

Universidad Nacional de Ingeniería

PROGRAMA ACADÉMICO ESCUELA DE
GRADUADOS



“RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA DE LOS IONES Mn^{4+} y Cr^{3+} EN ANATASA (TiO_2) POLICRISTALINA”

T E S I S

Para optar el Grado de Magister en Ciencias,

Mención en: FISICA

PRESENTADA POR:

RAMON SALAZAR ORREGO

LIMA • PERU • 1978

INDICE

Resumen	ii
Lista de tablas	iv
Lista de figura	v
Agradecimientos	vi
1. Introducción	1
2. Estructura cristalina y otras propiedades de la anatasa	3
2.1 Estructura cristalina	3
2.2 Principales propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas de la anatasa	6
3. Proceso experimental	8
3.1 Obtención sintética de la anatasa policristalina	8
3.1.1 Preparación	8
3.1.2 Transformación de fase anatasa-rutilo	9
3.2 Obtención de los espectros de R.P.E.	10
4. Hamiltoniano de Spin	12
4.1 Tipo y valencia de las impurezas paramagnéticas	12
4.2 Simetría puntual	13
4.3 Hamiltoniano de Spin de los iones Mn^{4+} y Cr^{3+}	13
4.4 Dependencia angular del Hamiltoniano de Spin	16
5. Cálculo de los parámetros del Hamiltoniano de Spin, niveles de energía, campos magnéticos de transición	21
5.1 Aproximaciones de cálculo	21
5.2 Dependencia angular de los campos de transición	21
5.3 Forma de la línea de un espectro de R.P.E. de una muestra policristalina	26
6. Resultados experimentales	32
6.1 Ion Mn^{4+}	32
6.1.1 Determinación de los parámetros g y D	32
6.1.2 Determinación del parámetro de estructura hiperfina	34
6.1.3 Matriz del Hamiltoniano de Spin	39
6.1.4 Solución del Hamiltoniano de Spin	43
6.1.5 Evaluación de la valencia del ion Mn	47
6.2 Parámetros del Hamiltoniano de Spin correspondiente al ion Cr^{3+}	51
6.3 Dependencia de los parámetros del H. de Spin con la temperatura	58
6.4 Síntesis de los resultados experimentales	61
7. Comentarios y Conclusiones	75
7.1 Espectro de R.P.E. de la anatasa policristalina impurificada con manganeso	75
7.2 Espectro de R.P.E. de la anatasa policristalina impurificada con cromo	78
Referencias Bibliográficas	81
Apéndice: Programas de Computación Electrónica	84

LISTA DE TABLAS

Tabla N°

1	Campos de Transición ion Mn^{2+} (Teoría de perturbaciones)	47
2	Campos de Transición ion Mn (Programa de computación)	51
3	Posición líneas de resonancia ion Cr^{3+}	52
4	Posición líneas ion Cr^{3+} ($D = 405.8$ gauss $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.973$)	55
5	Posición líneas y valores de H_0 y D para el Cr^{3+}	59
6	Posición líneas y valores de H_0 y D para el Mn^{4+}	60
7	Parámetros de H. de Spin del ion Mn^{4+} en anatasa policristalina	63
8	Parámetros del H. de Spin del ion Cr^{3+} en anatasa policristalina	64
9	Posición líneas espectro de R.P.E. del ion Mn^{4+} en anatasa policristalina - Valores experimentales vs Valores calculados	76

LISTA DE FIGURAS

Fig		Pag.
1	Posición de los iones en la celda unitaria de anatasa	5
2	Rotaciones según los ángulos θ y ψ	20
3	Dependencia angular de los campos magnéticos de transición	25
4	Area asociada a la interpretación estadística del factor de "peso" $\sin\theta$	28
5	Probabilidad de orientación de los spins	28
6	Forma de la línea de un espectro de R.P.E. para una muestra policristalina	31
7	Posición de las líneas utilizadas en la determinación de los parámetros del H. de Spin	36
8	Desdoblamiento de las líneas de resonancia, por efecto de la interacción hiperfina y según la teoría de perturbaciones	37
9	Espectros R.P.E. ion Mn^{4+} en anatasa policristalina	65
10	Espectros R.P.E. ion Cr^{3+} en anatasa policristalina (T = 77°K)	66
11	Espectros R.P.E. ion Cr^{3+} en anatasa policristalina (T = 300 °K)	67
12	Espectros R.P.E. ion Fe^{3+} en anatasa policristalina	68
13	Espectros R.P.E. ion Cr^{3+} en rutilo policristalino	69
14	Espectros R.P.E. ion Fe^{3+} en rutilo policristalino	70
15	Espectros R.P.F. ion Mn^{4+} en rutilo policristalino	71
16	Campos de transición vs orientación, ion Mn^{4+}	72
17	Variación del parámetro D con la temperatura	73
18	Niveles de energía ion Mn^{4+} en anatasa policristalina	74

1. INTRODUCCION

El dióxido de titanio, TiO_2 , es una sustancia polimórfica, en la naturaleza se le encuentra según las variedades de nominadas: rutilo, anatasa, broockita, diferenciándose éstas en cuanto a su estructura cristalina.

Sintéticamente se ha logrado rutilo monocristalino y anatasa policristalina, en cuanto a la broockita han fallado todos los intentos^{*1}. En consecuencia muchas propiedades del TiO_2 se han estudiado en el rutilo del cual se consiguen buenos cristales naturales y sintéticos.

En cuanto a las técnicas de investigación utilizan Resonancia Paramagnética Electrónica, desde hace años se han reportado un gran número de artículos sobre rutilo dopado con varios tipos de impurezas^{*2,3,4}; muy pocos sobre anatasa y en este caso se ha tratado de monocristales con impurezas de Fe^{3+} ^{*5,6} y polvo sintético dopado con impurezas de Cr^{3+} ^{*7}, Ti^{3+} ^{*8}; sobre broockita existe un solo artículo^{*9}.

Se expone a continuación el estudio e interpretación de los espectros de R.P.E. de anatasa policristalina dopada con Mn y Cr; desarrollado en los siguientes capítulos:

- La estructura cristalina de la anatasa.
- El procedimiento seguido en el laboratorio para obtener el polvo de anatasa y los espectros R.P.E.

- El Hamiltoniano de Spin y su dependencia angular; relación ésta última muy importante desde el momento que se trabaja con una sustancia - policristalina.
- El estudio de la forma de la línea en el caso de una muestra policristalina a fin de poder interpretar el espectro de R.P.E.; procediendo luego a la determinación de los parámetros del Hamiltoniano de Spin, niveles de energía y campos magnéticos de transición.
- Se analiza la dependencia de los parámetros del Hamiltoniano de Spin con la temperatura.
- Se discute los resultados experimentales obtenidos y las conclusiones a que se llega.

2. ESTRUCTURA CRISTALINA Y OTRAS PROPIEDADES DE LA ANATASA

2.1 Estructura cristalina

La anatasa cristaliza según la Red de Bravais tetragonal tipo I, perteneciendo al grupo espacial $I 4_1/amd$, con parámetros de la celda unitaria según Cromer y Herrington^{*10}

$$a = 3.785 \pm 0.001 \text{Å}$$

$$b = 9.514 \pm 0.006 \text{Å}$$

$$u = 0.413 \pm 0.002 \text{Å} \text{ (parámetro del oxígeno)}$$

Los iones Ti^{4+} y O^{2-} están dispuestos según la base:

$$Ti^{4+}: (0,0,0) \quad (0, 1/2, 1/4)$$

$$O^{2-} \quad (0,0,u') \quad (0,0, u') \quad (0, 1/2, \frac{1}{4} + u') \quad (0, 1/2, \frac{1}{4} -u')$$

$$\text{con } u' = 0.2066 \pm 0.0009$$

Se muestra en la figura 1 la celda unitaria, la cual contiene 4 moléculas de TiO_2 .

Los iones Ti^{4+} ocupan sitios de simetría puntual $42m$ y conforme se aprecia en la figura cada uno de ellos coordina con 6 iones oxígeno ubicados en los vértices de un octaedro distorsionado. Los iones O^{2-} se encuentran en sitios de simetría puntual: mm , cada uno de ellos coordina con 3 iones Ti^{4+} ubicados según un triángulo aproximadamente equilátero.

De otro punto de vista los iones O^{2-} con radio iónico de 1.32 Å están dispuestos aproximadamente según un empaquetamiento cúbico compacto con los planos atómicos paralelos a los planos cristalinos (112), en este arreglo el 100% de los sitios intersticiales tetraédricos se hallan vacantes. Respecto de los sitios intersticiales octaédricos el 50% se hallan vacantes y el 50% está ocupado por los iones Ti^{4+} con radio iónico de 0.69 Å.

La celda unitaria mostrada en la figura 1 posee 4 sitios intersticiales octaédricos vacantes, uno de ellos indicado por la letra I; estos sitios tienen la misma simetría puntual que los sitios ocupados por los iones Ti^{4+} variando sólo ciertas distancias del octaedro a lo largo de la dirección $[001]$.

2.2 Principales propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas de la anatasa

Entre sus principales propiedades mecánicas mencionaré:

Densidad: 3.87 - 3.95 g/cm³

Dureza 5.5 6.00

Presencia de un plano de clivaje paralelo al {001} y {011}

Respecto a sus propiedades térmicas; presenta un coeficiente de expansión térmica anisotrópico, el cual se incrementa con la temperatura, habiéndose registrado a temperatura ambiente los siguientes valores:

$$\alpha_{\parallel} = 7.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \alpha_{\perp} = 3.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Calor específico a temperatura ambiente: 13.22 cal/molx°C

Respecto de sus propiedades ópticas, el polvo sintético puro es de color blanco, cristales naturales son de varias coloraciones que van del marrón, amarillo, verde hasta el azul y el negro. Las constantes ópticas varían marcadamente con la longitud de onda y la temperatura. Los índices de refracción decrecen continuamente con la temperatura. Como referencia se puede citar que para $\lambda = 5,893\text{A}$ y temperatura ambiente $n_o = 2.56$ y $n_e = 2.49$.

En cuanto a sus propiedades eléctricas la anatasa es un aislador a temperatura ambiente. Para el polvo sintético la constante dieléctrica vale $\epsilon = 48$.

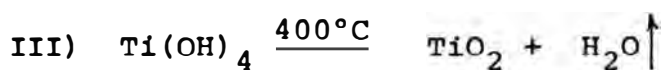
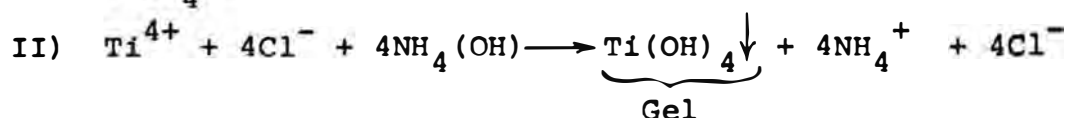
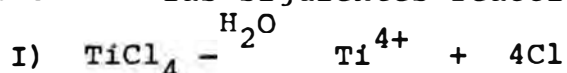
Todos los valores mencionados correspondientes a las propiedades básicas de la anatasa han sido tomados de las referencias 1,11,12.

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 Obtención sintética de la anatasa policristalina

3.1.1 Preparación

De entre varios procedimientos que actualmente se conocen^{11,13} el polvo de la anatasa se obtuvo en el laboratorio a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio (TiCl_4) y de acuerdo a las siguientes reacciones:



En I se indica la hidrólisis del tetracloruro de titanio; proceso que se llevó a cabo incorporando a la solución ácido clorhídrico puro y colocando el recipiente en un baño de hielo machacado dado el carácter fuertemente exotérmico de la hidrólisis del tetracloruro de titanio.

Concluida la hidrólisis se procedió a incorporar las impurezas para lo cual se prepararon soluciones molares del cloruro de manganeso (MnCl_2), tricloruro de cromo (CrCl_3) y tricloruro de hierro (FeCl_3) en agua destilada y en concentraciones que variaron del 0.01% al 1%.

En II, se incorporó hidróxido de amonio $\text{NH}_4(\text{OH})$, hasta alcanzar una solución básica en la cual se precipita el hidróxido de titanio en forma de gel; este precipitado fue lavado y filtrado repetidas veces a fin de disminuir la presencia de amoníaco.

En III, el gel fue secado en horno a la temperatura de 120°C y por espacio de 24 horas; la sustancia amorfa así obtenida fue calentada a temperatura que oscilaron entre 400°C y 620°C , y en lapsos de tiempo comprendidos entre 1 y 24 horas, obteniéndose el polvo de anatasa, dopado en cada caso con manganeso (color marrón), cromo (color verde), fierro (color amarillo).

Otra precaución que se tomó fue la de lavar cada muestra con una solución de ácido clorhídrico concentrado, lavándose a continuación la muestra así tratada con agua destilada y volviéndose a calentar por espacio de 1 hora a una temperatura de 500°C ; este proceso tuvo la finalidad de evitar la presencia de impurezas en la superficie de los cristalitos que pudieran dar lugar a la aparición de líneas extrañas en el espectro de R.P.F.

3.1.2 Transformación de fase anatasa-rutilo

La anatasa es una sustancia, termodinámicamente metaestable para todas las condiciones de presión y temperatura y mediante un calentamiento adecuado se transforma irreversiblemente a rutilo estable en períodos de tiempo relativamente pequeños. Este proceso ha sido estudiado en varios artículos^{*14 y 15} sien-

do las principales conclusiones que la temperatura mínima a partir de la cual se produce la transformación depende de:

- Tipo y concentración de impurezas
- Presión aplicada a la muestra
- Procedimiento seguido en la preparación de la anatasa

Como información se puede indicar que en el caso de polvo de anatasa espectroscópicamente puro se transforma a rutilo a temperatura por encima de 610°C ; conteniendo impurezas la temperatura mínima oscila entre 400°C y 1200°C .

En el presente caso, las muestras fueron calentadas en un rango de 100°C a 620°C . Ciertas muestras fueron calentadas hasta una temperatura de 800°C y llevadas al espectrómetro se pudo apreciar en el registro la presencia de líneas características del rutilo.

3.2 Obtención de los espectros de R.P.E.

El proceso experimental se inició con la preparación de las muestras de anatasa policristalina impurificada con manganeso y con cromo, conforme se ha detallado en el Capítulo anterior. Sólo cabe añadir que de las varias concentraciones (0.01 al 1%) según las cuales se incorporaron las impurezas, fueron las soluciones de baja concentración las que permitieron obtener mejo

res resultados (menor ensanchamiento y mejor resolución de las líneas de resonancia).

