

Universidad Nacional de Ingeniería
Programa Académico Escuela de Graduados

ESTUDIO DE LOS ESPECTROS

DEL RPE DEL $MgTiO_3 \cdot Fe^{2+}$

TE S I S

PARA OPTAR EL GRADO DE

REGISTER EN FÍSICA

Presentada por:

JUAN VEGA LINO

LIMA - PERU - 1977

RESUMEN

El espectro de RPE del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes de monocristales de MgTiO_3 ha sido estudiado en banda X experimentalmente y con la ayuda de la computación. Las medidas han sido hechas a temperatura ambiente y a 77°K (temperatura del nitrógeno líquido) en función de la orientación del campo magnético aplicado con respecto a los ejes cristalinos. La variación angular de la estructura fina en ambas temperaturas puede ser explicada utilizando el Hamiltoniano de Spin propuesto por BLEANEY y TRE-NAM⁽²⁰⁾ y nos permite obtener información sobre la estructura cristalina. Un estudio del potencial cristalino en los sitios catiónicos de cristales de la serie ilmenita ha sido realizado utilizando un modelo de cargas puntuales y se encuentra que los coeficientes del desarrollo de este potencial para electrones 3d convergen rápidamente agrupando convenientemente a las cargas puntuales. También se encuentran los pozos de potencial en que están situados los cationes.

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Resonancia Magnética de la Universidad Nacional de Ingeniería y forma parte del Programa de Investigaciones en que está empeñado el Departamento Académico de Física.

Quiero expresar mi agradecimiento al profesor V.LATORRE , delegado del Programa de Ciencias al Programa Escuela de Graduados , por haber aceptado presidir el jurado de examen.

Así mismo , expreso mi gratitud al profesor M.HORN y al profesor B.MEEROVICI , por haber aceptado participar en el jurado.

Estoy muy agradecido al profesor E.LOPEZ CARRANZA , Jefe del Laboratorio de Física Intermedia y Avanzada de la UNI , por haberme dado la posibilidad de realizar este trabajo y por la gran ayuda que su asesoramiento y constante estímulo me ha significado.

Durante el transcurso de este trabajo ha sido necesario construir algunos dispositivos para realizar las medidas , los cuales fueron hechos por los técnicos del Taller de Mecánica del Departamento de Física , y para realizar los cálculos teóricos , el personal del Centro de Cómputo de la UNI , así como el de Máquinas Perforadoras , me han dado siempre todas las facilidades. Que todos ellos encuentren aquí la expresión de mi agradecimiento.

Los cursos conducentes al grado de Magister así como aproximadamente la mitad del trabajo experimental fueron posibles de ser concluídos gracias a una beca de la Fundación Ford.

Este trabajo ha sido posible de realizar en el Laboratorio de Resonancia Magnética de la UNI gracias a los equipos de que actualmente dispone , parte de los cuales han sido adquiridos por intermedio de la Organización de Estados Americanos (OEA)

	Pág.
INTRODUCCION -----	a
CAPITULO I .- DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MgTiO_3 -----	1
1. Introducción -----	1
2. Celda primitiva romboédrica y celda unitaria hexagonal triple -----	2
2.1 Geometría de las redes en la estructura ideal	2
2.2 Coorødenadas y parámetros	6
2.2(a) Red romboédrica	6
2.2(b) Red hexagonal triple	6
3. Grupo espacial y simetrías locales	9
4. Comparación cualitativa entre las estructuras ideal y real	9
5. Sitios cristalinos física y magnéticamente inequivalen- tes -----	15
CAPITULO II .- CALCULO DEL POTENCIAL EFECTIVO PARA ELECTRO- NES 3d Y DE LOS POZOS DE POTENCIAL EN SITIOS CRISTALINOS DE SIMETRIA C_3 EN CRISTALES DE LA SERIE ILMENITA USANDO UN MODELO DE CARGAS PUN- TUALES -----	17
1. Introducción -----	17
2. Pozos de potencial -----	18
3. Potencial efectivo para electrones 3d en un sitio cris- talino de simetría C_3 -----	21
3.1 Expresión general del potencial eléctrico cristali- no -----	21

3.2	Potencial efectivo	23
4.	Cálculo de los pozos de potencial y de los coeficientes de potencial efectivo	25
4.1	Convergencia de las series	25
4.2	Procedimiento para efectuar los cálculos	26
5.	Resultados teóricos y discusión	29
5.1	Pozos de potencial	
5.1(a)	Pozos de potencial para el FeTiO_3 -----	33
5.1(b)	Pozos de potencial para el MnTiO_3 -----	33
5.1(c)	Pozos de potencial teóricos para el MgTiO_3	33
5.1(d)	Discusión -----	34
5.2	Coefficientes del potencial efectivo	35
5.2(a)	Coefficientes teóricos para el MgTiO_3	35
5.2(b)	Discusión	35
CAPITULO III .- LA RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA DE		
LOS IONES $3d^5$ SIN SPIN NUCLEAR EN SITIOS		
CRISTALINOS DE SIMETRIA TRIGONAL		
		39
1.	Introducción	39
2.	RPE de los iones de transición en campos cristalinos intermedios	40
2.1	Acción del campo cristalino sobre los iones paramagnéticos	40
2.2	Origen y realización del espectro de RPE	43
2.3	Descripción de los espectros	44
3.	Acción de un campo cristalino trigonal y un campo magnético sobre un estado $^6S_{5/2}$ -----	45
3.1	Desdoblamiento de un estado $S_{5/2}$ en simetría trigonal según la teoría de grupos -----	46
3.2	El Hamiltoniano de Spin (HS)	48

3.3	Niveles de energía cuando $H \parallel \hat{c}$	
3.4	Niveles de energía cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$	51
4.	Descripción de los espectros	51
4.1	Campos de resonancia teóricos cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$ aproximados al segundo orden de teoría de perturbación	55
4.2	Afinamiento de los parámetros	57
5.	Efecto del campo cristalino cúbico sobre las posiciones de las líneas de resonancia	57
CAPITULO IV .- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION		62
1.	Procedimiento experimental	62
2.	Interpretación de los espectros de RPE del Fe^{3+} en cristales de $MgTiO_3$ a $T=300^\circ K$	65
2.1	Espectros cuando $H \parallel \hat{c}$ del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes del $MgTiO_3$ a $T=300^\circ K$	65
2.2	Descripción de los espectros	73
2.2(a)	Parámetros del HS (sitio II)	73
2.2(b)	Niveles de energía	75
2.2(c)	Campos de resonancia	82
2.3	Interpretación de los resultados experimentales	88
3.	Interpretación de los espectros de RPE del Fe^{3+} en un cristal de $MgTiO_3$ a $T=77^\circ K$	90
3.1	Espectro cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$ del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes del $MgTiO_3$ a $T=77^\circ K$	90
3.2	Descripción de los espectros	90
3.2(a)	Parámetros del HS (sitios I y II)	90
3.2(b)	Niveles de energía	92
3.2(c)	Campos de resonancia	100
3.3	Interpretación de los resultados obtenidos	100
4.	Sitios cristalinos ocupados por el Fe^{3+}	102

CONCLUSION	105
APENDICE I	A1
APENDICE II	A3
APENDICE III	A4
APENDICE IV	A7
BIBLIOGRAFIA	

INTRODUCCION

El primer estudio por RPE del Fe^{3+} en MgTiO_3 fue realizado por E. LOPEZ⁽⁴⁾, quien encontró que el Fe^{3+} sustituía a un solo tipo de catión, muy probablemente, al Mg^{2+} . Posteriormente A. VALERA⁽²⁴⁾, mediante un tratamiento térmico e irradiación γ , encontró que el Fe^{3+} sustituía también al otro tipo de catión, pero por carecer de equipo apropiado, sus medidas no fueron muy precisas. En ambos casos, las experiencias de RPE fueron realizadas a 300°K (temperatura ambiente) y comparando sus resultados experimentales y teóricos, utilizando solamente teoría de perturbación al segundo orden.

En el presente trabajo se estudia por RPE al Fe^{3+} sustituyendo al Mg^{2+} y al Ti^{4+} a 300°K y a 77°K (temperatura del nitrógeno líquido) y los resultados teóricos y experimentales son comparados con la ayuda de la computación para diferentes orientaciones del campo magnético siendo los resultados teóricos obtenidos bastante precisos.

Dado el carácter iónico del MgTiO_3 hemos incluido un estudio comparativo del campo eléctrico cristalino en puntos cercanos a los cationes, usando un modelo de cargas puntuales, como una primera aproximación para determinar la forma en que la red cristalina afecta a los electrones de un ión $3d^5$ (Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} , Ni^{5+}), cuando este sustituye al Mg^{2+} y al Ti^{4+} .

En el capítulo I se hace una descripción general de la estructura cristalina de cristales de la serie ilmenita

(FeTiO_3 , MnTiO_3 , MgTiO_3) y se obtiene una expresión para las coordenadas hexagonales de los iones que forman la celda hexagonal triple. En el capítulo II se utiliza el modelo de cargas puntuales para obtener el potencial efectivo para iones $3d^5$ en simetría trigonal así como la forma de calcular sus coeficientes y de obtener los pozos de potencial en donde se encuentran los cationes. Aplicaciones han sido hechas para el FeTiO_3 y MnTiO_3 usando las coordenadas de sus iones obtenidas experimentalmente⁽³⁾ y una estimación para el MgTiO_3 dado que las coordenadas de sus iones no son aún conocidas. La teoría de la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de los iones $3d^5$ diluídos en cristales de simetría trigonal, así como el correspondiente Hamiltoniano de Spin y la forma de describir los espectros, se da en el capítulo III, y finalmente, en el capítulo IV se muestran y se interpretan los resultados experimentales para el MgTiO_3 : Fe^{3+} .

CAPITULO I

DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $MgTiO_3$

1. INTRODUCCION

Las configuraciones electrónicas de los átomos que constituyen el $MgTiO_3$ son Mg: $[Ne]3s^2$, Ti: $[Ar]3d^24s^2$,
O: $[He]2s^22p^4$

Al formarse la molécula $MgTiO_3$, las configuraciones electrónicas vienen a ser $Mg^{2+}: [Ne]$, $Ti^{4+}: [Ar]$, $O^{2-}: [Ne]$, o sea que los iones tienen las configuraciones de gases nobles lo cual hace que la fuerza que los mantiene unidos sea de carácter esencialmente electrostático. En esta clase de cristales, en una primera aproximación, se puede pensar que los iones se comportan como cargas puntuales o como esferas cuyos radios son los respectivos radios iónicos. En el $MgTiO_3$ los radios iónicos son ⁽¹⁾: $r(O^{2-})=1.40\text{Å}$, $r(Mg^{2+})=0.65\text{Å}$, $r(Ti^{4+})=0.68\text{Å}$ correspondiendo los dos últimos radios a sitios cristalinos de coordinación 6 de iones O^{2-} . Se puede tener una idea general de la forma en que están distribuidos los iones en la red cristalina a partir de una estructura ideal en la cual las "esferas" O^{2-} forman un apilamiento hexagonal compacto perfecto (HC). En este tipo de apilamiento pueden existir intersticios octaédricos y tetraédricos. Los radios de las esferas que se pueden acomodar en estos sitios son:

para un sitio octaédrico $r = 0.414 R$, y

para un sitio tetraédrico $r = 0.225 R$,

donde R es el radio de las esferas que forman el apilamiento.

En la estructura ideal del $MgTiO_3$, $R=1.40\text{\AA}$ y las "esferas" Mg^{2+} y Ti^{4+} ocupan sólo $2/3$ de los sitios octaédricos lo cual hace que la estructura ideal sea electrostáticamente inestable. En la estructura real los iones están ligeramente desplazados de sus posiciones ideales.

El $MgTiO_3$ es un óxido doble del tipo A_2X_3 diamagnético no ferroeléctrico del grupo hematita que pertenece a la serie ilmenita⁽²⁾, ($FeTiO_3$, $MnTiO_3$, $MgTiO_3$) y posee una celda primitiva romboédrica con simetría de inversión.

2. CELDA PRIMITIVA ROMBOEDRICA Y CELDA UNITARIA HEXAGONAL TRIPLE.

2.1 Geometría de las redes en la estructura ideal.

La red cristalina ideal del $MgTiO_3$ se puede construir a partir de una celda primitiva romboédrica la cual contiene dos moléculas o a partir de una celda hexagonal triple la cual contiene seis moléculas⁽³⁾. La celda romboédrica así como la forma en que son llenados los intersticios octaédricos, son mostrados en la figura 1. En esta figura, \bar{a}_1 , \bar{a}_2 son los vectores de base de la red romboédrica y \bar{A}_1 , \bar{A}_2 , $\bar{A}_3 = -(\bar{A}_1 + \bar{A}_2)$ y $C = a_1 + a_2 + a_3$ son los de la red hexagonal triple. La diagonal del romboedro da la dirección del eje trigonal c .



RED ROMBOEDRICA

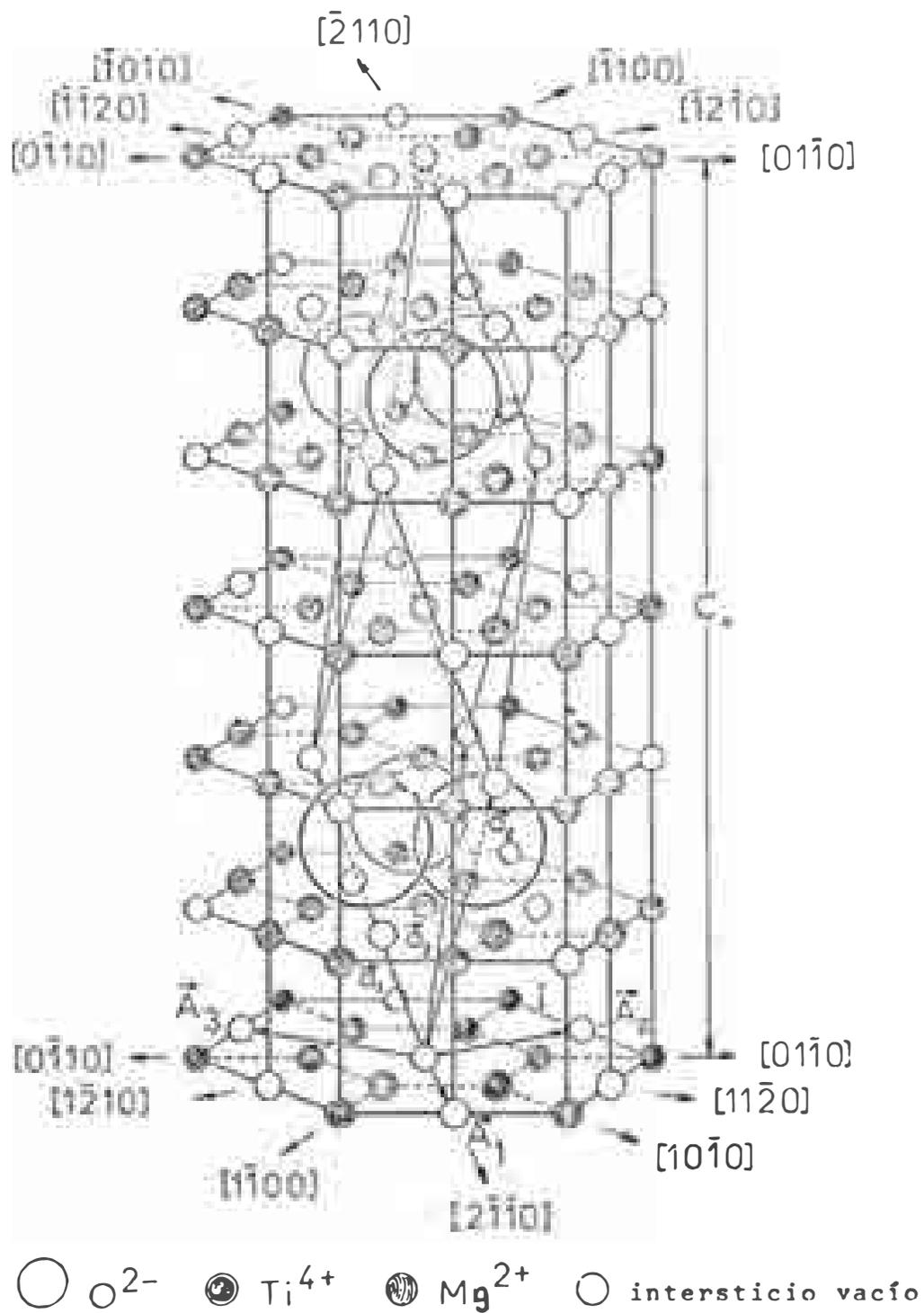


Fig.1 Red de sitios intersticiales octaédricos y celda primitiva romboédrica en la estructura ideal del MgTiO_3

Para designar a los planos cristalinos se utilizan índices hexagonales de Miller (recíprocos de las intersecciones con los ejes A_1 , A_2 , A_3 y C). La dirección $[hkil]$ es perpendicular al plano $(hkil)$. Las direcciones de la forma $\langle \bar{2}110 \rangle$ y $\langle 1100 \rangle$ son mostradas en la figura 1.

En la figura 2 se muestran las proyecciones \bar{a}'_1 , \bar{a}'_2 y \bar{a}'_3 de los vectores a_1 , a_2 y a_3 sobre un plano perpendicular al eje c , que contiene cationes (plano I de la figura 1). De las figuras 1 y 2 se observa que

$$\begin{aligned} a_1 &= -(1/3)\bar{A}_1 - (2/3)\bar{A}_2 + (1/3)\bar{C} \\ a_2 &= (2/3)\bar{A}_1 + (1/3)\bar{A}_2 + (1/3)\bar{C} \\ a_3 &= -(1/3)\bar{A}_1 + (1/3)\bar{A}_2 + (1/3)\bar{C} \end{aligned} \quad (1)$$

De estas relaciones se encuentra que una translación a_2 seguida de una translación \bar{a}_3 viene a ser $\bar{a}_2 + \bar{a}_3 = (1/3)\bar{A}_1 + (2/3)\bar{A}_2 + (2/3)\bar{C}$. Si a esta translación se agrega la translación \bar{a}_1 simplemente se repite el motivo inicial. Entonces, para obtener las coordenadas hexagonales de las seis moléculas de la celda hexagonal triple habrá que agregar $(2/3, 1/3, 1/3)$ y $(1/3, 2/3, 2/3)$ a las respectivas coordenadas hexagonales de las dos moléculas de la celda primitiva romboédrica. Otra forma de expresar este resultado es decir que existe un eje helicoidal 3_1 (rotación de 120° y translación de $(1/3)C_0$ a lo largo de este eje) paralelo al eje c y que pasa por el punto $(1/3, 1/3, 0)$. El ángulo que hacen dos cualesquiera de los vectores de base de la red romboédrica es $\alpha = \arccos(13/22) = 53.78^\circ$ y la razón c/a en función de los parámetros C y A de la red hexagonal triple está dada por

$$c/a = C/\sqrt{3} A$$

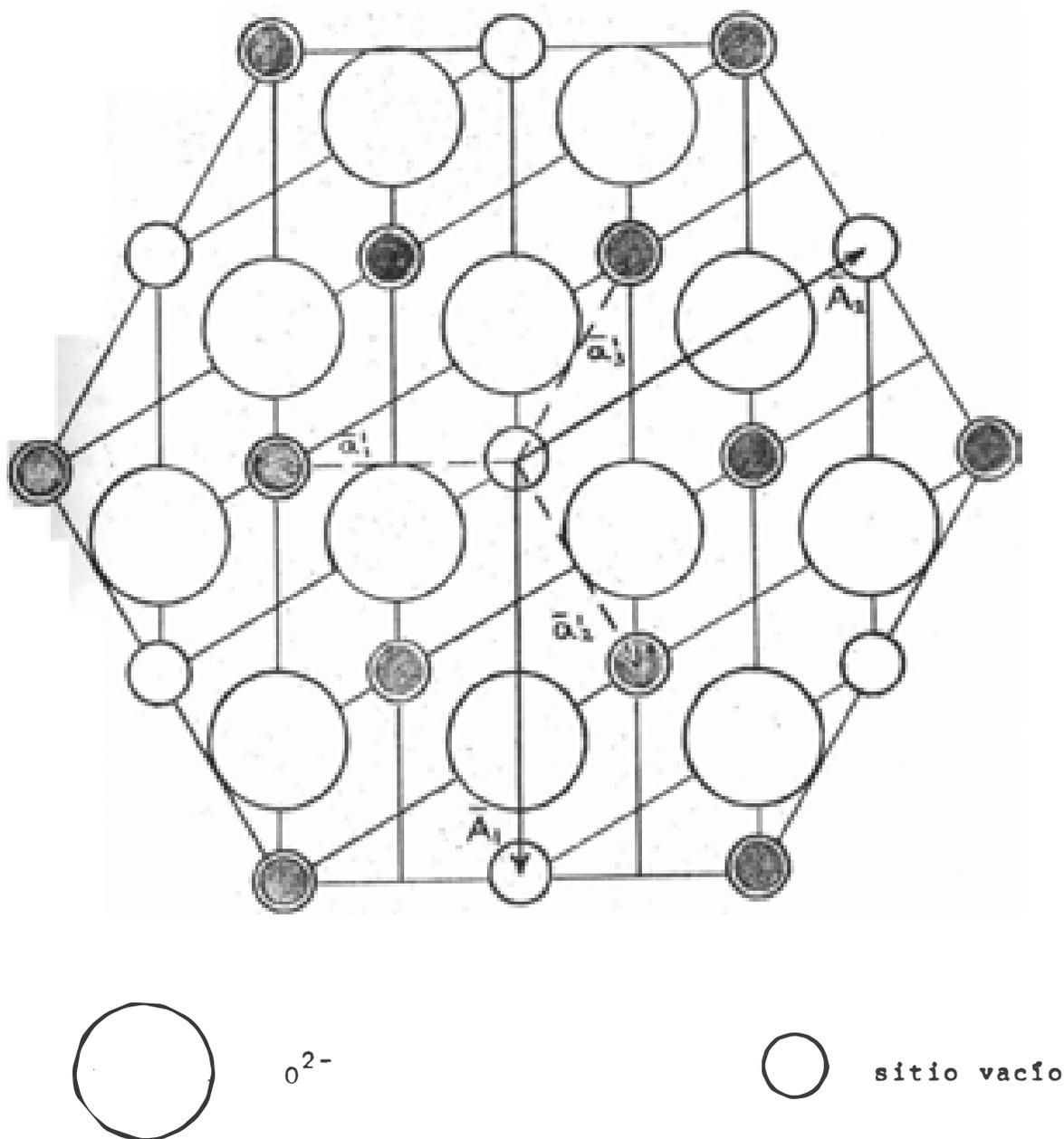


Fig.2 Plano I de la figura 1 mostrando las proyecciones de los vectores a_1 , a_2 y \bar{a}_3 sobre este plano. El plano de aniones inmediatamente debajo es también mostrado.

2.2 Coordenadas y parámetros.

2.2(a) Red romboédrica.

La magnitud de los vectores de base es $a_1 = a_2 = a_3 = a_0 = 5.54 \text{ \AA}$ y el ángulo entre dos cualesquiera de ellos es $\alpha = 54^\circ 39' \text{ }^{(3)}$

Para determinar las posiciones de los iones de las dos moléculas se requieren cinco parámetros (u, v, x, y, z) :

2 cationes Mg^{2+} en $\pm(uuu)$

2 cationes Ti^{4+} en $\pm(vvv)$

6 aniones O^{2-} en $\pm(xyz), \pm(yzx), \pm(zxy)$

Estos parámetros no han sido aún determinados. Una comparación entre los valores ideales de estos parámetros y los de los otros cristales de la serie ilmenita se puede ver en la Tabla I.

2.2(b) Red hexagonal triple.

