quad (3-18)
\end{aligned}$$

Comparando las ecuaciones (3-17) y (3-18) que están escritas en ejes paralelos para un cubo y un cubo elongado, se observa:

- a) la aparición de una constante G_A^1 en (3-18) que multiplica a $e_r O_2^0$; esto se debe a que el operador O_2^0 transforma como Λ en D_{3d} , así como r^2 .
- b) la aparición de dos factores $G_E^{12} \neq G_E^{21}$ en (3-18) a diferencia del único factor $\frac{2}{3}(G_{5g} - G_{3g})$ en (3-17) en los términos que contienen operadores $e_2^1(i) O_2^2(i)$ y $e_2^2(i) O_2^1(i)$.
- c) que en (3-17) es posible relacionar con facilidad todas las constantes en función de dos de ellas, mientras que las seis que aparecen en (3-18) son independientes.

Esto permite observar que el estirar al cubo por su diagonal

- i) lleva al término Y_2^0 a transformarse de modo diferente que C_2^2 , o sea rompe la degeneración del $5g$ en $\Lambda + E (\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g})$
- ii) la diferencia que se pudiera medir entre G_E^{12} y G_E^{21} da una medida del apartamiento de la simetría cúbica.

Estos resultados coinciden con lo que se obtiene de una de descenso en simetría:

$$\Gamma_{3g}(O_h) \rightarrow \Gamma_{3g}(D_{3d}) \equiv (E_g(D_{3d}))$$

$$\Gamma_{5g}(O_h) \rightarrow \Gamma_{3g} + \Gamma_{1g}(D_{3d}) \equiv (E_g + A_g(D_{3d}))$$

Si planteamos por el mismo camino el hamiltoniano spin-

red del grupo S_6 , se llega a

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{S_6}(S_6) = & (G_A^1 e_r + G_A^2 e_2^0) O_2^0 + \\
& + G_{E_1}^{11} (e_2^1(c) O_2^1(c) + e_2^1(s) O_2^1(s)) \\
& + G_{E_2}^{11} (e_2^1(s) O_2^1(c) - e_2^1(c) O_2^1(s)) \\
& + G_{E_1}^{12} (e_2^1(c) O_2^2(c) - e_2^1(s) O_2^2(s)) \\
& + G_{E_2}^{12} (e_2^1(s) O_2^2(c) + e_2^1(c) O_2^2(s)) \\
& + G_{E_1}^{21} (e_2^2(c) O_2^1(c) - e_2^2(s) O_2^1(s)) \\
& - G_{E_2}^{21} (e_2^2(s) O_2^1(c) + e_2^2(c) O_2^1(s)) \\
& + G_{E_1}^{22} (e_2^2(c) O_2^2(c) + e_2^2(s) O_2^2(s)) \\
& - G_{E_2}^{22} (e_2^2(s) O_2^2(c) - e_2^2(c) O_2^2(s))
\end{aligned} \tag{3-19}$$

donde los operadores e_2^0 , e_r , y O_2^0 son base de Λ , los $e_2^2(c) + ie_2^2(s)$ y $e_2^1(c) - ie_2^1(s)$, Y_2^{-1} , Y_2^2 base de C_1 y $e_2^2(c) - ie_2^2(s)$ y $e_2^1(c) + ie_2^1(s)$, Y_2^1 , Y_2^{-2} base de C_2 , representaciones irreduci-

bles monodimensionales todas ellas.

Hemos escrito en (3-19) las constantes reales combinando las complejas del modo descrito en el punto 3.1.2.. Vemos que la relación que existe entre (3-18) y (3-19) es tal que aparecen en esta última expresión cuatro constantes más, que son las combinaciones $G_{E_2}^{ij} = 2i (G_{C_1}^{ij} - G_{C_2}^{ij})$ de las constantes complejas. Podemos deducir:

- i') la medida del apartamiento del grupo D_{3d} viene dada por cuanto diferente de cero sean las constantes $G_{E_2}^{ij}$.
- ii') en nuestro caso, esa medida viene dada por cuanto significativo sea el efecto de la disposición de los oxígenos en los iones carbonato, que son los responsables de este descenso en simetría.

Estos resultados, como los del caso del cubo, podrían obtenerse de una tabla de descenso en simetría, y coinciden con ellas. Se ve que

$$E_g(D_{3d}) \rightarrow C_1 + C_2(S_6)$$

3.2.3.- Coefficientes spin-red de cuarto orden

En todas las consideraciones anteriores, no hemos hecho uso de operadores y coeficientes spin-red de orden mayor que 2 en los desarrollos de (3-18) para grupos particulares. Sin embargo, en muchos casos, y en especial en el caso cúbico, se pueden medir

coeficientes de cuarto orden y aún de sexto para impurezas de tipo $4f^n$.

En nuestro caso, solo existen para Mn^{2+} coeficientes de segundo y cuarto órdenes.

Desarrollaremos, haciendo uso de las tablas de los Apéndices I y II, la parte de cuarto orden de (3-9) para el caso del grupo S_6 , que nos será de utilidad en los cálculos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{SR}^{(4)} = & C_A^{411} e_r O_4^0 + C_A^{421} e_2^0 O_4^0 + C_A^{412} e_r O_4^3(c) + \\
 & + C_A^{422} e_2^0 O_4^3(c) + C_A^{413} e_r O_4^3(s) + C_A^{423} e_2^0 O_4^3(s) \\
 & + C_{E_1}^{411} (e_2^1(c) O_4^1(c) + e_2^1(s) O_4^1(s)) \\
 & + C_{E_2}^{411} (e_2^1(s) O_4^1(c) - e_2^1(c) O_4^1(s)) \\
 & + C_{E_1}^{412} (e_2^1(c) O_4^2(c) - e_2^1(s) O_4^2(s)) \\
 & + C_{E_2}^{412} (e_2^1(s) O_4^2(c) + e_2^1(c) O_4^2(s)) \\
 & + C_{E_1}^{413} (e_2^1(c) O_4^4(c) - e_2^1(s) O_4^4(s)) \\
 & + C_{E_2}^{413} (e_2^1(s) O_4^4(c) + e_2^1(c) O_4^4(s)) \\
 & + C_{E_1}^{421} (e_2^2(c) O_4^1(c) - e_2^2(s) O_4^1(s)) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + C_{E_2}^{421} (e_2^2(s) o_4^1(c) + e_2^2(c) o_4^1(s)) \\
& + C_{E_1}^{422} (e_2^2(c) o_4^2(c) + e_2^2(s) o_4^2(s)) \\
& + C_{E_2}^{422} (e_2^2(s) o_4^2(c) - e_2^2(c) o_4^2(s)) \\
& + C_{E_1}^{423} (e_2^2(c) o_4^4(c) + e_2^2(s) o_4^4(s)) \\
& + C_{E_2}^{423} (e_2^2(s) o_4^4(c) - e_2^2(c) o_4^4(s)) \tag{3-19'}
\end{aligned}$$

donde hemos aplicado (3-14) para obtener coeficientes y operadores reales.

En lo sucesivo, como solo hablaremos de coeficientes spin-red de segundo y cuarto orden, y como ya lo hemos hecho en el punto 3.2.2., prescindiremos del superíndice $n = 2$ en los coeficientes de segundo orden, lo que no da lugar a confusión alguna, y simplifica la escritura de los coeficientes. Con esta notación, por ejemplo:

$$C_{E_1}^{211} = C_{E_1}^{11}$$

Además en los casos de no existir más de un operador que transforme según una dada representación, prescindiremos de ese superíndice. Por ejemplo:

$$C_A^{211} = C_A^1$$

$$C_A^{221} = C_A^2$$

pues no existe mas que un operador de spin (0_2^0) que transforme como A.

3.3.- Anchos de línea

El ancho y la forma de las líneas espectrales, y en particular de las líneas de RPE ha sido extensamente analizado. La clasificación en homogénea e inhomogéneamente ensanchadas es clásica y puede verse en casi todos los tratados sobre RPE; la medición de estos anchos, juntamente con la posición y forma de las líneas de RPE forman el conjunto de la información que se puede obtener de los experimentos de resonancia. A continuación efectuamos un análisis de algunos datos que es posible extraer de estos anchos, en el caso de iones en cristales de baja simetría.

3.3.1.- Análisis fenomenológico de la variación angular de anchos de línea de RPE

El ancho de línea de RPE es una de las propiedades que dependen de la dirección de observación. Con el mismo tipo de consideraciones que en 3.1.1. podemos escribir una función de los ángulos (θ, ϕ) que el campo magnético exterior \bar{H} forma con los ejes

del cristal, en la forma

$$\Delta H(\theta, \phi) = \sum_{n, m} A_n^m Y_n^m(\theta, \phi) \quad (3-20)$$

donde los $Y_n^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos, y los A_n^m parámetros físicos a determinar mediante los experimentos. La ecuación (3-20) es válida cualquiera sea la simetría local del ión magnético, pues cualquiera de los grupos puntuales es subgrupo del grupo de la esfera.

Siguiendo el mismo razonamiento que en 3.1.1., podemos deducir el número de parámetros A_n^m ; hay dos caminos para hacerlo: uno de ellos es aplicar a (3-20) las operaciones de G, camino algo tedioso, pero que ha sido utilizado muchas veces; el otro, que usaremos aquí, es efectuar una transformación unitaria como la de (3-3) y escribir explícitamente la serie con funciones angulares que posean la simetría de G. Usando esto, (3-20) queda reducida a

$$\Delta H(\theta, \phi) = \sum_{i, \xi, n, \alpha} A_i^{(n, \xi)} Y_{i, \alpha}^{(n, \xi)}(\theta, \phi) \quad (3-21)$$

donde los $Y_{i, \alpha}^{(n, \xi)}$ son funciones base de las representaciones irreducibles de G.

Si la simetría de la fuente de ensanchamiento de las líneas (esto es: la simetría de los iones que causen el ancho de línea) viene representada por G, cualquiera de las operaciones de G no puede alterar dicho ancho de línea. Esto significa que ΔH es invariante ante las operaciones de G, o bien, que ΔH transforma

como la representación irreducible completamente simétrica Λ de G .

Queda entonces:

$$\Delta_H(\theta, \phi) = \sum_{n, \xi} \Lambda^{(n, \xi)} Y_{\Lambda}^{(n, \xi)}(\theta, \phi) \quad (3-22)$$

donde en (3-22) los $Y_{\Lambda}^{(n, \xi)}$ son las funciones de orden n que son base de Λ , y donde ξ indica la posibilidad que haya varias del mismo orden.

3.3.2.- Análisis de anchos de líneas motivados por deformaciones al azar en el cristal

Volvamos a la expresión (3-7-4) del hamiltoniano de perturbación de campo cristalino, y calculemos la contribución a la energía en primer orden, para una dirección de observación cualquiera. Cada uno de los operadores de spin de (3-7-4) queda reemplazado por una función angular, que depende de la dirección de observación y del operador que se trate, multiplicando al operador diagonal del mismo orden por ejemplo,

$$O_2^2(c) \rightarrow \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cos 2\phi O_2^0 = f_2^2(c) O_2^0$$

El corrimiento de energía de cada nivel resulta entonces

$$\begin{aligned} \Delta E(\theta, \phi) &= \sum_i G_i^{(n, \xi, \xi')} e_{i, \alpha}^{\xi'} f_{i, \alpha}^{n, \xi}(\theta, \phi) \langle m | 0_n^0 | m \rangle = \\ &= \sum_i G_i^{(n, \xi, \xi')} e_{i, \alpha}^{\xi'} f_{i, \alpha}^{(n, \xi)}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3-23)$$

donde en los $G_i^{(n, \xi, \xi')}$ hemos incluido el elemento de matriz del operador diagonal correspondiente.

El valor cuadrático de este corrimiento de energía es

$$\Delta E^2 = \sum_i G_i^{(n, \xi, \xi')} G_j^{(m, \xi'', \xi''')} e_{i, \alpha}^{\xi'} e_{j, \beta}^{\xi'''} f_{i, \alpha}^{n, \xi} f_{j, \beta}^{m, \xi''} \quad (3-24)$$

y tomando valor medio cuadrático de este corrimiento:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \sum_i G_i^{(n, \xi, \xi')} G_j^{(m, \xi'', \xi''')} \langle e_{i, \alpha}^{\xi'} e_{j, \beta}^{\xi'''} \rangle f_{i, \alpha}^{n, \xi} f_{j, \beta}^{m, \xi''} \quad (3-25)$$

Este corrimiento de energía es también invariante ante las operaciones de simetría del cristal, con las mismas consideraciones que en el punto 3.3.1..

Como los valores medios $\langle e_{i, \alpha}^{\xi'} e_{j, \beta}^{\xi'''} \rangle$ son constantes (independientes de toda otra cosa que de la distribución de las deformaciones en el cristal), debemos exigir que

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \sum_i \Delta_i^{(n, m, \xi, \xi'')} f_{i, \alpha}^{(n, \xi)} (f_{i, \alpha}^{m, \xi''})^2 \quad (3-26)$$

con

$$\Delta_i^{(n, m, \xi, \xi'')} = \sum_{\xi' \xi'''} G_i^{(n, \xi, \xi')} G_i^{(m, \xi'', \xi''')} \langle e_{i, \alpha}^{\xi'} (e_{i, \alpha}^{\xi'''})^2 \rangle$$

de acuerdo con el teorema de las tres representaciones.

Esto implica

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \sum_i A_i^{(n, m, \xi, \xi'')} f_{i, \alpha}^{m, \xi} f_{i, \alpha}^{m, \xi''}$$

de acuerdo con (3-22), pues $\langle \Delta H^2 \rangle$ es el valor medio cuadrático de esa expresión.

CAPITULO IV

CALCULOS NECESARIOS PARA LA INTERPRETACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

4.1.- Introducción

Para construir las expresiones del Capítulo III se hizo uso de un sistema ortogonal de coordenadas; en las expresiones generales este sistema es el que determinan los ejes cristalográficos del cristal estudiado. En el caso particular del Mn^{2+} en CO_3Ca , el sistema coordinado utilizado es el descrito en la fig. 3-1-b), suponiendo la dirección de observación paralela al eje c del cristal. En el caso de iones del grupo $3d^n$ es conveniente usar como eje de cuantificación la dirección del campo magnético \vec{H} (AB-1), que es la dirección de observación. En nuestros métodos de medición, descritos en el Capítulo II, la observación se realiza perpendicularmente a la dirección de la presión, y en varios de los casos en muchas de las direcciones de ese plano. En este Capítulo particularizaremos las expresiones (3-2), (3-9) y (3-22) a los casos correspondientes de las mediciones efectuadas, dando además en cada caso un método general aplicable a cualquier dirección de observación.

4.2.- Variación de la posición de línea con la presión aplicada para Mn^{2+} en CO_3Ca .

4.2.1.- Presión aplicada paralela al eje c

Si aplicamos una presión axial en la dirección del eje c de la calcita, el tensor de tensiones resulta

$$X_3 = X_{zz} = -P$$

$$X_{ij} = 0 \quad (ij \neq zz)$$

y entonces el hamiltoniano spin-red de la expresión (3-19) se escribe entonces como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR} = & -(C_A^{21} + C_A^{22}) P O_2^0 - (C_A^{411} + C_A^{421}) P O_4^0 \\ & -(C_A^{421} + C_A^{422}) P O_4^3(c) - (C_A^{431} + C_A^{432}) P O_4^3(s) \end{aligned} \quad (4-1)$$

incluyendo la parte de cuarto orden de (3-19'); y eligiendo una dirección de observación cualquiera en el plano xy ($\theta = 90^\circ, \phi$) la ecuación (4-1) resulta

$$\hat{H}_{SR}^{(1)} = \frac{1}{2}(C_A^{21} + C_A^{22}) P O_2^0 + \gamma^A O_4^0 P \quad (4-2)$$

donde se incluyeron las seis constantes de cuarto orden en γ^A y se consideran solo los términos que dan contribuciones diagonales a la energía. Es evidente que en tal aproximación de primer orden no aparece dependencia angular de la energía con el ángulo azimutal ϕ . Si calculamos

$$\frac{\Delta E}{P} \left(+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2} \right) = 3 (c_A^{21} + c_A^{22}) + \frac{4}{3} \gamma$$

$$\frac{\Delta E}{P} \left(+\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} (c_A^{21} + c_A^{22}) - \frac{5}{3} \gamma \quad (4-3)$$

o también

$$\frac{\Delta H}{P} \left(+\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2} \right) = \frac{-3}{\epsilon\beta} (c_A^{21} + c_A^{22}) - \frac{4}{3\epsilon\beta} \gamma$$

$$\frac{\Delta H}{P} \left(+\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2} \right) = \frac{-3}{2\epsilon\beta} (c_A^{21} + c_A^{22}) + \frac{5}{3\epsilon\beta} \gamma \quad (4-4)$$

se ve que en el análisis a primer orden la posición de las transiciones $(+\frac{1}{2}, m_{\perp}) \leftrightarrow (+\frac{1}{2}, m_{\perp})$ es independiente de la presión y que la dependencia con la presión de las otras transiciones permitidas es lineal.

4.2.2.- Presión aplicada sobre una cara de clivaje

Los planos de clivaje de la calcita forman entre sí un ángulo de 102° dato que se obtiene de la cristalografía (Wy-1) fig. 3-1, y ángulos iguales con el eje c del cristal; se deduce fácilmente que el ángulo entre la normal a una de dichas caras y el eje c es $\alpha = 63^{\circ}, 66$. Si aplicamos presión sobre una de estas caras, teniendo en cuenta que una cualquiera de las normales puede considerarse paralela al plano xz , la dirección de la presión viene dada por $\theta = \alpha$; $\phi = 0$, y entonces el tensor de tensiones

resulta:

$$X_{xx} = X_1 = - \operatorname{sen}^2 \alpha P$$

$$X_{yz} = X_4 = 0$$

$$X_{yy} = X_2 = 0$$

$$X_{xz} = X_5 = - \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha P$$

$$X_{zz} = X_3 = - \cos^2 \alpha P$$

$$X_{xy} = X_6 = 0$$

o, en nuestra normalización:

$$X_r = - P$$

$$X_2^0 = - \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) P$$

$$X_2^2(c) = - \frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{sen}^2 \alpha P$$

$$X_2^2(s) = 0$$

$$X_2^1(c) = - \sqrt{3} \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha P$$

$$X_2^1(s) = 0$$

donde hemos escrito las funciones trigonométricas de α en vez de sus valores numéricos pues resultan más claras las expresiones. La presión compresional es negativa por convención; los signos que aparecen en (4-3), (4-4) ó (4-5) ya tienen en cuenta que en nuestros experimentos todas las presiones son negativas, y por tanto P es el módulo de la presión en todas las expresiones ($P > 0$).

La dirección de observación para la presión aplicada según (4-5) es paralela al plano de clivaje, y teniendo en cuenta que al aplicar la operación C_2^1 el tensor de tensiones no cambia en este caso, debido a que los únicos términos que cambian de signo en (4-5) son los que transforman como operadores S ($X_2^1(s)$),

X_2^2 (s)) el hamiltoniano spin-red de la ecuación (3-9), desarrolla do como (3-19) para el grupo S_6 , resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR}^A(0,0) = & \\ & - \left[(C_A^1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) C_A^2) O_2^0 \right. \\ & + \frac{\sqrt{3}}{2} (- C_{E_1}^{11} \text{sen } 2\alpha - C_{E_1}^{21} \text{sen}^2 \alpha) O_2^1 (c) \\ & + \frac{\sqrt{3}}{2} (C_{E_2}^{11} \text{sen } 2\alpha + C_{E_2}^{21} \text{sen}^2 \alpha) O_2^1 (s) \\ & + \frac{\sqrt{3}}{2} (- C_{E_1}^{12} \text{sen } 2\alpha - C_{E_1}^{22} \text{sen}^2 \alpha) O_2^2 (c) \\ & \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} (- C_{E_2}^{12} \text{sen } 2\alpha - C_{E_2}^{22} \text{sen}^2 \alpha) O_2^2 (s) \right] P \\ & + \text{términos de cuarto orden de (3-19')} \end{aligned}$$

Tomando como eje de cuantificación la dirección del campo magnético, que forma ángulos (θ, ϕ) con los ejes cristalinos, y teniendo en cuenta que ambos sitios del Mn^{2+} difieren en C_2' , como hemos visto en el ítem 3.2.1., se deduce:

$$\hat{H}_{SR}^{A(1)}(\theta, \phi) = - \left[(C_A^1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1)) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3}{4} \left[-(C_{E_1}^{11} \text{sen}2\alpha - C_{E_1}^{21} \text{sen}^2\alpha) \text{sen}2\theta \cos\phi \right. \\
& \quad + (C_{E_2}^{11} \text{sen}2\alpha + C_{E_2}^{21} \text{sen}^2\alpha) \text{sen}2\theta \text{sen}\phi \\
& \quad + (-C_{E_1}^{12} \text{sen}2\alpha - C_{E_1}^{22} \text{sen}^2\alpha) \text{sen}^2\theta \cos2\phi \\
& \quad \left. + (-C_{E_2}^{12} \text{sen}2\alpha - C_{E_2}^{22} \text{sen}^2\alpha) \text{sen}^2\theta \text{sen}2\phi \right] O_2^0 P + \\
& \quad + (A^4 + B^4(\theta, \phi) \pm C^4(\theta, \phi)) O_4^0 P \tag{4-6}
\end{aligned}$$

donde los signos \pm corresponden a los dos sitios que ocupa el Mn^{2+} y las funciones A^4 , B^4 , C^4 incluyen los coeficientes spin-red de cuarto orden de (3-19').