El equipo para la obtención de los espectros de R.P.E. estuvo constituido por un espectrómetro convencional, marca VARIAN:

- Electroimán con polos de $\varnothing = 9''$
- Puente de microondas en bandax.
- Modulador de Campo Magnético a 100 KHz y detector de fase (Lock-in).
- Frecuencímetro digital para medir la frecuencia de las microondas.
- Gausímetro de Resonancia Magnética Nuclear para determinar la intensidad del campo magnético.

Para el estudio de la dependencia de los parámetros del H. de Spin con la temperatura, se registraron espectros en un intervalo de -190 a $+200^{\circ}\text{C}$; utilizando para este fin el equipo accesorio del espectrómetro de R.P.E. de VARIAN. La medida de la temperatura de la muestra se llevó a cabo empleando una termocupla cobre-constantán, instalada en el tubo de cuarzo y tocando la muestra; el punto de referencia fue de 0°C (agua destilada + hielo machacado) y la diferencia de potencial se midió con un microvoltímetro.

4. HAMILTONIANO DE SPIN

Es el Hamiltoniano que explica los espectros de R.P.E.

En su formulación se ha tenido en cuenta:

4.1 Tipo y valencia de las impurezas paramagnéticas

De la observación de los espectros de R.P.E. del polvo de anatasa sintético dopado con manganeso; se optó en un primer intento en considerar como impurezas al ión Mn^{4+} en sustitución del ion Ti^{4+} , teniendo en cuenta:

- aparición a la temperatura ambiente de una estructura hiperfina constituida por 6 líneas, característica propia de los iones Mn^{4+} y Mn^{2+} que poseen spin nuclear $I = 5/2$.
- el ion Mn^{4+} en oposición al ion Mn^{2+} no causa desbalance de carga eléctrica.
- el ion Mn^{4+} en oposición al ion Mn^{2+} tiene un radio iónico similar al del ion Ti^{4+} en coordinación octaédrica (los radios iónicos para el Ti^{4+} , Mn^{4+} y Mn^{2+} tienen un valor de 0.69 Å, 0.62 Å y 0.91 Å respectivamente). Esta suposición que el manganeso se incorpora a la anatasa en la forma de Mn^{4+} , será confirmada por los espectros de R.P.E. observados (ver capítulo 6.1.5).

En el caso de las muestras preparadas con CrCl_3 se optó en considerar como impurezas al ión Cr^{3+} en sustitución del ión Ti^{4+} ; debido a que éste es el único estado de valencia del cromo que tiene un espectro de R.P.E. observable a la temperatura ambiente.

Ambos iones: Mn^{4+} y Cr^{3+} pertenecen a la 1a. serie de elementos de transición (grupo del hierro); poseen la misma configuración electrónica $3d^3$ y el estado fundamental del ión libre es ${}^4F_{3/2}$.

4.2 Simetría puntual

Como ya se indicó en el capítulo 2, en la anatasa los sitios intersticiales octaédricos vacantes y los ocupados por el ión Ti^{4+} poseen simetría puntual $\bar{4}2m$; por consiguiente las impurezas paramagnéticas al sustituir a los iones Ti^{4+} ocuparán sitios de simetría axial debido a la presencia del eje cuaternario.

4.3 Hamiltoniano de Spin de los iones Mn^{4+} y Cr^{3+}

En el presente caso está constituido por los siguientes términos:

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{k=0}^{2S} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q + \vec{S} \cdot \vec{\lambda} \cdot \vec{I} \quad (1)$$

El primero de ellos es el conocido término Zeeman Electrónico, representa la interacción del spin electrónico \vec{S} con el campo magnetostático H y está expresado en función del magnetón de Bohr (β), del spin efectivo: S ; y del tensor de desdoblamiento espectroscópico (\hat{g}). Este último referido a sus ejes principales y atendiendo a la simetría axial viene expresado por la matriz:

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

El segundo término o de estructura fina, representa la presencia del campo cristalino o campo electrostático proveniente de las cargas en los iones vecinos al ión paramagnético en su interacción con éste. Según Abragam & Bleaney^{*16} (nuestra principal referencia para este capítulo) dicha interacción se puede expresar en función de las constantes experimentales B_k^q y de los operadores equivalentes O_k^q , constituidos por polinomios del operador de spin: S .

El número de operadores equivalentes va a estar limitado a:

- valores de $k < 2S$ (para valores mayores de k estos operadores se anulan).
- valores de k pares (efecto del operador reversión del tiempo).

En el presente caso para un ión con spin efectivo $s = 3/2$, el campo cristalino estará expresado por:

$$+ O_2^1 + B_2^2 O_2^2$$

Por otra parte según se comentó en 4.2 el carácter axial de la simetría puntual en el sitio ocupado por los iones paramagnéticos nos lleva a considerar los coeficientes $B_2^1 = B_2^2 = 0$, de modo que el campo cristalino quedará expresado por el término $B_2^0 O_2^0$ o en notación más usual como $\frac{D}{3} O_2^0$ con el operador $O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1)$. Se tomó esta decisión en vista de que los 3 operadores, el O_2^0 es el único con simetría axial.

El tercer término o de estructura hiperfina, representa la interacción del spin electrónico \vec{S} con el spin nuclear \vec{I} en el mismo ión. El acople se efectúa a través del tensor \hat{A} , representado en sus ejes principales por la matriz:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

efectuando los productos matriciales en (1), se obtendrá

$$H = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z$$

De la expresión anterior se deduce que son 5 parámetros a ser determinados experimentalmente $D, g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}, A_{\perp}$. Por otra parte para establecer la matriz representativa del Hamiltoniano de Spin se escogió la base $|S, I, m_S, m_I\rangle$ o en notación simplificada $|m_S, m_I\rangle$

4.4 Dependencia angular del Hamiltoniano de Spin

Como se indicó en el párrafo anterior la simetría axial se halla presente en cada uno de los términos del Hamiltoniano de Spin y la manera más simple de expresarlos es según los sistemas de referencia constituidos por los ejes principales de los tensores \tilde{g} y \tilde{A} .

Partiendo del término representativo del campo cristalino se eligió un sistema de referencia constituido por un eje Z coincidente con el eje cuaternario y con los ejes X e Y elegidos arbitrariamente en un plano perpendicular.

Respecto de los otros 2 términos se optó en 1ra. aproximación considerar que coinciden los ejes principales de los tensores \tilde{g} y \tilde{A} ; y que estos son los mismos en los cuales se expresa el término de estructura fina. Según refiere Ursu^{*17} esta coincidencia de los ejes principales de los tensores \tilde{g} y \tilde{A} ha sido ya observada en varios iones paramagnéticos actuando en diferentes cristales.

Establecido el sistema de referencia, el campo magnético lo podemos considerar paralelo al plano XZ y formando un ángulo θ con el eje Z (fig. 2). En estas condiciones el Hamiltoniano de Spin se escribirá:

$$\mathcal{H} = \beta H \left[g_{\perp} S_x \sin\theta + g_{\parallel} S_z \cos\theta \right] + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + A_{\perp} \left[(S_x I_x + S_y I_y) \right] + \left[A_{\parallel} S_z I_z \right]$$

con la idea de poder emplear métodos de aproximación como son la teoría de perturbaciones al 1ro. y 2do. orden; así como facilitar la diagonalización de la matriz representativa en el caso de utilizar un Programa de Computación Electrónica; el Hamiltoniano de Spin se sometió a dos transformaciones.

La 1ra. transformación consistió en buscar un nuevo juego de ejes para el momento angular de spin electrónico: \vec{S} y según las cuales el término Zeeman, normalmente el de valores propios de mayor magnitud, resulte diagonal; esto se logró mediante una rotación en torno al eje Y en un ángulo de magnitud igual a ϑ , definido por las siguientes relaciones:

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{g_{\perp}}{g_{\parallel}} \operatorname{tg} \theta \quad \operatorname{sen} \vartheta = \frac{g_{\perp}}{g} \operatorname{sen} \theta \quad \operatorname{cos} \vartheta = \frac{g_{\parallel}}{g} \operatorname{cos} \theta$$

$$g^2 = g_{\perp}^2 \operatorname{sen}^2 \theta + g_{\parallel}^2 \operatorname{cos}^2 \theta$$

las componentes (S'_x, S'_y, S'_z) en el sistema rotado se relacionarán con las componentes (S_x, S_y, S_z) del sistema original por medio:

$$S_x = S_x \cos \theta + S'_z \sin \theta$$

$$S_y = S'_y$$

$$S_z = -S'_x \sin \theta + S'_z \cos \theta$$

El operador de estructura fina se transformará según el operador rotación $\mathcal{D}(0, \theta, 0)$

$$\mathcal{D}(0, \theta, 0) (O_2^0) = \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) O_2^0 - 3(\sin 2\theta) O_2^1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta O_2^2 \quad \text{con}$$

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1); \quad O_2^1 = \frac{1}{2} (S_z S_x + S_x S_z) \quad O_2^2 = S_x^2 - S_y^2$$

El término de estructura hiperfina quedará expresado como:

$$\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} = A_{\perp} \left[S'_x I_x \cos \theta + S'_z I_x \sin \theta + S'_y I_y \right] + A_{\parallel} \left[-S'_x I_z \sin \theta + S'_z I_z \cos \theta \right] \quad (2)$$

A fin de simplificar la expresión anterior y facilitar el empleo de la teoría de perturbaciones al 2do. orden, se efectuó la 2da. transformación para eliminar el término cruzado $S'_z I_x$; para ello se buscaron un nuevo juego de ejes a los cuales referir las componentes del momento angular de spin nuclear \vec{I} . Rotando el sistema original con ángulo de la magnitud ψ en torno del eje Y las componentes (I'_x, I'_y, I'_z) en el sistema rotado se relacionarán a las componentes en el sistema original por medio:

$$I_x = I'_x \cos \psi + I'_z \sin \psi$$

$$I_y = I'_y$$

$$I_z = -I'_x \sin \psi + I'_z \cos \psi$$

sustituyendo en (2) y anulando el coeficiente del término $S'_z I'_x$ tendremos:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} \operatorname{tg} \vartheta = \frac{A_{\perp} g_{\perp}}{A_{\parallel} g_{\parallel}} \operatorname{tg} \theta$$

Definiendo:

$$A^2 = A_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + A_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta = A_{\parallel}^2 \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \frac{g_{\perp}^2}{g^2} \sin^2 \theta$$

$$g^2 A^2 = g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

Se tendrá:

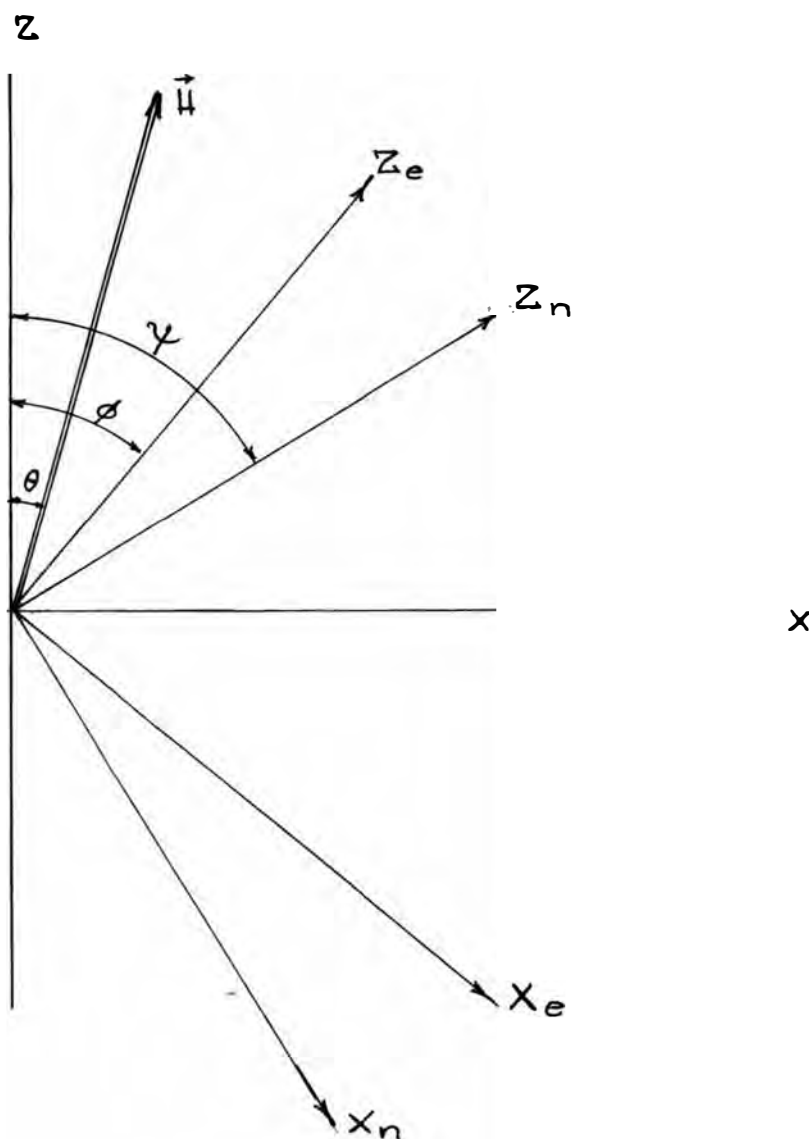
$$\cos \psi = \frac{A_{\parallel}}{A} \cos \vartheta = \frac{g_{\parallel} A_{\parallel}}{g A} \cos \theta$$

$$\sin \psi = \frac{A_{\perp}}{A} \sin \vartheta = \frac{g_{\perp} A_{\perp}}{g A} \sin \theta$$

con lo cual finalmente el Hamiltoniano de Spin va a quedar expresado:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS'_z + \frac{D}{2} \left[S_z'^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] \left(3 \frac{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta}{g^2} - 1 \right) \\ & - 3D(S'_x S'_z + S'_z S'_x) \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \sin \theta \cos \theta \right) + \frac{3D}{4} (S_+'^2 + S_-'^2) \frac{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}{g^2} \\ & + A S'_z I'_z + \frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{A} S'_x I'_x + A_{\perp} S'_y I'_y \\ & - \frac{1}{2} \frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)}{4} \frac{g_{\parallel}^2 g_{\perp}}{g^2} \sin 2\theta S'_x I'_z \end{aligned}$$

Se muestra en la fig. 2, la orientación del campo magnético \vec{H} y las 2 rotaciones establecidas alrededor del eje Y, según los ángulos θ y ψ , la primera asociada al spin electrónico \vec{S} (ejes X_e, Z_e) y la segunda asociada al spin nuclear \vec{I} (ejes X_n, Z_n).