Las magnitudes de los vectores de base son:

$$A_1 = A_2 = A_0 = 5.054 \text{ \AA}, \quad C = C_0 = 13.898 \text{ \AA} \text{ }^{(3)}$$

Las posiciones de los iones de las seis moléculas son determinadas por cuatro parámetros $(u, v, w_{\text{Mg}}, w_{\text{Ti}})$. Una forma compacta de escribir las coordenadas hexagonales de los 12 cationes y 18 aniones es la siguiente:

Iones metálicos

A_1	A_2	C	
0	0	$-(1/4) + w_{\text{Mg}}$	0 0 0
0	0	$-(1/4) - w_{\text{Ti}}$	+ 2/3 1/3 1/3
0	0	$(1/4) + w_{\text{Ti}}$	1/3 2/3 2/3
0	0	$(1/4) - w_{\text{Mg}}$	

(2)

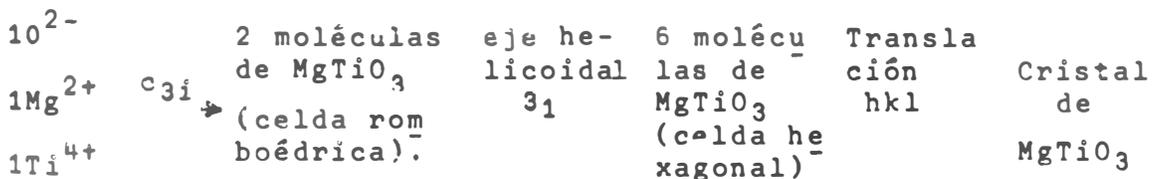
Oxígenos

$$\begin{array}{ccc}
 \left\{ \begin{array}{l} v \\ -(v-u) \\ -u \\ -v \\ v-u \\ u \end{array} \right. & \begin{array}{l} u \\ -v \\ v-u \\ -u \\ v \\ -(v-u) \end{array} & \left\{ \begin{array}{l} -1/4 \\ -1/4 \\ -1/4 \\ 1/4 \\ 1/4 \\ 1/4 \end{array} \right\} \\
 & & \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 2/3 & 2/3 \end{array} \right\}
 \end{array}$$

en donde las coordenadas A_1 y A_2 están en unidades de A_0 , la coordenada C está en unidades de C_0 y el origen es el mismo que para la red romboédrica (sitio vacío de Ti^{4+}) mostrada en la figura 1.

En esta rotación, las coordenadas escritas en las llaves de la izquierda corresponden a los cuatro cationes y seis aniones de la celda romboédrica. Una inspección de estas coordenadas muestra que el eje c es un eje 3 y que el origen tomado es un centro de inversión. (El mismo resultado se hubiera obtenido poniendo el origen en un sitio vacío de Mg^{2+}). Las coordenadas de las llaves de la derecha representan el efecto de la existencia del eje helicoidal 3_1 .

Esquemáticamente, la red cristalina del $MgTiO_3$ se obtiene de la siguiente forma:



Los parámetros u, v y w 's no han sido aún determinados. En la Tabla I se muestran los valores ideales de estos parámetros y los de dos cristales isomorfos al $MgTiO_3$. Las coordenadas

hexagonales de los 12 cationes y 18 aniones de la celda unitaria hexagonal triple son mostradas en el APENDICE I en forma explícita.

TABLA I

Parámetros de las redes romboédrica y hexagonal triple de los cristales de la serie ilmenita⁽³⁾

Parámetros de la red romboédrica (u,v,x,y,z están en unidades de a_0)

Cristal	a_0 (Å)	α	u	v	x	y	z
Estructura ideal	a_0	53.78°	1/3	1/6	7/12	-1/12	1/4
FeTiO ₃	5.538	$54^\circ 41'$	0.358	0.142	0.555	-0.055	0.250
MnTiO ₃	5.610	$54^\circ 30'$	0.357	0.143	0.560	-0.050	0.220
MgTiO ₃	5.54	$54^\circ 39'$					

Parámetros de la red hexagonal triple (u y en unidades de A_0 , w y w_{Ti} en unidades de C_0)

Cristal	A_0 (Å)	C_0 (Å)	$c/a = \frac{C_0}{\sqrt{3}A_0}$	u	v	w^*	w_{Ti}
Estructura ideal	A_0	$\sqrt{8} A_0$	1.633	0	1/3	1/12	1/12
FeTiO ₃	5.082	14.026	1.593	0.015	0.305	0.108	0.108
MnTiO ₃	5.137	14.283	1.605	0.023	0.317	0.107	0.107
MgTiO ₃	5.054	13.898	1.588				

(*) w se refiere al catión Fe^{2+} , Mn^{2+} ó Mg^{2+}

3. GRUPO ESPACIAL Y SIMETRÍAS LOCALES

El espectro de RPE de un centro paramagnético depende de la simetría del sitio cristalino que ocupa y de la orientación del campo magnético con respecto a sus ejes de simetría. Las simetrías que un sitio cristalino puede poseer son aquellas compatibles con el grupo espacial del MgTiO_3 que es C_{3i}^2 (ó $R\bar{3}$). Este grupo contiene los grupos puntuales C_{3i} que corresponde a los sitios vacíos, C_3 , que corresponde a los sitios intersticiales ocupados por los cationes, y C_1 , que corresponde a los sitios ocupados por los aniones O^{2-} . Las propiedades de simetría del cristal permiten minimizar el número de experiencias de RPE necesarias. La existencia del grupo puntual C_{3i} hace que para cada dirección del espacio hayan seis direcciones equivalentes así como para cada punto en una posición general hay seis puntos equivalentes. Entonces si θ y ϕ son las coordenadas esféricas que dan la orientación del campo magnético con respecto a un cierto sistema de coordenadas rectangulares xyz, será suficiente analizar la región comprendida entre $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq \pi/3$. En este trabajo hemos tomado el eje x a lo largo de \bar{A}_1 y el eje z a lo largo del eje trigonal c.

4. COMPARACION CUALITATIVA ENTRE LAS ESTRUCTURAS IDEAL Y REAL.

El propósito de esta sección es mostrar gráficamente la forma en que la estructura real está distorsionada con respecto a la estructura ideal (para una descripción bastante detallada de la estructura ideal ver la referencia 4.)

Los dibujos se han hecho tomando valores arbitrarios de u , v , w_{Ti} y w_{Mg} para el $MgTiO_3$, aún no determinados experimentalmente.

La figura 3 muestra la sucesión de planos ABA... de aniones formando el apilamiento HC así como los intersticios octaédricos ocupados y vacíos. En esta figura se puede ver que los intersticios octaédricos forman líneas rectas paralelas al eje c (dirección $[0001]$) y que la sucesión de sitios ocupados de Ti^{4+} ($O_{Ti^{4+}}$), ocupados de Mg^{2+} ($O_{Mg^{2+}}$), vacíos de Ti^{4+} ($V_{Ti^{4+}}$) y vacíos de Mg^{2+} ($V_{Mg^{2+}}$) es:



En la estructura real, figuras 4 y 5, la sucesión de sitios ocupados y vacíos es la misma, pero los cationes que pertenecen a una misma molécula se repelen a lo largo del eje C_3 hacia los sitios intersticiales vacíos. Para conservar el equilibrio electrostático los lados de los triángulos de aniones que separa a cada catión del sitio vacío varían de longitud según la carga del catión. A mayor carga los oxígenos son más atraídos. Así, los lados del triángulo de O^{2-} asociado al Ti^{4+} serán más pequeños que los del correspondiente al Mg^{2+} . Los triángulos siguen siendo equiláteros pero rotan alrededor del eje C_3 (ver fig. 6). El triángulo de aniones entre dos cationes además de disminuir sus dimensiones rota un ángulo α_1 a diferencia de lo que ocurre en el Al_2O_3 ^{(5)*} para el cual $u=0$ y $\alpha_2 = -\alpha_3 = 3.9^\circ$.

(*) El Al_2O_3 pertenece también al grupo hematita⁽²⁾ (serie corindón) y las posiciones de los Al^{3+} y O^{2-} pueden también ser obtenidos de las coordenadas (2).

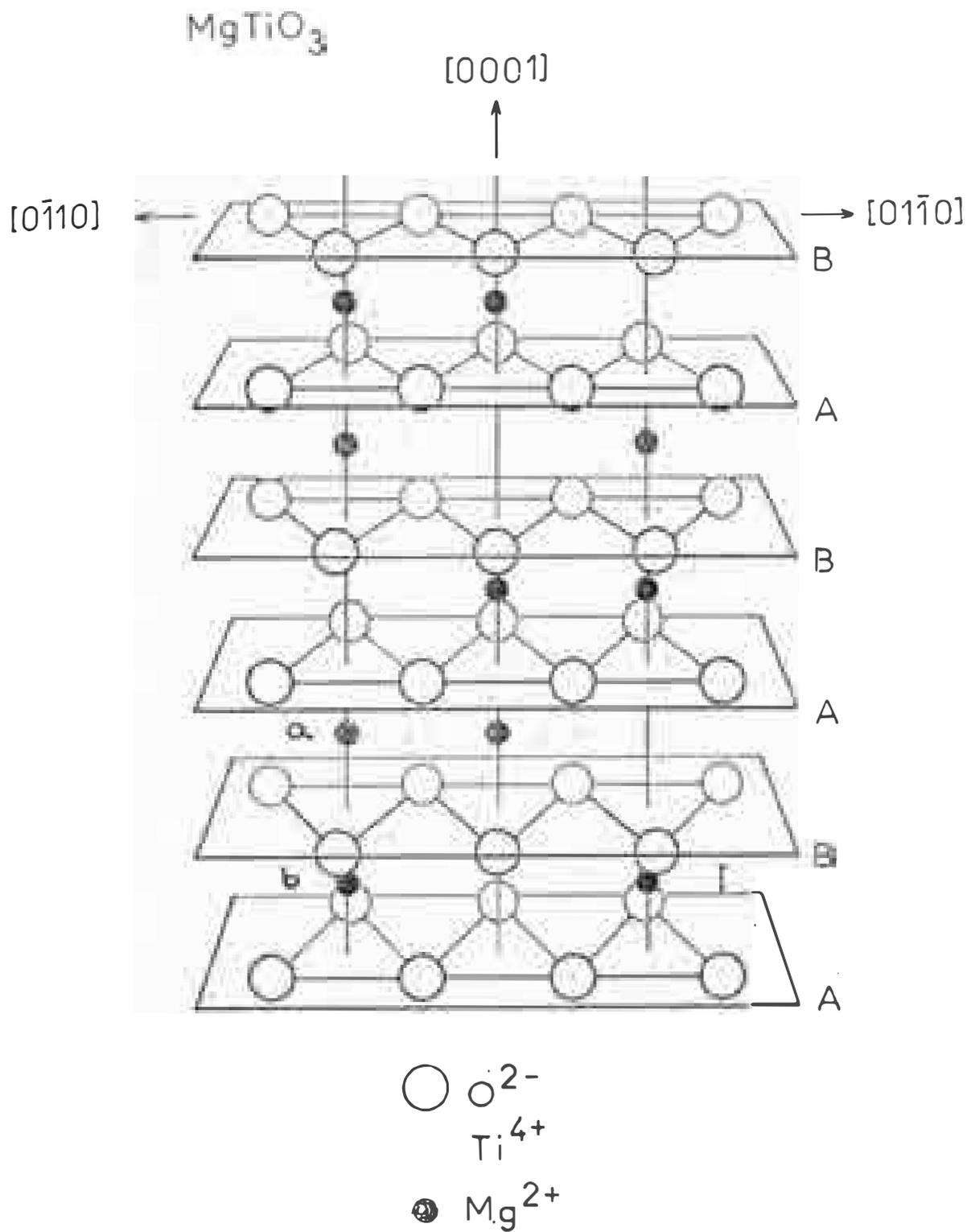
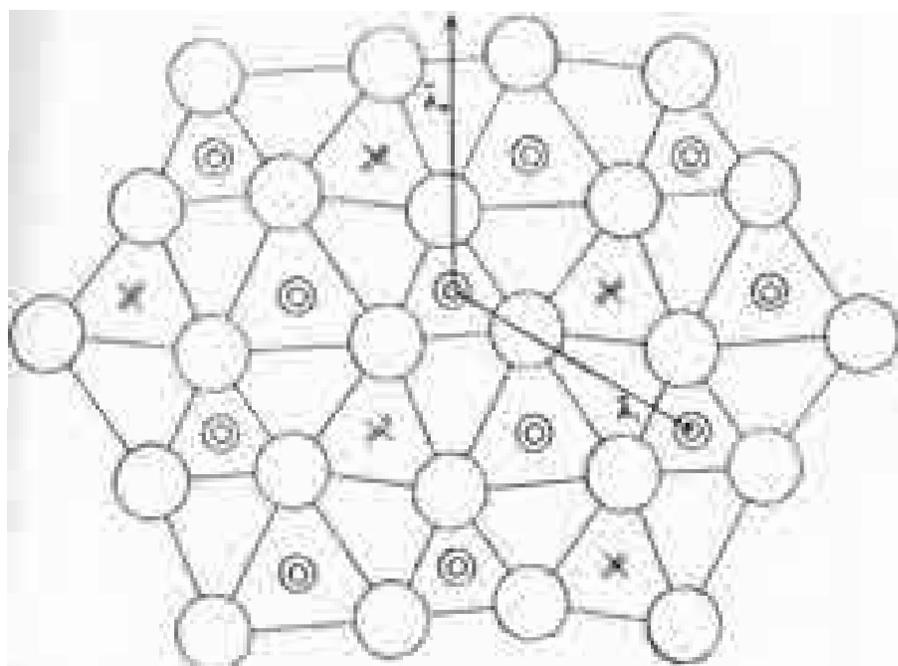
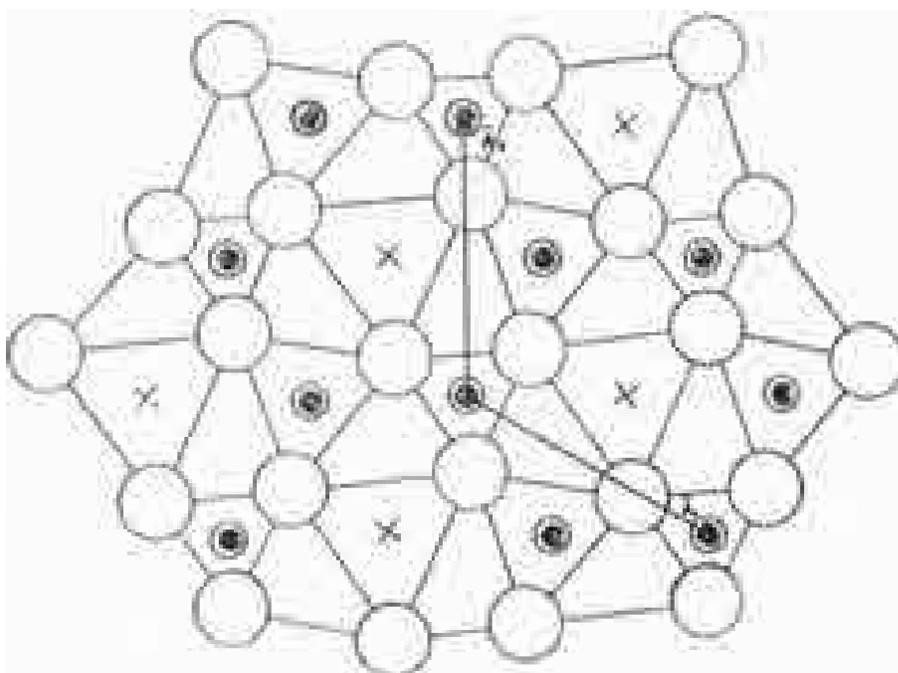


Fig.3 Estructura cristalina ideal del MgTiO_3 . A,B son planos de aniones los cuales están en los vértices de dos tipos de octaedros, a y b



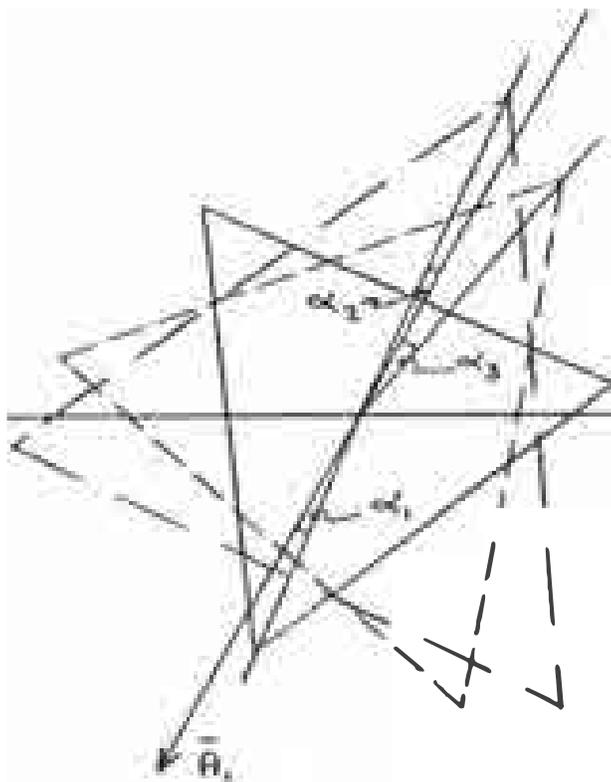
(a)



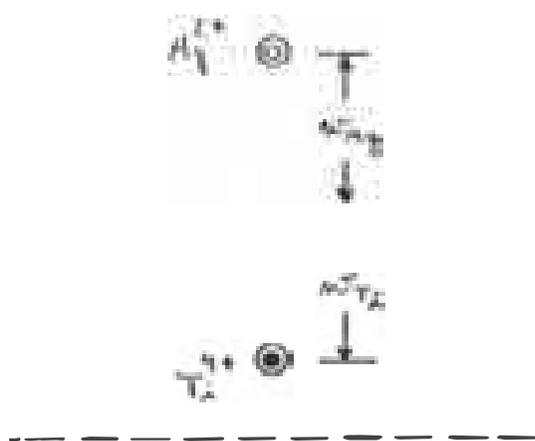
(b)



Fig.4 Distribución de los cationes (a) Mg^{2+} (b) Ti^{4+} sobre planos (0001) de aniones en la estructura real del $MgTiO_3$



(a)



(b)

9.6 (a) Angulos de rotación de los triángulos de aniones

(b) Cationes entre los planos de aniones correspondientes

Los ángulos α_1 , α_2 y α_3 de la figura 6 están dados por:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \text{arc tg } \sqrt{3} u/(2v-u) \\ \alpha_2 &= \text{arc tg } \sqrt{3} (1/3-v)/(1-v+2u) \quad \text{----- (3)} \\ \alpha_3 &= \text{arc tg } \sqrt{3} (1/3-v+u)/(v+u-1)\end{aligned}$$

5. SITIOS CRISTALINOS FISICA Y MAGNETICAMENTE INEQUIVALENTES

En un apilamiento HC de esferas, se distinguen dos tipos de sitios octaédricos, pudiéndose hacer coincidir uno con el otro (coincidencia no cristalográfica) por una rotación de 60° alrededor del eje trigonal c y un desplazamiento de $(1/2)c$

(ver, por ejemplo, los dos sitios octaédricos contiguos a lo largo del eje c, que hemos denotado a y b en la figura 3).

De esto se deduce que si un punto en el octaedro a tiene coordenadas r, θ, ϕ con respecto a un sistema de coordenadas rectangulares xyz con origen en un punto sobre el eje c y dentro del octaedro, para obtener un punto con las mismas coordenadas en el octaedro b, habrá que trasladar todo el cristal a lo largo del eje c una distancia $(1/2)c$ y rotar el cristal 60° alrededor del eje c. Ahora bien, el espectro de RPE es insensible a una translación del cristal pero sí es sensible a una rotación de 60° alrededor del eje c porque C_6 no es una operación de simetría de la estructura HC cuyo grupo espacial es D_{6h}^4 . Se dice, entonces, que los octaedros de tipo a y los del tipo b son magnéticamente inequivalentes. En la estructura ideal del $MgTiO_3$ (ver fig. 3) todos los sitios octaédricos O_{Mg}^{2+} y V_{Mg}^{2+} son de un mismo tipo, digamos a, y todos los sitios O_{Ti}^{4+} y V_{Ti}^{4+} son del otro tipo, b.

En la estructura real, el ángulo que se debe rotar los octaedros es muy cercano a 60° (ver fig.6) y la diferencia no es tenida en cuenta en nuestro estudio.

Si en la estructura HC consideramos a los aniones O^{2-} como cargas puntuales, dos puntos de la estructura tendrán las mismas propiedades físicas, (serán físicamente equivalentes), esto es, "sentirán" el mismo potencial electrostático, si uno de ellos puede ser obtenido a partir del otro por cualquiera de las operaciones de simetría (o combinaciones de ellas) de la estructura. De esto se infiere que los dos tipos de sitios octaédricos son físicamente equivalentes ya que están ligados por la operación C_2 (ejes C_2 a lo largo de las direcciones $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). Cuando se consideran los cationes Mg^{2+} y Ti^{4+} , C_2 no es más una operación de simetría y en consecuencia, en el $MgTiO_3$ los sitios octaédricos O_{Mg}^{2+} y O_{Ti}^{4+} así como los sitios octaédricos V_{Mg}^{2+} y V_{Ti}^{4+} no son físicamente equivalentes. Evidentemente un sitio ocupado no es físicamente equivalente a uno vacío. Estos resultados son también válidos en la estructura real.

En conclusión, los sitios ocupados o vacíos de un tipo de catión son física y magnéticamente inequivalentes a los sitios ocupados o vacíos del otro tipo de catión. En este trabajo estudiaremos un centro paramagnético que ocupa dos sitios cristalinos con estas características.

CAPITULO II

CALCULO DEL POTENCIAL EFECTIVO PARA ELECTRONES 3d Y DE LOS POZOS DE POTENCIAL EN SITIOS CRISTALINOS DE SIMETRIA C_3 EN CRISTALES DE LA SERIE ILMENITA USANDO UN MODELO DE CARGAS PUNTUALES.

1. INTRODUCCION.

Cuando un cristal natural o artificial está en proceso de formación, es posible que algunos iones propios de la red cristalina sean sustituidos por otro tipo de iones, o que si tios intersticiales normalmente vacíos pasen a ser ocupados. Por ejemplo, en el $MgTiO_3$, pueden ser sustituidos el Mg^{2+} y el Ti^{4+} y pueden ser ocupados los dos sitios vacíos catiónicos respectivos. Cuando esto ocurre, los electrones del ión extraño experimentan el efecto del potencial eléctrico producido por los iones del cristal, lo que da lugar a la modificación de los niveles de energía del ión libre. Una estimación de este potencial puede ser obtenida considerando a los iones del cristal como cargas puntuales y obteniendo la solución de la ecuación de Laplace en puntos cercanos al ión extraño (a una distancia similar a su radio iónico) sin considerar el potencial producido por dicho ión.

El modelo de cargas puntuales es también útil para determinar en qué medida un cristal se comporta como un cristal perfectamente iónico, entendiéndose por cristal perfectamente

iónico un cristal en el que los iones de la red cristalina están en los puntos más profundos de los pozos de potencial que son producidos por los iones restantes. Naturalmente, esta determinación puede ser hecha solamente si las posiciones de los iones en el cristal han sido obtenida experimentalmente. Como se puede apreciar en la Tabla I, del único cristal de la serie ilmenita que no se conocen las posiciones de los iones es del MgTiO_3 , motivo de nuestro estudio, y, en consecuencia, hemos obtenido los pozos de potencial usando datos experimentales para el FeTiO_3 y MnTiO_3 , y para el MgTiO_3 hemos hecho solamente una estimación teórica. A modo de comparación, hemos creído conveniente hacer también los cálculos para el Al_2O_3 .

Por la misma razón, los coeficientes del potencial efectivo han sido calculados para el Al_2O_3 y, para el MgTiO_3 , hemos obtenido solamente una estimación de sus órdenes de magnitud.

2. POZOS DE POTENCIAL.

Si se considera a los iones de la red cristalina como cargas puntuales de carga q_α , ($\alpha=1,2\dots$) en equilibrio electrostático, el campo eléctrico en el punto ocupado por una de ellas, producido por las cargas restantes, deberá ser nulo y, por lo tanto, al punto ocupado por esta carga deberá corresponder el valor mínimo del potencial electrostático calculado en puntos cercanos a él. Es, entonces, interesante, determinar en qué medida los cristales reales cumplen esta condición y a continuación hacemos las indicaciones necesarias pa

ra aplicar este modelo a cristales de la serie ilmenita, solamente para los puntos ocupados por los cationes.