Durante el experimento, el ángulo medido sobre el plano de rotación del campo magnético, que llamaremos ξ , está relacionado con los ángulos de Euler (θ, ϕ) por la condición de ortogonalidad:

$$\hat{n} \cdot \hat{H} = 0$$

donde \hat{H} es un versor en la dirección del campo magnético, y \hat{n} el versor perpendicular al plano de clivaje. Por consideraciones geométricas a partir de la cristalografía de la calcita se llega a

$$\hat{n} = (\text{sen}\alpha, 0, \text{cos}\alpha)$$

En el sistema coordenado en que el vector campo está determinado solamente por su módulo y el ángulo ξ :

$$\hat{H} = (\cos \xi, \operatorname{sen} \xi, 0)$$

y si elegimos como eje y' de este sistema coordenado a un eje coincidente con el y del sistema cristalino, esto es, como explicamos en 3.2.1., el eje de la operación C_2^1 mediante cálculos trigonométricos sencillos la ecuación (4-6) resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR}^{(1)}(\xi) = & - \left[(C_A^1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) C_A^2) \left(\frac{3 \operatorname{sen}^2 \alpha + 2}{2} + \frac{3 \operatorname{sen}^2 \alpha}{2} \cos 2\xi \right) \right. \\ & + \frac{3}{4} \left[(C_{E_1}^{11} \operatorname{sen} 2\alpha + C_{E_1}^{21} \operatorname{sen}^2 \alpha) \left(\frac{\operatorname{sen} 2\alpha}{2} + \frac{\operatorname{sen} 2\alpha}{2} \cos 2\xi \right) \right. \\ & + \left. \left. (- C_{E_1}^{12} \operatorname{sen} 2\alpha - C_{E_1}^{22} \operatorname{sen}^2 \alpha) \left(\frac{\cos^2 \alpha - 1}{2} + \frac{\cos^2 \alpha + 1}{2} \cos 2\xi \right) \right] \right] \\ & + \frac{3}{4} \left[(C_{E_2}^{11} \operatorname{sen} 2\alpha + C_{E_2}^{21} \operatorname{sen}^2 \alpha) (- \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} 2\xi) \right. \\ & + \left. \left. (- C_{E_2}^{12} \operatorname{sen} 2\alpha - C_{E_2}^{22} \operatorname{sen}^2 \alpha) (\cos \alpha \operatorname{sen} 2\xi) \right] \right] C_2^0 P + \\ & + \gamma(\xi) C_4^0 P + \delta(\xi) C_4^0 P = \\ & = - \left[A + B \cos 2\xi + C \operatorname{sen} 2\xi \right] C_2^0 P + \\ & + \left[A_4 + B_4 \cos 4\xi + C_4 \operatorname{sen} 4\xi \right] C_4^0 P \end{aligned} \quad (4-7)$$

con

$$\begin{aligned}
 A &= (C_A^1 + \frac{1}{2} (3\cos^2\alpha - 1) C_A^2) (\frac{3}{2}\text{sen}^2\alpha + 1) + \\
 &+ \frac{3}{4} (C_{E_1}^{11} \text{sen}2\alpha + C_{E_1}^{21} \text{sen}^2\alpha) \frac{\text{sen}^2\alpha}{2} - \\
 &- \frac{3}{4} (C_{E_1}^{12} \text{sen}2\alpha + C_{E_1}^{22} \text{sen}^2\alpha) (\frac{\cos^2\alpha - 1}{2}) \\
 B &= (C_A^1 + \frac{1}{2} (3\cos^2\alpha - 1) C_A^2) (\frac{3}{2}\text{sen}^2\alpha) + \\
 &+ \frac{3}{4} (C_{E_1}^{11} \text{sen}2\alpha + C_{E_1}^{21} \text{sen}^2\alpha) \frac{\text{sen}2\alpha}{2} - \\
 &- \frac{3}{4} (C_{E_1}^{12} \text{sen}2\alpha + C_{E_1}^{22} \text{sen}^2\alpha) (\frac{\cos^2\alpha + 1}{2}) \\
 C &= - \frac{3}{4} [(C_{E_2}^{11} \text{sen}2\alpha + C_{E_2}^{21} \text{sen}^2\alpha) \text{sen}\alpha + \\
 &+ (C_{E_2}^{12} \text{sen}2\alpha + C_{E_2}^{22} \text{sen}^2\alpha) \cos\alpha] \tag{4-8}
 \end{aligned}$$

y donde A_4 , B_4 y C_4 están relacionados con los dieciocho coeficientes spin-red de cuarto orden que aparecen en (3-19').

Si aplicamos el hamiltoniano de (4-7) a los niveles del Mn^{2+} y calculamos el corrimiento para cada transición resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{P} \left(+\frac{5}{2} \longleftrightarrow +\frac{3}{2} \right) &= 2 \left[A + B \cos 2\xi + C \operatorname{sen} 2\xi \right] + \\ &+ \frac{4}{3} \left[A_4 + B_4 \cos 4\xi + C_4 \operatorname{sen} 4\xi \right] \\ \frac{\Delta E}{P} \left(+\frac{3}{2} \longleftrightarrow +\frac{1}{2} \right) &= 1 \left[A + B \cos 2\xi + C \operatorname{sen} 2\xi \right] - \\ &- \frac{5}{3} \left[A_4 + B_4 \cos 4\xi + C_4 \operatorname{sen} 4\xi \right] \end{aligned} \quad (4-9)$$

o también, como en (4-4)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{P} \left(+\frac{5}{2} \longleftrightarrow +\frac{3}{2} \right) &= -\frac{2}{\varepsilon \beta} \left[A + B \cos 2\xi + C \operatorname{sen} 2\xi \right] - \\ &- \frac{4}{3\varepsilon \beta} \left[A_4 + B_4 \cos 4\xi + C_4 \operatorname{sen} 4\xi \right] \\ \frac{\Delta H}{P} \left(+\frac{3}{2} \longleftrightarrow +\frac{1}{2} \right) &= -\frac{1}{\varepsilon \beta} \left[A + B \cos 2\xi + C \operatorname{sen} 2\xi \right] + \\ &+ \frac{5}{3\varepsilon \beta} \left[A_4 + B_4 \cos 4\xi + C_4 \operatorname{sen} 4\xi \right] \end{aligned} \quad (4-10)$$

que son un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que pueden plantearse como

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{P} \left(+\frac{5}{2} \longleftrightarrow +\frac{3}{2} \right) &= -\frac{2}{\varepsilon \beta} a(\xi) - \frac{4}{3\varepsilon \beta} b(\xi) \\ \frac{\Delta H}{P} \left(+\frac{3}{2} \longleftrightarrow +\frac{1}{2} \right) &= -\frac{1}{\varepsilon \beta} a(\xi) + \frac{5}{3\varepsilon \beta} b(\xi) \end{aligned}$$

que se pueden resolver para cada dirección particular.

4.2.3.- Presión perpendicular a dos caras de clivaje

Dos caras de clivaje están determinadas por sus normales

$$\hat{n}_1 = (\text{sen } \alpha, 0, \text{cos } \alpha)$$

$$\hat{n}_2 = \left(-\frac{1}{2} \text{sen } \alpha, \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen } \alpha, \text{cos } \alpha\right)$$

lo que se obtiene de sencillas consideraciones geométricas (ver fig. 3-1-c)). Un versor en dirección perpendicular a las dos caras se obtiene como

$$\hat{n} = \frac{\hat{n}_1 \times \hat{n}_2}{|\hat{n}_1 \times \hat{n}_2|}$$

y de allí podemos escribir las direcciones (θ_0, δ) de dicho versor con los ejes coordenados, que son

$$\theta_0 = 145,70^\circ$$

$$\delta = 60^\circ$$

Con la misma nomenclatura usada en 4.1.1.a) el tensor de tensiones resulta

$$\bar{x}_r = -P$$

$$x_2^0 = -\frac{1}{2} (3\text{cos}^2 \theta_0 - 1) P$$

$$X_2^2(c) = \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 P$$

$$X_2^2(s) = + \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 P$$

$$X_2^1(c) = - \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2 \theta_0 P$$

$$X_2^1(s) = + \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2 \theta_0 P$$

y el hamiltoniano spin-red, para $z // c$ es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR}(0,0) = & \left[(-c_A^1 - \frac{c_A^2}{2} (3\cos^2 \theta_0 - 1)) c_2^0 \right. \\ & - (c_{E_1}^{11} \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen} 2 \theta_0 - c_{E_1}^{21} \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen}^2 \theta_0 + c_{E_2}^{11} \frac{3}{4} \text{sen} 2 \theta_0 + \\ & \quad \left. + c_{E_2}^{21} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0) c_2^1(c) \right. \\ & - (+ c_{E_1}^{11} \frac{3}{4} \text{sen} 2 \theta_0 + c_{E_1}^{21} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0 - c_{E_2}^{11} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2 \theta_0 - \\ & \quad \left. - c_{E_2}^{21} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0) c_2^1(s) \right. \\ & - (c_{E_1}^{12} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2 \theta_0 + c_{E_1}^{22} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 + c_{E_2}^{12} \frac{3}{4} \text{sen} 2 \theta_0 + \\ & \quad \left. + c_{E_2}^{22} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0) c_2^2(c) \right. \\ & \left. - (+ c_{E_1}^{12} \frac{3}{4} \text{sen} 2 \theta_0 + c_{E_1}^{22} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0 + c_{E_2}^{12} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2 \theta_0 + \right. \end{aligned}$$

$$+ c_{E_2}^{22} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 \cdot 0_2^2 (s)] P +$$

+ términos de cuarto orden

(4-14)

Si rotamos a una dirección cualquiera del plano perpendicular a la presión, llamando ρ a la coordenada angular de \vec{H} en este plano, la parte diagonal de (4-14) resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SR}(0,0) = & - \left[(-c_A^1 - \frac{c_A^2}{2} (3\cos^2 \theta_0 - 1)) \cdot \frac{1}{2} (3\text{tg}^2 \theta_0 \text{sen}^2 \rho - 1) - \right. \\ & - (c_{E_1}^{11} \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen} 2\theta_0 - c_{E_1}^{21} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 + c_{E_2}^{11} \frac{3}{4} \text{sen} 2\theta_0 + c_{E_2}^{21} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0) \times \\ & \times \left(\sqrt{3} \left(\frac{1}{2} \text{sen} 2\rho + \frac{\sqrt{3}}{2\cos \theta_0} \cos 2\rho - \frac{\sqrt{3}}{2\cos \theta_0} \right) \left(\frac{\text{sen} \theta_0}{\cos^2 \theta_0 + 1} \right) \right. \\ & - \left. \left(+ c_{E_1}^{11} \frac{3}{4} \text{sen} 2\theta_0 + c_{E_1}^{21} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0 - c_{E_2}^{11} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2\theta_0 - c_{E_2}^{21} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 \right) \times \right. \\ & \times \left. \left(\sqrt{3} \left(\frac{\cos 2\theta_0}{\cos \theta_0} - \frac{\cos 2\theta_0}{\cos \theta_0} \cos 2\rho + \sqrt{3} \text{sen} 2\rho \right) \frac{\text{sen} \theta_0}{\cos \theta_0 + 1} \right) \right. \\ & - \left. \left(c_{E_1}^{12} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen} 2\theta_0 + c_{E_1}^{22} \frac{\sqrt{3}}{4} \text{sen}^2 \theta_0 + c_{E_2}^{12} \frac{3}{4} \text{sen} 2\theta_0 + c_{E_2}^{22} \frac{3}{4} \text{sen}^2 \theta_0 \right) \times \right. \\ & \times \left. \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \left[\frac{2\cos^2 \theta_0 + \frac{3}{4} - \frac{1}{4}\cos^2 2\theta_0}{(\cos \theta_0 + 1)^2} \cos 2\rho + \frac{\sqrt{3}(\cos 2\theta_0 - 1)}{2(\cos \theta_0 + 1)^2} \text{sen} 2\rho + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{\sqrt{3} - 2\cos^2 \theta_0 - \cos^2 2\theta_0}{(\cos \theta_0 + 1)^2} \right] \right) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left(+ C_{E_1}^{12} \frac{3}{4} \operatorname{sen} 2\theta_0 + C_{E_1}^{22} \frac{3}{4} \operatorname{sen}^2 \theta_0 + C_{E_2}^{12} \frac{\sqrt{3}}{4} \operatorname{sen} 2\theta_0 + C_{E_2}^{22} \frac{\sqrt{3}}{4} \operatorname{sen}^2 \theta_0 \right) \times \\
& \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \left[\frac{\sqrt{3} \cos^2 \theta_0 - 2\sqrt{3} \cos 2\theta_0}{(\cos^2 \theta_0 + 1)^2} \cos 2\rho + \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\cos 2\theta_0}{\cos \theta_0} \right) - \sqrt{3}}{\frac{\cos^2 \theta_0 + 1}{2 \cos \theta_0}} \operatorname{sen} 2\rho + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\sqrt{3} - \frac{\sqrt{3} \cos 2\theta_0}{2 \cos \theta_0}}{2 \left(\frac{\cos^2 \theta_0 + 1}{\cos \theta_0} \right)^2} \right] \right] P \dot{O}_2^0 =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& = [A_1 + A_2 + (B_1 + B_2) \cos 2\rho + (C_1 + C_2) \operatorname{sen} 2\rho] O_2^0 P + \\
& + [(A_1^4 + A_2^4) + (B_1^4 + B_2^4) \cos 4\rho + (C_1^4 + C_2^4) \operatorname{sen} 4\rho] O_4^0 P \quad (4-15)
\end{aligned}$$

con

$$A_1 = -0.3020 C_A^1 - 0.1581 C_A^2 + 0.4501 C_{E_1}^{11} +$$

$$+ 0.1120 C_{E_1}^{21} + 1.1429 C_{E_1}^{12} + 0.4864 C_{E_1}^{22}$$

$$A_2 = -1.1001 C_{E_2}^{11} - 0.3549 C_{E_2}^{21} - 1.7279 C_{E_2}^{12} - 0.4210 C_{E_2}^{22}$$

$$B_1 = 0.6980 C_A^1 + 0.3655 C_A^2 + 0.3596 C_{E_1}^{11} +$$

$$+ 0.0261 C_{E_1}^{21} + 3.5591 C_{E_1}^{12} + 1.1112 C_{E_1}^{22}$$

$$\begin{aligned}
B_2 &= 1.1001 C_{E_2}^{11} + 0.3549 C_{E_2}^{21} - 0.6629 C_{E_2}^{12} + 0.0650 C_{E_2}^{22} \\
C_1 &= -1.080 C_{E_1}^{11} - 0.3224 C_{E_1}^{21} - 0.5233 C_{E_1}^{12} - 0.3135 C_{E_1}^{22} \\
C_2 &= -0.07977 C_{E_2}^{21} + 2.1308 C_{E_2}^{12} + 0.5973 C_{E_2}^{22} \quad (4-16)
\end{aligned}$$

con los números obtenidos reemplazando las funciones trigonométricas de θ_0 ; si aplicamos el hamiltoniano (4-15) a funciones (M_S, m_I) y hacemos el cálculo de variación de energía para las transiciones $(M_S, m_I) \leftrightarrow (M_S - 1, m_I)$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
\Delta H = & \left[(A_1^+ + A_2^+) + (B_1^+ + B_2^+) \cos 2\rho + (C_1^+ + C_2^+) \operatorname{sen} 2\rho \right] \frac{2m_s - 1}{3g\beta} P + \\
& + \left((A_1^4 + A_2^4) + (B_1^4 + B_2^4) \cos 4\rho + (C_1^4 + C_2^4) \operatorname{sen} 4\rho \right) f^4(m_s, m_s - 1) \quad (4-17)
\end{aligned}$$

siendo $f^4(m_s, m_s - 1)$ el valor de la diferencia

$$\langle m_s | O_4^0 | m_s \rangle - \langle m_s - 1 | O_4^0 | m_s - 1 \rangle$$

4.3.- anchos de línea del Mn^{2+} en calcita

Si suponemos que todos los iones que rodean al Mn^{2+} en $CaCO_3$ tienen defectos responsables del ancho inhomogéneo de las líneas de RPE, la simetría de estos defectos es S_6 , la misma de los iones. La función ancho de línea (3-22) para este caso es

$$\begin{aligned}
\Delta H (\theta, \phi) &= A' + B' Y_2^0 (\theta, \phi) + C' Y_4^0 (\theta, \phi) + D' Y_4^3 (\theta, \phi) + \\
&\quad + E' Y_4^{-3} (\theta, \phi) = \\
&= A + B \cos^4 \theta + C \cos^2 \theta + E \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi + \\
&\quad + F \sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\phi = \\
&= A + B \cos^4 \theta + C \cos^2 \theta + D \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3 (\phi \pm \beta) \quad (4-18)
\end{aligned}$$

donde el doble signo de β indica la diferencia para las funciones ancho de los dos sitios del Ln^{2+} .

Para medir los parámetros de (4-18) resulta conveniente efectuar al menos un experimento particular para la medición de D y β y otro para la medición de A, B, C.

Es interesante hacer notar que la función (4-18) tiene la misma forma que la variación de posición $H (\theta, \phi)$ para las líneas de RPE. Esto es fácil de entender pensando que la posición de línea es también un invariante ante las operaciones de G, y que la única forma posible es una expresión como la (3-22) con constantes arbitrarias (ver, por ejemplo S-1 ó CE-1).

4.3.1.- Variación del ancho de línea con el ángulo azimutal

La función (4-18) tiene una dependencia azimutal máxima para $\theta = \pi/3$. En ese caso (4-18) resulta:

$$\Delta H (\pi/3, \phi) = a + d \cos 3 (\phi - \beta) \quad (4-19)$$

con

$$a = A + \frac{B}{16} + \frac{C}{4}$$

$$d = D \frac{3\sqrt{3}}{16}$$

4.3.2.- Variación del ancho de línea con el ángulo θ

La diferencia de anchos de línea, para los dos sitios del Mn^{2+} en calcita viene dada por:

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = 2D \sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\beta \sin 3\phi$$

expresión que tiene un máximo en ϕ para $\phi = \pi/6$. Conviene medir en tonces la función ΔH para $\phi = \pi/6$.

Las funciones ancho de línea en este caso resultan:

$$\Delta H (\theta, \pi/6) = A + B \cos^4 \theta + C \cos^2 \theta + D \sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\beta \quad (4-20)$$

donde nuevamente el doble signo del último término señala a cada uno de los sitios del Mn^{2+} en calcita.

4.3.3.- Variación del ancho de línea con el ángulo medido en un plano paralelo a una cara de clivaje

Usando el mismo método que en (4-19) se obtiene la función H en este plano:

$$\begin{aligned} \Delta H (\xi) = & A + (B \operatorname{sen}^4 \alpha - E \operatorname{sen} \alpha (\cos^2 \alpha + 1)) \cos^4 \xi + \\ & + (C \operatorname{sen}^2 \alpha + E \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha) \cos^2 \xi + \\ & + F \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \xi \cos \xi - \\ & - F (3 \operatorname{sen} \alpha \cos^2 \alpha + \operatorname{sen} \alpha) \operatorname{sen} \xi \cos^3 \xi \end{aligned} \quad (4-20')$$

4.3.4.- Variación del ancho de línea en un plano perpendicular a dos caras de clivaje

Aplicando el mismo método que en el 4.2.3. a la función de variación angular del ancho de línea (4-18) resulta para el plano del epígrafe

$$\begin{aligned} \Delta H (\rho) = & A + \frac{(E \operatorname{tg}^4 \theta_0 + E \operatorname{tg} \theta_0 (3a^2 b - b^3) - F \operatorname{tg} \theta_0 b^3)}{c} \operatorname{sen}^4 \rho + \\ & + C \operatorname{tg}^2 \theta_0 \operatorname{sen}^2 \rho + \frac{(E \operatorname{tg} \theta_0 (b - \sqrt{3}a) + \operatorname{tg} \theta_0 (\sqrt{3}a - \frac{3}{4}))}{c} \operatorname{sen}^2 \rho \cos^2 \rho + \\ & + (\frac{E}{2c} \operatorname{tg} \theta_0 + \frac{F}{2c} \operatorname{tg} \theta_0 (1 - \sqrt{3}a)) \operatorname{sen} \rho \cos^2 \rho + \end{aligned}$$

$$+ \left(\left(\frac{E}{2c} \operatorname{tg} \theta_0 (3b^2 + a^2 + 6\sqrt{3}ab) + \frac{F}{2c} \operatorname{tg} \theta_0 (3b^2 + a^2) \right) \operatorname{sen}^3 \rho \cos \rho \right) \quad (4-20'')$$

donde

$$a = \frac{1}{2} \frac{\cos 2\theta_0}{\cos \theta_0} = -0.2204$$

$$b = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{\cos \theta_0} = -1.0483$$

$$c = \left(\frac{1}{2} a + \frac{\sqrt{3}}{2} b \right)^3 = -1.0559$$

4.4.- Anchos de línea del Mn^{2+} en WO_4Ca

Los sitios del Ca^{2+} en WO_4Ca están rodeados por un conjunto de iones que producen simetría S_4 alrededor de ellos (F_{4h}^{-1}). Si escribimos la ecuación (3-22) para esta simetría, resulta

$$\begin{aligned} \Delta H(\theta, \phi) &= A'' + B'' Y_2^0 + C'' Y_4^0 + D'' Y_4^4 + E'' Y_4^{-4} = \\ &= a_1 + b_1 \cos^4 \theta + c_1 \cos^2 \theta + d_1 \operatorname{sen}^4 \theta \cos 4(\phi + \beta') \end{aligned} \quad (4-21)$$

En el WO_4Ca también existen dos sitios del Mn^{2+} , pero que no pueden separarse mediante experimentos de RPE, pues difieren en la operación inversión; los operadores pares contienen todos esta operación, y por ende los hamiltonianos y las funciones ancho de línea no cambian al observar uno u otro de los sitios.

