PUBLICACIONES
NO. 1 AÑO 1976

04.76.26

Interacción spin-red en iones de tierras raras con estado fundamental Γ_8

MANUEL TOVAR

01.76.

Interacción spin-red en iones de tierras raras con estado fundamental Γ_8

MANUEL TOVAR

BARILOCHE

REPUBLICA ARGENTINA

1976

INTERACCION SPIN - RED EN IONES DE TIERRAS RARAS CON ESTADO FUNDAMENTAL Γ_8. CASO DE Dy^{3+} EN CaF_2.

Lic. Manuel Tovar

Tesis presentada ante el Instituto de Física Dr. José A. Balseiro, dependiente de la Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de Doctor en Física.-

Dr. Rafael Calvo
Asesor Científico

Lic. Manuel Tovar
Doctorando

San Carlos de Bariloche
ARGENTINA
1976

a Cristina,
María Laura y
Juan Manuel

Resumen

Los elementos de tierras raras presentan una particularidad interesante: poseen en su estructura electrónica una capa incompleta $4f^n$ en la cual el número de electrones n, variable de 1 a 14, depende de la ubicación del elemento en la serie. El estado fundamental de sus iones está dado en excelente aproximación por la regla de Hund, y la incorporación de los mismos en sólidos cristalinos induce un desdoblamiento de sus niveles de energía debido a la reducción en simetría originada en la interacción con el campo electrico cristalino creado por los átomos de la red. Este desdoblamiento es pequeño (menor que la separación entre multipletes del ion libre) debido a que la capa 4f es interna y sus electrones se encuentran apantallados por las capas exteriores llenas $5s^2 5p^6$.

Las técnicas experimentales más utilizadas para el estudio del esquema de niveles de energía de iones en sólidos son de espectroscopía óptica y de microondas (resonancia paramagnética electrónica, endor, etc.). En el primer caso se observan transiciones entre niveles separados entre sí del orden de 10 000 cm^{-1} y, de su medición (con una resolución de aprox. 1 cm^{-1}) puede determinarse el desdoblamiento provocado por la interacción de campo cristalino. En espectroscopía de microondas las energía involucradas están en el rango de 1 cm^{-1} y se inducen transiciones entre autoestados del ion poblados por excitaciones térmicas; los fenómenos de relajación exigen habitualmente la realización de los experimentos a temperaturas inferiores a 20 K limitando la información obtenida al estado fundamental del sistema y eventualmente a estados excitados cercanos.

En este trabajo hemos estudiado impurezas diluídas de Dy^{3+} ocupando sustitucionalmente sitios de simetría cúbica en redes monocristalinas de CaF_2, cuya estructura es tipo fluorita, utilizando técnicas de resonancia paramagnética electrónica (rpe).

Tratándose de un elemento del grupo de las tierras raras, los niveles de menor energía del ion Dy^{3+} pueden ser considerados provenientes de un mismo mul

tiplete ($^{2S+1}L_J \equiv {}^6H_{15/2}$), que es el determinado por la regla de Hund. El hamiltoniano de campo cristalino microscópico (expresado a través de operadores monoelectrónicos) puede describirse dentro del multiplete J=15/2 con operadores equivalentes que actúan sobre las variables de momento angular total $\vec{J}$, dando origen a un desdoblamiento del multipletes ($\sim 500\ cm^{-1}$) en tres cuadrupletes Γ_8 (cuyas autofunciones transforman como una base para la representación irreducible Γ_8 del grupo cúbico) y dos dobletes Γ_6 y Γ_7 respectivamente.

Los apartamientos de los átomos de la red de sus respectivas posiciones de equilibrio en el cristal perfecto, producidos por vibraciones térmicas, defectos cristalográficos (dislocaciones, vacancias, etc.), o deformaciones homogéneas inducidas exteriormente, provocan variaciones del campo cristalino y su interacción con los electrones del ion estudiado se denomina órbita-red. Siendo los elementos de matriz de esta interacción y los de la interacción Zeeman mucho menores que el desdoblamiento total del multiplete, los hamiltonianos microscópicos correspondientes pueden ser tratados en un esquema de perturbaciones, describiendo sus efectos en cada nivel cristalino a través de hamiltonianos efectivos. La dependencia funcional de éstos en las variables del sistema puede obtenerse a priori conociendo las propiedades de transformación de las autofunciones del nivel considerado frente a las operaciones del grupo de simetría puntual del sitio que ocupa la impureza y sus coeficientes determinados a partir de los datos experimentales obtenidos de las transiciones entre los estados de ese nivel.

El espectro rpe de Dy^{3+} en CaF_2 presenta líneas de absorción correspondientes a transiciones en el estado fundamental del sistema (un cuadruplete Γ_8) y en el primer nivel excitado (un doblete Γ_7). Su análisis pone en evidencia la mezcla de las autofunciones de ambos niveles a través de la interacción Zeeman y hemos podido determinar su separación de energía de los resultados experimentales obtenidos en banda Q (35 GHz).

La aplicación de presiones uniaxiales a las muestras monocristalinas permite inducir deformaciones pequeñas de magnitud y simetría variables en forma controlada y esta técnica es apropiada para estudiar la interacción órbita-red. Hemos analizado la dependencia de los campos de resonancia de las líneas del espectro en función de la presión parametrizando los resultados en cada uno de los niveles observados con sendos hamiltonianos efectivos (hamiltonianos spin-red).

Por otra parte hemos estudiado experimentalmente la forma de las líneas de resonancia, su dependencia en la concentración de impurezas de la muestra, y los

cambios que en ellas se producen en función de la presión aplicada. Para explicar los resultados obtenidos hemos analizado cuatro mecanismos de ensanchamiento inhomogéneo: interacción superhiperfina no resuelta con los momentos nucleares de los iones vecinos, interacción entre momentos magnéticos de impurezas, deformaciones permanentes de la red (tensiones internas) y gradientes de campo eléctrico aleatoriamente distribuídos en el cristal creados por defectos puntuales cargados. Hemos calculado su contribución relativa a los anchos observados y desarrollado un modelo que, suponiendo la existencia de efectos lineales y cuadráticos en las deformaciones del campo cristalino, permite explicar el ensanchamiento observado de algunas líneas del espectro con la presión exterior.

Los experimentos que fueron realizados en la División Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche (C.N.E.A.) utilizando espectrómetros de banda X(9GHz) y banda Q (35 GHz), habiendo ampliado las facilidades experimentales previamente existentes en el laboratorio con ese fin.

Manuel Tovar
Doctorando

Rafael Calvo
Asesor Científico

Diciembre 1976.

Contenido

Resumen

1 INTRODUCCION 1

2 ION LIBRE E INTERACCIONES CRISTALINAS 5

2.1 El ion libre 7
2.2 Campo cristalino 8
2.3 Interacción órbita-red 9
2.4 Interacción Zeeman 11
2.5 Desviaciones del esquema (LSJ)
2.6 Evaluación de parámetros de campo cristalino 15

3 ESPECTROSCOPIA RPE 17

3.1 Interacción Zeeman 19
3.1.1 Doblete Γ_7 20
3.1.2 Cuadruplete Γ_8 23
3.2 Interacción spin-red 26
3.2.1 Hamiltoniano spin-red en el doblete Γ_7 29
3.2.2 Interacción spin-red en el cuadruplete Γ_8 30
Hamiltoniano spin-red
Resultados experimentales
Determinación de coeficientes spin-red
3.3 Ensanchamiento inhomogéneo de las líneas rpe 41
3.3.1 Mecanismos de ensanchamiento inhomogéneo 43
.Interacción con los momentos magnéticos nucleares de los iones vecinos
.Ensanchamiento por distorsiones locales de la red cristalina

.Interacción con campos eléctricos generados por defectos puntuales cargados
.Interacción con los momentos magnéticos electrónicos de otros iones de la red.

3.3.2 Forma de línea 58
.Contribuciones cuadráticas del mismo signo
.Contribuciones cuadráticas de signo opuesto
.Contribuciones lineales

3.3.3 Resultados experimentales en Dy^{3+} en CaF_2 69
.Doblete Γ_7
.Cuadruplete Γ_8

3.3.4 Conclusiones sobre forma de líneas en Dy^{3+} en CaF_2 74

4 CALCULO DE COEFICIENTES DE LOS HAMILTONIANOS DE SPIN 76

4.1 Cálculo de perturbaciones en sistemas de niveles degenerados 76

4.2 Estimación de coeficientes Zeeman 84

4.3 Estimación de coeficientes spin-red 91

5 CONCLUSIONES 97

Apéndice: Equipo experimental 99

Referencias 102

Indice de figuras y tablas

1

Introducción

En las dos últimas décadas se ha desarrollado en forma intensiva el estudio de los elementos del grupo de las tierras raras (lantanidos), tanto como impurezas en sólidos cristalinos,conductores o no, como en su forma metálica pura o formando aleaciones y compuestos intermetálicos. Los elementos de esta serie (Z=57 a Z=71), tienen una configuración electrónica con una capa incompleta 4f cuyos electrones determinan sus propiedades magnéticas. La interacción spin-órbita es relativamente débil y los niveles de energía de sus iones responden al esquema de acoplamiento de Russell-Saunders con un estado fundamental dado por la regla de Hund en excelente aproximación (ver por ej. Wybourne,1965; Diecke, 1969). Cuando estos iones se encuentra en una matriz cristalina sus electrones interactúan con el campo eléctrico generado por los átomos de la red, produciéndose un desdoblamiento de los multipletes $^{2S+1}L_J$ del ion libre debido a la simetría no esférica de la estructura cristalina. En las tierras raras la capa 4f es interna y sus electrones se encuentran apantallados por las capas llenas exteriores y el desdoblamiento de campo cristalino es menor que la separación entre multipletes, al menos en los de menor energía. La interacción de campo cristalino refleja la simetría del sitio ocupado por el ion y una descripción cualitativamente correcta se obtiene con modelos iónicos simples que consideran a cada átomo de la red como una carga puntual fija en su posición de equilibrio. (ver capítulo 2). Sin embargo, el acuerdo entre los resultados numéricos de estos modelos y los datos experimentales obtenidos con técnicas espectroscópicas ópticas y de microondas es poco satisfactorio, inclusive en la dependencia funcional de los coeficientes de campo cristalino con el parámetro de red. Las causas de este desacuerdo pueden encontrarse en una serie de efectos no tenidos en cuenta en el modelo de cargas puntuales: distorsiones locales y dipolos eléctricos inducidos localmente en el sitio de la impureza debido a la diferencia de constantes de fuerza y/o de carga con el ion sustituído, y, especialmente, fe-

nómenos de covalencia entre los iones magnéticos y los iones vecinos del cristal.

La aplicación de presiones uniaxiales a muestras monocristalinas induce en ellas deformaciones pequeñas, cuya magnitud y simetría son parámetros controlables eligiendo adecuadamente la orientación relativa de la presión exterior y los ejes de simetría del cristal. Esta técnica experimental es de uso difundido para investigar la dependencia de las interacciones cristalinas en la simetría y dimensiones de la red. El hamiltoniano correspondiente a modificaciones del campo cristalino provenientes de apartamientos de los átomos de sus posiciones de equilibrio se denomina hamiltoniano órbita-red (ver por ej. Orbach,1961) y su estudio se origina históricamente en el cálculo de tiempos de relajación de spin-red, magnitud relacionada con la probabilidad de transición entre dos niveles con emisión simultánea de un fonón.

En espectroscopía óptica, donde las excitaciones son del orden de 10 000 cm^{-1}, la resolución en energía alcanzable ($\sim$1 cm^{-1}) no es en general suficiente para detectar las modificaciones al desdoblamiento de niveles provocadas por presiones uniaxiales.Por esta razón, hasta hoy, la técnica apropiada para la investigación de estos efectos es la espectroscopía de microondas, aún cuando se obtiene información solamente sobre el estado fundamental del sistema y eventualmente sobre estados excitados cercanos.

La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (rpe) consiste básicamente en la inducción de transiciones dipolares entre los estados de un nivel cristalino, desdoblado por efecto de un campo magnético exterior que se varía de manera tal que la separación de energía sea coincidente con la energía de las microondas utilizadas ($\sim$1 cm^{-1}), la cual se mantiene fija. Los elementos de matriz de la interacción Zeeman son menores que las energías de campo cristalino (excepto en iones con estado fundamental S), y el desdoblamiento es descripto por hamiltonianos efectivos (hamiltoniano de spin). Lo mismo ocurre con la interacción órbita-red y el hamiltoniano efectivo que la representa se denomina hamiltoniano spin-red. Estos hamiltonianos se construyen teniendo en cuenta las propiedades de transformación de las autofunciones de cada nivel frente a las operaciones de simetría del sistema (ver capítulo 3). Sus parámetros, determinados de los datos experimentales, se relacionan con los coeficientes de las respectivas interacciones microscópicas evaluando las correcciones a la energía que producen, utilizando un esquema de perturbaciones entre los conjuntos de niveles degenerados de cada multiplete de J.(ver capítulo 4).

El estudio de la interacción órbita-red realizando experimentos de rpe con presión aplicada sobre la muestra fue iniciado por Watkins y Feher (1962), quienes analizaron la dependencia en las deformaciones de la red del espectro de Mn^{2+} en MgO. Desde entonces muchos trabajos han sido realizados en iones de los grupos 3d y 4f. En la serie de las tierras raras ($4f^n$) los sistemas mejor estudiados experimentalmente son aquellos en los cuales el estado fundamental es un doblete Kramer (Sroubek et al.,1968; Calvo et al.,1969a;y 1974, entre otros) y los que tiene estado fundamental S (momento orbital igual a cero),(ver por ej.: Calvo, 1969c; Oseroff,1972). En cambio, en sistemas que tienen como estado fundamental un cuadruplete Γ_8 (sus autofunciones transforman como una base para la representación irreducible Γ_8 del grupo cúbico O_h^*), y de los cuales nos ocupamos en este trabajo, la información experimental es mucho menor.

Entre los sistema conocidos cuyo estado fundamental es un cuadruplete: Dy^{3+} en CaF_2 (Bierig y Weber,1963), Dy^{3+} en SrF_2 (Arai et al.,1968), Dy^{3+} en BaF_2 y CdF_2 (Antipin,1969); Er^{3+} en MgO (Descamp y Merle d'Aubigné,1964); Nd^{3+} en CaF_2 (Vincow y Low,1961; Kask y Kornienko,1968); Er^{3+} en CaO (Low y Rubins,1963; Descamp y Merle d'Aubigné,1964); Ce^{3+} en CaF_2 (Dvir y Low,1960),hemos elegido para estudiar el primero puesto que, además de las transiciones rpe entre los estados del nivel fundamental, es observable la transición rpe en el primer nivel excitado: un doblete Γ_7 a 8.4 cm^{-1} del cuadruplete.

El efecto de presiones uniaxiales en el doblete Γ_7 de Dy^{3+} en CdF_2 ha sido medido independientemente por Calvo et al. (1969) y Baker y Currell (1969); el campo magnético de resonancia de la transición rpe se desplaza linealmente en la presión aplicada y el hamiltoniano spin-red correspondiente es lineal en las deformaciones de la red y en el campo magnético exterior, como hemos verificado experimentalmente comparando los resultados obtenidos en dos bandas de frecuencia de microondas diferentes. Los elementos de matriz de la interacción órbita-red son nulos dentro del doblete y los efectos observados son explicados a través de un mecanismo de perturbaciones de segundo orden que involucra productos cruzados de elementos de matriz de los hamiltonianos Zeeman y órbita-red entre las autofunciones del doblete y las de los cuadrupletes Γ_8 cercanos (Calvo et al.,1969a). En el cuadruplete Γ_8 fundamental, la interacción órbita-red en cambio, tiene elementos de matriz no nulos y reduce la degeneración del nivel aún en ausencia de campo magnético exterior. Estos elementos de matriz son del orden de 0.5 cm^{-1} para presiones de 7 Kgr/mm^2 y el hamiltoniano spin-red debe ser resuelto en el cuadruplete hasta segundo orden en las deformaciones (Passeggi,1972; Sánchez S. y Tovar, 1973) dando origen a los desplazamientos cuadráticos en la presión

observados por Baker y Currell (1969) en banda X.

En este trabajo hemos estudiado el espectro rpe (#3.1) y medido las contribuciones a los desplazamientos de sus líneas de resonancia, lineales y cuadráticas en la presión, determinando los coeficientes del hamiltoniano spin-red (o combinaciones lineales de ellos en algunos casos) a partir de los datos obtenidos de las diferentes transiciones observadas en el cuadruplete Γ_8 (#3.2).

Los anchos de línea medidos (#3.3) muestran una marcada dependencia con la concentración de impurezas y la presión aplicada a la muestra. Para explicar estos resultados hemos analizado dos tipos de mecanismos que contribuyen al ensanchamiento inhomogéneo de las líneas rpe: interacción con momentos magnéticos localizados en la red cristalina y efectos eléctricos provenientes de distorsiones permanentes del cristal (tensiones internas) y de gradientes de campo eléctrico distribuídos al azar en la muestra y originados en defectos puntuales cargados. Cada uno de estos mecanismos tiene una dependencia funcional diferente en la frecuencia de microondas utilizada en el experimento, la concentración de impurezas y la orientación relativa del campo magnético exterior y los ejes de simetría del cristal, y hemos calculado su influencia en la forma y ancho de las líneas observadas. Algunas de ellas, correspondientes a transiciones entre niveles del cuadruplete Γ_8 en las cuales la dependencia en las deformaciones es cuadrática, se ensanchan y deforman notablemente en función de la presión aplicada. Este comportamiento ha sido observado también por Currell (1969) y es descripto correctamente por el modelo que desarrollamos para calcular el ensanchamiento provocado por campos cristalinos aleatorios, cuando el campo de resonancia depende cuadráticamente de los mismos (ver #3.3.2).

En el capítulo 4 efectuamos un cálculo de los coeficientes de los hamiltonianos de spin Zeeman y spin-red proyectando sobre cada nivel cristalino las contribuciones de los respectivos hamiltonianos microscópicos calculadas utilizando teoría de perturbaciones en niveles degenerados, dentro del multiplete J=15/2 fundamental.

2

Ion libre e interacciones cristalinas

El objetivo de este trabajo es el estudio de la interacción de iones de tierras raras con los campos cristalinos originados en distorsiones de la matriz en las cuales se encuentran como impurezas. Las técnicas de rpe utilizadas con ese fin permiten observar solamente las propiedades de los niveles de menor energía del ion, que se hallan poblados a través de excitaciones térmicas. No obstante, es necesario conocer la estructura general de niveles con el objeto de especificar en la forma más completa posible las autofunciones de los niveles fundamentales.

El propósito de este capítulo es describir en forma sucinta la teoría de la estructura de niveles iónicos en el caso particular de las tierras raras. Estos elementos poseen características que permiten plantear su esquema de niveles a través de modelos muy simples que, en primera aproximación, representan adecuadamente los niveles de menor energía y las correcciones a los mismos son pequeñas y pueden ser tratadas en el marco de la teoría de perturbaciones. Muchos de los elementos de tierras raras adoptan en sus compuestos la forma de iones tripositivos, estado de ionización que en general mantienen al incorporarse como impurezas en redes cristalinas. La estructura electrónica de estos iones se compone de una configuración de capa cerrada tipo Xenon, común a todos los elementos de la serie, y una capa incompleta $4f$ con un número n de electrones ($Xe4f^n$). Esta capa de electrones f es interior y se encuentra apantallada por los electrones $5s^2 5p^6$, siendo débil por esta razón su interacción con los iones ligantes. El Hamiltoniano total del ion en un cristal puede tomarse:

$$H = h + g + h_{so} + h_{cc} + h_{or} + h_z \qquad (2.1)$$

donde las interacciones presentes, ordenadas de acuerdo la importancia de

sus elementos de matriz son:

$$h = \sum_i (1/2m)\, p_i^2 - Ze^2/r_i \qquad = \text{potencial central}$$

$$g = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e^2/r_{ij} \qquad = \text{repulsión interelectrónica}$$

$$h_{so} = \sum_i (2\beta^2 Z/r_i^3)\, \bar{\ell}_i \cdot \bar{s}_i \qquad = \text{interacción spin órbita}$$

h_{cc} = interacción de campo cristalino

h_{or} = interacción órbita-rèd

$$h_z = \sum_i \beta\, \bar{H} \cdot (\bar{\ell}_i + 2\bar{s}_i) \qquad = \text{interacción Zeeman}$$

La interacción spin-spin da elementos de matriz pequeños y no la tomaremos en cuenta. Las interacciones hiperfinas, si bien son detectadas a través de experimentos de rpe las incluiremos en el formalismo en forma explícita solamente cuando sea relevante.

A continuación (# 2.1) presentamos en líneas generales la estructura del ión libre en el esquema de acoplamiento Russel-Saunders (ver por ejemplo Sobel'man 1972). Dentro de este esquema analizamos las interacciones de campo cristalino (# 2.2) a través de operadores equivalentes que actúan sobre el momento angular total $\bar{J}$. Las interacciones órbita-spin y Zeeman, que serán tratadas en forma detallada en el capítulo 3, son presentadas en ## 2.3 y 2.4 en la misma aproximación que el campo cristalino. Las desviaciones del esquema de niveles clasificados de acuerdo a los autovalores de $\bar{L}$, $\bar{S}$ y $\bar{J}$ son pequeñas y en # 2.5 mostramos el tipo de correcciones necesarias a partir de un esquema de perturbaciones.

La evaluación de parámetros de campo cristalino con modelos microscópicos presenta un alto grado de dificultad pues las contribuciones puramente electrostáticas no son suficientes para explicar los datos experimentales debiendo incluirse efectos de covalencia. En el # 2.6 comparamos los valores medidos en Dy^{3+} en CaF_2 con estimaciones realizadas a partid de modelos de cargas puntuales.

2.1) - EL ION LIBRE

El Hamiltoniano total de un ión complejo es imposible de resolver en forma completa, ya sea analítica o numéricamente, y deben plantearse modelos que permitan aproximar sus soluciones. El modelo más simple es la aproximación de potencial central que supone a cada electrón moviéndose independientemente en el campo efectivo creado por el núcleo y los restantes electrones. Así las autofunciones del sistema pueden formarse a través de esquemas de ocupación de orbitales de un electrón (configuraciones). La separación energética entre dos configuraciones, dada por el potencial central, es del orden de 10^5 cm^{-1} y por lo tanto podemos considerar el resto de las interacciones proyectadas dentro de la configuración fundamental, que para iones tripositivos de tierras raras, es $(Xe4f^n)$ (f^n). La degeneración de esta configuración es: $2(2\ell + 1)^n = (14)^n$.

La repulsión interelectrónica g (2.1) conmuta con los operadores de momento angular orbital total $\bar{L} = \sum_i \bar{\ell}_i$ y de spin total $\bar{S} = \sum_i \bar{s}_i$ dando lugar al desdoblamiento de la configuración en 'términos' (^{2S+1}L) identificados por los autovalores de $\bar{L}$ y $\bar{S}$. Las autofunciones óptimas para cada término pueden incluir mezclas de funciones de onda formadas a partir de configuraciones excitadas con los mismos autovalores L y S (interacción de configuraciones). Estas contribuciones son pequeñas y usualmente dejadas de lado (Rajnak y Wybourne 1963).

De las restantes interacciones, la de mayor importancia en las tierras raras es la spin-órbita (h_{so}). Su efecto es la remoción parcial de la degeneración de cada término dando lugar a 'multipletes' $(^{2S+1}L_J)$ clasificados de acuerdo con los autovalores J del operador de momento angular total $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$, que conmuta con h_{so}. El Hamiltoniano spin-órbita tiene elementos de matriz no nulos entre distintos términos e induce mezclas de los mismos en cada multiplete J. No obstante, siendo relativamente débil la interacción, las mezclas mencionadas son pequeñas, especialmente en los multipletes de menor energía (ver por ejemplo el trabajo de Fry et al. 1968, para Dy^{3+}). Por las razones expuestas tomamos como base de autofunciones de orden cero para cada multiplete la constituída por el conjunto $| f^n \gamma LS, JM >$ donde γ distingue los multipletes con los mismos números cuánticos L y S.

El Hamiltoniano spin-órbita lo podemos descomponer en una parte diagonal (proyección sobre cada término) y una no diagonal h'_{so}

$$h_{so} = \lambda \ \bar{L} \cdot \bar{S} + h'_{so} \qquad (2.2)$$

donde hemos expresado la parte diagonal en función de operadores de momento angular total orbital y de spin (Sobel'man 1972). Dentro de este esquema la ragla de Hund predice para el ión Dy^{3+} (configuración $4f^9$) un multiplete fundamental $^6H_{15/2}$ y la energía de los restantes multipletes está fijada por los autovalores de $\lambda \bar{L} \cdot \bar{S}$ en primera aproximación.

2.2) - CAMPO CRISTALINO

La incorporación de un ión como impureza en una matriz cristalina da origen a nuevas interacciones entre sus electrones y los iones del cristal. El Hamiltoniano correspondiente (h_{cc}) puede ser escrito en función de operadores monoeléctricos que actúan sobre los electrones f ($\ell = 3$); la forma de los mismos está dada por la simetría del sitio ocupado por el ión. En el caso de simetría cúbica es:

$$h_{cc} = \sum_i b_4 O^{(4)}_{\Gamma_1}(\bar{\ell}_i) + b_6 O^{(6)}_{\Gamma_1}(\bar{\ell}_i) \qquad (2.3)$$

donde $O^{(n)}_{\Gamma_1}(\bar{\ell}_i)$ son combinaciones lineales de operadores tensoriales irreducibles (Smith y Thornley, 1966) que transforman como la representación irreducible identidad del grupo O_h (Griffith, 1961).

Esta forma de escribir el Hamiltoniano supone que el esquema de ocupación planteado sigue siendo válido al incluir las interacciones cristalinas. Esto es aceptable si consideramos a la red cristalina como un conjunto de cargas puntuales licalizadas en la posición de equilibrio de cada ión, pero al incluir efectos covalentes es necesario analizar las condiciones bajo las cuales puede mantenerse el esquema de configuraciones del ión libre. En el caso de los iones de tierras raras es posible explicar el esquema de niveles ópticos dentro de este esquema ocupacional, Este hecho tiene su justificación puesto que al ser interiores los electrones 4f y contraídas sus funciones de onda hacia el núcleo implican un bajo grado de covalencia. La interacción de campo cristalino así planteada desdobla cada multiplete J en subniveles cristalinos, clasificados de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo cúbico en que se descompone la representación D_J del grupo esférico. Despreciando las mezclas de multipletes de J diferentes, (posibles pues h_{cc} no conmuta con $\bar{J}$), la interacción h_{cc} puede expresarse a través de operadores equivalentes en $\bar{J}$ (Stevens, 1952) que reflejen la simetría del sitio:

$$H_{cc} = B_4 (O^0_4 + 5\, O^4_4) + B_6 (O^0_6 - 21\, O^4_6) \qquad (2.4)$$

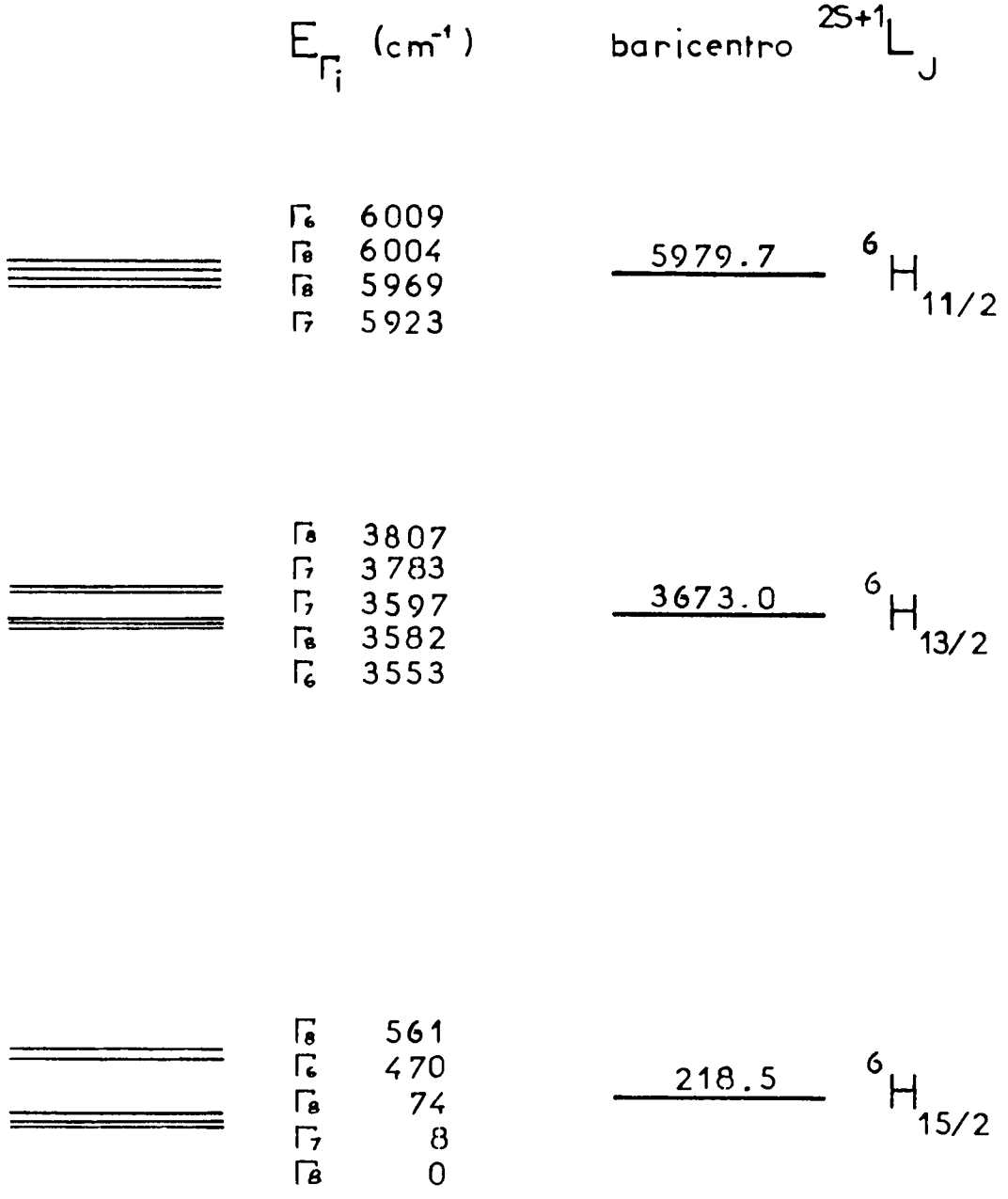

Fig.2.1 Esquema de niveles de Dy^{3+} en CaF_2 (Alt'shuler et al,1970)

Los O_ℓ^m son operadores de Stevens cuyos elementos de matriz han sido recopilados por Hutchings (1964). Estos no poseen la normalización dada por Smith y Thornley (1966) que utilizamos en general en este trabajo pero, dada la amplia difusión de la expresión (2.4), no consideramos conveniente su redefinición. El Hamiltoniano (2.4) ha sido diagonalizado por Lea, Leask y Wolf (LLW, 1962) en función de dos parámetros, W y x, relacionados con los parámetros B_4 y B_6 a través de:

$$60\ B_4 = W\,x$$
$$13\ 860\ B_6 = W\,(1 - |x|) \quad , \quad (-1 \leq x \leq +1) \qquad (2.5)$$

dando sus autovalores y autofunciones en función de x para $J \leq 8$.
En el caso de Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$) el desdoblamiento es $D_{15/2} \rightarrow {}^3\Gamma_8 + \Gamma_6 + \Gamma_7$ y este ha sido observado en redes tipo fluorita con experimentos de espectroscopía óptica por Kiss y Staebler (1965), Merz y Persham (1967), Luks et al. (1968), Alt'shuler et al. (1969). La separación y ordenamiento de niveles ópticos en CaF_2 se muestra en Fig. 2.1. Esta estructura es compatible con un valor de $x \sim 0.6$ (Luks et al. 1968). Diagonalizando simultáneamente las interacciones spin-órbita y de campo cristalino Alt'shuler et al. (1969) logran un acuerdo aún mejor con los datos experimentales. Los subniveles cristalinos de menor energía son un cuadruplete Γ_8 (fundamental) y un doblete Γ_7 (primer excitado) y transiciones dentro de y entre los mismos han sido detectadas e identificadas utilizando técnica de rpe (Low 1960 , Bierig y Weber 1964, Low 1964).

2.3) - INTERACCION ORBITA-RED

La interacción órbita-red describe los cambios en la interacción de campo cristalino originados en desplazamientos estático o dinámico de los iones de la red de su posición de equilibrio y/o en dipolos inducidos en los mismos (Orbach 1961). Esta interacción puede ser descripta en un multiplete de J por el Hamiltoniano efectivo:

$$H_{or} = \sum_{i,\alpha,n,\xi,\eta} G_i^{(n)(\xi,\eta)}\ O_{i\alpha}^{(n)\xi}\ (J)\ \varepsilon_{i\alpha}^{(\eta)} \qquad (2.6)$$

donde $O_i^{(n)\xi}(J)$ (ver tabla 2.2) son combinaciones lineales de operadores tensoriales irreducibles que operan sobre las variables de momento angular total del ión y transforman como base para la componente α de la representación irreducible Γ_i. Los parámetros $\varepsilon_{i\alpha}^{(\eta)}$ definen distorsiones de la red cristalina que transforman de igual manera y para las cuales solo su simetría está especificada; los coeficientes $G_i^{(n)(\xi,\eta)}$ indican la magnitud de la interacción con cada tipo de deformación y los índices ξ y η distinguen respectivamente los diferentes operadores y deformaciones que transforman de acuerdo con la misma representación.

Utilizando un modelo iónico de cargas puntuales para la red , las deformaciones $\varepsilon_{i\alpha}$ pueden ser identificadas con los $3N-6$ modos normales de vibración del cristal donde N es el número total de iones y hemos descontados los grados de libertad correspondientes a traslaciones y rotaciones del cristal como un todo. Si en lugar de cargas puntuales utilizamos el modelo de capas desarrollado por Cochran (1960) y Cowley (1962) (que permite describir los dipolos eléctricos inducidos considerando a cada ión constituído por dos componentes rígidas; el núcleo más los electrones exteriores y una nube electrónica que lo rodea), el número de grados se duplica y los modos normales de vibración son $(6N-6)$. En cualquiera de los dos casos el número de coeficientes órbita-red necesarios es del orden del número de iones del cristal y las propiedades de simetría solo lo reducen parcialmente.

La interacción órbita-red, como mostraremos en el capítulo 4, es de muy corto alcance y está determinada fundamentalmente por los desplazamientos de los primeros vecinos y los dipolos inducidos en ellos. Esta característica permite reducir drásticamente el número de coeficientes del Hamiltoniano puesto que los correspondientes a todas las deformaciones de la red, para las cuales la distorsión de los primeros vecinos de la impureza sea la misma, adoptarán valores similares. Por las razones expuestas pueden limitarse los parámetros $\varepsilon_{i\alpha}$ a los modos normales de vibración del conjunto impureza-primeros vecinos. En el caso de redes tipo fluorita MeF_2 con impurezas magnéticas sustituyendo cationes Me^{2+}, la simetría local es O_h y los modos normales con simetría de inversión han sido determinados por Huang e Inoue (1966) y se muestran en la figura 2.2. Estos transforman de cuerdo con la descomposición

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + A\,\Gamma_{5g} + B\,\Gamma_{5g}$$

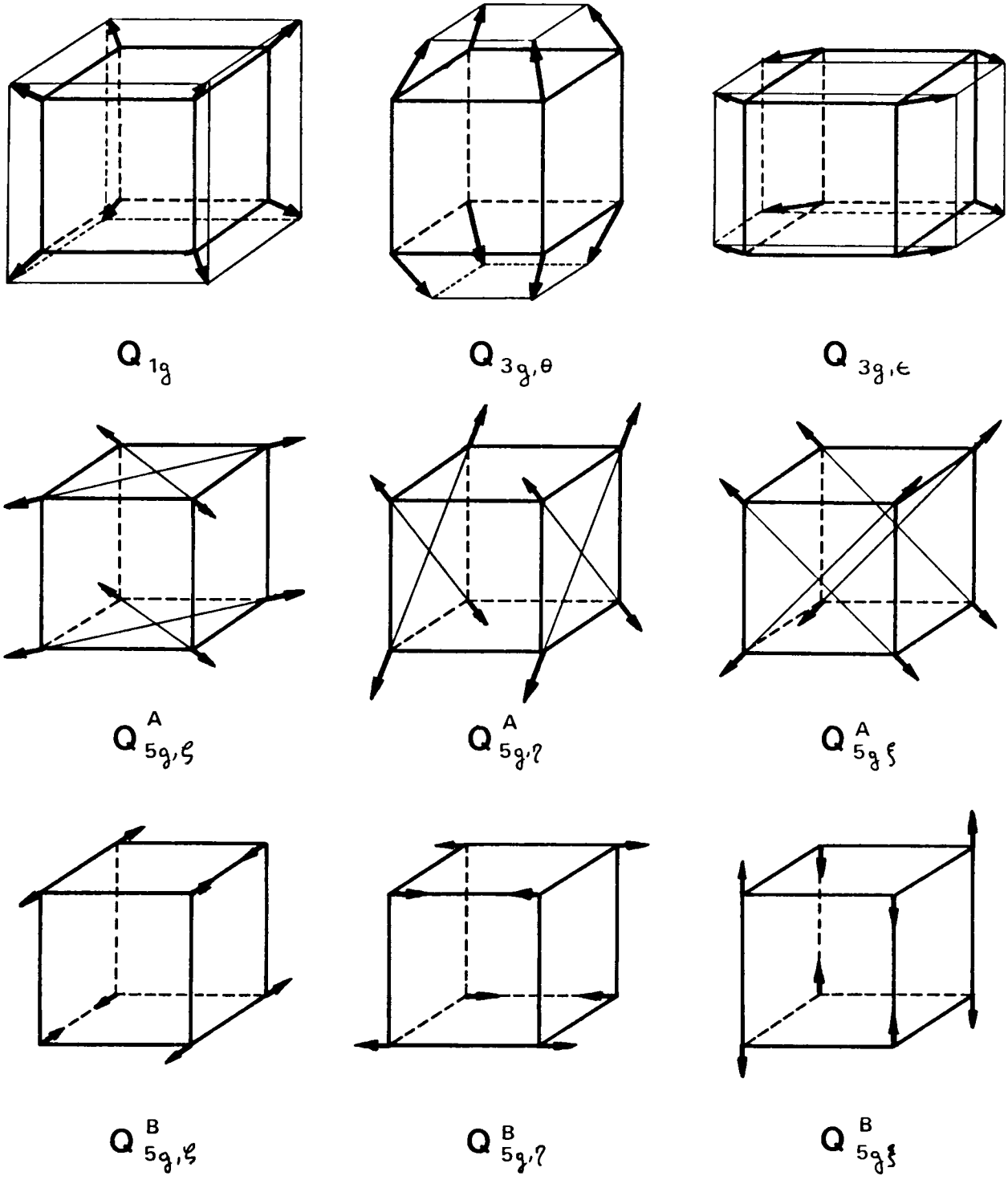

Fig. 2.2 Modos normales de deformación del cubo.

Información experimental sobre los coeficientes órbita-red puede obtenerse a través de experimentos en los cuales se inducen deformaciones estáticas mediante aplicación de presiones uniaxiales a la muestra, parametrizando los resultados con Hamiltonianos efectivos (Hamiltoniano spin-red) en cada nivel cristalino. En el capítulo siguiente (# 3.2) analizamos la formulación de estos Hamiltonianos y discutimos los datos para iones de Dy^{3+} en CaF_2.