ORIENTACION DEL CAMPO MAGNETICO Y
ROTACIONES SEGUN LOS ANGULOS θ Y ψ

Fig. 2

5. CALCULO DE LOS PARAMETROS DEL HAMILTONIANO DE SPIN - NIVELES DE ENERGIA - CAMPOS MAGNETICOS DE TRANSICION

5.1 Aproximaciones de Cálculo

El cálculo de los parámetros del Hamiltoniano de Spin se inició efectuando las siguientes aproximaciones:

- Coinciden los ejes principales de los tensores \hat{g} y \hat{A} (tal como se indicó en el capítulo anterior).
- Los tensores \hat{g} y \hat{A} tienen un carácter isotrópico o sea considerando: $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$ y $A_{\parallel} \approx A_{\perp}$.
- Empleando en su cálculo la teoría de perturbaciones al 2do. orden.

5.2 Dependencia angular de los campos magnéticos de transición

Considerando sólo la presencia del término de estructura fina el Hamiltoniano de Spin se escribirá:

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z + \frac{D}{2} \left[S_z^2 - S(S+1) \right] \left(3 \frac{g_{\parallel}}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right) - 3D(S_x S_z + S_z S_x) + \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right) \sin \theta \cos \theta + \frac{3D}{4} (S_+^2 + S_-^2) \frac{g_{\perp}^2}{g^2} \sin^2 \theta$$

Notando que los dos últimos términos dan lugar a elementos no diagonales, Abragam & Belaney^{*16} evalúan los autovalores del Hamiltoniano de spin por la teoría de perturbaciones al 2do. orden; asumiendo que: $|D| \ll |g\beta H_0|$

$$\begin{aligned}
 W = g\beta HM + \frac{D}{2} \left\{ 3 \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right\} \left\{ M^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right\} \\
 + \left(\frac{g_{\parallel}^2}{4} \frac{g_{\perp}^2}{g^2} \right) \left(\frac{D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{2G} \right) M \left\{ 3M^2 + 1 - 4S(S+1) \right\} \\
 + \left(\frac{g_{\perp}^2}{4g^2} \right) \left(\frac{D^2 \sin^4 \theta}{8G} \right) M \left\{ 2S(S+1) - 2M^2 - 1 \right\}
 \end{aligned}$$

con

$$g = (g \cos^2 \theta + g^2 \sin^2 \theta)^{1/2}; \quad G = g \beta H \quad \text{y} \quad M = S_z$$

En el caso de los iones Mn^{4+} y Cr^{3+} con spin efectivo $S = 3/2$ y habiendo asumido $g_{\parallel} = g_{\perp}$; la expresión que da los autovalores se escribirá:

$$\begin{aligned}
 W = g\beta HM + \frac{D}{2} (3\cos^2 \theta - 1) \left(M^2 - \frac{5}{4} \right) + \left(\frac{D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{2G} \right) (M) (8M^2 - 14) \\
 + \frac{D^2 \sin^4 \theta}{8G} (M) \left(\frac{13}{2} - 2M^2 \right)
 \end{aligned}$$

de donde se determina para:

$$\begin{aligned}
 M = \frac{3}{2} \quad W = \frac{3}{2} g\beta H + \frac{D}{2} (3\cos^2 \theta - 1) + 3D^2 \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{G} + \frac{3}{8} D^2 \frac{\sin^4 \theta}{G} \\
 M = \frac{1}{2} \quad W = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{D}{2} (3\cos^2 \theta - 1) - 3D^2 \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{G} + \frac{3}{8} D^2 \frac{\sin^4 \theta}{G}
 \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2} \quad W = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{D}{2} (3\cos^2\theta - 1) + 3D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{G} - \frac{3}{8} \frac{D^2 \sin^4\theta}{G}$$

$$M = -\frac{3}{2} \quad W = -\frac{3}{2}g\beta H + \frac{D}{2} (3\cos^2\theta - 1) - 3D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{G} + \frac{3}{8} \frac{D^2 \sin^4\theta}{G}$$

El cálculo de los campos magnéticos de transición se hizo para aquellas transiciones que obedecen la regla de selección $\Delta M = \pm 1$; considerando éstas como las de mayor intensidad

$$|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle \quad h\nu = g\beta H_0 = g\beta H + D(3\cos^2\theta - 1) + 6D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{G}$$

$$H = H_0 - D(3\cos^2\theta - 1) - 6D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{H_0} \quad (3)$$

$$|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle \quad h\nu = g\beta H_0 = g\beta H - 6D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{G} + \frac{3}{4} \frac{D^2 \sin^4\theta}{H}$$

$$H = H_0 + 6D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{H_0} - \frac{3}{4} \frac{D^2 \sin^4\theta}{H} \quad (4)$$

$$|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle \quad h\nu = g\beta H_0 = g\beta H - D(3\cos^2\theta - 1) + 6D^2 \frac{\cos^2\theta \sin^2\theta}{G}$$

$$H = H_0 + D(3\cos^2\theta - 1) - \frac{6D^2 \cos^2\theta \sin^2\theta}{H_0} \quad (5)$$

Se indican en (3) (4) (5) los campos magnéticos de transición en función del ángulo " θ "; o sea los campos magnéticos necesarios para obtener líneas de Resonancia en el caso de un monocristal con spin nuclear nulo. Se ha hecho la sustitución $(D/g\beta) \rightarrow (D)$ lo cual implica un cambio de unidades para el parámetro " D " de ergios a gauss.

Se indican en la figura N° 3 los gráficos de las funciones $H(\theta)$ con los puntos más característicos, según los cuales $\frac{\partial H}{\partial \theta} = 0$; puntos que juegan un papel de importancia en el caso del espectro de RPE para una muestra policristalina, como se verá más adelante.

$$\text{para la transición } |3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle \quad \frac{\partial H}{\partial \theta} = 0 \quad \theta = 0^\circ, 90^\circ$$

$$\text{para la transición } |1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle \quad \frac{\partial H}{\partial \theta} = 0 \quad \theta = 0^\circ, 42^\circ \text{ y } 90^\circ$$

$$\text{para la transición } |-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle \quad \frac{\partial H}{\partial \theta} = 0 \quad \theta = 0^\circ, 90^\circ$$

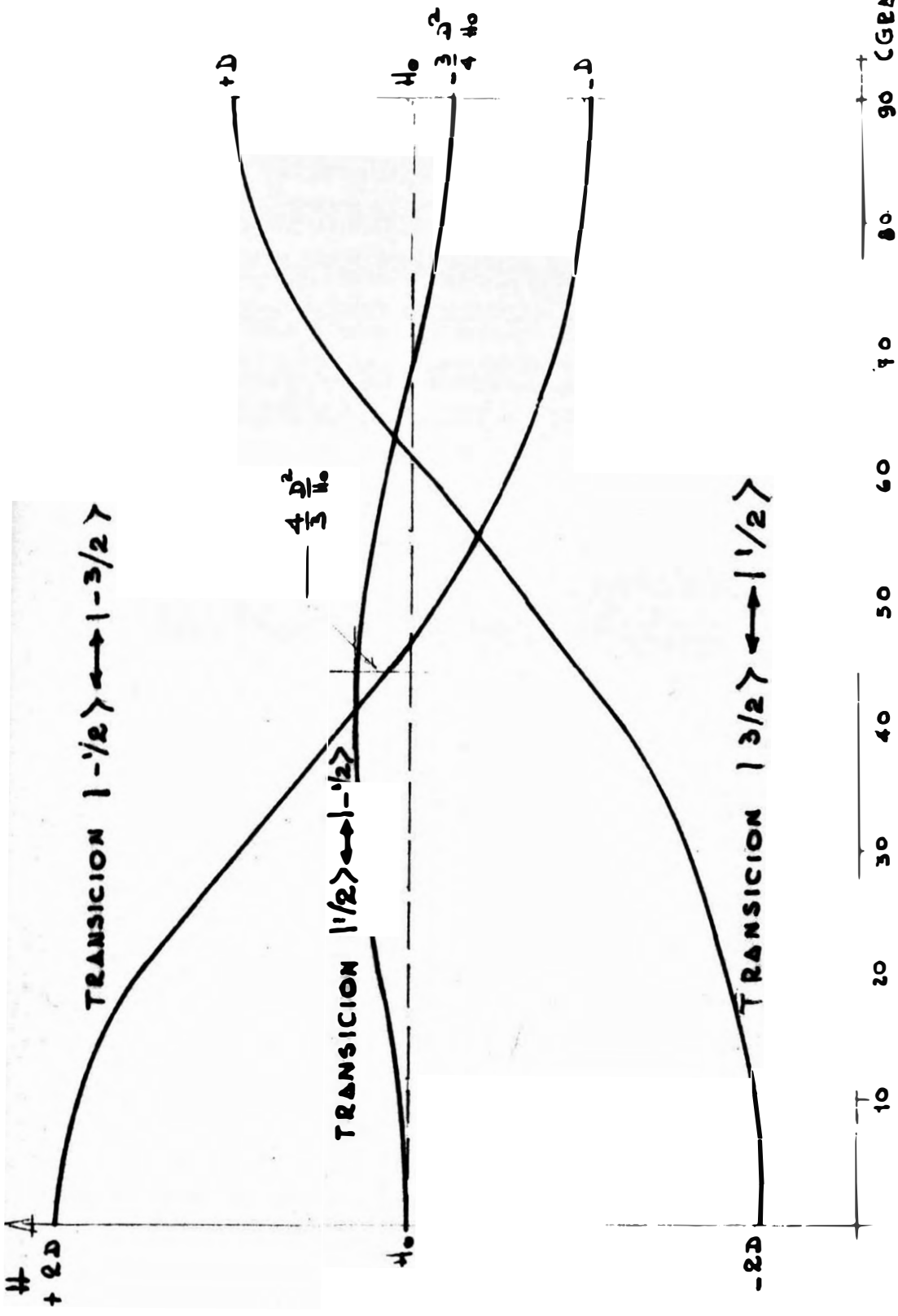


FIG. 3 - DEPENDENCIA ANGULAR DE LOS CAMPOS MAGNETICOS DE TRANSICION

5.3 Forma de la línea de un espectro de R.P.E. de una muestra policristalina

En el capítulo anterior se puso de manifiesto la dependencia del Hamiltoniano de Spín con el ángulo establecido entre el campo magnético y el eje cuaternario identificado como eje Z para el caso de un monocristal. En una muestra policristalina existen numerosos monocristales orientados al azar lo cual implica que el ángulo " θ " se halla presente en un rango $0 < \theta < \pi$. A fin de establecer un criterio estadístico de distribución de los microcristales en cuanto a la orientación de sus ejes principales, se asumió que la probabilidad de encontrar un microcristal en el intervalo θ a $\theta + d\theta$ es proporcional al área de un anillo de espesor $rd\theta$ y de radio $r\sin\theta$. (Ver figura 4), de donde se deduce:

$$dA = (2\pi r \sin \theta) \quad rd\theta = 2\pi r^2 \sin \theta \, d\theta$$

$$dN \propto 2\pi r^2 \sin \theta \, d\theta \qquad dN = \frac{N_0}{2} \sin \theta \, d\theta \qquad (6)$$

con $0 \leq \theta \leq \pi$ y N_0 = número total de microcristales en la muestra. La relación (6) implica la presencia de un factor de "peso" $\sin \theta$; cuya elección desde un punto de vista cualitativo es acertada ya que la probabilidad de orientación de los microcristales es mayor según el plano ecuatorial ($\sin\theta = 1$) y alcanza su valor mínimo para orientaciones paralelas al eje polar ($\sin\theta = 0$) (figura 5).

A fin de interpretar teóricamente la forma de la línea de la muestra policristalina, se consideró que ésta proviene de la superposición de todas las líneas de los espectros de R.P.E. que ocurren a nivel de cada uno de los monocristales; involucrando en esta superposición el factor de peso: $\text{sen}\theta$. Proceso también denominado de convolución. Llamando $Y'(H)$ a la 1° derivada de la línea; tendremos por lo tanto:

$$Y'(H) = \sum_{M_j} \int_0^\pi f' \left(\frac{H - H_m(\theta)}{\Delta H_i} \right) \text{sen } \theta \, d\theta$$

con:

$H_m(\theta)$ = campo magnético de resonancia dependiente del ángulo θ y del número cuántico M_j

$f' \left(\frac{H - H_m(\theta)}{\Delta H_i} \right)$ = 1° derivada de una línea gaussiana o lorentziana.

ΔH_i = ancho de línea correspondiente a una línea gaussiana o lorentziana.

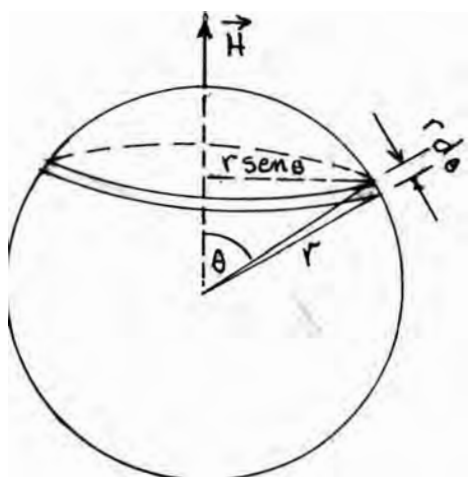
Se indica gráficamente en la Fig. 6 los pasos seguidos a fin de obtener la forma de la línea de una sustancia policristalina. Tratando de hacer comprensible la superposición sólo se han considerado las transiciones $|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$ y sin involucrar el término de estructura hiperfina. Así mismo este estudio que tiene un carácter principalmente cualitativo, no tiene en cuenta ni el ancho, ni la intensidad de las líneas de resonancia provenientes de los microcristales.

En (I) se muestra los campos magnéticos de transición dependientes del ángulo θ .