4.4.1.- Variación del ancho de línea con el ángulo azimutal

La máxima variación azimutal de (4-21) es en el plano perpendicular al eje \underline{c} del cristal. La función ancho (4-21) en este plano resulta:

$$\Delta H (\pi/2, \phi) = a_1 + d_1 \cos 4(\phi + \beta') \quad (4-22)$$

CAPITULO V

MEDICIONES Y RESULTADOS

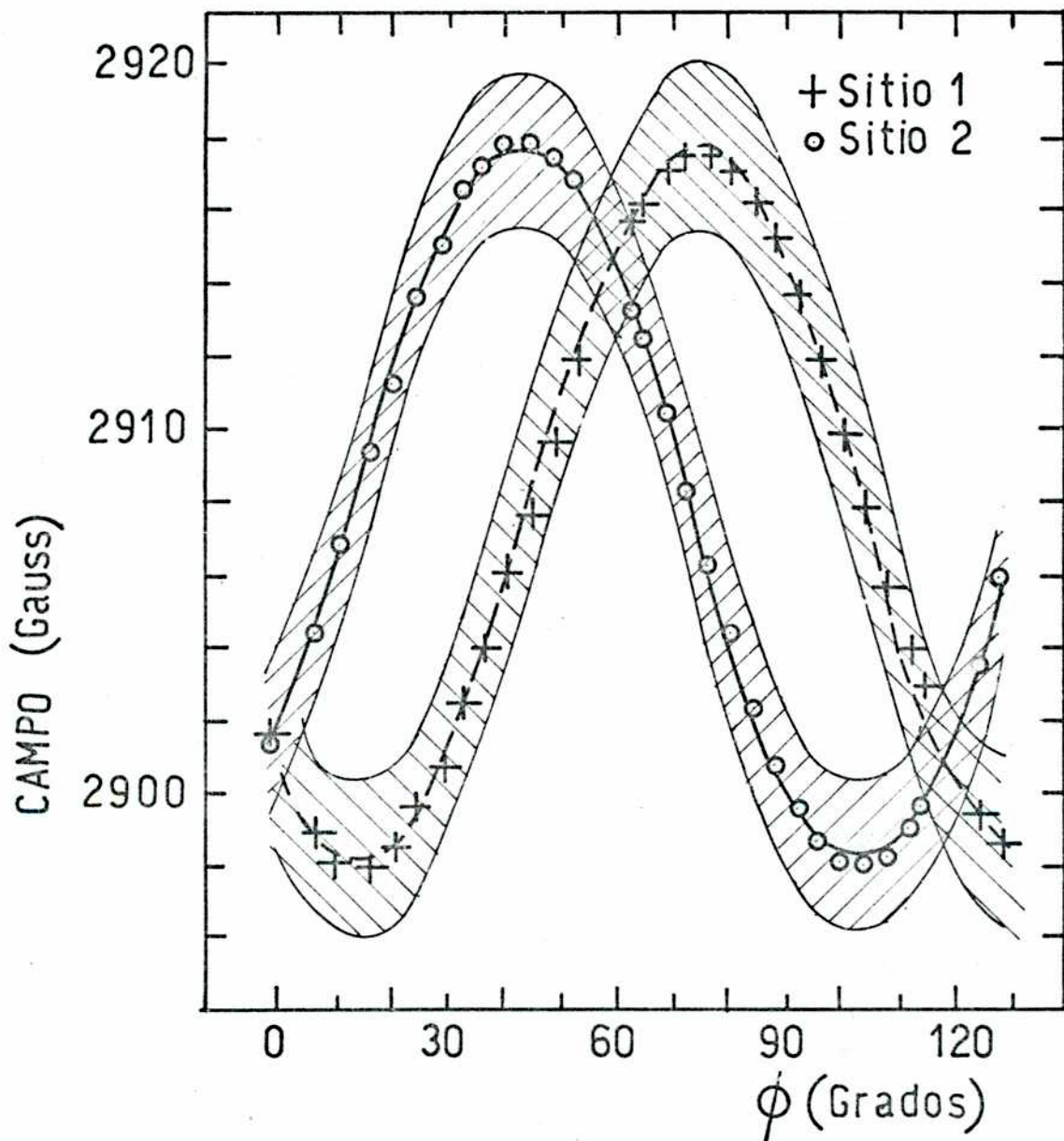
5.1.- Introducción

En este capítulo detallaremos las mediciones efectuadas para obtener los datos experimentales cuya búsqueda propusimos en el Capítulo IV. En ese sentido, este capítulo complementa al anterior. Agregaremos además en éste los cálculos que se hicieron a partir de nuestros resultados.

5.2.- Procesamiento de los datos experimentales

En el espectro de RPE del Mn^{2+} en $CaCO_3$ las líneas correspondientes a ambos sitios del Mn^{2+} y a una misma transición se superponen (B-2) pero en muchas direcciones de observación no lo hacen con otras transiciones. En la figura 5-1 se observa la representación gráfica de posición en función del ángulo azimutal ϕ para dos líneas de una misma transición; cada una de estas curvas está "envuelta" por el ancho de línea correspondiente, lo que permite observar fácilmente la superposición de las mismas para la mayoría de los ángulos. Es posible en este caso separar numéricamente a partir de los valores experimentales las dos líneas que corresponden a diferentes sitios y a una misma transición. Utilizamos para ello un programa de cálculo, original de James y Ross (JR-1) que sirve para minimizar una función de hasta treinta parámetros independientes, proponiendo como función teórica

Figura 5-1 - Variación angular de la posición de las líneas de la transición $(- 5/2 , - 5/2)$ $(- 3/2 , - 5/2)$ para los dos sitios del Mn^{2+} en CO_3Ca . Las zonas sombreadas alrededor de las funciones teóricas ajustadas indican el ancho de cada línea. El cristal medido tiene líneas particularmente finas y se usó para medir anchos de línea.



$$y(H) = A + \frac{B}{\sigma_1^3} \exp\left(-\frac{(H - H_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) (H - H_1) +$$

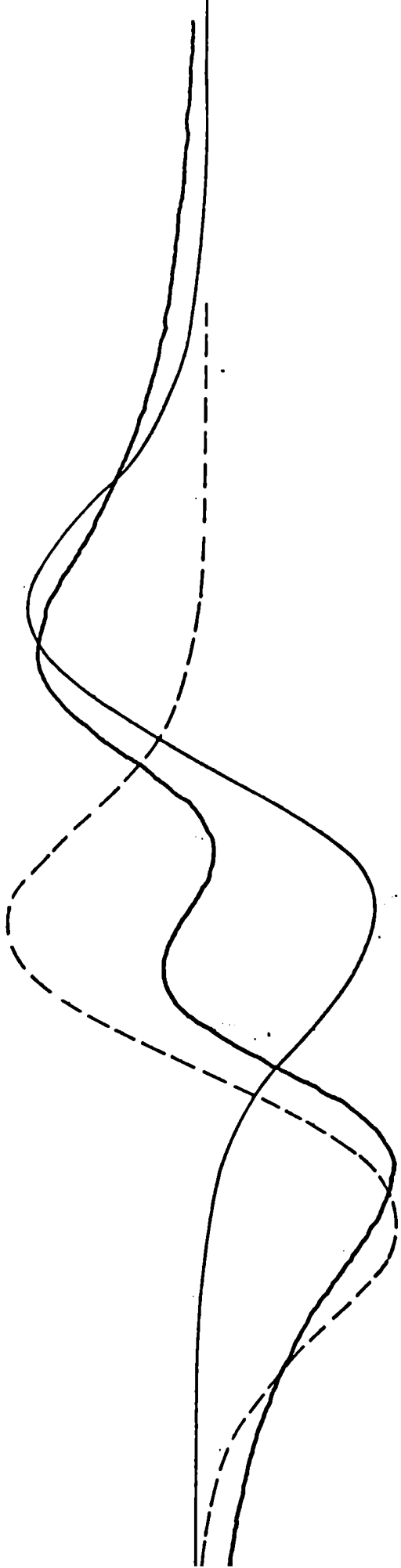
$$+ \frac{C}{\sigma_2^3} \exp\left(-\frac{(H - H_2)^2}{2\sigma_2^2}\right) (H - H_2)$$

(derivada de la suma de dos gaussianas) y minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias entre esta función teórica y las alturas $y(H)$ obtenidas experimentalmente. Los parámetros a ajustar son A (línea de base) B y C (amplitudes relativas de ambas líneas), σ_1 y σ_2 (semianchos) y H_1 y H_2 (posición del centro de cada línea). Los puntos experimentales se obtuvieron de los gráficos de salida del registrador de nuestro espectrómetro. Este tipo de ajuste se efectuó para cada dirección y presión medida.

Intentamos también ajustar nuestros datos con una función suma de derivada de lorentzianas; los resultados no eran diferentes, pero en muchos casos se producían números muy altos en los pasos intermedios del cálculo ("overflow") lo que detenía inevitablemente la computadora. Las líneas lorentzianas y gaussianas no son muy diferentes salvo en las "colas", por lo que tratamos de elegir puntos lejos de las mismas en nuestros gráficos.

Afortunadamente, la relación señal-ruido en nuestros espectros es en general mejor que 50:1. Esto nos permitió medir con modulación de campo magnético muy baja, suprimiendo el problema de la distorsión por modulación (BE-1). En general trabajamos con modulación constante, aproximadamente atenuada 20dB de la mínima que producía distorsión apreciable en cada línea, para la dirección de

Figura 5-2 - Un ejemplo del uso del programa MINUIT para separar dos líneas superpuestas. La línea llena es la copia del espectro, tal como sale del equipo. Las líneas punteadas dan las dos líneas separadas. Se trata de la transición $(- 5/2 , - 5/2)$ $(- 3/2 , - 5/2)$ con la dirección de observación en el plano de clivaje y $= 95^\circ$.



1.31 gauss
0 10

--- SITIO 1
___ SITIO 2

mínimo ancho de la misma en cada plano de observación.

En la figura 5-2 puede verse el resultado de la aplicación de este método para dos casos; las líneas llenas son los datos experimentales, tal como se obtienen en las mediciones, mientras que las líneas punteadas son las funciones ajustadas por la computadora.

En los experimentos con presiones, el ajuste de la función lineal

$$\Delta E(P) = mP + b$$

donde $\Delta E(P)$ es el corrimiento de las líneas de RPE con la presión P y m y b coeficientes a ajustar, juntamente con el cálculo del coeficiente de correlación correspondiente se efectuó con un pequeño programa ad-hoc en lenguaje Fortran IV.

Todas las funciones de variación angular de corrimientos y anchos de línea fueron ajustadas por el mismo programa (JR-1) mencionado para separar las líneas superpuestas, cambiando adecuadamente las funciones a minimizar y los datos experimentales. Este programa permite introducir los errores experimentales, y calcula a partir de ellos los errores estadísticos introducidos.

5.3.- Constantes spin-red del Mn^{2+} en CO_3Ca

5.3.1.- Constantes del modo A

Hemos medido la variación de la posición de líneas con la presión para $P // \underline{c}$ para varios ángulos ϕ en el plano ($\theta = \pi/2, \phi$) perpendicular al eje \underline{c} . La dependencia $\Delta H(P)$ es lineal, como puede verse representado en la figura 5-3 y no se encontró variación de las mismas en función de ϕ . Ajustadas por cuadrados mínimos, resolvimos el sistema de ecuaciones (4-4) obteniéndose

$$(C_A^{21} + C_A^{22}) = (-2.15 \pm 0.10) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$\gamma = (0.67 \pm 0.05) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn} \quad (5-1)$$

5.3.2.- Presiones aplicadas a una cara de clivaje

Aplicamos presiones sobre la cara de clivaje a muestras descritas en 2.2.1. i), con presiones máximas que llegaban a 800 Kgr/cm^2 . En este plano las líneas de una misma transición para los dos sitios permanecen superpuestas prácticamente para toda dirección de observación, mientras que los corrimientos son distintos para cada sitio, lo que puede verse ilustrado por el par de espectros de la figura 5-4. Se midió el corrimiento de cuatro líneas de RPE correspondientes a cada uno de los sitios del Mn^{2+} , separando los pares de líneas superpuestas por el método señalado en 5.2., y ajustando $\Delta H(P)$ por cuadrados mínimos con una recta. En todos los casos se obtuvieron en estos ajustes coeficientes de correlación cuyos módulos son mayores que 0.998, por lo que consideramos

Figura 5-3 - Corrimientos de las líneas del Mn^{2+} en calcita para presión axial paralela al eje c y observación en una dirección arbitraria en el plano xy .

ΔH (Gauss)

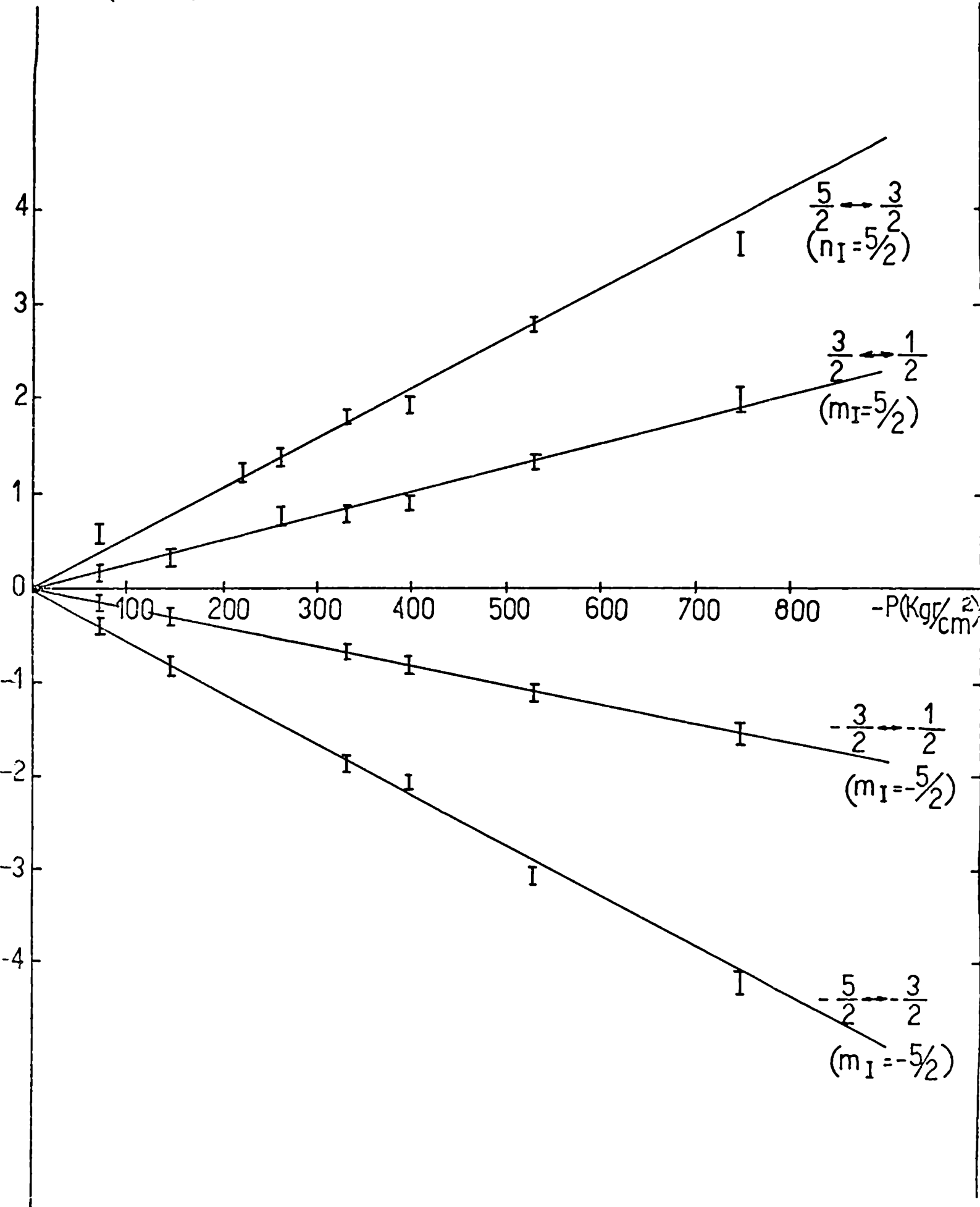
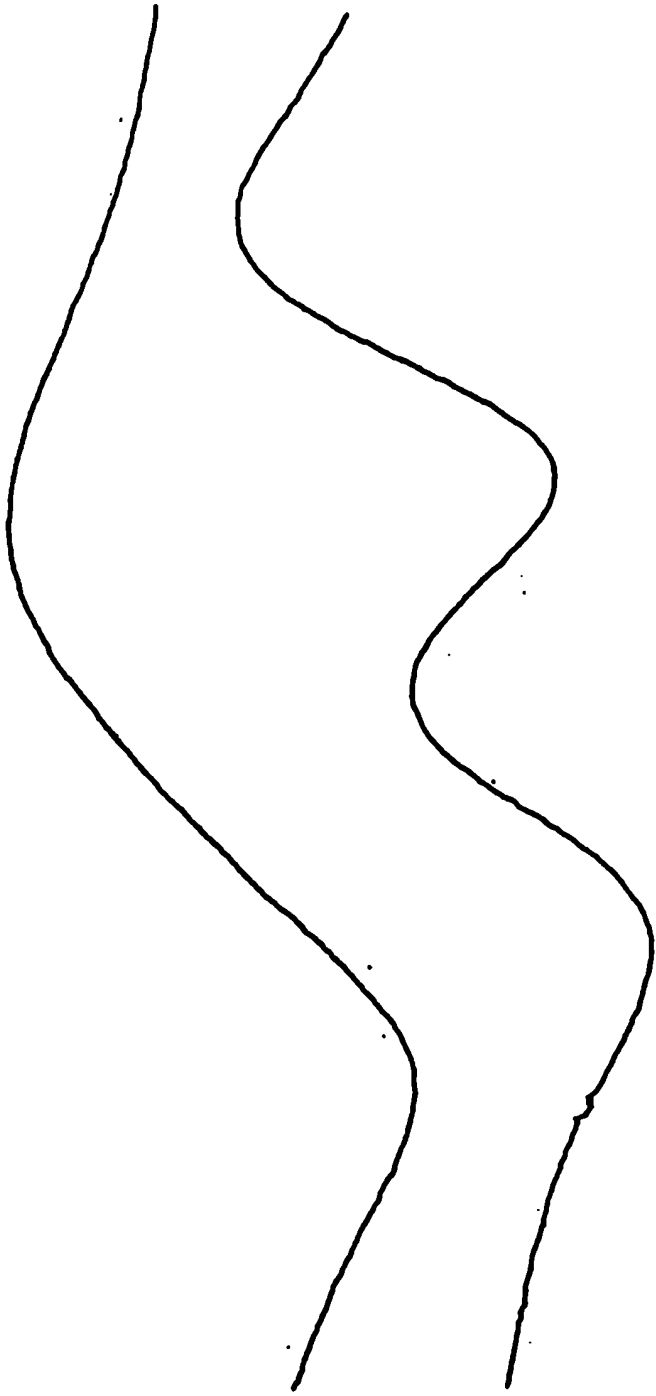
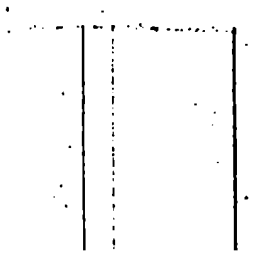


Figura 5-4 - Líneas de $\text{Mn}^{2+}:\text{CO}_3\text{Ca}$ para la dirección de observación en el plano de clivaje y la presión aplicada perpendicular al mismo, para presiones de 0 y 300 Kgr/cm^2 . Las líneas observadas corresponden a la transición $(+ 5/2, + 5/2) \leftrightarrow (+ 3/2, + 5/2)$ para $\xi = 105^\circ$.



