

## CAPITULO II

## Introducción

En principio, el potencial electrostático de la red, que interactúa con las capas incompletas del ión en estudio, puede ser descrito en términos de las cargas de los iones distantes y de sus posiciones. En general ésta no es una buena aproximación y lo es menos en el caso de los iones del grupo 3d debido principalmente a las siguientes razones:

- a.- No se conoce con suficiente certeza la distribución de carga (función de onda radial) de los electrones 3d del ión central, puesto que hay (en muchos casos) una superposición apreciable con los iones ligantes.
- b.- El cambio debido a la energía electrostática, no es pequeña para que pueda ser considerada como una perturbación con respecto a otros términos en energía ( $L.S$ ,  $\sum \bar{l}_i$ ,  $\sum \bar{s}_i$ ).

Es por ello que los cálculos numéricos son difíciles y en muchos casos irreales. No obstante, esta aproximación ha tenido gran aplicabilidad al hacer uso de parámetros fenomenológicos en el desarrollo del potencial. Esto es debido a la forma en que los niveles de los electrones 3d se desdoblán bajo la acción de los iones vecinos y gran parte de ello, está determinado por la simetría del cristal, lo

cual se refleja en el desarrollo del potencial.

En los iones del grupo 3d, la magnitud de la interacción electrostática con la red supera, generalmente, la interacción Spin-Orbita (campo cristalino intermedio), manteniéndose el acople Spin-Spin (de los electrones de la capa 3d) y el acople  $\vec{l}_i - \vec{l}_j$  y por lo tanto el campo cristalino actúa en los niveles de autofunciones de  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ . Sin embargo en algunos sólidos, el campo cristalino es mayor que la interacción  $\vec{l}_i - \vec{l}_j$  (campo cristalino fuerte), en cuyo caso se presentan dos posibilidades:

- a.- Spin alto. Los espines electrónicos se acoplan de tal forma que el Spin total sea máximo (primera correlación de Hund)
- b.- Spin bajo, los electrones ocupan los subniveles de energía más bajos en el desdoblamiento del nivel 3d(l=2) en la presencia del campo cristalino.

En el tratamiento hecho en este trabajo, hacemos la suposición de que el hierro en pirita tiene configuración de spin bajo y que se encuentra doblemente ionizado.

## IIa Ión $3d^6$ en un campo cristalino cúbico con distorción trigonal

Si consideramos un sólido infinito, el potencial electrostático creado por los iones de la red, debe satisfacer todas las operaciones de simetría que este tenga. Es por

ello que para conocer los términos no nulos del desarrollo en serie de potencias, podemos usar como punto de partida el potencial calculado a partir del modelo de cargas puntuales, cuyo valor exacto es

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (13)$$

$q_i$  es la carga efectiva de cada ión y  $\vec{r}_i$  su posición. Como demostramos en el apéndice I, el Hamiltoniano de interacción entre el potencial cristalino y los electrones de la capa 3d de un ión hierro situado en el origen, se puede expresar de la manera siguiente:

$$\mathcal{H}_{cc} = -\frac{2}{3} B_4 (O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3) + (B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0) \quad (14)$$

los términos  $O_4^m$  son operadores tensoriales de rango J denominados operadores equivalentes de Stevens y los coeficientes  $B$ , son los parámetros fenomenológicos señalados anteriormente. La primera parte de este Hamiltoniano corresponde a un potencial con simetría cúbica el cual es predominante, mientras que el siguiente término corresponde a una distorsión trigonal, lo cual es reflejo de una "compresión" o "estiramiento" a lo largo de una de las diagonales principales del cubo. Consideraremos a la parte trigonal como una perturbación del término cúbico:

$$\mathcal{H}_{cc} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_T \quad (15)$$