2.4) - INTERACCION ZEEMAN

La interacción Zeeman

$$\left| \bar{h}_z = \sum_i \beta \bar{H} \cdot (\bar{\ell}_i + 2\bar{s}_i) \right|$$

puede ser expresada en el ión libre a través de un Hamiltoniano efectivo para el multiplete J:

$$H_z = g_J \beta \bar{H} \cdot \bar{J} \tag{2.7}$$

donde g_J es el factor de Landé, dado en la aproximación de Russel-Saunders por:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{2.8}$$

Siendo la separación en energía entre los niveles cristalinos mucho mayor que los elementos de matriz de h_z (para campos magnéticos de hasta 10 K Gauss) pueden plantearse Hmiltonianos efectivos dentro de cada nivel proyectando sobre los mismos sucesivos órdenes de perturbaciones en la interacción Zeeman (ver 3.1).

2.5) - DESVIACIONES DEL ESQUEMA (LSJ).

A pesar del razonable acuerdo que se obtiene dentro del esquema de acoplamiento LS las desviaciones son detectables a través de la modificación de los factores giromagnéticos de los niveles cristalinos ($\sim$ 1%) y de la imposibilidad de ajustar hasta el límite de la incerteza experimental el espectro de energías ópticas con solo dos parámetros cristalinos y despreciando las mezclas entre multipletes de J diferentes. Alt'shuler et al. (1969) muestran la necesidad de diagonalizar simultáneamente la interacción spin-órbita y de campo cristalino dentro de todo el término ^6H logrando así mejorar notablemente el acuerdo entre los espectros medido y calculado.

El tratamiento del problema con teoría de perturbaciones en niveles degenerados es útil para visualizar las diferentes contribuciones y evaluar su magnitud. Como Hamiltoniano de orden cero tomaremos:

$$H_o = h + g + \lambda \bar{L} \cdot \bar{S} \tag{2.9}$$

con autofunciones para el nivel fundamental

$$\left| f^n \gamma \quad LS, JM > \equiv \right| JM >$$

El Hamiltoniano de perturbación es:

$$\lambda V = h_{cc} + h_z + h'_{so} \tag{2.10}$$

La forma operacional del cálculo de perturbaciones desarrollada por Stevens (1970) puede ser utilizada para definir el siguiente Hamiltoniano efectivo que describe hasta tercer orden de perturbaciones (Passeggi 1975)

$$H_{eff} = P_o \{ H_o + \lambda V - \lambda^2 \sum_{\mu \neq 0} \frac{VP_\mu V}{\varepsilon_\mu - \varepsilon_o} + \tag{2.11}$$

$$+ \lambda^3 \left[\sum'_{\mu,\nu \neq o} \frac{VP_\mu VP_\nu V}{(\varepsilon_\mu - \varepsilon_o)(\varepsilon_\nu - \varepsilon_o)} - \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq o} \frac{VP_o VP_\mu V}{(\varepsilon_\mu - \varepsilon_o)^2} \right]$$

$$+ O(\lambda^4) + \ldots \quad \} \quad P_o$$

donde $P_o \equiv \sum_M |JM \times JM|$ es el operador de proyección sobre el multiplete J fundamental (de energía ε_o) y P_μ los correspondientes a multipletes excitados (con energías ε_μ). El hamiltoniano efectivo (2.11) puede escribirse:

$$H_{eff} = \sum_{MM'} | JM >< JM' | \; A^{(J)}_{MM'} (H) \tag{2.12-a}$$

donde:

$$A^{(J)}_{MM'} (H) = < f^n \nu \quad LSJM \left| \{ h_{cc} + h_z + h'_{so} - \right. \tag{2.12-b}$$

$$- \sum'_{L'S'J'M''} \frac{V|f^n L'S'J'M''>< f^n L'S'J'M''|V}{\Delta(L'S'J')} +$$

$$+ \text{términos orden superior } \ldots \quad \} \left| f^n LSJM' > \right.$$

con:

$$\Delta(L'S'J') = \varepsilon\,(f^n\, L'S') + \langle f^n\, L'S'J' \,|\lambda\, \bar{L}\cdot\bar{S}|f^n\, L'S'J'\rangle$$

$\sum'$ indica $(L'S'J') \neq (LSJ)$

Desarrollando la expresión (2.12 a) a través de:

$$A^{(J)}_{MM'}(H) = \sum_{kq} a_{MM',kq}\; C^{(k)}_q(H) \qquad (2.12\text{-c})$$

$$|JM\ X\ JM'| = \sum_{k'q'} (-1)^{J-M}\,(2k'+1)\begin{pmatrix} J & J & k' \\ M & -M' & q' \end{pmatrix} \langle J||0^{(k')}||J\rangle 0^{(k')}_{q'}(J)$$

resulta

$$H_{eff} = \sum_{kk',qq'} \Gamma^{(kk')}_{qq'}\; 0^{(k')}_{q'}(J)\; C^{(k)}_q(H) \qquad (2.13)$$

donde $0^{(k)}_q(J)$ son operadores tensoriales irreducibles, $\langle J||0^{(k)}||J\rangle$ son sus elementos de matriz reducidos y $\Gamma^{(kk')}_{qq'}$ está definido a través de:

$$\Gamma^{(kk')}_{qq'} = \sum_{MM'} a_{MM',kq}\,(-1)^{J-M}\,(2k'+1)\begin{pmatrix} J & J & k' \\ M & -M' & q' \end{pmatrix} \langle J||0^{(k')}||J\rangle^{-1} \qquad (2.14)$$

Tomando solo los términos de primer orden de perturbaciones en (2.12) se recupera la aproximación realizada en (2.4) y (2.7) para lasinteracciones de campo cristalino y Zeeman respectivamente.

Un Hamiltoniano efectivo del tipo (2.13) admite en principio un número mayor de términos que los tres que aparecen en primer orden de perturbaciones (B_4, B_6 y g_J). Las únicas restricciones al mismo son

$$k' \leq 2J,\ M - M' = -q,\ k + k' = \text{par}$$

y las que imponga la simetría espacial. A continuación discutiremos el tipo de contribuciones originadas en órdenes superiores de perturbaciones.

Contribuciones independientes de H: los operadores de campo cristalino permiten mezclas de subniveles que transformen como base para la misma representación irreducible aunque pertenezcan a distintos multipletes de J. La evaluación de las mismas a través de (2.12) modifica los parámetros de cuarto y sexto orden (B_4 y B_6) obtenidos en primer orden y asigna coeficientes no nulos a operadores de orden superior en el Hamiltoniano efectivo de Campo cristalino. Limitar la sumatoria en (2.12-b) a multipletes del término ^6H (fundamental para Dy^{3+}) es equivalente a la diagonalización efectuada por Alt'shuler et al. (1969). El número máximo de términos posible para el Hamil-

toniano está dado por el número de veces que la representación Γ_1 está contenida en el producto directo $D_J \times D_J$.

Contribuciones al Hamiltoniano efectivo Zeeman: Siendo h_z la menor de las contribuciones podemos retener únicamente términos de su Hamiltoniano efectivo que resulten lineales en campo magnético, correspondiendo a considerar en (2.12) sólo aquellas contribuciones que contengan una vez h_z. Los órdenes de perturbación superior al primero permiten modificar la interacción Zeeman efectiva al menos a través de dos caminos: por un lado las mezclas con términos excitados con h'_{so} que se traducen en una modificación del factor g_J; por otro las mezclas de multipletes J dentro del mismo término ^{2S+1}L por h_{cc} inducen también cambios en los factores giromagnéticos de los subniveles cristalinos.

Fry et al. (1968) calcularon la mezcla de términos inducida a través de la interacción spin-órbita obteniendo para el multiplete fundamental (αJ) del ión libre de Dy^{3+} una composición de 93% de $^6H_{15/2}$ y 6% de $^4I_{15/2}$. Su factor giromagnético puede calcularse con la expresión: Sobel'man 1972)

$$g\ (\alpha J) = \sum_{\gamma SL} |\ (\gamma SLJ|\ \alpha\ J)|^2\ g\ (\gamma LSJ)$$

donde $(\gamma SLJ\ |\alpha\ J)$ son los coeficientes de la función de onda de (αJ) y $g(\gamma SLJ)$ en el factor giromagnético del multiplete $(^{2S+1}L_J)$

Siendo $g\ (^4I_{15/2}) = 6/5$, resulta un factor $g(\alpha J) = 1.325$, es decir existe una reducción del 0.6% respecto del valor calculado en la aproximación de Russell-Saunders $\left| g(^6H_{15/2}) = 4/3 \right|$.

Alt'shuler et al. (1969), al diagonalizar el campo cristalino dentro del término fundamental ^6H, observan una reducción de 1.3% en el factor giromagnético del doblete Γ_7 por mezcla de J.

Las consideraciones efectuadas indican que la utilización de un esquema de primer órden limita el análisis de los factores giromagnéticos medidos al 1%. La precisión experimental alcanzable es en algunos casos un orden de magnitud mejor pero su consideración requiere paralelamente una determinación en orden superior de perturbaciones de las funciones de onda de los niveles cristalinos. Una discusión detallada de los resultados obtenidos en este trabajo está en #3.1.-

2.6) - EVALUACION DE PARAMETROS CRISTALINOS

El modelo más simple que puede implantarse para el campo cristalino es el que considera a los iones de la red como cargas puntuales localizadas en las posiciones de equilibrio correspondientes a la red perfecta. Estas dan origen a un campo eléctrico cristalino que actúa sobre los electrones del ión magnético describiéndose la interacción electrostática a través de operadores equivalentes (ecuación 2.4). Para una coordinación cúbica de ocho ligantes las constantes del Hamiltoniano de campo cristalino son: (Hutchings 1964)

$$B_4 = (-7/18)\, Ze^2 \langle r^4 \rangle \beta_J / R^5 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J$$

$$B_6 = (1/9)\, Ze^2 \langle r^6 \rangle \gamma_J / R^7 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J \qquad (2.15)$$

donde R es la distancia $Dy^{3+} - F^-$, $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$ son los valores medios de r^4 y r^6, Ze la carga de los ligantes y β_J y γ_J las constantes de proporcionalidad calculadas por Elliot y Stevens (1953) que, para Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$) valen:

$$\beta_J = (-2^3)/(3^3.5.7.11.13) = -0.592 \times 10^{-4}$$

$$\gamma_J = (2^2)/(3^3.7.11^2.13^2) = 1.035 \times 10^{-6}$$

Utilizando los valores medios $\langle r^4 \rangle$ y $\langle r^6 \rangle$ dados por Freeman y Watson (1962) resultan los siguientes parámetros de campo cristalino:

$$A_4 \langle r^4 \rangle = -64 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle = 3.5 \text{ cm}^{-1}$$

Los valores obtenidos por Alt'shuler et al. (1969) a partir del espectro óptico son:

$$A_4 \langle r^4 \rangle = -257.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle = 41.9 \text{ cm}^{-1}$$

La coincidencia con los valores estimados con el modelo de cargas puntuales se da sólo en el signo de las contribuciones resultando subestimada la magnitud de los parámetros de cuarto y sexto orden en factores 4 y 12 respectiva-

mente. La distorsión cristalina y los dipolos inducidos localmente en el sitio de la impureza son efectos no tenidos en cuenta al hacer la estimación (2.15). Ivanenko y Malkin (1970) han estimado estas deformaciones pero su consideración no altera fundamentalmente los resultados permaneciendo una gran discrepancia con los resultados experimentales.

Este desacuerdo es normal en las estimaciones de parámetros cristalinos con modelos de cargas puntuales. A pesar de ser espacialmente compactas las autofunciones de electrones 4f y esperarse una superposición despreciable con las funciones de ondas de los ligantes es claro que una descripción puramente iónica no puede dar cuenta de la totalidad de la interacción de campo cristalino. Los modelos electrostáticos de superposición o penetración de carga no muestran una mejora notable de los resultados (Ellis y Newman 1968) y es necesario tener en cuenta el efecto de hibridización de orbitales con los ligantes (covalencia).Malkin et al. (1970) obtienen resultados satisfactorios al evaluar contribuciones provenientes de no ortogonalidad de funciones de onda y covalencia con los ligantes a través de un modelo semiempírico (con un parámetro ajustable) formulado a través de una redistribución de la densidad de carga eléctrica. Una conclusión importante de sus estimaciones es que los efectos mencionados no alteran sustancialmente los parámetros cristalinos de segundo orden y la magnitud de las contribuciones crece con el orden del operador involucrado; este hecho será tenido en cuenta al analizar los coeficientes de la interacción órbita-red en el # 3.2. Es necesario mencionar además que los efectos covalentes, a pesar de superar las contribuciones electrostáticas, son realmente pequeños y no alteran en forma significativa el esquema configuracional del ión libre.

3

Espectroscopía rpe

Los niveles de energía de iones en sólidos se clasifican de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo G que refleja la simetría del sitio que ocupan en la red cristalina. En la aproximación en la cual L,S y J continúan siendo buenos números cuánticos cada multiplete ($^{2S+1}I_J$) del ion libre se desdobla de acuerdo con la descomposición de la representación irreducible D_J del grupo esférico en representaciones irreducibles de G. En este trabajo analizamos impurezas sustitucionales de Dy^{3+} en sitios cúbicos de CaF_2 cuyo multiplete fundamental $^6H_{15/2}$ se descompone en cinco niveles cristalinos cuyas autofunciones transforman como base para las representaciones irreducibles: $\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$ (LLW 1962). Las técnicas de espectometría permiten el estudio de los niveles de más baja energía y hemos observado transiciones en el estado fundamental (cuadruplete Γ_8) y en el primer excitado (doblete Γ_7) ubicado a 8.4 cm^{-1} de aquél.

Las interacciones Zeeman y órbita-red destruyen la degeneración de los niveles cristalinos y el desdoblamiento resultante puede ser descripto en cada nivel a través de hamiltonianos efectivos. Los mismos están dados en primera aproximación por la proyección de los hamiltonianos microscópicos correspondientes sobre cada nivel dando origen a términos lineales, tanto en campo magnético exterior como en las deformaciones cristalinas. Las interacciones mencionadas no conmutan con el hamiltoniano cristalino cúbico pues ambas reducen la simetría del sistema, y sus elementos de matriz no-diagonales inducen mezclas de autofunciones de diferen

los niveles cristalinos, y dan lugar a términos de orden superior al primero en campo magnético y deformaciones, como así también a términos cruzados en el hamiltoniano efectivo, como mostraremos en el capítulo 4.

El hamiltoniano efectivo para un nivel Γ con autofunciones $|a\Gamma\gamma>$, donde el índice 'a' lo distingue de los restantes que transforman de igual manera y γ indica sus componentes, puede escribirse en forma general:

$$H_{eff} = \sum_{\gamma,\gamma'} | a\Gamma\gamma > < a\Gamma\gamma | A^{(a\Gamma)}_{\gamma\gamma'}$$

donde los coeficientes $A^{(a\Gamma)}_{\gamma\gamma'}$ contienen la información sobre la simetría del sistema e incluyen la dependencia en las variables externas (campo magnético o deformaciones cristalinas) Para los niveles de nuestro interés (Γ_7 y Γ_8) es posible establecer un isomorfismo entre las autofunciones $|a\Gamma\gamma>$ y autofunciones de momento angular $|SM>$ correspondientes a un spin ficticio S (igual a 1/2 y 3/2 respectivamente) y por lo tanto expresar los operadores $|a\Gamma\gamma><a\Gamma\gamma'|$ como funciones de operadores tensoriales irreducibles $O^{(k)}_q(S)$ formando un hamiltoniano efectivo denominado de spin.

En este capítulo analizamos los resultados obtenidos de los experimentos rpe realizados, a través de un hamiltoniano de spin H_z que describe la interacción Zeeman (#3.1) y un hamiltoniano H_{sr} que denominamos de interacción spin-red y que toma en cuenta los efectos generados por las deformaciones cristalinas inducidas mediante la aplicación de presiones uniaxiales (#3.2). La forma de la líneas correspondientes a cada transición que es analizada en el #3.3.

3.1. INTERACCION ZEEMAN

Teniendo en cuenta las propiedades de simetría puede formarse un hamiltoniano se spin adecuado para describir la interacción Zeeman en los niveles cristalinos de Dy^{3+} en CaF_2, tomando como eje de cuantificación la dirección cristalgráfica [001] :

$$H_s = \sum_{n,k,k'} \mu_B^{k'} A_{1g}^{(n)} (k,k') \; X_{1g}^{(n)} (S^k H^{k'}), \quad (3.1)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr y $X_{1g}^{(n)} (S^k H^{k'})$ son combinaciones lineales de operadores tensoriales mixtos en las variables de spin ficticios S y campo magnético H (Judd 1963) que transforman como base para la representación irreducible identidad (Γ_{1g}) del grupo O_h; las combinaciones apropiadas se obtienen utilizando la tabla A19 de Griffith (1961). Los operadores $X_{1g}^{(n)} (S^k H^{k'})$ describen las propiedades rotacionales del hamiltoniano y los parámetros $A_{1g}^{(n)} (k, k')$ son, en forma general, funciones de magnitudes escalares formadas a partir de variables del sistema (v.g. S (S+1), $|H|^2$ y sus potencias).

Esta manera de obtener el hamiltoniano permite establecer fácilmente las funciones de campo magnético y operadores de spin invariantes frente a todas las operaciones de simetría del sistema. Expresiones explícitas para cada nivel se obtienen realizando la descomposición de los operadores mixtos en productos de la forma $O_q^{(k)} (S) \; C_{q'}^{(k')} (H)$, (Judd 1963).

$$X_m^{(n)} (S^k H^{k'}) = \sum_{qq'} (-1)^{k-k'+m} (2n+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} k & k' & n \\ q & q' & -m \end{pmatrix} O_q^{(k)} (S) \; C_{q'}^{(k')} (H) \quad (3.2)$$

donde los símbolos 3-j: $\begin{pmatrix} k & k' & n \\ q & q' & -m \end{pmatrix}$ y los operadores de momento angular $O_q^{(k)}$ (S han sido tabulados por Rotenberg et al 1959) y Smith y Thornley (1966) respectivamente. Las cantidades $C_{q'}^{(k')} (H)$ se obtienen a partir de los tensores

Tabla 3.1 Operadores del hamiltoniano de spin Zeeman en el nivel Γ_8

$$X^{(0)}_{1g}(S^1H^1) = X^{(0)}_{0}(S^1H^1) = (-1/\sqrt{3})|S_zH_z + (S_+H_- + S_-H_+)/2|$$

$$X^{(4)}_{1g}(S^3H^1) = \sqrt{7/12}\,\{X^{(4)}_{0}(S^3H^1) + \sqrt{5/14}\cdot|X^{(4)}_{4}(S^3H^1)+X^{(4)}_{-4}(S^3H^1)|\}$$

$$X^{(0)}_{1g}(S^2H^2) = (1/\sqrt{5})\{(3S_z^2-S(S+1))(3H_z^2-|H|^2)/4 + \text{términos no diagonales}\}$$

$$X^{(4)}_{1g}(S^2H^2) = \sqrt{7/12}\,\{X^{(4)}_{0}(S^2H^2) + \sqrt{5/14}\,|X^{(4)}_{4}(S^2H^2)+X^{(4)}_{-4}(S^2H^2)|\}$$

$C^{(k')}_{q'}(\theta,\phi)$ definidos en función de los esféricos armónicos por:

$$C^{(k')}_{q'}(\theta,\phi) = \sqrt{(4\pi/2k+1)}\ Y_{k'q'}(\theta,\phi)$$

reemplazando x/r, y/r y z/r por las componentes cartesianas del campo magnético H_x, H_y y H_z. El rango de los tensores involucrados está limitado por las reglas de acople de momentos angulares (teorema de Wigner-Eckart) y la invariancia del hamiltoniano frente inversión temporal ($k \leq 2S$ y $k+k'$ = par).

En los ##3.1.1. y 3.1.2. parametrizamos respectivamente los datos experimentales obtenidos para el doblete Γ_7 y el cuadruplete Γ_8 y en el capítulo 4 efectuamos una comparación entre los resultados experimentales y los estimados a través de un cálculo de perturbaciones.

3.1.1 Doblete Γ_7

En un doblete Γ_7 el hamiltoniano de spin es, reteniendo términos que involucran tensores en H hasta rango 3:

$$\begin{aligned} H_s = {} & A^{(o)}_{1g}(0,0)\ X^{(o)}_{1g}(S^o H^o) + \\ & + \mu_B A^{(o)}_{1g}(1,1)\ X^{(o)}_{1g}(S^1 H^1) + \\ & + \mu_B^3 A^{(4)}_{1g}(1,3)\ X^{(4)}_{1g}(S^1 H^3) \end{aligned} \qquad (3.3)$$

donde el primer término representa un desplazamiento uniforme de todo el doblete pues $X^{(o)}_{1g}(S^o H^o)$ es el operador identidad y puede eliminarse de (3.3) si sólo se observan transiciones dentro del doblete. El invariante $X^{(o)}_{1g}(S^1 H^1)$ es proporcional al producto escalar $\bar{S}.\bar{H}$ y da lugar a un desdoblamiento de los niveles dependiente únicamente de la intensidad del campo magnético describiendo por lo tanto una línea isotrópica. Este es el caso en las experiencias realizadas en banda X(Low, 1960 Bierig y Weber, 1963). En banda Q (35 GHz) sin embargo, hemos

obsevado una dependencia medible del campo magnético de resonancia H_r con la orientación relativa de $\overline{H}$ respecto de los ejes cristalográficos (Salva y Tovar 1975). De aquí la necesidad de incluir en el hamiltoniano de spin otros términos que puedan describir este hecho experimental. Para obtener en simetría cúbica un desdoblamiento anisotrópico de niveles es necesario recurrir a invariantes $X_{1g}^{(n)}(S^k H^{k'})$ de rango $n \geq 4$ y, dado que el rango máximo permitido en los operadores de spin es $k=1$, debe ser $k' > 3$, i.e. la interacción efectiva correspondiente depende del campo magnético aplicado a través de, al menos, su tercera potencia. El invariante de menor rango que reúne las características exigidas es el tercer término del hamiltoniano (3.3).

Desarrollando los tensores mixtos a través de la ecuación (3.2) resulta:

$$\mathcal{H}_s = (-1/\sqrt{3})\,\mu_B\, A_{1g}^{(o)}(1,1)\;\; \overline{S}.\overline{H} + $$

$$+ (5/2\sqrt{3})\,\mu_B^3\; A_{1g}^{(4)}(1,3)\left[S_x H_x^3 + S_y H_y^3 + S_z H_z^3 - \right.$$

$$\left. - (3/5)\,|H|^2\;\; \overline{H}.\overline{S} \right] \qquad (3.4)$$

expresión con propiedades rotacionales idénticas al hamiltoniano propuesto por Ham (1967).

Como ya mencionamos anteriormente los coeficientes $A_{1g}^{(n)}(k,k')$ pueden ser función de la intensidad del campo magnético y, si suponemos que son permitidas todas las interacciones posibles que dependan de la tercera potencia de $\overline{H}$, se obtiene desarrollando $A_{1g}^{(o)}(1,1)$ en potencias de $|H|^2$:

$$A_{1g}^{(o)}(1,1) = (-\sqrt{3})\,(g+B\mu_B^2\,|H|^2)$$

Si definimos el parámetro A a través de: $A_{1g}^{(4)}(1,3) = (2\sqrt{3}/5)A$, recuperamos el hamiltoniano propuesto por Ham. En el capítulo 4 mostraremos que los parámetros g,A y B son en principio independientes y originados evaluando el hamiltoniano miscroscópico hasta tercer orden de perturabaciones.

Diagonalizando el hamiltoniano (3.4) y suponiendo que la anisotropía del espectro es pequeña se obtiene la siguiente expresión para la dependencia angular del campo magnético de resonancia H_r en el plano (110) del cristal:

$$H_r(\theta) = H_o + K\,(1 - 5\,\mathrm{sen}^2\theta + (15/4)\,\mathrm{sen}^4\theta\,), \qquad (3.5)$$

donde θ es el ángulo formado por $\bar{H}$ y el eje |001| y las constantes H_o y K se relacionan con los parámetros del hamiltoniano de spin a través de:

$$K = (-4\sqrt{3}/25)(\mu_B^3 H_o^3/h\nu)\; A_{1g}^{(4)}(1,3)$$

$$H_o = (-\sqrt{3})\;[h\nu/\; A_{1g}^{(0)}(1,1)\,]\quad ,$$

siendo ν la frecuencia de microondas utilizada en el experimento.

De nuestros resultados en banda Q (ver figura 3.1) se obtuvo:

$$A_{1g}^{(4)}(1,3) = (-1.88 \pm 0.08)\ \mathrm{cm}^2$$

$$(-1/\sqrt{3})A_{1g}^{(0)}(1,1) = (7.464 \pm 0.010)\ ;\ \text{a } 35.1\ \mathrm{GHz}.$$

La anisotropía esperada en banda X (9GHz) en base a estos parámetros es de aproximadamente 0.25 G y no ha podido ser detectada En esta banda se observó una línea isotrópica descripta por:

$$(-1/\sqrt{3})A_{1g}^{(0)}(1,1) = (7.49 \pm 0.03)\ ;\ \text{a } 9.6\ \mathrm{GHz}.$$

en buen acuerdo con los resultados de otros autores:

$(-1/\sqrt{3})A_{1g}^{(0)}(1,1) = (7.47 \pm 0.03)$, (Low,1960)

$(-1/\sqrt{3})A_{1g}^{(0)}(1,1) = (7.52 \pm 0.05)$, (Bierig y Weber,1963).

La precisión lograda en la determinación no es suficiente para separar la contribución dependiente de campo magnético. No obstante, la estimación que puede lograrse:

$$B\,\mu_B^2\,|H|^2 = (-0.026 \pm 0.030)\ ,$$

es compatible con el valor obtenido de $A_{1g}^{(4)}(1,3)$, como mostramos en el capítulo 4.

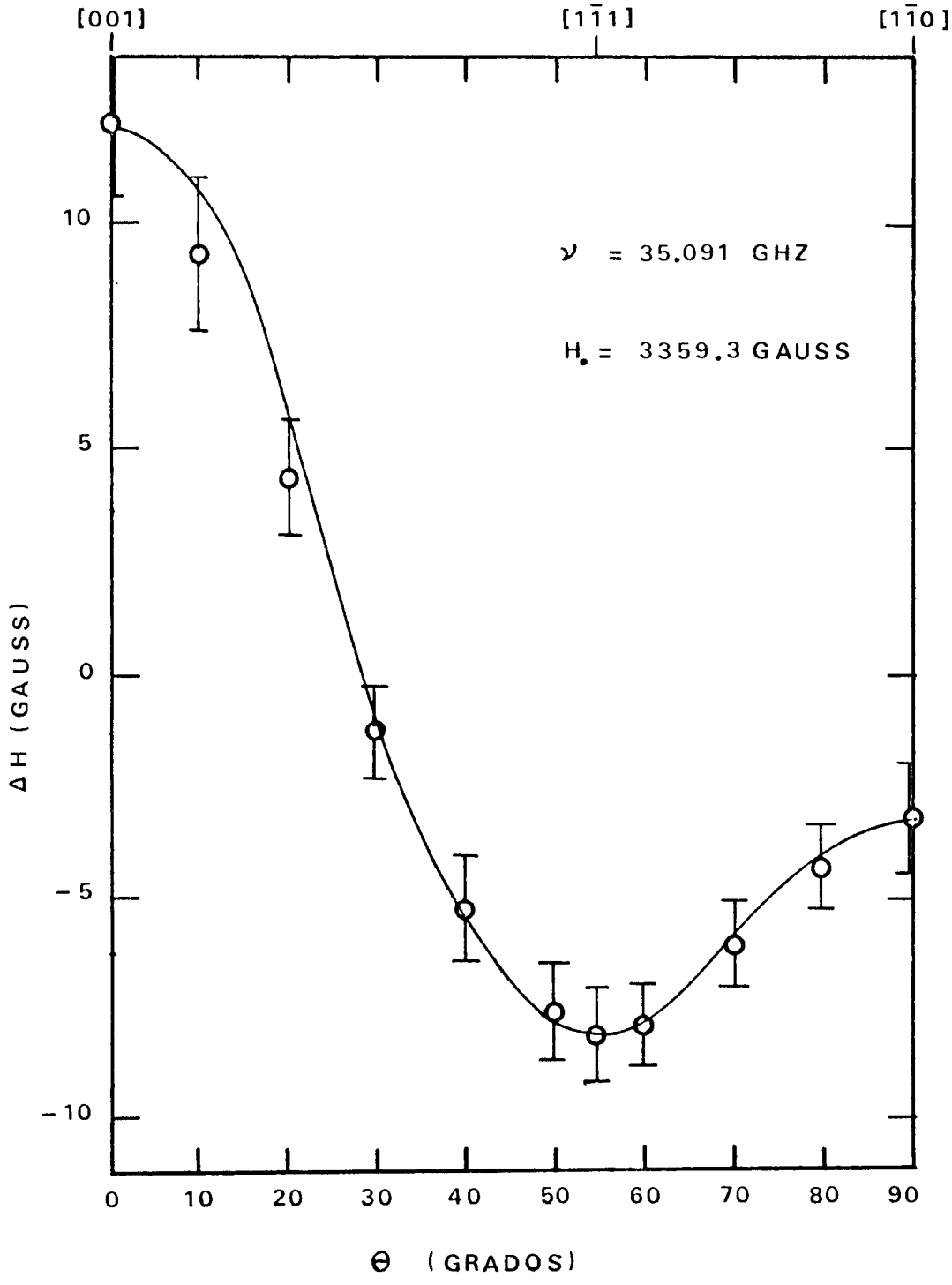

Fig. 3.1 Variación angular del doblete Γ_7 en el plano (110)

3.1.2 Cuadruplete Γ_8

Limitando a segundo orden la dependencia en campo magnético y tomando como eje de cuantificación el definido por la dirección [001] del cristal, el hamiltoniano de spin para el cuadruplete Γ_8 es:

$$H_s = A_{1g}^{(0)}(1,1)\ \mu_B\ X_{1g}^{(0)}(S^1H^1) + A_{1g}^{(4)}(3,1)\ \mu_B\ X_{1g}^{(4)}(S^3H^1) + A_{1g}^{(0)}(2,2)\ \mu_B^2\ X_{1g}^{(0)}(S^2H^2) + A_{1g}^{(4)})2,2)\ \mu_B^2\ X_{1g}^{(4)}(S^2H^2). \quad (3.6)$$

El espectro rpe correspondiente a transiciones dentro del cuadruplete, en banda X, puede ser descripto utilizando solamente los dos primeros términos del hamiltoniano (3.6), que son lineales en el campo magnético aplicado:

$$H_s = A_{1g}^{(0)}(1,1)\ \mu_B\ X_{1g}^{(0)}(S^1S^1) + A_{1g}^{(4)}(3,1)\mu_B\ X_{1g}^{(4)}(S^3H^1). \quad (3.7)$$

Esta expresión, utilizada por Passeggi (1972), es completamente a los hamiltonianos propuestos por Bleaney (1959) y Ayant et al. (1962). Su diagonalización exacta es posible y los autovalores de energía son: $\lambda = X\ \mu_B\ H$, donde X satisface la ecuación bicuadrática: (Ayant et al.,1962)

$$X^4 - (P^2+Q^2)\ X^2 + \left[P^2Q^2 + (3/16)(P-3Q)(3P-Q)(P+Q)^2 (\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)\right] = 0\ ; \quad (3.8)$$

los parámetros P y Q se relacionan con los coeficientes de (3.7) a través de:

$$A_{1g}^{(0)}(1,1) = (-\sqrt{3}/5)\ (\ 3P + Q\ )\ ,$$
$$A_{1g}^{(4)}(3,1) = (2\sqrt{3}/15)(\ P - 3Q\ )$$

y (α,β,γ) son los cosenos directores de $\bar{H}$ referidos al sistema de coordenadas cristalino (z // [001]).

Para una orientación de H//[001] el hamiltoniano (3.7) es diagonal en la base de autofunciones $|S\ M_s>$ y las transiciones correspondientes a (3/2;1/2) y (-1/2;-3/2) deben ser coincidentes si este hamiltoniano describe correctamente el sistema. Esto es así en banda X, de acuerdo con los resultados de Bierig y Weber (1963). En banda Q, en cambio, hemos observado una separación de aproxima-

damente 200 G entre los campos de resonancia correspondientes a cada una de ellas (ver fig.3.5) indicando la necesidad de incluir nuevos invariantes en el hamiltoniano (3.7). En el cuadruplete Γ_8 (S=3/2) es posible formar invariantes de segundo orden en S y H a diferencia del doblete Γ_7 (S=1/2) y la inclusión de estos términos da como resultado el hamiltoniano (3.6) que planteamos al comienzo. Este también es diagonal con H //[001] y sus autovalores son:

$$\begin{aligned} E_{\pm 3/2} &= \mp(3/2\sqrt{3})\, A_{1g}^{(0)}(1,1)(\mu_B H) \;\pm\; (\sqrt{3}/4)\, A_{1g}^{(4)}(3,1)(\mu_B H) \\ &\quad +(3/2\sqrt{5})\, A_{1g}^{(0)}(2,2)(\mu_B H)^2 + (\sqrt{3/10})\, A_{1g}^{(4)}(2,2)(\mu_B H)^2 \\ E_{\pm 1/2} &= \mp(1/2\sqrt{3})\, A_{1g}^{(0)}(1,1)(\mu_B H) \;\mp\; (3\sqrt{3}/4)\, A_{1g}^{(4)}(3,1)(\mu_B H) \\ &\quad -(3/2\sqrt{5})\, A_{1g}^{(0)}(2,2)(\mu_B H)^2 - (\sqrt{3/10})\, A_{1g}^{(4)}(2,2)(\mu_B H)^2 . \end{aligned} \tag{3.10}$$

En la figura 3.2 está indicado el esquema de niveles con H//[001] y las transiciones permitidas con sus intensidades relativas (Beloritzky, 1966). Hacemos notar que la transición (3/2;-3/2) es permitida por la existencia de términos cúbicos en S en el hamiltoniano de spin.

La separación (δH) entre los campos de resonancia correspondientes a las transiciones (3/2;1/2) y (-1/2;-3/2) es:

$$\delta H = H(3/2;1/2) - H(-1/2;-3/2) \tag{3.11}$$

$$\simeq (-2/h\nu)\,(3/\sqrt{5})\, A_{1g}^{(0)}(2,2) + (3\sqrt{3/10})\, A_{1g}^{(4)}(2,2)\, \mu_B^2 \langle H \rangle^3 ,$$

donde:

$$\langle H \rangle = (1/2)\,|H(3/2;1/2) + H(-1/2;-3/2)| \quad ,$$

siendo válida la aproximación siempre que: $\delta H \ll \langle H \rangle$.

La identificación de cada una de las transiciones fue realizada teniendo en cuenta su intensidad relativa, dependiente de la diferencia de población de los niveles con la temperatura. La relación de intensidades es:

$$\frac{I(+3/2;+1/2)}{I(-1/2;-3/2)} = \exp\left[-(E_{3/2} - E_{1/2})/kT\right] \tag{3.12}$$

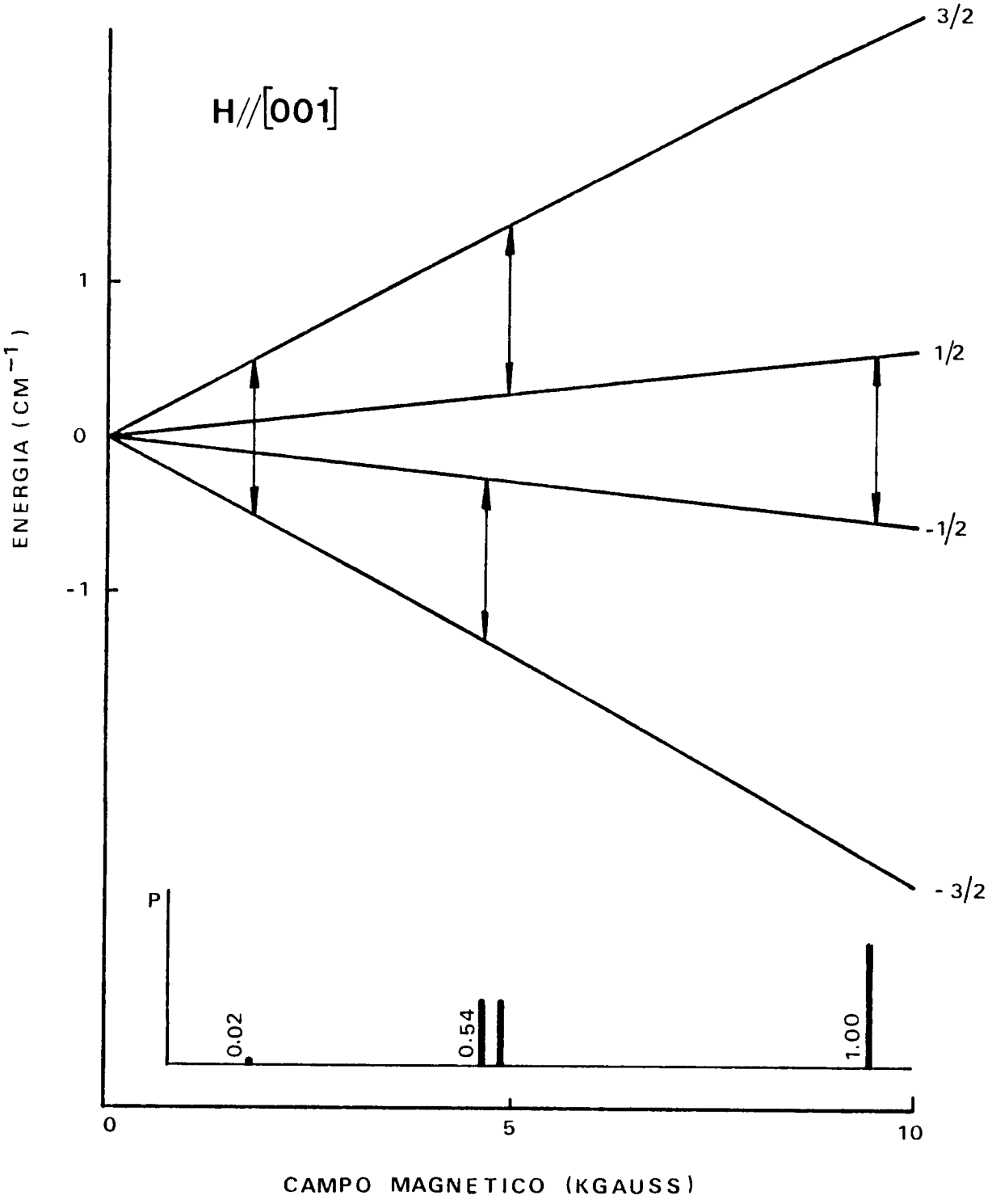

Fig.3.2 Efecto Zeeman en el nivel Γ_8 y transiciones rpe permitidas con sus correspondientes probabilidades de transición relativas P.

y, a la temperatura en que fueron realizados los experimentos(4 K) la relación es aproximadamente dos a uno.