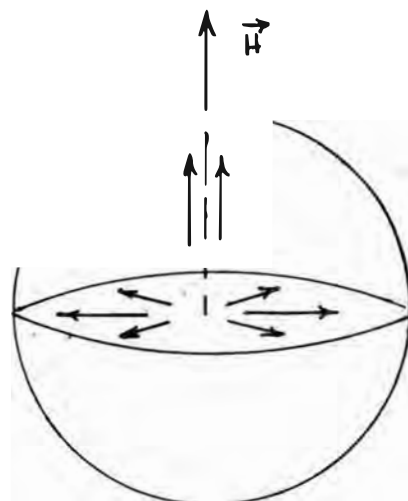
En (II) se realiza la superposición incorporando el factor de peso: $\text{sen}\theta$ obteniendo la forma de la línea del espectro de R.P.E.

En (III) se muestra la derivada del diagrama anterior y la presencia de las líneas de resonancia observables.

Es importante destacar aquellos puntos del diagrama = (I) según los cuales $\frac{\partial H}{\partial \theta} = 0$, ya que a estos ángulos corresponde las líneas de Resonancia observables en el espectro del polvo.



AREA ASOCIADA A LA
INTERPRETACION ESTADISTICA
DEL FACTOR DE "PESO" $\text{sen}\theta$
Fig. 4



PROBABILIDAD DE
ORIENTACION DE LOS
MICROCRIETALES
Fig. 5

El análisis anterior que se ha simplificado al considerar sólo las transiciones $|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$ $|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$; nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

Las líneas del espectro de R.P.E. observables son los que ocurren en las siguientes orientaciones:

Angulo	Transición	Campo
$\theta = 0^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$H = H_0 - 2D$
	$ 1/2\rangle \leftrightarrow -1/2\rangle$	$H = H_0$
	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$H = H_0 + 2D$
$\theta = 90^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$H = H_0 + D$
	$ 1/2\rangle \leftrightarrow -1/2\rangle$	$H = H_0 - \frac{3}{4} \frac{D^2}{H_0}$
	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$H = H_0 - D$
$\theta = 42^\circ$	$ 1/2\rangle \leftrightarrow -1/2\rangle$	$H = H_0 + \frac{4}{3} \frac{D^2}{H_0}$

El desdoblamiento de estas líneas por efecto de término de estructura hiperfina en el caso del ión Mn^{4+} ; trae como consecuencia que sean perfectamente identificables sólo las transiciones:

$\theta = 0^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$H = H_0 - 2D$
	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$H = H_0 + 2D$
$\theta = 90^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$H = H_0 + D$
	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$H = H_0 - D$

Dependiendo de la relación D/H_0 , las tres restantes se van a solapar, no permitiendo una cómoda identificación, a excepción de la transición $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ $\theta = 90^\circ$ la de mayor intensidad.

En el caso del ión Cr^{3+} con spin nuclear $I = 0$ la identificación de las 7 transiciones se hace más visible.

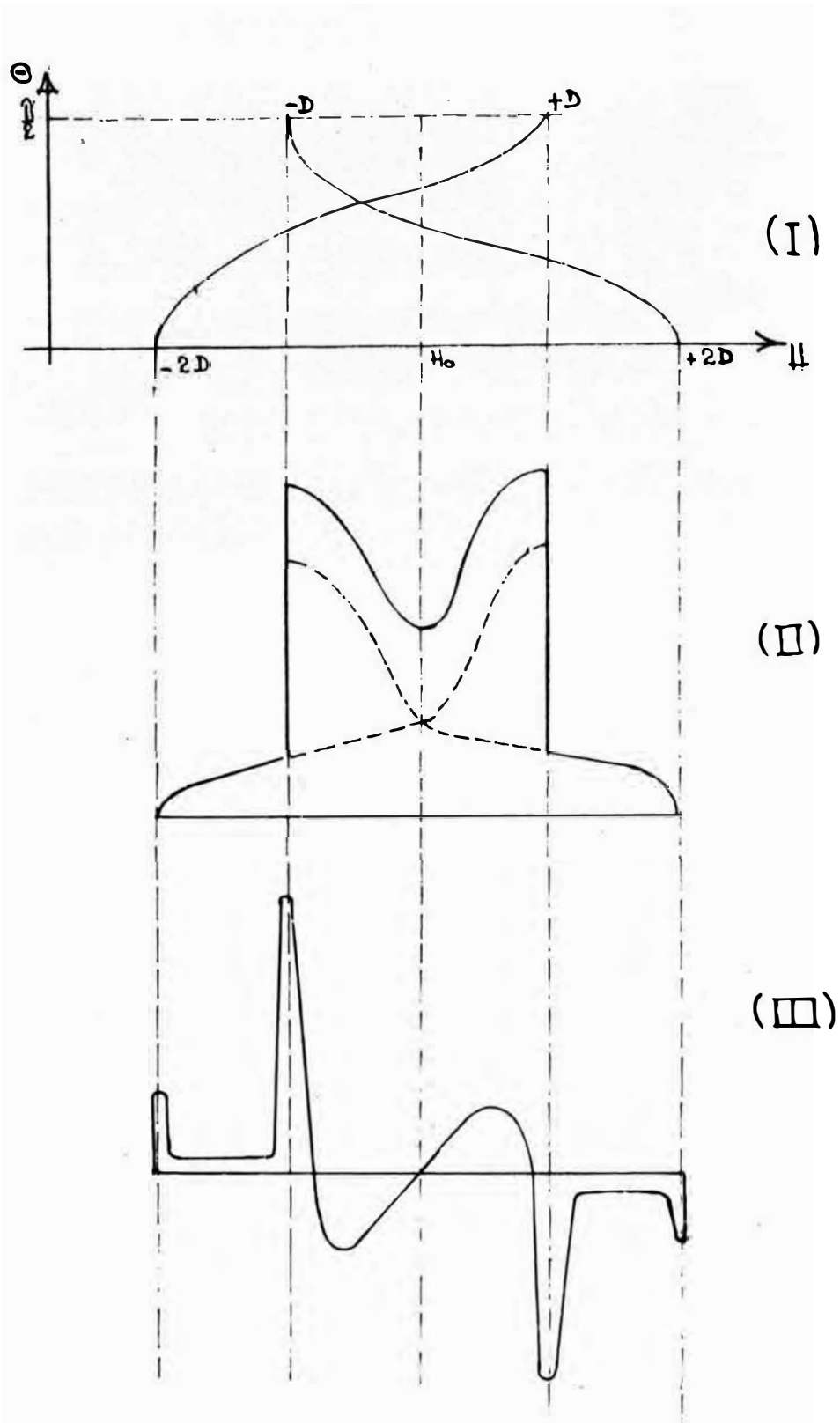


FIG. 6 - FORMA DE LA LINEA DE UN ESPECTRO DE R.P.E.
PARA UNA MUESTRA POLICRISTALINA
ESTABLECIDA COMO LA ENVOLVENTE DE
LAS LINEAS DE RESONANCIA DE UN
MONOCRISTAL

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 Ion Mn⁴⁺

6.1.1 Determinación de los parámetros g y D

Analizando el espectro de R.P.E., se identificaron en primer lugar 4 grupos de 6 líneas cada uno, correspondientes a las transiciones $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$. Luego se determinó para cada grupo un campo magnético de transición promedio, calculando la media aritmética de los campos correspondientes a cada línea, Así se halló:

$\theta = 0^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$\langle H \rangle = 1637$	Gauss
$\theta = 90^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$\langle H \rangle = 4251$	"
$\theta = 0^\circ$	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$\langle H \rangle = 5136$	"
$\theta = 90^\circ$	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$\langle H \rangle = 2539$	"

Aplicando las relaciones deducidas en (5.3) por teoría de perturbaciones, junto con los valores anteriores, se planteó el siguiente juego de ecuaciones:

$\theta = 0^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$H_0 - 2D = 1637$	Gauss
	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$H_0 + 2D = 5136$	"
$\theta = 90^\circ$	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$H_0 + D = 4251$	"
	$ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$H_0 - D = 2539$	"

Cuya valor arroja:

para $\theta = 0^\circ$	3387	Gauss	D = 875	Gauss
para $\theta = 90^\circ$	3395	"	D = 856	"

Como valor inicial del parámetro D se eligió el promedio de los valores anteriores $D = 865 \pm 10$ gauss.

Calculando H_0 se evaluó el parámetro g , partiendo de la definición

$$h\nu = g\beta H_0 = g'\beta H'_0 \quad g = 2.0036 \times \frac{3363}{3390 \pm 10} = 1.988 \pm 0.005$$

con g' y H'_0 valores correspondientes al ión libre, por lo tanto como valores iniciales para este parámetro se partió con:

$$g_{//} = g_{\perp} = 1.98 \pm 0.005$$

Los resultados anteriores permiten establecer que son similares a los observados en otros cristales semejantes (caso de los dióxidos). De las 2 orientaciones tenidas en cuenta (0° y 90°) los cálculos efectuados para 0° son de mayor exactitud, por ser la matriz del H. de Spin correspondiente a esta orientación diagonal, tanto los niveles de energía como los campos magnéticos de transición se determinan de modo exacto; los cálculos así efectuados, por otra parte coinciden con los obtenidos por teoría de perturbaciones. Es necesario también recalcar que el parámetro D ha sido considerado arbitrariamente positivo; por razones de carácter experimental no ha sido posible establecer co

correctamente su signo. Se muestra en la fig. 7 el espectro del ión Mn^{4+} en anatasa a temperatura ambiente, con la posición de las líneas empleadas en la determinación de los parámetros del H. de Spin.

6.1.2 Determinación del parámetro de estructura hiperfina

En el cálculo de los parámetros D y g se hizo abstracción de la estructura hiperfina; a continuación con la inclusión de dicho término y empleando métodos de aproximación se estudiará el desdoblamiento de las líneas de la estructura fina; deduciendo al mismo tiempo criterios que van a conducir a la determinación del parámetro A.

Para un sistema con simetría axial y considerando sólo las interacciones Zeeman e hiperfina, Abragam & Bleaney^{*16} determinan mediante la teoría de perturbaciones al 2° orden la energía del estado $|M, m\rangle$

$$W(M, m) = g\beta HM + Am \left[M + (A_{\parallel} A_{\perp}^2 / 2 A^2 G) \right] \{ M^2 - S(S+1) \} + \\ + (A_{\parallel}^2 + A^2) (A_{\perp}^2 / 4 A^2 G) M \{ I(I+1) - m^2 \} - \\ \left[(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2) / 8 A^2 G \right] (g_{\parallel} g_{\perp} / g^2) \text{sen}^2 2\theta \quad] Mm^2 \text{ con } G=g\beta H$$

de donde podemos deducir que la transición $|M, m\rangle \leftrightarrow |M-1, m\rangle$ requiere un quantum de energía

$$h\nu = g\beta H + Am \left\{ 1 + (A_{\parallel} A_{\perp}^2 / 2 A^2 G) (2M - 1) \right\} + \\ + (A_{\parallel}^2 + A^2) (A_{\perp}^2 / 4 A^2 G) \{ I(I+1) - m^2 \} + \left[(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2 / 8 A^2 G \right] \\ (g_{\parallel} g_{\perp} / g^2) \text{sen}^2 2\theta \quad]$$

En nuestro caso para: $g_{\perp} = g_{\parallel} = g \quad I = 5/2$
 $A_{\perp} = A_{\parallel} = A$

$$h\nu = g\beta H_0 = g\beta H + mA \left\{ 1 + \frac{A}{2G} (2M-1) \right\} + \frac{A^2}{2G} \left\{ \frac{35}{4} - m^2 \right\}$$

$$H_0 = H + mA \left\{ 1 + \frac{A}{2H} (2M-1) \right\} + \frac{A^2}{2H} \left\{ \frac{35}{4} - m^2 \right\}$$

$$H = H_0 - mA - \frac{mA^2}{2H} (2M-1) - \frac{A^2}{2H} \left\{ \frac{35}{4} - m^2 \right\}$$

Nota.- En las 2 últimas relaciones se ha hecho el reemplazo $A/g\beta \rightarrow A$ resultando para las transiciones $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$

$$H = H_0 - mA - \left(\frac{35}{4} - m^2 \right) \frac{A^2}{2H} + \frac{mA^2}{H}$$

para la transición $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$

$$H = H_0 - mA - \left(\frac{35}{4} - m^2 \right) \frac{A^2}{2H}$$

Por la aplicación de las fórmulas anteriores, se indica en los siguientes esquemas Figs. 7 y 8 el desdoblamiento de las líneas de resonancia por efecto de la interacción hiperfina.

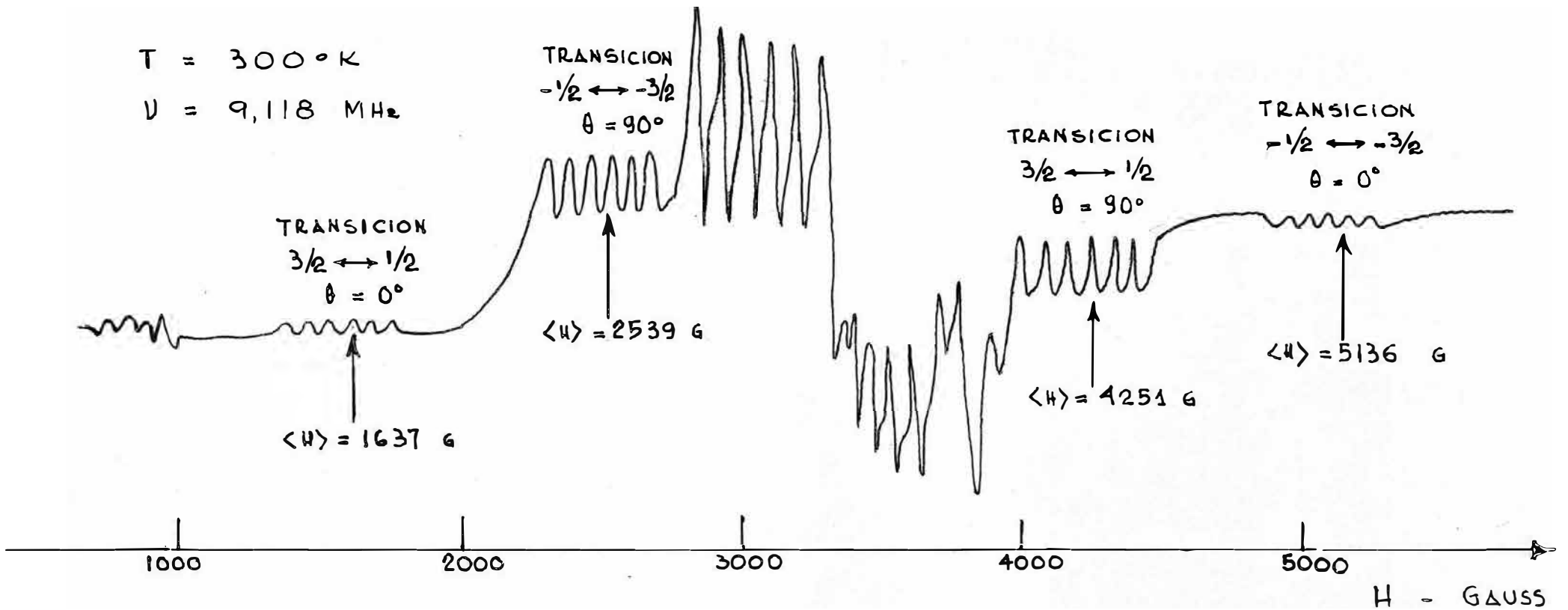


FIG.7 ESPECTRO R.P.E. DEL ION Mn^{4+} EN ANATASA POLICRISTALINA
POSICION DE LAS LINEAS EMPLEADAS EN LA DETERMINACION
DE LOS PARAMETROS DEL HAMILTONIANO DE SPIN