El nivel 3d ( $l = 2$ ) en la presencia del campo cúbico se

desdobla en un triplete  $\gamma_3'$  y un doblete  $\gamma_3''$  (Apendice II) con autovalores  $-48 B_4$  y  $72 B_4$  y momento angular efectivo 1 y 0 respectivamente. Las autofunciones desarrolladas en la base de  $l=2$  son:

$$\begin{aligned} \gamma_3' & \begin{cases} |7\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1-2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1\rangle \\ |7\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1-2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1\rangle \end{cases} & \begin{cases} \langle 7 | \mathcal{H}_T | 7 \rangle = 0 \\ \langle -1 | \mathcal{H}_T | 7 \rangle = 0 \end{cases} \\ \gamma_3'' & \begin{cases} |\tilde{1}+1\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} |1-2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1+1\rangle \\ |0\rangle = |0\rangle \\ |\tilde{1}-1\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} |1+2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1-1\rangle \end{cases} & \begin{cases} \langle \tilde{1} | \mathcal{H}_T | \tilde{1} \rangle = +1 \\ \langle 0 | \mathcal{H}_T | 0 \rangle = 0 \\ \langle -1 | \mathcal{H}_T | -1 \rangle = -1 \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

Utilizando estas funciones base y conocida la forma explícita del operador "distorción trigonal" (Apendice I) obtenemos los siguientes elementos de matriz :

$\mathcal{H}_T$	$ \tilde{1}+\rangle$	$ \tilde{1}-\rangle$	$ \tilde{1}+1\rangle$	$ \tilde{1}-1\rangle$	$ \tilde{0}\rangle$
$\langle \tilde{1}  $	$-28 B_4^0$	0	$\sqrt{2}(3B_2^0 + 20B_4^0)$	0	0
$\langle \tilde{1}-  $	0	$-28 B_4^0$	0	$\sqrt{2}(3B_2^0 + 20B_4^0)$	0
$\langle \tilde{1}+1  $	$\sqrt{2}(3B_2^0 + 20B_4^0)$	0	$3B_2^0 - 8B_4^0$	0	0
$\langle \tilde{1}-1  $	0	$\sqrt{2}(3B_2^0 + 20B_4^0)$	0	$3B_2^0 - 8B_4^0$	0
$\langle 0  $	0	0	0	0	$-6B_2^0 + 72 B_4^0$

De esta matriz podemos obtener los autovalores en primer orden de aproximación en teoría de perturbaciones:

$$\begin{aligned} E(\gamma_3') &= 72B_4^0 - 28B_4^0 \\ E(\gamma_3'') &= -48B_4^0 + 3B_2^0 - 3B_4^0 \\ E(E) &= -48B_4^0 - 6B_2^0 + 72B_4^0 \end{aligned} \quad (17)$$

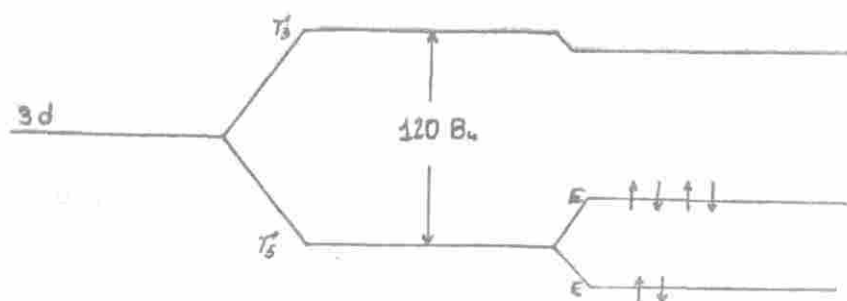
el triplete  $T_2$  se desdobra en un singlete E y un doblete C, las autofunciones correspondientes son:

$$\begin{aligned} T_2 & \begin{cases} A [ |T_2^0\rangle + \frac{\delta}{\Delta} |T_2^1\rangle ] \\ A [ |T_2^{-1}\rangle + \frac{\delta}{\Delta} |T_2^{-2}\rangle ] \end{cases} \\ C & \begin{cases} A [ |T_2^1\rangle - \frac{\delta}{\Delta} |T_2^0\rangle ] \\ A [ |T_2^{-1}\rangle - \frac{\delta}{\Delta} |T_2^{-2}\rangle ] \end{cases} \end{aligned} \quad (18)$$

donde  $A = 1 / (1 + (\delta/\Delta)^2)^{1/2}$  es el coeficiente de normalización

$$y \quad \frac{\delta}{\Delta} = \frac{\sqrt{2} (3 B_2^0 + 20 B_4^0)}{120 B_4} \quad (19)$$

El coeficiente  $\delta/\Delta$  es la relación entre el elemento de matriz que produce el acoplamiento de los niveles  $T_2$  y  $T_2$  y la separación en energía entre ellos (sin perturbar) él representa cuán pequeña es la distorsión trigonal respecto a la simetría cúbica.