En la tabla 3.2 se dan los factores ($h\nu$ / $\mu_B H$) correspondientes a las transiciones medidas dentro del cuadruplete Γ_8 con el campo magnético orientado en las direcciones principales del cristal: [001] , [1$\bar{1}$0] y [1$\bar{1}$1]. Las diferencias entre los valores obtenidos en bandas Q y X para las transiciones (1/2;-1/2) y (3/2;-3/2) no superan las cotas de error estimadas y por lo tanto no justifican la inclusión de términos cúbicos en campo en el hamiltoniano, cuyo efecto debiera manifestarse en estas transiciones.

Con los valores de esta tabla se han estimado los parámetros del hamiltoniano:

$$A_{1g}^{(0)}(1,1) = (-7.356 \pm 0.020)$$

$$A_{1g}^{(0)}(2,2) + \sqrt{2/3}\, A_{1g}^{(4)}(2,2) = (-0.43 \pm 0.03)(1/cm^{-1})$$

$$A_{1g}^{(4)}(3,1) = (+0.612 \pm 0.005)$$

En el capítulo 4 mostraremos que se obtiene un acuerdo excelente comparando estos resultados experimentales con valores calculados con teoría de perturbaciones suponiendo un valor de X = 0.60 y una separación de energía entre el doblete Γ_7 y el cuadruplete Γ_8 de 8.4 cm^{-1}.

Tabla 3.2 Líneas de resonancia correspondientes al cuadruplete Γ_8

Transición	Orientación $\overline{H}$	Frecuencia	($h\nu/\mu_B H_{res}$)	Referencia
(1/2; -1/2)	001	9.6	2.63 ± 0.05	(a)
	001	34.6	2.68	(b)
	001	35.095	2.633 ± 0.005	(*)
	110	35.095	4.673 ± 0.002	(*)
	111	35.018	5.303 ± 0.010	(*)
(3/2;-3/2)	001	9.6	14. ± 1.	(a)
	001	∿17	13.7 ± 0.3	(c)
	001	34.6	13.4	(b)
	001	35.095	13.28 ± 0.05	(*)
	110	35.018	12.715 ± 0.05	(*)
(3/2;1/2)	001	9.6	5.48 ± 0.15	(a)
(-1/2;-3/2)	001	35.093	† 5.283 ± 0.010	(*)

(a) Bierig y Weber, 1963.

(b) Arai et al., 1968

(c) Low, 1964.

(*) Este trabajo

† Se indica el valor correspondiente al promedio de ambas transiciones; la separación entre ellas es (205 ± 15) Gauss.

3.2 - INTERACCION SPIN-RED

La interacció órbita-red entre los electrones del ión en estudio y las deformaciones de la red en que se encuentra puede expresarse dentro de un multiplete J a través del Hamiltoniano de simetría planteado en el # 2.3. El mismo debe ser, en principio, diagonalizado en forma simultánea con la interacción Zeeman pero, siendo los elementos de matriz involucrados pequeños en relación con los autovalores de campo cristalino, un esquema de perturbaciones entre niveles degenerados es completamente válido. Cada una de las contribuciones provenientes de sucesivos órdenes de perturbación puede ser descripta dentro de un nivel de campo cristalino a través de Hamiltonianos efectivos. Las contribuciones originadas exclusivamente en la interacción Zeeman ya han sido analizadas en # 3.1 y es necesario agregar las originadas en primer orden de la interacción órbita-red y en términos cruzados de segundo orden que involucren a ambas interacciones. Los términos de segundo orden en el Hamiltoniano órbita-red son despreciables y no serán tenidos en cuenta.

El formalismo de spin ficticio desarrollado para la interacción Zeeman puede utilizarse también en este caso y el Hamiltoniano efectivo correspondiente a los efectos descriptos anteriormente se denomina Hamiltoniano spin-red y puede escribirse en forma general (Passeggi 1972):

$$H_{sr} = \sum_{n,i,\alpha} \mu_B^{k'} K_i^{(n)}(k,k') < \Gamma_{i\alpha} \quad \Gamma_{i\alpha} \mid \Gamma_{1g} > \quad X_i^{(n)}(S^k, H^{k'}) \; \varepsilon_{i\alpha} \qquad (3.13)$$

donde $\varepsilon_{i\alpha}$ son deformaciones normales del cristal, $X_{i\alpha}^{(n)}(S^k, H^{k'})$ son combinaciones lineales de operadores tensoriales irreducibles dobles (Judd 1963) (en las variables de spin ficticio $\bar{S}$ y campo exterior $\bar{H}$) que transforman como una base para la representación irreducible

$$\Gamma_{i\alpha} \quad y \quad < \Gamma_{i\alpha} \quad \Gamma_{i\alpha} \mid \Gamma_{1g} >$$

son los coeficientes de acople de representaciones irreducibles del grupo cúbico (Griffith 1961, Dobosh 1972). Las reglas de acople de momentos angulares y la invariancia frente a inversión temporal limitan la sumatoria en el Hamiltoniano spin-red en la misma forma que al considerar el Hamiltoniano Zeeman (# 3.1):

$$k \leq 1 \; ; \quad |k - k'| \leq n \leq k + k' ; \quad k + k' = \text{par}$$

En el caso que nos interesa (Dy^{3+} en CaF_2) las deformaciones posibles transforman de acuerdo con las representaciones irreducibles $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$. Los operadores del Hamiltoniano (3.13) con k' = 0 (independientes de campo magnético) corresponden a operadores de spin simples y, entre los que transforman como las representaciones irreducibles Γ_i que caracterizan a las deformaciones cristalinas, el único que satisface la condición impuesta por el teorema de Wigner-Eckardt (generalizado a grupos finitos de simetría por Koster, 1958) para que sus elementos de matriz sean no nulos dentro del nivel Γ_7:

$$\Gamma_7 \times \Gamma_1 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + \ldots$$

es el correspondiente a deformaciones hidrostáticas (Γ_{1g}). Este operador provoca un desplazamiento del nivel como un todo y no es posible detectar sus efectos por técnicas de rpe salvo estudiando la transiciones entre el doblete Γ_7 y el cuadruplete Γ_8 a campos altos, fuera del alcance de nuestros equipos. Los únicos efectos detectables en el nivel Γ_7 provenientes de deformaciones Γ_3 o Γ_5 surgen de la mezcla de éste con niveles Γ_8 a través de mecanismos de segundo orden cruzados en las interacciones Zeeman y órbita red. Estos mecanismos son tomados en cuenta en el Hamiltoniano spin-red (3.13) a través de los términos con k' = 1 (ver Capítulo 4).

En cambio en el cuadruplete Γ_8 el descenso en simetría originado en deformaciones Γ_3 ó Γ_5 provoca su desdoblamiento aún a campo magnético nulo. Por este motivo es necesario incluir en el Hamiltoniano spin-red correspondiente términos independientes de campo (k' = 0) además de términos lineales análogos a los incorporados en el Hamiltoniano spin-red del doblete Γ_7. Es necesario mencionar que las deformaciones hidrostáticas (Γ_1), si bien no provocan desdoblamiento del cuadruplete a campo nulo (pues no alteran la simetría del sistema), modifican el parámetro x de campo cristalino originando cambios en las autofunciones del cuadruplete fundamental y por consiguiente en los elementos de matriz Zeeman. Esta situación no se presenta en el doblete Γ_7 pues sus autofunciones no dependen de los parámetros de campo cristalino, al menos en la aproximación de considerarlo procedente de un único J.

El Hamiltoniano órbita-red describe el comportamiento del sistema frente a deformaciones estáticas o dinámicas de la red cristalina. Mediante aplicación de presiones uniaxiales externas se inducen deformaciones de la red de magnitud y simetría variables y es posible obtener información cuantitativa sobre los coeficientes del Hamiltoniano.

Las deformaciones inducidas de esta manera pueden ser descriptas en un medio homogéneo por las componentes ε_{ij} del tensor de deformaciones elásticas, correspondiendo a distorsiones locales del tipo de los modos normales Q_{1g}, Q_{3g} y Q^{A}_{5g} (ver figura 2.2). En cambio en redes tipo fluorita, debido a la falta de simetría de inversión en los sitios ocupados por los iones F^-, la presencia de deformaciones del tipo Q^{A}_{5g} genera campos eléctricos que inducen dipolos eléctricos en los iones flúor al actuar sobre ellos y además provocan desplazamientos relativos de las dos subredes fcc de fluor que corresponden a distorsiones del tipo Q^{B}_{5g} (Srinivasan 1968).

Por otra parte, los cambios locales en las constantes de fuerza provocados por el reemplazo de un catión Ca^{2+} por una impureza magnética (trivalente en este caso), originan distorsiones locales y dipolos permanentes aún en ausencia de presión exterior, modificándose además las constantes elásticas locales (Ivanenko y Malkin 1969). Estos cambios involucran solo unas pocas esferas de coordinación alrededor de la impureza y, si la dilución de éstas es alta, las deformaciones de la red pueden considerarse homogéneas en casi todo el cristal y relacionadas con la presión exterior aplicada a través de las constantes elásticas de la red pura. En la tabla 3.3 damos estas relaciones para orientaciones de la presión paralelas a las direcciones principales del cristal $|001|$, $|110|$, y $|111|$

A partir de los datos experimentales obtenidos hemos realizado una estimación de los parámetros del Hamiltoniano spin-red considerando las deformaciones de la ecuación (3.13) como las deformaciones macroscópicas del cristal descriptas por las ecuaciones de la tabla 3.3 y calculadas utilizando las constantez elásticas del cristal puro medi'as por Ho y Ruoff (1967):

$$s_{11} + 2\, s_{12} = 0.342 \times 10^{-4} \ (mm^2/Kgr) \ ,$$

$$s_{11} - s_{12} = 0.787 \times 10^{-4} \ (mm^2/Kgr)$$

$$s_{44} = 2.705 \times 10^{-4} \ (mm^2/Kgr)$$

Esta convención adoptada debe tenerse presente al realizar cálculos microscópicos de los coeficientes spin-red, y considerar la inhomogeneidad local de las deformaciones en la zona vecina a cada impureza.

Tabla 3.3 Deformaciones normales de una red cúbica en función de la presión aplicada P

Orientación de la presión	Deformaciones normales
100	$\varepsilon_{1g} = (s_{11} + 2 s_{12}) P$ $\varepsilon_{3g\theta} = (s_{12} - s_{11}) P / 2$ $\varepsilon_{3g\varepsilon} = (\sqrt{3}/2)(s_{11} - s_{12}) P$ $\varepsilon_{5g\zeta} = \varepsilon_{5g\xi} = \varepsilon_{5g\eta} = 0$
110	$\varepsilon_{1g} = (s_{11} + 2 s_{12}) P$ $\varepsilon_{3g\theta} = (s_{12} - s_{11}) P / 2$ $\varepsilon_{5g\zeta} = (\sqrt{3}/2) s_{44} P$ $\varepsilon_{3g\varepsilon} = \varepsilon_{5g\xi} = \varepsilon_{5g\eta} = 0$
111	$\varepsilon_{1g} = (s_{11} + 2 s_{12}) P$ $\varepsilon_{3g\theta} = \varepsilon_{3g\varepsilon} = 0$ $\varepsilon_{5g\xi} = \varepsilon_{5g\eta} = \varepsilon_{5g\zeta} = (1/\sqrt{3}) s_{44} P$
001	$\varepsilon_{1g} = (s_{11} + 2 s_{12}) P$ $\varepsilon_{3g\theta} = (s_{11} - s_{12}) P$ $\varepsilon_{3g\varepsilon} = \varepsilon_{5g\xi} = \varepsilon_{5g\eta} = \varepsilon_{5g\zeta} = 0$

3.2.1. - Hamiltoniano spin-red en el doblete Γ_7

El Hamiltoniano spin-red para el doblete Γ_7 es:

$$H_{sr} = \sum_{i\alpha} \mu_B K_i^{(2)}(1,1) \langle \Gamma_{i\alpha} | \Gamma_{1g} \rangle X_{i\alpha}^{(2)} (S^1 H^1) \varepsilon_{i\alpha} \qquad (3.14)$$

El desplazamiento ΔH de la línea rpe resulta, diagonalizando H_{sr} con el campo magnético exterior orientado en la dirección definida por los ángulos (θ, φ) respecto de los ejes cristalinos (ver figura 3.3):

$$\Delta H = (-2H_r/h\nu)\{\langle \alpha | H_{sr} | \alpha \rangle \cos\theta + \mathrm{Re}\langle \alpha | H_{sr} | \beta \rangle \operatorname{sen}\theta \cos\varphi -$$

$$- \mathrm{Im}\langle \alpha | H_{sr} | \beta \rangle \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi\} \qquad (3.15)$$

donde $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ son las funciones de onda del doblete y H_r el campo de resonancia a presión nula (supuesto mucho mayor que los desplazamientos de campo ΔH inducidos por la presión exterior). Si el campo magnético exterior es perpendicular a la dirección $|\bar{1}10|$ del cristal, la dependencia angular de ΔH en función de las deformaciones normales $\varepsilon_{i\alpha}$ es:

$$\Delta H = (-\mu_B H_r^2/h\nu)\{K_{3g}^{(2)}(1,1)(1/2\sqrt{3})(3\cos^2\theta - 1)\varepsilon_{3g,\theta} +$$

$$+ K_{5g}^{(2)}(1,1)(1/\sqrt{6})\left|-\operatorname{sen}^2\theta\,\varepsilon_{5g,\zeta} + 2\operatorname{sen}\theta\cos\theta\,(\varepsilon_{5g,\xi} - \varepsilon_{5g,\eta})\right|\} \qquad (3.16)$$

donde ν es la frecuencia de microondas a la cual se realiza el experimento y θ el ángulo que define $\bar{H}$ con la dirección cristalográfica $|\bar{0}01|$.

Aplicando la presión exterior paralela a la dirección $|\bar{1}10|$ se inducen simultáneamente deformaciones $\varepsilon_{3g,\theta}$ y $\varepsilon_{5g,\zeta}$ (ver tabla 3.3) y midiendo la variación angular del espectro con el campo magnético en el plano (110) se pueden determinar los dos coeficientes del Hamiltoniano spin-red (3.14). A partir de los resultados de Calvo et al. (1969) en banda X se obtuvo:

$$K_{3g}^{(2)}(1,1) = (-0.66 \pm 0.01)\cdot 10^3$$

$$K_{5g}^{(2)}(1,1) = (+0.56 \pm 0.01)\cdot 10^2$$

habiendo sido verificada la dependencia en campo magnético dada por la ecuación (3.16) con nuestros datos experimentales en banda Q (35 GHz).

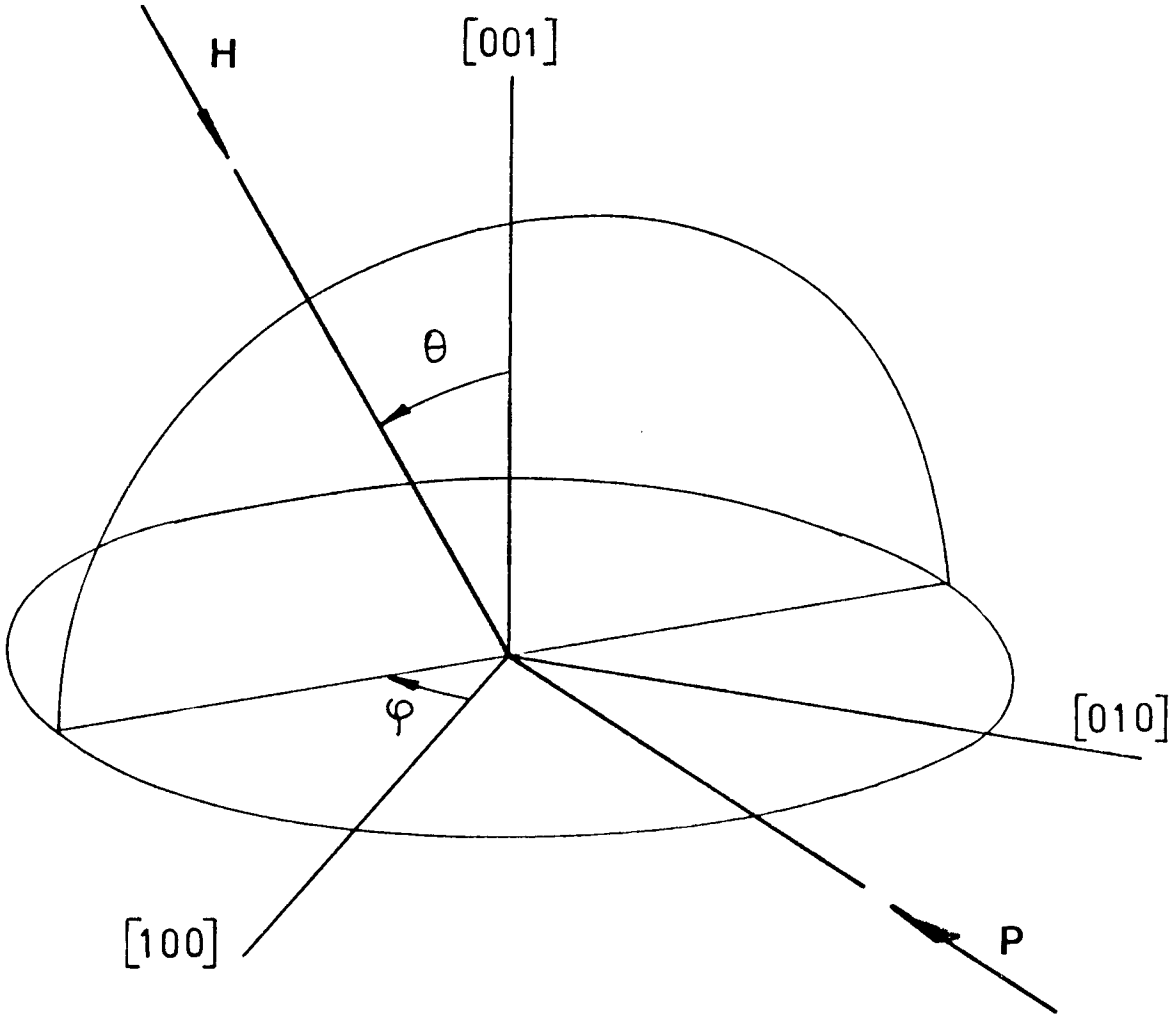

Fig. 3.3 Sistema de ejes cristalinos y orientación relativa de H y P.

3.2.2 - Interacción spin-red en el cuadruplete Γ_8

Hamiltoniano spin-red

El Hamiltoniano spin-red para el cuadruplete Γ_8 contiene mayor número de términos que el correspondiente a un doblete puesto que el orden máximo en los operadores de spin es 3. Incluyendo sólo términos independientes de campo magnético y lineales en el mismo su forma es:

$$H_{sr} = \sum_{i\alpha} B_i^{(2)}(2,0) \quad < \Gamma_{i\alpha} \quad \Gamma_{i\alpha} | \Gamma_{1g} > X_{i\alpha}^{(2)} (S^2 H^0) \quad \varepsilon_{i\alpha} +$$

$$+ \sum_{n,k,i\alpha} \mu_B B_i^{(n)} (k,1) < \Gamma_{i\alpha} \quad \Gamma_{i\alpha} | \Gamma_{1g} > X_{i\alpha}^{(n)} (S^k H^1) \quad \varepsilon_{i\alpha} \qquad (3.17)$$

La evaluación de las correcciones a los autovalores de energía del Hamiltoniano Zeeman generadas por el Hamiltoniano spin-red puede ser efectuada mediante un cálculo de perturbaciones dentro del cuadruplete. Sus efectos son, en primer orden, lineales en las deformaciones y por ende en la presión aplicada. Los resultados experimentales obtenidos por Baker y Currell (1969) muestran que la dependencia de la línea rpe correspondiente a la transición (1/2; -1/2) es cuadrática en la presión, poniendo en evidencia la necesidad de llevar el cálculo de perturbaciones a órdenes superiores. El principal escollo en la realización de este cálculo es la obtención de autofunciones de orden cero adecuadas, puesto que el Hamiltoniano Zeeman H_z (ec. 3.6) no conmuta con el operador S_z (siendo z el eje de cuantificación paralelo al campo magnético exterior), salvo para z // < 100 > .Sin embargo, en el caso de Dy^{3+} en CaF_2, los elementos de matriz no diagonales (en la base definida por los autovalores de S_z) originados en los términos de (3.6) cúbicos en las variables de spin, son significativamente menores que los diagonales y por esta razón es posible aproximar las autofunciones exactas del Hamiltoniano (3.6) por las autofunciones $|\ 3/2\ M\ \rangle$ del operador S_z , que lo son también del Hamiltoniano H_o , definido en función de operadores de proyección por:

$$H_o = \sum_M |3/2\ M\ > < 3/2\ M\ |\ H_z\ |\ 3/2\ M > < 3/2\ M\ | \qquad (3.18)$$

y que consideramos como Hamiltoniano sin perturbar (Passeggi 1972). El Hamiltoniano de perturbación H" es:

$$H'' = H' + H_{sr} \text{ , donde } H' = H_z - H_o \text{ .} \qquad (3.19)$$

Tanto para evaluar los elementos de matriz involucrados en (3.18) como los necesarios en el cálculo de perturbaciones rotamos los Hamiltonianos (3.6) y (3.17), definidos en un sistema de ejes (x, y, z) coincidentes con los ejes C_4 del cristal, a un nuevo sistema de coordenadas con el eje z paralelo a la dirección definida por el campo magnético exterior. Cada uno de los operadores transforma de acuerdo con la siguiente expresión:

$$P_R \, X_q^{(k)} \, P_R^{-1} = \sum_{q'} X_q^{(k)} \quad D^{(k)} (\alpha,\beta,\gamma)_{qq'} \tag{2.20}$$

donde P_R es el operador de rotación y las correspondientes matrices de rotación $D_q^{(k)} (\alpha,\beta,\gamma)_{qq'}$ están definidas siguiendo la convención de Brink y Satchler (1962) y dadas por:

$$D_{qq'}^{(k)} (\alpha,\beta,\gamma) = \exp (- i \, q'\alpha) \, d_{qq'}^{(k)} (\beta) \exp (i \, q,\gamma) \tag{3.21}$$

donde $d_{qq'}^{(k)} (\beta)$ han sido tabuladas por Buckmaster (1964, 1966).

Los ángulos α,β,γ son los ángulos de Euler relacionados con una rotación de ejes en un ángulo α alrededor del eje z original seguida de una rotación en β alrededor del nuevo eje y' y finalmente una rotación en γ alrededor del nuevo eje z" . Si la orientación del campo magnético está definida por los ángulos (θ,φ) (ver fig. 3.3), para obtener el Hamiltoniano cuantificado sobre este eje es menester reemplazar en (3.20): $\beta = - \theta$; $\gamma = - \varphi$ y α puede ser tomado igual a cero.

Definiendo los parámetros g y f en función de los coeficientes del Hamiltoniano Zeeman (3.6) a través de:

$$\begin{aligned} g &\equiv (-1 \quad \sqrt{3}) \; A_{1g}^{(0)} \; (1,1) \\ f &\equiv (1/2 \quad \sqrt{3}) \; A_{1g}^{(4)} \; (3,1) \end{aligned} \tag{3.22}$$

y efectuando el cálculo de perturbaciones hasta segundo orden en las deformaciones y en el cociente (f/g), hemos obtenido expresiones explícitas para los desplazamientos del campo de resonancia de las transiciones dentro del cuadruplete en función de las deformaciones $\varepsilon_{i\alpha}$, con una orientación arbitraria del campo magnético exterior respecto de los ejes cristalinos (Sanchez Sarmiento y Tovar, 1973). Con el campo magnético orientado paralelo a los ejes de simetría del sistema: tetragonales <100> , trigonales < 111 > o digonales < 110 > , las expresiones adoptan las formas relativamente sencillas que re-

producimos en la tabla 3.4. Resumiendo estos resultados podemos decir que se obtienen fundamentalmente dos grupos de contribuciones al desplazamiento de las líneas: lineales y cuadráticos en las deformaciones del cristal. Entre las contribuciones lineales se pueden distinguir dos tipos: las independientes de la frecuencia de microondas a la cual se realiza el experimento y las proporcionales a la misma. Las primeras se originan en términos del Hamiltoniano que contienen operadores $X_{i\alpha}^{(2)}$ (S^2, H^0) independientes del campo aplicado, y son observables solo en las transiciones (3/2; 1/2), (-1/2; -3/2); (3/2; -1/2) y (1/2; -3/2). Las provenientes de términos $X_{i\alpha}^{(n)}$ $(S^k H^1)$ pueden asimilarse a variaciones del factor giromagnético por su dependencia lineal en campo magnético y provocan desplazamientos proporcionales a la frecuencia de microondas. Estas pueden ser detectadas, en principio, en todas las transiciones permitidas.

La dependencia cuadrática en las deformaciones surge del cálculo de perturbaciones en segundo orden y, dado que en orden cero la separación en energía de los niveles es prácticamente lineal en el campo magnético aplicado, los desplazamientos cuadráticos resultan inversamente proporcionales al mismo y por lo tanto a la frecuencia de microondas. En la tabla 3.4 solo incluímos las contribuciones de segundo orden originadas en términos del Hamiltoniano spin-red del tipo $B_i^{(2)}$ $(2,0)$ $X_{i\alpha}^{(2)}$ $(S^2 H^0)$ cuyos elementos de matriz son mucho más grandes que los de términos $B_i^{(n)}$ $(k, 1)$ $X_{i\alpha}^{(n)}(S^k H^1)$ para los campos magnéticos utilizados. Los desplazamientos cuadráticos han sido observados en las transiciones (1/2; - 1/2) y (3/2; - 3/2).

La validez del esquema utilizado ha sido controlada para una interacción tetragonal arbitraria , comparando sus resultados con los obtenidos de la diagonalización numérica de la misma dentro del multiplete J=15/2.

Resultados experimentales

Con el objeto de determinar los parámetros spin-red hemos realizado experimentos de rpe con aplicación de presiones uniaxiales externas sobre la muestra. El espectro de Dy^{3+} en CaF_2 no es observable a temperatura ambiente debido al ensanchamiento por relajación y por este motivo el equipo utilizado (descripto en el apéndice) fue operado a temperatura de He líquido (4.1 K). La relación existente entre contribuciones lineales y cuadráticas al desplazamiento de las líneas de resonancia y su dependencia con la frecuencia son tales que resultó conveniente elegir como frecuencia de trabajo la máxima disponible en

Tabla 3.4 Desplazamiento del campo de resonancia en función de las deformaciones.

Términos cuadráticos en las transiciones (+3/2;-3/2) y (+1/2;-1/2) *

$$\left.\frac{\Delta H}{K_c}\right|_{001} = \{ + 9/8 \ (1+3f/2g) \ |B_{3g}^{(2)}(2,0)|^2 \ \varepsilon_{3g\varepsilon}^2$$
$$+ 3/4 \ (1+3f/2g) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0)|^2 \ \varepsilon_{5g\zeta}^2$$
$$\pm 3/2 \ (1-6f/g) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0)|^2 \ \varepsilon_{5g\xi}^2$$
$$\pm 3/2 \ (1-6f/g) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0)|^2 \ \varepsilon_{5g\eta}^2 \ \}$$

$$\left.\frac{\Delta H}{K_c}\right|_{110} = \{ \pm 9/4 \ (1+3f/2g) \ |B_{3g}^{(2)}(2,0)|^2 \ \varepsilon_{3g\varepsilon}^2$$
$$+ 3/8 \ (1-3f/8g) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0)|^2 \ (\varepsilon_{5g\xi} + \varepsilon_{5g\eta})^2$$
$$\pm 3/4 \ (1+3f/2g) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0)|^2 \ (\varepsilon_{5g\xi} - \varepsilon_{5g\eta})^2$$
$$+ 27/32 \ (1-3f/8g) \ |B_{3g}^{(2)}(2,0) \ \varepsilon_{3g\theta} - \sqrt{2}/3 \ B_{5g}^{(2)}(2,0) \ \varepsilon_{5g\zeta}|^2 \ \}$$

$$\left.\frac{\Delta H}{K_c}\right|_{111} = \{ \pm 3/2 \ (1 \quad) \ |B_{3g}^{(2)}(2,0) \ \varepsilon_{3g\theta} + \sqrt{2}/6 B_{5g}^{(2)}(2,0)(2\varepsilon_{5g\zeta} - \varepsilon_{5g\xi} + \varepsilon_{5g\eta})|^2$$
$$+ 3/8 \ (1 \quad) \ |B_{3g}^{(2)}(2,0) \ \varepsilon_{3g\theta} - \sqrt{2}/3 B_{5g}^{(2)}(2,0)(2\varepsilon_{5g\zeta} - \varepsilon_{5g\xi} + \varepsilon_{5g\eta})|^2$$
$$\pm 1/4 \ (1 \quad) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0) \ (\varepsilon_{5g\xi} + \varepsilon_{5g\eta}) - \sqrt{6} \ B_{3g}^{(2)}(2,0) \ \varepsilon_{3g\varepsilon}|^2$$
$$+ 1/4 \ (1 \quad) \ |B_{5g}^{(2)}(2,0) \ (\varepsilon_{5g\xi} + \varepsilon_{5g\eta}) - \sqrt{6}/2 \ B_{3g}^{(2)}(2,0) \ \varepsilon_{3g\varepsilon}|^2 \ \}$$

(*) El subíndice en ΔH indica la orientación del campo magnético; el factor es $K_c = (1-/g\mu_B h\nu)$ y, cuando existe doble signo, el superior corresponde a la transición (+3/2;-3/2) y el inferior a (+1/2;-1/2); en las restantes transiciones es $\Delta H = 0$.

Tabla 3.4 (continuación)

Términos lineales

Transiciones (+3/2;+1/2) y (-1/2;-3/2): **

$$\Delta H\Big|_{001} = (H_r/h\nu)\left\{\pm 3/\sqrt{2}\;\; B_{3g}^{(2)}(2,0) + (\mu_B H/\sqrt{3})\; F_{3g}^{(d)}\right\}\;\; \varepsilon_{3g\theta}$$

Transición (+3/2;-3/2): ***

$$\frac{\Delta H}{K_1}\Big|_{001} = \sqrt{3}\left\{ B_{1g}^{(0)}(1,1) - (1/2)B_{1g}^{(4)}(3,1)\right\}\;\; \varepsilon_{1g} + \sqrt{3}\;\; F_{3g}^{(b)}\;\; \varepsilon_{3g\theta}$$

$$\frac{\Delta H}{K_1}\Big|_{1T0} = \sqrt{3}\left\{ B_{1g}^{(0)}(1,1) + (1/8)B_{1g}^{(4)}(3,1)\right\}\;\; \varepsilon_{1g} + (\sqrt{3}/2)\left\{ F_{3g}^{(e)} + (9\sqrt{5}/8\sqrt{2})\,\left|A_{1g}^{(4)}(2,2)B_{3g}^{(2)}(2,0)/\sqrt{2}g\right|\right\}\varepsilon_{3g\theta} + (\sqrt{3/2})\left\{ F_{5g}^{(c)} - (45/16\sqrt{15})\left|A_{1g}^{(4)}(2,2)B_{5g}^{(2)}(2,0)/\sqrt{3}g\right|\right\}\varepsilon_{5g\zeta}$$

Transición (+1/2;-1/2):

$$\frac{\Delta H}{K_1}\Big|_{001} = (1/\sqrt{3})\left\{ B_{1g}^{(0)}(1,1) + (9/2)B_{1g}^{(4)}(3,1)\right\}\;\; \varepsilon_{1g} -(1/\sqrt{3})\;\; F_{3g}^{(a)}\;\; \varepsilon_{3g\theta}$$

$$\frac{\Delta H}{K_1}\Big|_{110} = (1/\sqrt{3})\left\{B_{1g}^{(0)}(1,1) - (9/8)\; B_{1g}^{(4)}(3,1)\right\}\varepsilon_{1g} +(1/2\sqrt{3})\left\{ F_{3g}^{(c)} + (135/8\sqrt{10})\left| A_{1g}^{(4)}(2,2)\; B_{3g}^{(2)}(2,0)/\sqrt{2}g\right|\right\}\varepsilon_{3g\theta} +(1/3\sqrt{2})\left\{ F_{5g}^{(a)} - (135/16\sqrt{5})\left| A_{1g}^{(4)}(2,2)\; B_{5g}^{(2)}(2,0)/\sqrt{3}g\right|\right\}\varepsilon_{5g\zeta}$$

$$\frac{\Delta H}{K_1}\Big|_{111} = (1/\sqrt{3})\left\{B_{1g}^{(0)}(1,1) - \;\; 3 \;\; B_{1g}^{(4)}(3,1)\right\}\varepsilon_{1g} +(\sqrt{2}/9)\;\; F_{5g}^{(b)}\;\; (\varepsilon_{5g\xi} + \varepsilon_{5g\eta} + \varepsilon_{5g\zeta})$$

** El signo + corresponde a (3/2;1/2) y el signo - a (-1/2;-3/2).

*** El factor común K_1 es $K_1 = (\mu_B H^2/h\nu)$.

Tabla 3.4 (continuación)

Definición de coeficientes $F_j^{(i)}$:

$$F_{3g}^{(a)} = B_{3g}^{(2)}(1,1) + (27/2\sqrt{14})\ B_{3g}^{(2)}(3,1) + (9\sqrt{5}/2\sqrt{14})\ B_{3g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{3g}^{(b)} = B_{3g}^{(2)}(1,1) - (3/2\sqrt{14})\ B_{3g}^{(2)}(3,1) - (\sqrt{5}/2\sqrt{14})\ B_{3g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{3g}^{(c)} = B_{3g}^{(2)}(1,1) + (27/2\sqrt{14})\ B_{3g}^{(2)}(3,1) - (45\sqrt{5}/4\sqrt{14})\ B_{3g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{3g}^{(d)} = B_{3g}^{(2)}(1,1) - (9/\sqrt{14})\ B_{3g}^{(2)}(3,1) - (3\sqrt{5}/\sqrt{14})\ B_{3g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{3g}^{(e)} = B_{3g}^{(2)}(1,1) - (3/2\sqrt{14})\ B_{3g}^{(2)}(3,1) + (5\sqrt{5}/4\sqrt{14})\ B_{3g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{5g}^{(a)} = B_{5g}^{(2)}(1,1) + (27\sqrt{3}/2\sqrt{14})\ B_{5g}^{(2)}(3,1) + (9\sqrt{30}/4\sqrt{7})\ B_{5g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{5g}^{(b)} = B_{5g}^{(2)}(1,1) + (27\sqrt{3}/2\sqrt{14})\ B_{5g}^{(2)}(3,1) - (3\sqrt{30}/\sqrt{7})\ B_{5g}^{(4)}(3,1)$$

$$F_{5g}^{(c)} = B_{5g}^{(2)}(1,1) - (3/2\sqrt{14})\ B_{5g}^{(2)}(3,1) + (\sqrt{5}/2\sqrt{14})\ B_{5g}^{(4)}(3,1)$$

el laboratorio: 35 GHz (banda Q). Las observaciones realizadas muestran que el ancho de las líneas rpe es fuertemente dependiente de la concentración de impurezas y que, además, su forma cambia radicalmente en algunos casos al aplicar presión sobre la muestra. En los experimentos se utilizaron muestras de CaF_2 con diferentes concentraciones nominales de DyF_3 (0.01%, 0.02% y 0.1%) obtenidas de Optovac, Inc. y Semi-elements, Inc. Estas fueron clivadas y orientadas utilizando los planos de clivaje { 111 } cuya intersección define direcciones < 110 >(ver fig. 3.4); pulidas en forma de prisma con su base paralela a planos cristalinos < 100 > o < 110 >y la orientación final fue controlada con técnicas de Rayos X. Las características de cada transición dentro del cuadruplete Γ_8 son diferentes y por esta razón damos por separado los resultados obtenidos en cada una de ellas:

Transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2)

Las líneas rpe correspondientes a las transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2), que mostramos en la fig. 3.5, fueron detectadas solamente en las muestras dopadas con 0.01% y 0.02% debido al ensanchamiento que se observa al aumentar la concentración de impurezas (ver # 3.3). Ambas líneas son simétricas (170 Gauss de ancho en la muestra con concentración de 0,01%) y están separadas aproximadamente 200 Gauss en banda Q, con presión exterior nula y el campo magnético paralelo a la dirección $|\bar{1}00\bar{1}|$. Aplicando presión en la dirección $|\bar{1}10|$ esta separación crece linealmente (ver fig. 3.6) y el ancho de las líneas no se altera significativamente dentro del error experimental. Con presiones de hasta 6.5 Kgr/mm^2 se obtuvieron los siguientes resultados a 35.1 GHz:

$\Delta H/P = (+\ 147.5 \pm 10)$ $G/(Kgr/mm^2)$, para la línea (3/2,1/2) y

$\Delta H/P = (-149.8 \pm 10)$ $G/(Kgr/mm^2)$ para la línea (-1/2; -3/2).

Estas transiciones no pudieron ser observadas en banda X y tampoco con otras orientaciones de campo magnético en banda Q, debido a la disminución de su probabilidad de transición y a la superposición con espectros de mayor intensidad provenientes de impurezas en sitios no cúbicos presentes en la muestra.

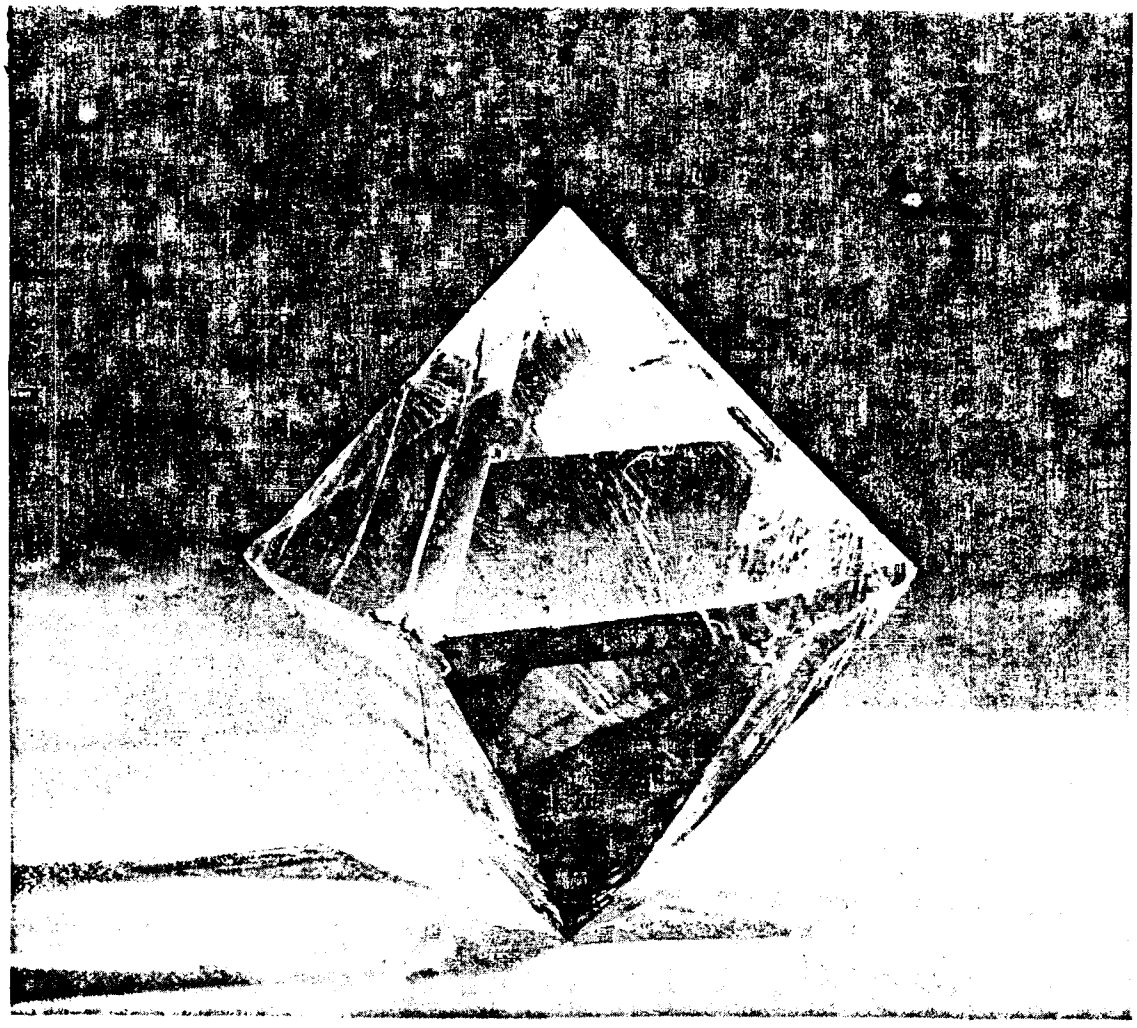

Fig. 3.4. Octaedro de fluorita en el cual las caras son planos $\{111\}$ y las aristas ejes $\langle 110 \rangle$ (Cortesía de Optovac, Inc.).