120 gauss
0 10



innecesario mostrar la linealidad de ΔH con la presión. Las pendientes de estos corrimientos fueron ajustadas con la función (4-10) introduciendo los errores experimentales en el programa y efectuando cálculo estadístico de errores. Los valores obtenidos para los coeficientes de (4-7) son

$$A = (0.171 \pm 0.055) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$B = (-0.522 \pm 0.015) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$C = (0.565 \pm 0.020) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$A_4 = (0.012 \pm 0.020) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$B_4 = (-0.030 \pm 0.015) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$C_4 = (0.028 \pm 0.010) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn} \quad (5-2)$$

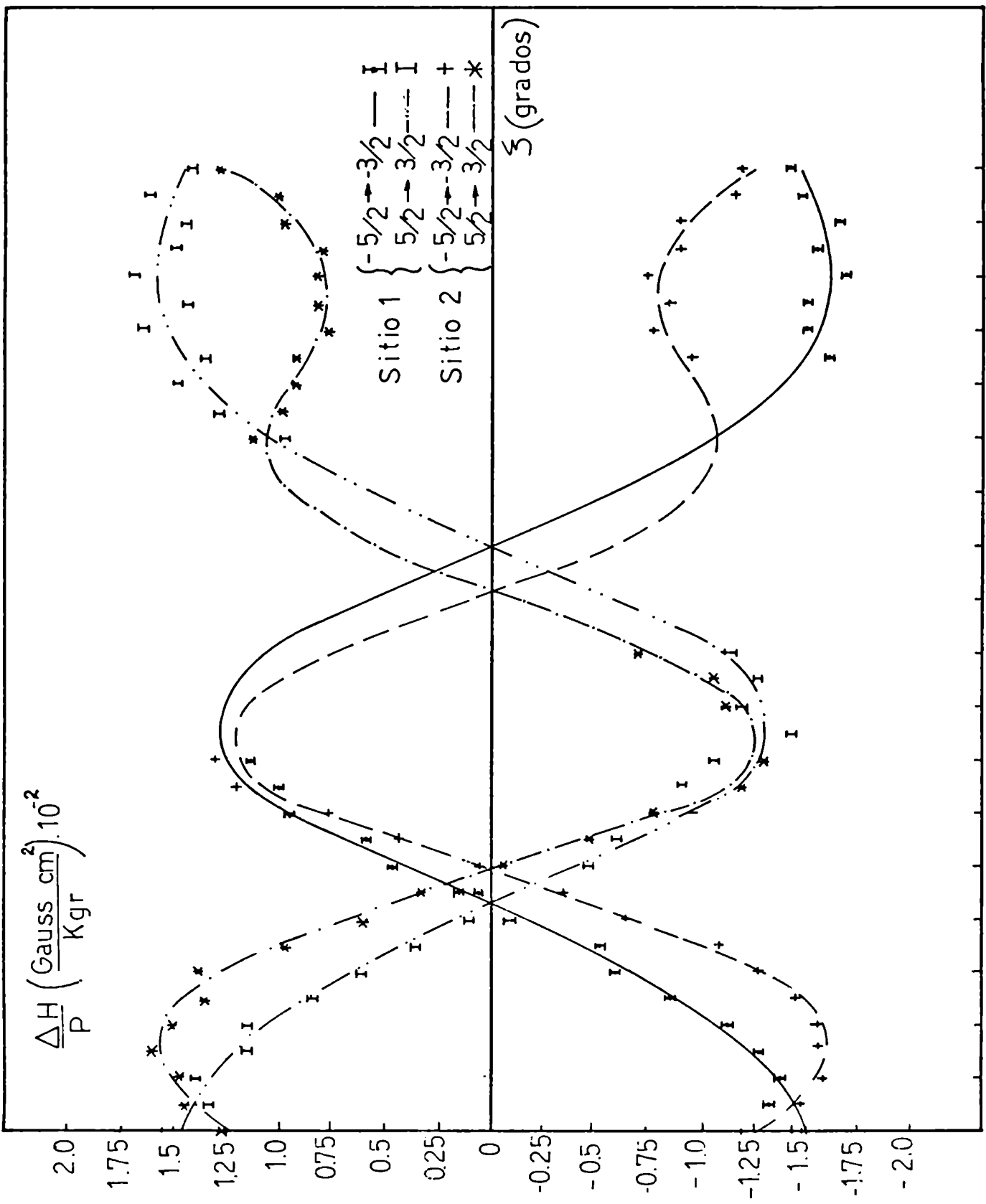
El ajuste de la función (4-7) con los datos experimentales puede verse en la figura 5-5 para las transiciones

$(\pm 5/2, \pm 5/2) \leftrightarrow (\pm 3/2, \pm 5/2)$ y en la figura 5-6 para las

$(\pm 3/2, \pm 5/2) \leftrightarrow (\pm 1/2, \pm 5/2)$ en este plano. Puede verse en

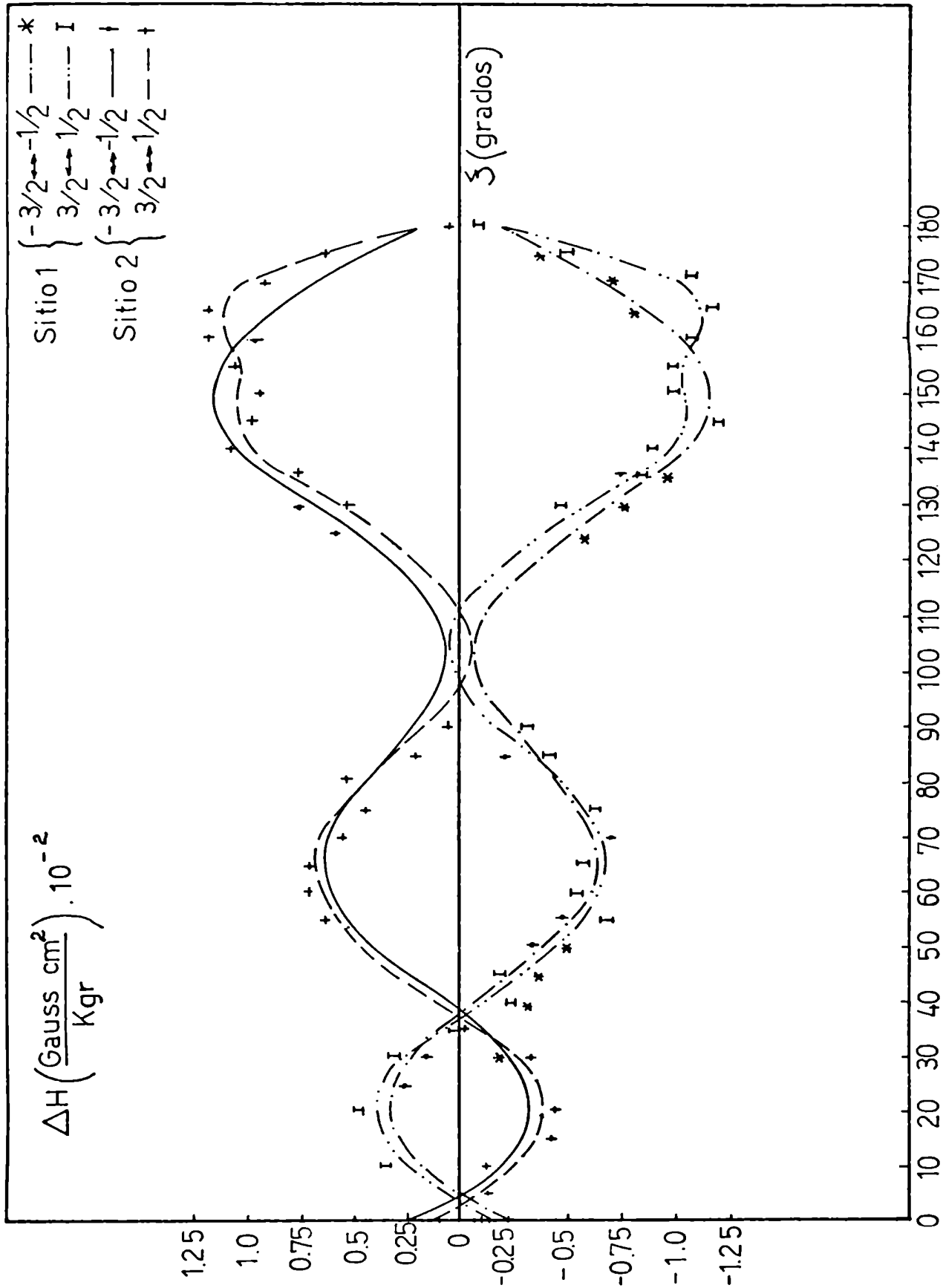
(5-2) que los errores obtenidos son bajos para los resultados que incluyen coeficientes spin-red de segundo orden, mientras que no lo son cuando contienen coeficientes de cuarto orden. Si pretendiéramos medir estos últimos, se requerirían mediciones aún más preci-

Figura 5-5 - Ajuste de la función teórica (4-9) para las transiciones $(\pm 5/2, \pm 5/2) \leftrightarrow (\pm 3/2, \pm 5/2)$ del $\text{Mn}^{2+}:\text{CO}_3\text{Ca}$ con la presión aplicada sobre un plano de clivaje.



0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180

Figura 5-6 - Ajuste de la función teórica (4-9) para las transiciones $(\pm 3/2, \pm 5/2) \leftrightarrow (\pm 1/2, \pm 5/2)$ del $\text{Mn}^{2+}:\text{CO}_3\text{Ca}$ con la presión aplicada sobre un plano de clivaje.



$$\Delta H \left(\frac{\text{Gauss cm}^2}{\text{Kgr}} \right) \cdot 10^{-2}$$

Sitio 1 $\left\{ \begin{array}{l} -3/2 \leftrightarrow -1/2 \\ 3/2 \leftrightarrow 1/2 \end{array} \right.$

Sitio 2 $\left\{ \begin{array}{l} -3/2 \leftrightarrow -1/2 \\ 3/2 \leftrightarrow 1/2 \end{array} \right.$

ζ (grados)

1.25
1.0
0.75
0.5
0.25
0
-0.25
-0.5
-0.75
-1.0
-1.25

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180

sas, lo que no es fácil de lograr, como puede verse en la bondad de los ajustes de las figuras 5-5 y 5-6.

Hemos medido también los corrimientos de línea para otras tres transiciones: dos de ellas, la $(- 5/2 , - 3/2) \leftrightarrow (- 3/2 , - 3/2)$ y la $(- 3/2 , - 3/2) \leftrightarrow (- 1/2 , - 3/2)$ lo hicimos en algunas direcciones de este plano para comprobar que no existía variación de los parámetros hiperfinos del hamiltoniano de spin; y la $(- 1/2 , - 5/2) \leftrightarrow (+ 1/2 , - 5/2)$ para comprobar que no aparecían variaciones apreciables de g con la presión. Los resultados obtenidos ($\Delta A = 0, \Delta g = 0$) fueron los esperados.

5.3.3.- Presión aplicada a una superficie perpendicular a dos caras de clivaje

Al igual que en 5.3.2., hicimos observaciones en diversas direcciones de muestras descritas en 2.2.1. ii); las presiones aplicadas en la superficie perpendicular a la arista de dos caras de clivaje alcanzó en este caso un máximo de 750 Kgr/cm^2 . También se separaron las líneas superpuestas por el mismo método numérico señalado en 5.2., y el ajuste lineal de los corrimientos de línea con la presión dió en todos los casos coeficientes de correlación con módulos mayores que 0.997.

Usamos para ajustar la variación angular de las pendientes la expresión (4-17) que es formalmente igual a (4-10) salvo que los coeficientes son diferentes para cada sitio y transición.

A partir de los datos obtenidos de dichos ajustes para las

cuatro transiciones $(\pm 5/2, \pm 5/2) \leftrightarrow (\pm 3/2, \pm 5/2)$ obtuvimos:

$$A_1 = (-1.110 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$A_2 = (0.058 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$B_1 = (0.995 \pm 0.015) \times 10^{12} \text{ cm/dyn}$$

$$B_2 = (0.026 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$C_1 = (-0.275 \pm 0.015) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn}$$

$$C_2 = (0.118 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyn} \quad (5-3)$$

y los valores de los resultados que incluyen coeficientes de cuarto orden, de los cuales prescindimos por encontrarlos del orden de los errores estadísticos.

Los ajustes para estas transiciones se encuentran representados en las figuras 5-7 y 5-8, en las que se observa que las mediciones son precisas. También en este caso observamos los corrimientos con la presión de otras tres transiciones, las $(\pm 5/2, \pm 3/2) \leftrightarrow (\pm 3/2, \pm 3/2)$ y la $(-1/2, -5/2) \leftrightarrow (+1/2, -5/2)$ para comprobar la imposibilidad de observar variaciones en los parámetros hiperfinos y Zeeman del hamiltoniano de spin dentro de nuestros errores de medición.

Figura 5-7 - Ajuste de la función teórica (4-17) para las transiciones $(\frac{+}{-} 5/2, \frac{+}{-} 5/2) \leftrightarrow (\frac{+}{-} 3/2, \frac{+}{-} 5/2)$ del $\text{Mn}^{2+}:\text{CO}_3\text{Ca}$. La presión está aplicada paralelamente a una arista intersección de dos planos de clivaje.

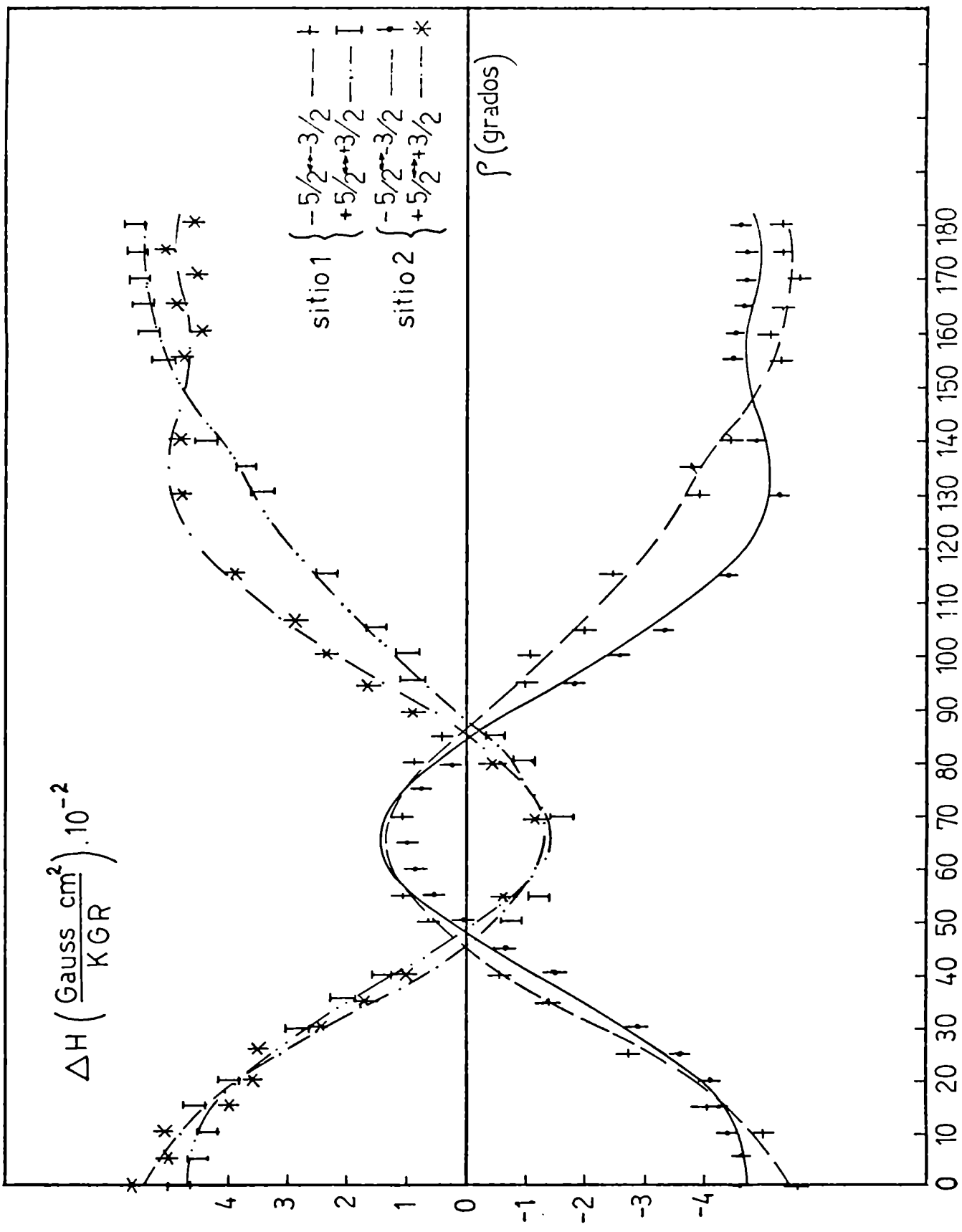
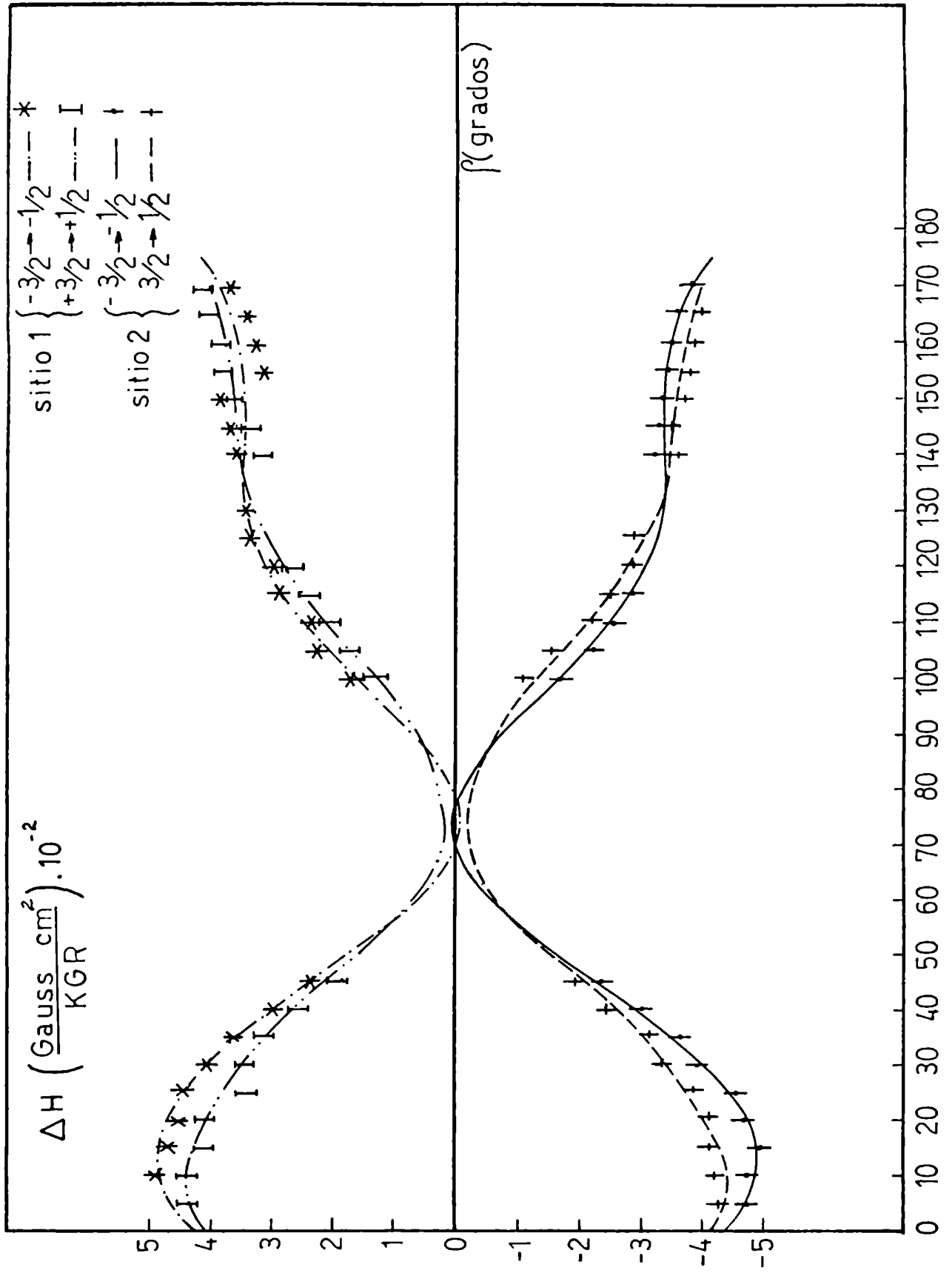


Figura 5-8 - Ajuste de la función teórica (4-17) para las transiciones $(\overset{+}{-} 3/2, \overset{+}{-} 5/2) \leftrightarrow (\overset{+}{-} 1/2, \overset{+}{-} 5/2)$ del Mn^{2+} en calcita, con presión aplicada paralela a una arista intersección a dos planos de clivaje.