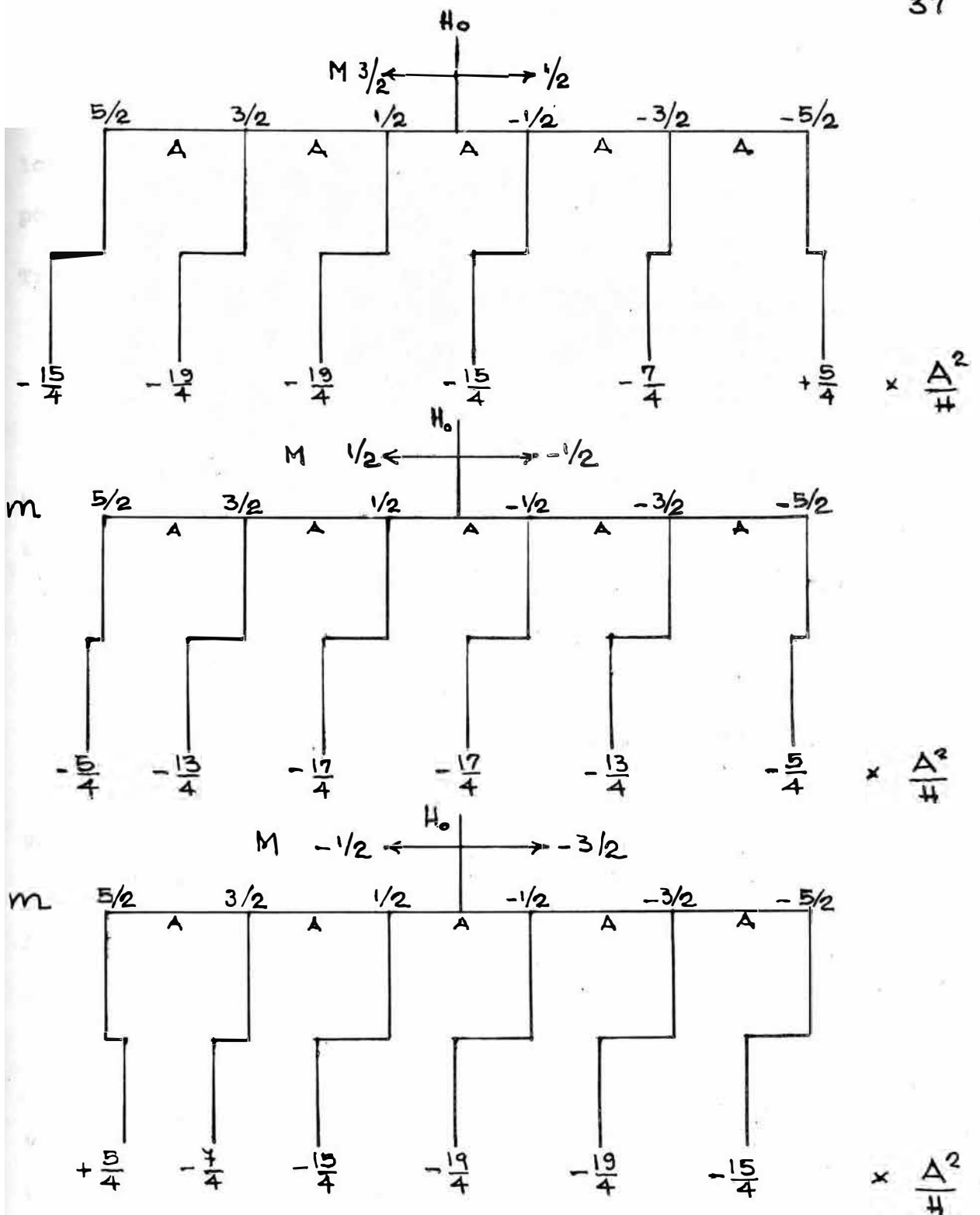


FIG. 8 - DESDOBLAMIENTO Y DESPLAZAMIENTO
DE LAS LINEAS DE RESONANCIA POR EFECTO
DE LA INTERACCION HIPERFINA, VALORES
DEDUCIDOS POR LA TEORIA DE PERTURBACIONES.

Empleando los resultados anteriores, se hallaron los incrementos $\Delta H = H_m - H_{m-1}$ y luego su promedio para cada grupo de 6 líneas.

$$\text{Transición } |3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle \quad \langle \Delta H \rangle = A + \frac{3}{5} \frac{A^2}{H} \quad (7)$$

$$\text{" } |1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle \quad \langle \Delta H \rangle = A \quad (8)$$

$$\text{" } |-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle \quad \langle \Delta H \rangle = A - \frac{A^2}{H} \quad (9)$$

De la posición de las líneas en el espectro de R.P.E., se halló

$$\text{transición } |3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle \quad \theta = 0^\circ \langle \Delta H \rangle = 79.6 \text{ Gauss} \quad \langle H \rangle = 1637 \text{ Gauss}$$

$$\text{" } |-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle \quad \theta = 0^\circ \langle \Delta H \rangle = 75.2 \quad \text{" } \langle H \rangle = 5136 \quad \text{"}$$

$$\text{" } |3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle \quad \theta = 90^\circ \langle \Delta H \rangle = 76.8 \quad \text{" } \langle H \rangle = 4251 \quad \text{"}$$

$$\text{" } |1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle \quad \theta = 90^\circ \langle \Delta H \rangle = 74.0 \quad \text{" } \langle H \rangle = 3206 \quad \text{"}$$

$$\text{" } |-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle \quad \theta = 90^\circ \langle \Delta H \rangle = 74.8 \quad \text{" } \langle H \rangle = 2539 \quad \text{"}$$

Reemplazando estos valores en (7), (8), (9) y resolviendo las ecuaciones de 2° grado, se obtuvo para las raíces positivas:

$$A = 79.6, \quad 75.2, \quad 76.8, \quad 74.0, \quad 74.8 \text{ Gauss}$$

Se optó por considerar en promedio $A_{\#} = A_1 = 75 \pm 2 \text{ Gauss}$

Utilizando el valor anterior se efectuaron varias verificaciones las cuales pusieron de manifiesto pequeñas discrepancias entre los valores teóricos y los experimentales, dentro del orden de magnitud del término: $\frac{A^2}{H}$; lo que obligó entre otros motivos a ir a la solución exacta del Hamiltoniano de Spin.

Matriz del Hamiltoniano de Spin

Con el propósito de calcular exactamente

- los parámetros del H. de Spin
- los niveles de energía
- los campos magnéticos de transición

se procedió en primer lugar, a determinar la matriz del H. de Spin; evaluando sus elementos en la base $|S, I, m_S, m_I\rangle$ o $|m_S, m_I\rangle$ en notación simplificada. La dimensión va a ser igual a $(2S+1) \times (2I+1)$; resultado del producto directo de las matrices correspondientes a los operadores del momento angular de Spin electrónico y del Spin nuclear; operadores pertenecientes a espacios vectoriales diferentes.

Haciendo uso de las relaciones:

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}; \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$$

el H. de Spin va a quedar expresado:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS_z + \frac{D}{2} \left(3 \frac{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta}{g^2} - 1 \right) \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) - \\ & - D \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp} \sin \theta \cos \theta}{g^2} \right) \left(\frac{S_+ S_z}{2} + \frac{S_- S_z}{2} + \frac{S_z S_+}{2} + \frac{S_z S_-}{2} \right) + \\ & + \frac{D}{4} g_{\perp}^2 \sin^2 \theta (S_+^2 + S_-^2) + AS_z I_z + \frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{A} \left(\frac{S_+ I_+}{4} + \frac{S_+ I_-}{4} + \frac{S_- I_+}{4} + \frac{S_- I_-}{4} \right) \\ & + A_{\perp} \left(-\frac{S_+ I_+}{4} + \frac{S_+ I_-}{4} + \frac{S_- I_+}{4} + \frac{S_- I_-}{4} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}{A} \right) \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right) \sin 2\theta \\ & \left(\frac{S_+ I_z}{2} + \frac{S_- I_z}{2} \right) \end{aligned}$$

Por tratarse de una matriz hermítica y real resulta simétrica y por lo tanto bastará expresar el H. de Spin en función de aquellos operadores cuyos elementos de matriz se encuentren en la diagonal superior.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & g\beta H S_z + \frac{D}{2} \left(3 \frac{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta}{g^2} - 1 \right) (S_z^2 - S(S+1)) - D \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{2g^2} \sin \theta \cos \theta \right) \\
 & (S_+ S_z + S_z S_+) \\
 & + \left(\frac{D}{4} \frac{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}{g^2} \right) (S_+^2) + A S_z I_z + \left(\frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{4A} - \frac{A_{\perp}}{4} \right) (S_+ I_+) + \\
 & + \left(\frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{4A} + \frac{A_{\perp}}{4} \right) (S_- I_+) - \left(\frac{A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2}{4A} \right) \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp} \sin 2\theta}{g^2} \right) (S_+ I_z)
 \end{aligned}$$

Se indica a continuación la matriz del H. de Spin en el caso del ión Cr^{3+} , con dimensión 4×4 resultado de los valores $S = 3/2$ $I = 0$

$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$
$\frac{3}{2} g\beta H + M$	$-2\sqrt{3} P$	$2\sqrt{3} Q$	0
	$\frac{g\beta H}{2} - M$	0	$2\sqrt{3} Q$
		$-\frac{g\beta H}{2} - M$	$2\sqrt{3} P$
			$-\frac{3}{2} g\beta H + M$

$$M = \frac{D}{2} \left(3 \frac{g_{\parallel}^2}{2} \cos^2 \theta - 1 \right)$$

$$= D \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \sin \theta \cos \theta \right)$$

$$Q = \frac{D}{4} \frac{g_{\perp}^2}{g^2} \sin^2 \theta$$

En el caso del ión Mn con valores $S = 3/2$,

$I = 5/2$, se obtiene una matriz de dimensión 24×24 ; la cual se indica a continuación dividida en dos partes, en primer lugar la matriz correspondiente al término Zeeman más el término de estructura fina en producto directo con la matriz identidad (dimensión 6×6) a fin de establecer la dimensión del conjunto igual a 24×24 ; a continuación se indica la matriz correspondiente a la estructura hiperfina (dimensión 24×24).

$$\begin{array}{cccc} \frac{3}{2}g\beta H + M & -2\sqrt{3} P & 2\sqrt{3} Q & 0 \\ & \frac{g\beta H}{2} - M & 0 & 2\sqrt{3} Q \\ & & -\frac{g\beta H}{2} - M & 2\sqrt{3} P \\ & & & -\frac{3}{2}g\beta H - M \end{array} \times \begin{array}{cccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

1ª PARTE DE LA MATRIZ DEL HAMILTONIANO DE SPIN: TÉRMINO ZEEMAN + ESTRUCTURA FINA

$$X = \frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{4A} - \frac{A_{\perp}}{4}$$

$$Y = \frac{A_{\parallel} A_{\perp}}{4A} + \frac{A_{\perp}}{4}$$

$$Z = \frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)}{4A} \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \sin 2\theta \right)$$

Solución del Hamiltoniano de Spin

Continuando con la solución exacta del H. de Spin y con la finalidad sobretodo de resolver una matriz de dimensión 24×24 que se presenta en el caso del ión Mn^{4+} ; se preparó un programa de computación electrónica en lenguaje Fortran IV cuyo detalle se muestra en el apéndice correspondiente. En términos generales se puede decir que, como datos de entrada opera con los valores de los parámetros: g_{\parallel} , g_{\perp} , D , A_{\parallel} , A_{\perp} y el ángulo de orientación θ . Los cálculos que realiza son los siguientes:

- Evaluar los elementos de la matriz del H. de Spin.
- Diagonalizar la matriz permitiendo obtener los niveles de energía.
- Determinar los campos magnéticos de transición; cálculo que se llevó a cabo por medio de una interpolación lineal seguida de una interpolación cuadrática.

Con los valores aproximados de los parámetros del ión Mn^{4+} determinados en (6.1.1) y (6.1.2), por medio de la teoría de perturbaciones se procedió a continuación a emplear el programa de computación determinando en primer lugar:

- Niveles de energía.
- Campos magnéticos de transición (de aquí en adelante los denominaremos Campos Teóricos 1: HT1)

correspondientes a 30 líneas del espectro, según las siguientes orientaciones:

6 líneas transición	$ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$\theta = 0^\circ$
6 líneas	" $ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$\theta = 0^\circ$
6 líneas	" $ 3/2\rangle \leftrightarrow 1/2\rangle$	$\theta = 0^\circ$
6 líneas	" $ -1/2\rangle \leftrightarrow -3/2\rangle$	$\theta = 90^\circ$
6 líneas	" $ 1/2\rangle \leftrightarrow -1/2\rangle$	$\theta = 90^\circ$

Éstas últimas son las de mayor intensidad.

A fin de obtener valores más exactos para los parámetros del H. de Spin, se preparó un 2° programa de computación electrónica, para lo cual se dieron los siguientes pasos:

- 1.- Por confrontación de los valores de los campos magnéticos de transición (HT1) con los campos experimentales, se incrementaron los parámetros del H. de Spin.
- 2.- Con los parámetros del H. de Spin incrementados, se determinó un 2° conjunto de 30 campos magnéticos de transición; a los que se denominó Campos Teóricos 2: HT2.
- 3.- Considerando que cada campo magnético de transición es función de los 5 parámetros del H. de Spin y del ángulo de orientación θ : $H = H(g_{\parallel}, g_{\perp}, D, A_{\parallel}, A_{\perp}, \theta)$.