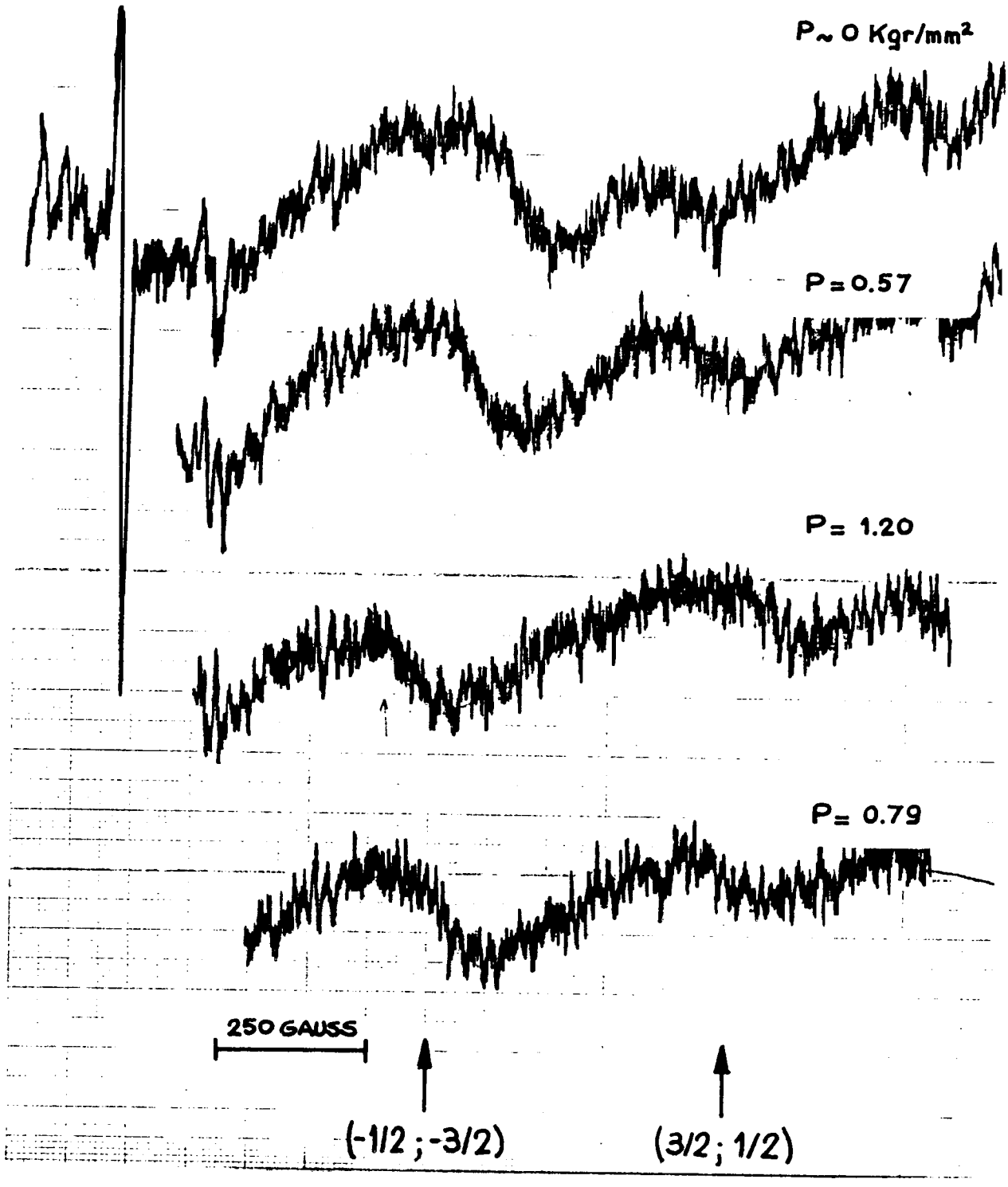

Fig. 3.5 Transiciones (3/2;1/2) y (-1/2;-3/2) en el cuadruplete Γ_8 con el campo magnético paralelo a [001] y presión aplicada en la dirección [110]. La frecuencia de microondas es 35.1 GHz y la concentración de la muestra 0.01%.

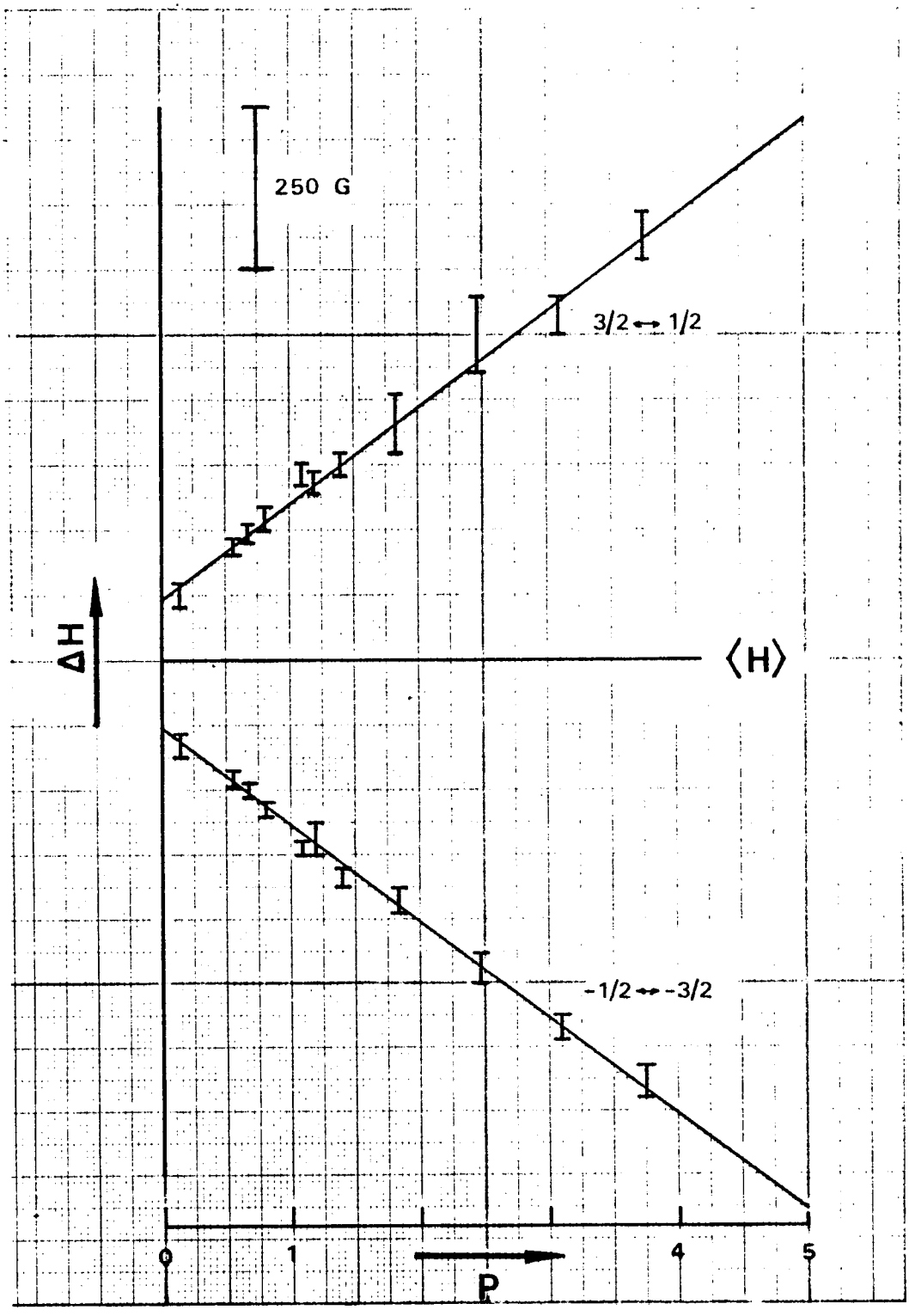

Fig.3.6. Campo de resonancia de las transiciones (3/2;1/2) y (-1/2;-3/2) en función de la presión aplicada (en Kgr/mm^2), a 35.1 GHz y con H // [001] .

Transición (1/2, - 1/2)

La transición (1/2; -1/2) es la que tiene probabilidad de transición mayor dentro del cuadruplete Γ_8. La línea es asimétrica y su ancho está comprendido en ausencia de presión exterior, entre 11 y 60 Gauss, dependiendo de la concentración de impurezas en la muestra y de la orientación de campo magnético. Al inducir deformaciones de la red, la línea se distorsiona notablemente aumentando su ancho hasta en un orden de magnitud y disminuyendo correlativamente su amplitud. Esta distorsión es el factor limitante en la presión aplicable manteniendo razonable relación señal-ruído, en banda Q pudieron aplicarse presiones de hasta 7 Kgr/mm^2 (ver por ejemplo figura 3.7) y en banda X la presión máxima utilizable fue mucho menor (1-2 Kgr/mm^2).

En el doblete Γ_7 y en las transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2) no ha sido necesario tener en cuenta la forma de las líneas rpe pues éstas no se deforman significativamente al aplicar presión a las muestras y por lo tanto cualquier punto de las mismas responde por igual a las ecuaciones de la tabla 3.4 que describen los desplazamientos de campo magnético deducidos asignando ancho nulo a los niveles de energía. En la transición (1/2; -1/2), en cambio, el análisis de la forma de línea y de su dependencia con la presión aplicada es importante para definir un parámetro que represente adecuadamente la "posición" de la línea en función de la presión aplicada. En el # 3.3 discutimos los posibles mecanismos de ensanchamiento y desarrollamos un modelo que, basado en la hipótesis de existencia de campos electrostáticos permanentes de simetría no cúbica, distribuídos al azar en la muestra y originados en distorsiones locales o defectos de carga de la red, describe correctamente los fenómenos observados si la dependencia de la energía de los niveles es cuadrática en la magnitud de dichos campos. Por razones de ordenamiento del trabajo hacemos separadamente el análisis de las formas de línea en el # 3.3 y utilizamos aquí sus conclusiones sin demostración.

La dependencia cuadrática en la presión se obtiene con relativa facilidad a partir de mediciones del cero de la derivada de absorción (H_r) cuando el desplazamiento observado del mismo es mucho mayor que el ancho de línea a presión nula. Siendo sólo dos los parámetros que determinan estos desplazamientos

$$\left(B_{3g}^{(2)}(2,0) \quad y \quad B_{5g}^{(2)}(2,0) \right)$$

las relaciones que deben satisfacerse entre los resultados obtenidos con dife-

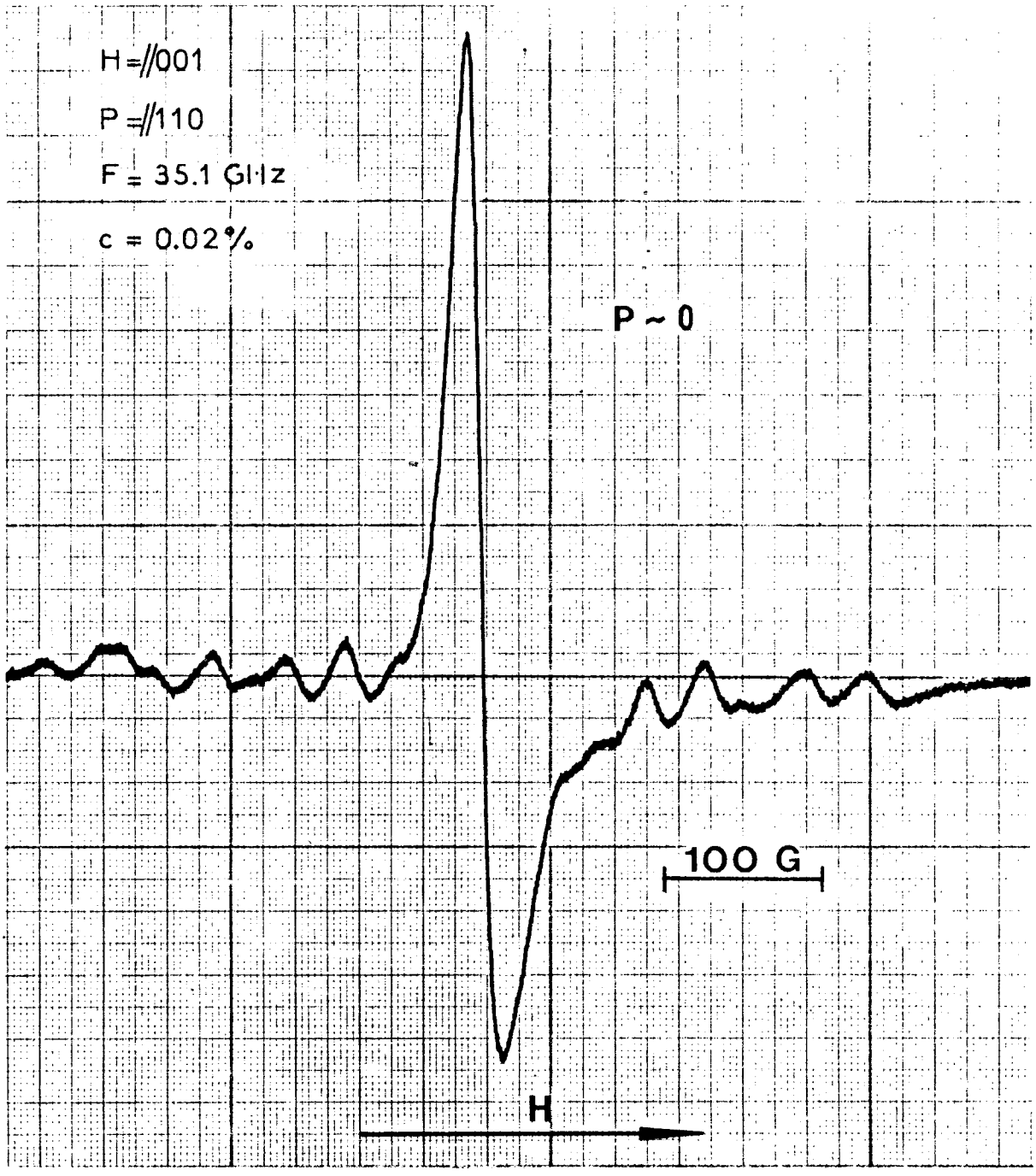

Fig. 3.7 a. Transición (3/2;-3/2) en el cuadruplete Γ_8.

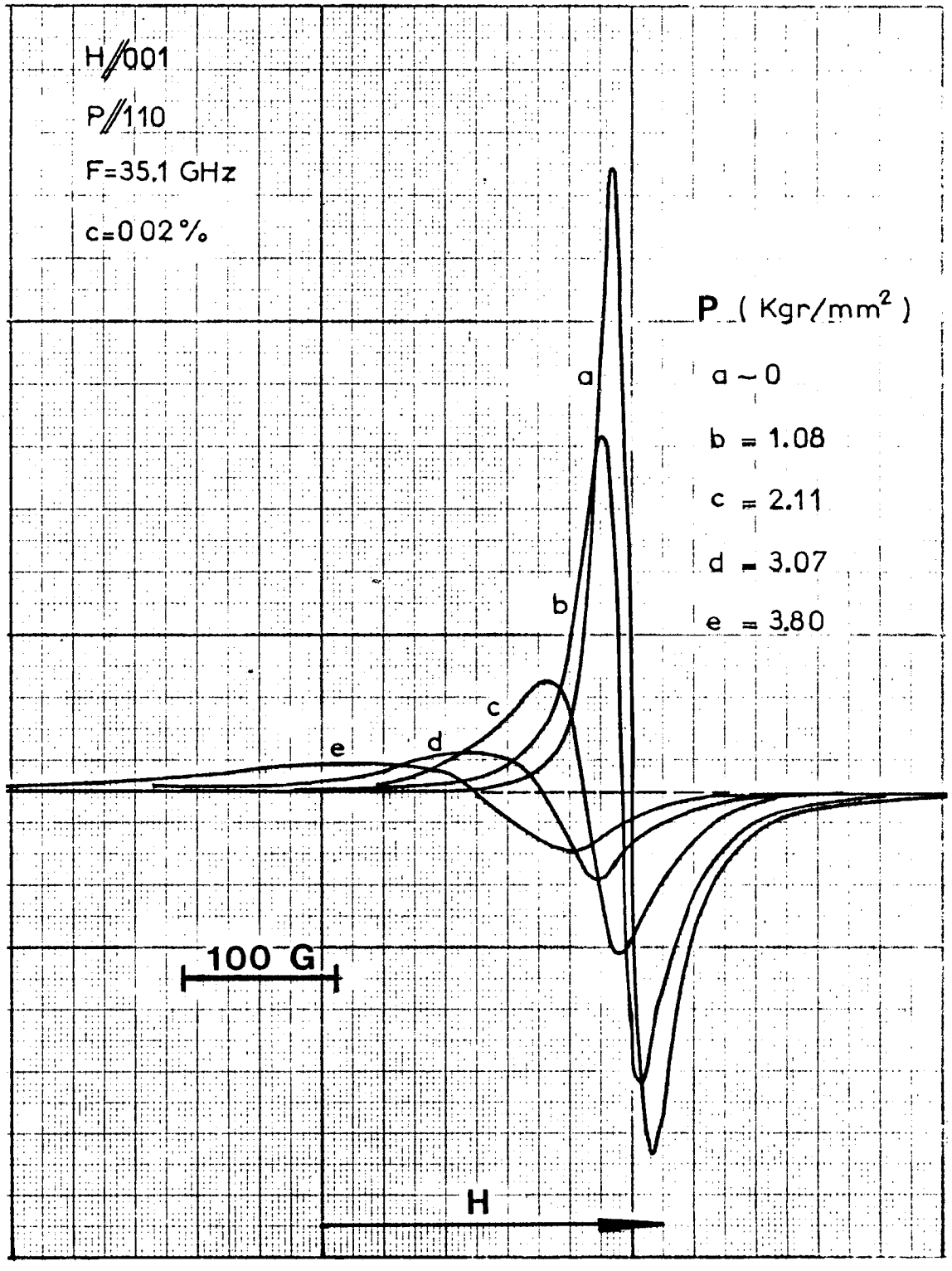

Fig 3.7b Idem en función de la presión aplicada P. Para mayor claridad del dibujo el ruido se ha promediado y eliminado las líneas correspondientes a estructura hiperfina.

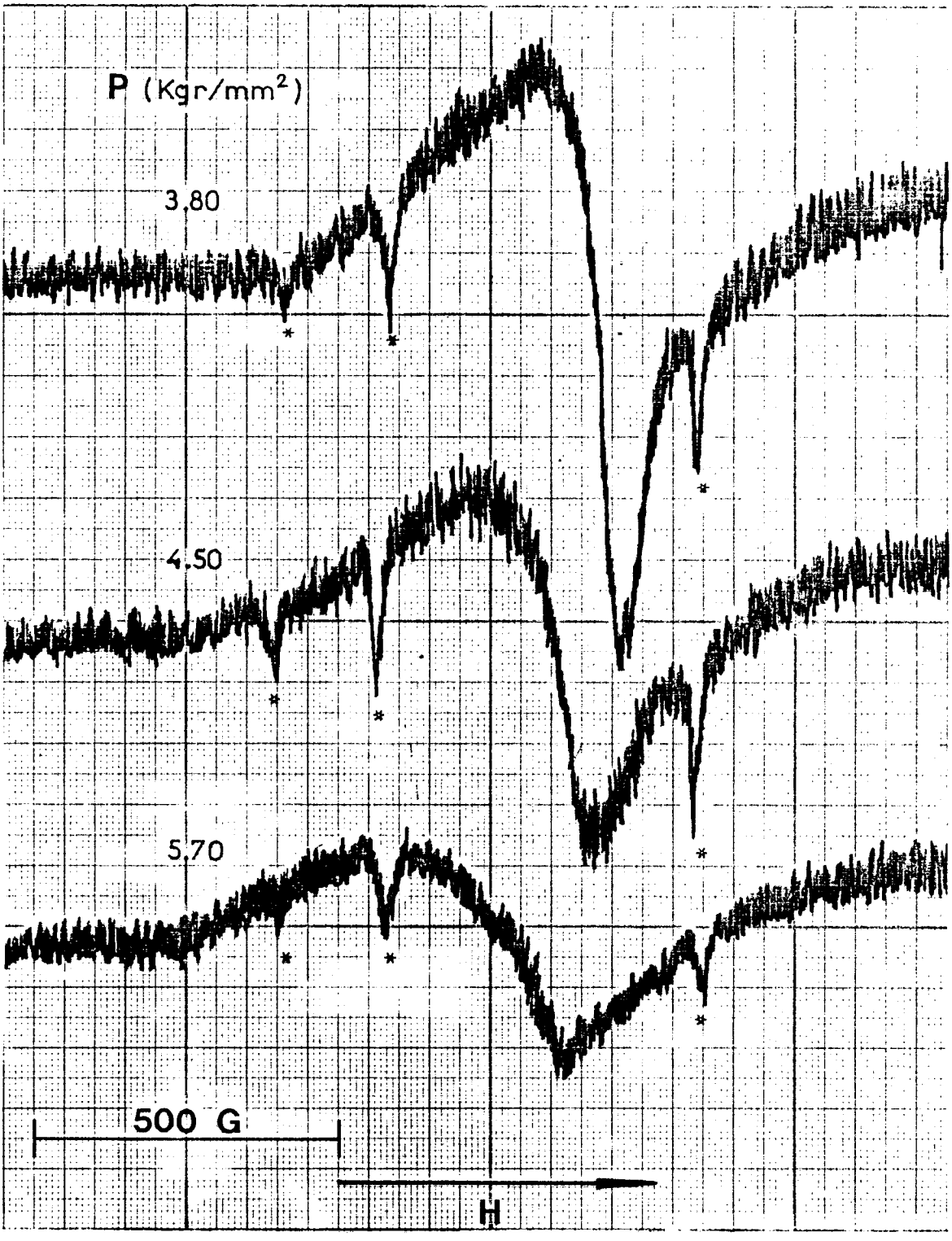

Fig. 3.7c Idem ampliando la intensidad de las líneas x 8 y sin eliminar ruido ni líneas ajenas a la transición estudiada (marcadas *).

rentes orientaciones relativas de presión y campo magnético permiten detectar posibles errores sistemáticos.

Los efectos lineales en la presión son generalmente menores que los cuadráticos aún en banda Q y la determinación de los correspondientes coeficientes presenta serias complicaciones que, en algunos casos, lleva a poder determinar solo cotas a su valor. Estas son de variado origen y las describiremos brevemente:

la dependencia angular del campo de resonancia de la transición (ver fig. 3.8) es muy marcada y una eventual torsión del cristal, aún pequeña, al aplicar presión sobre el mismo puede significar un desplazamiento detectable del campo magnético debido al cambio en su orientación relativa, enmascarando los efectos reales de la presión aplicada. A pesar de haber reducido al mínimo esta posibilidad a través de cuidados especiales en el diseño de los dispositivos experimentales (ver apéndice ·) y además montando la muestra entre láminas de cartulina a temperatura ambiente y enfriando el sistema con presión aplicada, sólo fue posible obtener datos repetitivos con el campo magnético orientado paralelo a ejes de simetría de la red en cuyo caso la derivada del campo de resonancia respecto de la orientación de campo es nula (ver fig. 3.8).

por otra parte la posibilidad de realizar experimentos con otras orientaciones de campo se dificulta pues crece el grado de complejidad de las ecuaciones que describen los desplazamientos en campo magnético con presión.

la dificultad principal se relaciona con la deformación de las líneas al aplicar presión a las muestras. Como mostraremos en el # 3.3 para presiones grandes el cero de la derivada describe adecuadamente la "posición" de la línea pero bajo estas condiciones la línea es muy ancha y no es posible separar la contribución lineal a su desplazamiento. Para presiones pequeñas, donde la importancia relativa de los términos lineales respecto de los cuadráticos es mayor, no es posible evaluar de manera única el efecto de los términos cuadráticos. En base a los resultados del # 3.3 elegimos el siguiente criterio para determinar los coeficientes lineales, formulando hipótesis extremas sobre el comportamiento de la línea. Una cota se obtiene suponiendo que, para presiones pequeñas (desplazamientos menores que el ancho de la línea), los términos cuadráticos no inducen desplazamientos del cero de la derivada y por lo tanto solo se observan los efectos de los términos lineales.Una cota opuesta se establece suponiendo que, independientemente de la magnitud de la presión aplicada, el cero de la derivada responde a las ecuaciones de la tabla 3.4. Utilizando este meca-

nismo hemos estimado los valores que damos en la tabla 3.5, parametrizando los desplazamientos de campo magnético a través de los coeficientes de la ecuación:

$$\Delta H = \Delta_L \, |P| + \Delta_C \, |P|^2 \qquad (3.22)$$

En la figura 3.9 mostramos gráficamente la dependencia de algunos parámetros de la línea rpe en función de la presión aplicada.

Los resultados obtenidos dependen de la concentración de la muestra analizada detectándose, como tendencia general, una subestimación sistemática de los coeficientes cuadráticos que es mayor en las muestras más concentradas. Este hecho es explicable en el marco del modelo planteado en # 3.3.2 y corresponde tomar como mejor estimación los datos obtenidos en las muestras más diluídas. Debido a la alta correlación existente entre los coeficientes lineales y cuadráticos los primeros se ven también afectados en función de la concentración.

Transición (3/2; -3/2)

La transición (3/2; -3/2), que corresponde a $\Delta M=3$, es usualmente prohibida si la interacción Zeeman es lineal en S, pero la existencia de términos cúbicos en S en el Hamiltoniano Zeeman del cuadruplete Γ_8 induce en este caso una probabilidad de transición no nula pero aproximadamente 50 veces menor que la correspondiente a (1/2; -1/2). Esta transición fue observada en banda Q (ver fig. 3.10) con el campo magnético paralelo a las direcciones $|\bar{0}01\bar{}|$ y $|\bar{1}1\bar{0}|$ y su ancho depende fuertemente de la presión aplicada; los mecanismos que determinan este comportamiento en las transiciones (1/2; -1/2) y (3/2; -3/2) son similares y por lo tanto utilizamos los mismos criterios en ambas. Debemos puntualizar que la menor intensidad de la línea correspondiente a la transición (3/2; -3/2) limita la presión aplicable a 2 o 3 Kgr/mm^2 siendo en consecuencia menos precisos los resultados obtenidos (ver tabla 3.6)

Determinación de los coeficientes spin-red

Las deformaciones hidrostáticas introducen modificaciones a los parámetros de campo cristalino W y X y los cambios de este último kodifican las autofunciones del cuadruplete Γ_8 (LLW, 1962) y por lo tanto los coeficientes del Hamiltoniano de spin Zeeman (3.6). Sus variaciones:

$$\delta A_{1g}^{(n)} (k, 1)$$

Tabla 3.5 Desplazamientos lineales y cuadráticos en la presión del campo de resonancia de la transición (+1/2;-1/2).

Concentración			0.01%	0.02%	0.10%	0.10%
Procedencia			Optovac	Optovac	Optovac	Semi-Elements
P //	H //					
100	001	Δ_L	----	-7.5 ± 2.0	----	----
		Δ_C	----	-3.2 ± 0.35	----	----
110	001	Δ_L	-5 ± 2.5	-5.0 ± 2.5	-6.4 ± 2.0	-7.9 ± 2.0
		Δ_C	-9.0 ± 0.5	-7.9 ± 0.5	-2.7 ±	-2.0 ±
001	$1\bar{1}0$	Δ_L	----	-12.0 ± 1.2	----	----
		Δ_C	----	-3.2 ± 0.3	----	----
110	$1\bar{1}0$	Δ_L	+12.7 ± 0.5	+14.2 ± 1.7	+15.0 ± 1.5	+13.8 ± 1.5
		Δ_C	-0.7 ± 0.1	-0.95± 0.3	-0.7 ± 0.4	-0.85± 0.45
110	$1\bar{1}1$	Δ_L	----	< 1.5	----	----
		Δ_C	----	----	----	----

Tabla 3.6 Idem tabla 3.5, correspondiendo a transición (3/2;-3/2)

100	001	Δ_L	----	-2.5 ± 2.5	----	----
		Δ_C	----	-3.2 ± 1.2	----	----
110	001	Δ_L	-2.7 ± 2.0	----	-2.0 ± 1.0	----
		Δ_C	----	----	< -4.6	----
110	$1\bar{1}0$	Δ_L	< 0.2	0 ↔ 0.9	----	----
		Δ_C	-0.8 ± 0.4	----	----	----

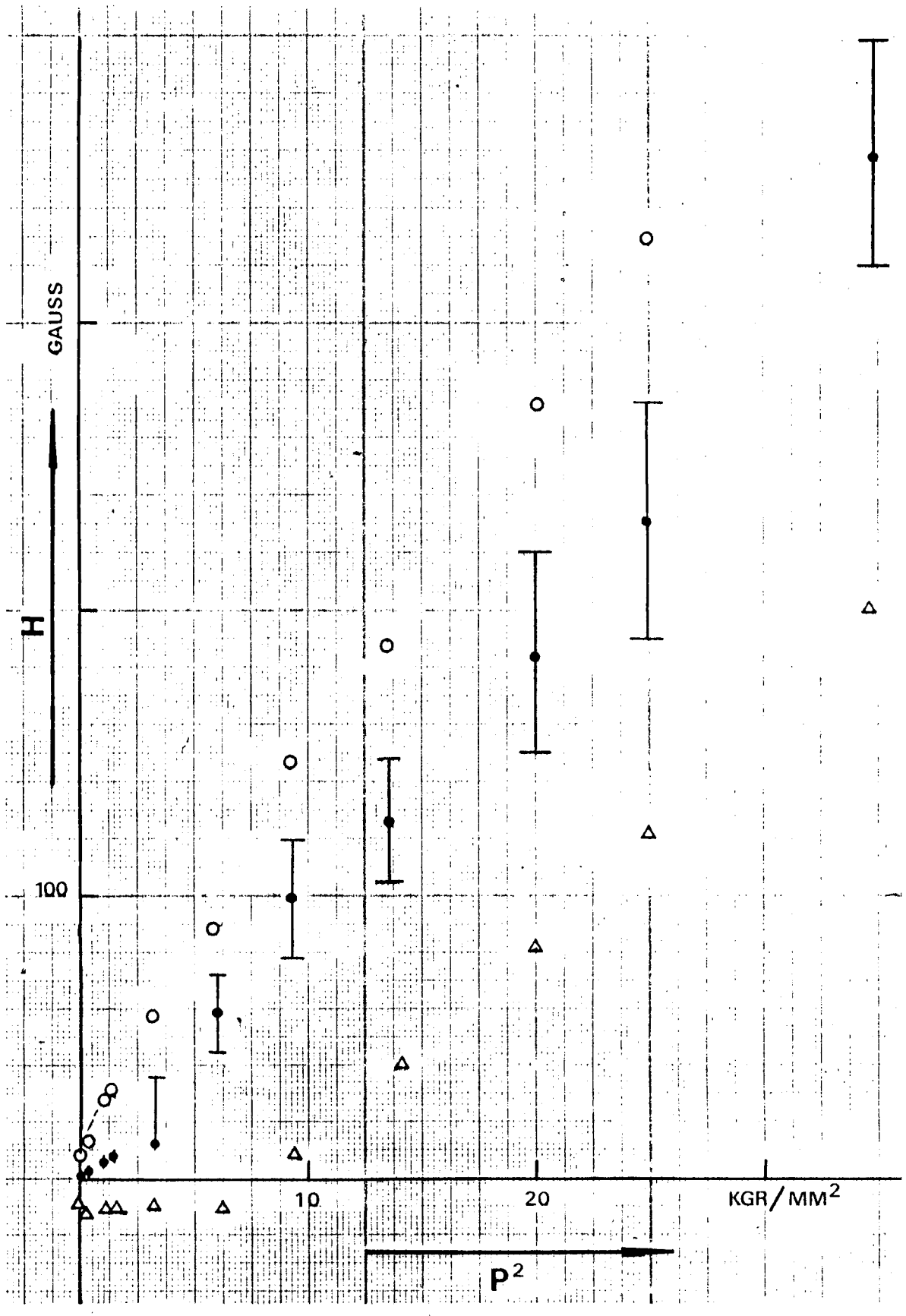

Fig. 3.9 Dependencia en la presión aplicada (P// 110) del máximo (O),cero(•) y mínimo (Δ) de la derivada de la curva de absorción de la transición 1/2;-1/2 con H// 001. (f = 35.1 GHz).

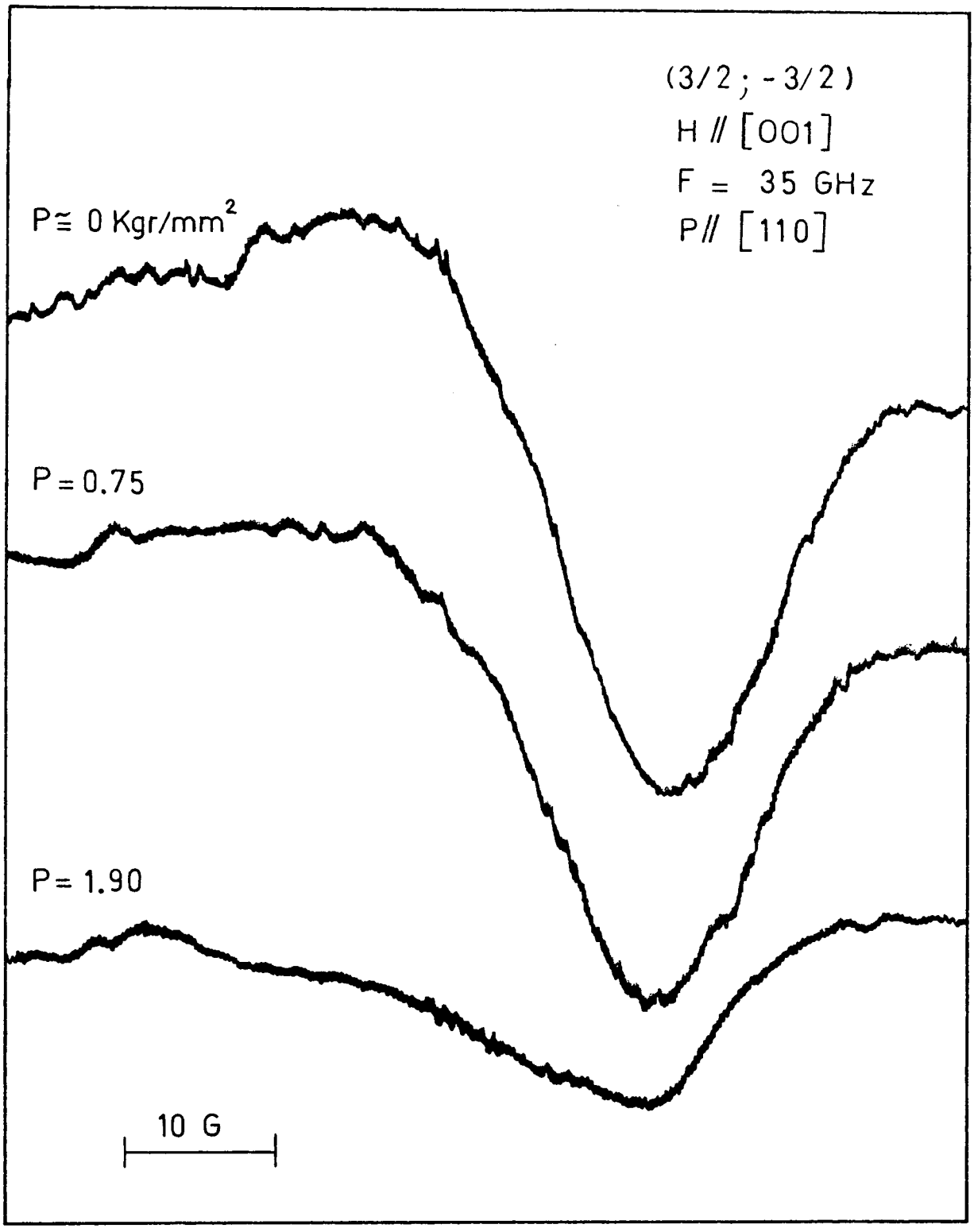

Fig. 3.10 Dependencia con la presión aplicada de la línea (3/2;-3/2).

son proporcionales a los coeficientes hidrostáticos del Hamiltoniano spin-red y su relación es:

$$B_{1g}^{(n)}(K,1) \qquad \varepsilon_{1g} = \delta\, A_{1g}^{(n)}(k,1) \tag{3.24}$$

Con el objeto de reducir el elevado número de coeficientes spin-red a determinar con experimentos de presiones uniaxiales (10 en total), realizamos una estimación de los coeficientes hidrostáticos analizando los parámetros del Hamiltoniano de spin Zeeman en diferentes redes cristalinas con estructura fluorita (MeF_2 : Me = Cd, Ca, Sr, Ba) cuyos valores citamos en la tabla 3.7 juntamente con los respectivos parámetros de red y la deformación hidrostática equivalente definida considerando a las diferentes redes MeF_2 como una red de CaF_2 comprimida o expandida de acuerdo a la relación de los respectivos parámetros de red. A partir de estos datos hemos estimado:

$$B_{1g}^{(0)}(1,1) = -0.326$$

$$B_{1g}^{(4)}(1,1) = -0.65$$

Teniendo en cuenta que la deformación hidrostática inducida por una presión uniaxial es, independientemente de su orientación:

$$\varepsilon_{1g} = -(s_{11} + 2\, s_{12})\ |P|$$

se han calculado las contribuciones lineales a los desplazamientos de los campos de resonancia de cada transición que se indican en la tabla 3.8 para

$$|P| = 1\ \text{Kgr/mm}^2$$

Estos son muy pequeños, salvo en la transición (1/2; - 1/2) con el campo magnético paralelo a las direcciones $< 100 >$

Tabla 3.7 Coeficientes del hamiltoniano de spin Zeeman para el cuadruplete Γ_8 de Dy^{3+} en MeF_2 (Me = Cd, Ca, Sr, Ba).