5.3.4.- Cálculo de las constantes spin-red

En todos nuestros experimentos aparecen combinaciones lineales de las dos constantes C_A^i . Utilizamos un resultado de Wait (5-1), quien aplicó presión hidrostática a la calcita; en ese caso el hamiltoniano de (3-19) resulta:

$$\hat{H}_{SR} = - C_A^1 O_2^0 P$$

de donde:

$$\frac{\Delta D}{P} = - C_A^1 = 0.49 \times 10^{-14} \text{ cm/dyn} \quad (5-4)$$

que es el resultado obtenido por Wait. Combinando este resultado con el de (5-1) se obtiene:

$$\begin{aligned} C_A^1 &= - 0.49 \times 10^{-14} \text{ cm/dyn} \\ C_A^2 &= - 0.21 \times 10^{-13} \text{ cm/dyn} \end{aligned} \quad (5-5)$$

Introduciendo los resultados de (5-5), (5-2) y (5-3) en las ecuaciones (4-8) y (4-16) se obtienen los valores de las constantes spin-red:

$$C_{E_1}^{11} = (- 42.4 \pm 3.5) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_1}^{12} = (73.9 \pm 4.5) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_1}^{21} = (38.3 \pm 3.0) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_1}^{22} = (-95.00 \pm 2.0) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_2}^{11} = (-2.38 \pm 0.35) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_2}^{12} = (0.78 \pm 0.15) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_2}^{21} = (-9.38 \pm 0.80) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$$

$$C_{E_2}^{22} = (-6.40 \pm 1.00) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn} \quad (5-6)$$

con errores calculados a partir de los estadísticos.

5.4.- Anchos de línea del Mn^{2+} en CO_3Ca

Medimos anchos de línea de RPE de Mn^{2+} en calcita para dos clases de muestras, como hemos mencionado en el punto 2.2.2. Las mediciones en las muestras de líneas finas se efectuaron en experimentos ad-hoc; las mediciones en las muestras que eran sometidas a presión se midieron simultáneamente con los experimentos de presión, salvo un experimento particular que se efectuó para obtener una medición de mayor precisión de todos los parámetros.

Todas las mediciones de anchos de línea, salvo mención aparte, se refieren a la transición $(-5/2, -5/2) \leftrightarrow (-3/2, -5/2)$ del Mn^{2+} en calcita.

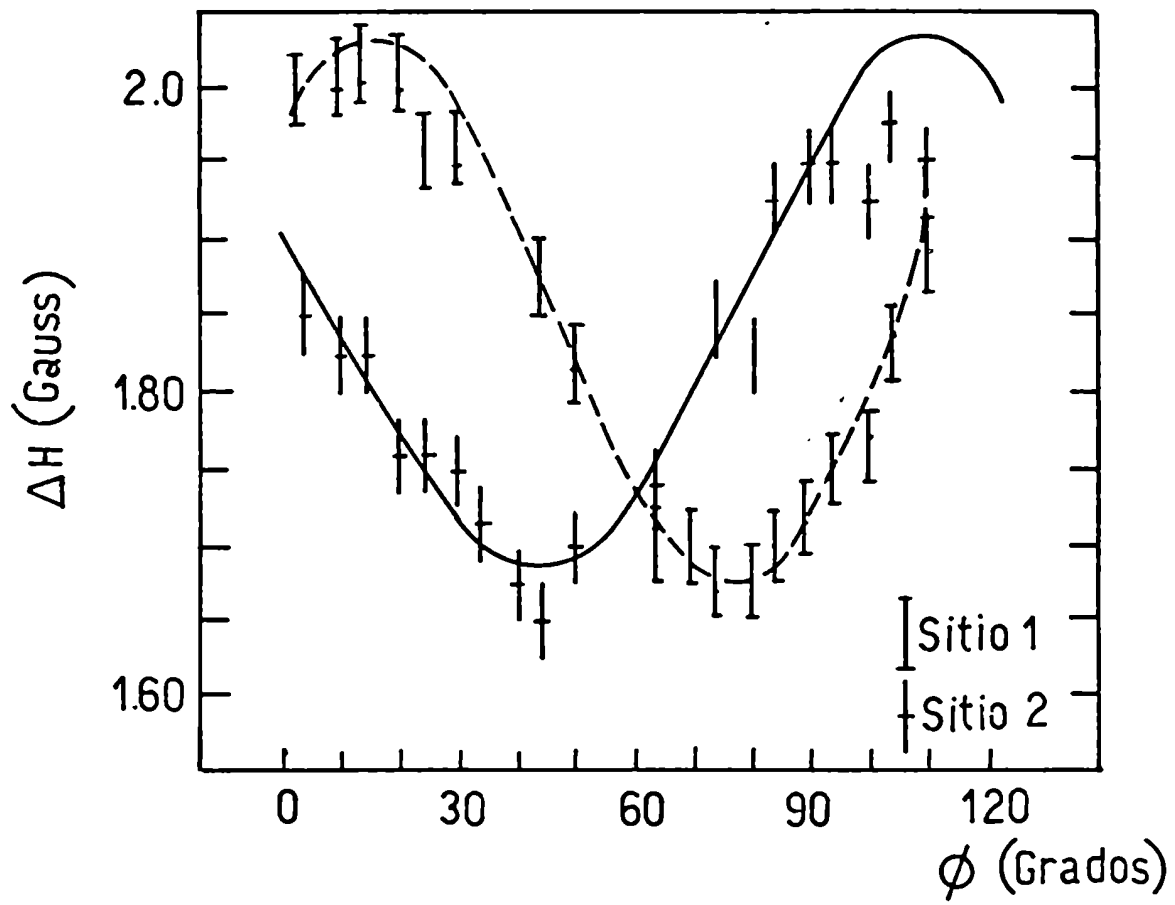
5.4.1.- Variación azimutal

Para la obtención de los parámetros de la ecuación (4-19) se realizó un experimento particular, que consistió en medir la variación de anchos de línea y la variación de posición en el cono en el que la separación en θ es máxima, esto es, como mencionamos en 4.3.1., para $\theta = \pi/3$. Como se explicó en el punto 4.3., la función que da la variación de posición de línea tiene la misma forma que (4-18) y por ende, la dependencia azimutal de (4-19). Los parámetros que dan la variación de posición son los del hamiltoniano de spin, la mayoría de los cuales habían sido medidos (HS-1) con anterioridad, no así los que dan la variación azimutal, que fueron medidos por nosotros (CB-1) dando el resultado que puede apreciarse en la figura 5-1, y de los cuales solo interesa a este trabajo uno de los valores, que es el ángulo α_3 que los ejes principales del campo cristalino forman con el eje x del sistema cristalográfico de la figura 3-1 b). Este ángulo es

$$\alpha_3 = (\bar{+} 15.5 \pm 1.0)^\circ$$

con el signo indicando que cada uno de los sitios tiene ejes desviados en distinto sentido en el plano xy del cristal. Para hacer la medición se dispuso una cavidad rectangular de modo TE101 en la que la muestra se unía a un goniómetro que permitía girar la muestra en un plano perpendicular al de rotación del imán, y se ubicó el eje c de la muestra paralelo al eje del goniómetro mediante un diagrama de Laue. Se colocó el campo magnético a $\pi/3$ de este eje (lo que es sencillo obtener, pues el máximo ensanchamiento del espectro corres

Figura 5-9 - Variación angular del ancho de línea del Mn^{2+} en calcita, en un cono $\theta = \pi/3, \phi$. El ajuste teórico se efectuó con la función (4-19) y la transición es la $(-5/2, -5/2) \leftrightarrow (-3/2, -5/2)$ para ambos sitios.



ponde a $H // c$) y rotando el goniómetro se obtuvieron los resultados de la figura 5-9, el ajuste de la función teórica (4-19) se efectuó de acuerdo con lo enunciado en el ítem 5.2., y la función obtenida está representada en la figura. Se obtienen así:

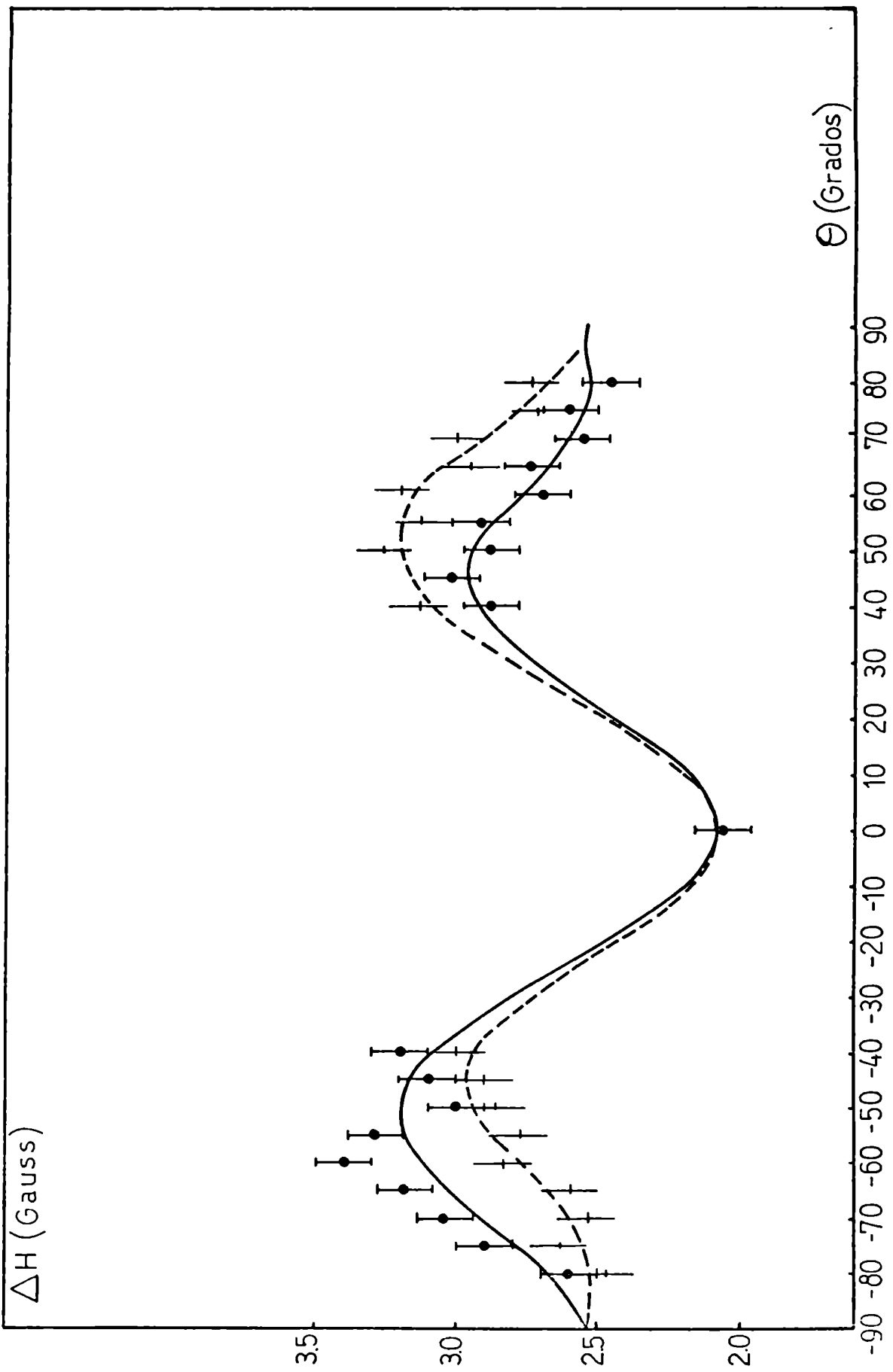
$$\begin{aligned}
 a &= (1.78 \pm 0.02) \text{ Gauss} \\
 d &= (-0.15 \pm 0.01) \text{ Gauss} \\
 \beta &= (+16.4 \pm 1.0)^\circ
 \end{aligned}
 \tag{5-7}$$

5.4.2.- Variación del ancho de línea con el ángulo θ

Medimos también la variación de anchos de línea en el plano ($\theta, \phi = \pi/6$) y los valores obtenidos fueron ajustados con la función (4-20). Los resultados obtenidos se pueden ver en la figura 5-10, con los parámetros

$$\begin{aligned}
 A &= (1.10 \pm 0.05) \text{ Gauss} \\
 B &= (2.90 \pm 0.05) \text{ Gauss} \\
 C &= (1.90 \pm 0.05) \text{ Gauss} \\
 D &= (0.45 \pm 0.05) \text{ Gauss} \\
 \beta &= (15.5 \pm 1.0)^\circ
 \end{aligned}
 \tag{5-8}$$

Figura 5-10 - Variación angular de ancho de línea para la transición $(-5/2, -5/2) \leftrightarrow (-3/2, -5/2)$ de $\text{Mn}^{2+}:\text{CO}_3\text{Ca}$, ajustado con la función teórica (4-20) para ambos sitios del Mn^{2+} .



para una muestra del mismo origen que la usada para medir variación azimutal.

En una muestra del mismo origen que las que se usaron para medir efecto de presiones, se midió también la variación de anchos en este plano. Se obtuvieron los siguientes resultados:

$$A = (3.15 \pm 0.15) \text{ Gauss}$$

$$B = (- 8.20 \pm 0.20) \text{ Gauss}$$

$$C = (5.45 \pm 0.20) \text{ Gauss}$$

$$D = (8.15 \pm 0.20) \text{ Gauss}$$

$$\beta = (14.5 \pm 2.0)^\circ \quad (5-9)$$

donde se observa que los valores de anchos son mucho mayores, llegando hasta los 15 Gauss en algunas direcciones.

5.4.3.- Anchos de línea en un plano paralelo a una cara de clivaje

Medimos los anchos de línea en las muestras de presiones separando el valor de los mismos mediante el programa de cálculo numérico mencionado en otros puntos de este capítulo (J.R-1). Los anchos de línea no variaban con la presión más de un 5 %, lo que mostraba la homogeneidad de la presión aplicada. Sin embargo, la dispersión y el error estadístico obtenido en los anchos fue en general elevado.

Ajustamos nuestros resultados con la expresión (4-20'), y resolviéndola con el valor de como dato obtuvimos:

$$A = (3.0 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$B = (7.0 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$C = (5.0 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$E = (4.5 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$F = (4.0 \pm 1.0) \text{ Gauss} \tag{5-10}$$

5.4.4.- Variación del ancho de línea en un plano perpendicular a dos caras de clivaje

Al igual que en el caso de los anchos en el plano de clivaje, separamos los anchos de línea en este plano para cada dirección y presión. Los resultados son

$$A = (2.5 \pm 2.0) \text{ Gauss}$$

$$B = (8.5 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$C = (5.0 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$E = (4.0 \pm 1.0) \text{ Gauss}$$

$$F = (4.0 \pm 1.0) \text{ Gauss} \tag{5-11}$$

que se obtuvieron resolviendo las ecuaciones de (4-20") para $\theta_0 = 145,7^\circ$ conocido. Los valores experimentales tienen mucha dispersión, como se ve de los errores, que se obtuvieron por el método estadístico como en (5-10); sin embargo, tanto los valores de las constantes como del ángulo $\beta \sim 15^\circ$ son concordantes con (5-10) y con el experimento más preciso de (5-9).

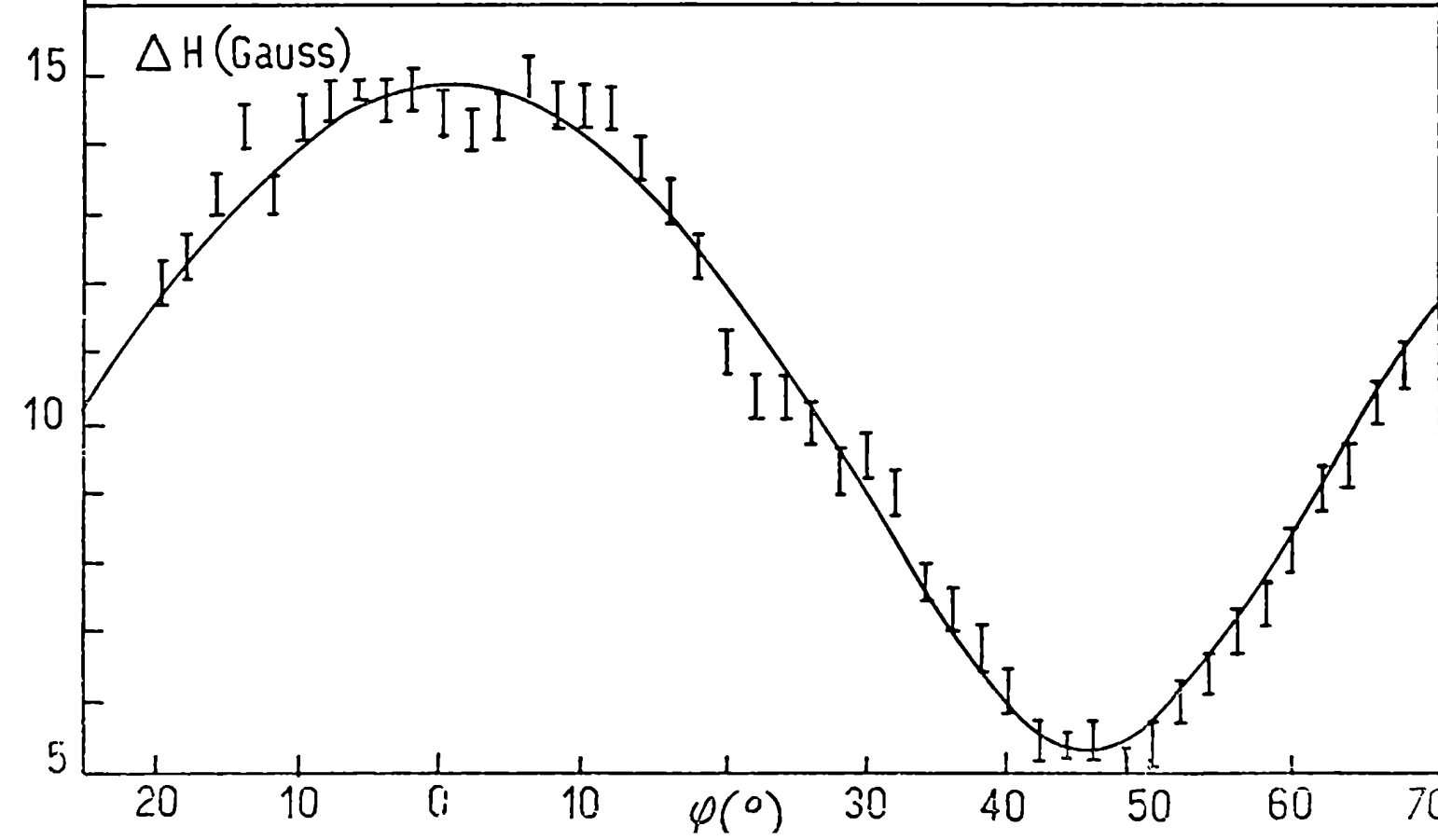
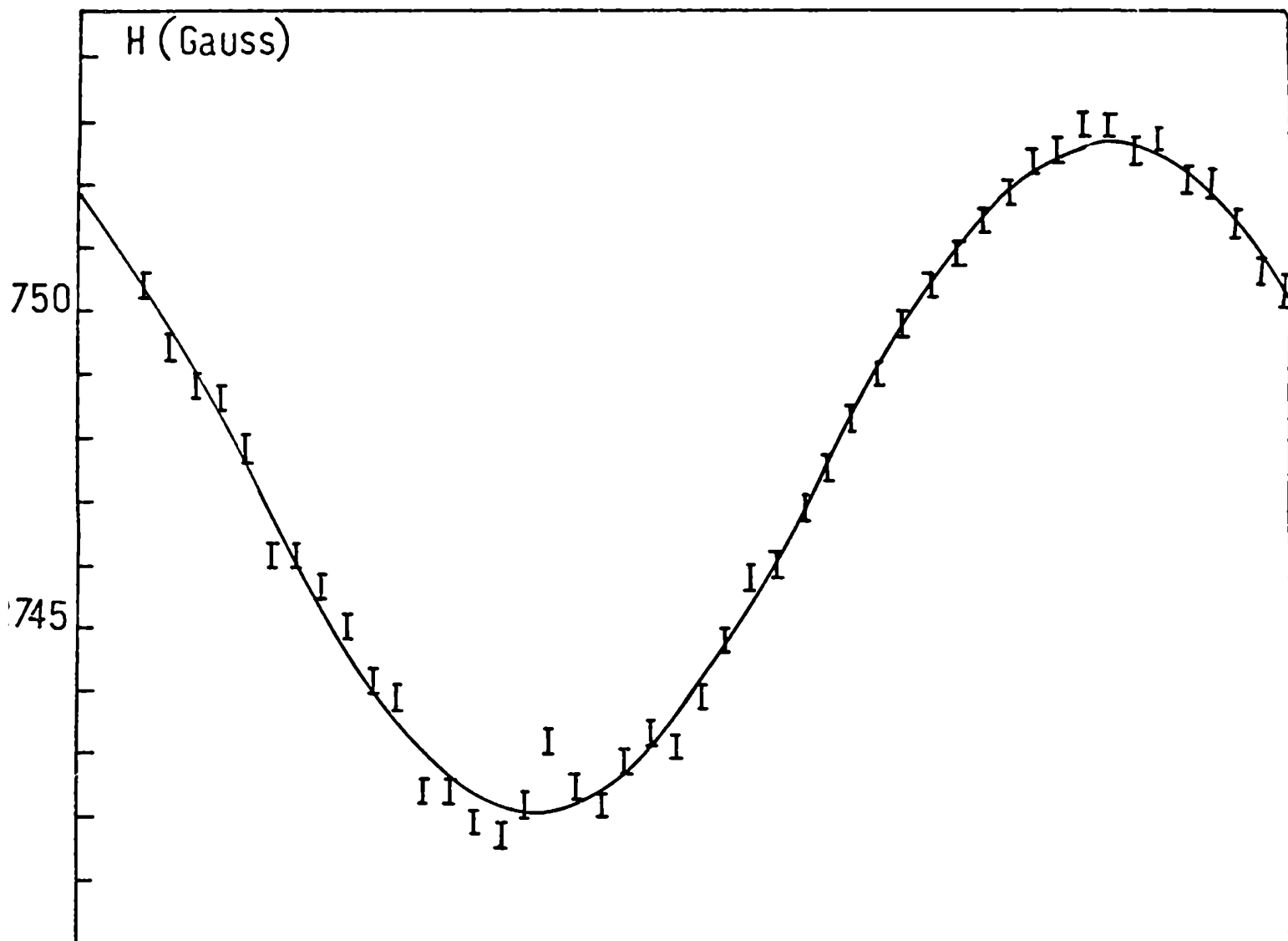
5.5.- Anchos de línea de Mn^{2+} en Ca^{40}

Se midió también el ancho de línea del Mn^{2+} en Ca^{40} para el plano $\theta = \pi/2, \phi$, lo que fue ajustado con la función de (4-22). Esta medición se efectuó simultáneamente con la variación de posición para la línea $(-5/2, -5/2) \leftrightarrow (-3/2, -5/2)$ y el interés fundamental de su inclusión en este trabajo es su comparación con los resultados de (5-7), (5-8), (5-9) y (5-10) para el mismo ión en calcita.