Para θ constante la función anterior la podemos expandir según una serie de Taylor en torno de los valores iniciales de los parámetros:

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^5 \left. \frac{\partial H}{\partial x_i} \right|_{x_{i0}} \Delta x_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^5 \left. \frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_{i0}, x_{j0}} \Delta x_i \Delta x_j + \dots$$

en donde:

x_i = símbolo que identifica a un parámetro cualquiera.

x_{i0} = valor inicial de un parámetro.

Δx_i = incremento de los parámetros = $x_i - x_{i0}$

H = campo magnético de transición experimental.

H_0 = HT1 = Campo magnético teórico 1.

Considerando los dos primeros términos de la serie suficiente aproximación

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^5 \left. \frac{\partial H}{\partial x_i} \right|_{x_{i0}} \Delta x_i \quad (10)$$

las derivadas se pueden calcular a partir de la relación aproximada:

$$\frac{H}{x_i} \approx \frac{\Delta H}{\Delta x_i} = \frac{HT2 - HT1}{x_i - x_{i0}}$$

4.- En la relación (10), Δx_i aparece como una incógnita a ser determinada; su valor deducido nos va permitir obtener un resultado más aproximado del parámetro x_i

$$x_i = x_{i0} + \Delta x_i$$

Como es necesario ajustar 5 parámetros y existen 30 líneas; la aplicación de la relación (10) a cada línea va a conducir a establecer un sistema de ecuaciones lineales superabundan-

te, de 30 ecuaciones con 5 incógnitas; la solución óptima a este sistema se halló empleando el método de los mínimos cuadrados; estos cálculos conjuntamente con las indicadas en los párrafos anteriores fueron efectuados mediante un 2º programa titulado "ajuste lineal de los parámetros por el método de los mínimos cuadrados" y cuyo detalle se indica en el apéndice.

6.1.5 Evaluación de la valencia del ión Mn

De la observación de los espectros de R.P.E. de la anatasa policristalina impurificada con Manganeso, surgió la posibilidad de explicarlos considerando como centros paramagnéticos al ión Mn^{4+} o al ión Mn^{2+} , por poseer ambos el mismo spin nuclear $I = 5/2$. Se fundamenta a continuación desde el punto de vista de la Resonancia Magnética Electrónica la elección que se hizo en el párrafo 4.1 del ión Mn^{4+} como impureza sustitucional del Ti^{4+} ; por otras razones.

El ion Mn^{2+} con spin electrónico $S = 5/2$ y spin nuclear $I = 5/2$ en sustitución del Ti^{4+} , va a interactuar con un campo cristalino octaédrico de simetría cúbica con distorsión axial a lo largo del eje tetragonal en consecuencia aumentará el número de operadores en el término de estructura fina de acuerdo a lo que se explicó en el párrafo 4.3 y sin tener en cuenta la estructura hiperfina el Hamiltoniano va a estar constituido por:

$$\beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \frac{D}{3} O_2^0 + \left(O_4^0 + 5 O_4^4 \right) + \frac{F}{180} O_4^0$$

sin tener en cuenta el término de estructura hiperfina.

Considerando al término Zeeman como el predominante y que los parámetros a y F generalmente son muy pequeños en comparación con el parámetro D ; Abragam & Bleaney* 16 presentan la solución del H. de Spin hecha por Trenam & Bleaney, mediante el empleo de la teoría de perturbaciones al 2° orden en los términos D y A y de 1° orden en el término F . Para transiciones con $\Delta M = \pm 1$ (consideradas éstas las de mayor intensidad) los campos de transición que obtienen se detalla en la siguiente tabla.

TABLA N° 1 - Campos de Transición Ion Mn^{2+}

Transición	Orientación	Campo de transición Teoría de perturbaciones
$ \pm 5/2\rangle \leftrightarrow \pm 3/2\rangle$	0°	$H = H_0 + \left\{ 4D + 2a + \frac{4}{3} F \right\}$
$ \pm 3/2\rangle \leftrightarrow \pm 1/2\rangle$	0°	$H = H_0 + \left\{ 2D - 5/2a - 5/3 F \right\}$
$ +1/2\rangle \leftrightarrow -1/2\rangle$	0°	$H = H_0$
$ \pm 5/2\rangle \leftrightarrow \pm 3/2\rangle$	90°	$H = H_0 + \left\{ -2D + 2a + F/2 \right\} + D^2/H_0$
$ \pm 3/2\rangle \leftrightarrow \pm 1/2\rangle$	90°	$H = H_0 + \left\{ -D - 5/2a - 5/8F \right\} - \frac{5}{4} \frac{D^2}{H_0}$
$ 1/2\rangle \leftrightarrow -1/2\rangle$	90°	$H = H_0 - 2D^2/H_0$

Por un análisis similar al efectuado en el caso del ion Mn^{4+} en anatasa policristalina, el espectro de R.P.E. del ion Mn^{2+} con spin electrónico $S = 5/2$ en la misma sustancia, se compondrá de 2 conjuntos de 5 líneas cada uno, correspondientes a las orientaciones 0° y 90° . En cada conjunto las intensidades relativas de las líneas estarán aproximadamente en la proporción 5: 8: 9: 8: 5. Con la finalidad de interpretar el espectro por medio de la presencia del ion Mn^{2+} , se procedió a la eventual identificación de las líneas de transición, siguiendo para ello 2 criterios.

I Considerar a las líneas extremas del espectro como transiciones $|+3/2\rangle \leftrightarrow |+1/2\rangle$ para $\theta = 0^\circ$; según este criterio los parámetros D , g_{\parallel} , y g_{\perp} serán análogos a los deducidos para el ion Mn^{4+} , por lo tanto en un primer tanteo se partió con los valores

$$D = 880 \text{ gaus} \qquad g_{\perp} = 1.9885 \qquad g_{\parallel} = 1.9864$$

Empleando el programa de computación fueron calculados los 10 campos de transición (indicados en la tabla No. 2), procediendo luego a evaluar los parámetros a y F , mediante las fórmulas deducidas por teoría de perturbaciones, previo reemplazo en esas relaciones de los campos de transición experimentales y de los deducidos por el programa de computación. Los resultados que se obtuvieron fueron:

$$\text{para las líneas 1 y 6} \quad \frac{a}{2} + \frac{F}{3} = 2 \quad (11)$$

$$\text{para las líneas 2} \quad \frac{a}{2} + \frac{F}{8} = 20 \quad (12)$$

$$\text{para las líneas 5} \quad \frac{a}{2} + \frac{F}{8} = -90 \quad (13)$$

para la línea 3 se dedujo simplemente una discrepancia entre el valor experimental y el teórico $\Delta H = 3237 - 3082 = 155 \text{ g.}$

De estos cálculos se saca las siguientes conclusiones:

Es imposible hallar un juego de valores para D , a , y F compatibles con las ecuaciones (11) (12) (13). A fin de ajustar se ría necesario disminuir el parámetro D , lo cual traería consigo un desajuste en cuanto a las líneas (2) y (5); por lo que se deduce no existe un juego de parámetros capaces de explicar el espectro.

Un segundo problema se presenta al no observarse en el espectro las líneas correspondientes a las transiciones $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ para $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$, no obstante que la intensidad de estas líneas es comparable con la intensidad de las otras líneas. Todos los resultados negativos llevan a descartar la posibilidad de explicar el espectro mediante la presencia del ión Mn^{2+} con los parámetros que se ha mencionado.

II. Se considera a las líneas extremas del espectro como transiciones $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ para $\theta = 0^\circ$; según este nuevo criterio el parámetro D se reduce aproximadamente a la mitad del valor hallado para el ion Mn^{4+} . Por ello en un primer tanteo se partió con

$$D = 440 \text{ gauss}$$

$$g_{\perp} = 1.9885$$

$$g_{\parallel} = 1.9864$$

Ig al al caso anterior se procedió a calcular los 10 campos de transición (ver Tabla No. 2) y a partir de los campos experimentales evaluar los parámetros a y F . Del ajuste de las líneas:

$$(1) \text{ y } (6) \text{ se deduce: } a + \frac{2F}{3} = 6 \quad (14)$$

$$(5) \text{ se tiene: } a + \frac{F}{4} = -27 \quad (15)$$

$$(2) \text{ se halla: } a + \frac{F}{4} = -23 \quad (16)$$

Para la línea (3) de comparar los campos se obtiene una discrepancia $\Delta H = 3237 - 3313 = -76$ gauss.

Por estos resultados se puede ver que es factible hallar un par de valores a y F que sean compatibles con las ecuaciones (14) (15) (16). En cuanto a la línea (3) anular la discrepancia significará aumentar el valor del parámetro D , con el consiguiente efecto negativo sobre las líneas (2) y (5). De todos modos es factible en el presente caso encontrar un juego de parámetros D , a , y F que permitan evaluar los campos de transición dentro de un error razonable. Pero, el mayor problema se da en la ausencia en el espectro de las transiciones $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ para $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$, no obstante ser la intensidad de estas líneas mayor a la de las transiciones $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$. Estas razones llevan a descartar nuevamente al ion Mn^{2+} como centro paramagnético y aceptar definitivamente y sin ninguna ambigüedad al ion Mn^{4+} como la valencia de la impureza sustitucional del Ti^{4+} en la anatasa.

TABLA N° 2 = Campos de transición, valores calculados mediante el Programa de Computación ion Mn

Transición	Campo Experimental	Ion Mn ⁴⁺		Ion Mn ²⁺		Ion Mn ²⁺	
		D = 880	D = 440	D = 880	D = 440	D = 880	D = 440
		$g_{\parallel} = 1.9864$	$g_{\perp} = 1.9885$	$g_{\parallel} = 1.9864$	$g_{\perp} = 1.9885$	$g_{\parallel} = 1.9864$	$g_{\perp} = 1.9885$
0° 5/2> ↔ 3/2>						1666	(1)
3/2> ↔ 1/2>	1674 (1)	1667 (1)		1666 (1)		2546	
1/2> ↔ -1/2>		3426 (4)		3426 (4)		3426	(4)
-1/2> ↔ -3/2>	5174 (6)	5185 (6)		5185 (6)		4306	
-3/2> ↔ -5/2>				6944		5186	(6)
90° 5/2> ↔ 3/2>				5289		4341	(5)
3/2> ↔ 1/2>	4286 (5)	4288 (5)		3836 (5)		3772	
1/2> ↔ -1/2>	3237 (3)	3242 (3)		3082 (3)		3314	(3)
-1/2> ↔ -3/2>	2573 (2)	2579 (2)		2469 (2)		2936	
-3/2> ↔ -5/2>				2027		2619	(2)

6.2 Parámetros del Hamiltoniano de Spin correspondientes al ion Cr³⁺

En el caso de este ion con spin electrónico y nuclear $S = 3/2$ e $I = 0$ respectivamente, la solución del H. de Spin se simplifica marcadamente por la ausencia de la estructura hiperfina; la matriz representativa se reduce a una dimensión de 4x4;

resultando diagonal para la orientación $\theta = 0^\circ$ y de diagonalización casi inmediata para $\theta = 90^\circ$.

Aplicando criterios establecidos para el ión Mn^{4+} , como primer paso se identificaron las 7 líneas características del espectro de R.P.E. del ion Cr^{3+} en la anatasa policristalina, determinando los campos de transición experimentales correspondientes; estos valores obtenidos a temperatura ambiente y a baja temperatura se indican en la siguiente tabla. Se acompaña una columna con los campos de transición deducidos por medio de la teoría de perturbaciones conforme se trató en (5.3).

TABLA N° 3 Posición de las líneas de resonancia ión Cr^{3+}

Transición	θ	N° línea	Campo experim.		Campo Teoría de Perturbación
			T 300°K = 9,113.4Mhz	T = 77° K. f = 9,115.5Mhz	
$3/2 \leftrightarrow 1/2$	0°	1	2493.8 gauss	2602.3 gauss	1) $H = H_0 - 2D$ (17)
$3/2 \leftrightarrow -1/2$	90°	2	2877.1	2933.7	2) $H = H_0 - D$ (18)
$1/2 \leftrightarrow -1/2$	90°	3	3257.9	3269.6	3) $H = H_0 - \frac{3}{4} \frac{D}{H_0}$ (19)
$1/2 \leftrightarrow 1/2$	0°	4	3303.8	3306.6	4) $H = H_0$ (20)
$1/2 \leftrightarrow -1/2$	42°	5	3372.4	3358.6	5) $H = H_0 + \frac{4}{3} \frac{D}{H_0}$ (21)
$3/2 \leftrightarrow 1/2$	90°	6	3727.9	3668.7	6) $H = H_0 + D$ (22)
$3/2 \leftrightarrow -1/2$	0°	7	4110.8	4004.1	7) $H = H_0 + 2D$ (23)

Se inició el cálculo de los parámetros considerando en primer lugar las líneas correspondientes a la orientación 0° cuyos campos de transición se evalúan de modo exacto por ser la matriz diagonal.

Partiendo con los valores medidos a temperatura ambiente se resolvió las ecuaciones (17) y (23) previa sustitución de los campos experimentales hallando: $D = 404.2$ gauss, $H_0 = 3302.3$ gauss y $g_{\parallel} = 1.97175$.

Operando con las líneas correspondientes a la orientación $\theta = 90^\circ$; mediante la solución de las ecuaciones (18) y (22) se encuentra:

$$D = 425.4 \text{ gauss} \quad H_0 = 3302.5 \text{ gauss} \quad g_{\perp} = 1.97175$$

Conocidos los valores D y H_0 se efectuó una verificación mediante la línea No. 3: $H = 3302.5 - \frac{3}{4} \frac{(425.4)^2}{(3302.5)} = 3621$ gauss, resultado que discrepa muy poco del campo experimental: 3257.9 gauss.

De comparar los cálculos correspondientes a 0° y a 90° , se aprecia una buena concordancia entre el campo H_0 y el campo experimental correspondiente a la línea No. 4. En cuanto al parámetro D hay una discrepancia; tratando de aclarar este hecho se continuó con los cálculos.

A partir de la ecuación (21) sustituyendo $H = 3372.4$ gauss, $H_0 = 3302.2$ gauss, se halló $D = 418$ gauss; notando que persiste la discrepancia.