Como se ha mostrado en el capítulo I, los cationes en los cristales de la serie ilmenita ocupan sitios cristalinos con simetría C_3 , esto es, sitios con simetría axial y, por lo tanto, el campo eléctrico no puede ser cero en puntos fuera del eje de simetría pero a distancias menores que la de los aniones más cercanos ya que el campo eléctrico debe también ser cero en los puntos ocupados por éstos. Por esta razón, para determinar la forma de los pozos de potencial donde se encuentra cada catión, basta graficar el potencial calculado en puntos a lo largo del eje de simetría C_3 , producido por los aniones y cationes restantes.

Sean \vec{r}_α ($\alpha=1,2,\dots$) los vectores posición de las cargas puntuales q_α ($\alpha=1,2,\dots$) con respecto a un cierto origen sobre el eje de simetría axial (eje c). Entonces, el potencial que ellas producen en puntos sobre este eje es

$$V(z) = \sum_{\alpha}^{\prime} q_{\alpha} / |\vec{r}_{\alpha} - z\vec{k}| \text{ ----- (4)}$$

donde el eje c se ha tomado como eje z de un sistema de coordenadas rectangular xyz y la prima en el signo de sumatoria indica que en esta suma no se considera el potencial producido por el catión en cuya vecindad se quiere determinar la forma del pozo. En la figura 7, y para efectuar los cálculos de la sección 5, el origen se ha tomado en el mismo punto ocupado por el catión y el eje x se ha tomado a lo largo de \vec{A}_1 de la fig. 1. A y B son planos de aniones.

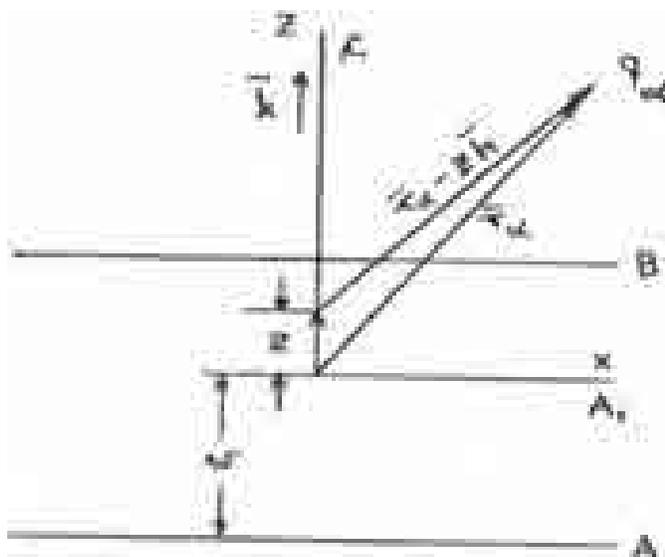


Fig. 7 Sistema de coordenadas xyz usado para calcular el potencial en puntos sobre el eje z . El origen está en el punto que ocuparía un catión. A y B son planos de aniones.

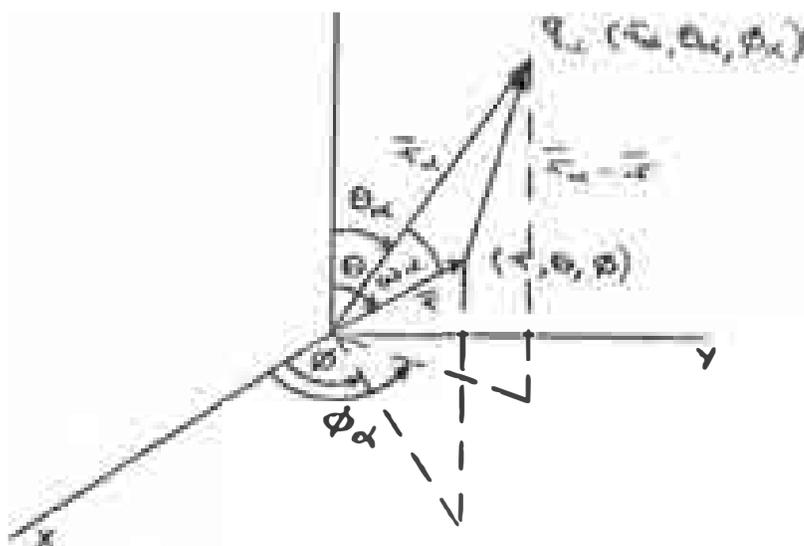


Fig. 8 (r, θ, ϕ) es el punto donde se evalúa el potencial producido por las cargas q_α colocadas en los puntos $(r_\alpha, \theta_\alpha, \phi_\alpha)$

3. POTENCIAL EFECTIVO PARA ELECTRONES 3d EN UN SITIO CRISTALINO DE SIMETRÍA C_3 .

3.1 Expresión general del potencial eléctrico cristalino.

Si consideramos a los iones de la red cristalina como cargas puntuales de carga q_α ($\alpha=1,2,\dots$) con vectores posición r_α con respecto a un cierto origen de coordenadas (ver fig. 8) la solución de la ecuación de Laplace $\nabla^2 V(\vec{r})=0$, salvo en los puntos donde están colocados las cargas puntuales, está dada por:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}|} \quad \text{----- (5)}$$

Como nosotros estamos interesados en el potencial que "sienten" los electrones 3d de un ión paramagnético ^{cuando} éste sustituye a un catión, asumiendo que las interacciones spin-órbita son del mismo orden que este potencial (campo cristalino intermedio), debemos calcular (5) en puntos tales que $|\vec{r}_{\alpha}| \gg |\vec{r}|$ para todo α , estando el origen de coordenadas en el punto que ocuparía un catión. De esta condición, y si el potencial producido por el mismo ión (por su núcleo y por los electrones de capas completas) no es tenido en cuenta, (5) puede también ser escrito ⁽⁶⁾ en la forma

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum' q_{\alpha} (r^{\ell} / r_{\alpha}^{\ell+1}) P_{\ell}^0(\cos \omega_{\alpha}) \quad \text{---- (6)}$$

donde los P_{ℓ}^0 son los polinomios de Legendre, ω_{α} es el ángulo entre r y r_{α} y la prima en el signo de sumatoria indica que en esta suma no se considera el potencial producido por el catión que está en el origen de coordenadas.

Un resultado que se obtiene del teorema de adición de armónicos esféricos es⁽⁷⁾

$$P_{\ell}(\cos \theta_{\alpha}) = \frac{1}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m Y_{\ell}^{-m}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad \text{--- (7)}$$

donde los ángulos son los mostrados en la figura 8

Los polinomios de Legendre P_{ℓ}^0 y los armónicos esféricos Y_{ℓ}^m que aparecen en la ecuación 7, así como los polinomios asociados de Legendre P_{ℓ}^m están definidos por

$$P_{\ell}^0(\mu) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \mu^{\ell} (2 - \mu^2)^{\ell} \quad (\mu = \cos \theta) \quad \text{----- (8)}$$

$$P_{\ell}^{|m|}(\mu) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} (1 - \mu^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\mu^{|m|}} P_{\ell}^0(\mu)$$

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad \text{----- (9)}$$

Usando las expresiones (7) y (9), (6) puede ser escrito en la forma

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\ell} r^{\ell} P_{\ell}^m(\cos \theta) (c_{\ell m} \cos m\phi + d_{\ell m} \sin m\phi) \quad \text{--- (10)}$$

donde

$$c_{\ell m} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} r_{\alpha}^{-(\ell+1)} (2 - \delta_{m0}) \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(\cos \theta_{\alpha}) \cos m\phi_{\alpha} \quad \text{---- (11)}$$

$$d_{\ell m} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} r_{\alpha}^{-(\ell+1)} (2 - \delta_{m0}) \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(\cos \theta_{\alpha}) \sin m\phi_{\alpha}$$

Si, por ejemplo, un ión $3d^5$ sustituye a la carga que está en el origen de coordenadas, la expresión (10) será válida para puntos dentro de una esfera de radio igual a su radio iónico. En particular, si denotamos con \vec{r}_{e_i} ($i = 1, \dots, 5$) a los vectores posición de los cinco electrones de la capa $3d$, su energía de interacción electrostática con los iones de la red cristalina será $e \sum V(\vec{r}_{e_i})$, donde e es la carga de un electrón, y esto hace que los niveles de energía del ión libre sean modificados. Consideraciones de simetría y reglas de selección permiten minimizar el número de términos de (10) que intervienen en el estudio de este tipo de interacciones, como se muestra en el párrafo siguiente.

3.2 Potencial efectivo

De (6) y (7), el potencial se puede escribir

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell}^m r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad \text{----- (12)}$$

donde

$$A_{\ell}^m = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \frac{4\pi}{2\ell+1} q_{\alpha} \frac{r_{\alpha}^{\ell+1}}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha})$$

Si el eje z se toma como eje trigonal (C_3), una rotación de $2\pi/3$ alrededor de este eje deberá dejar invariante al potencial. Esto es

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell}^m r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell}^m r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) e^{i(2\pi/3)m} \quad \text{-- (13)}$$

de donde $A_{\ell}^m = 0$, a menos que $m = 0, \pm 3, \pm 6, \dots$

Si no se tiene en cuenta los niveles excitados, los elementos de matriz de V para electrones 3d están constituidos por integrales de la forma

$$\int \phi_{3d}^* V \phi_{3d} r^2 dr \dots (14)$$

donde ϕ_{3d} es un orbital 3d. Como los ϕ_{3d} se transforman de acuerdo a $D^{(2)}$ bajo rotación de coordenadas, los $Y_{\ell}^m \phi_{3d}$ se transforman de acuerdo a

$$\sum D^{(j)} \quad |l-2| \leq j \leq l+2 \quad \dots (15)$$

y la integral en (14) es cero a menos que j tenga 2 como uno de sus valores, o sea, a menos que $l \leq 4$.

Con estas restricciones, de (10) se obtiene

$$V(r) = c_{00} r^0 P_0^0(\cos\theta) + c_{20} r^2 P_2^0(\cos\theta) + c_{40} r^4 P_4^0(\cos\theta) + c_{22} r^2 P_2^2(\cos\theta) \cos 2\theta + c_{42} r^4 P_4^2(\cos\theta) \cos 2\theta + c_{44} r^4 P_4^4(\cos\theta) \cos 4\theta \dots (16)$$

Los polinomios asociados de Legendre P_{ℓ}^m y los coeficientes $c_{\ell m}$ y $d_{\ell m}$ que aparecen en (16) son mostrados en forma explícita en el Apéndice II. Usando la equivalencia entre (c's, d's) y (C's, D's) definida en este Apéndice, el potencial cristalino tiene la forma siguiente

$$\begin{aligned}
V(\vec{r}) = & C_0^0 + C_1^0 r \cos \theta + C_2^0 r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + C_3^0 r^3 (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \\
& + C_3^3 r^3 \sin^3 \theta \cos 3\theta + D_3^3 r^3 \sin^3 \theta \sin 3\theta \\
& + C_4^0 r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) + C_4^3 r^4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\theta \\
& + D_4^3 r^4 \sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\theta \quad \text{----- (17)}
\end{aligned}$$

Además si l es impar el integrando de (14) es impar y la integral es cero. Entonces el potencial efectivo, esto es, la parte de (10) que interviene en el estudio de los electrones 3d es

$$\begin{aligned}
V_E(\vec{r}) = & C_0^0 + C_2^0 r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + C_4^0 r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \\
& + C_4^3 r^4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\theta + D_4^3 r^4 \sin^3 \theta \cos \theta \sin 3\theta \quad \text{--- (18)}
\end{aligned}$$

o, usando armónicos esféricos Y_l^m

$$V_E(\vec{r}) = A_0^0 + A_2^0 r^2 Y_2^0 + A_4^0 r^4 Y_4^0 + A_4^3 r^4 (Y_4^3 - Y_4^{-3}) \quad \text{----- (19)}$$

4. CALCULO DE LOS POZOS DE POTENCIAL Y DE LOS COEFICIENTES DE POTENCIAL EFECTIVO

4.1 Convergencia de las series

Aparentemente, la forma más natural de calcular el potencial a lo largo del eje c (ec.4) y los coeficientes c_{lm} y d_{lm} (ecs.11), es tomar una esfera de un cierto radio centrada en el origen de coordenadas y considerar todas las cargas puntuales que se encuentran dentro de esta esfera. Sin embargo, este procedimiento hace que el valor de las series dependan del radio

de la esfera, es decir, que no convergen a un valor fijo. Esto es debido a que, según sea el radio, en puntos cercanos a la superficie de la esfera hay muchas más cargas positivas que negativas o viceversa, de manera que ya no es posible considerar al cristal como teniendo extensión infinita.

ARTMAN y MURPHY⁽⁸⁾ han adaptado un método ideado por R.H.WOOD⁽⁹⁾ para calcular los coeficientes para el Al_2O_3 y que nosotros hemos utilizado en este trabajo. Este método consiste en agrupar los iones de manera que la carga neta de cada grupo de iones sea cero. Obviamente, la forma más simple de hacer esto, es agrupar los iones por moléculas. En los cristales de la serie almenita, las moléculas tienen forma de bipirámides (ver fig.9) cuyos centroides están dados por

$$\bar{r}_0 = (\bar{r}_{c1} + \bar{r}_{c2} + \bar{r}_{a1} + \bar{r}_{a2} + \bar{r}_{a3})/5 \quad \text{-----(20)}$$

donde los r_c y los r_a son los vectores posición de los dos cationes y de los tres aniones, respectivamente, y las sumas en (4) y (11) se hacen sobre todas las moléculas tales que $|\bar{r}| \leq R$ donde R es el radio de una cierta esfera, que llamaremos la esfera de convergencia.

4.2 Procedimiento para efectuar los cálculos

- Para obtener las coordenadas hexagonales de todos los iones que pertenecen a moléculas cuyos centroides están dentro de una cierta esfera se debe sumar h k l a las coordenadas de los iones que aparecen en el Apéndice I. Para hacer esto hemos dividido la esfera en octantes, de manera que los valores ini

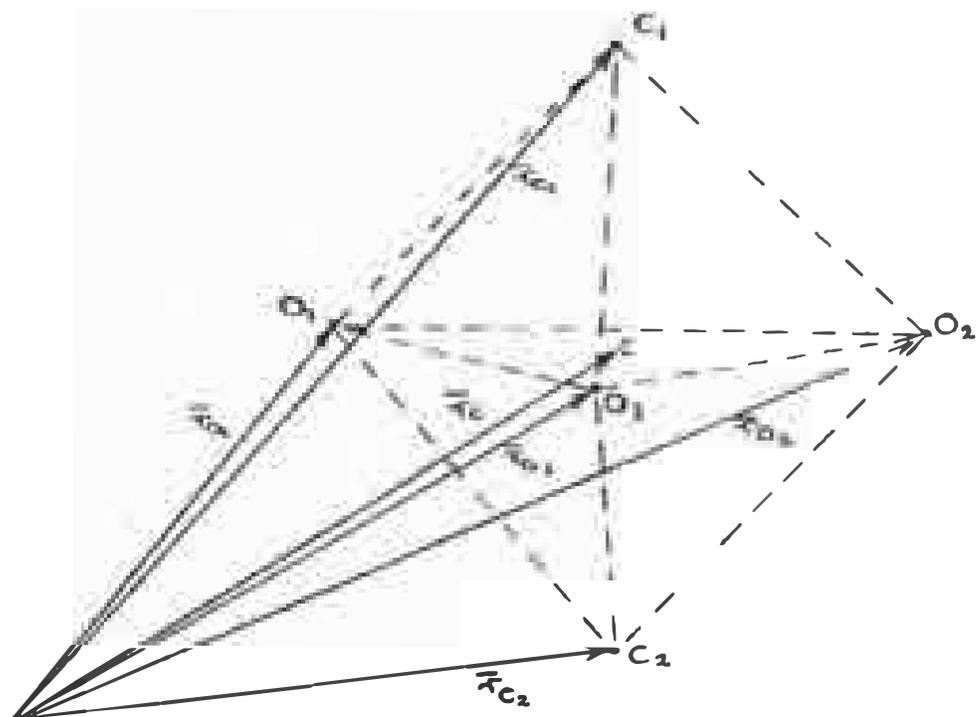


Fig.9 Molécula en forma de bpirámide. C_1 y C_2 son cationes y O_1, O_2 y O_3 son aniones. \bar{r}_C es el vector posición de su centroide C .

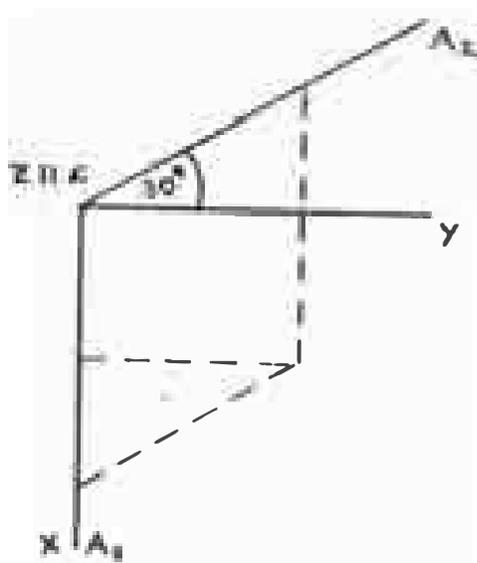


Fig.10 Relación entre los ejes A_1A_2C y los ejes xyz .

ciales de h k l y sus respectivos incrementos en cada octante son

Octante	Valores iniciales			Incrementos de		
	de h	k	l	h	k	l
I	0	0	0	1	1	1
II	-1	0	0	-1	1	1
III	-1	-1	0	-1	-1	1
IV	0	-1	0	1	-1	1
V	0	0	-1	1	1	-1
VI	-1	0	-1	-1	1	-1
VII	-1	-1	-1	-1	-1	-1
VIII	0	-1	-1	1	-1	-1

- Para calcular las distancias es necesario conocer las coordenadas de las cargas puntuales referidas a un sistema coordenado rectangular. El sistema rectangular que hemos utilizado toma los ejes C y A_1 de la fig.1 como ejes z y x , respectivamente. Entonces las coordenadas xyz de un punto (A_1, A_2, C) están dadas por (ver fig.10)

$$x = A_1 - A_2 \sin 30^\circ \quad y = A_2 \cos 30^\circ \quad z = C \quad \text{---- (21)}$$

- Las funciones seno y coseno de las coordenadas esféricas θ y ϕ de las cargas puntuales, que aparecen en las fórmulas de los coeficientes c_{lm} y d_{lm} (ecs.11) son calculadas usando sus correspondientes coordenadas rectangulares obtenidas usando las fórmulas (21), esto es

$$\sin\theta = (x^2 + y^2)^{1/2} / r \quad \cos\theta = z / r$$

$$\sin\phi = y / (x^2 + y^2)^{1/2} \quad \cos\phi = x / (x^2 + y^2)^{1/2}$$

- Para obtener cada punto de los pozos de potencial, así como para calcular los coeficientes c_{lm} y d_{lm} se deben calcular tantos términos como iones sea necesario considerar. Por ejemplo, si se toma una esfera de 20 \AA de radio, será necesario considerar alrededor de 650 moléculas o sea, alrededor de 3250 iones. Es evidente, entonces, que para realizar los cálculos se tenga que hacer uso de una computadora y para tal efecto hemos desarrollado un programa FORTRAN que puede ser encontrado en el Centro de Cómputo de la UNI (CCUNI) así como las indicaciones para utilizarlo. Como se indicó en el Capítulo I, los cristales que pertenecen a las series corindón (isomorfos al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e ilmenita, se diferencian solamente en la carga de los cationes y en el parámetro u ($u=0$ para la serie corindón y $u \neq 0$ para la serie ilmenita) y por esta razón este programa puede también ser usado para hacer los correspondientes cálculos para cristales de la serie corindón.

5. RESULTADOS TEORICOS Y DISCUSION

Los pozos de potencial y los coeficientes del potencial efectivo que se muestran en esta sección y en el Apéndice III han sido calculados usando la computadora IBM 360 de la UNI

5.1 Pozos de potencial

Los pozos de potencial que se muestran a continuación (figs. 11, 12 y 13) han sido obtenidos considerando las moléculas cuyos centroides se encuentran dentro de una esfera de radio $R = 3 A_0$, donde los A_0 están dados en la Tabla I, ya que como se puede apreciar en la Tabla II, a partir de este radio los coeficientes vari

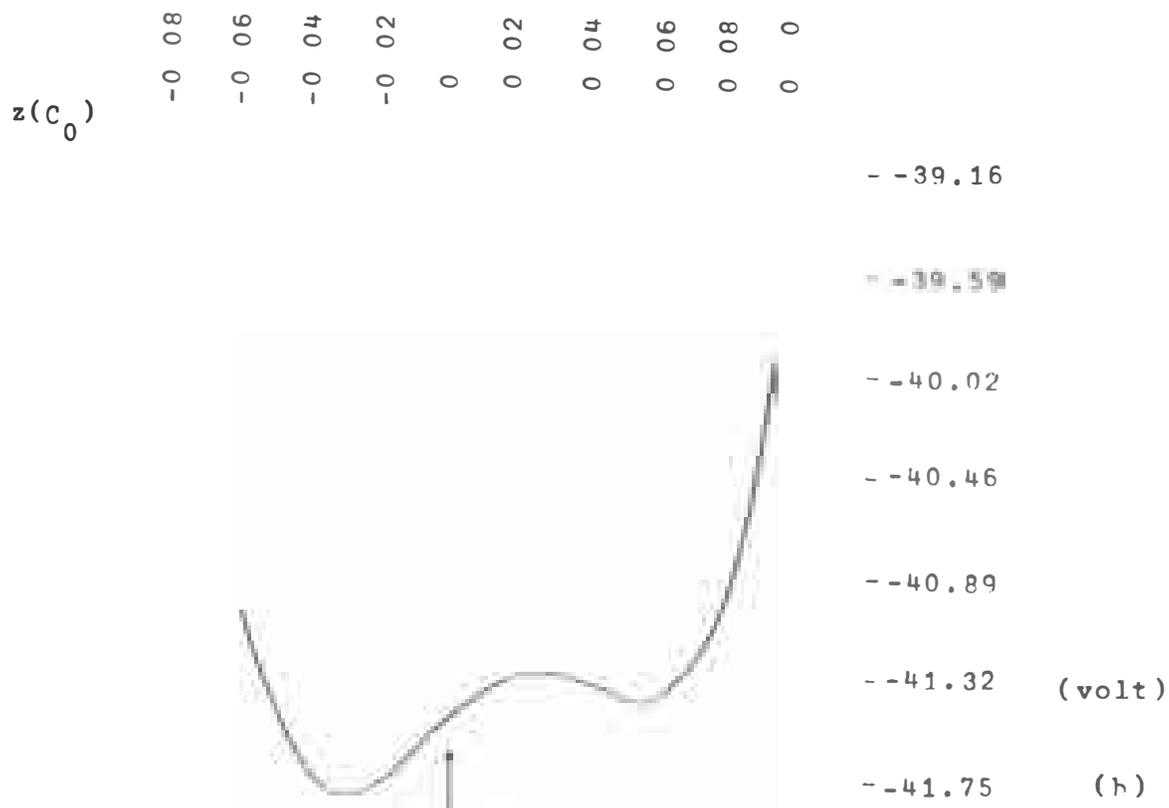
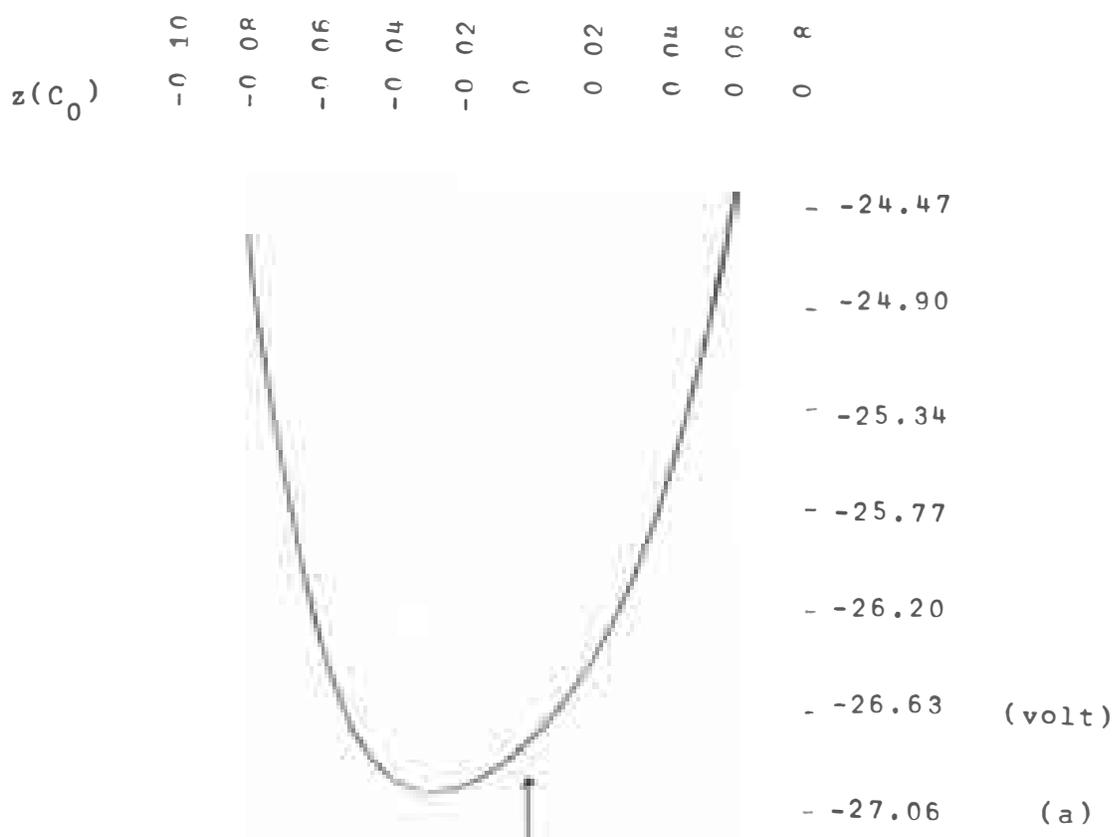