Como hemos señalado, la forma de la función posición de línea es la misma que la variación de anchos de línea, y los parámetros de la primera están relacionados con los del hamiltoniano de spin; en este sistema fueron medidos por Hempstead y Bowers (HB-1) y nuestros resultados coinciden con los publicados por ellos. En la figura 5-11 se ven representados nuestros resultados en este plano (B-1). Los coeficientes de (4-22) son

$$a_1 = (11.10 \pm 0.10) \text{ Gauss}$$

Figura 5-11 - Variación azimutal de ancho de línea y posición de la misma para la transición $(- 5/2 , - 5/2) \leftrightarrow (- 3/2 , - 5/2)$ del Mn^{2+} : WO_4Ca , ajustadas ambas con la función teórica (4-22).



$$d_1 = (9.8 \pm 0.20) \text{ Gauss}$$

$$\beta' = (0 \pm 1.0)^\circ$$

5.6.- Dependencia del ancho de línea del Mn^{2+} con la temperatura

Se realizaron mediciones suplementarias de anchos de línea a temperatura de N_2 líquido en muestras de calcita y chelita. Se usó para ello el sistema de 24 GHz, con una cavidad cilíndrica de modo TE 111, inmersa en N_2 gaseoso, y el tubo que contenía este gas sumergido a su vez en N_2 líquido contenido en un frasco de Dewar. La cavidad permitía variar la temperatura de la muestra, lo que se hizo entre 80 °K y 300 °K (E-1).

5.6.1.- Calcita

Las líneas de Mn^{2+} en CO_3Ca a temperatura de N_2 líquido mostraron una disminución de su ancho de menos del 10 %; esto ocurrió también con las líneas de las transiciones $(\pm 1/2, m_I) \leftrightarrow (\mp 1/2, m_I)$.

5.6.2.- Chelita

El ancho de las líneas $(\pm 1/2, m_I) \leftrightarrow (\mp 1/2, m_I)$ del Mn^{2+} en NO_4Ca disminuyó notablemente, de 2.3 gauss a temperatura ambiente a 0.46 gauss a temperatura de N_2 líquido (77 °K). Las líneas

de todas las otras transiciones disminuyeron su ancho en el mismo valor aproximado de 1.8 gauss al enfriarse la muestra a 77 °K, conservando la misma variación angular.

CAPITULO VI

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1.- Ejes principales del campo eléctrico cristalino y su relación con los ejes del espectro de RPE

En diversos trabajos de espectroscopía de RPE de iones magnéticos en cristales diamagnéticos de baja simetría, los autores observaron que los extremos de la variación angular de dichos espectros no coincidía con los ejes cristalográficos del cristal huésped. En particular Hempstead y Bowers (HB-1) en mediciones de Mn^{2+} en $CaCO_4$, encontraron que dichos ejes diferían de los máximos del espectro en un ángulo $\alpha_4 \sim 10^\circ$ en el plano ab del cristal; esta medición fue repetida por nosotros al estudiar los anchos de línea del mismo sistema (B-1) (figura 5-11) observándose que la variación angular de los anchos de línea no coincide en este caso con los máximos del espectro de resonancia, y sí lo hace con los ejes del cristal. En Mn^{2+} en calcita, en cambio, existe también una desviación de $\sim 15^\circ$ entre los máximos del espectro y los ejes cristalinos, (CB-1) pero la variación angular de anchos coincide con la del espectro de RPE. Explicamos a continuación el origen de estos ángulos.

Si escribimos el desarrollo en armónicos esféricos reales $C_n^m(\theta, \phi)$ y $S_n^m(\theta, \phi)$ del campo eléctrico cristalino en el sitio del ión paramagnético

$$V(\theta, \phi) = \sum_{n, m} (c_n^m c_n^m(\theta, \phi) + s_n^m s_n^m(\theta, \phi)) \quad (6-1)$$

donde

$$c_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_i \frac{q_i}{R_i^{n+1}} c_n^m(\theta_i, \phi_i)$$

$$s_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_i \frac{q_i}{R_i^{n+1}} s_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (6-2)$$

sumados sobre los i-iones responsables del campo eléctrico, las condiciones de simetría exigen que solo sean distintos de cero aquellos coeficientes c_n^m y s_n^m para los cuales los armónicos esféricos correspondientes C_n^m y S_n^m transformen como la representación irreducible completamente simétrica del grupo puntual G que representa al sitio del ión magnético. Para iones del grupo $3d^n$ a los que pertenece el Mn^{2+} , solo dan elementos de matriz diferentes de cero en el nivel fundamental los armónicos esféricos con $n \leq 4$ ($M-1$). Esto hace que en nuestro desarrollo no sea necesario llevar el desarrollo (6-1) mas que hasta armónicos de cuarto orden.

Si efectuamos el desarrollo de (6-1) para los sitios del Mn^{2+} en WO_4Ca y CO_3Ca , en que las simetrías son S_4 y S_6 respectivamente, tenemos:

$$V_{S_4}(\theta, \phi) = v_0 + v_2^0 c_2^0(\theta) + v_4^0 c_4^0(\theta) + v_4^4(c) c_4^4(\theta, \phi) + v_4^4(s) s_4^4(\theta, \phi) \quad (6-3-a)$$

$$V_{S_6}(\theta, \phi) = V_0' + V_2^{0'} C_2^0(\theta) + V_4^{0'} C_4^0(\theta) + V_4^3(c) C_4^3(\theta, \phi) + \\ + V_4^3(s) S_4^3(\theta, \phi) \quad (6-3-b)$$

escrito en los ejes cristalográficos usados como ejes principales, en el caso del CO_4Ca y con los mismos ejes que el hamiltoniano spin red (3-9) para CO_3Ca .

Los armónicos $C_n^m(\theta, \phi)$ y $S_n^m(\theta, \phi)$ pueden escribirse

$$V_n^m(c) C_n^m(\theta, \phi) + V_n^m(s) S_n^m(\theta, \phi) = A_n^m C_n^m(\theta, \phi + \alpha_n^m) \quad (6-4)$$

con

$$\text{tg}(m\alpha_n^m) = \frac{V_n^m(s)}{V_n^m(c)}$$

$$(A_n^m)^2 = (V_n^m(c))^2 + (V_n^m(s))^2 \quad (6-5)$$

Las expresiones (6-3) resultan entonces:

$$V_{S_4}(\theta, \phi) = V_0 + V_2^0 C_2^0(\theta) + V_4^0 C_4^0(\theta) + A_4^4 C_4^4(\theta, \phi + \alpha_4^4) \quad (6-6-a)$$

$$V_{S_6}(\theta, \phi) = V_0' + V_2^{0'} C_2^0(\theta) + V_4^{0'} C_4^0(\theta) + A_4^3 C_4^3(\theta, \phi + \alpha_4^3) \quad (6-6-b)$$

El ángulo α_n^m de (6-6) implica que los ejes principales del campo cristalino, determinados por los valores máximos del mismo, es

tán desplazados en ese valor de los ejes cristalográficos que se usaron para escribir las expresiones (6-3). Si aplicamos el teorema de Wigner - Eckart generalizado (PW-1) a las expresiones (6-6) obtenemos la parte correspondiente al campo cristalino en el hamiltoniano de spin para iones magnéticos en simetrías S_4 y S_6 . Vemos que el ángulo α_m que corresponde al hamiltoniano de spin es igual al del campo eléctrico descrito por (6-6), puesto que el factor α_j del teorema es el mismo para ambos coeficientes, y en cambio el ángulo depende del cociente de ambos coeficientes.

Utilizando los datos cristalográficos de Zalkin y Templeton (ZT-1) hemos calculado el ángulo α_4 que es dable esperar, a partir de un modelo de cargas puntuales, para Mn^{2+} en WO_4Ca . (PW-1). Para obtener este resultado calculamos

$$C_4^4 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{7\pi}{5}} \sum_j \frac{x_j^4 + y_j^4 - 6x_j^2 y_j^2}{r_j^9} q_j = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{7\pi}{5}} e (-115.412)$$

$$S_4^4 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{7\pi}{5}} \sum_j \frac{4x_j y_j (x_j^2 - y_j^2)}{r_j^9} q_j = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{7\pi}{5}} e (-93.490)$$

$$y \alpha_4 = 9.75^\circ$$

resultado que coincide con los datos experimentales.

Para Mn^{2+} en calcita, en cambio, el problema es menos sencillo, pues no se puede esperar que los iones CO_3^{2-} no esten unidos en forma covalente. Usamos el ángulo medido en este caso experimental-

mente (CB-1) para obtener una apreciación de la carga efectiva de los carbonos y oxígenos, lo que coincidió con un cálculo basado en un modelo sencillo de unión covalente.

6.2.- Simetría del cristal de calcita sometido a tensiones

La aplicación de una tensión a un cristal diamagnético modifica los niveles de energía de las impurezas magnéticas introducidas en la red de acuerdo con (3-6). Para un valor fijo de la tensión, podemos pensar en (3-6) como en un hamiltoniano de spin como (3-1), en el que el grupo de simetría que representa al ión magnético es $G' \leq G$, según los operadores que aparecen en (3-6) sean los mismos ($G'=G$) o su número sea mayor que en el hamiltoniano del cristal sin tensionar ($G' < G$).

En nuestro caso hemos visto en el Capítulo V que las tensiones aplicadas dentro del límite elástico del cristal de calcita no producen efectos mensurables sobre las partes Zeeman e hiperfinas, y el hamiltoniano de (3-6) tendrá para una tensión $\bar{\lambda}$ operadores de spin cuyos coeficientes serán

$$A_A^{(n,\xi)} + \Delta A_A^{(n,\xi)} = A_A^{(n,\xi)} + C_A^{(n,\xi,\xi')} \chi_A^{\xi'}$$

para los ya existentes en el hamiltoniano de spin y

$$C_i^{(n,\xi,\xi')} \chi_{i,\alpha}^{\xi'}$$

para los que solo aparecen en (3-6) por efecto de la tensión aplicada.

Ante una tensión arbitraria, vemos en (3-19) y (3-19') que aparecen en (3-6) todos los operadores de segundo y cuarto orden. Del análisis del desarrollo del potencial eléctrico para cada uno de los 32 grupos puntuales (Pr-2, pág.10), y de las restricciones que se imponen a nuestro hamiltoniano llegamos a que la simetría del ión Mn^{2+} es $S_2(I)$ para dicha presión arbitraria aplicada. Se hace difícil entonces interpretar el significado de los coeficientes spin-red, y para lograrlo haremos algunas suposiciones que simplifiquen relativamente la interpretación.

La celda unitaria de la calcita (figura 3-1-a)) cuando se observa desde el eje c como se hace en la figura 3-2, consiste en planos perpendiculares a dicho eje que contienen los iones carbonato superpuestos a planos que contienen iones Ca^{2+} . Los iones C de los carbonatos, cuando el cristal no está deformado, tienen iguales distancias entre sí, formando un triángulo equilátero una de cuyas alturas es paralela al eje x del sistema coordenado elegido por nosotros, con la base correspondiente paralela al eje y . Los iones oxígenos alrededor de cada carbono también están equidistantes entre sí, formando triángulos equiláteros una de cuyas alturas es paralela al eje y , y con la base correspondiente paralela al eje x . Podemos hacer nuestras interpretaciones con dos aproximaciones sucesivas

a) Si consideramos en primera aproximación a cada ión CO_3^{2-} como una

carga puntual localizada en el centro de cada carbono nuestro cristal tiene simetría D_{3d} , y solo es posible deformar el triángulo formado por los carbonos, o desviarlo del plano perpendicular al eje c ; y

b) una segunda aproximación consiste en considerar los triángulos de oxígenos alrededor de cada carbono como cargas puntuales; en ese caso una deformación del sistema modifica simultáneamente los triángulos de carbonos y los de oxígenos. En este caso la simetría puntual de los Ca^{2+} es S_6 , y responde a lo observado.

Las deformaciones e_2^0 y e_r , consisten en una deformación axial y otra hidrostática; la primera consiste en una disminución de la relación entre las alturas de los triángulos de carbonos y la distancia entre planos de carbonatos, mientras que la segunda es una deformación hidrostática. Con la aproximación a), la deformación $e_2^2(c)$ consiste en un alargamiento del triángulo de carbonos en el sentido del eje x del cristal. Si efectuamos la clásica descomposición del tensor \bar{e} para este caso en parte diagonal o hidrostática y parte de traza nula:

$$\begin{aligned} \bar{e} &= \begin{pmatrix} e_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & e_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e_{xx} + e_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & e_{xx} + e_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_{xx} - \frac{1}{2}(e_{xx} + e_{yy}) & 0 & 0 \\ 0 & e_{yy} - \frac{1}{2}(e_{xx} + e_{yy}) & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \end{aligned}$$

veamos que

$$e_2^2(c) = \frac{3}{2} (e_{xx} - e_{yy}) = \frac{3}{2} (e_{xx} - \frac{1}{2}(e_{xx} + e_{yy})) - (e_{yy} - \frac{1}{2}(e_{xx} + e_{yy})) \quad (6-7)$$

la parte diagonal $e_{xx} + e_{yy}$ no interviene en el valor de la deformación normal $e_2^2(c)$ y en razonamientos posteriores prescindiremos de ella.

Con la aproximación b), $e_2^2(c)$ consiste en la deformación del triángulo de C en el mismo sentido que a), simultánea con las deformaciones de los triángulos de oxígenos en el sentido de la base paralela al eje \underline{x} . En resumen, $e_2^2(c) > 0$ en la aproximación b) consiste en elongar los triángulos de carbonos en el sentido de \underline{x} y acortar las bases de los triángulos de oxígenos.

La deformación $e_2^2(s)$ es diagonal y de traza nula en un sistema de coordenadas rotado $\pi/4$ alrededor del eje \underline{c} respecto del usado por nosotros. Consiste en una deformación del triángulo de carbonos en esa dirección en la aproximación a), que lo hace escaleno y deformaciones similares en los triángulos de oxígenos en la aproximación b).

Las deformaciones normales $e_2^1(c)$ y $e_2^1(s)$ son diagonales de traza nula en sistemas de coordenadas rotados $\pi/4$ alrededor de los ejes \underline{y} y \underline{x} , respectivamente, y su significado es, en la aproximación a) romper el paralelismo de los planos de carbonos, en esas direcciones, mientras que en la aproximación b) destruyen el paralelismo de los triángulos de oxígenos con los de carbonos, además del

de los triángulos de carbonos entre sí.

A partir de las matrices de constantes elásticas para los grupos D_{3d} y S_6 (Hu-2), y escribimos esta matriz para nuestra normalización, obteniendo:

$$\begin{pmatrix} e_r \\ e_2^0 \\ e_2^2(c) \\ e_2^1(s) \\ e_2^1(c) \\ e_2^2(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4S_{11} + 2S_{12} + 2S_{13} + S_{33}}{3} & \frac{S_{13} + S_{33} - S_{11} - S_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{S_{33} + S_{13} - S_{11} - S_{12}}{3} & \frac{S_{33} - 2S_{13} - S_{11} - S_{12}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{11} - S_{12} & S_{14} & \underline{S_{15}} & 0 \\ 0 & 0 & 2S_{14} & S_{44} & 0 & \underline{-2S_{15}} \\ 0 & 0 & \underline{2S_{15}} & 0 & S_{44} & 2S_{14} \\ 0 & 0 & 0 & \underline{-S_{15}} & -S_{14} & S_{11} - S_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_r \\ x_2^0 \\ x_2^2(c) \\ x_2^1(s) \\ x_2^1(c) \\ x_2^2(s) \end{pmatrix} \quad (6-8)$$

que tiene la ventaja de permitir visualizar la relación de tensiones y deformaciones normales en nuestro sistema. La constante S_{15} , que ha sido subrayada, es nula para el grupo D_{3d} , y la consideramos así en la aproximación a).

Similares consideraciones a las que hemos efectuado con las deformaciones normales se pueden efectuar con el tensor de tensiones, lo que ayudará a interpretar el sentido de los coeficientes

spin-red C_{EK}^{ij} .

6.3.- Coefficientes spin-red de segundo orden en CO_3Ca

6.3.1.- Coefficientes C_A^i

Si aplicamos una presión axial al eje c de la calcita, solo aparecen en el hamiltoniano spin-red (3-9) los operadores O_2^0 y O_4^0 , $O_4^3(c)$ y $O_4^3(s)$, que ya existían en el hamiltoniano de spin del ión Mn^{2+} ; la presión en este caso, solo modifica el valor de los coeficientes y el mismo caso es el de presiones hidrostáticas ejercidas sobre el mismo cristal. Esto significa que las presiones hidrostáticas o uniaxiales aplicadas en la dirección del eje c , no modifican la simetría puntual del ión Ca^{2+} al que reemplaza el Mn^{2+} . En un caso como este tenemos la útil posibilidad de desarrollar el hamiltoniano spin-red en la forma (3-19) en la que aparecen deformaciones normales en vez de presiones normales, y es más sencilla la interpretación de los resultados.

El hamiltoniano (3-19) queda reducido en estos casos a

$$\hat{H}_{SR} = G_A^1 (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + \frac{1}{2} G_A^2 (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) (S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) \quad (6-9)$$

En el hamiltoniano de spin (3-1) el coeficiente del operador O_2^0 es llamado generalmente D y el hecho de ser diferente de cero en un

sistema implica que el cristal tiene al menos una deformación axial esto es, que la celda unidad tomada con centro en el ión magnético, está elongada en una dirección respecto de las otras. Tal es el caso de la calcita en que el eje c es aproximadamente 3.4 veces más largo que el a a temperatura ambiente (KR-1). El efecto de una presión axial o hidrostática consiste de acuerdo con (6-9) en modificar el valor de D en

$$\Delta D(P) = G_A^1 (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + \frac{1}{2} G_A^2 (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) \quad (6-10)$$

Si suponemos que las constantes elásticas no se ven modificadas en forma importante al reemplazar Ca^{2+} por Mn^{2+} , podemos escribir:

$$\Delta D_{Hil.} = \frac{1}{3} \left[G_A^1 (S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}) + G_A^2 (S_{13} - S_{11} - S_{12} + S_{33}) \right] P \quad (6-11)$$

para presiones hidrostáticas y

$$\Delta D_{uniax} = \left[G_A^1 (2S_{13} + S_{33}) + G_A^2 (S_{33} - S_{13}) \right] P \quad (6-12)$$

para presiones axiales sobre el eje c.