Diagonalizando la matriz del H. de Spin para $\theta = 90^\circ$; a fin de efectuar cálculos más exactos, se obtuvo los autovalores:

$$\begin{aligned}
 W_{3/2} &= \frac{G}{2} + \sqrt{G^2 + GD + D^2} & W_{-1/2} &= \frac{G}{2} - \sqrt{G^2 + GD + D^2} & \text{con} \\
 W_{1/2} &= -\frac{G}{2} + \sqrt{G^2 + GD + D^2} & W_{-3/2} &= -\frac{G}{2} - \sqrt{G^2 + GD + D^2} & G = g_{\perp} \beta H
 \end{aligned}$$

Conocidos los campos experimentales (H), se utilizó los resultados anteriores para evaluar el campo H_0 representativo del quantum de energía ($g_{\perp} \beta H_0$) para diversos valores del parámetro D y de este modo seleccionar el más adecuado.

Tanteando para $D = 420$ gauss se deduce:

$$\begin{aligned}
 H = 3727.9 \text{ gauss} & \quad W_{3/2} - W_{1/2} = 5400.60 - 2090.71 = 3309.81 \text{ gauss} \\
 H = 2871.1 \quad " & \quad W_{-1/2} - W_{-3/2} = -1253.24 + 4547 = 3293.76 \quad "
 \end{aligned}$$

Para $D = 428$ gauss se halla:

$$\begin{aligned}
 H = 3727.9 \text{ gauss} & \quad W_{3/2} - W_{1/2} = 5397.3 - 2095.3 = 3302.0 \text{ gauss} \\
 H = 2871.1 \quad " & \quad W_{-1/2} - W_{-3/2} = -1250.2 + 4551.8 = 3301.6
 \end{aligned}$$

Estos cálculos indican para D un valor más adecuado de 428 gauss; pero, notando que se incrementa la discrepancia.

Tomando como nueva referencia el artículo de G. Barry^{*7}, se comparó los campos de transición experimentales indicados en su artículo con los campos de transición obtenidos mediante el programa de computación empleando para este efecto los parámetros que él determina: $D = 405.8$ gauss, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.973$ los resultados se indican en la Tabla No. 4.

TABLA No. 4 - Posición de las líneas ion Cr^{3+}
para $D = 405.8$ gauss $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.973$

Transición	Orientación	Campo experimental	Campo teórico ^{*7}
$3/2 \leftrightarrow 1/2$			
$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	90°	2954.00 gauss	2955 gauss
$1/2 \leftrightarrow -1/2$	90°	3319.70 "	3320 "
$1/2 \leftrightarrow -1/2$			
$1/2 \leftrightarrow -1/2$	42°	3420.50 "	3423 "
$3/2 \leftrightarrow 1/2$	90°	3761.00 "	3762 "
$-3/2 \leftrightarrow -1/2$			

Comparando los valores indicados en la tabla se puede apreciar una perfecta concordancia entre los campos experimentales y los campos calculados con el valor $D = 405.8$ gauss.

En el caso del espectro obtenido a baja temperatura se halla:

para $\theta = 0^\circ$ $D = 350.4$ gauss $H_0 = 3303.2$ gauss $g_{\parallel} = 1.97169$
 para $\theta = 90^\circ$ $D = 367.5$ gauss $H_0 = 3301.2$ gauss $g_{\perp} = 1.97170$

los cálculos efectuados con la línea No. 3 conducen a tener:

$$H = 3301.2 - \frac{3}{4} \frac{(367.5)^2}{(3301.2)} = 3269.6 \text{ gauss}$$

resultado que concuerda exactamente con el valor experimental.

Cálculos realizados con la ecuación (21), correspondiente a la transición $1/2 \leftrightarrow -1/2$ para $\theta = 42^\circ$, permitieron obtener un valor $D = 376$ gauss. En conclusión se puede establecer que al igual que el espectro obtenido a temperatura ambiente no concuerdan los valores del parámetro D .

Tratando de explicar esta situación, se consideró en el Hamiltoniano de Spin un término adicional, el término ortorrómbico: $E(S_x^2 - S_y^2)$, con E parámetro escalar y cuyo orden de magnitud lo podemos considerar en el presente caso: $E \ll D$

De tal manera que ahora el H. de Spin se expresará según los siguientes términos:

$$\beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 - S_y^2)$$

Al mismo tiempo la presencia de este nuevo término implicará la desaparición de la simetría axial y el establecimiento de un campo cristalino de menor simetría; por consiguiente la dependencia angular del H. de Spin estará expresada por el ángulo θ y el ángulo azimutal φ , ambos representativos de la orientación del campo magnético \vec{H} en el presente caso.

Para orientaciones del campo magnético \vec{H} paralelo al eje z ($\theta = 0^\circ$) el H. de Spin viene expresado por:

$$\mathcal{H} = \beta H g_z S_z + D \left\{ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right\} + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (24)$$

Considerando que los 2 primeros términos son diagonales y los predominantes, los niveles de energía y luego los campos de transición pueden ser calculados por la teoría de perturbaciones al 2° orden. En el caso de que el vector \vec{H} se considere paralelo a los ejes X e Y, según lo establece Abragam & Bleaney^{*16}, podemos seguir utilizando los resultados deducidos del Hamiltoniano (24) previa sustitución de los parámetros D y E por las siguientes expresiones:

$$\text{para } \vec{H} \parallel \text{ eje X} \quad \left\{ \begin{array}{l} D \\ E \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} (D - 3E) \\ (D + E) \end{array} \right. \quad (25) \quad (26)$$

$$(\theta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ) \quad \left\{ \begin{array}{l} D \\ E \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} (D + 3E) \\ (D - E) \end{array} \right. \quad (27) \quad (28)$$

$$\text{para } \vec{H} \parallel \text{ eje Y} \quad \left\{ \begin{array}{l} D \\ E \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} (D + 3E) \\ (D - E) \end{array} \right. \quad (27) \quad (28)$$

$$(\theta = 90^\circ, \varphi = 90^\circ) \quad \left\{ \begin{array}{l} D \\ E \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} (D + 3E) \\ (D - E) \end{array} \right. \quad (27) \quad (28)$$

Habiendo hallado $D = 404$ gauss para las líneas según $\theta = 0^\circ$ y $D^\circ = 428$ gauss para $\theta = 90^\circ$ con la introducción del parámetro E , se asumió para las líneas (2) y (6) la orientación $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ lo cual implica tener $\vec{H} \parallel$ eje Y , y aplicando la relación (14) se puede deducir el valor más probable para el parámetro E . Reemplazando $D_Y = 428$ gauss $D = 404$ gauss se halla:

$$428 = 404 + 3E \quad E = 8 \text{ gauss}$$

No obstante el punto de vista anterior va a implicar una gran dificultad, al no poder explicar la ausencia en el espectro de las líneas (2) y (6) para la orientación $\theta = 90^\circ$ $\varphi = 0^\circ$ o sea $\vec{H} \parallel$ eje X .

6.3 Dependencia de los parámetros del Hamiltoniano de spin con la temperatura

Trabajando en un intervalo de 400°C se registraron espectros de R.P.E. de los iones Cr^{3+} y Mn^{4+} en anatasa policristalina, con la finalidad de estudiar el comportamiento de los parámetros D , g y A con la temperatura.

Con este propósito, obtenidos los espectros en cada uno de ellos, se emplearon las líneas extremas correspondien-

tes a las transiciones $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ $\theta = 0^\circ$, para calcular los valores de los parámetros D y g. Utilizando las relaciones exactas:

$$\text{transición } |3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle \quad \theta = 0^\circ \quad \text{línea 1} \quad H = H_0 - 2D \quad (17)$$

$$\text{transición } |-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle \quad \theta = 0^\circ \quad \text{línea 7} \quad H = H_0 + 2D \quad (23)$$

$$\text{con } H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$$

Se indican en las siguientes tablas para Cr^{3+} y Mn^{4+} la posición de las líneas en KH_2 (frecuencias de la resonancia magnética nuclear del protón) y los valores para H_0 y D deducidos de las ecuaciones (17) y (23).

TABLA No. 5 - Posición de las líneas y valores de H_0 y D para el Cr^{3+}

Temperatura °C	Línea 1 H_1 K H^1	Línea 7 H_7 K H^1 H_z	$H_0 = \frac{H_7 + H_1}{2}$ K H_z	$D = \frac{H_7 - H_1}{4}$ K H_z	D Gauss
202					
150	10,345	17,734	14,040	1847	434
102	10,465	17,660	14,062	1799	422
68	10,538	17,605	14,072	1767	415
23	10,620	17,513	14,066	1723	404
-53	10,775	17,370	14,072	1649	387
-102	10,896	17,253	14,075	1589	323
-141	10,993	17,138	14,065	1536	361
-180	11,067	16,990	14,030	1480	348

TABLA No. 6 - Posición de las líneas y valores de H_0 y D para el ion Mn^{4+}

Temperatura °C	Línea 1 H_1 KHz	Línea 7 H_7 KHz	$H_0 - \frac{H_7 + H_1}{2}$ KHz	$D - \frac{H_7 - H_1}{7}$ KHz	Gauss
160	7024	20,885	13,954	3465	814
112	6829	21,075	13,952	3562	837
74	6684	21,236	13,960	3638	854
23	6511	21,407	13,959	3724	875
-53	6259	21,635	13,947	3844	903
-96	6188	21,691	13,940	3876	910
-143	6062	21,835	13,949	3943	926
-180					

Un primer análisis de los resultados nos lleva a establecer las siguientes conclusiones:

- Una marcada variación en el parámetro D del ion Mn^{4+} así como en el Cr^{3+} ; dicha variación se halla representada en la gráfica de la Fig. 17.

- Una variación casi nula en el campo H_0 y por ello se deduce que el parámetro g se mantiene constante.

La observación del desdoblamiento de las líneas de resonancia por efecto de la estructura hiperfina, realizada en cada espectro; no acusa mayor variación, este hecho conduce a establecer que el parámetro A también permanece constante.

6.4 Síntesis de los resultados experimentales

Se muestran en las Figs. 9 los espectros de R.P.E. de la anatasa policristalina dopada con manganeso (correspondientes a la temperatura ambiente y baja temperatura); en todos ellos se puede apreciar bien definidos los 4 conjuntos extremos de 6 líneas cada uno, a los que se identificó como las transiciones $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ a 0° y 90° y a partir de los cuales se evaluaron los parámetros del H. de Spin.

En cuanto a las transiciones $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ para 0° , 90° y 42° el valor relativamente pequeño del factor $\frac{D^2}{H} \approx 250$ gauss en comparación con el desdoblamiento que origina el parámetro A de estructura hiperfina aproximadamente $6 \times 75 = 450$ gauss, trae como consecuencia el translape de las líneas; aun cuando es posible identificar la transición $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ para $\theta = 90^\circ$ por ser esta línea la de mayor intensidad en el espectro.

Se muestran en las Figs. 10 y 11 los espectros correspondientes al ion Cr^{3+} , en este caso son identificables las 7 líneas de transición, pero, el ensanchamiento que se aprecia en

algunas de ellas crea una incertidumbre en cuanto al valor correcto del campo magnético de transición.

Durante el proceso de preparación de la anatasa algunas muestras fueron dopadas con fierro; los espectros correspondientes aparecen en la Fig. 12 y muestran dos conjuntos de líneas el 1° aproximadamente 1400 gauss y el 2° a 2800 gauss; líneas análogas a las que obtiene M. Horn^{*6} en su estudio por R.P.F. del ion Fe^{3+} en monocristales de anatasa.

A fin de apreciar la transformación de fase anatasa-rutilo, muestras dopadas con manganeso, cromo y fierro fueron calentadas a temperaturas por encima de 700°C durante la etapa de cristalización y llevadas al espectrómetro se obtuvo registros (Figs. 13, 14, 15) que mostraron una marcada variación con espectros provenientes de la anatasa en cuanto a la desaparición y aparición de nuevas líneas.

Siguiendo un proceso que principió por el empleo de la teoría de perturbaciones al 2° orden a fin de hacer una evaluación aproximada del valor de los parámetros, continuó con la solución exacta del Hamiltoniano de Spin y finalizó con un ajuste logrado por el método de los mínimos cuadrados, se hallaron los parámetros correspondientes al ion Mn^{4+} que se indican en la sgte. tabla:

TABLA No. 7 - Parámetros del H. de Spin del ion Mn^{4+} en anatasa policristalina

Temperatura	300°K	77°K
D	$816.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$868.35 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
	1.9877	1.9877
	1.9880	1.9889
	$71.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (77.2 gauss)	$71.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (77.4 gauss)
	$72.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (78.0 gauss)	$72.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (78.1 gauss)

Para el ion Cr^{3+} la ausencia del término de estructura hiperfina permitió un cálculo más directo de los parámetros. Y se pudo apreciar principiando por los métodos de aproximación y en los cálculos más exactos una fuerte discrepancia entre los valores del parámetro D determinado a partir de las líneas $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$, originando este motivo una incertidumbre del orden de los 12 gauss, y de los 10 gauss a temperatura ambiente, y a baja temperatura respectivamente, tal como se indica a continuación.

TABLA No. 8 Parámetros del H. de Spin del ion Cr^{3+} en anatasa policristalina

Temperatura	300°K	77°K
D	$(382.9 \pm 11) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$(331.4 \pm 9) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
	1.9717	1.9717
g_{\perp}	1.9717	1.9717

Calculados los parámetros se determinó mediante el empleo del programa de computación electrónica, para el ion Mn^{4+} y a la temperatura ambiente, la dependencia angular de los campos magnéticos de transición y los niveles de energía para valores del campo magnético comprendidos en un intervalo de 0 a 3000 gauss; las gráficas respectivas se pueden apreciar en las Figs. 16 y 18.

7. COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

Finalizado el trabajo experimental con la obtención de los parámetros del H. de Spin y la variación de estos con la temperatura; el análisis de los resultados lleva a establecer los siguientes comentarios y conclusiones.

7.1 Espectro de R.P.E. de la anatasa policristalina impurificada con manganeso

En primer lugar se puede decir que el ion manganeso tiene la valencia Mn^{4+} y actúa como impureza sustitucional del ion Ti^{4+} tal como fue discutido primero en la sección 4.1 y posteriormente mediante la teoría de la R.P.E. en la sección 6.1.5; ocupando en consecuencia un lugar de simetría axial, según se trató en 4.2.