Fig.11 Pozos de potencial en el FeTiO_3
 (a) sitio Fe^{2+} (b) sitio Ti^{4+}

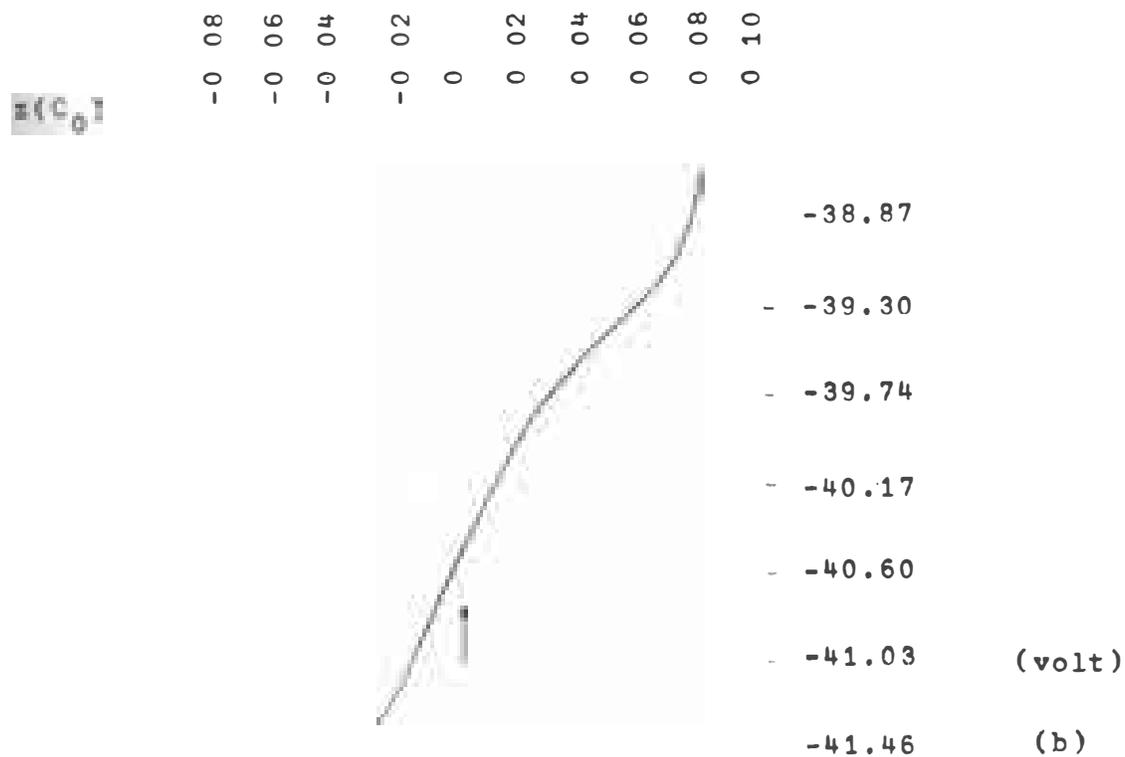
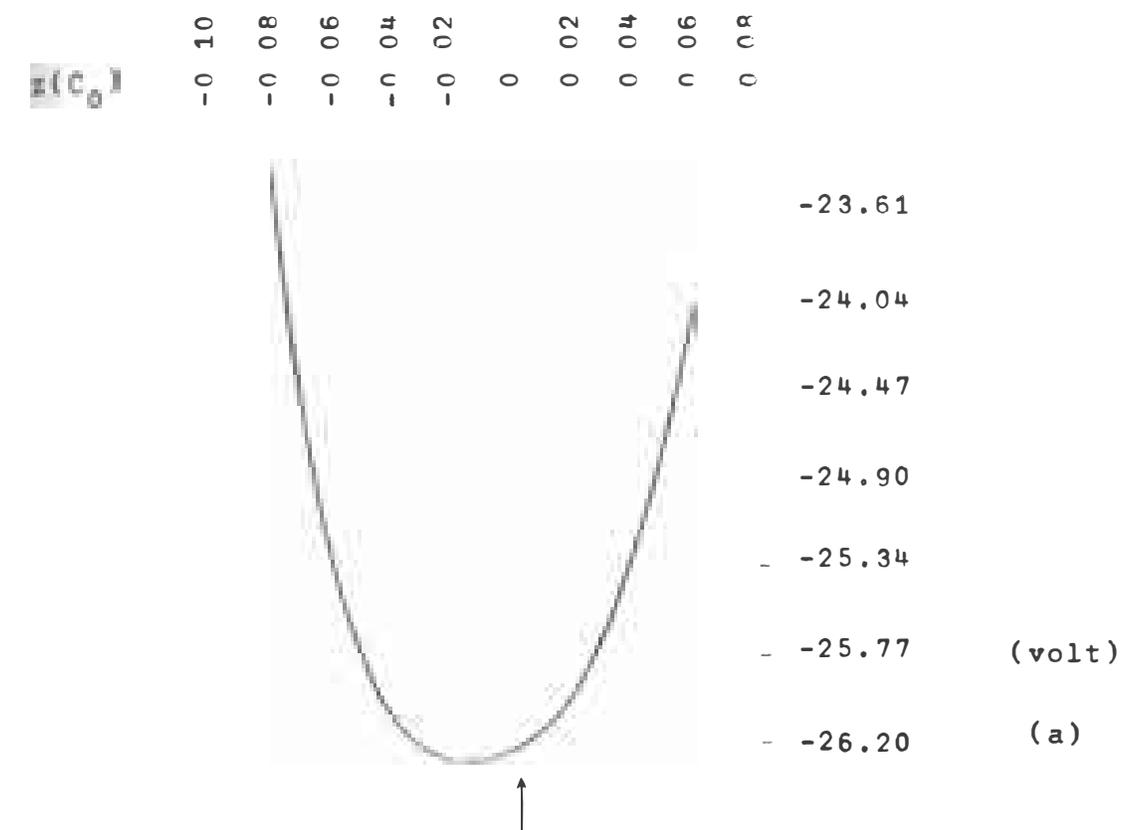


Fig.12 Pozos de potencial en el $MnTiO_3$
 (a) sitio Mn^{2+} (b) sitio Ti^{4+}

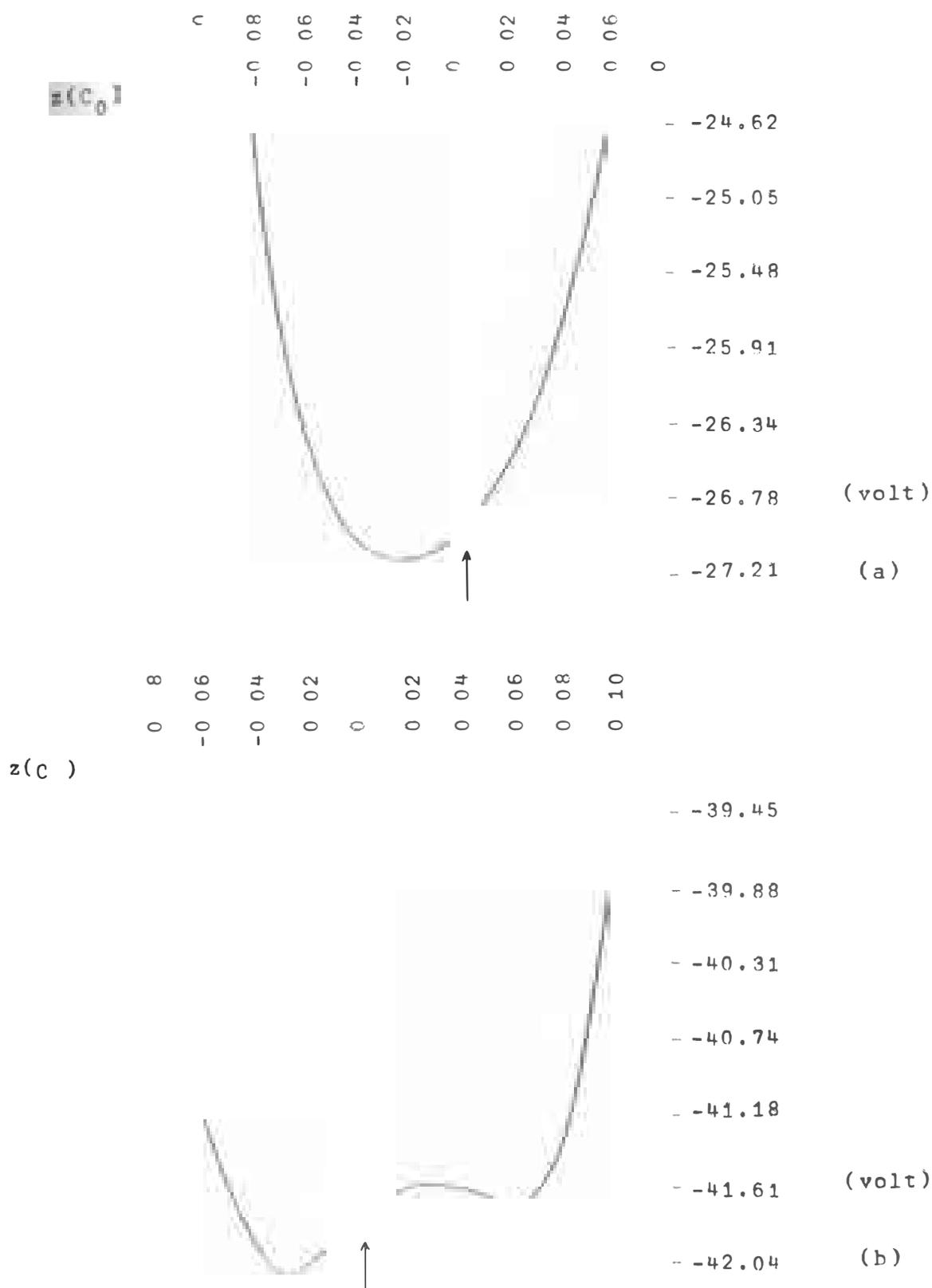


Fig.13 Pozos de potencial teóricos en el MgTiO_3
 (a) sitio Mg^{2+} (b) sitio Ti^{4+}

an muy ligeramente para diferentes valores de R , en particular C_0^0 , cuyo valor da el punto del pozo de potencial que corresponde al origen de coordenadas. Una convergencia similar se encuentra para los demás puntos de los pozos. El eje z está en unidades de C_0 y el potencial está en unidades de eV por unidad de carga positiva.

5.1(a) Pozos de potencial para el FeTiO_3

$$A_0 = 5.082 \text{ \AA} \quad C_0 = 14.026 \text{ \AA}$$

$$u = 0.015 \quad v = 0.305 \quad w_{\text{Fe}} = w_{\text{Ti}} = 0.108$$

(figs.11a y 11b)

5.1(b) Pozos de potencial para el MnTiO_3

$$A_0 = 5.137 \text{ \AA} \quad C_0 = 14.283 \text{ \AA}$$

$$u = 0.023 \quad v = 0.317 \quad w_{\text{Mn}} = w_{\text{Ti}} = 0.107$$

(w_{Ti} no ha sido obtenido con precisión⁽³⁾)

(figs.12a y 12b)

5.1(c) Pozos de potencial teóricos para el MgTiO_3

$$A_0 = 5.054 \text{ \AA} \quad C_0 = 13.898 \text{ \AA}$$

$$u = 0.015 \quad v = 0.305 \quad w_{\text{Mg}} = w_{\text{Ti}} = 0.108$$

(los parámetros u, v y w 's los hemos tomado igual que para el FeTiO_3)

(figs.13a y 13b)

5.1(d) Discusión

- A modo de comparación hemos calculado los pozos de potencial para el Al_2O_3 (ver Apéndice III). De la forma de los pozos del Al_2O_3 , FeTiO_3 y MnTiO_3 vemos que el que mejor satisface el modelo de cargas puntuales es el Al_2O_3 . Esto era de esperarse ya que las configuraciones electrónicas del Al^{3+} y del O^{2-} tienen simetría cercanamente esféricas.

- El FeTiO_3 y el MnTiO_3 no son cristales iónicos y esto se refleja en la forma de los pozos obtenidos.

- La razón de utilizar los parámetros u v w del FeTiO_3 para el MgTiO_3 es por la gran similitud de las dimensiones de las celdas primitivas de estos dos cristales.

- La perturbación que se observa en los pozos de Ti^{4+} en el FeTiO_3 y en el MgTiO_3 es debido a los Ti^{4+} que están más cercanos (segundos vecinos) los cuales contribuyen con un potencial positivo. Esto no ocurre en los sitios Fe^{2+} y Mg^{2+} por ser estas iones de menor carga. Si el modelo fuese correcto se podría pensar que si un ión sustituye al Ti^{4+} , podría existir en cualquiera de los dos pozos, pero para pasar del pozo más profundo al menos profundo se necesita alrededor de 0.30 eV, y la energía térmica, por ejemplo, 900 °K, es de solamente 0.075 eV, aproximadamente, lo cual hace que una transferencia sea imposible. Consideramos que esta perturbación no existe en el cristal real.

Siendo el pozo para el Ti^{4+} más profundo que para el Mg^{2+} en el cristal ya formado, es de esperar que se tengan más vacancias de Mg^{2+} y por lo tanto, de poseer más impurezas positivas sustituyendo a los Mg^{2+} . En el momento de crecer el cristal, que

un ión positivo sustituya a uno u otro catión dependerá de los diferentes parámetros que intervienen en el crecimiento del cristal además de otras consideraciones como carga, radio iónico, etc.

5.2 Coeficientes del potencial efectivo

Los coeficientes que hemos calculado son los C_l^m y D_l^m que aparecen en el Apéndice II y los cálculos han sido hechos considerando esferas de diferentes radios para observar la convergencia de las series. El sistema rectangular utilizado para calcular los coeficientes toma el eje c como eje z y el eje A_1 de la fig.1 como eje x , (ver fig.14). El origen está en el catión y las coordenadas θ y ϕ son definidas en la forma usual. En el Apéndice III los coeficientes para el Al_2O_3 han sido calculados con la finalidad de comparar nuestros resultados con los de ARTMAN y MURPHY⁽⁸⁾.

5.2(a) Coeficientes teóricos para el $MgTiO_3$

Estos coeficientes han sido calculados tomando las dimensiones del $MgTiO_3$ y los parámetros u, v, w del $FeTiO_3$ para tener una idea de sus órdenes de magnitud ya que esos parámetros no son conocidos para el $MgTiO_3$. Los resultados son mostrados en las tablas II y III.

5.2(b) Discusión

Un análisis de las tablas II y III muestra que:

- existe convergencia a partir de $R = 3A_0$
- el coeficiente C_0^0 es mucho más positivo en los sitios va

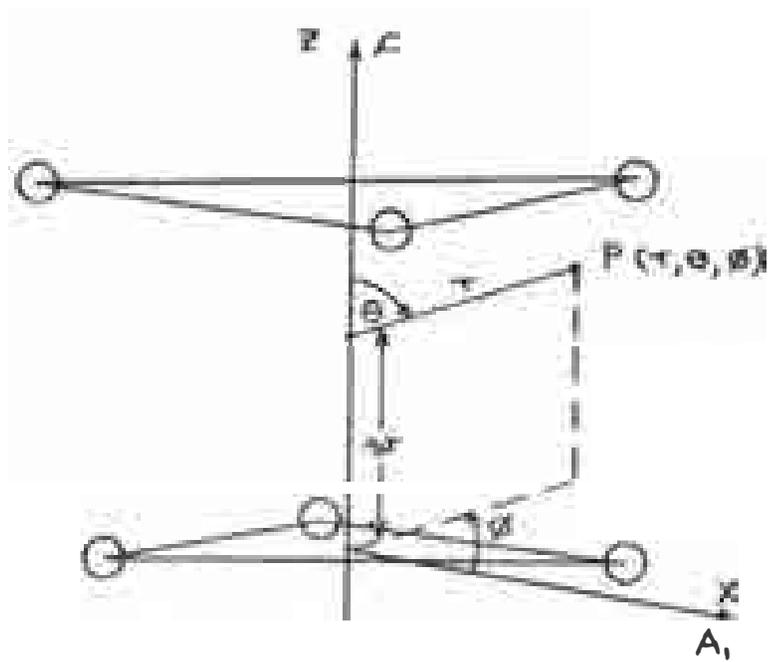


Fig.14 Sistema de coordenadas rectangulares xyz utilizado para calcular los coeficientes del potencial efectivo

Tabla II

Coeficientes teóricos del potencial efectivo para el MgTiO_3

(Las unidades son eV/carga de un protón- Å^2)

Sitio de Mg^{2+}

R	$1A_0$ 10	$2A_0$ 80	$3A_0$ 270	$4A_0$ 641	$5A_0$ 1274
C_0^0	-18.81862	-23.99019	-27.99846	-26.14959	-26.53198
C_1^0	- 0.25543	1.17609	1.02075	1.06301	1.06500
C_2^0	0.28290	0.63671	0.64685	0.64774	0.64825
C_3^0	0.46980	0.41413	0.41352	0.41333	0.41353
C_3^3	1.20463	1.33092	1.33199	1.33204	1.33206
D_3^3	0.45683	0.35939	0.35581	0.35587	0.35599
C_4^0	0.13773	0.14115	0.14113	0.14110	0.14109
C_4^3	5.45282	5.36493	5.36496	5.36491	5.36486
D_4^3	1.33972	1.34930	1.34829	1.34842	1.34844

Sitio de Ti^{4+}

R	$1A_0$ 10	$2A_0$ 80	$3A_0$ 270	$4A_0$ 641	$5A_0$ 1274
C_0^0	-43.39371	-42.79849	-40.65588	-42.24548	-41.80191
C_1^0	4.08187	0.87961	0.95640	0.90601	0.93647
C_2^0	- 0.61619	- 0.29875	- 0.26417	- 0.25955	- 0.25954
C_3^0	- 1.19895	- 1.16828	- 1.16636	- 1.16551	- 1.16536
C_3^3	1.62196	1.74736	1.74841	1.74838	1.74832
D_3^3	- 0.27924	- 0.25696	- 0.25679	- 0.25774	- 0.25784
C_4^0	0.17858	0.18766	0.18778	0.18777	0.18776
C_4^3	- 6.41428	- 6.32601	- 6.32604	- 6.32599	- 6.32594
D_4^3	1.91276	1.89240	1.89233	1.89234	1.89232

Tabla III

Coeficientes teóricos del potencial efectivo para sitios vacíos del MgTiO_3 siendo $R=4A_0$. Las unidades son eV/e^{-A^2}

	V_{Ti}	V_{Mg}
C_0^0	-2.63825	1.33000
C_0^0	-0.00007	0.00008
C_2^0	1.71919	6.46879
C_3^0	0.00001	0.00001
C_3^3	0.00000	0.00001
D_3^3	-0.00013	0.00002
C_0^0	0.44111	0.68902
C_3^3	-4.54906	5.52902
D_4^3	-1.70167	-2.11884

cíos que en los ocupados. Esto indica que es muy improbable que un sitio vacío sea ocupado por una impureza.

los coeficientes con l impar son casi nulos en los sitios vacíos. Esto está de acuerdo con el hecho que estos sitios tienen simetría de inversión.

- los coeficientes para el Ti^{4+} y para el Mg^{2+} son diferentes. Esto implica que los coeficientes de las integrales (14) sean diferentes y en consecuencia, si un mismo tipo de ión $3d^5$ sustituye a la vez al Mg^{2+} y al Ti^{4+} , sus niveles de energía serán afectados en forma similar (por tener los dos sitios simetría C_3) pero la separación entre niveles será diferente. Esto último se verá más claramente en el Capítulo III en donde se hace uso de operadores equivalentes ⁽¹⁰⁾ para calcular los niveles de energía.

CAPITULO III

LA RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA DE LOS IONES $3d^5$ SIN SPIN NUCLEAR EN SITIOS CRISTALINOS DE SIMETRIA TRIGONAL

1. INTRODUCCION

El estudio de los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de centros paramagnéticos en matrices cristalinas diamagnéticas permite obtener información tanto del comportamiento de los niveles de energía del estado fundamental del centro cuando un campo magnético es aplicado como del campo cristalino local. Los centros paramagnéticos que más se prestan para hacer este tipo de estudio son los iones paramagnéticos los que pueden ser introducidos dentro de matrices cristalinas con relativa facilidad. La concentración de estos iones debe ser suficientemente pequeña (del orden de 0.01%) para evitar interacciones entre ellos. En particular, los iones $3d^5$ (Cr^{+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} , Ni^{5+}), que son motivo de nuestro estudio son sensibles a la componente cúbica del campo cristalino y esto los hace apropiados para determinar la pseudo cúbica y la orientación de los ejes cristalinos del sitio ocupado⁽¹¹⁾. El desdoblamiento de los niveles de energía del estado fundamental de los iones paramagnéticos en cristales diamagnéticos es en general bien descrito por un hamiltoniano efectivo, llamado Hamiltoniano de Spin, cuyos parámetros deben ser ajustados para describir los resultados experimentales.