Matriz		CdF_2	CaF_2	SrF_2	BaF_2
Parámetro de red (A)	=	5.3880	5.4630	5.7996	6.2001
$A_{1g}^{(0)}(1,1)$	=	---	-7.356(2)	-7.42(9)	-7.44(10)
$A_{1g}^{(4)}(3,1)$	=	---	+0.612(5)	+0.499(14)	+0.340(14)
$A_{1g}^{(0)}(1,1)-(9/2)A_{1g}^{(4)}(3,1)$	=	-4.26(2)			
Referencias		(a)	(b),(c),(*)	(a),(d)	(a)

(a) Antipin (1969)
(b) Low (1964)
(c) Bierig y Weber (1963)
(d) Arai et al. (1968)
(*) Este trabajo
En CdF_2 se ha medido sólo esta combinación lineal.

-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

Tabla 3.8 Contribuciones al desplazamiento de las líneas de resonancia de las deformaciones hidrostáticas inducidas por presiones uniaxiales.

Transición	Orientación de campo magnético	Desplazamiento del campo de resonancia (en Gauss /(Kgr/mm^2))
(+3/2;-3/2)	001	< 0.01
	110	< 0.05
(+1/2;-1/2)	001	+ 0.40
	$1\bar{1}1$	- 0.27
	$1\bar{1}0$	- 0.10

Deformaciones tetragonales (ε_{3g}) y trigonales (ε_{5g})
Parámetros $B_{3g}^{(2)}$ (2,0) y $B_{5g}^{(2)}$(2,0)

Los operadores del Hamiltoniano spin-red de la forma $X_{i\alpha}^{(2)}(2,0)$ dan contribuciones medibles a los desplazamientos de las líneas rpe en primero y segundo orden de perturbaciones dentro del cuadruplete Γ_8 . Los efectos de primer orden son observables, en principio, en las transiciones (3/2, 1/2) (3/2; -1/2), (1/2; -3/2) y (-1/2; -3/2) a través de los desplazamientos lineales en la presión aplicada de sus campos de resonancia. Desafortunadamente sólo pudieron ser detectadas las transiciones (3/2 1/2) y (-1/2; -3/2) y éstas únicamente en banda Q y con campo magnético en dirección $|\bar{0}01\bar{}|$; bajo estas condiciones es posible determinar solamente efectos provenientes de deformaciones tetragonales.

Los desplazamientos lineales de las transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2) con una presión P = - 1 Kgr/mm^2 aplicada paralela a la dirección $[110]$ y el campo magnético H// $[001]$ responden a la ecuación:

$$\Delta H(3/2;\ 1/2) - \Delta H(-1/2,\ -3/2) = (\ 3\sqrt{2}\langle H\rangle/h\nu)(S_{11} - S_{12})\ B_{3g}^{(2)}(2,0), \quad (3.25)$$

donde el valor medio de los campos de resonancia $\langle H\rangle$ está definido por la ecuación (3. 11). De los datos experimentales resulta:

$$B_{3g}^{(2)}(2,0) = - 439 \pm 30\ cm^{-1}$$

El signo del coeficiente pudo establecerse identificando cada una de las transiciones a través de su intensidad relativa (ver # 3.1.2).

Una estimación independiente de los coeficientes $B_i^{(2)}$ (2,0) ha sido efectuada a partir de la contribución cuadrática en la presión a los desplazamientos de los campos de resonancia de las transiciones (3/2; -3/2) y (1/2;-1/2) (ver tablas 3.1, 3.5 y 3.6) seleccionando la orientación relativa de la presión y el campo aplicados respecto de los ejes cristalinos.

Con la presión paralela a un eje $|\bar{0}0\bar{1}|$ del cristal se inducen deformaciones hidrostáticas y tetragonales y solo estas últimas contribuyen a los desplazamientos cuadráticos. Con los datos obtenidos con el campo magnético paralelo a las direcciones $|\bar{1}00\bar{}|$ y $|\bar{1}\bar{1}0\bar{}|$ hemos determinado el siguiente valor:

$$B_{3g}^{(2)}(2,0) = \pm 370. \pm 15\ cm^{-1}$$

observándose una diferencia con el estimado de las transiciones (3/2; 1/2) que supera las respectivas cotas de error. Dos fuentes de error sistemático pueden mencionarse en este caso: por una parte es posible la subestimación de los desplazamientos cuadráticos debido a la deformación de la línea rpe y este hecho se manifiesta claramente en los datos obtenidos con la presión aplicada en la dirección $|\bar{1}10|$ (ver tabla 3.5), donde el desplazamiento medido depende de la concentración de impurezas (la diferencia entre las muestras con 0.01% y 0.02% es aproximadamente 14%). Por otra parte las ecuaciones de la tabla (3.4) corresponden a una aproximación de segundo orden y las correcciones de orden superior no incluídas son del orden de 5% a 10% como hemos comprobado diagonalizando en forma numérica el Hamiltoniano para algunos casos particulares.

Con la presión aplicada en la dirección $|\bar{1}10|$ se inducen además deformaciones trigonales y, dependiendo de la orientación del campo magnético exterior se observan efectos provenientes de uno u otro tipo de deformación (ver tabla 3.4). El módulo de $B_{5g}^{(2)}(2,0)$ fue obtenido midiendo las transiciones (1/2, -1/2) y 3/2, -3/2) con $H//|\bar{0}01|$ y con $H// |\bar{1}10|$ se determinó la combinación lineal de $B_{3g}^{(2)}(2,0)$ y $B_{5g}^{(2)}(2,0)$ que permitió establecer el signo relativo de ambos coeficientes.

Con los datos experimentales obtenidos hemos realizado una estimación final de los coeficientes mediante un proceso de cuadrados mínimos en el cual hemos asignado pesos a cada medición teniendo en cuenta solamente el error en su determinación. La subrutina utilizada ($DLSQ_1$) fue programada de manera tal que permitió estimar la dispersión de los datos experimentales, resultando del orden de 10% debido a los errores sistemáticos ya mencionados. Los valores estimados para los parámetros y el correspondiente intervalo de confianza para un valor $p = 0.70$ (Linnik, 1963) se indican en la tabla 3.9.

Los términos del Hamiltoniano spin-red asociados a estos dos parámetros provienen de la proyección del Hamiltoniano órbita-red sobre el cuadruplete Γ_8 y sus efectos son los de mayor intensidad: para presiones de 7 Kgr/mm^2 el desdoblamiento a campo nulo es del orden de 0.5 cm^{-1}.

Parámetros lineales en campo magnético

El Hamiltoniano spin-red (ec. 3.17) contiene operadores dependientes de campo magnético que reflejan principalmente las mezclas de las autofunciones del cuadruplete Γ_8 con las del doblete Γ_7 a través de las interacciones Zeeman y órbita-red (ver capítulo 4). El número de parámetros necesarios es seis: tres

tetragonales $B_{3g}^{(2)}(1,1)$, $B_{3g}^{(2)}(3,1)$ y $B_{3g}^{(4)}(3.1)$ y tres trigonales $B_{5g}^{(2)}(1,1)$ $B_{5g}^{(2)}(3,1)$ y $B_{5g}^{(4)}(3,1)$. Los desplazamientos lineales en la presión aplicada, medidos en las transiciones (3/2, -3/2) y (1/2, -1/2) son función de combinaciones lineales de estos seis parámetros. Las expresiones explícitas de la tabla 3.4 muestran que existen además contribuciones provenientes, en el cálculo de segundo orden de perturbaciones, de productos de elementos de matriz de los Hamiltonianos Zeeman y spin-red que contienen los coeficientes $B_i^{(2)}(2,0)$ y $A_{1g}^{(4)}(2,2)$. Estas contribuciones y las originadas en deformaciones hidrostáticas (tabla 3.8) han sido descontadas de los resultados experimentales a fin de determinar los resultados que damos en la tabla 3.9. Los valores utilizados para $B_i^{(2)}(2,0)$ son los determinados anteriormente y para el coeficiente Zeeman $A_{1g}^{(4)}(2,2)$, que no ha sido medido en forma directa, hemos tomado el valor calculado en el capítulo 4:

$$A_{1g}^{(4)}(2,2) = - 0.436 \ 1/cm^{-1}$$

considerando el excelente acuerdo logrado con los resultados experimentales del # 3.1.2.

La precisión alcanzada en la determinación de los desplazamientos lineales de las líneas de resonancia no es suficiente para estimar cada uno de los coeficientes $B_i^{(n)}$ (k·1) en forma separada.

Tabla 3.9 Coeficientes spin-red en el cuadruplete Γ_8 de Dy^{3+} en CaF_2

Coeficientes hidrostáticos:

$$B^{(0)}_{1g}(1,1) = -0.326$$

$$B^{(4)}_{1g}(1,1) = -0.650$$

Coeficientes tetragonales:

$$B^{(2)}_{3g}(2,0) = -404 \pm 40$$

$$F^{(a)}_{3g} = +78 \pm 18$$

$$F^{(b)}_{3g} = +270 \pm 270$$

$$F^{(c)}_{3g} = +326 \pm 50$$

$$F^{(d)}_{3g} = +100 \pm 350$$

Coeficientes trigonales:

$$B^{(2)}_{5g}(2,0) = -244 \pm 25$$

$$F^{(a)}_{5g} = -60 \pm 35$$

3.3 - ENSANCHAMIENTO INHOMOGENEO DE LAS LINEAS RPE

Las líneas de resonancia de iones magnéticos en sólidos están constituidas por la superposición de las contribuciones individuales de cada ión y la forma observada refleja propiedades estáticas y dinámicas de la red cristalina. Los mecanismos que provocan ensanchamiento de las líneas de resonancia son de dos tipos: los provenientes de la vida media finita de los niveles entre los cuales se produce la transición y los originados en diferencias cristalinas locales entre los sitios ocupados por cada ión magnético o en estructura de niveles no resuelta. Los primeros dan origen a líneas cuyas contribuciones individuales tienen la misma frecuencia de resonancia y ancho similar y se denominan homogéneamente ensanchadas. Los restantes mecanismos generan una distribución de los máximos de absorción de cada línea individual y en los casos en los que su dispersión es mayor que el ancho de cada linea el ensanchamiento resultante en la línea observada se denomina inhomogéneo. Las causas de ensanchamiento inhomogéneo son variadas: deformaciones locales de la red cristalina (originadas en dislocaciones o defectos puntuales), campos eléctricos aleatoriamente distribuídos en el cristal creados por defectos cargados, interacciones entre centros magnéticos (dipolar o de intercambio) o interacciones hiperfinas con los momentos nucleares de iones vecinos.

Los Hamiltonianos que describen las interacciones mencionadas dan origen a correcciones a los niveles de energía y las mismas dependen de variables del sistema que pueden adoptar valores diferentes en cada sitio de la red generando así un ensanchamiento inhomogéneo de la línea observada. El problema principal en el estudio de este ensanchamiento reside en la determinación de la función distribución de cada una de estas variables (que puede ser contínua o discreta) y en la estimación posterior de la distribución de las correcciones al campo magnético de resonancia de cada línea individual.

En iones de tierras raras los tiempos de relajación son relativamente grandes a bajas temperaturas ($\sim$ 100 μs) y por lo tanto pequeño el ensanchamiento homogéneo de las líneas rpe. En el caso de Dy^{3+} en CaF_2 los tiempos de relajación spin-red son mucho menores ($\leq$ 3 μs) pero sus efectos sobre el ancho de línea solo han sido observados con temperaturas superiores a 15 K (Biering y Weber, 1963). Nuestros experimentos han sido realizados a 4K y no hemos observado variaciones en el ancho de línea alrededor de este valor de temperatura y por lo tanto, sin excluir la posibilidad de un cierto grado de ensanchamiento homogéneo, supondremos que las líneas observadas están fundamentalmente

ensanchadas en forma inhomogénea. En los parágrafos siguientes analizaremos las formas de línea obtenidas y los mecanismos que dan origen al ensanchamiento observado.

Introduciremos previamente definiciones relativas a las funciones de distribución de variables aleatorias que utilizaremos más adelante (Renyi, 1966).

Variable aleatoria. Función distribución: Se denominan variables aleatorias a aquellas magnitudes que pueden adoptar valores numéricos diferentes en forma aleatoria, y se designa función densidad de la distribución de probabilidad (o simplemente distribución) de una variable aleatoria ζ a la función $f(x)$ que representa la probabilidad P de que ζ tenga un valor comprendido entre x y $x + dx$:

$$P (x \leq \zeta \leq x + dx) = f(x)\, dx \quad . \tag{3.31}$$

Función característica: La función característica $\varphi_\zeta(t)$ de una variable aleatoria ζ está definida como la esperanza matemática $E(z)$ de la variable aleatoria compleja $z = \exp (i \zeta t)$:

$$\varphi_\zeta(t) = E \left[\exp (i \zeta t) \right] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \exp (i x t)\, f(x)\, dx \tag{3.32}$$

Suma de variables aleatorias. Convolución de distribuciones: La variable $z = \zeta_1 + \zeta_2$, suma de dos variables aleatorias ζ_1 y ζ_2 con funciones distribución $f(x_1)$, $g(x_2)$ y funciones características $\varphi_1(t)$, $\varphi_2(t)$ respectivamente, es también una variable aleatoria y, si ζ_1 y ζ_2 son estadísticamente independientes, su función distribución está dada por:

$$h(z) = f * g \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, g\, (z-x)\, dx \tag{3.33}$$

y su función característica $\varphi_2\,(t)$ por:

$$\varphi_z(t) = \varphi_1\,(t) \cdot \varphi_2(t) \tag{3.34}$$

Distribuciones estables: Una distribución se dice estable si, para cualquier valor real de m_1, m_2 y cualquier valor positivo de σ_1, σ_2, existe un m real y un σ positivo tales que:

$$f\left[(x - m_1) / \sigma_1 \right] * f\left[(x - m_2)/\sigma_2 \right] = f \left[(x - m)/\sigma \right]$$

Una distribución de función característica $\varphi\,(t)$ es estable si y solo si esta se puede escribir de la forma

$$\ln \varphi(t) = i \gamma t - c|t|^\alpha \left[1 + i \beta \frac{t}{|t|} \omega\, (t,\alpha) \right] \tag{3.35}$$

donde las constantes α, β, c verifican: $(-1 \leq \beta \leq +1)$, $(0 < \alpha \leq 2)$, $(c \geq 0)$, γ es un real arbitrario y

$$\omega\,(t,\alpha) = \begin{cases} \operatorname{tg}(\pi\,\alpha/2) & \text{si } \alpha \neq 1 \\ (2/\pi)\ln|t| & \text{si } \alpha = 1 \end{cases}$$

El número α se denomina exponente característico de la distribución estable definida por (3.35); las distribuciones estables más utilizadas en la teoría de forma de línea son:

. distribución delta (c = 0):

$$\delta\,(x - \gamma) \longrightarrow \varphi(t) = \exp(i\,\gamma\,t) \qquad (3.36\text{-a})$$

. distribución gaussiana (normal o de Laplace-Gauss) ($\alpha = 2$; $c > 0$):

$$N(\gamma,\sigma) \equiv (1/\sigma\sqrt{2\pi})\exp\left[-(x-\gamma)^2/2\sigma^2\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \varphi_N(t) = \exp(i\,\gamma\,t - \sigma^2 t^2/2) \qquad (3.36\text{-b})$$

. distribución lorentziana (o de Cauchy)($\alpha = 1$; $c > 0$):

$$L(\gamma, c) \equiv (c/\pi)(c^2 + x^2)^{-1} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \varphi_L(t) = \exp(i\,\gamma\,t - c|t|). \qquad (3.36\text{-c})$$

3.3.1 - Mecanismos de ensanchaniento inhomogéneo

a) Interaccion con los momentos magnéticos nucleares de los iones $^{19}F^-$

El momento magnético de una impureza incorporada sustitucionalmente en una red de CaF_2 interactúa con el momento magnético nuclear de los iones $^{19}F^-$ ($I = 1/2$) que la rodean. El Hamiltoniano correspondiente a la interacción con cada uno de ellos, identificados por el subíndice i, cuantificando su spin nuclear $\bar{I}_i^F$ y el momento angular electrónico de la impureza $\bar{J}$ en la dirección definida por el eje impureza-fluor, es (Abragam y Bleaney 1970):

$$H_F^i = A_s\,(\bar{J}\cdot\bar{I}_i^F) + A_p\,(3\,J_z\,I_{zi}^F - \bar{J}\cdot\bar{I}_i^F)\,, \qquad (3.37)$$

donde el primer término es la interacción de contacto a través de los orbitales s del ión flúor y el segundo incluye la interacción dipolo-dipolo entre la función de onda localizada en el ión central (Dy^{3+}) y el núcleo del flúor y las interacciones a través de los orbitales p del flúor. A_s y A_p son constantes para todos los iones F^- pertenecientes a la misma esfera de coordinación.

Si los elementos de matriz de la interacción Zeeman electrónica son mucho mayores que los de la interacción con los iones fluor, las correcciones a la energía de los niveles correspondientes al autovalor M del operador J_z pueden obtenerse diagonalizando simultáneamente la proyección del Hamiltoniano (3.37) sobre el conjunto de niveles $|M\ m>$ (donde m son los autovalores de I^F_{zi}) y el Hamiltoniano Zeeman nuclear:

$$H^i_{ZF} = - g_n \mu_n H \quad ,$$

(con g_n y μ_n el factor giromagnético del núcleo y el magnetón nuclear respectivamente) resultando: (Clogston et al. 1960; Ranon y Hyde, 1966)

$$E_i(M) = k_i \left| \bar{p}^2 (M) \cos^2 \alpha_i + Q^2(M) \operatorname{sen}^2 \alpha_i \right|^{1/2} \qquad (3.38)$$

donde: $k_i = \pm 1/2$ es el número cuántico asociado al momento nuclear del ión flúor α_i es el ángulo formado por el eje $Dy^{3+} - F^-$ y el campo magnético,

$$\begin{aligned} P(M) &= M T_{//} - g_n \mu_n H \quad ; \quad T_{//} = A_s + 2 A_p \\ Q(M) &= M T_{\perp} - g_n \mu_n H \quad ; \quad T_{\perp} = A_s - A_p \end{aligned} \qquad (3.39)$$

Las probabilidades de transición asociadas a las transiciones $(M,k_i) \leftrightarrow (M', k_i')$ están dadas por:

$$\begin{aligned} r_i &= \frac{1}{2}(1 - \cos\varphi) \quad \text{para} \quad \Delta k_i = k_i' - k_i = \pm 1 \quad , \\ s_i &= \frac{1}{2}(1 + \cos\varphi) \quad \text{para} \quad \Delta k_i = 0 \quad , \end{aligned} \qquad (3.40)$$

donde

$$\cos\varphi = \frac{P(M)\,P(M')\cos^2\alpha_i + Q(M)\,Q(M')\operatorname{sen}^2\alpha_i}{E_i'(M)\;E_i'(M')} \qquad (3.41)$$

con $E_i'(M) = E_i(M)/k_i$, siendo las diferencias de energía correspondientes:

$$\begin{aligned} \pm u_i &= \pm \frac{1}{2} \quad E_i'(M) + E_i'(M') \quad ; \quad \Delta k_i = \pm 1 \\ \pm v_i &= \pm \frac{1}{2} \quad E_i'(M) - E_i'(M') \quad ; \quad \Delta k_i = 0 \ . \end{aligned} \qquad (3.42)$$

El espectro correspondiente a la interacción con un solo ion flúor puede ser descripto por una variable aleatoria discreta cuya función característica es: (el subíndice j indica el ión considerado)

$$\varphi_j(t) = \Gamma_j \left[\exp(i n_j t) + \exp(-i n_j t)\right] + S_j \left[\exp(i v_j t) + \exp(-i v_j t)\right] \qquad (3.43)$$

Considerando la interacción con todos los iones flúor de la red el número total de frecuencia de resonancia es 4^N (N es el número de iones F^-) y dependen de las posibles combinaciones de valores iniciales y finales que adopten las variables k_i. Si la interacción entre núcleos diferentes es despreciable las variables k_i son independientes y el espectro total está representado por el producto de las funciones características individuales $\varphi_i(t)$:

$$\varphi(t) = \prod_{j=1}^{N} \varphi_j(t) \quad . \qquad (3.44)$$

Efectuando el reemplazo $x = \exp(it)$ se obtiene la expresión dada por Clogston et al. (1960), denominada también función generatriz. El desarrollo de la misma para un valor arbitrario de x da a través de sus exponentes la posición de cada línea y el coeficiente numérico correspondiente su intensidad relativa.

El carácter discreto de esta distribución es observable experimentalmente en algunos casos (e.g. H^+ en CaF_2, Hall y Schumacher, 1962; Tm^{2+} en CaF_2, Bessent y Hayes 1965). En otros, como Dy^{3+} en CaF_2, esta estructura del espectro no se resuelve experimentalmente y para analizar su contribución al ensanchamiento es conveniente reemplazar la distribución discreta calculada por una distribución contínua que aproxime su envolvente.

En este caso se dan las condiciones exigidas por el teorema de Liapunov (Rimai 1966, cap. VIII) y la distribución (3.44) converge a una distribución normal $N(0, \sigma)$ donde σ está dato por:

$$\sigma^2 = \sum_j (r_j u_j^2 + s_j v_j^2) \quad ; \qquad (3.45)$$

la sumatoria sobre j se extiende a todos los iones F^- del cristal.
Las contribuciones de los iones flúor al segundo momento de la transición entre niveles electrónicos ($M \longleftrightarrow M'$) son aditivas y cada esfera de coordinación puede evaluarse separadamente mediante la expresión:

$$\sigma^2 = (1/4)(M - M')^2 \sum_{i=1}^{n} \left[(T_{//}^2 - T_{\perp}^2)\cos^2 \alpha_i + T_{\perp}^2\right] \qquad (3.46)$$

donde n es el número de iones flúor en la esfera y $T_{//}$ y $T_{\perp}$ son los parámetros correspondientes a la misma (ec. 3.39).
En la primera los iones ocupan posiciones definidas por las coordenadas $(a/\sqrt{3})$ (i, j, k) donde a es el parámetro de red y los índices i, j, k adoptan los valores + 1 y - 1, resultando independientemente de la orientación relativa del campo magnético exterior respecto de los ejes cristalinos:

$$\sum_{i=1}^{8} \cos^2 \alpha_i = 8/3 \qquad (3.47)$$

y por lo tanto:

$$\sigma^2 = 4\,(A_p^2 + A_s^2/2)(M - M')^2 \quad . \qquad (3.48)$$

La interacción con los núcleos de los iones flúor puede describirse en el doblete Γ_7 y el cuadruplete Γ_8 de Dy^{3+} en CaF_2 en función de operadores tensoriales irreducibles mixtos en las variables spin ficticio $\bar{S}$ y momento nuclear $\bar{I}^F$, que transformen como la representación irreducible identidad del grupo de simetría del sistema impureza-fluor ($C_{\infty v}$); tomando como eje de cuantificación z la dirección definida por el par $Dy^{3+} - F^-$, es

$$H_F^i \text{ ef} = \sum_{n,k} a_n \, X_0^{(n)} \, (S^k, I^1) \qquad (3.49)$$

donde $k \leq 1$ en el doblete y $k \leq 3$ en el cuadruplete. En el doblete Γ_7 es $n = 0,2$ y los términos que se obtienen son formalmente iguales a los de (3.37) con el reemplazo de $\bar{J}$ por $\bar{S}$ y corresponden a

$$X_o^{(o)} \, (S^1 \; ^1) \quad \text{y} \quad X_o^{(2)} (S^1 I^1)$$

En cambio, en el cuadruplete Γ_8, además de estos términos son posibles otros dos:

$$X_0^{(2)} \, (S^3 \; I^1) \quad \text{y} \quad X_0^{(4)} \, (S^3 \; I^1) \; ,$$

cúbicos en las variables de spin ficticio. Este tipo de términos aparece tambien en el Hamiltoniano de spin que describe la interacción Zeeman (#3.1.2) siendo su origen el mismo: la necesidad de dos operadores equivalentes para describir los elementos de matriz del operador $\bar{J}$ entre las autofunciones del cuadruplete (Beloritky 1966). Como muestran los resultados experimentales, su influencia en la interacción Zeeman es menor que la de los términos lineales y por esta razón los dejaremos de lado en este caso, ya que nuestro propósito es estimar aproximadamente el ancho de las líneas rpe y no hacer un análisis detallado de la interacción.

Los parámetros A_s y A_p del Hamiltoniano (3.37), que pueden ser determinados utilizando técnicas de endor (resonancia doble nuclear-electrónica), no han sido medidos en Dy^{3+} en CaF_2 y la única contribución a los mismos que puede ser fácilmente estimada en forma teórica es la proveniente de la interacción dipolo-dipolo:

$$A_D = g_J \mu_B g_n \mu_n / R^3 \qquad (3.50)$$

donde g_J es el factor de Landé μ_B el magnetón de Bohr y R la distancia $Dy^{3+} - F^-$. El parámetro correspondiente en el Hamiltoniano de spin puede calcularse en primera aproximación efectuando en (3.50)el reemplazo:

$$g_J \longrightarrow (-1 / \sqrt{3}) A_{1g}^{(0)}(1,1)$$

con $A_{1g}^{(0)}(1,1)$ definido en el # 3.1.

Los resultados endor obtenidos por Bessent y Hayes (1965) en Tm^{2+} en CaF_2 y por Ranon y Hyde (1966) en Yb^{3+} en CaF_2 muestran que A_D representa una parte importante de la interacción total y que la evaluación de σ^2 efectuada suponiendo $A_s = 0$ y $A_p = A_D$ en la expresión (3.48) subestima el valor calculado a partir de los parámetros medidos en 20% y 40% respectivamente, justificando así una suposición análoga para estimar el ancho de línea rpe de Dy^{3+} en CaF_2. Este, medido entre extremos de la derivada de la curva de absorción correspondiente a la transición electrónica $M \leftrightarrow M'$ es:

$$\Delta H_{pp}/H_r = |\Delta M| (2\sigma/h\nu) = 4 A' |\Delta M| / h\nu \qquad (3.51)$$

donde ΔH_{pp} es el ancho de línea, H_r el campo de resonancia, $h\nu$ la energía de microondas, $\Delta M = M - M'$, y A' está definido por:

$$A' = \sqrt{A_p^2 + A_s^2/2} \qquad (3.52)$$

Aproximando $A' \simeq A_D$ y $H_r \simeq -\sqrt{3}\, h\nu\, |\Delta M| / A_{1g}^{(0)}(1,1)$, el ancho de línea resulta independiente de la frecuencia de microondas y de la orientación de campo magnético:

$$\Delta H_{pp} \simeq 4 g_n \mu_n / R^3 \qquad (3.53)$$

b) - Ensanchamiento por distorsiones locales de la red cristalina

Los defectos de la red cristalina (e. g. dislocaciones, defectos puntuales) provocan distorsiones locales permanentes que, a través de la interacción órbita-red, proveen un mecanismo de ensanchamiento inhomogéneo de las líneas de resonancia. Estas deformaciones no son homogéneas en todo el cristal pero sus efectos pueden ser descriptos a través de una distribución aleatoria de deformaciones elásticas equivalentes que den origen a distorsiones locales en la zona de la impureza iguales a las producidas por los defectos reales. Una excepción importante la constituyen las distorsiones locales que corresponden a traslaciones y rotaciones del conjunto (DyF_8), pero las traslaciones no modifican los niveles de energías del sistema y las rotaciones pueden describirse como fallas aleatorias en la orientación del campo magnético exterior. Las diferencias en la orientación relativa han sido estimadas para iones de Cr^{3+} en MgO en algunos minutos de grado (Fainstein y Tovar 1972) y su efecto en el espectro rpe depende de su variación angular. En el doblete Γ_7 la línea rpe es prácticamente isotrópica y por lo tanto estos defectos no contribuyen a su ensanchamiento; lo mismo ocurre en las transiciones del cuadruplete Γ_8 para orientaciones del campo exterior paralelas a ejes de simetría: $< 100 >$, $< 110 >$ y $< 111 >$ donde el campo de resonancia presenta máximos, mínimos o puntos de ensilladura.

El mecanismo de ensanchamiento de líneas por distorsiones cristalinas (asimiladas también a tensiones internas del cristal) ha sido utilizado con éxito en el análisis de las líneas de resonancia rpe de iones del grupo 3d en cristales del tipo MgO, siendo coincidentes los resultados de varios autores (E. Feher 1964, Mc Mahon 1964, Lewis y Stoneham 1967, Calvo et al. 1971) en la estimación de deformaciones permanentes del cristal del orden de 10^{-4}.

Para relacionar el ancho de línea medido con la distribución de deformaciones estáticas consideradas como variables aleatorias, es necesario formular hipótesis sobre su función distribución y establecer las condiciones bajo las cuales pueden considerarse estadísticamente independientes. En algunos casos dos componentes del tensor de deformaciones ε y ε' pueden estar correlacionadas, pero si el valor medio del producto $\varepsilon\varepsilon'$ sobre todas las configuraciones posibles es cero, ε y ε' pueden tomarse como independientes en primera aproximación. Esta condición se verifica en nuestro caso si clasificamos las deformaciones de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo cúbico (Stoneham, 1969).

La función distribución de cada deformación normal es conveniente describirla mediante distribuciones estables (ver definición en 3.35) pues al hacerlo así la distribución resultante de la suma de varias deformaciones tiene la misma forma. Los dos modelos más utilizados corresponden a distribuciones Gaussianas y Lorentzianas. La primera es consistente con una distribución isotrópica y homogénea de dislocaciones (Stoneham 1966) y ha sido utilizada por E. Feher (1964) en el análisis del ancho de línea de Mn^{2+} y Fe^{3+} en MgO. Las líneas observadas por Mc Mahon (1964) y Calvo et al. (1971) responden mejor a una descripción con distribuciones lorentzianas y esta forma de línea es compatible con la hipótesis de ensanchamiento por distorsiones originadas en defectos puntuales o en la interacción con defectos cargados eléctricamente..

c) - Interacción con campos eléctricos generados por defectos puntuales cargados.

Al introducir impurezas de Dy^{3+} sustituyendo iones Ca^{2+} se produce un exceso de carga eléctrica en el sitio. La compensación de carga necesaria para mantener la neutralidad de la muestra puede ocurrir de diferentes maneras. Si la muestra ha sido preparada a partir de la adición de DyF_3 a la matriz de CaF_2 en atomósfera libre de oxígeno, el ión F^- extra provee un mecanismo de compensación, alojándose en sitios intersticiales de la red. Cuando el sitio que ocupa es próximo a un ión Dy^{3+}, la alteración de la simetría cúbica es grande y es posible observar espectros diferentes (tetragonales, trigonales, etc.) provenientes de los iones de Dy^{3+} que se encuentran en esa situación (Bierig y Weber, 1963). La concentración de impurezas y el proceso de fabricación de la muestra determinan la proporción de iones Dy^{3+} que se encuentran en cada configuración cristalina local. A partir de los expuesto se concluye que ningún ión de Dy^{3+} 've' una configuración cristalina perfectamente cúbica. La interacción eléctrica entre impurezas (Dy^{3+} o F^-) disminuye rápidamente a medida que aumenta la distancia que las separa, aumentando simultáneamente las diferentes posibilidades de orientación relativa respecto de los ejes cristalinos. Por lo tanto, para concentraciones suficientemente pequeñas (distancia media grande entre impurezas), la interacción se traducirá en un espectro casi contínuo de líneas centrado alrededor de la posición que le correspondería al ión en simetría cúbica. A continuación analizaremos la distribución del mismo correlacionándola con el ancho de línea rpe observado.

La energía potencial de interacción V de un electrón con un defecto puntual de carga Q_i está dado por: (J.A. Stratton, "Electromagnetic theory")

$$V = - e Q_i \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r^\lambda}{R_i^{\lambda+1}} \left[\frac{2\lambda + 1}{\lambda + (\lambda+1)\varepsilon_s} \right] P_\lambda (\cos \gamma), \qquad (3.54)$$

donde ε_s es la constante dieléctrica del material y γ es el ángulo que forman los vectores posición del electrón $(\bar{r})$ y del defecto $(\bar{R}_i)$.

Utilizando la identidad

$$P_\lambda (\cos \gamma) = \sum_m (-1)^m C_{-m}^\lambda (\theta_i, \varphi_i) C_m^\lambda (\theta, \varphi) \qquad (3.55)$$

esta interacción puede expresarse en función de operadores equivalentes que operan sobre el momento angular total $\bar{J}$ del ión (Stevens 1952):

$$H_i = - e Q_i \sum_{\lambda=2,4,6} \sum_m \lambda_J \frac{\langle r^\lambda \rangle}{R_i^{\lambda+1}} \left[\frac{2\lambda + 1}{\lambda+(\lambda+1)\varepsilon_s} \right] (-1)^m C_{-m}^\lambda (\theta, \varphi) O_\lambda^m(J) \qquad (3.56)$$

donde: $\langle r^\lambda \rangle$ es el valor medio de r^λ

$\lambda_J = \alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ son constantes proporcionales a los elementos de matriz reducidos de operadores de orden 2, 4 y 6 respectivamente.

Este Hamiltoniano puede reescribirse en función de combinaciones lineales de operadores tensoriales irreducibles que transforman de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo cúbico O_h (Griffith 1961) en la misma forma que al analizar el Hamiltoniano órbita-red (# 3.2)

$$H_i = - e Q_i \sum_{\lambda=2,4,6} \lambda_J \frac{\langle r^\lambda \rangle}{R_i^{\lambda+1}} \left[\frac{2\lambda + 1}{\lambda+(\lambda+1)\epsilon_s} \right] \sum_{j\alpha} C_{j\alpha}^{(\lambda)}(\theta_i, \varphi_i) X_{j\alpha}^{(\lambda)}(J) \qquad (3.57)$$

Su proyección sobre un nivel cristalino del multiplete J es un Hamiltoniano efectivo que puede escribirse:

$$H_{sd}^{(i)} = \sum_{n,j,\alpha} \sum_{k\,k'} \mu_B^{k'} d_{j\alpha}^{(n)} (k, k')_i \langle \Gamma_{j\alpha}, \Gamma_{j\alpha} | \Gamma_{1g} \rangle X_{j\alpha}^{(n)} (S^k H^{k'}) Q_i \qquad (3.58)$$

donde los coeficientes $d_{j\alpha}^{(n)}(k,k')_i$ son combinaciones lineales de los parámetros del Hamiltoniano (3.57) y por lo tanto variables aleatorias cuyo valor depende de la posición $\bar{R}_i = (R_i, \theta_i, \varphi_i)$ del i-ésimo defecto.

El Hamiltoniano total es formalmente igual al Hamiltoniano spin-red (#3.2):

$$H_{sd} = \sum_i H_{sd}^{(i)} = \sum_{nj\alpha} \sum_{kk'} \mu_B^{k'} D_j^{(n)}(k,k') < \Gamma_{j\alpha}, \Gamma_{j\alpha} \mid \Gamma_{1g} > X_{j\alpha}^{(n)}(S^k, H^{k'}) \quad (3.59)$$

donde los parámetros $D_{j\alpha}^{(n)}(k, k') = \sum_i d_{j\alpha}^{(n)}(k,j')$ son variables aleatorias cuya distribución analizamos a continuación.

Fedders (1975) analiza en forma general la función dstribución $p(w)$ de los desplazamientos en frecuencia originados en la interacción con defectos puntuales diluídos en una red cristalina donde $w = \sum_i w_i (\bar{R}_i)$. Al respecto muestra que, en el límite de grandes diluciones, la función característica $Q(t)$ asociada a $p(w)$ puede escribirse

$$Q(t) = \exp \left[- c\, I(t) \right]$$

$$\text{con} \qquad I(t) = (1/V) \int_V d^3 \vec{r} \; \{ 1 - \exp \left| - i\, w(\bar{r})\, \bar{t} \right| \} , \qquad (3.60)$$

aproximando la distribución discreta de defectos por un continuo considerando que la forma de línea está determinada fundamentalmente por los defectos alejados del ión central. En la Ec. (3.60) c es la concentración de defectos por celda unidad, V el volumen de dicha celda y la integral se extiende sobre todo el cristal.

Suponiendo una dependencia funcional de $w(R)$:

$$w(\bar{R}) = g(\theta, \varphi)/R^n , \qquad (3.61)$$

con $n > 3/2$, la integral $I(t)$ es convergente cuando $v \to \infty$ y la función característica tiende a una distribución estable con exponente característico $\alpha = 3/n$:

$$Q(t) = \exp (- c|t|^{\alpha}) . \qquad (3.62)$$

El ancho de la distribución $p(w)$ correspondiente depende de la concentración como $c^{1/\alpha}$, es decir es proporcional a $< R >^{-n}$, donde $< R > = \sqrt[3]{c}$ es la distancia media entre defectos. Esta propiedad justifica la consideración de solos los términos de segundo orden de (3.52) en el cálculo del ancho de la línea pues su importancia relativa respecto de los de cuarto y exto orden aumenta al disminuir la concentración de impurezas. En esta aproximación la función característica es lineal en $| t |$ y la función distribución $p(w)$ es lorentziana, con

su ancho dependiente linealmente de la concentración de impureza. Si el Hamiltoniano (3.57) lo escribimos sumando sobre todos los defectos resulta:

$$H_{sd} = \sum_{j\alpha} c\, A_{j\alpha}^{(2)}\, X_{j\alpha}^{(2)}\,(\bar{J}) \tag{3.63}$$

donde c es la concentración molar de defectos y $A_{j\alpha}^{(2)}$ son variables aleatorias con distribución lorentziana, definidas por la ecuación:

$$A_{j\alpha}^{(2)} = \sum_i \left(\frac{-e\, Q_i\, \alpha_J < r^2 >}{c\, R_i^3} \right) \left(\frac{5}{2 + 3\, \varepsilon_s} \right) C_{j\alpha}^{(2)}(\theta, \varphi_i) \tag{3.64}$$

Definiendo el parámetro $S_{j\alpha}$ como el semiancho de la función distribución de $A_{j\alpha}^{(2)}$ medido entre extremos de su derivada y relacionado con el ancho a altura mitad ($\Delta_{1/2}$) por:

$$S = \Delta_{1/2} / \sqrt{3} \tag{3.65}$$

este es, utilizando los resultados de Beloritzky (1966):

$$S_{j\alpha} = \left(\frac{4\,\pi}{3} \right) \frac{e^2 \alpha_J}{a^3} < r^2 > \left(\frac{5}{2 + 3\, \varepsilon_s} \right) \int d\Omega \, | C_{j\alpha}^{(2)}(\theta\varphi) | \tag{3.66}$$

y aproximando las integrales de la ecuación (3.66) por:

$$\int d\Omega \; | C_j^{(2)}(\theta, \varphi) | \lesssim 4\,\pi/\sqrt{2\,k + 1} \tag{3.67}$$

podemos estimar finalmente:

$$S_{j\alpha} \lesssim \frac{|6\, \sqrt{5}\, \pi^2\, e^2\, \alpha_J\, < r^2 >}{a^3\, (2 + 3\, \varepsilon_s)} \tag{3.68}$$

donde a es el parámetro de red de CaF_2

Los efectos sobre las líneas rpe originados en las interacciones con gradientes de campo eléctrico creados por defectos puntuales de carga y con distorsiones locales $\varepsilon_{j\alpha}$ de la red son similares entre sí dada la igualdad formal de los Hamiltonianos (3.59) y (3.13) que las representan. El ensanchamiento provocado por ambos tipos de defectos puede ser descripto entonces por un solo conjunto de variables

$$\eta_{j\alpha}(n,k,k' ; r_i) \quad \varepsilon_{j\alpha} + c\, D_{j\alpha}^{(n)}(k, k')/K_j^{(n)}(k, k') \tag{3.69}$$

donde Γ_i indica el nivel cristalino para el cual han sido definidos los coeficientes

$$D_{j\alpha}^{(n)}(k, k') \qquad y \qquad K_j^{(n)}(k, k')$$

de los Hamiltonianos (3.59) y (3.13) respectivamente. (Para evitar confusiones, en # 3.2 hemos cambiado la notación de los coeficientes spin-red del cuadruplete Γ_8 utilizando para los mismos los símbolos $B_j^{(n)}(k, k')$ y reservando $K_j^{(n)}(k, k')$ para el doblete Γ_7 exclusivamente).