Partiendo del H. de Spin $\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right]$ + $\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$. y de su dependencia angular; la forma de la línea de resonancia de una muestra policristalina fue interpretada como resultado de la integración de las líneas de resonancia provenientes de cada cristalito, integración que se llevó a cabo teniendo en cuenta el factor de "peso" $\sin\theta$, representativo de la probabilidad de orientación de los microcristales, según se detalló en

la sección 5.3. Este planteamiento condujo a una explicación acertada del espectro de R.P.E., conforme se aprecia en la obtención de los parámetros del H. de Spín y luego en el cálculo de los campos magnéticos de transición a través del programa de computación electrónica; los cuales comparados con los valores experimentales muestran una discrepancia no mayor del 1^o/oo; según se puede apreciar en la tabla siguiente.

TABLA No. 9 Posición de las líneas del espectro de R.P.E. del ión Mn^{4+} en anatasa policristalina $T = 300^{\circ}K$ frecuencia $\nu = 9.524254$ MHz

Transición		Valor experimental (gauss)	Valor calculado (gauss)
$(3/2, 5/2) \leftrightarrow (1/2, 5/2)$	0°	4988.9	4989.1
$(3/2, 3/2) \leftrightarrow (1/2, 3/2)$		5059.3	5059.4
$(3/2, 1/2) \leftrightarrow (1/2, 1/2)$		5131.8	5132.6
$(3/2, -1/2) \leftrightarrow (1/2, -1/2)$		5207.7	5208.6
$(3/2, -3/2) \leftrightarrow (1/2, -3/2)$		5287.3	5287.5
$(3/2, -5/2) \leftrightarrow (1/2, -5/2)$		5369.8	5369.2

Transición		Valor experimental (gauss)	Valor calculado (gauss)
$(-1/2, 5/2) \leftrightarrow (-3/2, 5/2)$	0°	1468.2	1464.5
$(-1/2, 3/2) \leftrightarrow (-3/2, 3/2)$		1552.6	1548.6
$(-1/2, 1/2) \leftrightarrow (-3/2, 1/2)$		1636.9	1681.0
$(-1/2, -1/2) \leftrightarrow (-3/2, -1/2)$		1716.5	1711.7
$(-1/2, -3/2) \leftrightarrow (-3/2, -3/2)$		1796.5	1790.7
$(-1/2, -5/2) \leftrightarrow (-3/2, -5/2)$		1873.3	1868.3
$(-1/2, 5/2) \leftrightarrow (-3/2, 5/2)$	90°	4092.5	4087.0
$(-1/2, 3/2) \leftrightarrow (-3/2, 3/2)$		4165.3	4160.7
$(-1/2, 1/2) \leftrightarrow (-3/2, 1/2)$		4242.8	4237.3
$(-1/2, -1/2) \leftrightarrow (-3/2, -1/2)$		4322.7	4316.6
$(-1/2, -3/2) \leftrightarrow (-3/2, -3/2)$		4404.9	4398.8
$(-1/2, -3/2) \leftrightarrow (-3/2, -5/2)$		4489.4	4483.8
$(1/2, 5/2) \leftrightarrow (-1/2, 5/2)$	90°	3045.4	3049.7
$(1/2, 3/2) \leftrightarrow (-1/2, 3/2)$		3120.5	3125.4
$(1/2, 1/2) \leftrightarrow (-1/2, 1/2)$		3197.6	3201.9
$(1/2, -1/2) \leftrightarrow (-1/2, -1/2)$		3274.7	3279.1
$(1/2, -3/2) \leftrightarrow (-1/2, -3/2)$		3352.6	3357.0
$(1/2, -5/2) \leftrightarrow (-1/2, -5/2)$		3431.9	3435.4
$(3/2, 5/2) \leftrightarrow (1/2, 5/2)$	90°	2386.8	2388.9
$(3/2, 3/2) \leftrightarrow (1/2, 3/2)$		2458.9	2462.8
$(3/2, 1/2) \leftrightarrow (1/2, 1/2)$		2535.2	2537.7
$(3/2, -1/2) \leftrightarrow (1/2, -1/2)$		2611.0	2613.7
$(3/2, -3/2) \leftrightarrow (1/2, -3/2)$		2685.8	2690.9

La coincidencia de los espectros calculados con los experimentales, a pesar de su relativa complejidad, justifica el modelo planteado (Mn^{4+} reemplazando Ti^{4+} con simetría axial). Por otro lado, a nuestro conocimiento, no existen publicaciones - sobre estudios de R.P.E. de manganeso en anatasa, para comparar nuestros resultados. Los estudios de R.P.E. de Mn^{4+} en rutilo* dan $g = 1.990$, $A = (71 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $D = 4000 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E = 1300 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y A coinciden bien con nuestros resultados, mientras D es más grande en rutilo tal como se espera, considerando el campo cristalino octaédrico fuertemente distorsionado (ortorrómbico) en el sitio de Ti^{4+} en rutilo.

7.2 Espectro de R.P.E. de la anatasa policristalina impurificada con cromo

En el caso de esta impureza no se alcanzó la plena concordancia entre los valores experimentales y el resultado de los cálculos; a diferencia de los resultados obtenidos para la anatasa policristalina dopada con manganeso.

Establecido el ion Cr^{3+} como impureza sustitucional del Ti^{4+} ; por ser el único estado de valencia del cromo capaz de dar un espectro de R.P.E. observable a la temperatura ambiente. El estudio e interpretación de dicho espectro, salvo por la ausencia de la estructura hiperfina se efectuó de un modo similar al caso del ion Mn^{4+} .

Fue en el cálculo de los parámetros del H. de Spin donde se pudo apreciar la discrepancia entre los valores del parámetro D ; cuando este se deduce a partir de las líneas de resonancia para $\theta = 0^\circ$ y luego por las líneas según $\theta = 90^\circ$. Se pretendió explicar este efecto considerando al ion Cr^{3+} en un lugar de menor simetría puntual; punto de vista que se traduce en la aparición de un nuevo término en el H. de Spin, el término E , y la dependencia angular de las líneas ahora función de los ángulos θ y φ , conforme se detalla en la sección 6.2; si bien el término E evita la discrepancia entre los valores del parámetro D ; su introducción plantea nuevos problemas como la presencia de nuevas líneas en el espectro; las cuales por su intensidad deberían ser observables, pero en la realidad no aparecen. Es necesario remarcar que el artículo de T. Barry^{*7} no acusa el efecto que aquí se comenta.

Barry obtuvo a 300°K $g = 1.973$ y $D = 373 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Su valor de g coincide con nuestras mediciones, su valor de D con el valor deducido en el presente trabajo según las líneas para $\theta = 0^\circ$; pero no con las correspondientes a $\theta = 90^\circ$. No se puede explicar porque Barry no observó esta discrepancia considerando que él también analizó una muestra policristalina.

Recientemente se recibió unos trabajos de V. Grunin y otros^{* 21,22,23} quienes estudiaron con R.P.E. Cr^{3+} Cu^{2+} y un centro creado por irradiación en anatasa sintética monocristalina.

Calcularon^{*21} para el Cr^{3+} (a 300°K) $g_{\parallel} = 1.9714$ y $g_{\perp} = 1.9728$ (± 0.005) y $D = -(372.1 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Estos valores coinciden nuevamente con los valores de Barry y resultados hallados para $\theta = 0^\circ$. Observaron también que el ancho de la línea dependía fuertemente de la orientación θ (tal como es el caso del Fe^{3+} ^{*6}). Esta variación del ancho de la línea con θ debe afectar la envolvente del espectro tal como se observa en una muestra policristalina^{*24}, causando que una línea R.P.E. para $\theta = 90^\circ$ en una muestra monocristalina no coincida con una línea en el espectro de una muestra policristalina. Sin embargo solamente estudios más amplios sobre los espectros de R.P.E. en anatasa, podrán llevarnos a un entendimiento de esta aparente inconsistencia.

Más información sobre los centros paramagnéticos sería también necesario para poder tratar de explicar la observada fuerte dependencia del parámetro D para Cr^{3+} , Mn^{4+} con la temperatura que generalmente es observada en cristales con una transición ferroeléctrica. Este efecto observado también en el caso del Fe^{3+} ^{*6} en anatasa; permite establecer una clara diferencia entre la anatasa y el rutilo, un entendimiento de esta diferencia podría contribuir eventualmente a explicar los mecanismos que originan la transición de fase de anatasa a rutilo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- "Dana's Manual of Mineralogy", J. Wiley (1959)
- 2.- Gerritsen, H., "Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions in Rutile (TiO_2)", in Proceed. of 2st Intern. Conf. on Paramagnetic Res. (Edited by W. Low), Vol. 1, p. 3, Jerusalem (1962)
- 3.- Low, W. and Offenbacher, E., "Electron Spin Resonance of Magnetic Ions in Complex Oxides", in Solid State Physics (Edited by E. Seitz and D. Turnbull), Vol. 17, p. 135, Academic Press, New York (1965)
- 4.- Carter, D. and Okaya, A., "EPR of Fe^{3+} en TiO_2 (Rutile)" Phys. Rev. 118, 1485 (1960)
- 5.- Gainon, D. and Lacroix, R., "EPR of Fe^{3+} Ion in Anatase", - Proc. Phys. Soc. (London) 79, 658, (1962)
- 6.- Horn, M. and Schwerdtfeger, C.F., "EPR of substitutional - and charge compensated Fe^{3+} in Anatase (TiO_2)", J. Phys. Chem. of Solids. 32, 2529-2538 (1971)
- "EPR of substitutional and of charge compensated Fe^{3+} in Anatase (TiO_2) and its temperature dependence". Tesis presentada por M. Horn para optar el grado de Doctor - Departamento de Física, Universidad de Columbia Británica, (1971)
- 7.- Barry, T., "ESR of Cr^{3+} in Anatase (TiO_2)", Solid State Comm. 4, 123 (1966)

- 8.- Che, M., Gravelle, P. and Meriaudeau, P., "Etude par Resonance Paramagnetique Electronique d'un Bioxyde de Titane (Anatase) contenant des Ions Antimoine", C.R. Acad. Sc. (Paris) 268C, 768 (1969)
- 9.- Rostworowski, J.A., Horn, M. and Schwerdtfeger, C.F., "EPR of substitutional Fe³⁺ in TiO₂ (Brookite)" J. Phys. Chem. Sol., 34, 231 (1973)
- 10.- Cromer, D. and Herrington K., "The Structures of Anatase and Rutile", J. Am. Chem. Soc. 77, 4708 (1955)
- 11.- Gmelins Handbuch der anorganischen chemie, Vol 41: Titan, Verlag Chemie, Weinheim (1951)
- 12.- Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Vol. IX, p. 96, Masson et Cie, Paris (1963)
- 13.- Czanderna, A., Clifford, A. and Honig, J., "Preparation of Highly Purified TiO₂ (Anatase)", J. Am. Chem. Soc. 79, 5407 (1957)
- 14.- Yoganarasimhan, S. and Rao, C., "Mechanism of Cristal Structure Transformations", Trans. Faraday Soc. 58, 1579 (1962)
- 15.- Shannon, R. and Pask, J., "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformations", J. Am. Ceram. Soc. 48, 391 (1965)
- 16.- Abragam, A. and Bleaney, B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford (1970)
- 17.- Ursu, I., "La Resonance Paramagnetique Electronique", Dunod, Paris (1968)

- 18.- Sharma, R., Das, T. and Orbach, R., "Zero-Field Splitting of S-State Ions. I. Point-Multipole Model", Phys. Rev. 149, 257 (1966)
- 19.- Sharma, R., "Temperature Variation of the Zero-Field Splitting in $\text{Cl}_2: \text{Mn}^{2+}$ ", Phys. Rev. 2, 3316 (1970)
- 20.- Serway, R., "Temperature-Dependent Spin Hamiltonian Parameters of Mn^{2+} in Trigonal sites of CaCO_3 ", Phys. Rev. 3, 608 (1971)
- 21.- V.S. GRUNIN et al. "R.P.E. de Cr^{3+} en anatasa", (en ruso), Fiz. tverd. Tela 17, 2174 (1975)
- 22.- V.S. GRUNIN et al. "R.P.E. de V^{4+} en anatasa", (en ruso), - Fiz. tverd. Tela 17, 3034 (1975)
- 23.- V.S. GRUNIN et al. "E.P.R. of Cu^{2+} and radiation Centres in anatase (TiO_2)" Phys. Stat. Sol. () 77, 85 (1976)
- 24.- R. Aasa and T. Vanngard "EPR Signal Intensity and Powder - Shapes: A Reexamination", J. Magn. Res. 19, 308 (1975)

APENDICE

PROGRAMAS DE COMPUTACION ELECTRONICA

Programa de computación para la solución del Hamiltoniano de Spin.

Programa RPEAXSY

Preparado en lenguaje Fortran IV; está constituido por el Programa Principal, 6 subrutinas (entre las que se incluye la subrutina EIGEN perteneciente a la librería I.B.M.) y 2 funciones. Como datos de entrada opera con los valores del Spin efectivo electrónico S , Spin efectivo nuclear I , los parámetros g_{\parallel} , g_{\perp} , D , A_{\parallel} y A_{\perp} , el ángulo de orientación θ , y la frecuencia ν . Los datos de salida que proporciona son niveles de energía, autovectores (no implementados en el pte. trabajo), y los campos de transición, estando preparado para dar estos valores en conjunto o de modo individual a partir de un campo magnético estimado con el consiguiente ahorro de tiempo de cómputo. En las páginas siguientes se detalla el proceso de computación a través del diagrama de flujos del Programa Principal y las subrutinas Campos e Interpol. Posteriormente se indica el listado con detallados comentarios sobre los objetivos de cada subrutina.

Programa de computación para el ajuste lineal de parámetros por el método de mínimos cuadrados. Programa ALMC

Igual que él anterior fue preparado en Fortran IV, se compone del Programa Principal, más 2 subrutinas, una de ellas la subrutina LLSQ de la Librería I.B.M. como datos de entrada opera

con los índices M y N (número de línea, de resonancia y número de parámetros a ser ajustados, respectivamente), los campos experimentales (HE), los campos HT1, las pendientes $\frac{\Delta H}{\Delta x_i}$ (AA). Como datos de datos de salida proporciona: los incrementos sobre los parámetros $\Delta x; (A)$, los campos HT2 siendo $HT2 = HT1 + \sum (\frac{\Delta H}{\Delta x})_i (\Delta x_i)$, la diferencia de campos $DE = HT2 - HT1$, y otros indicadores relativos a la aplicación del método de los mínimos cuadrados. Se detalla a continuación el diagrama de flujo del Programa Principal y la subrutina FIT, luego aparece el listado con los respectivos comentarios.