2. RPE DE LOS IONES DE TRANSICION EN CAMPOS CRISTALINOS INTERMEDIOS

2.1 Acción del campo cristalino sobre los iones paramagnéticos

Cuando un ión paramagnético se encuentra dentro de un cristal, el campo eléctrico creado por los iones de la red cristalina, y especialmente el creado por los primeros vecinos, modifican las órbitas de los electrones de las sub-capas incompletas, los cuales son responsables del paramagnetismo del ión. Como se ha demostrado en el Capítulo II, solamente los términos de orden 0, 2 y 4 del desarrollo del potencial cristalino contribuyen a la interacción de la sub-capa 3d con el campo cristalino para los iones $3d^5$ y un análisis similar muestra que, en general, son solamente los términos de orden par los que contribuyen a este tipo de interacción. Como los coeficientes de los términos de orden l son sumas de términos inversamente proporcionales a r^{l+1} (fórmulas 11) a los términos de orden 4 ó más altos, contribuyen casi únicamente los primeros vecinos y si el sitio cristalino es cercanamente cúbico es más simple, en una primera aproximación, escribir estos términos con respecto a un sistema de ejes definidos por los primeros vecinos. Así, por ejemplo, en el $MgTiO_3$, si consideramos la estructura ideal (fig.3), los primeros vecinos a un ión Mg^{2+} o Ti^{4+} son seis iones O^{2-} en los vértices de un octaedro regular y tres de ellos definen las direcciones de los ejes $\xi\eta\zeta$ mostrados en la fig.15 y que llamaremos sistema de ejes cúbicos. Los términos con simetría axial son generalmente escritos con respecto a un sistema rectangular xyz como el mostrado en la fig.15, con el eje z en la dirección del eje de simetría

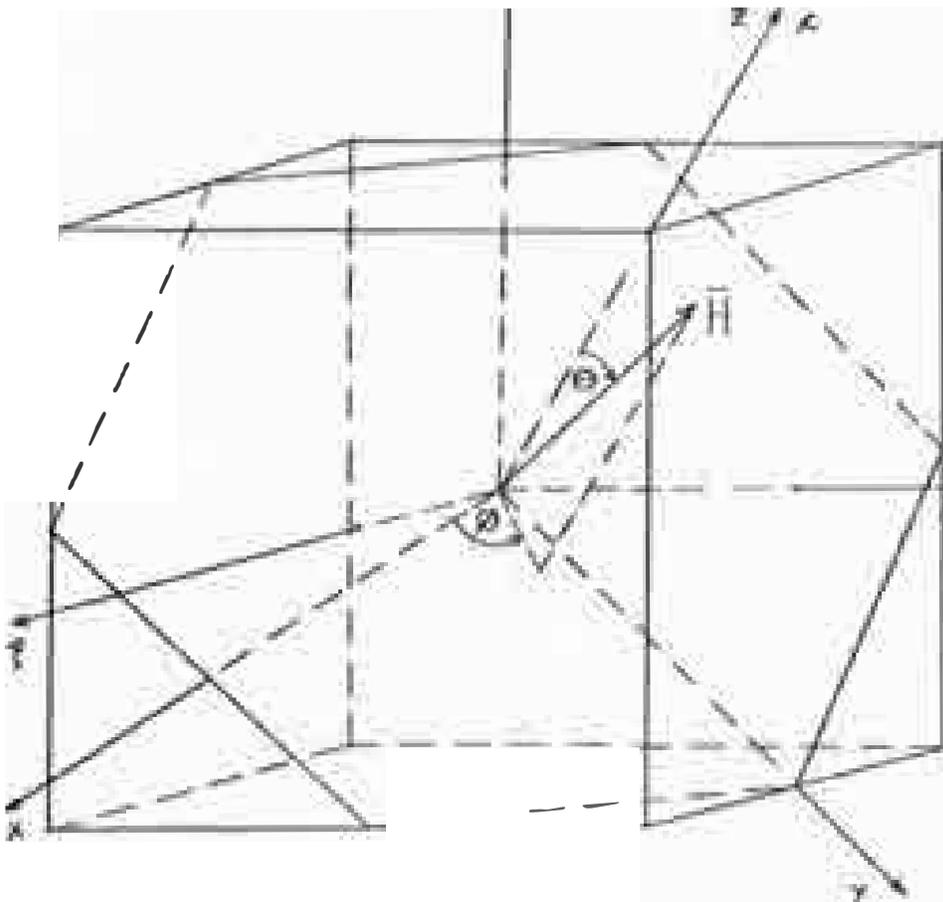
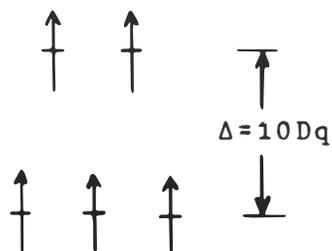


Fig.15 Relación entre los ejes cúbicos $\xi\eta\zeta$, y los ejes trigonales xyz

axial y que en este trabajo llamaremos sistema de ejes trigonal.

En un campo cristalino cúbico, la degeneración orbital de un electrón d es parcialmente levantada produciendo un triplete (t_2) y un doblete (e)⁽¹²⁾, siendo $\Delta = 10Dq$ la separación entre ellos, y pueden ocurrir dos casos. Cuando el valor absoluto de la energía de intercambio entre los electrones d (la cual tiende a alinear los) es mayor que Δ , se dice que el campo cristalino es débil o medio y se puede usar la regla de Hund para determinar el estado fundamental. Por ejemplo, para la configuración $3d^5$ del ión libre, el estado fundamental en un campo cristalino débil sería $t_2^3 e^2$ con $S = 5/2$, como en el caso del Fe^{3+} en Al_2O_3 ^(13,14) (fig.16a). En caso contrario, esto es, si Δ es mayor que la energía de intercambio se dice que el campo cristalino es fuerte, como en el caso del Fe^{3+} en los cianuros⁽¹⁵⁾, (fig.16b).

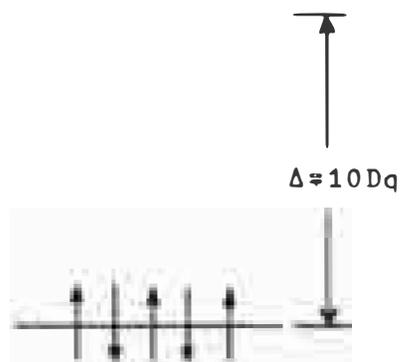
Fe^{3+} en Al_2O_3



$$S = 5/2$$

(a)

Fe^{3+} en cianuros



$$S = 1/2$$

(b)

Fig.16 Fe^{3+} en: (a) campo cristalino débil o medio

(b) campo cristalino fuerte

En general, la degeneración orbital $(2L+1)$ del estado fundamental $^{2S+1}L_J$ de un ión libre, es parcialmente levantada por un campo cúbico produciendo separaciones del orden de 10^4 cm^{-1} . Luego el acoplamiento spin-órbita $\lambda \bar{L} \cdot \bar{S}$ y los términos no cúbicos modifican ligeramente esta separación. Se obtiene entonces un estado fundamental compuesto por un grupo de niveles "magnéticos" que están separados solamente algunos cm^{-1} , esto es, son prácticamente degenerados, si se compara su separación con la del primer nivel excitado. La "degeneración magnética" de este grupo de niveles se denota por $2S'+1$ y se dice que el estado fundamental posee un spin efectivo S' .

En el caso de las tierras raras, la interacción spin-órbita $\lambda \bar{L} \cdot \bar{S}$ es más intensa que la que existe entre el campo cristalino y los electrones de la sub-capa $4f$, debido a que las sub-capas $5s$ y $5p$ son de menor energía que la $4f$, por lo tanto son más fáciles de ser ocupadas y esto produce un efecto de apantallamiento.

2.2 Origen y realización del espectro de RPE

La "degeneración" $2S'+1$ del estado fundamental de un ión paramagnético en un cristal, es totalmente levantada mediante la aplicación de un campo magnético, en forma análoga al desdoblamiento de un nivel degenerado de un ión libre, por efecto Zeeman, (ver por ejemplo la figura 17). Entonces, si sobre un cristal que contiene iones paramagnéticos se hace incidir fotones de energía $h\nu$ de una cierta onda electromagnética de frecuencia ν , y simultáneamente se le aplica un campo magnético cuya magnitud puede ser variada, cada vez que la separación entre niveles (ΔE) sea i

igual a la energía del fotón incidente, un fotón será absorbido por cada ión paramagnético y quedarán temporalmente en un estado excitado. Si el tiempo de vida media del estado excitado es suficientemente grande en comparación con el período de la onda electromagnética, de manera que los fotones que son emitidos cuando los iones regresan a su estado fundamental no son considerados, la energía absorbida por los iones paramagnéticos, esto es, la energía perdida por la onda electromagnética, podrá ser detectada mediante dispositivos electrónicos y registrada como la derivada de la curva de absorción con respecto al campo magnético.

Dado que la separación entre los niveles de energía del estado fundamental de los iones paramagnéticos en cristales es de solamente algunos cm^{-1} , en las experiencias de RPE es usual utilizar microondas cuyas frecuencias están comprendidas entre 9 y 35 GHz (banda X y Q, respectivamente) y es el campo magnético de esta onda electromagnética el que induce las transiciones entre los niveles. El conjunto de las líneas de absorción constituye el espectro de RPE (llamado espectro de estructura fina) que es característico de un ión paramagnético en una matriz cristalina.

2.3 Descripción de los espectros

En el espacio libre, un nivel magnético $2S+1$ veces degenerado, es desdoblado por un campo magnético en $2S+1$ sub-niveles igualmente espaciados y en consecuencia todas las transiciones corresponden a un mismo campo y una única línea es observada para cualquier orientación del campo. En cambio, el espectro de

RPE de un estado de spin efectivo S' contiene en general $2S'$ líneas intensas correspondiendo a transiciones tales que $\Delta M = \pm 1$ y sus posiciones dependen de la orientación del campo. Evidentemente el responsable de esta diferencia de los espectros de RPE es el campo eléctrico cristalino el cual destruye la isotropía del espacio libre y los espectros de RPE de iones paramagnéticos en cristales en general reflejan la simetría del sitio cristalino ocupado. Un análisis cualitativo del desdoblamiento del estado fundamental en base a la simetría del sitio ocupado es hecho por la teoría de grupos. Para obtener la descripción cuantitativa de los espectros de iones paramagnéticos en cristales, ABRAGAM y PRYCE⁽¹⁶⁾ han construido un hamiltoniano efectivo, llamado Hamiltoniano de Spin (HS) cuyos autovalores son los niveles de energía del estado fundamental de spin S' . En este hamiltoniano están presentes el campo cristalino, la interacción spin-órbita, el acoplamiento spin-spin y la interacción del ión con el campo magnético. Consta de operadores equivalentes⁽¹⁰⁾, (obtenidos utilizando el teorema de Wigner-Eckart), cuya forma depende de la simetría del sitio cristalino y que hacen intervenir a los operadores de spin efectivo S'_z , S'_+ y S'_- y de parámetros que deben ajustarse para explicar los resultados experimentales (parámetros llamados del HS).

3. ACCION DE UN CAMPO CRISTALINO TRIGONAL Y UN CAMPO MAGNETICO SOBRE UN ESTADO ${}^6S_{5/2}$ (*)

Los estados con $L=0$ no son afectados directamente por ningún campo eléctrico. El estado fundamental del ión $3d^5$, el cual

(*) Los procedimientos seguidos para obtener las matrices y fórmulas que aparecen en esta sección son descritos en la referencia (17).

es ${}^6S_{5/2}$, no debería entonces ser afectado por el campo cristalino trigonal y el desdoblamiento de este estado, familiarmente observado en los experimentos de RPE, se explicaría admitiendo que existe una mezcla pequeña del estado ${}^6S_{5/2}$ con otros multipletes y configuraciones de energía más alta que sí son desdoblados en un campo eléctrico cristalino. Esta mezcla del estado ${}^6S_{5/2}$ se lleva a cabo por la acción combinada del campo eléctrico cristalino, la interacción spin-órbita y las interacciones spin-spin^(18,19), aunque el mecanismo exacto no es todavía bien entendido. Como consecuencia la degeneración de orden 6 es parcialmente levantada y su spin efectivo viene a ser igual al spin real $S=5/2$.

3.1 Desdoblamiento de un estado ${}^6S_{5/2}$ en simetría trigonal según la teoría de grupos

Según la teoría de grupos, en una simetría perfectamente cúbica, la representación $D^{(5/2)}$ que corresponde al nivel fundamental del ión $3d^5$ libre, se descompone en dos representaciones irreducibles del doble grupo octaédrico O' , la Γ_7 de orden 2 y la Γ_8 de orden 4. Si la simetría del sitio pasa de cúbica a trigonal, el grupo doble de simetría viene a ser el grupo D'_3 . La Γ_7 da lugar a la representación Γ_6^T , irreducible, de orden 2, mientras que la Γ_8 se reduce en dos representaciones de orden 1, la Γ_4^T y la Γ_5^T , y una otra representación de orden 2, la Γ_6^T . Los dos niveles simples asociados a las representaciones Γ_4^T y Γ_5^T son degenerados (teorema de Kramers) 1.

O sea que, según la teoría de grupos, en simetría trigonal el nivel ${}^6S_{5/2}$ del ión libre se descompone en tres dobletes, lla_

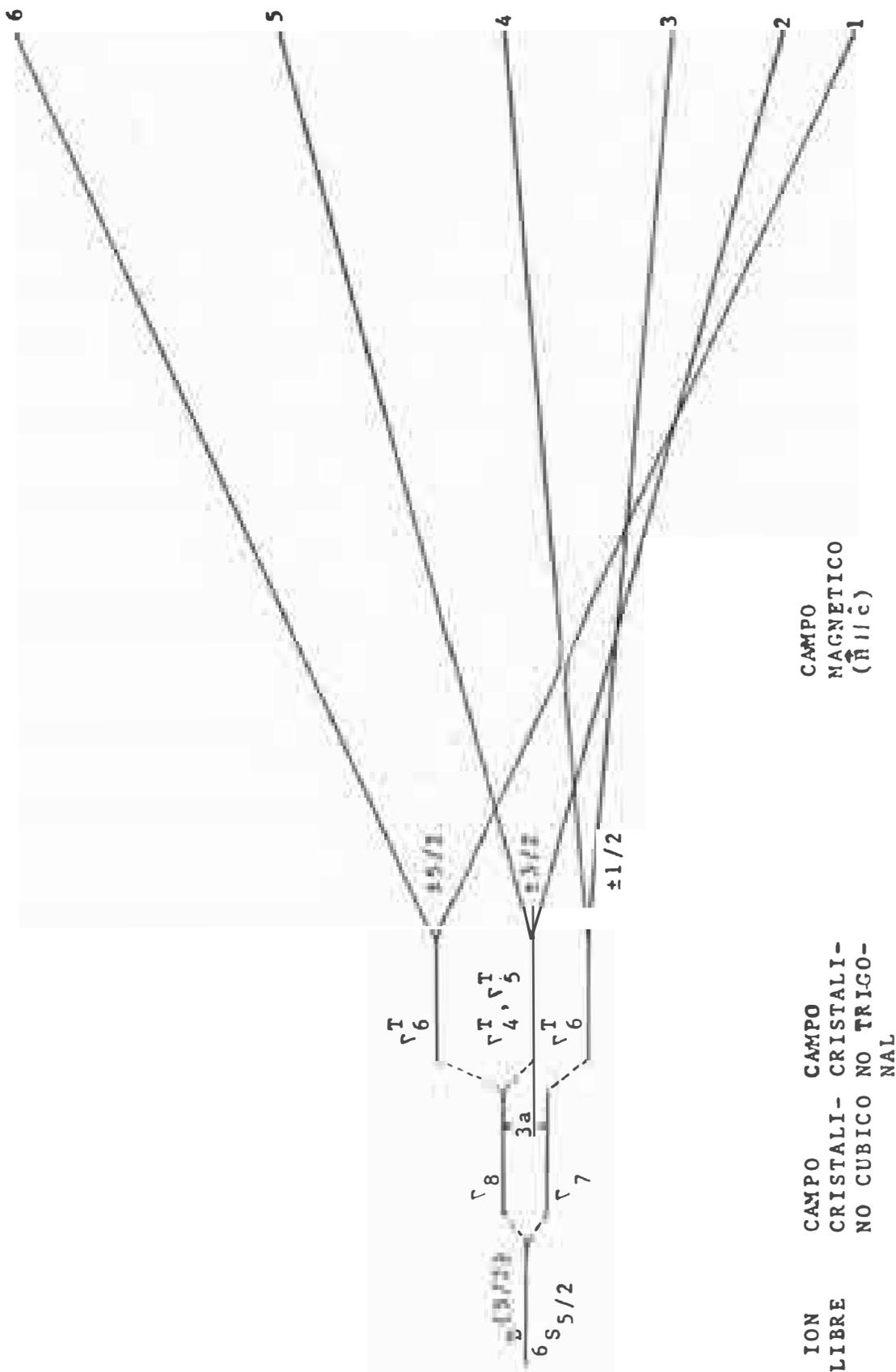


Fig. 17 Desdoblamiento del nivel fundamental $6S_{5/2}$

mados dobletes de Kramers.

La aplicación de un campo magnético levanta completamente la degeneración, como se muestra en la figura 17, y es posible inducir transiciones entre estos niveles aplicando un campo magnético oscilante, obteniéndose así el espectro de estructura fina en los experimentos de RPE.

3.2 El Hamiltoniano de Spin (HS)

Para iones $3d^5$ en simetría trigonal, BLEANEY y TRENAM⁽²⁰⁾ han propuesto el siguiente HS

$$\begin{aligned}
 H_{sp} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D \left[S_z^2 - (1/3) S(S+1) \right] \\
 & + (F/180) \left[35 S_z^4 - 30 S(S+1) S_z^2 + 25 S_z^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2 (S+1)^2 \right] \\
 & + (a/6) \left[S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4 - (1/5) S(S+1) (3 S^2 + 3 S - 1) \right] \text{----- (22)}
 \end{aligned}$$

donde $S=5/2$. El término Zeeman y los términos que contienen D y F están escritos en el sistema trigonal y el término que contiene a está escrito en el sistema de ejes cúbicos $\xi\eta\zeta$ estando el eje z del sistema trigonal en la dirección $[111]$ del sistema cúbico.

Existen varias formas de escoger la orientación de los ejes x e y del sistema trigonal⁽²¹⁾. En este trabajo se ha escogido como eje x , la proyección del eje cúbico ξ sobre el plano perpendicular al eje z (ver fig.15)

Los ángulos de Euler que llevan el sistema $\xi\eta\zeta$ al sistema xyz son

$$\alpha = \pi/4, \quad \beta = 54.7^\circ = \arccos(1/\sqrt{3}), \quad \gamma = -\pi/3 \quad (23)$$

Utilizando el hecho que las componentes de un operador vectorial se transforman como las componentes de un vector bajo rotación de coordenadas, el HS (22) escrito totalmente en el sistema trigonal, tiene la forma

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{HS}} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + (1/3) D O_2^0 \\
 & - [(a-F)/180] O_4^0 + (a\sqrt{2}/9) O_4^3 \quad \text{----- (24)}
 \end{aligned}$$

donde los términos que contienen los operadores O_n^m de Stevens representan al operador equivalente de $V_E(\vec{r})$, (ec.18)

3.3 Niveles de energía cuando $\vec{H} \parallel \hat{c}$

Cuando el campo magnético H es paralelo al eje trigonal z se tiene: $H_z = H$, $H_x = H_y = 0$, y puede tomarse el mismo sistema trigonal como sistema de cuantización. Entonces, los elementos de matriz del HS (24) son combinaciones lineales de los correspondientes elementos de matriz de los operadores S_z , O_2^0 , O_4^0 y O_4^3 . En la base propia del operador S_z , la matriz representativa del HS cuando $\vec{H} \parallel \hat{c}$ está dada por

$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$	
A_+	0	0	M	0	0	
0	B_+	0	0	0	0	
0	0	C_+	0	0	-M	
M	0	0	C	0	0	(25)
0	0	0	0	B	0	
0	0	-M	0	0	A	

donde

$$A_{\pm} = \pm(5/2)A + (10/3)D - (1/3)(a-F)$$

$$B_{\pm} = \pm(3/2)A - (2/3)D + (a-F)$$

$$C_{\pm} = \pm(1/2)A - (8/3)D - (2/3)(a-F)$$

$$M = (2/3)\sqrt{5} a$$

$$A = g_{\parallel}\beta H$$

Los autovalores exactos del HS (24) son obtenidos diagonalizando la matriz (25) , obteniéndose:

$$\begin{aligned} E_{6,3} &= A + (1/3)D - (1/2)(a-F) \pm (1/2)\sqrt{[3A+6D+(1/3)(a-F)]^2 + (80/9)a^2} \\ E_{5,2} &= \pm(3/2)A - (2/3)D + (a-F) \\ E_{4,1} &= -A + (1/3)D - (1/2)(a-F) \pm (1/2)\sqrt{[3A-6D-(1/3)(a-F)]^2 + (80/9)a^2} \end{aligned} \quad (26)$$

donde (1,2,...,6) enumeran los niveles de energía que en campo alto vienen a ser los niveles ($E_{-5/2}$, $E_{-3/2}$, ..., $E_{5/2}$), respectivamente.

Las líneas del espectro corresponden a transiciones permitidas entre estos niveles cuando se cumple la condición de resonancia ($\Delta E = h\nu$) , donde ΔE es la diferencia de energía entre dos niveles. Como ejemplo, en la figura 18a se muestran los niveles de energía del Fe^{3+} en $MgTiO_3$ cuando $\vec{H} \parallel \hat{c}$, calculados con los parámetros del HS obtenidos por LOPEZ⁽⁴⁾ , y las transiciones observadas.

3.4 Niveles de energía cuando $\vec{H} \nparallel \hat{c}$

Cuando H tiene una orientación arbitraria con respecto al sistema de coordenadas trigonal (fig.15), en general se tiene $H_x \neq 0$ y $H_y \neq 0$, y la matriz representativa del HS (24) no puede ser diagonalizada por simples operaciones algebraicas y los autovalores no pueden ser obtenidos en forma exacta.

Para conocer la dependencia de los niveles de energía con el campo magnético en forma gráfica, como en el caso $\vec{H} \parallel \hat{c}$ (fig. 18a), es necesario diagonalizar la matriz del HS para valores sucesivos de H . Para un valor dado de H , los autovalores del HS son obtenidos con la aproximación deseada usando el método de JACOBI en la forma mostrada en la referencia (17) y basta hacer variar H en incrementos convenientes para graficar las curvas que corresponden a los niveles de energía. Por ejemplo, en la figura 18b se muestran los niveles de energía del Fe^{3+} en $\text{MgTiO}_3^{(4)}$ cuando $\theta = 90^\circ$ y ϕ arbitrario. Dicho sea de paso, el hecho de que los niveles de energía no dependan de ϕ cuando $\theta = 90^\circ$ es debido a la ausencia del operador O_6^6 en el HS⁽¹²⁾

4. DESCRIPCION DE LOS ESPECTROS

Las líneas del espectro aparecen cuando el valor del campo magnético es tal que la separación entre dos niveles es igual a la energía del fotón incidente $h\nu$, y la probabilidad de transición no es nula. Dado que, teóricamente, los niveles de energía y por lo tanto, sus separaciones relativas, dependen de los parámetros a, D, F, g_{\parallel} y g_{\perp} y del campo magnético \vec{H} , se dirá que el HS describe bien los espectros si se puede encontrar

NIVELES DE ENERGIA DEL Fe^{3+} EN MgTiO_3

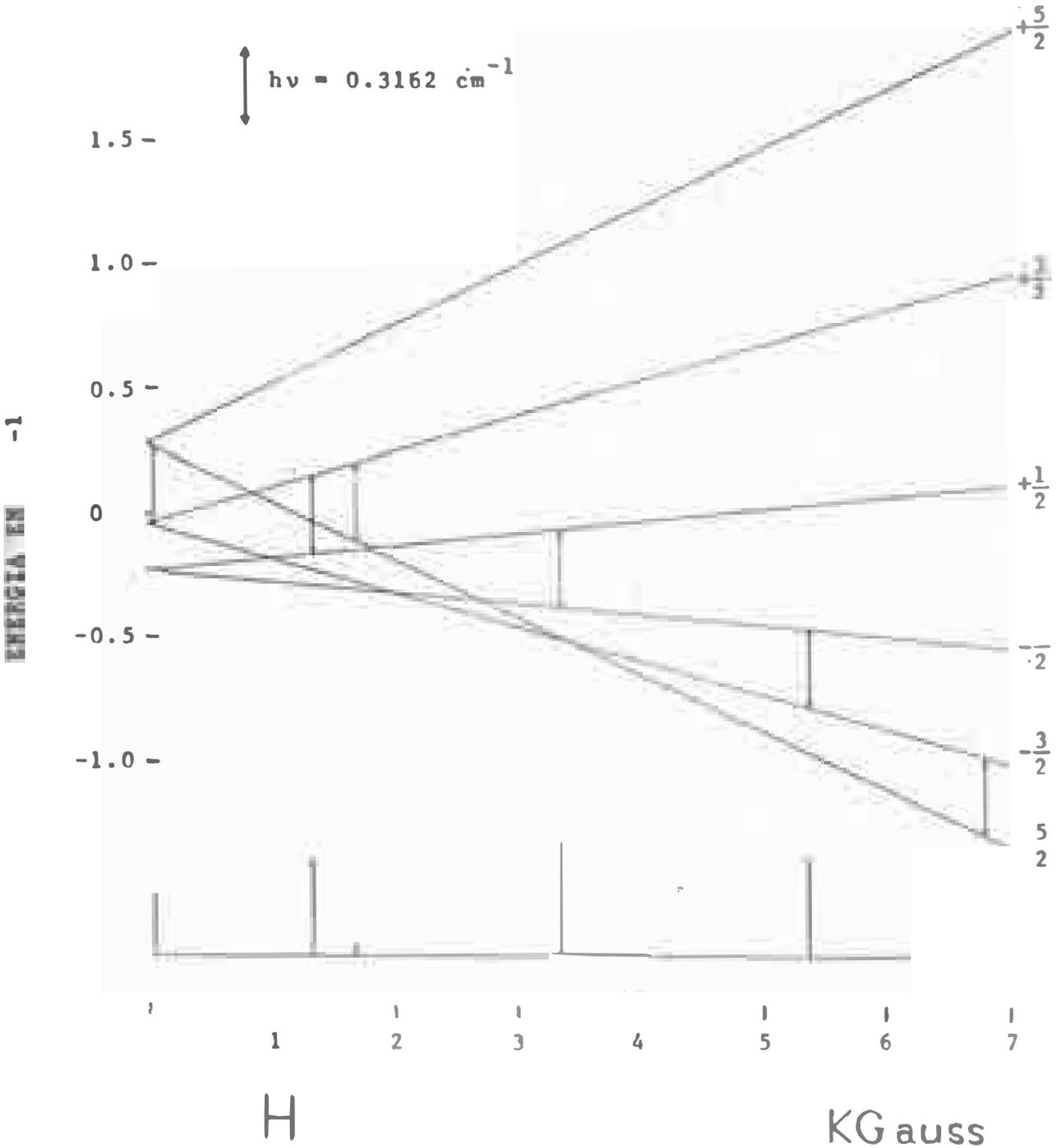


Fig. 18a Variación de los niveles de energía del Fe^{3+} en MgTiO_3 en función del campo magnético con $H \parallel c$ a 300°K . Las flechas continuas indican las transiciones cuando $\nu = 9482 \text{ Mc/seg}$. La flecha punteada indica la transición prohibida I. Las posiciones de las líneas son mostradas en la parte inferior por medio de líneas verticales cuyas alturas indican las intensidades relativas.