Para las variables $\eta_j(n, k, k', \Gamma_i)$ supondremos una distribución lorentziana

$$L\left(0, \sqrt{3}\ \sigma_j\ (n, k, k' ; \Gamma_i)\right)$$

La relación entre $\eta_j(n, k, k' ; \Gamma_i)$ y los parámetros $S_{j\alpha}$ definidos por la ecuación (3.66) puede establecerse conociendo las autofunciones de los niveles de campo cristalino y los mecanismos de perturbaciones que dan origen a los términos de los Hamiltonianos (3.59) y 3.13).

3.3.1d. Interacción entre los momentos magnéticos electrónicos de los iones de Dy^{3+}

La interacción entre los momentos magnéticos de un par de iones puede ser de dos tipos: dipolo-dipolo o de intercambio. Si la distancia entre los iones es grande (muestras magnéticamente diluídas) la contribución dipolo-dipolo es dominante y el Hamiltoniano de intercambio para un par de iones con momentos magnéticos totales $\bar{J}_i$ y $\bar{J}_j$ respectivamente, separados por una distancia R_{ij} es:

$$H_{ij} = (g_J^2\ \mu_B^2/R_{ij}^3) \left[\bar{J}_i \cdot \bar{J}_j - 3(\bar{J}_i . \bar{u}_{ij})(\bar{J}_j . \bar{u}_{ij}) \right] \qquad (3.70)$$

donde $\bar{u}_{ij}$ es el versor en la dirección que une ambos iones.

Esta expresión es válida en el caso de iones del grupo de las tierras raras, donde los niveles de menor energía pueden ser considerados, en una buena aproximación, como provenientes del multiplete de J dado por la regla de Hund. Este Hamiltoniano puede ser tratado con teoría de perturbaciones dentro de cada nivel cristalino, considerando sólo su proyección sobre los mismos. Si el estado fundamental puede ser caracterizado por un spin ficticio $\bar{S}$, y los elementos de matriz de la interacción Zeeman son mayores que los de la in-

teracción dipolo-dipolo, las autofunciones de $(S_{iz} + S_{jz})$ pueden tomarse como autofunciones de orden cero reteniendo para el cálculo solamente la parte secular de la proyección de (3.70),es decir la parte que conmuta con el operador $S_{iz} + S_{jz}$:

$$H_{ss} = (g^2\mu_B^2/2R_{ij}^3)\ (3\cos^2\theta_{ij} - 1)\ (\bar{S}_i \cdot \bar{S}_j - 3\, S_{iz}\, S_{jz}) \qquad (3.71)$$

donde g es el factor giromagnético del nivel ($H_z = g\,\mu_B\,\bar{H}\cdot\bar{S}$) y θ_{ij} es el ángulo determinado por el campo magnético exterior y el eje que une los iones i y j. Esta expresión es correcta para un doblete Kramer pero para un cuadruplete Γ_8 ($S = 3/2$), como ya vimos al analizar el efecto Zeeman (# 3.1) son necesarios dos conjuntos de operadores (lineales y cúbicos en las variables de spin ficticio S) para describir los elementos de matriz del operador de momento angular $\bar{J}$. En este caso sería necesario agregar al Hamiltoniano spin-spin (3.71) términos del tipo $S_i\, S_j^3$ y $S_i^3\ S_j^3$. No obstante no lo haremos en el cálculo siguiente teniendo en cuenta que, como se observa en los resultados Zeeman, los elementos de matriz reducidos asociados con operadores cúbicos son menores que los lineales en el caso particular de Dy^{3+} en CaF_2, (ver cap. 4) y esta aproximación no altera fundamentalmente los resultados que pretendemos obtener.

Si observamos una transición electrónica correspondiente a una separación de energía $h\nu = E_o$ en el esquema de niveles de cada ión sin perturbar, los apartamientos de la misma, δE, provocados por (3.70) son función de las coordenadas de posición ($\bar{R}_i$) del ión magnético de la red y de las variables discretas q_j que indican el estado de cada ión.

$$\delta E = f(\bar{R}_1, \ldots, \bar{R}_j, \ldots, \bar{R}_N;\ q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_N) \qquad (3.72)$$

Si el cálculo de perturbaciones es válido podemos suponer la aditividad de las contribuciones individuales de cada ión:

$$\delta E = \sum_j \delta E\ (\bar{R}_j, q_j) \qquad (3.73)$$

donde $\delta E\ (\bar{R}_j, q_j)$ son las correcciones a la energía de transición calculadas para un par de iones. El efecto de esta interacción es un ensanchamiento (y eventualmente un desplazamiento) de las líneas observadas experimentalmente. Las formas de aproximarse a la solución del problema de relacionar los parámetros de las líneas experimentales con los coeficientes del Hamiltoniano que describe la interacción microscópica (3.70) son variadas; Grant y

Strandberg (1964), siguiendo los lineamientos del método estadístico utilizado por Anderson (1951), obtienen expresiones generales para la forma de línea tomando en cuenta el carácter discreto de la red cristalina al considerar los primeros vecinos y aproximando el resto de la red por un contínuo. En el límite de pequeñas concentraciones de impurezas (menores que 1%) sus resultados son coincidentes con los deducidos por Fedders (1075) y la forma de línea resultante es correctamente aproximada por una distribución lorentziana, debido a la dependencia en R^{-3} de los coeficientes de (3.70).

El esquema de niveles de un par de iones cuyo estado fundamental es un doblete Kramer (S = 1/2) se muestra en la figura 3.11a donde hemos tomado para el nivel originalmente degenerado las combinaciones lineales de autofunciones de orden cero que diagonalizan (3.71). Se indican los efectos de la interacción Zeeman (H_z) y las transiciones rpe permitidas cuyas energías se modifican respecto de los iones sin perturbar en:

$$\delta E_j(\bar{R}_j, q_j) = g^2\mu_B^2/R_{ij}^3)\ (1 - 3\cos^2\theta_{ij})\ q_j \quad , \tag{3.74}$$

con $q_j = \pm 3/4$.

En el caso de Dy^{3+} en CaF_2, donde aún a temperatura de Helio líquido (T = 4.2 K) el primer nivel excitado está poblado por excitaciones térmicas, el esquema de niveles del par es más complejo, como mostramos en la figura 3.11b. En la figura se han identificado los niveles del doblete Γ_7 y del cuadruplete Γ_8 con la notación siguiente:

$$| + > \equiv | \Gamma_7 \ \alpha'' > \ ; \ | - > \equiv | \Gamma_7 \ \beta'' > \ ;$$

$$| \kappa > \equiv | \Gamma_8 \ 3/2 > \ ; \ | \lambda > \equiv | \Gamma_8 \ 1/2 > \ ; \ | \mu > \equiv | \Gamma_8 \ -1/2 > ;$$

y

$$| \nu > \equiv | \Gamma_8 \ - 3/2 > \ ;$$

Δ es la separación de energía entre el doblete y el cuadruplete.

Las correcciones a la energía deben ser calculadas por separado dentro de cada grupo de niveles del par. En la figura se observa que las transiciones que corresponden a transiciones entre los niveles del doblete Γ_7 son seis y cada una de ellas se afecta, en principio, en forma diferente por la interacción spin-spin. En forma general las podemos escribir:

$$\delta E\ (\bar{R}_j, q_{j,\alpha}) = (g_J^2\ \mu_B^2\ /R_{ij}^3)\ (1 - 3\cos^2\ \theta_{ij})\ q_{j,\alpha} \tag{3.75}$$

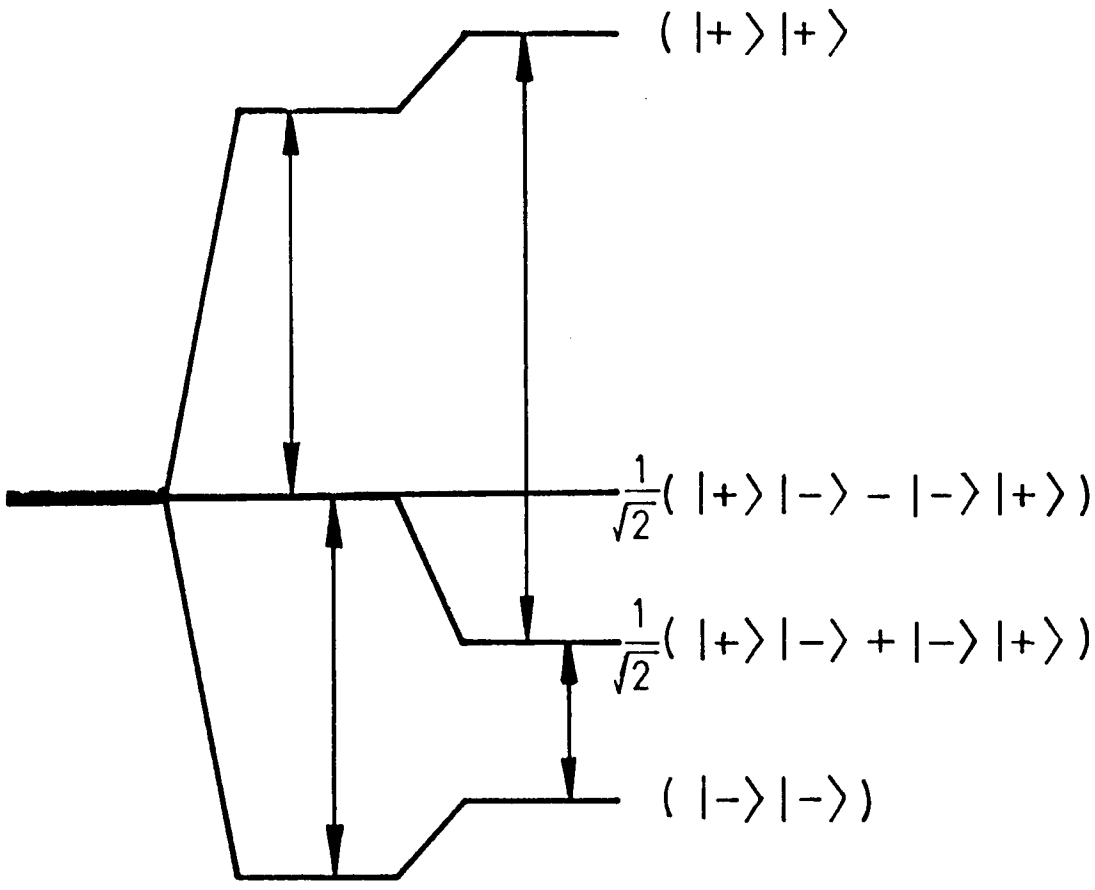

Fig. 3.11a Esquema de niveles de un par de iones con estado fundamental S = 1/2 ; transiciones rpe permitidas y efecto de la interacción spin-spin.

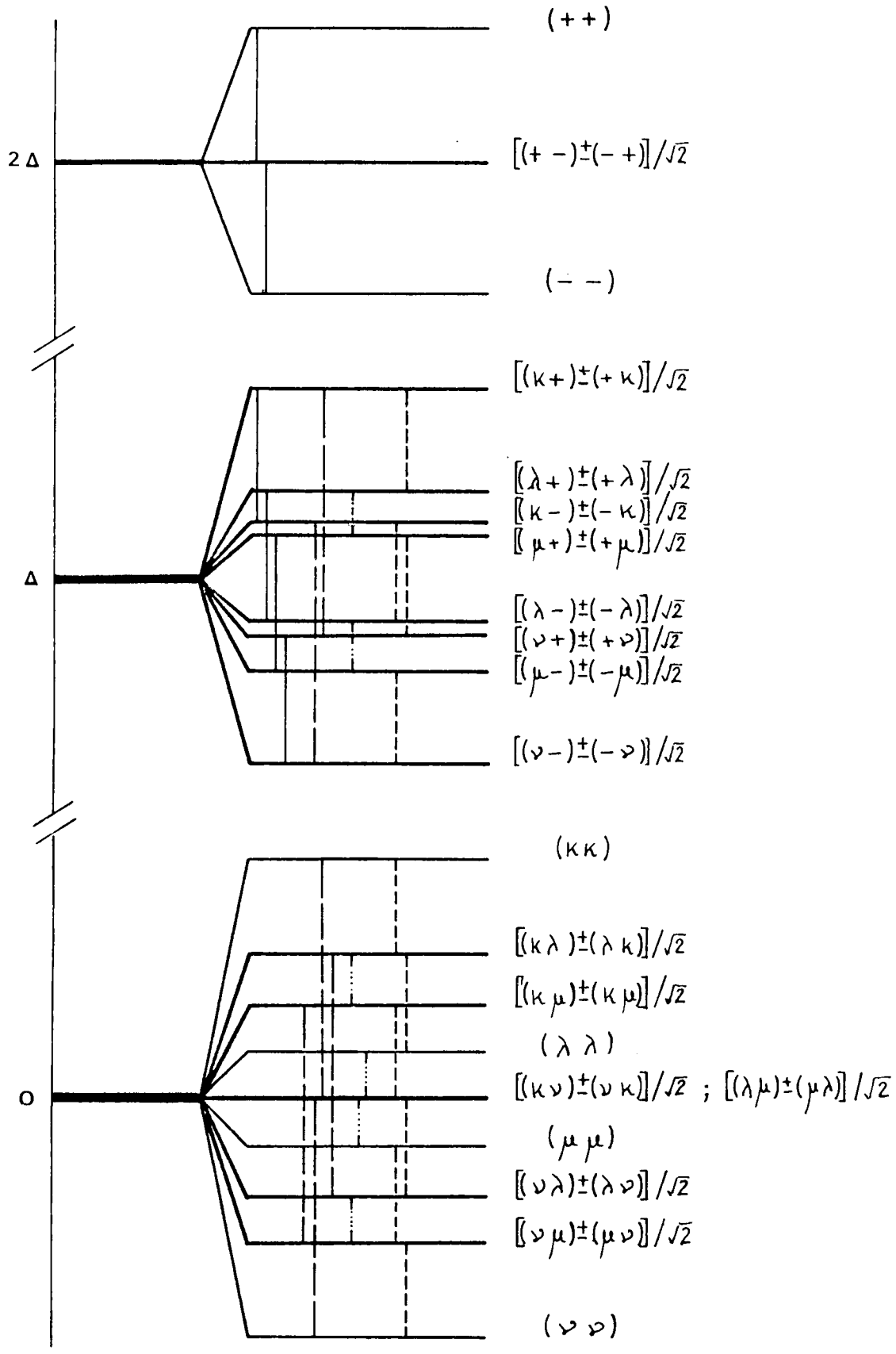

Fig. 3.11b Esquema de niveles de un par de iones Dy^{3+}, indicando el desdoblamiento por efecto Zeeman y las transiciones permitidas con H // [001] .

donde los valores de $q_{j,\alpha}$ son proporcionales en el primer multiplete excitado del par (de energía Δ) a los elementos de matriz reducidos (ver cap. 4):

$$| < \Gamma_7 \,||\, \bar{J} \,||\, \Gamma_8 > |^2 \quad y \quad | < \Gamma_7 \,||\, \bar{J} \,||\, \Gamma_7 >< \Gamma_8 \,||\, \bar{J} \,||\, \Gamma_8 >_k |$$

y en el segundo excitado (de energía $2\,\Delta$) a:

$$| < \Gamma_7 \,||\, \bar{J} \,||\, \Gamma_7 > |^2$$

En el caso de las transiciones correspondientes al cuadruplete Γ_8 la situación es similar siendo los valores de $q_{j,\alpha}$ en el estado fundamental proporcionales a $|< \Gamma_8 \,||\, \bar{J} \,||\, \Gamma_8 >_k|^2$, con $k = 1, 2$.

Para calcular la forma de línea (a través de su función característica $Q(t)$), es necesario proponer una función de peso $W(\bar{R}_j, q_{j,\alpha})$ que determine la probabilidad de cada configuración de variables. Suponiendo una distribución espacial uniforme y una concentración molar de iones magnéticos c (número de iones Dy^{3+} por ión de Ca^{2+}) resulta

$$Q(t) = \exp\left[- c\,A \,|\, t \,|\, < |q_\alpha| > - i\,c\,B\,t \,<\, q_\alpha > \right] \tag{3.76}$$

con:

$$< q_\alpha > = \frac{\Sigma_\alpha \; q_\alpha \; P(\alpha)}{\Sigma_\alpha \; P(\alpha)} \tag{3.77}$$

donde $P(\alpha)$ es la función de peso asignada a cada transición en el esquema de niveles del par, en base a la población de Boltzman de cada nivel a la temperatura considerada. Las constante A y B en (3.76) valen

$$\begin{aligned} A &= (2\Pi/3)(g_J^2\,\mu_B^2/a^3) \iint d\,\Omega \;|\; F(\theta,\phi) \;| \\ &= (32\,\Pi^2/9\,\sqrt{3})(g_J^2\;\mu_B^2/a^3) \end{aligned} \tag{3.78a}$$

$$B = (4/3)(g_J^2\;\mu_B^2/a^3) \iint d\,\Omega \quad F(\theta,\phi\,) \;\ell n \;|\; F(\theta,\,\phi) \;|$$

$$= (32\Pi/9\,\sqrt{3})(g_J^2\;\mu_B^2/a^3)\left\{ \sqrt{3} \;+\; \ell n\left(\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}+1} \right) \right\} \tag{3.78b}$$

donde a es el parámetro de red y

$$F(\theta,\,\phi) = (1 - 3\cos^2\;\theta)$$

La función característica (3.76) define la distribución en energía. La correspondiente forma de línea rpe (en campo magnético) es una lorentziana $L(\delta, \sqrt{3}\,\sigma)$ cuyo ancho (2σ), medido entre extremos de la derivada, está dado por:

$$2\sigma = 2\,c\,A\,f\left(\frac{H_r}{h\nu}\right)\langle\,|\,q_\alpha\,|\,\rangle\,, \qquad (3.79a)$$

con H_r = campo de resonancia y $h\nu$ = energía de microondas; el desplazamiento del cero de la derivada es:

$$\delta = c\,B\,(H_r/h\nu)\quad\langle\,q_\alpha\,\rangle\,. \qquad (3.79b)$$

De la expresión (3.79a) se deduce que el ensanchamiento provocado por la interacción spin-spin es independiente de la frecuencia de microondas y cualquier dependencia angular proviene exclusivamente de $\langle\,|\,q_\alpha\,|\,\rangle$. Si se trata de dobletes Kramer el ancho de línea resulta independiente de la orientación de H y también en un cuadruplete Γ_8 si limitamos el Hamiltoniano a términos lineales en S; los términos dejados de lado dan origen a anisotropía en el esnanchamiento.

Una estimación aproximada indica que, para una concentración nominal $c = 0.1\%$ la contribución al ensanchamiento de las líneas rpe es de 5 Gauss a 4.2 K y el desplazamiento del centro de las líneas 20 veces menor. El punto más débil de este cálculo es la suposición de que todos los iones Dy^{3+} se hallan en sitios cúbicos (la simetría local altera el momento magnético efectivo) y que no existen otros iones magnéticos en la muestra.

La contribución estimada es, para las concentraciones de todas las muestras medidas, siempre menor que el ancho observado en un factor al menos 5 y por este motivo no incluimos esta interacción en el análisis de las líneas.

3.3.2 - Forma de línea.

Los diversos mecanismos estudiados contribuyen generalmente en forma lineal al ensanchamiento de las líneas de resonancia y sus efectos son aditivos puesto que un cálculo de perturbaciones de primer orden es normalmente suficiente. Para determinar la forma y el ancho de línea resultante de la concurrencia de diferentes interacciones consideraremos que éstas son estadísticamente independientes. En este caso la función característica $Q_H(t)$ de la distribución $p(H)$ que describe la línea observada puede obtenerse efectuando el producto de las funciones características $Q_f(t)$ de cada una de las variables aleatorias que contribuyen linealmente al ensanchamiento inhomogéneo

$$Q_H(t) = \prod_f Q_f(t)$$

Las funciones características $Q_f(t)$, consideradas en el parágrafo anterior, corresponden en todos los casos a distribuciones estables con exponentes característicos $\alpha = 1$ y 2. Agrupando las interacciones de igual distribución se puede escribir:

$$Q_H(t) = \exp\left(- a|t| - \sigma^2 t^2/2\right) \qquad (3.80)$$

que corresponde a la convolución de una lorentziana con semiancho a altura mitad $\underline{a}$ y una gaussiana con desviación standard $\underline{\sigma}$. Los parámetros $\underline{a}$ y σ^2 se obtienen sumando directamente los correspondientes valores a_f y σ_f^2 de cada contribución individual.

La distribución $p(H)$ determinada por la función característica (3.80) conocida como perfil de Voigt, no puede ser expresada en forma analítica simple y ha sido evaluada en forma numérica y tabulada por Posener (1959) en función del parámetro:

$$b = \sqrt{\ell n\, 2}\ \ \Delta_{1/2}\ (L)/\Delta_{1/2}\ (G) = a/\sqrt{2\,\sigma}$$

donde $\Delta_{1/2}$ (L) y $\Delta_{1/2}$ (G) son respectivamente los anchos a altura mitad de las distribución Lorentziana y Gaussiana convolucionadas: a y σ están definidos por (3.80). A partir de los datos tabulados por Posener se obtienen las siguientes conclusiones generales:

la forma de línea es prácticamente Lorentziana para valores de $b \gtrsim 4$ y Gaussiana para $b \lesssim 0.2$

el semiancho de la línea (γ) medido entre extremos de su derivada puede aproximarse por:

$$\gamma \simeq \begin{cases} \sqrt{\sigma^2 + a^2/3} & , \text{ si } b \gtrsim 5 \\ 0.75\,\sigma + 0.5\,a & , \text{ si } 1 < b < 5 \\ \sigma + a/2\sqrt{2} & , \text{ si } b \lesssim 1 \end{cases} \qquad (3.81)$$

La aplicación de presiones uniaxiales a la muestra induce un valor medio no nulo de las deformaciones cristalinas y una hipótesis fundamental en los experimentos realizados es que este valor medio es independiente de la magnitud de las distorsiones permanentes de la red y que la distribución de estas últimas es simétrica independientemente de la presión aplicada. Los resultados experimentales obtenidos en el doblete Γ_7 y en las transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2) del cuadruplete Γ_8, donde la dependencia del campo de resonancia en la presión aplicada es lineal, muestran que, efectivamente, la línea es simétrica en todo el rango de presiones aplicadas y además su ancho no se altera mayormente si las caras sobre las cuales se aplica la presión son suficientemente paralelas. Estos resultados justifican las hipótesis realizadas en base a las cuales se determinan los coeficientes spin-red midiendo los desplazamientos del cero de la derivada de la curva de absorción.

La dependencia cuadrática de la posición de la línea de resonancia en variables aleatorias da origen a distribuciones no simétricas. Este efecto, analizado por Beloritzky (1966) para el caso de iones con estado fundamental no-Kramer ha sido estudiado detalladamente por Bowden, Meyer y Donoho (1971) juntamente con la dependencia de la forma de línea con deformaciones inducidas exteriormente. En las transiciones (3/2; -3/2) y (1/2; -1/2) del cuadruplete Γ_8 de Dy^{3+} en CaF_2 hemos observado que existe también dependencia cuadrática de la línea de resonancia en las deformaciones del cristal. En este caso la situación es más compleja que en los dobletes no-Kramer estudiados por Bowden et al. pues son cuatro los términos cuadráticos presentes (ver tabla 3.4).

En forma general podemos describir la línea rpe con la variable ΔH:

$$\Delta H = W + \sum_i a_i \varepsilon_i^2 \qquad (3.82)$$

donde W es una variable aleatoria con distribución simétrica que incluye todos los mecanismos lineales estudiados anteriormente y cuya función característica está dada por la ecuación (3.81). Las variables ε_i son combinaciones lineales de deformaciones del campo cristalino (distorsiones locales o gradientes

de campo eléctrico originados en defectos puntuales cargados) que suponemos estadísticamente independientes, tanto entre sí como respecto de las variables involucradas en W.

La determinación de la función de distribución de ΔH es un problema complejo y por lo tanto planteamos en primera aproximación un modelo sumamente simplificado pero que permite describir una característica fundamental de la línea: su dependencia con la presión aplicada.

Por simplicidad supondremos que la distribución de las variables ε_i es normal $N(0, \sigma_i)$ salvo la k-ésima para la cual el valor medio es no nulo y su distribución es $N(x_o, \sigma_k)$. La expresión (3.82), redefinida efectuando el cambio de variable $\varepsilon_k = x_o + \delta_k$ es:

$$H = W + a_K x_o^2 + 2 a_K x_o \delta_K + a_K \delta_K^2 + \sum_{i \neq K} a_i \varepsilon_i^2 \qquad (3.83)$$

Si se verifica que $a_K x_o^2 \geq a_i \sigma_i^2$ para todo i, podemos desechar los términos cuadráticos en (3.83) reteniendo solamente:

$$\Delta H = W + a_K x_o^2 + (2 a_K x_o) \delta_K \qquad (3.84)$$

y la forma de línea correspondiente a ΔH es gaussiana: $N(H_o, \Sigma)$, donde:

$$H_o = a_K x_o^2 + W_o \qquad (3.85)$$

$$\Sigma^2 = \gamma^2 + (2 a_K \sigma_K x_o)^2$$

y hemos supuesto

$$p(W) = N(W_o, \gamma).$$

Las ecuaciones (3.85) implican que, para presiones suficientemente grandes, (x_o es proporcional a la presión), el cero de la derivada de la curva de absorción representa adecuadamente la dependencia de la línea rpe dada por las ecuaciones de la tabla 3.4. Por otra parte el ancho de la línea crece linealmente con la presión aplicada, disminuyendo paralelamente su amplitud como $(1/p^2)$.

La utilidad de esta aproximación es que muestra claramente el motivo por el cual se ensanchan las líneas con presión exterior aún cuando no se modifique la distribución de deformaciones cristalinas. La desventaja del modelo es que no da información sobre la forma de línea en ausencia de presión exterior o cuando ésta es pequeña.

La distribución de la variable ΔH definida en (3.82) puede evaluarse en forma analítica en algunos casos particulares que pueden asimilarse a los que se presentan en el cuadruplete Γ_8. Dos situaciones cualitativamente diferentes analizaremos a continuación:

a) cuando todas las contribuciones cuadráticas son del mismo signo y

b) cuando coexisten contribuciones positivas y negativas.

La primera se presenta en la transición (3/2 -3/2) y la segunda en la transición (1/2 -1/2) del cuadruplete (ver table 3.4). En todos los casos supondremos que las variables ε_i tienen distribucion normal.

3.3 2a - Contribuciones del mismo signo.

La situación más simple para estudiar se presenta cuando los desplazamientos en campo magnético son función de sólo una variable con distribución normal $N(x_o, \sigma)$

$$\Delta H = a \varepsilon^2 \quad , (a > 0) \tag{3.86}$$

y en este caso la distribución de ΔH es: (en lo sucesivo reemplazamos ΔH por H en las ecuaciones)

$$p(H) = \sqrt{(k/2\pi)}\, H^{-1/2} \exp(-k\varepsilon_o/2) \exp(-kH/2) \cosh(k\sqrt{H}\,\varepsilon_o)\, Y(H), \tag{3.87}$$

con:

$$k^{-1} = a\sigma^2 , \quad \varepsilon_o = a x_o \quad \text{y}$$

$$Y(H) = \begin{cases} 1 , & \text{si } H > 0 \\ 0 , & \text{si } H \leq 0 \end{cases}$$

Este resultado puede generalizarse para n contribuciones cuadráticas efectuando la convolución de sus distribuciones a través de la transformada de Laplace. Utilizando la propiedad de la distribución (3.87): $p(H) = 0$ para $H \leq 0$ resulta:

$$\mathcal{L}\left[\int_{-\infty}^{\infty} P_i(x)\, P_j(\Delta H - x)\, dx\right] = \mathcal{L}\left[P_i(x)\right] \mathcal{L}\left[P_j(x)\right]$$

donde $\mathcal{L}[F(x)]$ indica la transformada de Laplace de $F(x)$.

Si solo una de las variables ε_i tiene valor medio no nulo y su distribución es $N(x_1, \sigma_1)$ y definimos $\varepsilon_o = a_1 x_1^2$, $k_i^{-1} = a_i \sigma_i^2$, la función distribución p(H) es:

$$p(H) = L^{-1}\left\{ \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{2}} \frac{e^{-\frac{k\varepsilon_o}{2}} e^{+k^2\varepsilon_o/4\,(S+k/2}}{\sqrt{S+k/2}} \prod_{i=2}^{n} \frac{\sqrt{k_i/2}}{\sqrt{S+k_i/2}} \right\} \qquad (3.88)$$

donde $L^{-1}\{ f(s) \}$ indica la antitransformada de Laplace de f(s)

Esta expresión no es integrable en forma analítica para cualquier conjunto de valores de las constantes k_i. Sin perder demasiada generalidad podemos suponer que todos los k_i son iguales ($k_1 = k_2 = \ldots = k_n = k$) pues al realizar comparaciones con resultados experimentales siempre podemos retener en (3.82) sólo aquellos términos para los cuales k_i^{-1} sea del mismo orden y mayores que los demás. Con esta aproximación obtenemos para la línea de absorción

$$p(H) = \left(\frac{k}{2}\right)\left(H/\varepsilon_o\right)^{(n-2)/4} \exp\left[\left(-k/2\right)\left(\varepsilon_o + H\right)\right] I_{(n-2)/2}\left[k\sqrt{\varepsilon_o H}\right] Y(H) \qquad (3.89)$$

donde $I_\nu(z)$ son las funciones modificadas de Bessel (Abramowitz y Stegun, 1965). Para su derivada respecto de campo magnético se obtiene:

$$D(H) = \partial p(H)/\partial H = (k/2)(H/\varepsilon_o)^{(n-2)/4} H^{-1} \exp\left[(-k/2)(\varepsilon_o + H)\right]$$
$$\left\{ \left[\frac{k H}{2} + \left(\frac{n-2}{2}\right)\right] I_{(n-2)/2}\left(k\sqrt{\varepsilon_o H}\right) + \frac{k\sqrt{\varepsilon_o H}}{2} I_{n/2}\left(k\sqrt{\varepsilon_o H}\right)\right\} Y(H) \qquad (3.90)$$
$$+ p(0)\,\delta(H)$$

donde p(0) indica el límite de p(H) dado por (3.89) con $H \to 0^+$. En la figura 3.12 se muestra la forma de D(H).

Para analizar la dependencia del cero de D(H) estudiaremos la ecuación transcendente

$$\partial^2 p(H)/\partial H^2 = 0,$$

que a menos de un factor constante es:

$$(-kH + n - 2)\, I_{(n-2)/2}\left(k\sqrt{\varepsilon_o H}\right) + k\sqrt{\varepsilon_o H}\, I_{n/2}\left(k\sqrt{\varepsilon_o H}\right) = 0 \qquad (3.91)$$

y, definiendo $z \equiv k\sqrt{\varepsilon_o H}$ puede reescribirse como:

$$\frac{z}{k\varepsilon_o} = Q(z) \equiv \frac{(n-2)}{z} + \frac{I_{n/2}(z)}{I_{(n-2)/2}(z)} \qquad (3.92)$$

En la figura 3.13 se muestra $Q(z)$ para $n = 1,2,3,4$ y su intersección con la recta $(z/k\varepsilon_o)$ y puede observarse que para $n = 1, 2$ existe un valor de ε_o por debajo del cual no existe solución real para la ecuación (3.92). Esta ecuación tiene soluciones analíticas aproximadas en dos casos límites:

. $z \to \infty$

En este límite

$$I_\nu(z) \to \exp(z)/\sqrt{2\pi z}\,\{1 - (4\nu^2 - 1)/8z + ..\} \qquad (3.93)$$

y

$$Q(z) \to 1 + (n-3)/2z \quad , \qquad (3.94)$$

siendo las soluciones aproximadas para el cero de la derivada H_r:

$$H_r \simeq \varepsilon_o + (n-3)/k \qquad (3.95)$$

La condición de validez $z \to \infty$ es equivalente a $\varepsilon_o >> a_1\ \sigma_1^2$ y la dependencia expresada por la ecuación (3.95) es coincidente con los resultados cualitativos de la ecuación (3.85). Nótese además que H_r tiende a una recta paralela a $H_r = \varepsilon_o$ dependiendo la separación entre ambas de $a_1\ \sigma_1^2$, que es el valor medio de la variable $a_1\ \varepsilon_1^2$.

$z \to 0$

Esta condición se cumple cuando $\varepsilon_o << a_1\ \sigma_1^2$ y, siendo en esta aproximación

$$I_\nu(z) \simeq (z/2)^\nu\ /\ \Gamma(\nu + 1) \qquad (3.96)$$

resulta

$$Q(z) \simeq (n-2)/z + z/n \quad .$$

Reemplazando en la ecuación (3.92) surge que no existe solución para $n \leq 2$ si $\varepsilon_o \leq k^{-1}$ y, para $n > 2$ y $\varepsilon_o << (1/kn)$ la solución aproximada es:

$$H_r \simeq (n-2)\,k^{-1} + \left(\frac{n-2}{n}\right)\varepsilon_o \qquad (3.97)$$

La ecuación (3.97) indica que la dependencia de H_r en x_1 será cuadrática pero el coeficiente se verá reducido en un factor $(n-2)/n$ para $n > 2$ y para $n \leq 2$ será $H_r = 0$ para valores de $\varepsilon_o = a_1 x_1^2 \leq 2\ a_1\ \sigma_1^2$.

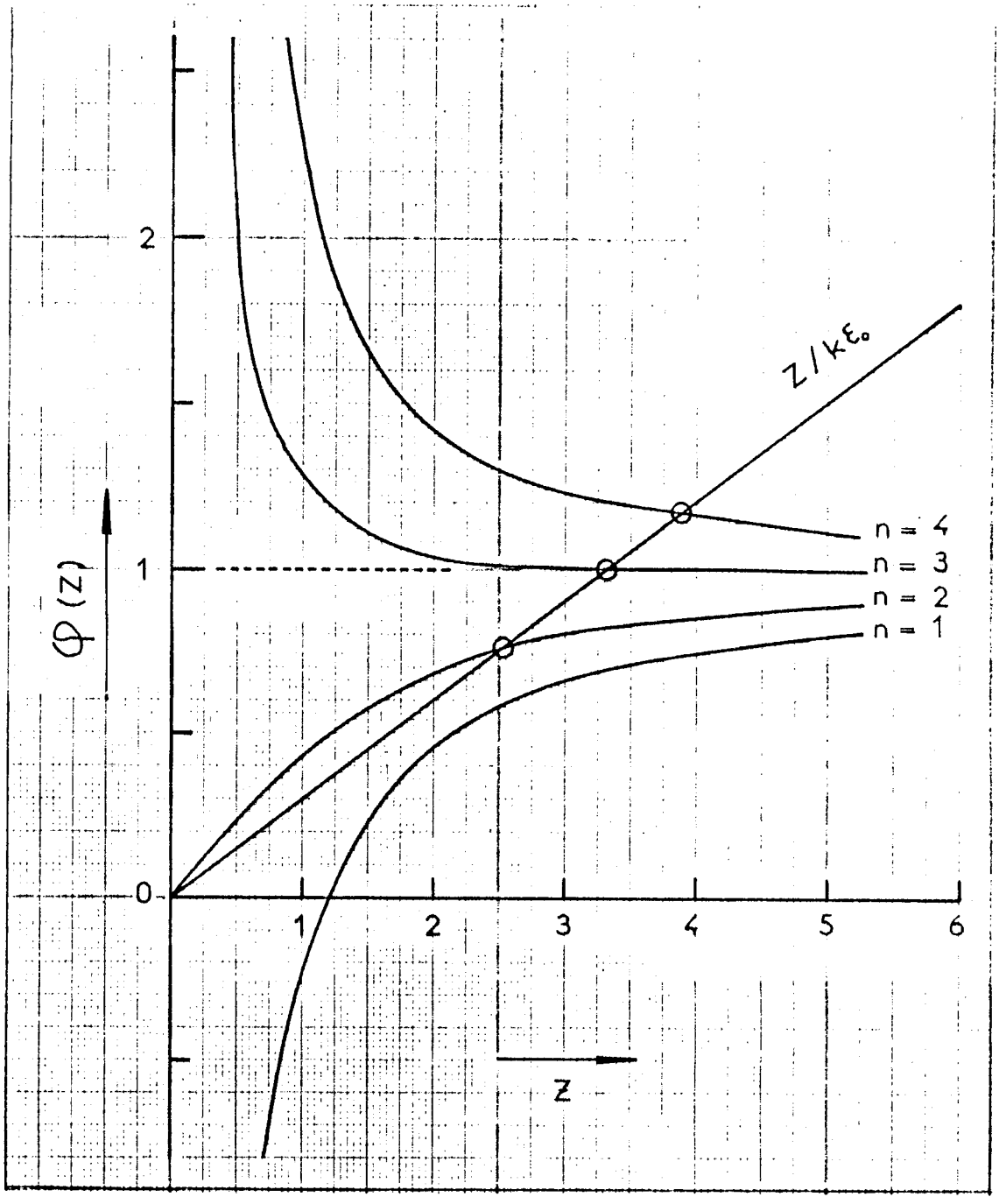

Fig. 3.13 Solución gráfica de la ecuación 3.92 : $\varphi(z) = z/k\varepsilon_0$.