Si desarrollamos los términos medibles por RPE del hamiltoniano de spin (3-1) del Mn^{2+} en calcita,

$$\hat{H}_0 = \bar{H} \bar{g} \bar{S} + \bar{I} \bar{A} \bar{S} + D O_2^0 + a_0 O_4^0 + a_4^3(c) O_4^3(c) + a_4^3(s) O_4^3(s) \quad (6-13)$$

usando para los coeficientes la nomenclatura usual (S-1) para mayor facilidad en la comparación de resultados, y aplicando este hamiltoniano en el que incluimos los corrimientos de energía ΔD y Δa_0 , se llega en el caso de observar en el plano perpendicular al eje \underline{c} , a:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \beta \Delta H_{5/2 \rightarrow 3/2} &= 2 \Delta D - \frac{1}{2} 4a_0 \\ \epsilon_1 \beta \Delta H_{3/2 \rightarrow 1/2} &= \Delta D + \frac{5}{8} 4a_0 \end{aligned} \quad (6-14)$$

y usando directamente los datos experimentales de (5-1) resulta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta D}{\Delta P} \right)_{\text{uniax}} &= (-2.15 \pm 0.10) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn} \\ \left(\frac{\Delta a_0}{\Delta P} \right)_{\text{uniax}} &= (0.67 \pm 0.05) \times 10^{-13} \text{ cm/dyn} \end{aligned} \quad (6-15)$$

Haciendo el mismo cálculo para las presiones hidrostáticas, usando el resultado experimental de Wait (W-2)

$$\left(\frac{\Delta D}{\Delta P} \right)_{\text{hid}} = (-0.49 \pm 0.05) \times 10^{-14} \text{ cm/dyn} \quad (6-16)$$

escrito en nuestras unidades.

Con la suposición que las constantes elásticas en el sitio del Mn^{2+} no son muy distintas de las medidas macroscópicamente

(Da-1) e introduciendo los resultados de (6-15) y (6-16) en (6-11) y (6-12) se obtiene:

$$G_A^1 = 3.41 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

$$G_A^2 = -10.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

resultados que se pueden interpretar desde el punto de vista de un modelo de cargas puntuales. El valor de D en un cristal es, como dijimos, una medida del apartamiento de uno de los ejes respecto de los otros; como el campo cristalino es mayor cuanto más cerca se hallen las cargas del punto en el que el campo es medido, el valor de D , para una misma relación entre el eje elongado y los otros, será más grande en módulo cuanto más pequeña sea la distancia media de las cargas al ión magnético. Como hemos tomado las compresiones como negativas, siguiendo nuestra convención coincidente con la mayoría de los autores (La-1), una deformación positiva implica el alejamiento de los iones del origen. Si $e_r = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$ es positiva, c y a crecen, y el valor del módulo de D debe decrecer. Como D es negativo en nuestro caso, esto coincide con que el coeficiente G_A^1 sea mayor que cero.

Si el valor de la deformación axial

$$e_2^0 = \frac{1}{2} (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$$
 es mayor que cero, implica que el valor de

c crece respecto de a , lo que está en nuestro caso asegurado por

$$e_{xx} - e_{yy} = 0; \text{ la celda unidad se "alarga" y eso es lo mismo que de-}$$

que la relación c/a es mayor. De lo dicho resulta que el módulo de D debe crecer, y $G_A^2 < 0$ que es nuestro resultado.

6.3.2.- Coefficientes $C_{E_K}^{ij}$

Si aplicamos al cristal de calcita una presión única de tipo $X_2^2(c)$, y analizamos el hamiltoniano spin-red con la aproximación a) de 6.2., el hamiltoniano spin-red resulta:

$$\hat{H}_{SR}^{(D_{3d})} = C_{E_1}^{21} X_2^2(c) O_2^1(c) + C_{E_1}^{22} X_2^2(c)$$

+ términos de cuarto orden en operadores $O_4^n(c)$

Si desarrollamos el hamiltoniano de spin completo (3-6) para este caso

$$\begin{aligned} \hat{H}_0^I &= \bar{H} \bar{E} \bar{S} + \bar{I} \bar{A} \bar{S} + D O_2^0 + C_{E_1}^{21} X_2^2(c) O_2^1(c) + \\ &+ C_{E_1}^{22} X_2^2(c) O_2^2(c) \end{aligned}$$

+ términos de cuarto orden en \bar{S} . (6-17)

La simetría puntual ha sido reducida a S_2 , lo que se observa de los operadores que aparecen en (6-17); esto es, el complejo $(CO_3)_6$ en su lo conserva la simetría de inversión, pese a la forma sencilla del

tensor de tensiones. Se nota, en cambio, que como solamente aparecen operadores $O_n^m(c)$ el campo cristalino desarrollado hasta operadores de segundo orden mantiene sus ejes principales paralelos a los ejes cristalinos en el plano perpendicular al eje c , mientras que el máximo de energía del espectro se desvía en el plano xz . Esto último lo obtenemos de la función (6-17) calculando la variación angular de \hat{H}'_0 que es, considerando solo la parte diagonal:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_0(1) = & g' \beta H S_z + A' I_z S_z + \left[\frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) D + \right. \\ & + C_{E_1}^{21} X_2^2(c) \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\theta \cos\phi + \\ & \left. + C_{E_1}^{22} X_2^2(c) \frac{\sqrt{3}}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi \right] O_2^0 \end{aligned} \quad (6-18)$$

con g' y A' los valores diagonales de los tensores \bar{g} y \bar{A} para una dada dirección; podemos considerarlos constantes (S-1) en nuestro sistema. La función (6-18) tiene un máximo para $\phi = 0$ en

$$\theta = \frac{1}{2} \arctg \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{C_{E_1}^{21} X_2^2(c)}{D} \quad (6-19)$$

o sea que el máximo que el hamiltoniano original tenía en c ($\theta = 0$) se ha desplazado. Del valor de $C_{E_1}^{21}$ y del valor de D a temperatura ambiente (S-1) se producirá un corrimiento de

$$\frac{\partial}{\partial P} \sim - 0.3 \times 10^{-9} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$$

y el eje del máximo se desplaza hacia el eje $-x$ en el plano xc . La aparición de $C_{E_1}^{22}$ en (6-16) es más sencilla de interpretar. En el plano xy el otro sumando debido a la presión es nulo, y $C_{E_1}^{22}$ produce una variación angular de posición en las líneas con un máximo de valor $\frac{\sqrt{3}}{2} C_{E_1}^{22} X_2^2(c)$ en $\phi = 0, \pi$ y un mínimo de $-\frac{\sqrt{3}}{2} C_{E_1}^{22} X_2^2(c)$ en $\phi = \pi/2, (3/4)\pi$. De los datos numéricos del Capítulo V, tenemos que la diferencia entre ambos extremos es de $- 164.5 \times 10^{-13} \text{ cm/dyn}$ entre ambos extremos.

Podemos interpretar el signo de $C_{E_1}^{22}$ en base a los valores de los otros parámetros del hamiltoniano spin-red. Una presión $X_2^2(c)$ positiva produce una deformación $e_2^2(c)$ también positiva, lo que significa un aumento de la altura del triángulo de carbonos paralelamente al eje x ; si observamos en la dirección de dicho eje, el coeficiente que aparece en el operador O_2 es

$$- 95 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\text{dyn}} X_2^2(c) \frac{\sqrt{3}}{2}$$

En el hamiltoniano de spin de la calcita vemos que por el hecho de estar alargado el eje c respecto de los otros ejes, el coeficiente que aparece es D , cuyo signo también es negativo. El coeficiente que aparece ante una elongación del sistema de carbonatos alrededor del

Mn^{2+} tiene signo negativo si el eje elongado es mayor que los otros, lo que coincide con nuestro resultado.

Con la aproximación b), para la misma presión aplicada $X_2^2(c)$, el hamiltoniano spin-red para operadores de segundo orden es

$$\begin{aligned} H_{SR}^A(S_6) = & \left[c_{E_1}^{21} O_2^1(c) + c_{E_1}^{22} O_2^2(c) - \right. \\ & \left. - c_{E_2}^{21} O_2^1(s) + c_{E_2}^{22} O_2^2(s) \right] X_2^2(c) \end{aligned} \quad (6-20)$$

en el que los dos primeros sumandos aparecen en la aproximación a) y hemos analizado su significado.

El efecto de los dos últimos sumandos puede ser interpretado de modo similar al que hemos usado en los anteriores. Prescindiendo de los dos primeros, el efecto consiste en una desviación del eje de máxima energía en el plano yz un ángulo

$$\theta' = -\frac{1}{2} \text{arc tg} \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{c_{E_2}^{21} X_2^2(c)}{c_{E_2}^{22}} \quad (6-21)$$

y el último sumando produce una anisotropía de la energía en el plano xy cuyos máximos se encuentran en $\phi = \pi/2, (3/4)\pi$ y sus mínimos en $\phi = 0, \pi$. El resultado conjunto de la presión es desviar el eje de máximo en una dirección que determinaremos, y los ejes principales de campo cristalino en el plano xy.

De acuerdo con lo visto en el punto 6.1., podemos reemplazar

zar el par de operadores $O_2^1(c)$ y $O_2^1(s)$ por un único operador $O_2^1(c) (\phi + \phi_0)$ y el par $O_2^2(c)$, $O_2^2(s)$ por $O_2^2(c) (\phi + \phi_1)$. Si calculamos la variación diagonal de energía (6-20) con estas sustituciones, resulta:

$$\hat{H}_{SR}^{(1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[39.43 \operatorname{sen} 2\theta \cos(\phi + 26.1^\circ) + \right. \\ \left. + 95.2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos 2(\phi + 7.3^\circ) \right] O_2^0 X_2^2(c) \times 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\text{dyn}} \quad (6-22)$$

Es evidente el efecto de la presión al deformar los triángulos de oxígenos. Los ejes principales cesan de estar paralelos a los cristalinos, y el eje de máxima energía se desplaza del eje c en un plano con $\phi_0 = -26.1^\circ$.

Si aplicamos al sistema una presión $X_2^2(s)$, que es diagonal de traza nula en un sistema de coordenadas rotado $\pi/4$ en el plano xy , los operadores y coeficientes que aparecen en el hamiltoniano spin-red en la aproximación a) del punto 6.2. son:

$$\hat{H}_{SR}^{(D_{3d})} = (-c_{E_1}^{21} O_2^1(s) + c_{E_1}^{22} O_2^2(s)) X_2^2(s) \quad (6-23)$$

El efecto es enteramente similar al producido por la presión $X_2^2(c)$, con la consideración que el eje de la presión está corrido $\phi = \pi/4$ de los ejes cristalinos. Como los coeficientes son los mismos, los efectos son numéricamente iguales, salvo los signos.

Si analizamos el efecto de $X_2^2(s)$ en la aproximación b),

veros que

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S_R}(S_6) = & (-c_{E_1}^{21} O_2^1(s) + c_{E_1}^{22} O_2^2(s) - \\ & - c_{E_2}^{21} O_2^1(c) - c_{E_2}^{22} O_2^2(c)) X_2^2(c) \end{aligned} \quad (6-24)$$

Si rotamos el sistema de coordenadas en el plano xy un ángulo $\phi = \pi/4$ en sentido directo la expresión (6-24) se transforma en

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S_R}(S_6) (\theta, \phi + \pi/4) = & (c_{E_1}^{21} O_2^1(c) + c_{E_1}^{22} O_2^2(c) - \\ & - c_{E_2}^{21} O_2^1(s) + c_{E_2}^{22} O_2^2(s)) X_2^2(c) (\theta, \phi + \pi/4) \end{aligned} \quad (6-25)$$

que es idéntica a (6-20), y a la que podemos aplicarle todo lo dicho sobre la presión $X_2^2(c)$.

En resumen: una presión en el plano xy del cristal puede siempre reducirse a una parte diagonal, que solo modifica los valores de D y a_0 , y una parte de traza nula $X_2^2(c) (\theta, \phi + \phi_0)$ donde ϕ_0 es el ángulo en que el tensor resulta diagonal. El efecto de tal presión consiste en reducir la simetría puntual de S_6 a S_2 , con ejes principales rotados ángulos de 26.1° y 7.3° respecto del eje de la presión en los planos xy y (θ, ϕ_0) , de acuerdo con lo señalado en la expresión (6-22).

La existencia de estos ángulos es solamente causada por la deformación de los carbonatos.

El valor de estos ángulos es finito e importante, lo que implica que los cambios de campo eléctrico causados por los movimientos relativos de los oxígenos y carbonos también lo es.

La presión normal $X_2^1(c)$ es diagonal de traza nula en un sistema de coordenadas rotado $\pi/4$ alrededor del eje \underline{y} del cristal.

En la aproximación a) del punto 6.2., el hamiltoniano spin-red para una presión de esta clase es

$$\hat{H}_{SR}^{(D_{3d})} = [c_{E_1}^{11} O_2^1(c) + c_{E_1}^{12} O_2^2(c)] X_2^1(c)$$

lo que significa que el grupo de simetría resultante es S_2 , con los ejes en el plano xy coincidiendo con los cristalinos, con máximos de energía en $\phi = 0, \pi$ y mínimos en $\pi/2, (3/4)\pi$ con una diferencia entre máximos y mínimos igual a $2c_{E_1}^{12} \frac{\sqrt{3}}{2} X_2^1(c)$. La presión también modifica la dirección del eje de máxima energía del espectro en un ángulo

$$\theta' = \frac{1}{2} \text{arc tg} \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{c_{E_1}^{12} X_2^1(c)}{D} \quad (6-26)$$

en el plano xc , o sea en el plano de la presión aplicada.

Si analizamos el efecto de $X_2^1(c)$ en la aproximación b) del 6.2., resulta una variación de energía de

$$\hat{H}_{SR}(S_6) = (C_{E_1}^{11} O_2^1(c) + C_{E_1}^{12} O_2^2(c) - C_{E_2}^{11} O_2^1(s) + C_{E_2}^{12} O_2^2(s)) X_2^1(c) \quad (6-27)$$

y además de los efectos anteriores, puede verse que reemplazando los pares de operadores $O_2^m(c)$ y $O_2^m(s)$ por un único operador rotado $O_2^m(c) (\phi - \phi_0)$ que se obtiene:

$$\hat{H}_{SR}^{(1)}(S_6) = \frac{\sqrt{3}}{2} [-42.4 \text{ sen} 2\theta \cos(\phi - 3.2^\circ) + 73.95 \text{ sen}^2 \theta \cos 2(\phi - 0.6^\circ)] O_2^0 X_2^1(c) \times 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\text{dyn}} \quad (6-28)$$

obtenido del mismo modo que (6-22).

El significado es similar al de (6-22). La presión $X_2^1(c)$ produce un corrimiento de todos los ejes de simetría del sistema tensionado respecto de los ejes cristalográficos; los valores de los ángulos son relativamente pequeños, en particular para la variación de energía en el plano xy , lo que resulta de los pequeños valores de los coeficientes $C_{E_2}^{11}$ y $C_{E_2}^{12}$.

Si efectuamos un análisis similar al que nos llevó a (6-28) para una presión aplicada $X_2^1(s)$, como los coeficientes que aparecen son los mismos, rotando el sistema de coordenadas $\pi/2$ sobre el eje z del cristal obtenemos nuevamente (6-28).

Podemos concluir de la comparación de (6-22) y (6-28) que

el efecto de las deformaciones planas del ión carbonato son mucho más importantes que la modificación de su paralelismo en la energía de los niveles del Mn^{2+} .

Para visualizar mejor el efecto de las presiones, podemos referirnos a la matriz (6-8). Si prescindimos de S_{15} , el análisis equivale a la aproximación a) y con $S_{15} \neq 0$ a la aproximación b) de 6.2.. No creemos necesario extendernos en este sentido, pues el desconocimiento de S_{15} impide calcular los valores de $G_{E_k}^{ji}$, lo que aclararía mas nuestros resultados.

6.4.- Anchos de línea

En gran número de ocasiones se han efectuado mediciones de anchos de línea de RPE en muy diversos sistemas, y la interpretación que se da a los resultados experimentales es variable, y la resumiremos abajo. Las posibles causas de dichos anchos de línea son

- i) Tiempos de relajación spin-red. Este efecto se midió en muchos sistemas, e implica una variación de ancho de línea importante con la temperatura. La dependencia con T de estos anchos depende de la región de temperaturas que se trate, y del fenómeno de relajación spin-red de cada sistema, pero a temperaturas del orden de los cientos de grados Kelvin es generalmente proporcional a T^2 o T^1 (procesos Laman).
- ii) Campos magnéticos con distribución aleatoria causada por la pre

sencia de otras impurezas magnéticas.

- iii) Campos eléctricos con distribución aleatoria alrededor de la posición del ión magnético, producidos por defectos cristalinos, impurezas con diferente carga o tamaño.
- iv) Campos eléctricos con distribución aleatoria en los alrededores de la posición del ión magnético, causados por una distribución aleatoria de presiones internas del cristal.

6.4.1.- Anchos de línea de Mn^{2+} en CO_3Ca

Cualquiera sea el origen de los anchos de línea, la función que representa su variación angular refleja la simetría de los iones que la originan, de acuerdo con (3-22). Dicha expresión ha sido desarrollada y medida en dos muestras de diferente origen de $Mn^{2+}:CO_3Ca$. Los resultados del punto 5.4. señalan que en ambas muestras los ángulos β son iguales, e iguales a su vez al ángulo α_3 que forman el campo eléctrico cristalino con los ejes cristalográficos (CB-1) (figura 5-1). Analizaremos a continuación las posibles causas de dichos anchos.

- i) Los tiempos de relajación spin-red no pueden ser responsables de estos anchos, pues no se encontró variación importante en los mismos al enfriar el sistema a temperatura de N_2 líquido ($77^\circ K$).
- ii) Una distribución aleatoria de campos magnéticos produciría en-

sanchamiento en las líneas $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ (líneas centrales); los i sótopos mas abundantes de C, O, y Ca tienen momento magnético nuclear $I = 0$, por lo que descartamos este posible origen.

- iii) Si la causa de los anchos fuese la existencia de iones sustitucionales de alguno de los de la red, que por diferencias de carga o tamaño fueran responsables del ancho -por ejemplo, los iones de Mn^{2+} que se hallan dispersos en forma aleatoria reemplazando los Ca^{2+} - la simetría de la función (3-22) sería la de ta les iones. Podemos descartar la presencia de ese tipo de origen, para el caso de ser los sitios con defectos solamente los de los Ca y C, pues en ese caso $\beta = 0$, por ser la simetría del sistema D_{3d} . Solo es posible aceptar este origen en el caso de existir iones que también reemplacen aleatoriamente a los O, produciendo simetría S_6 alrededor de los Mn^{2+} .
- iv) Una distribución de tensiones internas en forma aleatoria implica distribución de todos los iones de la red alrededor de sus posiciones de equilibrio, incluidos los O, y la simetría de (3-22) sería causada por todos los iones, resultando S_6 . Además si el máximo de la distribución de posiciones se halla en la posición de equilibrio de cada ión, y las distribuciones son simétricas respecto de ese máximo como es de esperar, el ángulo que aparece en (3-22) será igual al del campo eléctrico cristalino α_3 , descrito en el punto 6.1..

Con nuestros resultados concluimos que la fuente principal de defectos en CO_3Ca se encuentra en una distribución aleatoria de

presiones (deformaciones) internas del cristal. La diferencia de las constantes A, B, C, y D de una muestra a otra de diferente origen puede ser causada por diferentes condiciones de crecimiento de las mismas, y la coincidencia de los dos valores de β para ambas muestras aseguran nuestra conclusión.

Es interesante señalar que en la ecuación (4-18) cuando la parte que depende de ϕ es del mismo orden de magnitud que la parte que solo depende de θ se encuentran en la observación grandes diferencias en los anchos y alturas de las líneas de RPE correspondiendo a los dos sitios y a una misma transición. Las diferencias de altura que observamos en nuestros experimentos son aproximadamente del 30 % y pueden explicarse con los datos experimentales del punto 5.4. que están graficados en las figuras 5-9 y 5-10. Marshall y Reinberg (MR-1) en sus mediciones de Fe^{3+} en el mismo cristal huésped observaron diferencias hasta de un factor diez en la altura de las líneas de RPE de los sitios no equivalentes, resultado que explicaron con una desigualdad en la población de ambos sitios del Ca^{2+} en la celda unidad, que no es el caso observado para nuestros valores del $\text{Mn}^{2+} : \text{CO}_3\text{Ca}$.

6.4.2.- Anchos de línea de Mn^{2+} en CO_3Ca

Los anchos de línea en el sistema del epígrafe tienen un comportamiento diferente del del ítem anterior. Venos en 5.5. que $\beta' = 0$, lo que implica que en (5-22) la simetría puntual de los an-

chos de línea es mayor que la de los iones Mn^{2+} . Esto implica que la fuente de los defectos se encuentra en iones formando alrededor del origen una conformación que puede ser representada por alguno de los grupos tetragonales de alta simetría (D_{2d} , D_{4h} , D_4 , C_{4v}) y como solo puede ser causada por puntos de la red, concluimos que tal simetría es D_{2d} , que es la de la subred de Ca y W, con prescindencia de los oxígenos.