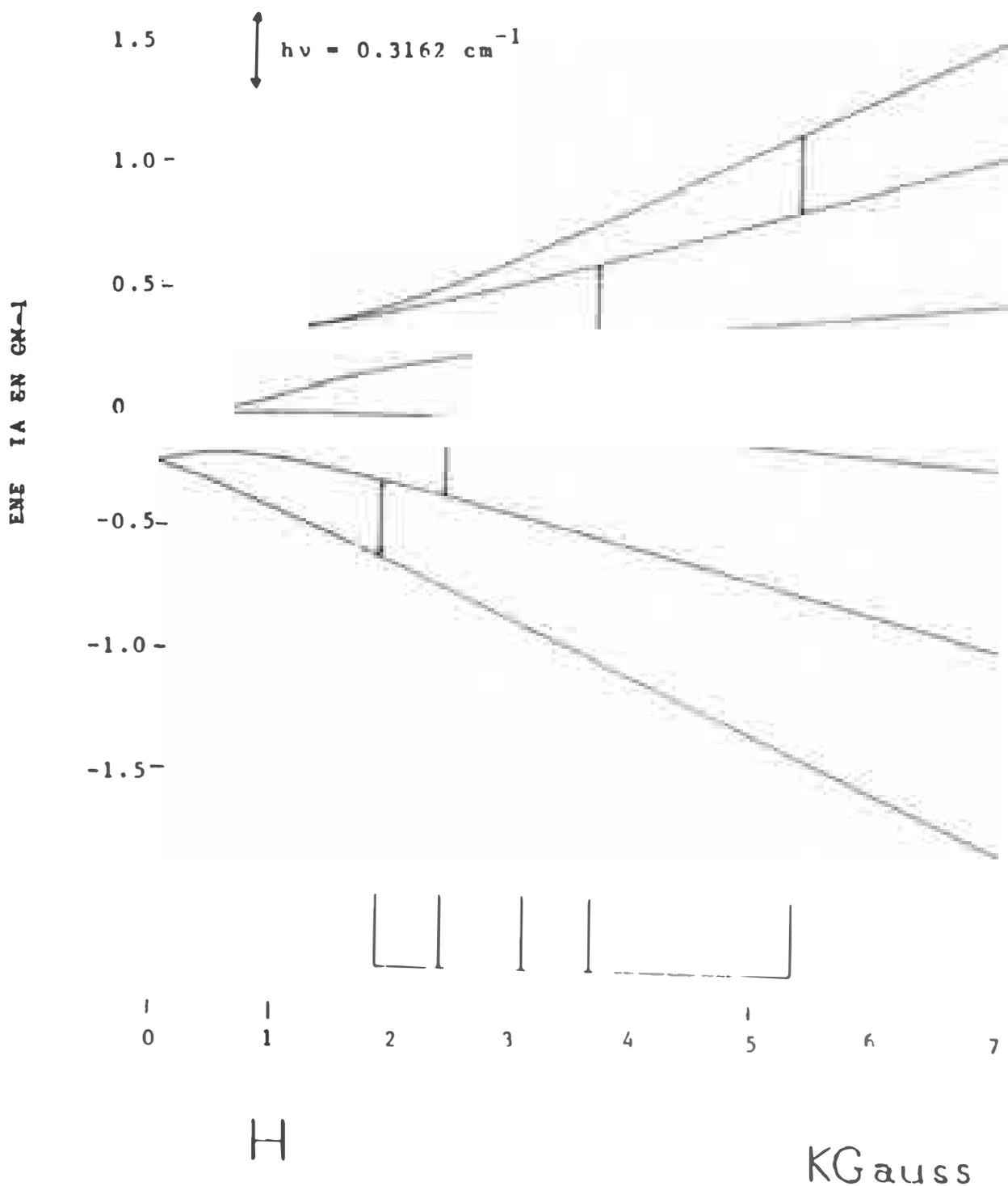
NIVELES DE ENERGIA DEL Fe^{3+} EN MgTiO_3 

Fig. 18b Variación de los niveles de energía del Fe^{3+} en MgTiO_3 en función del campo magnético con $\vec{H} \perp \hat{c}$ a 300°K . Las flechas indican las transiciones permitidas cuando $\nu = 9482 \text{ Mc/seg}$. Las posiciones de las líneas son mostradas en la parte inferior.

valores de los parámetros de manera que los campos de resonancia calculados, a lo más se diferencien de los experimentales en una cantidad razonablemente pequeña teniendo en cuenta los posibles errores cometidos en el trabajo experimental, para cualquier orientación del campo magnético aplicado.

Una orientación conveniente para calcular $|D|$, $|a-F|$, $|a|$ y g_{\parallel} es $\vec{H} \parallel \hat{c}$ ya que en este caso los niveles de energía pueden ser obtenidos en forma exacta y además no interviene g_{\perp} , el cual puede ser obtenido desde otras orientaciones, aunque en realidad esto prácticamente no es necesario porque para los estados con $L=0$, el tensor \bar{g} es cercanamente isotrópico y tiene un valor muy próximo al g del electrón libre, esto es, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.0023$

La razón de que solamente podamos obtener los valores absolutos de D , $(a-F)$ y a , es la siguiente. Supongamos que hayamos encontrado valores de D, a, F y g_{\parallel} que permiten reproducir correctamente el espectro obtenido experimentalmente. Una inspección de la fórmulas (26) muestra que si se cambia D por $-D$ y $(a-F)$ por $-(a-F)$, (a puede indistintamente ser o no cambiado por $-a$, aunque claro está que si a no es cambiado de signo, será necesario cambiar la magnitud de F para que $|a-F|$ siga teniendo el mismo valor), los nuevos niveles de energía, que escribiremos con una prima (E'), y los expresados en las fórmulas (26), estarán relacionados por $E'_{3,6} = -E_{4,1}$, $E'_{2,5} = -E_{5,2}$ y $E'_{1,4} = -E_{6,3}$ y en consecuencia, el que en campo alto venía a ser $E_{5/2}$ pasa a ser $E_{-5/2}$, el que era $E_{3/2}$ pasa a ser $E_{-3/2}$ y el que era $E_{1/2}$ pasa a ser $E_{-1/2}$, y los nuevos parámetros permitirían reproducir también correctamente el espectro.

Una forma de determinar los signos de D y $(a-F)$ y que ha sido utilizada por LOW⁽²²⁾ para determinar el signo de a en un cristalino campo perfectamente cúbico, está basada en el hecho de que si la energía térmica de los electrones del ión paramagnético es minimizada, lo cual puede lograrse bajando la temperatura a valores cercanos al 0°K , por ejemplo a 4°K que es la temperatura del helio líquido, entonces los niveles de menor energía estarán más poblados que los de mayor energía y por lo tanto habrán muchas más transiciones entre los primeros que entre los segundos y esto se traduce en una diferencia notable entre las intensidades de las líneas de resonancia, siendo mucho más intensa, por ejemplo, la que corresponde a la transición $-5/2 \rightarrow -3/2$ de la fig. 18a, que la que corresponde a la transición $3/2 \rightarrow 5/2$, aunque a temperatura ambiente la relación de las intensidades de las líneas

es aproximadamente 5:8:9:8:5

4.1 Campos de resonancia teóricos cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$ aproximados al segundo orden de teoría de perturbación

Valores aproximados de los parámetros pueden ser obtenidos utilizando teoría de perturbación al segundo orden considerando a

$$H_0 = \mu_B H g \hat{S}_z + D \left[S_x^2 + S_y^2 - \frac{3}{2}(S_x + S_y)^2 \right] \quad \text{----- (27)}$$

como el hamiltoniano no perturbado y asumiendo que a es pequeño comparado con el término Zeeman.

Los niveles de energía en este caso están dados por

$$E_M = \langle M | H_0 | M \rangle + \sum_{M' \neq M} \frac{\langle M | H_0 | M' \rangle \langle M' | H_0 | M \rangle}{\langle M | H_0 | M \rangle - \langle M' | H_0 | M' \rangle}$$

o sea

$$E_{\pm 5/2} = \pm(5/2)A + (10/3)D - (1/3)(a-F) \pm \frac{20}{27} \left(\frac{a^2}{A \pm 2D} \right)$$

$$E_{\pm 3/2} = \pm(3/2)A - (2/3)D + (a-F) \text{ ----- (28)}$$

$$E_{\pm 1/2} = \pm(1/2)A - (8/3)D - (2/3)(a-F) \pm \frac{20}{27} \left(\frac{a^2}{A \mp 2D} \right)$$

$$A = g_{\parallel} \beta H$$

y los campos de resonancia de las líneas que corresponden a las transiciones electrónicas permitidas ($\Delta M = \pm 1$), son los siguientes

$$H_1 = H_{5/2 \rightarrow 3/2} = H_0 - 4D + (4/3)(a-F) - (20/27) [a^2 / (H_1 + 2D)]$$

$$H_2 = H_{3/2 \rightarrow 1/2} = H_0 - 2D - (5/3)(a-F) + (20/27) [a^2 / (H_2 - 2D)]$$

$$H_3 = H_{1/2 \rightarrow -1/2} = H_0 - (20/27)a^2 [1/(H_3 + 2D) + 1/(H_3 - 2D)] \quad (29)$$

$$H_4 = H_{-1/2 \rightarrow -3/2} = H_0 + 2D + (5/3)(a-F) + (20/27) [a^2 / (H_4 + 2D)]$$

$$H_5 = H_{-3/2 \rightarrow -5/2} = H_0 + 4D - (4/3)(a-F) - (20/27) [a^2 / (H_5 - 2D)]$$

donde $H_0 = h\nu / g_{\parallel} \beta$ y D, a y F , expresados en Gauss son obtenidos a partir de los parámetros correspondientes en el HS dividiéndolos por $g_{\parallel} \beta$. La forma de obtener una primera aproximación de los valores absolutos de D y $(a-F)$ a partir de estas fórmulas es mostrada en el Apéndice IV.

4.2 Afinamiento de los parámetros

Los valores de g_{\parallel} , $|D|$ y $|a-F|$ obtenidos en la forma indicada en 4.1 son bastante precisos pero $|a|$ que es más pequeño y aparece solamente en correcciones de segundo orden no puede ser determinado y para determinarlo es necesario hacer medidas de campos de resonancia para orientaciones tales que $\vec{H} \parallel \hat{c}^{(4,23)}$. En el presente trabajo nosotros hemos afinado los parámetros usando las fórmulas exactas de los niveles de energía cuando $\vec{H} \parallel \hat{c}$ (fórmulas 26) haciéndolos variar hasta encontrar un buen acuerdo con los campos experimentales. Este procedimiento, aunque es algo tedioso, permite obtener también valores de los parámetros que son satisfactorios.

Una vez conocidos los parámetros, los campos de resonancia y probabilidades de transición se obtienen en la forma mostrada en la referencia (17)

5. EFECTO DEL CAMPO CRISTALINO CUBICO SOBRE LAS POSICIONES DE LAS LINEAS DE RESONANCIA

Los iones paramagnéticos pueden ser considerados como pequeños dipolos magnéticos que tienden a alinearse con el campo magnético aplicado. Entonces, según sea la orientación de este campo, los electrones del ión paramagnético "sienten" un campo eléctrico cristalino diferente y esto se traduce en una dependencia de las posiciones de las líneas de resonancia con la orientación del campo. Este hecho puede ser utilizado para obtener información sobre la estructura cristalina que rodea al ión y, en particular, como se muestra a continuación, es posible

determinar aproximadamente el ángulo de rotación alrededor del eje c entre los dos tipos de octaedros de oxígenos del $MgTiO_3$ y, por lo tanto, entre los dos sistemas de ejes cúbicos correspondientes, los cuales, como se mencionó en 2.1, están determinados por los primeros vecinos.

Dado que los principales responsables del término cúbico del HS (ec.22), esto es, del término que contiene \underline{a} , son los primeros vecinos, el problema consiste en determinar la forma en que son afectados los niveles de energía por el término cúbico en función de la orientación de \bar{H} . Para hacer este análisis es conveniente escribir el HS en un sistema donde el término Zeeman sea diagonal. En tal un sistema, el HS (24) tiene la forma⁽¹⁷⁾:

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{1}{2} \frac{B_2}{g} \cos^2 \theta \left(\frac{1}{2} \frac{B_4}{g} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \frac{B_4}{g} \sin^2 \theta \right) + \frac{1}{2} \frac{B_4}{g} \cos^4 \theta - \frac{1}{2} \frac{B_4}{g} \sin^4 \theta \right] \\
 & + \frac{5}{2} \frac{B_2 B_4}{g^2} \sin 2\theta \left(3 - 7 \frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta \right) \left(\frac{1}{4} - \frac{5}{2} \left(7 \frac{B_4^2}{g^4} \cos^4 \theta - \frac{1}{2} \frac{B_4^2}{g^4} \sin^4 \theta \right) \right) \\
 & + \frac{3}{4} \frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta \left(3 - \frac{1}{16} \frac{B_2 B_4}{g^2} \sin 2\theta \left(\frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta + 3 \right) \right) \left(\frac{1}{4} \right) \\
 & - \frac{a\sqrt{2}}{9} \sin 3\theta \left[\frac{3}{4} \frac{B_2}{g} \cos \theta \left(1 - \frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta \right) \left(\frac{1}{4} \right)^* + \right. \\
 & + \frac{1}{4} \frac{B_2}{g} \sin \theta \left(3 \frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right) \left(\frac{1}{4} \right)^{2*} + \frac{1}{4} \frac{B_2}{g} \cos \theta \left(9 \frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta - 5 \right) \left(\frac{1}{4} \right)^{3*} \\
 & \left. - \frac{1}{8} \frac{B_2}{g} \sin \theta \left(3 \frac{B_2^2}{g^2} \cos^2 \theta + 1 \right) \left(\frac{1}{4} \right)^{4*} \right] \quad (30)
 \end{aligned}$$

De esta forma del HS está claro que el signo de \underline{a} no puede ser determinado cuando $\varnothing = 0^\circ$ ó 60° , ya que en estos casos $\text{sen } 3\varnothing = 0$ y $\text{cos } 3\varnothing$ es 1 ó -1, respectivamente. Entonces, si por ejemplo, los espectros cuando H rota en el plano $(1\bar{1}00)$ son bien descritos con \underline{a} positivo y $\varnothing = 0^\circ$, ellos serán también bien descritos con \underline{a} negativo y $\varnothing = 60^\circ$, naturalmente, cambiando el valor de F para que $(a-F)$ no varíe. Cuando $\varnothing = 30^\circ$, $\text{cos } 3\varnothing = 0$ y $\text{sen } 3\varnothing = 1$. Entonces, si por ejemplo, los espectros cuando H rota en el plano $(11\bar{2}0)$ son bien descritos con \underline{a} positivo y $\varnothing = 30^\circ$, ellos serán también bien descritos con \underline{a} negativo y $\varnothing = 30^\circ$ (haciendo el correspondiente cambio en F) ya que esto es equivalente a tomar la conjugada al HS (30). Para valores de \varnothing entre 0° y 60° , ambos razonamientos nos indican que el signo de \underline{a} no puede ser determinado observando las formas de las variaciones angulares de las líneas de resonancia cuando \bar{H} rota en cualquier plano cristalográfico. Sin embargo, como F es de cuarto orden y D y $(a-F)$ son de primer orden, puede verse que \underline{a} será casi siempre positivo.

La figura 19 muestra la variación angular de las posiciones de los campos de resonancia del Fe^{3+} en $\text{MgTiO}_3^{(4)}$, en un sitio cristalino que llamaremos sitio I. Las líneas continuas y punteadas corresponden a los campos calculados cuando \bar{H} rota en los planos $\varnothing = 0^\circ$ y $\varnothing = 60^\circ$, respectivamente. De esta manera, si experimentalmente se obtienen las dos formas de variaciones angulares mostradas se podrá concluir que los dos sistemas de ejes cúbicos están rotados alrededor del eje c aproximadamente 60° , uno con respecto al otro.

En el estudio hecho por LOPEZ⁽⁴⁾ del Fe^{3+} en un sitio cris-

$F_3 + 3$: MgTiO

300°
K

9482 Mc/
seg.

Plan (1100) y
plan (1010)

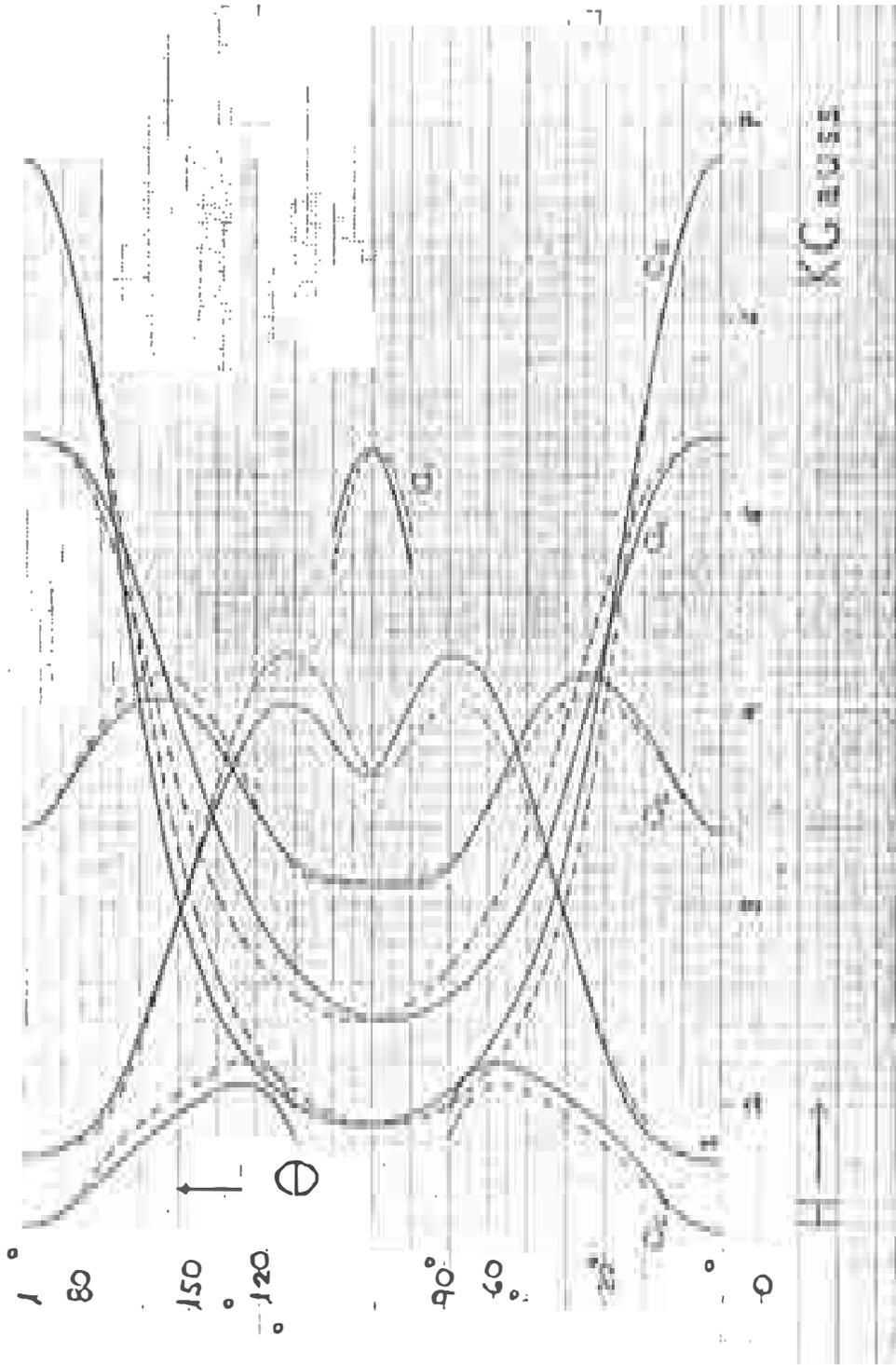


Fig.19 Variación de las líneas del espectro del LaBr_3 en MgTiO obtenida angular con el programa y líneas continuas corresponden a en el plano (1100) y en el plano (1010).

Transición	5	6	5	4	3	2	1	5	4
aa	→	→	→	→	→	→	→	→	→
aa	→	→	→	→	→	→	→	→	→
aa	→	→	→	→	→	→	→	→	→
aa	→	→	→	→	→	→	→	→	→
aa	→	→	→	→	→	→	→	→	→
aa	→	→	→	→	→	→	→	→	→

talino de simetría trigonal del MgTiO_3 a $T=300^\circ\text{K}$, ambos espectros eran obtenidos simultáneamente en uno de los cristales analizados, indicando que en una región del cristal los octaedros de oxígeno estaban rotados aproximadamente 60° alrededor del eje c con respecto a los octaedros de oxígeno del mismo tipo de catión del resto del cristal. Así, mediante la RPE es posible determinar si un cristal tiene defectos de apilamiento, como en este caso, la macla en el MgTiO_3 .

Cuando H rota en el plano $\varnothing=30^\circ$, teóricamente no hay desdoblamiento de las líneas y las curvas son simétricas con respecto a $\theta=90^\circ$. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que un punto (r, θ, \varnothing) con $r=\text{cte}$ que se mueve en el plano $\varnothing=30^\circ$, "siente" aproximadamente el mismo potencial eléctrico debido a los primeros vecinos, para valores de θ simétricos con respecto a $\theta=90^\circ$, esto es, para, por ejemplo, $\theta=\alpha$ y $\theta=180-\alpha$, y este hecho puede ser utilizado para orientar el cristal usando la RPE

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los cristales de $MgTiO_3$ utilizados en este trabajo han sido preparados por el método Verneuil en el Servicio de Crecimiento de Cristales del Centro de Estudios Nucleares de Grenoble con motivo del trabajo de E. LOPEZ⁽⁴⁾, quien estudió por RPE al Fe^{3+} y al Mn^{2+} en un sitio cristalino de simetría trigonal de monocristales de $MgTiO_3$ maclados, a $300^\circ K$. Los espectros de RPE han sido obtenidos a $T=300^\circ K$ (temperatura ambiente) y a $T=77^\circ K$ (temperatura del nitrógeno líquido) utilizando el espectrómetro Varian modelo V-4502 del Laboratorio de Resonancia Magnética de la UNI, usando una cavidad de resonancia rectangular para las medidas a $300^\circ K$ y una cavidad cilíndrica para las medidas a $77^\circ K$. En ambos casos la frecuencia fue del orden de 9 GHz (banda X). A $T=300^\circ K$, para variar la orientación del campo magnético en un plano horizontal, se ha utilizado un portamuestra de teflón adaptado a un goniómetro cuya precisión es de 0.2° y a $T=77^\circ K$ se ha dejado fijo el cristal en un portamuestra de cobre y se ha hecho rotar el electroimán cuyo goniómetro tiene una precisión de 0.25° . El cristal que hemos utilizado para determinar los parámetros de la estructura fina del Fe^{3+} había sido ya utilizado en trabajos anteriores^(4,24) y presentaba una superficie pulida, correspondiendo al plano (0001)

(lo cual pudimos constatar mediante un diagrama Laue), así como una arista (ver figura 20) igualmente pulida, que servía como referencia para girar el cristal en un plano vertical, habiendo trazado previamente rectas en el portamuestra indicando los grados de rotación con precisión de 1° , utilizando para esto un goniómetro de contacto de los que se usan para medir ángulos entre caras de cristales. La rotación del cristal en un plano vertical nos permite variar ϕ y la rotación del cristal o del campo magnético en un plano horizontal nos permite variar θ (θ y ϕ están definidos en la figura 15), como se muestra en la figura 20. El valor de ϕ que hemos tomado como referencia es $\phi = 30^\circ$ ya que teóricamente sabemos que en este plano la variación angular de las líneas de resonancia es simétrica con respecto a $\theta = 90^\circ$. Esto es, cuando experimentalmente encontramos que la variación angular es simétrica con respecto a $\theta = 90^\circ$ sabemos que H rota en el plano $\phi = 30^\circ$, o sea en el plano $(11\bar{2}0)$ según la figura 1, y para hacer que H rote por ejemplo en el plano $(1\bar{1}00)$ bastará girar el cristal 90° en el plano vertical.