Ión libre + campo cúbico + distorsión trigonal

Figura #3 Esquema de niveles de un ión 3d en un campo cúbico con distorsión trigonal y distribución de 6 electrones en configuración de spin bajo.

Como hemos considerado que el hierro en pirita se encuentra en la configuración de bajo spin, los seis electrones ocupan los tres niveles orbitales E y B por lo que estando todos apareados el spin total es cero  $S=0$ , esta situación la esquematizamos en la figura #3.

## IIb Contribución de la capa 3d al gradiente de campo eléctrico.

De acuerdo a la relación (1) la contribución al G.C.E. de la capa 3d, se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$V_{z'z'}^{3d} = \sum_i \langle i | 3Z^2 - r^2 | i \rangle \langle r^{-3} \rangle e^- \quad (20)$$

Como explicamos en el apéndice I, el operador  $3z^2 - r^2$  por ser un elemento de un tensor esférico de rango 2 podemos sustituirlo por uno equivalente mediante la ayuda del teorema de Wigner-Eckart, por lo tanto:

$$V_{z'z'}^{3d} = \sum_i \langle i | 3z^2 - r^2 | i \rangle \alpha \langle r^{-3} \rangle_{3d} e^- \quad (21)$$

donde  $\alpha = \langle i || R || i \rangle = -2/21 [6]$  es el elemento de matriz reducido y la suma se extiende a los niveles ocupados E y B. Utilizando las funciones calculadas en el párrafo anterior (18), el resultado es el siguiente:

$$V_{z'z'}^{3d} = -\frac{8}{7} \sqrt{2} \frac{\delta}{\Delta} \frac{1}{(1 + \frac{\delta^2}{\Delta^2})} \langle r^{-3} \rangle |e| \quad (22)$$

Para el hierro el valor de  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  es  $4au = 27 \text{ \AA}^{-3}$  [7]. En la suposición de que la distorsión es pequeña, podemos despreciar el término  $\delta^2/\Delta^2$ , por lo tanto:

$$V_{Z'Z'}^{3d} = - 2.034 \times 10^{16} \text{ uess/cm}^3 \delta/\Delta \quad (23)$$

De acuerdo a lo que quedó establecido en las ecuaciones (2) y (3) el  $V_{Z'Z'}$  total a nivel del núcleo es:

$$V_{Z'Z'} = V_{Z'Z'}^{\text{red}} (1 - \gamma_{\infty}) + V_{Z'Z'}^{3d} (1 - R_Q) \quad (24)$$

el cual produce un desdoblamiento en el estado excitado nuclear (ecuación 11 con  $\eta = 0$ )

$$\Delta E_Q = (0.271 \text{ mm/seg}) + (-13.2 \delta/\Delta \text{ mm/seg}) \quad (25)$$

Para tener un conocimiento aproximado de la relación empírica  $\delta/\Delta$ , podemos usar la data experimental obtenida a través del espectro Mössbauer, este valor de  $\Delta E_Q$  en pirita, como ya hemos apuntado en la tabla #1 es  $\Delta E_Q = 0.609$  mm/seg, así pues:

$$\frac{\delta}{\Delta} = 5.97 \times 10^{-2} \quad (26)$$

Este resultado, en primer lugar justifica el hecho de haber supuesto que  $\delta^2/\Delta^2 \ll 1$ . Por otro lado nos indica que una pequeña distorsión trigonal, aunque afecta poco la estructura de niveles producidos por la interacción cúbica, hace que la capa incompleta contribuya en forma prioritaria al gradiente de campo eléctrico, además de que en cuanto a

signo sea contrario al de la red. Sin embargo para  $Fe^{57}$ , de un espectro en polvo es imposible medir el signo del gradiente  $\nabla$  lo cual nos permitiría discernir si nuestra hipótesis pueda ser cierta. Es por ello que se hace necesario tomar un espectro Mössbauer sobre la muestra inmersa en un campo magnético externo, aspecto que será estudiado en el siguiente capítulo, así como la discusión acerca de la suposición de que el hierro se encuentra en la configuración de spin bajo.