3.3.2b - Contribuciones positivas y negativas

Cuando la expresión (3.82) contiene m contribuciones positivas y n negativas al ancho de línea, tales que:

$$\Delta H = \sum_{\mu=1}^{m} a_\mu \varepsilon_\mu^2 - \sum_{\mu=m+1}^{m+n} a_\mu \varepsilon_\mu^2 \quad ; \quad (a_\mu > 0) \tag{3.98}$$

la distribución p(H) se calcula mediante la convolución de las distribuciones $p^+(\tau)$ y $p^-(\tau)$ obtenidas por separados de los términos positivos y negativos:

$$p^+(\tau) = \left(\frac{k}{2}\right) \left(\frac{\tau}{\varepsilon_o}\right)^{(m-2)/2} \exp\left[\left(-\frac{\bar{k}}{2}\right)(\varepsilon_o+\tau)\right] I_{(m-2)/2}(k\sqrt{\varepsilon_o H})\, Y(\tau) \tag{3.99a}$$

$$p^-(z) = \left(\frac{k'}{2}\right) \frac{1}{\Gamma(n/2)} |z|^{(n-2)/2} \exp\left(\frac{k' z}{2}\right)\left[1 - Y(z)\right] \tag{3.99b}$$

donde hemos supuesto:

$$\begin{aligned} (1/k) &= a_1 \sigma_1^2 = a_2 \sigma_2^2 = \ldots\ldots = a_m \sigma_m^2 \\ (1/k') &= a_{m+1} \sigma_{m+1}^2 = \ldots\ldots = a_{n+m}^2 \sigma_{n+m}^2 \\ \varepsilon_o &= a_1 x_1^2 \neq 0 \,. \end{aligned} \tag{3.100}$$

Para m = n = 2, situación que se presenta en la transición (1/2; -1/2) es:

$$p(H) = \left(\frac{kk'}{4\bar{k}}\right) \exp\left(-\frac{k\varepsilon_o}{2}\right) \begin{cases} \exp\left(+\frac{k' H}{2}\right) \exp\left(\frac{k^2 \varepsilon_o}{4\bar{k}}\right) & \text{para } H \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{k H}{2}\right) \Omega(H, \varepsilon_o) & \text{para } H > 0 \end{cases} \tag{3.101}$$

con

$$\Omega(H, \varepsilon_o) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \left(\frac{k^2 \varepsilon_o}{4\bar{k}}\right) \frac{1}{\mu!} \sum_{s=0}^{\mu} \left(\frac{(\bar{k} H)^s}{s!}\right) =$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{k\sqrt{\varepsilon_o}}{2\bar{k}\sqrt{H}}\right)^\nu I_\nu (k\sqrt{\varepsilon_o H})$$

y

$$\bar{k} = \frac{k + k'}{2}$$

Derivando respecto al campo magnético se obtiene:

$$D(H) = \left(\frac{kk'}{4\bar{k}}\right) \exp\left(-\frac{kk'}{4\bar{k}}\,\varepsilon_o\right) \begin{cases} \left(\frac{k'}{2}\right) \exp\left(+\frac{k' H}{2}\right) & \text{para } H \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{k H}{2}\right)\ \Omega'(H, \varepsilon_o) & \text{para } H \geq 0 \end{cases} \tag{3.102}$$

con:

$$\Omega'(H, \varepsilon_o) = \frac{k'}{2}\left[1 - \exp\left(-\frac{k^2\,\varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right)\right] + \left(-\frac{k}{2}\right) \exp\left[-\frac{k^2\,\varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right] \times$$

$$\times \left\{ 1 + \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\mu} \left(\frac{k^2 \varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right)^{\mu} \frac{(k\,H)^s}{\mu!\ s!} \left[1 - \frac{k\,\varepsilon_o}{2(\mu+1)}\right] \right\}$$

Esta expresión predice un ancho nulo para la derivada de la línea de absorción a presión exterior nula y un decaimiento exponencial para $H \neq 0$, presentando una discontinuidad en $H = 0$ (ver figura 3.14). Esta discontinuidad se mantiene para $\varepsilon_o > 0$ y los límites de la expresión (3.102) son:

$$\lim_{H\to 0^-} D(H) = \left(\frac{kk'}{4\bar{k}}\right)\left(\frac{k'}{2}\right) \exp\left[-\frac{kk'}{4\bar{k}}\,\varepsilon_o\right]$$

$$\lim_{H\to 0^+} D(H) = \left(\frac{kk'}{4\bar{k}}\right) \exp\left(-\frac{kk'}{4\bar{k}}\,\varepsilon_o\right) \left\{ \frac{k'}{2}\left[1 - \exp\left(-\frac{k^2\varepsilon_o}{4\bar{k}}\right)\right] - \right.$$

$$\left. - \frac{k}{2} \exp\left(-\frac{k^2\,\varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right) \right\} \tag{3.103a}$$

Para $\varepsilon_o = 0$ la línea es asimétrica siendo el factor de asimetría A definido por $A = I^+/I^-$, (donde I^+ es la amplitud en el máximo de la derivada de la curva de absorción e I^- es la amplitud en el mínimo):

$$A = k'/k = a\,\sigma^2 / a'\,\sigma'^2 \tag{3.103b}$$

y por otra parte puede definirse un intervalo de ε_o, $\left[0, w\right]$ para el cual el cero de $D(H)$ permanece en $H = 0$, siendo w fijado por la expresión:

$$kw = 2\left(\frac{k + k'}{k}\right) \ell n \left(\frac{k + k'}{k'}\right) \tag{3.104}$$

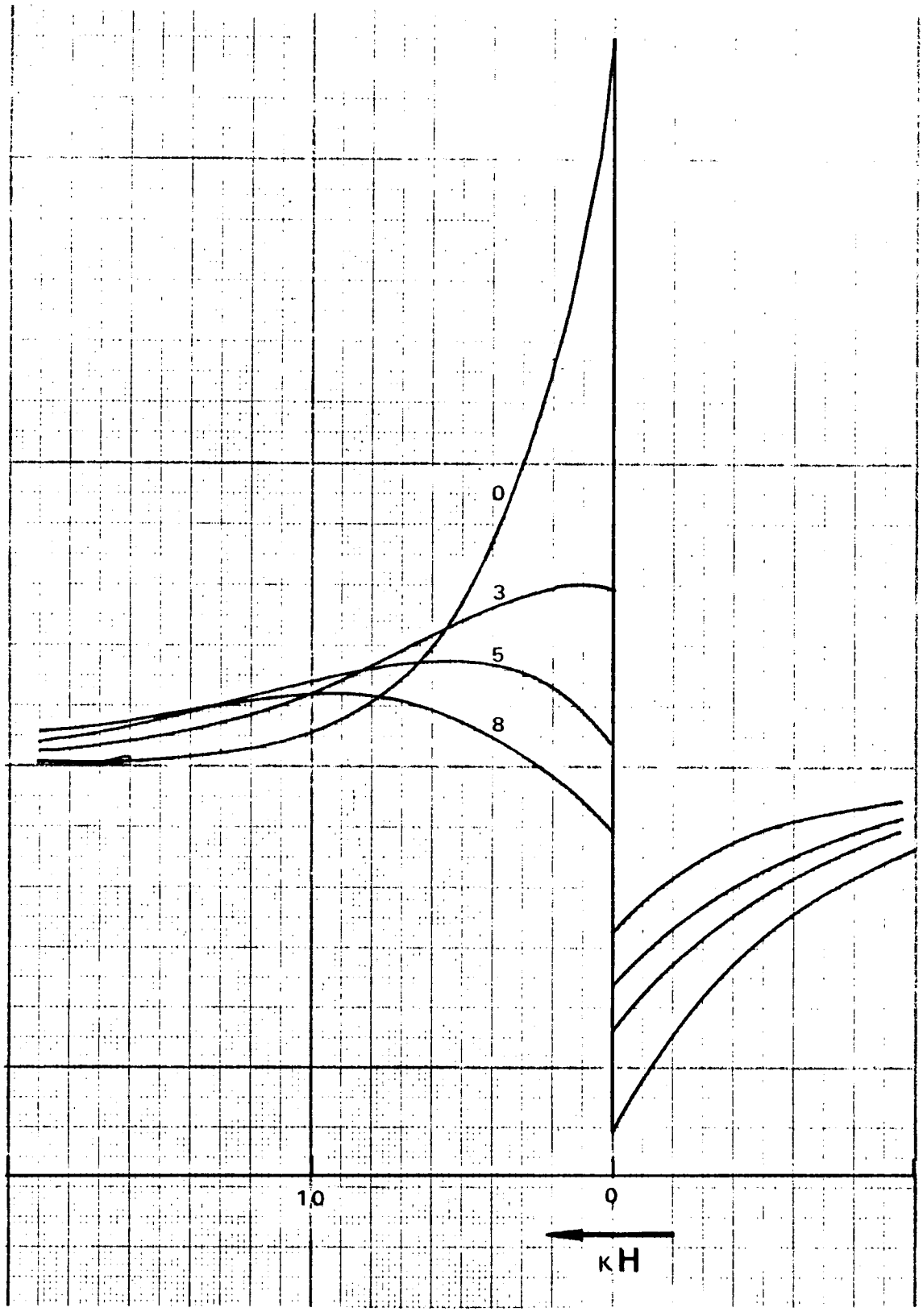

Fig.3.14a. Forma de línea con contribuciones cuadráticas de signo opuesto (m=n=2), con k/k'= 2 y α = 0. Su dependencia con ϵ_o, para kϵ_o= 0,3,5 y 8.

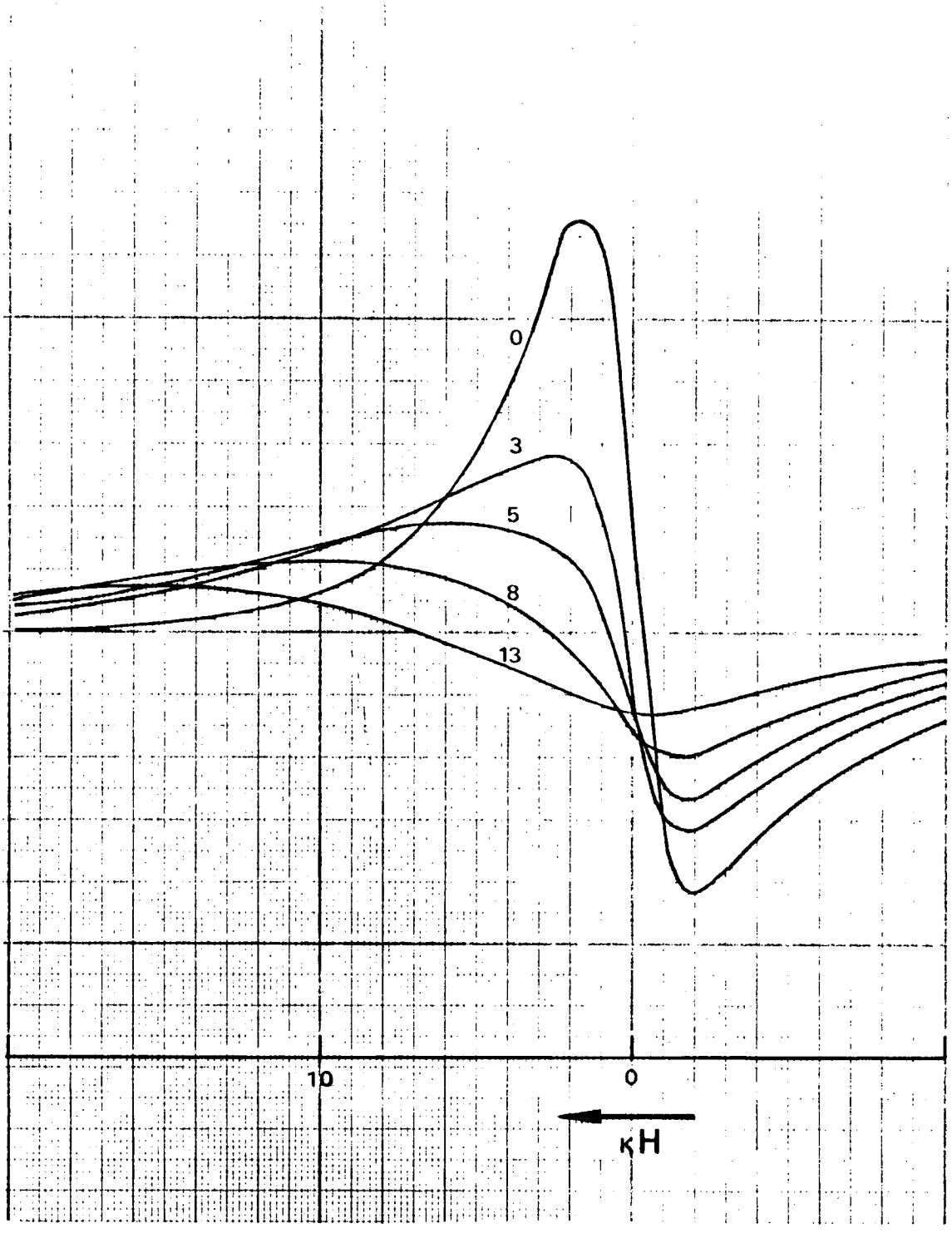

Fig. 3.14b. Idem fig. 3.14a salvo $\alpha = 0.3$.

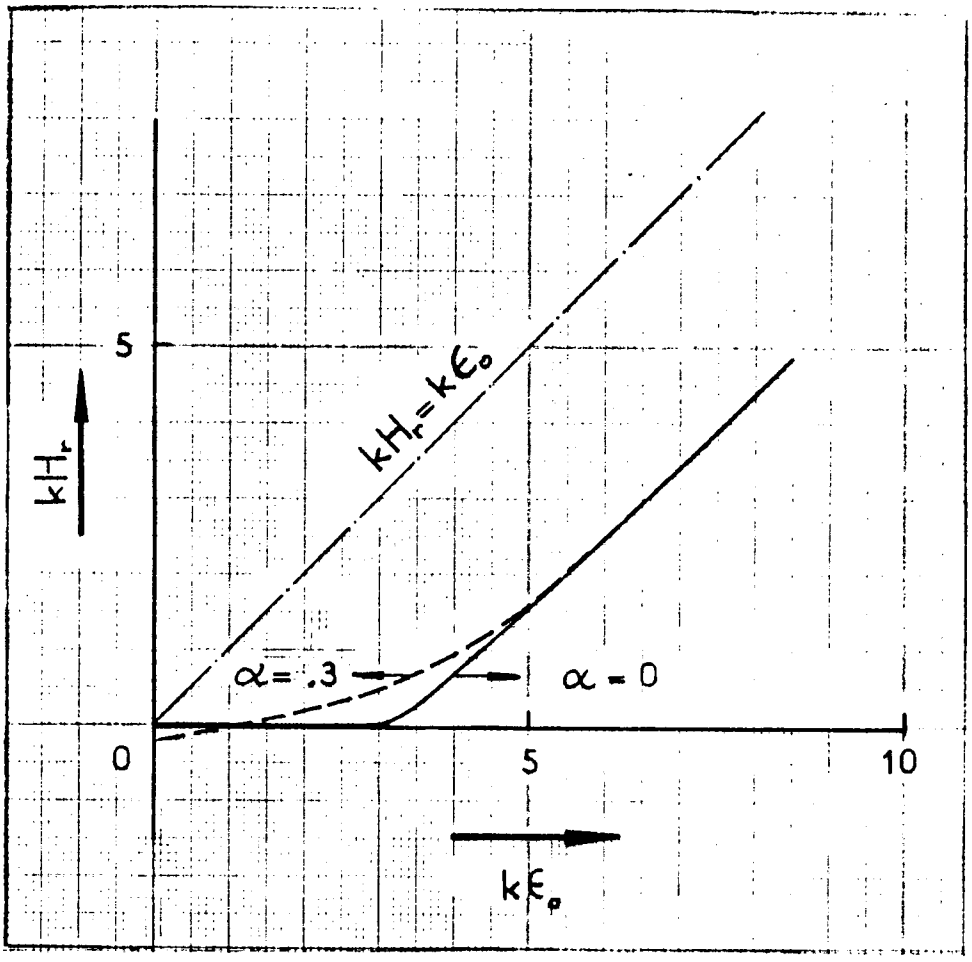

Fig. 3.14c. Dependencia del cero de la derivada de la curva de absorción (H_r) para una relación k/k' = 2.

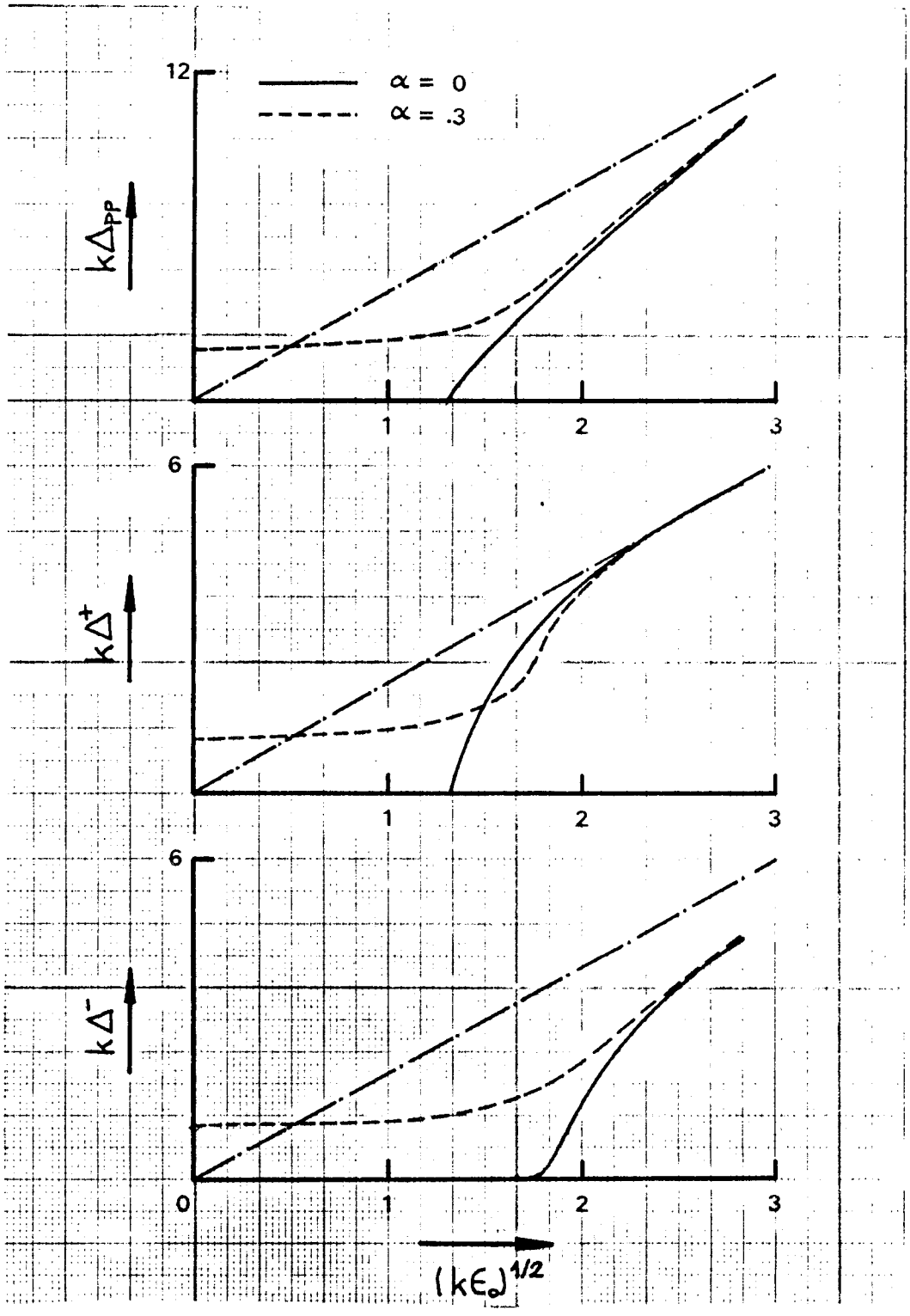

Fig. 3.14d Dependencia del ancho de línea.

la cual, en el límite $k' \to \infty$, es equivalente a la condición fijada en # 3.3.2a para distribuciones con $n \leq 2$.

Para valores de $\varepsilon_o >> w$ el máximo de p(H) describe una recta:

$$H_r = \varepsilon_o - \text{const} \tag{3.105}$$

donde la constante es igual a k^{-1} para $k' \to \infty$ y crece en forma proporcional a w cuando k' es finito. (ver figura 3.14c).

Convolución con la distribución que describe las contribuciones lineales.

Las formas de línea obtenidas precedentemente presentan discontinuidades en $H = 0$, que en algunos casos son infinitas. Incluyendo el ensanchamiento provocado por las contribuciones lineales, tenidas en cuenta en la ecuación (3.82) a través de la variable aleatoria W para la cual suponemos ahora una distribución normal $N(0, \gamma)$, se eliminan las discontinuidades mencionadas. En el caso de n contribuciones cuadráticas positivas las ecuaciones (3.89) y (3.90) deben ahora ser reemplazadas respectivamente por:

$$P(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\gamma}\,\alpha^{n/2}\,\exp\left(-\frac{k\varepsilon_o}{2}\right)\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)\exp\left[\frac{1}{4}(\alpha - x)^2\right]\times$$

$$\times \sum_{\mu=0}^{\infty}\left(\frac{\alpha^2\varepsilon_o}{\gamma}\right)^{\mu}\frac{1}{\mu!}\;U\left[(2\mu + n - 1)/2\;;\quad(\alpha - x)\right] \tag{3.106}$$

$$D(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\gamma}\,\alpha^{n/2}\,\exp\left(-\frac{k\,\varepsilon_o}{2}\right)\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)\exp\left[\frac{1}{4}(\alpha - x)^2\right]\times$$

$$\times \sum_{\mu=o}^{\infty}\left(\frac{\alpha^2\varepsilon_o}{\gamma}\right)^{\mu}\frac{1}{\mu!}\left\{-x\,U\left[(2\mu + n - 1)/2;\quad(\alpha - x)\right] + \right.$$

$$\left. + \left(\mu + \frac{n}{2}\right)\;U\left[(2\mu + n + 1)/2;\quad(\alpha - x)\right]\right\} \tag{3.107}$$

donde $\alpha = k\gamma/2$, $x = H/\gamma$ y $U(a, z) = D_{-a\,-1/2}(z)$ son las funciones del cilindro parabólico (Abramowitz y Stegun, 1965).

En el caso de dos contribuciones positivas y dos negativas la derivada de la curva de absorción resulta:

$$D(H) = \left(\frac{kk'}{8\,\bar{k}}\right) \exp\left(-\frac{kk'}{4\,\bar{k}}\,\varepsilon_o\right) \times$$

$$\times \left\{ \frac{k'}{2} \exp\left(\frac{\alpha'^2}{2}\right) \exp\left(\frac{k'H}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha' + H/\gamma}{\sqrt{2}}\right) + \right.$$

$$+ \left[\frac{k'}{2} - \bar{k} \exp\left(-\frac{k^2\varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right) \exp\left(\frac{\alpha^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{k\,H}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha - H/\gamma}{\sqrt{2}}\right) - \right.$$

$$- \frac{k}{2}\sqrt{2/\pi} \exp\left(\frac{\alpha^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{k\,H}{2}\right) \exp\left(-\frac{k^2\varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right) \exp\left[-\frac{1}{4}\left(\alpha - \frac{H}{\gamma}\right)^2\right] \times$$

$$\left. \left. \times \sum_{\mu=1}^{\infty} \left(\frac{k^2\varepsilon_o}{4\,\bar{k}}\right)^{\mu} \frac{1}{\mu!} \left(1 - \frac{k\,\varepsilon_o}{2(\mu+1)}\right) \sum_{S=1}^{\mu} (\bar{k}\,\gamma)^S \; U\left[+1/2,\ \left(\alpha - \frac{H}{\gamma}\right)\right] \right] \right\} \qquad (3.108)$$

donde $\alpha = k\,\gamma/2$ $\qquad$ $\alpha' = k'\,\gamma/2$

Las formas de línea definidas por las ecuaciones (3.107) y (3.108) han sido evaluadas numéricamente utilizando programas de computación diseñados al efecto. En las figuras (3.12) y (3.14) se muestran los resultados obtenidos para una relación particular entre los parámetros: $k/k' = 2$ y $\alpha = 0$ y 0.3. En los experimentos realizados los signos de las contribuciones cuadráticas son opuestos a los utilizados en la deducción de las ecuaciones y al confeccionar las figuras hemos dibujado el eje de campo magnético creciente hacia la izquierda para facilitar la comparación con resultados experimentales, puesto que un cambio de signo en los coeficientes de la ecuación (3.82) es equivalente al cambio de signo de H en las ecuaciones (3.107) y (3.108).

En las figuras se indica también la dependencia del cero de la derivada (H_r) y del ancho de línea en función del parámetro ε_o (proporcional a P^2), habiéndose normalizado los resultados midiendo las magnitudes relacionadas con campo magnético en unidades de $k^{-1} = a\,\sigma^2$. El ancho de línea calculado a presión nula es aproximadamente igual a 2γ si el número de contribuciones de cada signo es menor o igual a dos. Si este número es mayor que dos el ancho de las líneas está determinado por la mayor de las siguientes cantidades: 2γ y $4k^{-1}$. El ancho de línea calculado crece en función de la presión aplicada y el mismo satisface la ecuación (3.85) para ε_o suficientemente grande. En las figuras se

muestra la dependencia de: el ancho total entre extremos de la derivada (Δ_{pp}), el semiancho (Δ^{+}) medido entre el máximo de la derivada (H^{+}) y el cero (H_r), y el semiancho (Δ^{-}) medido entre el cero (H_r) y el mínimo (H^{-}).

3.3.3 Resultados experimentales

Los anchos y formas de línea observados en las distintas transiciones permitidas presentan grandes variaciones en función de la concentración de impurezas, la frecuencia de microondas utilizadas, la presión aplicada a la muestra y la orientación de campo magnético, siendo además diferente la dependencia en estos parámetros para cada transición. Los exprimentos realizados han permitido individualizar los mecanismos de ensanchamiento que predominan en cada circunstancia y ha sido posible también realizar algunas extimaciones cuantitativas de los parámetros de cada interacción. A continuación damos los resultados del análisis de las líneas observadas.

a) - Doblete Γ_7

Los datos experimentales obtenidos muestran que la forma de línea asociada a la transición rpe en el doblete Γ_7 es dependiente de: la frecuencia de microondas utilizada, la concentración de impurezas y la orientación relativa del campo magnético exterior respecto de los ejes cristalinos.

Las líneas más angostas corresponden a las muestras más diluídas (ver tabla 3.10) siendo similares los resultados para concentraciones nominales de 0.01% y 0.02% molar, tanto en banda X (9.6 GHz) como en banda Q (35 GHz). En ambos casos la forma de la línea es netamente Gaussiana (ver figura 3.15) y su ancho (ΔH_{pp}) presenta variaciones del orden de 20% en función de la orientación de campo magnético; en la figura 3.16 se muestra la dependencia angular medida en banda Q con el campo magnético orientado perpendicular al eje $|\bar{1}10|$. La estructura superhiperfina no resuelta es considerada la contribución principal al ensanchamiento de las líneas para las concentraciones mencionadas pues las características más salientes son compatibles con esta hipótesis (forma de línea gaussiana, independencia del ancho con la concentración de impurezas y la frecuencia de microondas). Aunque desafortunadamente los parámetros A_s y A_p que caracterizan la interaccion superhiperfina con los núcleos de los ligantes (ec. 3.37) no se conocen, el cálculo de la contribución a los mismos, proveniente de la interacción dipolo-dipolo con los primeros vecinos, permite estimar un ancho de línea isotrópico:

$$\Delta H_{pp} = 8.5 \text{ Gauss}$$

inferior a los anchos medidos entre 30% y 50%.

Tabla 3.10 Anchos de línea medidos en muestras de diferente concentración.

(Origen: Optovac,Inc. y Semielements,Inc.*)

Concentración muestra	Transición observada	Ancho de línea (Gauss) H // |001|	H // |1$\bar{1}$1|	H // |1$\bar{1}$0|	Frecuencia (GHz)
0.01		16.7 ± 0.5	12.9 ± 0.3	14.7 ± 0.5	9.6
		16.0 ± 1.5	---	---	35.1
0.02	Doblete	16.5 ± 1.0	12.6 ± 0.6	14.4 ± 0.4	35.1
0.10	Γ_7	17.6 ± 0.5	17.0 ± 0.5	17.2 ± 0.5	9.6
		23.0 ± 2.0	18.5 ± 2.0	20.4 ± 2.0	35.1
0.10*		38.5 ± 3.0	21.3 ± 2.0	27.0 ± 2.0	35.1
	Cuadruplete Γ_8				
0.01	(3/2;-3/2)	12.8 ± 2.0	---	11. ± 2.0	35.1
0.02		14.5 ± 0.8	---	14.5 ± 0.6	35.1
0.10		23. + 3.	---	---	35.1
0.10*		30 ±	---	---	35.1
0.01	(1/2;-1/2)	11. ± 1.	---	21. ± 2.	35.1
0.02		14.5 ± 0.5	---	---	9.6
		22.0 ± 0.6	17.1 ± 0.6	19.0 ± 0.6	35.1
0.10		39. ± 1.5	40. ± 4.	30.0 ± 2.	35.1
0.10*		65. ± 5.	---	55. ± 5.	35.1
0.01	(3/2;1/2)	170. ± 30.	---	---	35.1
0.02	(-1/2;-3/2)	250. ± 50.	---	---	35.1

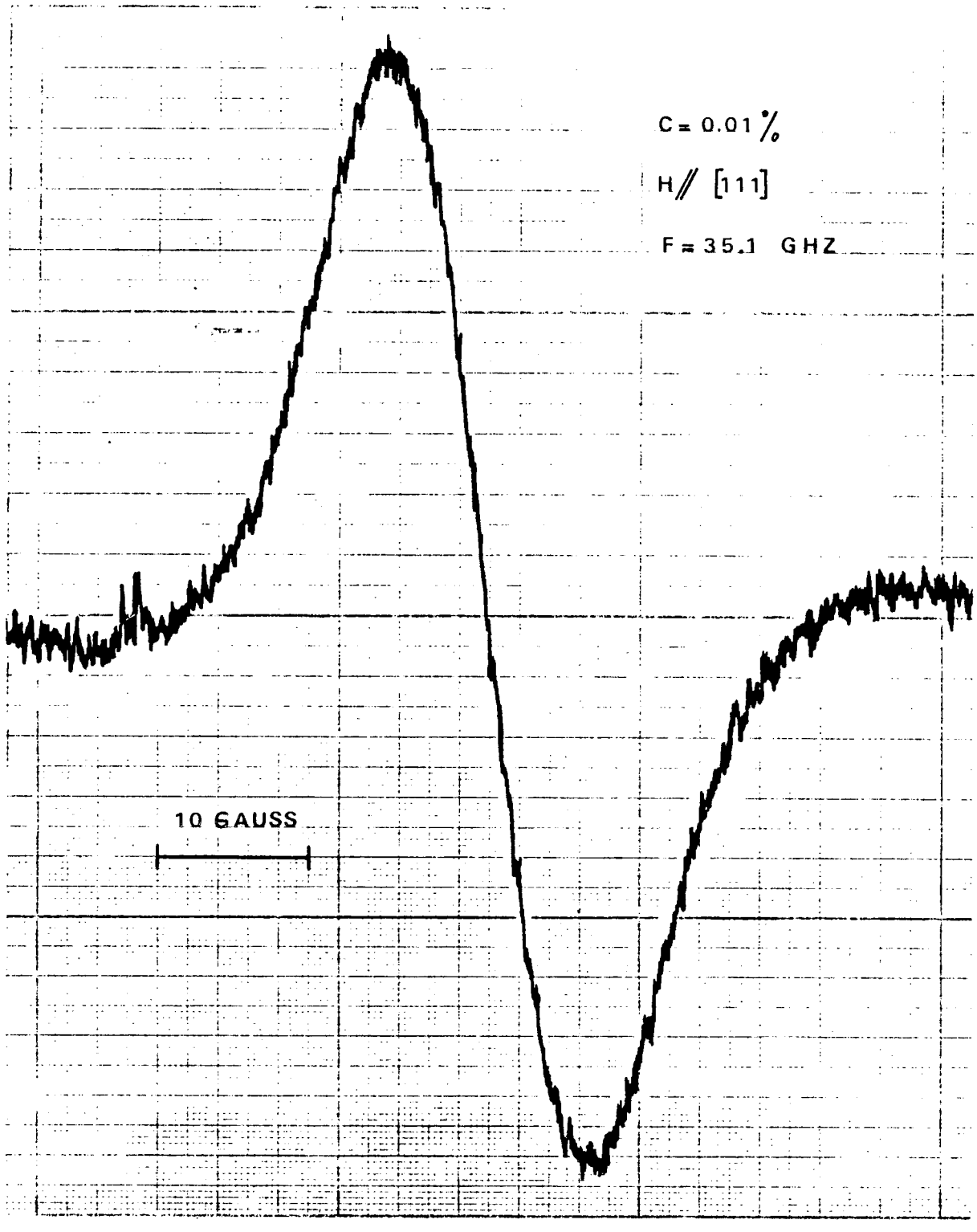

Fig. 3.15 Transición rpe en el doblete Γ_7

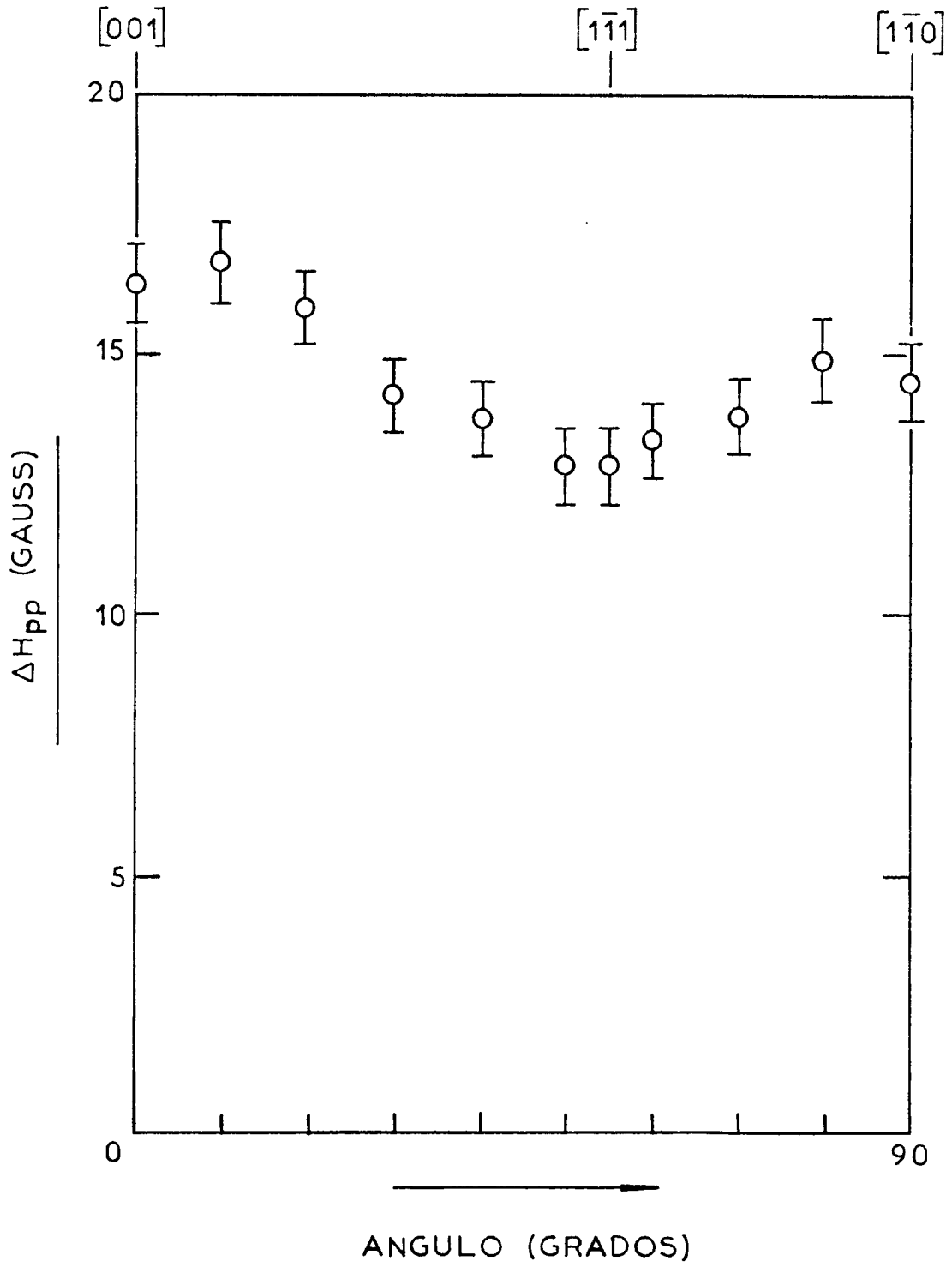

Fig. 3.16 Variación angular en banda Q del ancho de línea (ΔH_{pp}) de la transición en el doblete Γ_7, con H en el plano (110).(c = 0.02%).

La discrepancia en el valor absoluto no puede ser reducida incluyendo mayor numero de esferas de coordinación de iones fluor pues la segunda modifica el valor obtenido en menos de 3%. La causa más probable es una subestimación de la magnitud de la interacción superhiperfina debida a no haber considerado efectos covalentes cuya contribución es importante de acuerdo con los resultados obtenidos en otros iones de tierras raras (ver # 3.3.1a). La dependencia angular observada y no predicha por el modelo presenta las mismas características que las líneas correspondientes a muestras más concentradas y puede tener un origen común. Debe tenerse presente además que la ecuación (3.48) establece la invariancia angular del segundo momento de la distribución discreta que describe la estructura superhiperhiperfina y la interpretación del mismo como el ancho de línea es una aproximación.

La transición rpe en muestras con concentraciones más elevadas de impureza presenta una forma de línea diferente, que puede ser aproximada por una distribución lorentziana en las líneas más anchas (ver por ejemplo figura 3.17). Los gradientes de campo eléctrico originados en defectos de carga de la red cristalina (ver # 3.3.1c) generan una forma de línea lorentziana y consideramos a este mecanismo como responsable del ensanchamiento observado en las muestras más concentradas basándonos en los siguientes datos experimentales:

. la forma de línea experimental es compatible con el mecanismo propuesto
. el ancho de línea es menor en banda X que en banda O
. el aumento observado del ancho de línea con la concentración es una característica de la interacción considerada.

La intersección spin-spin contribuye a este ensanchamiento y es independiente de la frecuencia de microondas (ver # 3.3.1d), pero no la tomamos en cuenta porque el ensanchamiento calculado es pequeño y no se ha obtenido suficiente información experimental en banda X para separar esta contribución ($\sim$ 5 Gauss).