Para poner el campo magnético paralelo al eje \hat{c} en cristales en los que no se conoce cuál es la dirección de este eje, hemos utilizado un dispositivo que permite girar el cristal en planos horizontales y verticales, pero con el que no se puede determinar con precisión la orientación del campo con respecto a los ejes cristalinos cuando $\vec{H} \parallel \hat{c}$. Las medidas a $T = 77^\circ\text{K}$ han sido hechas con el cristal sumergido en nitrógeno líquido para lo cual se ha usado un finger-dewar no simétrico y la temperatura ha sido medida con una termocupla cobre-constantán.

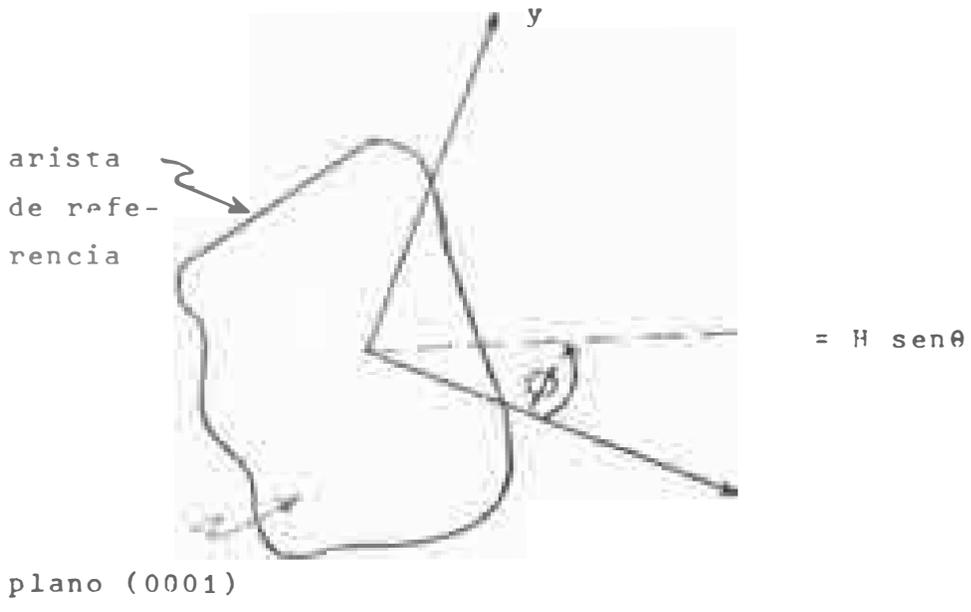
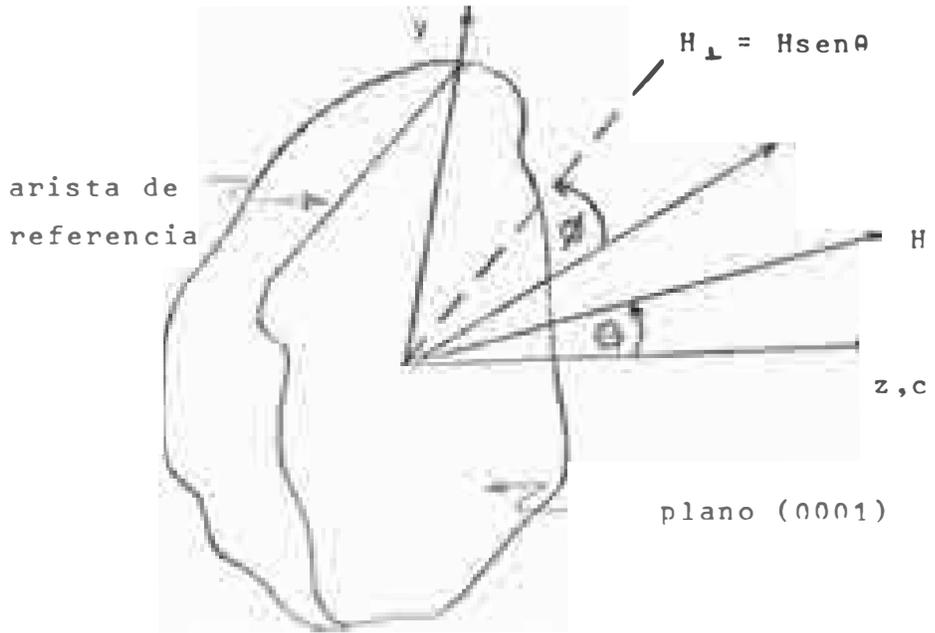


Fig.20 Forma aproximada del cristal utilizado. xvz es el sistema de coordenadas triagonal.(a) Cristal visto de costado , (b) cristal visto a lo largo de una dirección paralela al eje c.

Las medidas de la frecuencia y de los campos magnéticos de resonancia han sido hechas con un contador de frecuencias Systron Donner y un medidor de campo magnético AEG que utiliza resonancia de protones, respectivamente.

Los parámetros del HS, niveles de energía, campos de resonancia y probabilidades de transición teóricos han sido calculados usando la computadora IBM 360 de la UNI

2. INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE RPE DEL Fe^{3+} EN CRISTALES DE MgTiO_3 A $T=300^\circ\text{K}$

2.1 Espectros cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$ del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes del MgTiO_3 a $T=300^\circ\text{K}$

El espectro 21 ha sido obtenido a $T=300^\circ\text{K}$, siendo la frecuencia $\nu = 9.56357 \text{ GHz}$, con un barrido de $10,000 \text{ G}$, estando el campo magnético paralelo a la dirección $[0001]$ del cristal. El muestra:

- dos grupos de cuatro líneas intensas A_i y B_i ($i=1,2,4,5$) y una línea central que hemos denotado A_3 o B_3 , en aproximadamente 3400 G
- dos líneas de poca intensidad P_A y P_B
- una línea C al costado derecho de la línea central
- un grupo de aproximadamente 30 líneas pequeñas entre 2500 y 4500 G

Del estudio realizado por LOPEZ⁽⁴⁾ quien utilizó un cristal de MgTiO_3 en el que las líneas B_i ($i=1, \dots, 5$) eran apenas visibles (ver figuras 22, 23 y 24) se sabe que el grupo de líneas A_i ($i=1, \dots, 5$) y P_A , y el grupo de 30 líneas corresponden

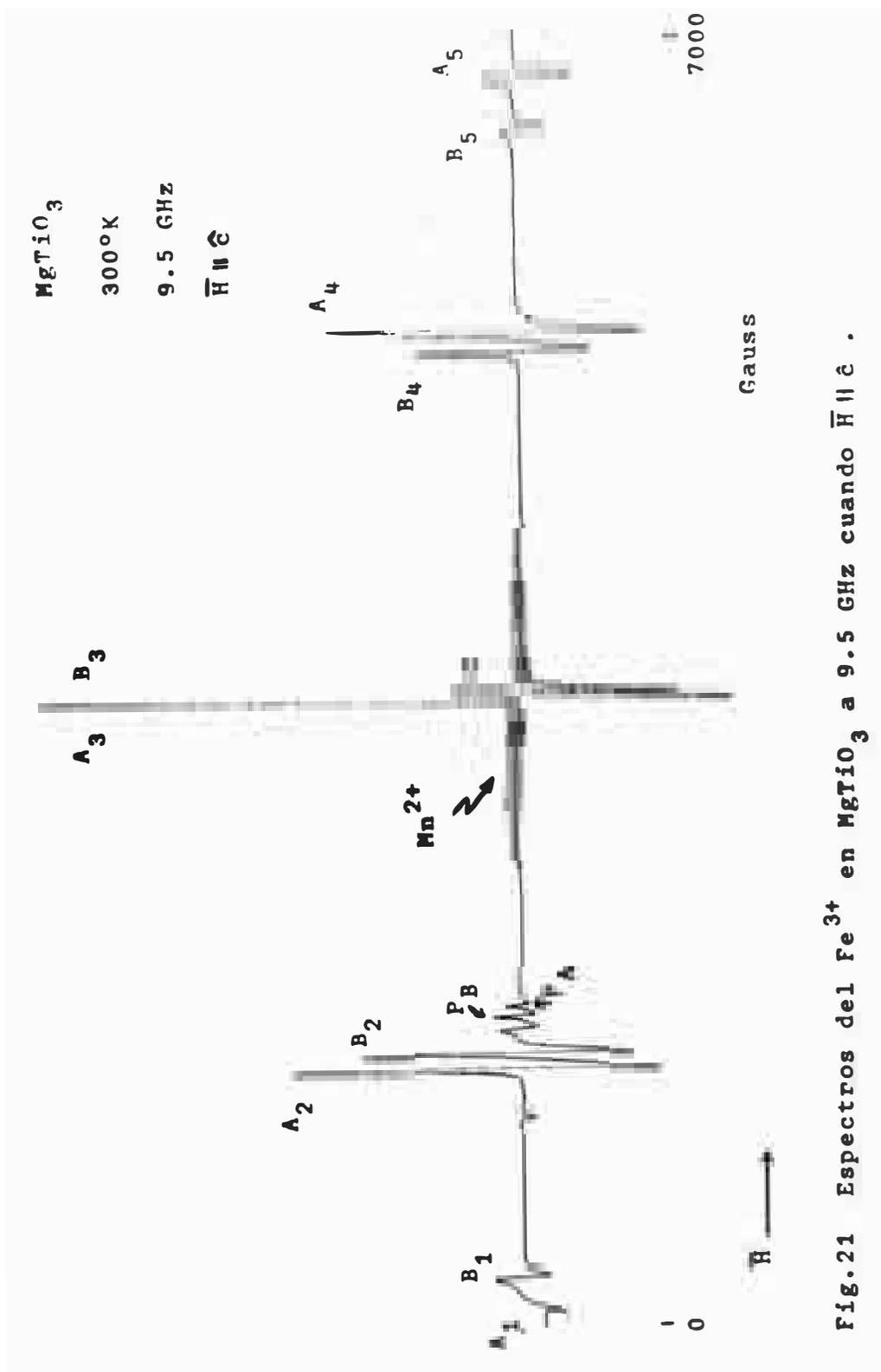


Fig.21 Espectros del Fe^{3+} en MgTiO_3 a 9.5 GHz cuando $\vec{H} \parallel \hat{c}$.

al Fe^{3+} y al Mn^{2+} , respectivamente, en un sitio de simetría trigonal (que nosotros llamaremos sitio I) y la línea C corresponde al Cr^{3+} , ya estudiado por RPE por SCHIMITSHEK⁽²⁵⁾. Continuando con el estudio iniciado por LOPEZ y tratando de crear centros paramagnéticos susceptibles de ser estudiados por RPE, A. VALERA⁽²⁴⁾ sometió al cristal a un tratamiento térmico lo cual dió lugar a la aparición de las líneas B_i ($i=1, \dots, 5$) y a su correspondiente estudio por RPE. Sin embargo las medidas que nosotros hacemos en este trabajo de las líneas B_i son más precisas que las realizadas por él, debido a que carecía del equipo apropiado para medir la frecuencia, los campos magnéticos y determinar la orientación del cristal. Al igual que A. VALERA y por el mismo razonamiento seguido por LOPEZ para atribuir las líneas A_i al Fe^{3+} (esto es, por ser el único de los iones $3d^5$ que puede presentar un espectro como el obtenido) y por las posiciones de las líneas B_i relativas a las A_i , nosotros hemos atribuido las líneas B_i ($i=1, \dots, 5$) y P_B al Fe^{3+} (las líneas A_3 y B_3 coinciden) ocupando otro sitio cristalino del MgTiO_3 y que en adelante llamaremos sitio II.

Los cristales obtenidos por el método Verneuil tienen forma cilíndrica de aproximadamente 0.5 cm de diámetro por 3 cm de altura, con el eje del "cilindro" coincidiendo aproximadamente con la dirección $[0001]$ del cristal. Los espectros 25 a, b, c, d, estando el campo magnético paralelo al eje c, han sido obtenidos de muestras sacadas de diferentes regiones de un

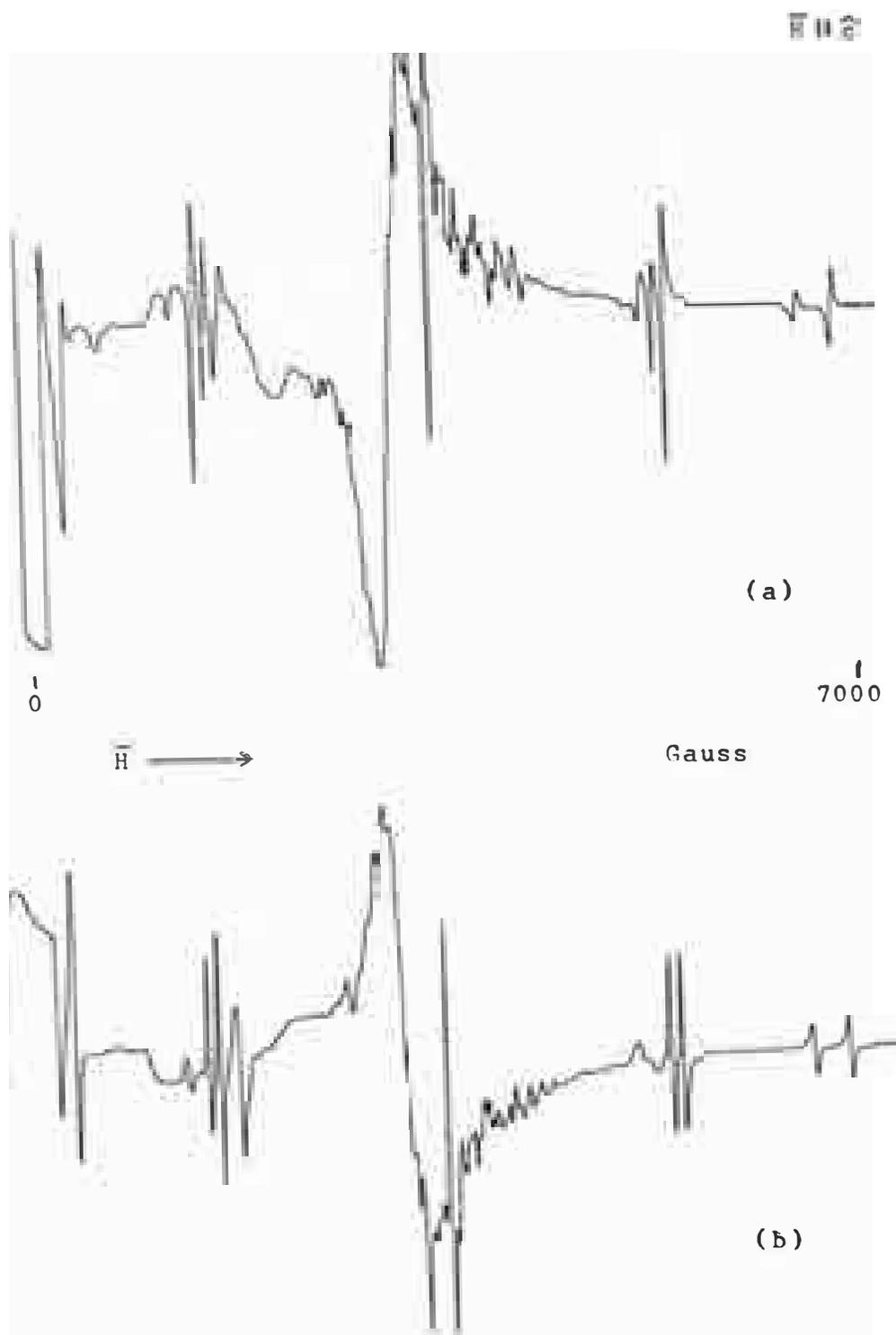


Fig.25 Espectros del Fe^{3+} en sitios I y II mostrando diferentes intensidades, (a) $I_I > I_{II}$
 (b) $I_I = I_{II}$

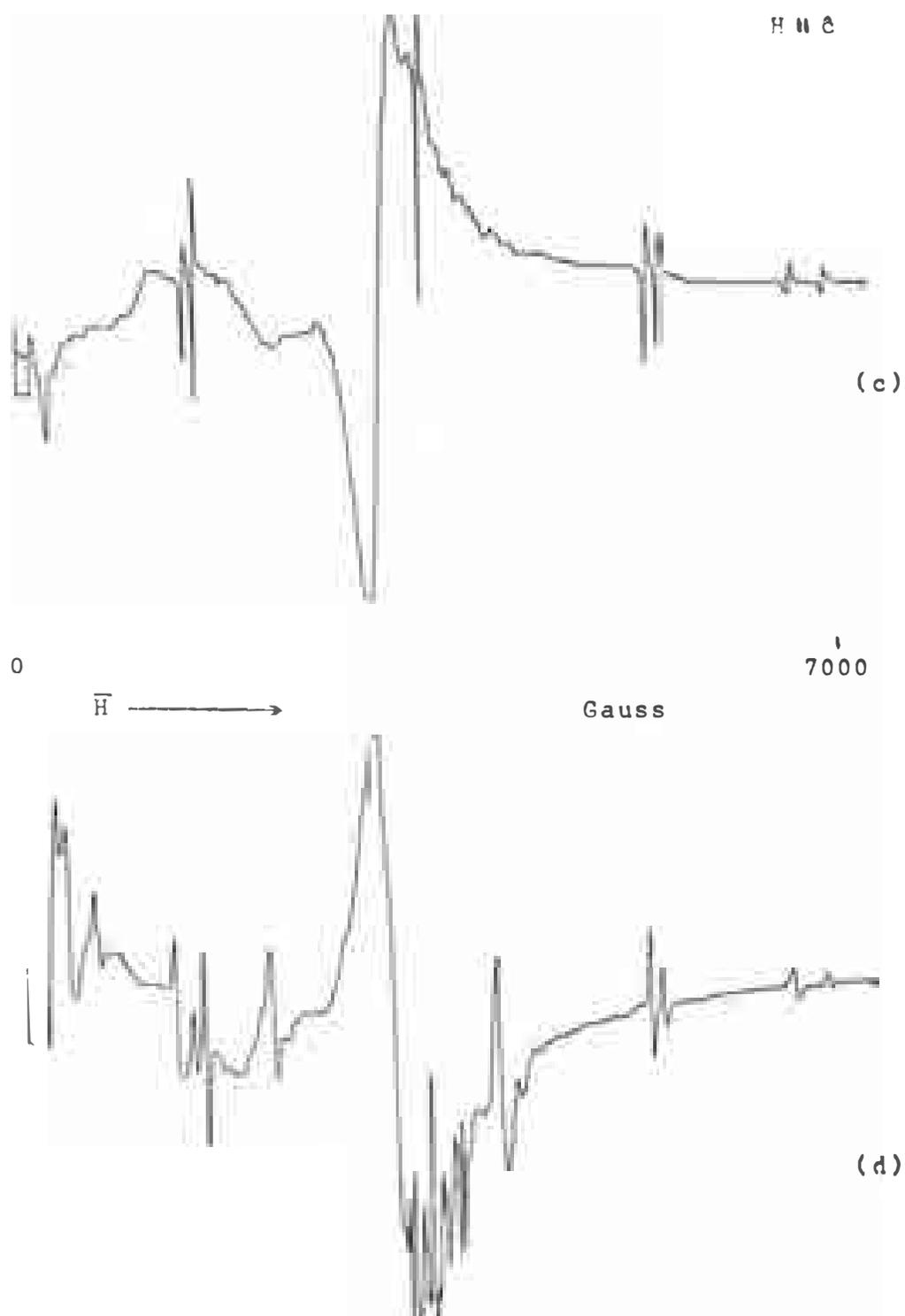


Fig.25 Espectros del Fe^{3+} en los sitios I v II mostrando diferentes intensidades,

(a) y (c) Fe^{3+} $\text{O}(\text{OH})_2$

mismo "cilindro" y en ellos se observa que las intensidades relativas de las líneas es diferente en cada muestra.

2.2 Descripción de los espectros

Los espectros del Fe^{3+} en el sitio I son bien descritos por el HS (22) con los parámetros obtenidos por LOPEZ (nosotros los hemos modificado dentro de los límites de error indicados en su trabajo), como se muestra en la Tabla IV y en las variaciones angulares de las líneas experimentales y calculadas (figuras 28 a y b) las cuales están representadas por triángulos (Δ) y líneas discontinuas, respectivamente.

Los signos de D y (a-F) fueron determinados por LOPEZ observando que en el espectro cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$ y a 4°K (fig.24), la línea que cae en campo más alto es más intensa que la que cae en campo más bajo y por lo tanto la primera debe corresponder a la transición $-5/2 \rightarrow -3/2$ y la segunda a la transición $3/2 \rightarrow 5/2$ (ver fig.18a). El signo de a fue tomado positivo porque según LOW⁽²²⁾ este es el signo que corresponde a a en sitios cristalinos octaédricos.

2.2(a) Parámetros del HS (sitio II)

Los campos de resonancia del Fe^{3+} en el sitio II obtenidos experimentalmente cuando $H \parallel \hat{c}$ a $T=300^\circ\text{K}$ siendo $\nu=9.47835\text{GHz}$, los parámetros del HS y los campos de resonancia y probabilidades de transición calculados, son mostrados en la Tabla IV.

Los signos de D y (a-F) los hemos determinado notando que en el espectro 24, que fue obtenido por LOPEZ para estudiar sola-

Tabla IV

Parámetros del HS (en gauss) del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes del $MgTiO_3$ a $T=300^{\circ}K$, campos magnéticos de resonancia medidos y calculados para la frecuencia indicada y probabilidades de transición calculadas, cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$

Sitio I

$D = 903.0 \pm 3.0$
 $a = 71.3 \pm 10.0$
 $F = -56.1 \pm 7.0$
 $g_{\parallel} = 2.0026 \pm 0.001$
 $g_{\perp} = 2.0026 \pm 0.001$

Sitio II

$D = 833.8 \pm 3.0$
 $a = 101.7 \pm 10.0$
 $F = -44.4 \pm 7.0$
 $g_{\parallel} = 2.0021 \pm 0.001$
 $g_{\perp} = 2.0021 \pm 0.001$

(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
62.50	62.58 ± 10.0	5.01096	211.51	238.00 ± 10.0	5.00704
1353.15	1355.30 ± 15.0	7.97501	1440.75	1441.03 ± 15.0	7.70877
1721.70	1714.01 ± 4.0	0.67492	1661.17	1661.04 ± 5.0	3.12653
3376.68	3378.55 ± 3.0	9.01833	3376.68	3376.49 ± 3.0	9.00999
5398.70	5400.55 ± 10.0	8.02061	5294.88	5294.81 ± 10.0	8.01638
6821.34	6823.08 ± 6.0	5.01275	6521.30	6521.28 ± 6.0	5.00994

$\nu = 9.47835$ GHz

(1) Campos magnéticos de resonancia experimental (en gauss); (2) campos magnéticos de resonancia calculados (en gauss), (el error en los campos corresponde al error en los parámetros); (3) probabilidades de transición calculadas.

mente al Fe^{3+} en el sitio I, se observan también dos líneas que corresponden al Fe^{3+} en el sitio II, la $3/2 \rightarrow 1/2$ y la $-1/2 \rightarrow -3/2$, que, aunque son débiles, se puede distinguir que la que cae en campo más alto es ligeramente más intensa que la que cae en campo más bajo y, por lo tanto, la primera corresponde a la transición $-1/2 \rightarrow -3/2$ y la segunda a la $3/2 \rightarrow 1/2$ lo que nos indica que D y (a-F) deben ser positivos. Aparte de la razón dada para el sitio I, el signo de a lo hemos tomado positivo ya que en caso contrario, F sería aproximadamente igual a $(1/4)D$ lo que no está de acuerdo con el hecho que el término en F es un término de 4º orden ⁽²³⁾

Como se puede observar en la Tabla IV, con los parámetros que hemos encontrado para el sitio II, podemos obtener campos de resonancia que difieren de los experimentales en menos que 1 G, salvo para la línea en campo más bajo, para la cual la medida de la posición es menos precisa. Un acuerdo similar entre las líneas experimentales y las calculadas, habiendo obtenido los parámetros del HS también a partir de las fórmulas exactas (26), ha sido obtenido en la referencia (26) para el Fe^{3+} en LiNbO_3 .