Enfriando las muestras a 77 °K encontramos que las líneas centrales se reducían en ancho en forma muy notable, desde 4,0 Gauss a temperatura ambiente a 0,45 Gauss a tal temperatura, mientras que las líneas de las otras transiciones disminuían igual valor, permaneciendo con anchos que van desde los 2.5 a los 11.5 Gauss. Con estos resultados,

- i) Descartamos la hipótesis de tiempos de relajación como origen de estos anchos, pues estos son causa también del ancho de la línea central y posiblemente del ancho residual a 77 °K, mientras que la diferencia con las otras transiciones no puede ser explicada, desde que no se altera ante un cambio de temperatura en un factor de 3,8 en la temperatura. Además (C-2) la simetría de anchos causados por relajación spin-red debe ser la de los primeros vecinos, que en este caso son los oxígenos y la simetría S_4 .
- ii) Tampoco en CaO_4 encontramos iones de la red con $I \neq 0$ en proporciones apreciables, por lo que no hay estructura hiperfina de ligandos; esto se confirma con el escaso ensanchamiento de las líneas centrales.

iii) Si tenemos como origen de los anchos defectos en los sitios de Ca^{2+} , (como hemos dicho, pueden ser los mismos Ln^{2+}) o de los W con diferentes cargas o tamaño, la simetría de los anchos originados por esta causa sería D_{2d} , y $\beta = 0$ como en nuestro resultado. Sims y Guillen (MG-1) atribuyeron la causa de estos anchos en este sistema a una distribución aleatoria de campos eléctricos, tal como lo hacemos nosotros, reconociendo además ese resultado a partir de un estudio de la forma de línea.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Nos hemos propuesto en este trabajo obtener la mayor información posible a partir de efectos de presiones y mediciones de RPE en sistemas de baja simetrías. Hemos logrado una interpretación de los ángulos que forman las funciones que representan al espectro de RPE con los ejes cristalográficos.

La medición de los coeficientes spin-red de segundo orden del Mn^{2+} en calcita nos conduce a afirmar:

I) Los valores relativos de esos coeficientes dan una medida del apartamiento de la simetría puntual del ión magnético respecto de una simetría mayor dada; esto se obtiene de la comparación de los parámetros en los respectivos hamiltonianos spin-red que corresponden a ta les simetrías; tal es el caso al comparar los coeficientes $C_{E_1}^{12}$ y $C_{E_1}^{21}$ obtenidos en la calcita, lo que nos informa respecto al apartamiento de la simetría cúbica, al igual que $C_A^1 \neq 0$. Este método de comparación cualitativo puede generalizarse para cualquier sistema de baja simetría; y

II) Es posible usar los datos experimentales de coeficientes spin-red para obtener los ángulos que en simetrías bajas (BS) se originan por efecto de presiones entre los ejes cristalográficos y los ejes del espectro.

Esto vale también para ciertos sistemas de simetría AS, tales como D_{3d} , en las que se originan simetrías menores por efecto de las presiones.

Obtuvimos los diez parámetros de segundo orden del hamiltoniano spin-red de Mn^{2+} en calcita con el menor número de experimentos posible y en un caso que ofrece particular dificultad pues las direcciones en las que el cristal acepta presiones no son las mejores para la observación ni para la simplicidad del cálculo. Hemos interpretado el significado de los coeficientes obtenidos desde el punto de vista de la simetría.

Es destacable señalar la linealidad de los corrimientos con la presión en todos los casos; nuestro método de cálculo numérico para la separación de las líneas superpuestas nos condujo siempre a corrimientos en función de la presión que ajustan con rectas con coeficientes de correlación mayores que 0.998. Esto afirma la dependencia lineal con la presión hasta el límite elástico, como supusimos a priori.

Sería importante efectuar un cálculo de los mecanismos responsables de los coeficientes spin-red; el desconocimiento de la séptima constante elástica local del sitio del Ca^{2+} en Calcita (S_{15}) que no es posible medir por métodos macroscópicos, nos hace desistir de tal cálculo, pues poco agregaría a nuestros resultados. Es necesario para dar utilidad a un cálculo de esta clase medir S_{15} , para lo que se requiere un experimento combinado de espectroscopía de rayos X o neutrones sobre un cristal con presiones axiales aplicadas, esto llevaría nuestro problema a la posibilidad de calcular los coeficien

tes spin-red en función de las deformaciones normales, y entonces tendría sentido un cálculo de mecanismos para comprobar los módulos teóricos.

Con respecto a los anchos de línea de RPE podemos afirmar:

i) Se puede hacer una subdivisión en el conjunto de los grupos trigonales o tetragonales, separándolos en grupos de alta simetría (AS) y baja simetría (BS) según que la función invariante ante las operaciones del grupo que representa la variación angular de las posiciones y anchos de línea de RPE acepte simultáneamente funciones de tipo $C_N^{\pm}(\theta, \phi)$ y $S_N^{\pm}(\theta, \phi)$ en su desarrollo en armónicos reales. En este caso las funciones posición y ancho mostrarán un corrimiento ϕ_0 de sus máximos respecto de los ejes cristalográficos.

ii) La mera no coincidencia de los máximos de las funciones ancho y posición de línea de RPE implican que el ión magnético está colocado en una simetría BS. La medición de variación angular de anchos y posiciones de línea, por poderse hacer simultáneamente, es más sencilla y en general de mayor precisión que la determinación de la variación de la posición respecto de los ejes cristalográficos; esto provee un método para la determinación de la simetría del ión magnético, que es particularmente sencilla en simetrías tetragonales en que la máxima variación se produce en el plano $\theta = \pi/2$.

iii) Una distribución de tensiones al azar en un cristal en que el ión magnético está situado en una disposición BS, hace coincidir,

como pasa en Ln^{2+} en calcita, los máximos de las funciones posición y ancho de línea; la no coincidencia de estas funciones implica que el origen de los anchos de línea no está dado por presiones al azar.

AGRADECIMIENTOS

Previamente al desarrollo de este trabajo, mucho y de muy distintos orígenes fue el apoyo recibido por el autor, lo que condujo finalmente a esta tesis; es evidente que desde el montaje de los equipos -en 1969- hasta los trabajos previos a esta tesis fue mucha la gente que colaboró con la mejor voluntad con el autor y con el resto de los integrantes del grupo; de este modo, el autor solo señala aquí a aquellos que influyeron en este solo trabajo.

Del Dr. Rafael Calvo, director de esta tesis y amigo del autor, título que merece por su apoyo inteligente y esforzado dado en todo momento con alegría de vivir, el autor agradece sus enseñanzas, siempre impartidas con el placer de aquel a quien interesa profundamente lo que hace.

Del taller mecánico del Departamento de Física agradece el siempre positivo apoyo; es necesario señalar que Juan Carlos Domínguez realizó la torre de presiones en tiempo "record" -20 días- sin importarle horario ni esfuerzo alguno para lograrlo.

De Raúl Cordero agradezco todo lo que a dibujos se refiere, haciendo constar que en él la voluntad de cumplir con los tiempos requeridos, así como la capacidad técnica son notables.

Y por último, del personal no reciente del Instituto del Cálculo, el autor recibió soluciones -no siempre obvias- para concluir los cálculos.

APENDICE I

Tablas de caracteres de representaciones irreducibles de los grupos puntuales S_4 y S_6

GRUPO S_4

OPER. REPR.	E	C_4^I	C_2	C_4^{3I}	BASE
A	1	1	1	1	r^2, z^2
B	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2, xy$
C_1	1	-i	-1	i	$x + iy$
C_2	1	i	-1	i	$x - iy$

GRUPO S_6

OPER. REPR.	E	C_3	C_3^2	I	IC_3	IC_3^2	BASE
A	1	1	1	1	1	1	r^2, z^2
C_1	1	w	w^2	1	w	w^2	$x - iy$
C_2	1	w^2		1	w^2	w	$x + iy$

$$w = \exp\left(\frac{2i}{3}\right)$$

APENDICE II

Operadores base de representaciones irreducibles en los grupos puntuales S_4 y S_6 - Presiones y deformaciones normales

Llamamos deformaciones (tensiones) normales a las combinaciones lineales de componentes del tensor de deformaciones (tensiones) $e_{i,\alpha}^{\beta}$ ($X_{i,\alpha}^{\beta}$) que transforman como la componente α de un vector \underline{b}_α de la i -ésima representación irreducible de un grupo dado.

Para el grupo S_4 son deformaciones normales

$$e_A^1 = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = e_r$$

$$e_A^2 = \frac{1}{2} (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) = e_2^0$$

$$e_B^1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (e_{xx} - e_{yy}) = e_2^2(c)$$

$$e_B^2 = \sqrt{3} e_{xy} = e_2^2(s)$$

$$e_{C_1} = \sqrt{3} (e_{xz} + ie_{yz})$$

$$e_{C_2} = \sqrt{3} (e_{xz} - ie_{yz}) \quad (\text{II-1})$$

Las tensiones normales se obtienen en (II-1) para el grupo S_4 reemplazando e por X , donde X_{ij} es la componente ij del tensor de tensiones.

Los operadores de spin de segundo y cuarto orden que trans

forman como base de representaciones irreducibles en S_4 son:

$$O_A^{21} = O_2^0$$

$$O_B^{21} = O_2^2(c)$$

$$O_B^{22} = O_2^2(s)$$

$$O_{C_1}^{21} = O_2^1(c) + i O_2^1(s)$$

$$O_{C_2}^{21} = O_2^1(c) - i O_2^1(s)$$

$$O_A^{41} = O_4^0$$

$$O_A^{42} = O_4^4(c)$$

$$O_A^{43} = O_4^4(s)$$

$$O_{C_1}^{41} = O_4^1(c) + i O_4^1(s)$$

$$O_{C_1}^{42} = O_4^3(c) + i O_4^3(s)$$

$$O_{C_2}^{41} = O_4^1(c) - i O_4^1(s)$$

$$O_{C_2}^{42} = O_4^3(c) - i O_4^3(s)$$

(II-2)

donde hemos adoptado la normalización usada en la mayoría de los trabajos sobre el tema con beneficio de facilitar la comparación de resultados.

Para el grupo S_6 , las deformaciones normales son:

$$e_A^1 = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = e_r$$

$$e_A^2 = \frac{1}{2} (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) = e_2^0$$

$$e_{C_1}^1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (e_{xx} - e_{yy}) + i \sqrt{3} e_{xy}$$

$$e_{C_1}^2 = \sqrt{3} (e_{xz} - i e_{yz})$$

$$e_{C_2}^1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (e_{xx} - e_{yy}) - i \sqrt{3} e_{xy}$$

$$e_{C_2}^2 = \sqrt{3} (e_{xz} + i e_{yz}) \quad (\text{II-3})$$

de donde se obtienen las tensiones normales por reemplazo del símbolo e por X .

Los operadores de segundo y cuarto orden que transforman como bases de representaciones irreducibles en S_6 son:

$$O_A^{21} = O_2^0$$

$$O_{C_1}^{21} = O_2^2(c) + i O_2^2(s)$$

$$O_{C_1}^{22} = O_2^1(c) - i O_2^1(s)$$

$$O_{C_2}^{21} = O_2^2(c) - i O_2^2(s)$$

$$O_{C_2}^{22} = O_2^1(c) + i O_2^1(s)$$

$$O_A^{41} = O_4^0$$

$$O_A^{42} = O_4^3(c)$$

$$O_A^{43} = O_4^3(s)$$

$$O_{C_1}^{41} = O_4^1(c) + i O_4^1(s)$$

$$O_{C_1}^{42} = O_4^2(c) - i O_4^2(s)$$

$$O_{C_1}^{43} = O_4^4(c) - i O_4^4(s)$$

$$O_{C_2}^{41} = O_4^1(c) - i O_4^1(s)$$

$$O_{C_2}^{42} = O_4^2(c) + i O_4^2(s)$$

$$O_{C_2}^{43} = O_4^4(c) + i O_4^4(s)$$

(II-4)

Los operadores de spin $O_n^{\vec{m}}(c)$ y $O_n^{\vec{m}}(s)$ se obtienen a partir de los armónicos esféricos reales $C_n^{\vec{m}}$ y $S_n^{\vec{m}}$ definidos por Frather. La

normalización usada por nosotros es la que se ha usado generalmente en la bibliografía del tema, que consiste en multiplicar por un factor $\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\pi}{2}}$ los operadores de segundo orden y de $\frac{4}{405}\sqrt{\pi}$ los de cuarto orden obtenidos con la normalización de Prather. Esto se hizo fundamentalmente para poder comparar con mayor facilidad nuestros resultados con los de otros autores.

APENDICE III

Equivalencia entre expresiones del hamiltoniano spin-red

Escribamos a continuación las matrices G_{ijkl} de (3-16) que se obtienen desarrollando nuestra expresión (3-9) con operadores de segundo orden. La notación es la contraída de Voigt para los índices ij y kl .

GRUPOS C_{4v} y S_4

$$\left[\begin{array}{cccccc} -\frac{C_A^1}{3} + \frac{C_A^2}{6} + \frac{3C_B^{11}}{4} & -\frac{C_A^1}{3} + \frac{C_A^2}{6} - \frac{3C_B^{11}}{4} & -\frac{C_A^1}{3} - \frac{C_A^2}{6} & 0 & 0 & \frac{3C_B^{21}}{2} \\ -\frac{C_A^1}{3} + \frac{C_A^2}{6} - \frac{3C_B^{11}}{4} & -\frac{C_A^1}{3} + \frac{C_A^2}{6} + \frac{3C_B^{11}}{4} & -\frac{C_A^1}{3} - \frac{C_A^2}{6} & 0 & 0 & -\frac{3C_B^{11}}{2} \\ \frac{2C_A^1}{3} - \frac{C_A^2}{3} & \frac{2C_A^1}{3} - \frac{C_A^2}{3} & \frac{2C_A^1 + 2C_A^2}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}C_{E_1}^1 & \frac{3}{2}C_{E_2}^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}C_{E_2}^1 & \frac{3}{2}C_{E_1}^2 & 0 \\ \frac{3}{4}C_B^{12} & -\frac{3}{4}C_B^{12} & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}C_B^{22} \end{array} \right]$$

GRUPOS C_3 y S_6

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{c} D_{xx} \\ D_{yy} \\ D_{zz} \\ D_{yz} \\ D_{xz} \\ D_{xy} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{ccc}
 \frac{-2C_A^1 + C_A^2 + C_{E_1}^{11}}{4} & \frac{-2C_A^1 + C_A^2 - C_{E_1}^{11}}{4} & \frac{-C_A^1 + C_A^2}{2} \\
 \frac{-2C_A^1 + C_A^2 - C_{E_1}^{11}}{4} & \frac{-2C_A^1 + C_A^2 + C_{E_1}^{11}}{4} & \frac{-C_A^1 + C_A^2}{2} \\
 C_A^1 - \frac{C_A^2}{2} & C_A^1 - \frac{C_A^2}{2} & C_A^1 + C_A^2 \\
 \frac{C_{E_2}^{12}}{2} & -\frac{C_{E_2}^{12}}{2} & 0 \\
 \frac{C_{E_1}^{12}}{2} & -\frac{C_{E_1}^{12}}{2} & 0 \\
 \frac{C_{E_2}^{11}}{2} & -\frac{C_{E_2}^{11}}{2} & 0
 \end{array} \right] \left[\begin{array}{ccc}
 \frac{-C_{E_2}^{21}}{2} & \frac{C_{E_1}^{21}}{2} & \frac{-C_{E_2}^{11}}{2} \\
 \frac{C_{E_2}^{21}}{2} & \frac{-C_{E_1}^{21}}{2} & \frac{C_{E_2}^{11}}{2} \\
 0 & 0 & 0 \\
 C_{E_1}^{22} & C_{E_2}^{22} & C_{E_1}^{12} \\
 -C_{E_2}^{22} & C_{E_1}^{22} & -C_{E_1}^{12} \\
 C_{E_1}^{21} & C_{E_2}^{21} & C_{E_1}^{11}
 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} X_{xx} \\ X_{yy} \\ X_{zz} \\ X_{yz} \\ X_{xz} \\ X_{xy} \end{array} \right]
 \end{array}$$

La normalización es la señalada en el Apéndice II.

BIBLIOGRAFIA

- AB-1 - A.Abragam y B.Bleaney - Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions - Oxford University Press. (1970)
- BB-1 - J.H.Burgess y R.M.Brown - Rev. Sci. Inst., 23, 334, (1952)
- B-1 - G.E.Barberis y R.Calvo - Sol. State. Comm., 12, 963, (1973)
- B-2 - G.E.Barberis y R.Calvo - Sol. State Comm., 15, 173, (1974)
- Ca-1 - R.Calvo - Tesis Doctoral - Universidad de Cuyo (1969)
ó M.Borg - Tesis Doctoral - Universidad de Grenoble (1970)
- Ca-2 - R.Calvo, C.Fainstein, S.Oseroff, C.Terrile - Phys. Lett., 30A, 287, (1969)
- Ca-3 - R.Calvo, Z.Sroubek, S.Rubins, P.Zimmermann - Phys. Lett., 27A, 143, (1968)
- CB-1 - G.E.Barberis, R.Calvo, H.G.Maldonado y C.E.Zárate - Aceptado para publicación en Phys. Review B
- Da-1 - D.P.Dandekar, Phys. Rev., 172, 873, (1968)
- Da-2 - A.G.Danilow, J.C.Vial, A.Manoogian - Phys. Rev. B, 8, 3124, (1973)
- Do-1 - M.I.Dobrov, Phys. Rev., 134, 4734, (1964)
- Fe-1 - E.R.Feher - Tesis Doctoral - Universidad de Columbia (1963)
y tambien
E.R.Feher - Phys. Rev., 148, 317, (1964)
- FR-1 - U.Fano y G.Racah - Irreducible tensorial sets - Academic Press (1958)

- Hu-1 - M.T.Hutchings - Sol. State Phys., Vol. 16, editado por Seitz y Turnbull, Academic Press (1964)
- Hu-2 - H.B.Huntington - Sol. State Phys., Vol. 7, editado por Seitz y Turnbull, Academic Press (1956)
- HB-1 - C.F.Heapstead y K.D.Bowers - Phys. Rev., 118, 131, (1960)
- HD-1 - R.B.Hemphill, P.L.Donoho y E.D.McDonald, Phys. Rev., 146, 329, (1966)
- HS-1 - F.K.Hurd, M.Sachs y W.D.Hershberger, Phys. Rev., 93, 373, (1954)
- HT-1 - W.H.Heitler y E.Teller - Proc. Roy. Soc., A155, 629, (1936)
- JR-1 - James y Ross - MINUIT PROGRAM; long write up, CERN, (1970)
- KI-1 - C.Kikuchi y L.M.Matarrese - Jour. Chem. Phys., 33, 601, (1960)
- KR-1 - K.V.Krisna Rao, S.V.Nagender Naidu y K.Satyanarayana Murthy - J. Phys.Chem. Solids, 29, 245, (1968). Ver también H.Adenstedt, Ann. der Phys., 26, 68, (1936)
- La-1 - L.D.Landau y E.M.Lifshitz - Theory of Elasticity - Pergamon Press, (1959)
- MG-1 - W.B.Mims y R.Gillen - Phys. Rev., 148, 438, (1966)
- MS-1 - R.D.Mattuck y H.P.W.Strandberg - Phys. Rev., 119, 1204, (1960)
- MR-1 - S.A.Marshall y A.R.Reinberg - Phys. Rev., 132, 134, (1963)

- O-1 - S.Oseroff - Tesis Doctoral - Universidad de Cuyo, (1972)
- O-2 - R.Orbach - Electron Paramagnetic Resonance , Cap. 2, editado por S.Geschwind - Plenum Press (1972)
- O-3 - F.J.Owens - Phys. Rev., B10, 78, (1974)
- Pr-1 - M.H.L.Pryce - Phys. Rev., 60, 1107, (1950)
- Pr-2 - J.L.Prather - Nat. Bureau of Standards Monograph - N_r 19, (1961)
- PW-1 - R.Pappalardo y D.L.Wood - Journ. of Mol. Spectros., 10, 81, (1963)
- R-1 - T.Ray - Proc. Phys. Soc., A277, 76, (1963)
- S-1 - R.A.Serway - Phys. Rev., B3, 608, (1971)
- S-2 - A.M.Stoňham - Proc. Phys. Soc., 89, 909, (1966)
- Tu-1 - E.B.Tucker - Proc. of the IEEE, 53, 1547, (1965)
- Va-1 - Manual de espectrógrafos de RPE Varian Ass., Serie 4500 - Palo Alto, California, USA
- Va-2 - Manual de Electroimanes Varian Ass., Palo Alto , California USA
- VV-1 - J.H.Van Wleck - Phys. Rev., 57, 426, (1940)
- Wa-1 - I.Waller - Z. Physik, 79, 370, (1932)
- W-1 - E.P.Wigner - Group Theory - Academic Press, (1926)

Wy-1 - R.G.W. Wyckoff - Crystal Structures, Interscience Pub.
(1949)

ZA-1 - A.Zalkin y S.H. Templeton - Jour. Chem. Phys. 40, 501,
(1964) y

M.I. Kay, B.C. Frazer y I. Almodovar - Jour. Chem. Phys. 40,
504, (1964)