2.2(b) Niveles de energía

Los niveles de energía del Fe^{3+} en los sitios I y II han sido graficados usando los parámetros de la Tabla IV para valores de θ entre 0° y 150° de 30° en 30° cuando H rota en el plano $(1\bar{1}00)$, ($\theta=0^\circ$ ó 60° . figuras 26a,b,c,d,e,f). En cada gráfico, los niveles de energía trazados con líneas discontinuas corresponden al Fe^{3+} en el sitio I, siendo $\theta=60^\circ$ y los niveles de ener-

gía trazados con líneas continuas corresponden al Fe^{3+} en el sitio II, siendo $\theta=0^\circ$. La diferencia en los valores de θ es explicada en el siguiente párrafo.

En las referencias (27) y (28) se muestran gráficos similares para los niveles de energía del Fe^{3+} y Cr^{3+} , respectivamente, en Al_2O_3 . En este compuesto, como en el MgTiO_3 , hay dos tipos de octaedros y los gráficos para el Fe^{3+} han sido hechos también para $\theta=0^\circ$ y 60° . Sin embargo, como en este compuesto el Fe^{3+} sustituye a un mismo tipo de catión (Al^{3+}) en ambos tipos de octaedros, los niveles de energía, para los dos sitios, coinciden cuando $H=0$, a diferencia de lo que ocurre en el MgTiO_3 .

La conveniencia de hacer estos gráficos es que permiten determinar aproximadamente las posiciones de los campos de resonancia para una frecuencia dada, para luego calcularlos más precisamente mediante interpolaciones lineales y cuadráticas, así como las correspondientes probabilidades de transición⁽¹⁷⁾, sin necesidad de efectuar un barrido completo del campo magnético.

2.2(c) Campos de resonancia

En las figuras 26, las flechas corresponden a las transiciones calculadas cuando $\nu=9.47835$ GHz. Las correspondientes líneas experimentales son mostradas en los espectros de las figuras 27. Las figuras 28 a y b, muestran la variación angular de las líneas experimentales (triángulos Δ y círculos o) y calculadas (líneas discontinuas v continuas) del Fe^{3+} en los sitios I y II respectivamente, en los planos $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$. En el plano $(1\bar{1}00)$, las líneas de resonancia para el Fe^{3+} en el sitio I han

sido calculadas para $\theta=0^\circ$ y las líneas de resonancia para el Fe^{3+} en el sitio II, para $\theta=60^\circ$, para poder describir los resultados experimentales. Como se puede observar en las figuras 28 a y b, en el peor de los casos, la discrepancia entre los campos experimentales y los calculados, es de 80 G. Esta es la razón de haber graficado los niveles de energía en la forma indicada en 2.2(b).

2.3 Interpretación de los resultados experimentales

- Si todas las líneas de un mismo espectro tienen aproximadamente el mismo ancho, entonces la relación entre sus intensidades es aproximadamente la misma que la relación entre sus alturas ⁽²⁹⁾ y, como la probabilidad de transición entre dos niveles es proporcional a la intensidad de la correspondiente línea del espectro, se deduce que si todas las líneas de un mismo espectro tienen aproximadamente el mismo ancho, entonces la relación entre sus alturas es aproximadamente igual a la relación entre sus respectivas probabilidades de transición. Como se puede observar en el espectro (21), en la figura 26 a y en la Tabla IV, el HS (22) nos permite reproducir con muy buena aproximación los espectros del Fe^{3+} en ambos sitios, incluyendo las líneas P_A y P_B , de menor intensidad. La causa de que estas líneas sean de poca intensidad es que corresponden a transiciones "no permitidas" (con la letra P queremos indicar transición prohibida) y esto es debido a que en los valores de H para los que ocurren, los niveles $+1/2$ y $-5/2$ son mezclados por el operador O_4^3 (ver la matriz 25) y en consecuencia, se repelen como

se ve en la figura 26a y las transiciones ocurren entre el nivel $3/2$ y el nivel $1/2$ mezclado con el nivel $-5/2$.

- Comparando las intensidades de las líneas A_i y B_i de los espectros 25 a,b,c,d se ve que nunca las intensidades de las líneas A son mucho menores que las de las B, pero sí ocurre a la inversa, como en el espectro 22. Esto podría indicar que el Fe^{3+} tiene preferencia, por lo menos en la mayoría de los casos, a ocupar el sitio I. (La intensidad de las líneas es proporcional a la concentración de los centros paramagnéticos que les da origen).

- El hecho de que los espectros del Fe^{3+} en ambos sitios sean bien descritos por el HS (22), indica que estos dos sitios tienen simetría trigonal.

- Dado que $S'=5/2$ para el Fe^{3+} en ambos sitios, se deduce que el campo cristalino en ambos sitios es débil.

- El hecho de que sean necesarios dos juegos de parámetros para describir los espectros del Fe^{3+} , indica que los sitios I y II, son eléctricamente inequivalentes, esto es, el campo eléctrico cristalino en los sitios ocupados, afecta en forma diferente a los niveles de energía del Fe^{3+} , como se puede ver de la separación entre los tres dobletes de Kramers para $H=0$, en la Tabla V.

Tabla V

Niveles de energía en cm^{-1} del Fe^{3+} en los sitios I y II
a $T=300^\circ K$ y $H=0$

Sitio I	Sitio II
0.277611	0.255697
-0.044484	-0.038302
-0.233126	-0.217395

- El hecho de que sea necesario poner $\theta=0^\circ$ y $\theta=60^\circ$ para describir las variaciones angulares de las líneas de resonancia del Fe^{3+} en los sitios II y I, respectivamente, cuando H rota en el plano $(1\bar{1}00)$, (fig .28 a) , indica que el origen de la coordenada θ (ver fig.15) de un sitio está rotado aproximadamente 60° alrededor del eje c con respecto al origen de θ del otro, y, en este sentido, ambos sitios son magnéticamente inequivalentes.

3. INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE RPE DEL Fe^{3+} EN UN CRISTAL DE MgTiO_3 A $T=77^\circ\text{K}$

3.1 Espectro cuando $H \parallel \hat{c}$ del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes del MgTiO_3 a $T=77^\circ\text{K}$

El espectro 29 ha sido obtenido a $T=77^\circ\text{K}$, siendo la frecuencia $\nu = 9.226 \text{ GHz}$, con un barrido de 10,000 G estando el campo magnético paralelo a la dirección $[0001]$ del cristal. El espectro es esencialmente el mismo (tiene la misma forma) que el obtenido a $T=300^\circ\text{K}$. Comparando las intensidades de las líneas A_i y B_i ($i=1, \dots, 5$) a 300°K y A'_i y B'_i ($i=1, \dots, 5$) a 77°K cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$, concluimos que las líneas A y A' y B y B', respectivamente, corresponden, cada par, al Fe^{3+} en un mismo sitio cristalino. O sea que las A' corresponden al Fe^{3+} en el sitio I y las B', al Fe^{3+} en el sitio II.

3.2 Descripción de los espectros

3.2(a) Parámetros del HS (sitios I y II)

Los campos de resonancia del Fe^{3+} en los sitios I y II obtenidos experimentalmente cuando $\bar{H} \parallel \hat{c}$ a $T=77^\circ\text{K}$ siendo $\nu=9.226\text{GHz}$,

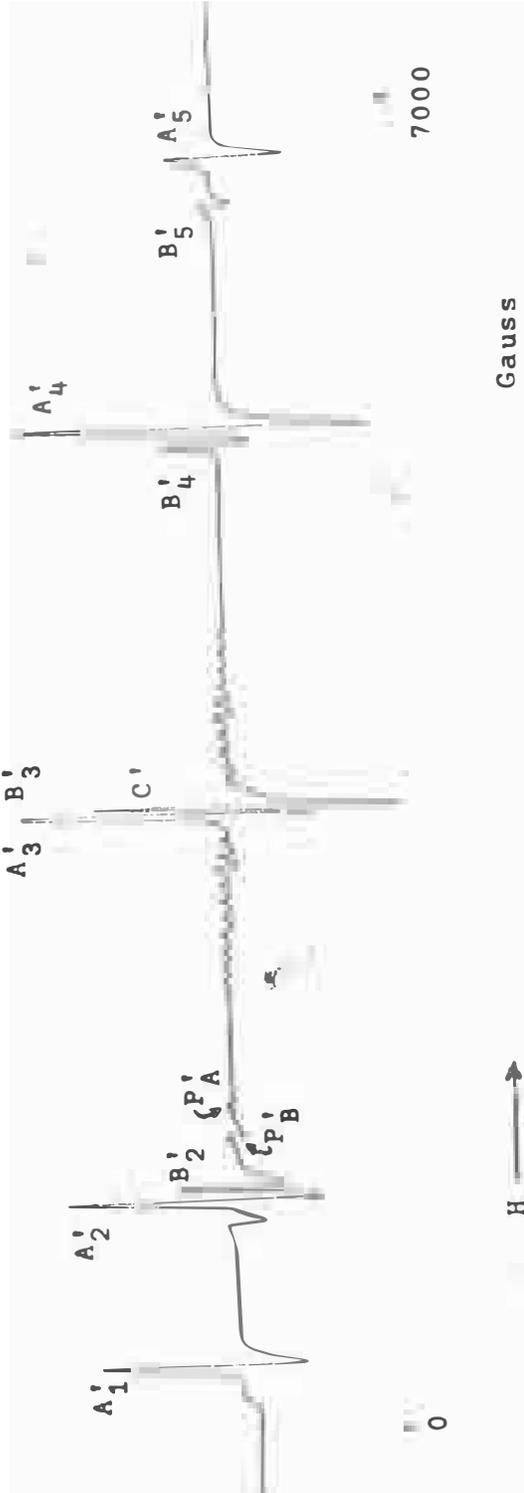


Fig.29 Espectros del Fe^{3+} en MgTiO_3 a $T = 77^\circ\text{K}$ y $\nu = 9.220 \text{ GHz}$ cuando $H \parallel \hat{c}$

los correspondientes parámetros del HS, los campos de resonancia y probabilidades de transición calculados, son mostrados en la Tabla VI. $|D|$, $|a-F|$, $|a|$ y g_{II} han sido obtenidos en la forma descrita en el Capítulo III y al tensor \tilde{g} lo hemos considerado isotrópico. Los signos se han tomado igual que en el caso $T=300^\circ\text{K}$.

Como se puede apreciar en la Tabla VI, la concordancia que se obtiene entre los campos teóricos y experimentales no es tan buena como la obtenida en la Tabla IV, sobre todo para los tres campos más bajos. Sin embargo, si se tiene en cuenta que, por razones técnicas, los tres campos más altos han sido obtenidos con mayor precisión que los tres más bajos, la discrepancia que obtenemos cae perfectamente dentro del error experimental, y por esta razón hemos creído innecesario continuar buscando mejores valores de los parámetros que los obtenidos ya que, además, estos nos permiten describir bien la variación angular mostrada en la figura 31

3.2(b) Niveles de energía

Los niveles de energía han sido graficados para 6 valores de θ 0° , 20° , 40° , 60° , 80° y 90° , estando \vec{H} en el plano $(11\bar{2}0)$, o sea $\phi=30^\circ$, (figs. 30 a, b, c, d, e, f). Para valores suplementarios de θ (por ejemplo, α y $180^\circ-\alpha$) los correspondientes niveles de energía son exactamente iguales. Los niveles de energía graficados con líneas discontinuas y continuas corresponden al Fe^{3+} en los sitios I y II, respectivamente.

Tabla VI

Parámetros del HS (en gauss) del Fe^{3+} en dos sitios cristalinos inequivalentes del MgTiO_3 a $T=77^\circ\text{K}$, campos magnéticos de resonancia medidos y calculados para la frecuencia indicada y probabilidades de transición calculadas, cuando $\hbar\omega \hat{c}$

Sitio I		Sitio II	
D = 936.0 ± 3.0		D = 878.0 ± 3.0	
a = 84.0 ± 10.0		a = 110.0 ± 10.0	
F = -46.0 ± 7.0		F = -38.0 ± 7.0	
$g_{\parallel} = 2.0024 \pm 0.001$		$g_{\parallel} = 2.0020 \pm 0.001$	
$g_{\perp} = 2.0024 \pm 0.001$		$g_{\perp} = 2.0020 \pm 0.001$	
(1)	(2)	(1)	(2)
(3)		(3)	
317.17	281.94 ± 10.0	5.0086	
1212.79	1195.77 ± 15.0	7.9902	27.16 ± 10.0
1739.38	1723.20 ± 3.0	0.4397	1291.06
3289.56	3287.24 ± 3.0	9.0130	1680.82
5384.73	5381.37 ± 10.0	8.0189	1669.54 ± 4.0
6861.06	6861.60 ± 6.0	5.0116	3289.56
			5294.03
			5296.58 ± 10.0
			6604.98
			6605.45 ± 6.0
			5.0093

$$\nu = 9.22600 \text{ GHz}$$

(1) Campos magnéticos de resonancia experimental (en gauss); (2) campos magnéticos de resonancia calculados (en gauss), (el error en los campos corresponde al error en los parámetros); (3) probabilidades de transición calculadas.

3.2(c) Campos de resonancia

En las ^{figs.} 30, las flechas corresponden a las transiciones calculadas cuando $\nu=9.021$ GHz y la figura 31 muestra la variación angular de las líneas experimentales (triángulos Δ y círculos \circ) y calculadas (líneas discontinuas y continuas) del Fe^{3+} en los sitios I y II, respectivamente.

Como se puede apreciar en la figura 31, la correspondencia entre los campos teóricos y experimentales para el sitio I es bastante buena (la mayor discrepancia es de unos 50 G). Lamentablemente, para el sitio II no ha sido posible obtener tantos puntos experimentales como para el sitio I, posiblemente debido a que el registrador que utilizamos en este caso no era tan sensible como el utilizado para las medidas a 300°K , pero sin embargo, los pocos puntos experimentales obtenidos están también en buen acuerdo con los teóricos.

3.3 Interpretación de los resultados obtenidos

- Que los espectros del Fe^{3+} sigan siendo bien descritos por el HS (22) indica que la simetría de los sitios ocupados sigue siendo trigonal.
- La variación de los parámetros, y por lo tanto, de la separación entre los niveles de energía en $H=0$ (ver Tabla VII), con la temperatura, indica que el campo cristalino en ambos sitios se ha modificado, pero sigue siendo débil ($S'=5/2$). Como el campo cristalino depende de la distancia a que se encuentran los iones, es evidente que estas distancias han sido modificadas por la temperatura y, por lo tanto, las dimensiones de la celda unidad deben ser di-

ferentes a las dadas en la Tabla I

Tabla VII

Niveles de energía en cm^{-1} del Fe^{3+} en los sitios I y II
a $T=77^\circ\text{K}$ y $H=0\text{ G}$

Sitio I	Sitio II
0.287879	0.269403
-0.046181	-0.040875
-0.241697	-0.228527

4. SITIOS CRISTALINOS OCUPADOS POR EL Fe^{3+}

Dos factores son importantes en la discriminación del sitio cristalino que pueden ser ocupados por impurezas en los minerales: sus cargas y sus radios iónicos. En nuestro caso, nosotros hemos probado que la simetría de los sitios cristalinos ocupados por el Fe^{3+} es trigonal y por lo tanto debe estar ocupando sitios a través de los cuales pasa el eje c. Además la diferencia de 60° en los valores de θ indica que los sitios ocupados son sitios octaédricos rotados unos con respecto a otro, aproximadamente 60° alrededor del eje c, lo que da tres posibilidades. Los dos sitios ocupados son:

- (i) los dos normalmente ocupados,
- (ii) los dos normalmente vacíos o
- (iii) uno normalmente ocupado por un tipo de catión y el otro normalmente vacío del otro tipo de catión.

De estas tres, (ii) y (iii) son muy improbables porque representaría un gran defecto de carga que haría muy inestable al cris-

tal y porque no hay ninguna razón para que el Fe^{3+} prefiera el sitio ocupado por un tipo de catión y el sitio vacío del otro tipo de catión. Esto nos lleva a aceptar que (i) es lo que realmente ocurre en el cristal y el problema que se nos presenta es determinar cuál tipo de catión ocupa el sitio I y cuál, el sitio II. La similitud de los radios iónicos del Fe^{3+} , Mg^{2+} y Ti^{4+} no nos ayuda en esta determinación. En su trabajo, LOPEZ⁽⁴⁾ asume que el Mn^{2+} sustituye al Mg^{2+} por la similitud de las cargas y, comparando las variaciones angulares de las líneas del Fe^{3+} y el Mn^{2+} y considerando que \underline{a} es positivo para ambos, concluye que el Fe^{3+} también sustituye al Mg^{2+} , o sea que, según él, el Mg^{2+} ocupa el sitio I.

Como indicamos en 2.1, las líneas B_i ($i=1, \dots, 5$) aparecieron luego de calentar y enfriar bruscamente al cristal. Dos interpretaciones son posibles para explicar este hecho:

- (i) el Fe^{3+} ocupaba inicialmente casi únicamente el sitio I y debido a la temperatura elevada se ha difundido en el cristal y ha ido a ocupar también el sitio II, y
- (ii) inicialmente había Fe^{2+} ocupando el sitio II y debido a la temperatura a pasado a ser Fe^{3+} .

Un estudio detallado de las intensidades de las líneas del Fe^{3+} en ambos sitios antes y después del tratamiento térmico nos revelaría cuál de los procesos ha tenido lugar. A modo de comparación, diremos que en el SrTiO_3 ⁽³⁰⁾, se ha encontrado Fe^{2+} sustituyendo al Ti^{4+} junto con una vacancia de un O^{2-} del octaedro de oxígenos correspondiente, por compensación de carga. En nuestro

caso ,no hemos detectado que haya compensación de carga,pero en principio vemos que es factible que iones Fe^{2+} sustituyan a los Ti^{4+} . Además,de nuestro estudio teórico usando un modelo de cargas puntuales,aunque es un modelo muy simplificado,vemos que es muy difícil que un ión sea sacado de un pozo de potencial catiónico aún a muy altas temperaturas,salvo que el cristal sea seriamente deformado. Así,parece que lo más probable,de acuerdo con el resultado obtenido por LOPEZ,es que el Mg^{2+} ocupe los sitios que hemos llamado I y los sitios II estarían ocupados por los Ti^{4+} .

CONCLUSION

Los resultados obtenidos en el capítulo II nos permiten decir que los cristales de la serie ilmenita satisfacen aproximadamente el modelo de cargas puntuales y la buena convergencia de las series (pozos de potencial y coeficientes de potencial efectivo) da la posibilidad de realizar estudios de propiedades espectroscópicas (por ejemplo, ópticas) de los centros (impurezas y centros de color) presentes en este tipo de cristales.

De los resultados del capítulo IV podemos decir que cuando el Fe^{3+} entra como impureza en el MgTiO_3 puede sustituir tanto al Mg^{2+} como al Ti^{4+} , teniendo una cierta preferencia, muy probablemente por el Mg^{2+} y que el comportamiento de sus niveles de energía en ambos sitios y a las dos temperaturas 300°K y 77°K , bajo la acción combinada del campo cristalino y un campo magnético aplicado es bien descrito por el Hamiltoniano de Spin(22). La información que obtenemos sobre la estructura cristalina, esto es, que los dos tipos de cationes ocupan sitios cristalinos de simetría trigonal eléctrica y magnéticamente inequivalentes y que los dos tipos de octaedros están rotados alrededor del eje c aproximadamente 60° unos con respecto a los otros, nos muestra la utilidad de la RPE para identificar pequeñas concentraciones de impurezas $3d^5$ (partes por millón) en sitios trigonales no solo de cristales sintéticos sino también de minerales, cristales moleculares, etc.

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

1. KITTEL CH.
Introducción a la Física del Estado Sólido (Ed.Reverte,
2da. ed.,1965),cap.3
- 2 MASON B. y BERRY L.G.
Elements of Mineralogy (W.H.Freeman and company,1968)
cap.10
WYCKOFF R.W.G.
Crystal Structures (Interscience Publisher,1964),Vol.II,
cap.VIIA
4. LOPEZ E.
Tesis de Doctorado de Tercer Ciclo,Grenoble,Francia,
(1971)
5. COX R.T.
Tesis de Doctorado de Estado,Grenoble,Francia,(1972)
6. MARGENAU H. y MURPHY G.M.
The Mathematics of Physics and Chemistry ,(Van Nostrand,
Princeton,New Jersey,1956),p.100
7. POWELL J.L. y CRASEMANN B.
Quantum Mechanics ,(Addison-Wesley Publishing Company,
1965),cap.7
- 8 ARTMAN J.O. y MURPHY J.C.
Phys.Rev.135,6A,A1622,(1964)
9. WOOD R.H.
J.Chem.Phys.32,1690,(1960)
10. HUTCHINGS M.T.
Solid State Physics,Vol.16(Academic Press,1964),p.227
11. MICHOULIER J.
Tesis de Doctorado de Estado,Grenoble,Francia,(1970)

2. GESCHWIND S. y REMEICA J.P.
Journal of Applied Physics, suplemento al Vol.33,Nº1,
(1962)
13. BOGLE G.S. y SYMMONS H.F.
Proc.Phys.Soc.(London),B73,631,(1959)
14. KORNIENKO L.S. y PROKHOROV A.M.
Soviet Phys. JETP 6 ,620 ,(1958)
15. PAULING L.
J.Am.Chem.Soc.53 ,1376 (1931)
16. ABRAGAM A. y PRYCE M.H.L.
Proc.Roy.Soc. A205 ,135 (1951)
17. VEGA LINO J.
Tesis de Bachiller,UNI,(1974)
18. WATANABE H.
Progr.Theort.Phys.(Kyoto) 18 ,405 (1957)
19. POWELL M.J.D. , GABRIEL J.R. y JOHNSTON D.F.
Phys.Rev.Letters , 5 ,145 ,(1960)
20. BLEANEY B. y TRENAM R.S.
Proc.Roy.Soc. (London), 223A ,1,(1954)
21. LUPEI V. , LUPEI A. y URSU I.
Rev.Roum.Phys. 13 ,327,(1968)
22. LOW W.
Phys.Rev. 105 ,792 (1957)
23. GESCHWIND S.
Phys.Rev. 121 ,2,363 (1961)
24. VALERA A.
Tesis de Bachiller,UNI,(1973)
25. SCHIMITSCHEK E.J.
Phys.Rev. 130 ,6,2199 (1963)

26. HERRINGTON J.B. , DISCHLER B. y SCHNEIDER J.
Solid State Communications,10,509,(1972)
27. LEWINER J. y MEIJER P.H.
Journal of Research of the National Bureau of
Standards,73A,2,241,(1969)
28. SCHULZ-DUBOIS E.O.
The Bell System Technical Journal,(enero,1959),p.271
29. WERTZ J.E. y BOLTON J.R.
Electron Spin Resonance ,(Mc Graw Hill,1972),cap.II
30. KIRKPATRICK E.S. , MULLER K.A. y RUBINS R.S.
Phys.Rev.135,1A,A86,(1964)