La ecuación (3.16), obtenida diagonalizando el Hamiltoniano spin-red, permite calcular la dependencia angular del ancho de línea efectuando en la misma la sustitución $\varepsilon_{j\alpha} \rightarrow \eta_{j\alpha}(2, k, k'; \Gamma_7)$ y considerando estas variables estadísticamente independientes y con distribución Lorentziana $L\left[0, \sigma_j(2, k, k'; \Gamma_7)\right]$, (ver # 3.3.1c). La contribución al ancho de línea entre extremos de la derivada es:

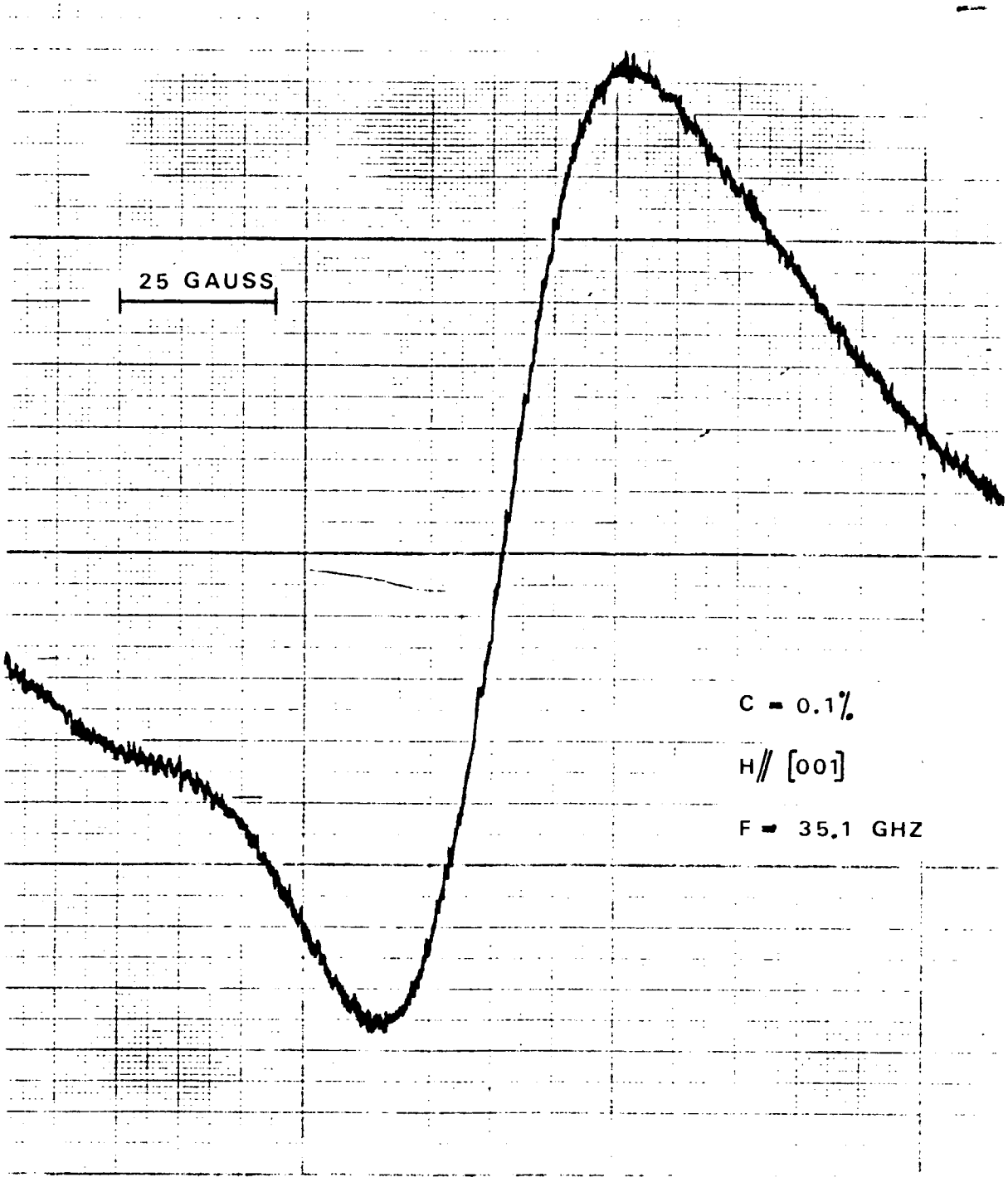

Fig. 3.17 Transición rpe en el doblete Γ_7

$$\Delta H_{pp}/2 = (\mu_B H_r/h\nu) \left\{ \frac{|K_{3g}^{(2)}(1,1)|}{2\sqrt{3}} \left| 3\cos^2\theta - 1 \right| \sigma_{3g}(2,1,1;\Gamma_7) + \right.$$
$$\left. + \frac{|K_{5g}^{(2)}(1,1)|}{\sqrt{6}} \left| \overline{\text{sen}^2\theta + \sqrt{2}\,|\text{sen}\,2\theta|} \right| \sigma_{5g}(2,1,1;\Gamma_7) \right\} . \qquad (3\text{-}109)$$

Utilizando los datos obtenidos sobre los anchos de línea (tabla 3.10), las aproximaciones de la ecuación (3.81) para restar la contribución de la estructura superhiperfina no resuelta y los coeficientes spin-red del doblete Γ_7 (# 3.2.1), hemos estimado los valores que damos en la tabla 3.11 para los parámetros $\sigma_j(2,1,1;\Gamma_7)$, cuyo orden de magnitud es de 10^{-4} a 10^{-5}.
Las líneas del doblete no cambian apreciablemente su forma al aplicar presión a la muestra, pero su ancho aumenta llegando en algunos casos extremos a duplicar el ancho a presión nula con presiones de aproximadamente 7 Kgr/mm^2. La causa de este ensanchamiento puede originarse en falta de paralelismo de las caras sobre las cuales se aplica la presión, pero los datos experimentales no son suficientes para confirmar esta hipótesis.

b) - Cuadruplete Γ_8

Transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2)

Las líneas más anchas observadas en el espectro rpe corresponden a las transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2) y sólo pudieron ser identificadas en banda Q y con el campo magnético paralelo a la dirección $|\overline{001}|$. El ancho medido es de (170 ± 30) Gauss y (250 ± 50) Gauss en las muestras con concentraciones nominales de 0.01% y 0.02% respectivamente; en las muestras más concentradas (0.1%) estas transiciones no pudieron observarse. La relación señal-ruido obtenida fue, en el mejor de los casos, 4:1 y 2:1 respectivamente para las transiciones (-1/2; -3/2) y (3/2; 1/2), como se muestra en la figura 3.5 y no es posible analizar la forma de la línea más allá de la determinación de su ancho.

De acuerdo con la ecuación (3.53), el ensanchamiento provocado por la interacción superhiperfina con los ligantes es del mismo orden en todas las transiciones, es decir que la contribución de este mecanismo (~ 12 G), no supera el 10% del ancho medido. Habiendo descartado la interacción spin-spin sólo resta considerar la contribución proveniente de distorsiones cristalinas a través de las variables aleatorias $n_i(n, k, k'; \Gamma_8)$ definidas por la ecuación (3.69). En las transiciones aquí consideradas el ancho de línea está determinado princi-

palmente (ver tabla 3.4) por:

$$\Delta H = (\ <H>/h\nu)\ (3/\sqrt{2})\ |\ B_{3g}^{(2)}(2,\ 0)|\quad \eta_{3g,\theta}\ (2,\ 2,\ 0;\ \Gamma_8) \qquad (3.110)$$

para el campo magnético exterior orientado paralelo a la dirección $|\bar{}001\bar{}|$ Tomando el valor de $B_{3g}^{(2)}(2,\ 0)$ de la tabla 3.9 obtenemos los siguientes resultados (reproducidos también en la tabla 3.11):

$$\sigma_{3g}(2,\ 2,\ 0,\ \Gamma_8) = (3.6 \pm 0.\ 7) \times 10^{-5} \quad \text{para} \quad c = 0.02\% \qquad \text{y}$$

$$= (2.4 \pm 0\ -5) \times 10^{-5} \quad \text{para} \quad c = 0.01\%$$

Transición (1/2; -1/2)

La línea correspondiente a la transición (1/2; -1/2) es la más intensa del espectro y ha podido ser observada en todas las muestras analizadas con presiones aplicadas de hasta 7 Kgr/mm^2. En la muestra más diluída (c = 0.01%) y con el campo magnético orientado en la dirección $|\bar{}001\bar{}|$ su ancho a presión nula es 11 Gauss y éste puede considerarse originado en la estructura superhiperfina no resuelta; en las muestras más concentradas el ancho es sensiblemente mayor (ver tabla 3.10).

Los efectos cuadráticos, en la transición (1/2; -1/2), dan lugar a cuatro contribuciones (ver tabla 3.4): dos positivas y dos negativas. En este caso el modelo de # 3.3.2 predice que el ancho de línea está fijado fundamentalmente por la distribución de las contribuciones lineales. Estas, restando la contribución de la estructura superhiperfina no resuelta, son proporcionales a las combinaciones lineales $F_i^{(\xi)}$ (ξ = a, b, ...) de coeficientes spin-red $B_i^{(n)}(k,1)$ definidas en la tabla 3.4

Los anchos medidos con el campo magnético en la dirección $|\bar{}001\bar{}|$ son compatibles con una distribución de deformaciones con un semiancho σ_{3g} (a, Γ_8) donde el subíndice 'a' indica que se ha obtenido suponiendo una dependencia lineal dada por la combinación lineal $F_{3g}^{(a)}$.

$$\Delta H = (\mu_B\ H_r^2/h\nu)\ (-1/\sqrt{3})\ \ F_{3g}^{(a)}\ \ \eta_{3g}\quad (a,\ \Gamma_8) \qquad (3.111)$$

Los valores de σ_{3g} (a, Γ_8) estimados para las diferentes muestras son dependientes de la concentración y se dan en la tabla 3.11. El orden de magnitud es similar al determinado en otras transiciones.

Tabla 3.11 Ancho de las distribuciones de campos cristalinos aleatorios en el cristal (#3.3) en muestras con diferentes concentraciones nominales de Dy^{3+} (Origen: Optovac,Inc. y Semielements,Inc.*)

Parámetro		Concentración molar nominal			
		0.01%	0.02%	0.10%	0.10%*
$\sigma_{3g}(2,2,0;\Gamma_8)$	exp. †	2.3(6)	3.4(8)	---	---
	calc.	0.7	1.4	7.0	7.0
$\sigma_{3g}(2,1,1;\Gamma_7)$	exp.	1.5(15)	1.5(15)	5.5(20)	8.8(30)
	calc.	0.7	1.4	7.0	7.0
$\sigma_{3g}(a;\Gamma_8)$	exp.	---	4.5(15)	7.7(15)	16.0(40)
	calc.	0.9	1.8	9.0	9.0
$\sigma_{3g}(c;\Gamma_8)$	exp.	---	---	---	---
	calc.	1.1	2.2	11.0	11.0
$\sigma_{3g}(2,1,1;\Gamma_7)(P=7Kgr/mm^2)$		≈ 3	≈ 4	---	---
$\sigma_{3g}(2,2,0;\Gamma_8)(P=7Kgr/mm^2)$		---	≈ 19	---	---
$\sigma_{5g}(2,1,1;\Gamma_7)$	exp.	---	---	≈ 8	≈ 14

† Todos los resultados están en unidades de 10^{-5}.

Con el campo magnético en la dirección $|\bar{1}10|$, contribuyen al ensanchamiento simultáneamente las deformaciones η_{3g} y η_{5g} . Suponiendo que el ancho de las distribuciones de las distorsiones tetragonales: σ_{3g} (c, Γ_8) es igual al determinado para σ_{3g} (a, Γ_8) hemos podido estimar los valores de σ_{5g}(a , Γ_8) que damos en la tabla 3.11.

La dependencia de la forma de línea con la presión aplicada (ver figura 3.7) presenta las características del ensanchamiento por efectos cuadráticos en las deformaciones cristalinas descripto por la distribución P(H), cuya derivada está dada por la ecuación (3.108) y ejemplificada en la figura 3.14. Un intento de determinar los parámetros de esta distribución ajustando la forma de línea observada a presión nula con una subrutina de cuadrados mínimos para problemas no lineales, no dio resultados satisfactorios. La razón es que la información sobre los parámetros cuadráticos está contenida en las alas de la línea (el ancho no depende mayormente de los mismos) y la forma de éstas es muy sensible a la distribución que se suponga para las deformaciones. En particular la ecuación (3.108) ha sido deducida con la hipótesis de distribución gaussiana y la evidencia experimental en el doblete Γ_7 indica una distribución lorentziana como más probable. La confección de un modelo basado en una distribución lorentziana no se justifica con los datos existentes, puesto que de todas maneras, la cantidad de muestras analizadas (cuya concentración real de impurezas no se conoce), no es suficiente para efectuar análisis más detallados. No obstante es posible extraer conclusiones importantes de los datos obtenidos. En primer lugar, la asimetría de la línea medida con H// $|\bar{0}01|$ indica que las contribuciones cuadráticas que determinan desplazamientos de la línea hacia campo magnético alto son mayores que las de signo opuesto, en una relación aproximada de 2:1 (ver ecuación 3.103b). El valor medio de estas contribuciones, dado por los parámetros k^{-1} y k'^{-1} de la ecuación (3.108), puede ser calculado a partir de las ecuaciones de la tabla 3.4, los coeficientes spin-red $B_i^{(2)}(2,0)$ y los valores de $\sigma_j(2,2,0, \Gamma_8)$. Sobre estos últimos la información experimental es escasa y sólo podemos estimar valores aproximados comparando con los resultados obtenidos en el doblete Γ_7. Las ecuaciones de la tabla 3.4 muestran que, independientemente del valor de $\sigma_{5g}(2, 2, 0; \Gamma_8)$ las dos contribuciones cuadráticas trigonales de signo positivo son iguales entre sí y 1.6 veces mayores que la de signo negativo. Para una relación entre σ_{5g} (2, 2, 0; Γ_8) y

σ_{5g} (2 2,0; Γ_8) similar a la obtenida en el doblete se estima una contribución tetragonal negativa del mismo orden de magnitud. Los valores absolutos calculados para k'^{-1} son: 0.5 G, 1 G, 2 G y 6 G para las muestras con concentraciones nominales de 0.01%, 0.02%, 0.1% (Optovac) y 0.1% (Semi-elements) respectivamente.

El ensanchamiento de la línea con la presión aplicada es similar al observado en la figura 3.14 y, aproximando su comportamiento para presiones de aprox. 7 Kgr/mm^2 por la ecuación límite (3.85), hemos estimado valores para $\sigma_j(2,2,0; \Gamma_8)$ a la presión indicada (ver tabla 3.11). Estos son mayores que los estimados a presión nula y este hecho es coherente con el aumento detectado en el ancho de línea del doblete Γ_7 para presiones grandes, aún cuando no hemos determinado las causas microscópicas del mismo.

Transición (3/2; -3/2)

Con el campo magnético orientado paralelo a la dirección [001] la línea correspondiente a la transición (3/2; -3/2) es asimétrica y su forma característica de contribuciones cuadráticas de signo único (ver figura 3.12); en efecto, las contribuciones cuadráticas (cuatro en total) son todas negativas (ver table 3.4). El ancho medido está determinado, para la distribución definida por la ecuación (3.107) con $n = 4$, por la mayor de las siguientes cantidades: el ancho de la distribución de los efectos lineales (2γ)) y el factor ($4k^{-1}$) que caracteriza a los efectos cuadráticos. Para la muestra con concentración nominal de 0.01% el valor estimado para k^{-1} es aproximadamente 2 Gauss y el ancho medido: 12.8 Gauss se origina fundamentalmente en la estructura superhiperfina no resuelta.Con mayor concentración de impurezas el ancho observado aumenta y alcanza un valor de 30 Gauss en la muestra de Semi-elements con 0.1% nominal (ver figura 3.18); este ancho es compatible con el valor calculado para $4k^{-1}$ de aprox. 25 Gauss.

3.3.4 Conclusiones sobre las formas de línea en Dy^{3+} en CaF_2

Las diferentes formas de línea observadas en las muestras estudiadas de Dy^{3+} en CaF_2 han podido ser explicadas a través de dos tipos de interacción que compiten: la estructura superhiperfina no resuelta, que es el factor predominante en muestras diluídas ($c < 0.01\%$), y el ensanchamiento por campos cristalinos aleatorios no cúbicos cuya dependencia en la concentración de impurezas es consistente con la hipótesis de que su origen son defectos de car-

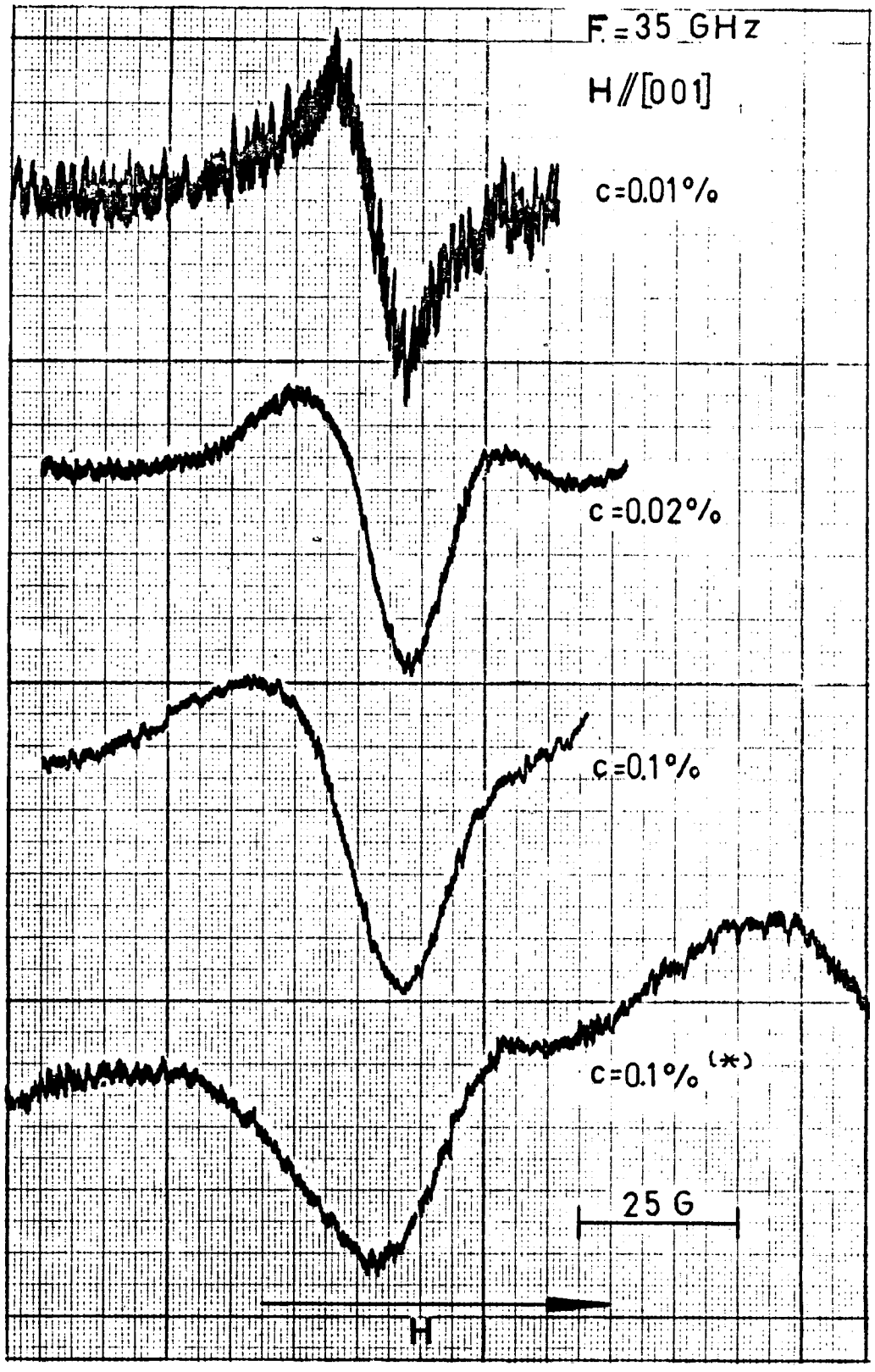

Fig. 3.18 Transición (3/2;-3/2) del cuadruplete Γ_8 en muestras con diferente concentración nominal de Dy^{3+}. Las líneas han sido superpuestas sólo para comparación de su ancho y el origen de campo H no es necesariamente el mismo en todos los casos. (*) ver texto.

ga de la red y no distorsiones locales en la zona de la impureza. Estas distorsiones del campo cristalino las hemos parametrizado a través de deformaciones elásticas equivalentes (ec. 3.69) cuya distribución, calculada en # 3.3.1c, es lorentziana y dependiente de la concentración de defectos. Utilizando los resultados obtenidos en el capítulo siguiente para la proyección del hamiltoniano órbita-red sobre los niveles cristalinos hemos calculado valores 'teóricos' de los parámetros $\sigma_j(n, k, k' ; \Gamma_i)$ para la concentración nominal de impurezas indicada en cada caso. En la tabla 3.11 hemos incluído estos resultados, observándose un acuerdo que es satisfactorio si se tiene en cuenta que no conocemos la concentración real de impurezas (Dy^{3+} u otras cualesquiera cuyo estado de carga o ubicación sea diferente al de los iones de la red pura). Con respecto a la existencia de distorsiones permanentes de la red (tensiones internas) los datos experimentales no son concluyentes. Su magnitud podría estimarse estudiando el ancho de línea de las transiciones (3/2; -1/2) del cuadruplete en función de la concentración de impurezas. La presencia de tensiones internas se manifestaría en una concentración crítica por debajo de la cual el ancho se mantendría constante.

4

Cálculo de coeficientes de los hamiltonianos de spin

La descripción de interacciones en sistemas de niveles que poseen propiedades de simetría conocidas se simplifica separando las características determinadas por su simetría de la evaluación de parámetros que son específicos del problema considerado. Este es el método empleado usualmente en espectroscopía rpe donde, conocidas las propiedades de transformación de las autofunciones del estado fundamental se utilizan Hamiltonianos efectivos que tienen las mismas propiedades de simetría que la interacción 'real' y cuyos parámetros son determinados experimentalmente. En el capítulo 3 hemos formulado hamiltonianos efectivos para describir las interacciones Zeeman y órbita-red en el cuadruplete Γ_8 (fundamental) y en el doblete Γ_7 (primer excitado) de iones de Dy^{3+} en CaF_2 y evaluado sus coeficientes a partir de los resultados experimentales obtenidos. En este capítulo nos ocuparemos de relacionar estos coeficientes con las interacciones microscópicas correspondientes indicadas en el capítulo 2 utilizando la teoría de perturbaciones en niveles degenerados dentro del multiplete $J = 15/2$ fundamental.

4.1 - CALCULO DE PERTURBACIONES EN SISTEMAS DE NIVELES DEGENERADOS

Como ya mencionamos al introducir los hamiltonianos de spin en el capítulo anterior, los elementos de matriz de los hamiltonianos Zeeman y órbita-red son menores que la separación de energía entre niveles cristalinos y por lo tanto estas interacciones pueden ser tratadas dentro de un esquema de perturbaciones. Las contribuciones al desdoblamiento de un nivel Γ_o (caracterizado por ser sus autofunciones base para la representación irreducible Γ_o

del grupo de simetría del sistema sin perturbar), provenientes de sucesivos órdenes en el cálculo de perturbaciones, son descriptos a través de términos de un hamiltoniano efectivo que sólo opera sobre las autofunciones del nivel Γ_o. Stevens (1970) ha desarrollado en forma operacional el cálculo de perturbaciones en sistemas de niveles degenerados y el hamiltoniano efectivo correspondiente a una interacción λV, obtenido de esta manera e incluyendo términos de hasta tercer orden en el parámetro de perturbación λ es (Passeggi 1975):

$$H_{eff} = P_o \left\{ \lambda V + \lambda^2 \Sigma'_\mu \frac{V P_\mu V}{(\varepsilon_\mu - \varepsilon_o)} + \lambda^3 \Sigma'_{\mu,\nu} \frac{V P_\mu V P_\nu V}{(\varepsilon_\mu - \varepsilon_o)(\varepsilon_\nu - \varepsilon_o)} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \lambda^3 \Sigma'_\mu \frac{V P_o V P_\mu V}{(\varepsilon_\mu - \varepsilon_o)^2} + \ldots \right\} P_o \qquad (4.1)$$

donde P_o y P_μ son respectivamente los operadores de proyección (Messiah, 1962) sobre los subespacios definidos por las autofunciones de los niveles cristalinos Γ_o y Γ_μ cuyas energías son ε_o y ε_μ :

$$P_o \equiv \Sigma_\gamma \; | \Gamma \; \gamma > < \Gamma \; \gamma \; |$$

$$P_\mu \equiv \Sigma_{\gamma_\mu} \; | \Gamma_\mu \; \gamma_\mu > < \Gamma_\mu \; \gamma_\mu \; | \qquad (4.2)$$

Reemplazando en (4.1) y utilizando el subíndice 'a' para distinguir el nivel Γ_o sobre el cual proyectamos de otros que transformen de igual manera, obtenemos la siguiente expresión:

$$H_{eff} = \Sigma_{\gamma_o \; \gamma'_o} | a \; \Gamma_o \; \gamma_o > < a \; \Gamma_o \; \gamma'_o | \; A^{(a \, \Gamma_o)}_{\gamma_o \; \gamma'_o} \qquad (4.3a)$$

con

$$A^{(a \, \Gamma_o)}_{\gamma_o \; \gamma'_o} = < a \; \Gamma_o \; \gamma_o | \; \lambda V - \lambda^2 \Sigma'_\mu \frac{V P_\mu V}{(\varepsilon_\mu - \varepsilon_o)^2} + \ldots | a \; \Gamma_o \; \gamma'_o > \qquad (4.3b)$$

Este es un hamiltoniano efectivo que contiene en principio n^2 coeficientes (n = dimensional de Γ_o), número que puede ser reducido considerando las propiedades de simetría del sistema. Estas serán incluídas utilizando la teoría de operadores tensoriales irreducibles (Fano y Racah, 1959; Griffith, 1962; Dobosh, 1971). El conocimiento de las propiedades de transformación fren-

te a las operaciones del grupo de simetría G del sistema permite establecer relaciones entre elementos de matriz a través del teorema de Wigner-Eckart, generalizado a grupos finitos de simetría por Koster (1958). Este establece que los elementos de matriz de un operador $V_\gamma^{(\Gamma)}$, que transforma ante las operaciones de G de la misma manera que la γ-ésima componente de una base de autofunciones para la representación irreducible Γ, evaluados entre autofunciones que transforman como las componentes de representaciones irreducibles Γ' y Γ'', satisfacen la siguiente relación:

$$< \Gamma' \quad \gamma' \mid V_\gamma^{(\Gamma)} \mid \Gamma'' \quad \gamma'' > = (-1)^{2\Gamma} \left[\Gamma'\right]^{1/2} (-1)^{\Gamma'-\gamma'} \times$$

$$\times \sum_k < \Gamma' \,||V^{(\Gamma)}||\, \Gamma'' >_k V_k \begin{pmatrix} \Gamma' & \Gamma'' & \Gamma \\ -\gamma' & \gamma'' & \gamma \end{pmatrix} \qquad (4.4)$$

donde $[\Gamma']$ indica la dimensión de la representación Γ', $(-1)^{2\Gamma}$ y $(-1)^{\Gamma'-\gamma'}$ son factores de fase para los cuales adoptamos la convención de Dobosh (1971), los coeficientes V_k son proporcionales a los coeficientes de acople de representaciones irreducibles:

$$V_k \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' & \Gamma'' \\ \gamma & \gamma' & -\gamma'' \end{pmatrix} = (-1)^{2\Gamma'} (-1)^{\Gamma''-\gamma''} \left[\Gamma''\right]^{-1/2} <\Gamma\ \Gamma'\ (k\Gamma'')\ \gamma'' \mid \Gamma\gamma, \Gamma'\gamma' \qquad (4.5)$$

y $< \Gamma' \,||\, V^{(\Gamma)} \,||\, \Gamma'' >_k$ son los elementos de matriz reducidos del operador $V^{(\Gamma)}$. El subíndice k toma en cuenta la posibilidad de que la representación irreducible Γ esté contenida más de una vez en la descomposición del producto directo $\Gamma' \times \Gamma''$ (este caso no se presenta nunca en el grupo de simetría esférico y este subíndice es suprimido tanto en los elementos de matriz reducidos como en los símbolos 3-j, proporcionales a los coeficientes V, Rotemberg et al., 1959). Un operador con las propiedades de transformación mencionadas se denomina operador tensorial irreducible, y sus elementos de matriz entre dos subespacios de autofunciones Γ' y Γ'' están completamente definidos especificando sólo n_k constantes, donde n_k es el número de veces que Γ está contenido en $\Gamma' \times \Gamma''$. Definiremos ahora un tipo particular de operadores tensoriales irreducibles $U(\Gamma', \Gamma'')_\gamma^{(k\Gamma)}$ especificando sus elementos de matriz reducidos:

$$< \Gamma_a \,||\, U\,(\,\Gamma',\ \Gamma'')^{(k\Gamma)} \,||\, \Gamma_b >_k \;= \qquad (4.5)$$

$$= \delta\ (\Gamma_a\ ,\ \Gamma')\ \delta\ (\ \Gamma''\ ,\ \Gamma_b)\ \delta_{kk'}\ (-1)^{2\Gamma''} \left|\overline{\Gamma}\right|^{1/2} \left|\overline{\Gamma'}\right|^{-1/2}$$

Los operadores $|\ \Gamma_o\ \gamma_o >< \Gamma_o\ \gamma_o'\ |$ de la expresión (4.3a) o, en forma general, cualquier operador $|\ \Gamma'\ \gamma' >< \Gamma''\ \gamma''\ |$ puede expresarse en función de operadores tensoriales irreducibles $U\ (\Gamma',\ \Gamma'')^{(k\Gamma)}_{\gamma}$:

$$|\Gamma'\ \gamma' >< \Gamma''\ \gamma''\ | \equiv \Sigma_{n\Gamma\gamma} \left|\overline{\Gamma}\right|^{1/2} (-1)^{2\Gamma'}\ (-1)^{\Gamma-\gamma}\ V_n \begin{pmatrix} \Gamma' & \Gamma'' & \Gamma \\ \gamma' & \gamma'' & \gamma \end{pmatrix} U(\Gamma',\ \Gamma'')^{(k\Gamma)}_{\gamma}; \qquad (4.6)$$

esta expresión puede comprobarse comparando los elementos de matriz de ambos miembros.

Efectuando la sustitución de (4.6) en la ecuación (4.3a) se obtiene un hamiltoniano efectivo expresado en función de operadores tensoriales irreducibles $U\ (\ \Gamma_o,\ \Gamma_o)^{(k\Gamma)}_{\gamma}$ que actúan dentro del multiplete de niveles Γ_o . En el caso de simetría esférica las autofunciones de cada nivel están clasificadas de acuerdo con los números cuánticos J,M y el rol de los operadores $U(,\ J,\ J)^{(K)}_{Q}$ lo desempeñan los operadores de momento angular $O^{(K)}_{Q}(J)$ utilizados por Stevens (1952) para la formulación de hamiltonianos equivalentes dentro del un multiplete de niveles J. La relación equivalente a la ecuación (4.6) en simetría esférica es:

$$|JM >< JM'| \equiv \Sigma_{k'\ q'}\ (-1)^{J-M}\ (2k'+1) \begin{pmatrix} J & J & k' \\ M & -M' & q' \end{pmatrix} < J|| \ O^{(k')} \,||\, J> \theta^{(k')}_{q'}\ (J) \qquad (4.7)$$

utilizando la normalización de los operadores dada por Smith y Thornley (1966).

Para algunas representaciones irreducibles del grupo cúbico (O^{*}_{h}) puede establecerse un isomorfismo entre las autofunciones $|\ \Gamma_o\ \gamma_o >$ clasificadas de acuerdo a componentes de la representacion irreducible Γ_o y autofunciones de momento angular $|\ S\ M\ >$ que tienen las mismas propiedades de transformación. En particular puede realizarse en un doblete Γ_7 y en un cuadruplete Γ_8 asignado a cada nivel un spin ficticio $S = 1/2$ y $S = 3/2$

respectivamente. A través de este isomorfismo y utilizando la relación (4.7) se obtiene un hamiltoniano efectivo expresado en función de operadores que actúan sobre el spin ficticio S y que se denomina hamiltoniano de spin.

El problema que nos ocupa ahora es la determinación de los coeficientes del hamiltoniano efectivo (en cualquiera de sus formas) y del número de éstos que son independientes según las hipótesis que se planteen sobre su origen.

La expresión (4.3) indica que las contribuciones de primer órden están dadas por la proyección del hamiltoniano de perturbación sobre el subespacio definido por las autofunciones del nivel Γ_o, a través del operador $P_o V P_o$ (*) $P_o V P_\mu V P_\nu V P_o \ldots$; los cuales, utilizando la propiedad de los operadores de proyección: $P^2 = P$, pueden escribirse como productos de operadores de la forma $(P_\mu V P_\nu)$. Estos operadores, si V es un operador tensorial irreducible que transforma como la representación Γ, componente γ, pueden expresarse como una combinación lineal de operadores $U(\mu, \nu)^{(k\,\Gamma)}$ como demostramos a continuación.

Utilizando el desarrollo de los operadores de proyección P_μ dado por las ecuaciones (4.2) y (4.6) y el teorema de Wigner-Eckart (ec. 4.4) puede demostrarse la siguiente identidad:

$$P_\mu O^{(\Gamma)}_\gamma P_\nu \equiv \Sigma_{kn\Omega\omega} \Sigma_{\gamma'\gamma''} |\Gamma|^{1/2} |\Omega|^{1/2} (-1)^{2\mu} (-1)^{2\nu} \times$$

$$\times (-1)^{\Gamma-\gamma} (-1)^{\Omega-\omega} \langle \mu \,||\, O^{(\Gamma)} \,||\, \nu \rangle_k V_n \begin{pmatrix} \mu & \nu & \Omega \\ -\gamma' & \gamma'' & \omega \end{pmatrix} V_k \begin{pmatrix} \mu & \nu & \Gamma \\ -\gamma' & \gamma'' & \gamma \end{pmatrix} \qquad (4.9)$$

$$\times \; u^{(n\Omega)}_\omega(\mu,\nu)$$

y teniendo en cuenta la relación de ortogonalidad de los coeficientes V_k (Dobosh, 1971):

$$\Sigma_{\gamma'\,\gamma''} V_n \begin{pmatrix} \mu & \nu & \Gamma \\ -\gamma' & \gamma'' & \gamma \end{pmatrix} V_k \begin{pmatrix} \mu & \nu & \Omega \\ -\gamma' & \gamma'' & \omega \end{pmatrix} \delta_{k,n}\, \delta(\mu,\nu,\Gamma)\, \delta(\Gamma,\Omega)\, \delta(\gamma,\omega) \qquad (4.10)$$

resulta:

$$P_\mu O^{(\Gamma)}_\gamma P_\nu \equiv \delta(\mu,\nu,\Gamma) \Sigma_k (-1)^{2\nu} \langle \mu \,||\, O^{(\Gamma)} \,||\, \nu \rangle_k u(\mu,\nu)^{(k\,\Gamma)}_\gamma \qquad (4.11)$$

(*) y que en la evaluación de órdenes superiores de perturbación en los cuales intervienen otros niveles de energía, los operadores son de la forma $P_o V P_\mu V P_o$

donde δ (a, b, c) es igual a la unidad si la representación irreducible $\underline{a}$ está contenida en el producto directo b x c, y cero en cualquier otro caso.

El hamiltoniano de perturbación λV lo escribiremos en función de operadores irreducibles mixtos (Dobosh, 1971), invariantes en el grupo de simetría del sistema sin perturbar:

$$V = B^{(\Gamma)} \left| \underline{C}^{(\Gamma)} \times \underline{V}^{(\Gamma)} \right|_{a_1}^{(\Gamma)} \equiv B^{(\Gamma)} \left| \underline{\Gamma} \right|^{-1/2} \Sigma_q (-1)^{\Gamma - q} C_{-q}^{(\Gamma)} V_q^{(\Gamma)} \tag{4.12}$$

donde $V_q^{(\Gamma)}$ son operadores tensoriales irreducibles que transforman como la q-ésima componente de la representación irreducible Γ, $C_{-q}^{(\Gamma)}$ son funciones de los parámetros que describen la perturbación (campo magnético, deformaciones cristalinas, etc.) y que transforman como la representación conjugada, y $B^{(\Gamma)}$ es el coeficiente correspondiente.

El primer orden de perturbaciones da como resultado un hamiltoniano efectivo:

$$H_{eff} = \lambda P_o V P_o = B^{(\Gamma)} \left| \underline{\Gamma} \right|^{-1/2} \Sigma_q (-1)^{\Gamma - q} C_{-q}^{(\Gamma)} \delta(\Gamma_o, \Gamma_o, \Gamma) \times$$

$$\times \Sigma_k (-1)^{2\Gamma_o} \langle \Gamma_o \| V^{(\Gamma)} \| \Gamma_o \rangle u(\Gamma_o \Gamma_o)_q^{(k \Gamma)} \tag{4.13}$$

$$\equiv (-1)^{2\Gamma_o} B^{(\Gamma)} \Sigma_k \langle \Gamma_o \| V^{(\Gamma)} \| \Gamma_o \rangle_k \left| \underline{C}^{(\Gamma)} \times u(\Gamma_o \Gamma_o)^{(k\Gamma)} \right|_{a_1}^{(\Gamma_1)}$$

De la expresión (4.13) se concluye que el número de parámetros independientes, necesario para describir el primer orden de perturbaciones del hamiltoniano V, es igual al número de veces que la representación irreducible Γ está contenida en el producto directo de $\Gamma_o \times \Gamma_o$.

En el cálculo de órdenes superiores de perturbación aparecen sumatorias sobre las componentes de las representaciones irreducibles asociadas a cada uno de los niveles degenerados, indicadas implícitamente a través de los operadores de proyeccion P_μ. Estas sumatorias pueden ser efectuadas en forma simple sustituyendo los productos $(P_\mu V P_\nu)$ por operadores $U(\mu, \nu)_\gamma^{(k \Gamma)}$ y utilizando las propiedades de conmutación de estos últimos:

$$\left[u^{(k_1\gamma_1)}(\alpha_1\beta_1)_{m_1} , u^{(k_2\gamma_2)}(\alpha_2\beta_2)_{m_2} \right] = \left[\gamma_1, \gamma_2 \right]^{1/2} \times$$

$$\times \{ \delta(\alpha_2\beta_1)(-1)^{2\beta_2} \Sigma_{k\ell\Gamma M} \left[\Gamma \right]^{1/2} (-1)^{\Gamma-M} V_k \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \Gamma \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} (-1)^{(\gamma_1+\beta_2+\Gamma)\ell}$$

$$W \begin{pmatrix} \gamma_1(k) & \gamma_2 & \Gamma(\ell) \\ \beta_2(k_2) & \alpha_1 & \beta_1(k_1) \end{pmatrix} u^{(\ell\Gamma)}(\alpha_1\beta_2)_M -$$

$$- \delta(\alpha_1\beta_2)(-1)^{2\beta_1} \Sigma_{k\ell\Gamma M} \left[\Gamma \right]^{1/2} (-1)^{\Gamma-M} V_k \begin{pmatrix} \gamma_2 & \gamma_1 & \Gamma \\ m_2 & m_1 & -M \end{pmatrix} (-1)^{(\alpha_2+\beta_1+\Gamma)\ell}$$

$$W \begin{pmatrix} \gamma_2(k) & \gamma_1 & \Gamma(\ell) \\ \beta_1(k_1) & \alpha_2 & \alpha_1(k_2) \end{pmatrix} u^{(\ell\Gamma)}(\alpha_2\beta_1)_M \qquad (4.14)$$

los coeficientes W han sido tabulados por Dobosh para el grupo O_h^*.

Este método ha sido desarrollado por Wybourne (1967) para el grupo esférico y lo hemos extendido a grupos finitos de simetría (Tovar, 1974). Así por ejemplo, la contribución en segundo orden del hamiltoniano (4.12) da origen a un hamiltoniano efectivo:

$$H_{eff}^{(2)} = \Sigma_{k\ell\gamma} K(\Gamma,\Gamma, k\ell\gamma) \left[\left[C^{(\Gamma)} \times C^{(\Gamma)} \right]^{(k\gamma)} \times u(\Gamma_o, \Gamma_o)^{(\ell\gamma)} \right]_{a_1}^{(\Gamma_1)} \qquad (4.15a)$$

con:

$$K(\Gamma, \Gamma; k\ell\gamma) = (-1)^{(2\Gamma_o+\gamma)} \left[\left[\Gamma_o \right] \left[\gamma \right]^{1/2} \left[\Gamma \right] \right]^{-1} (E_\mu - E_o)^{-1} \times$$

$$\times \Sigma_{pp'} (-1)^{(\Gamma_o+\Gamma_\mu+\Gamma)} p \langle \Gamma_o || V^{(\Gamma)} || \Gamma_\mu \rangle_{p'} \langle \Gamma_o || V^{(\Gamma)} || \Gamma_\mu \rangle_p^* \times \qquad (4.15b)$$

$$\times \left[1 + (-1)^{(2\Gamma+\gamma)k} \right] W \begin{pmatrix} \Gamma(k) & \Gamma & \gamma(\ell) \\ \Gamma_o(p) & \Gamma_o & \Gamma_\mu(p') \end{pmatrix} \times e^{i\varphi} | B^{(\gamma)} |^2$$

y, si el hamiltoniano de perturbación λV contiene dos contribuciones:

$$\lambda V = B^{(\gamma)} \left| \bar{\gamma} \right|^{-1/2} \Sigma_q (-1)^{\gamma-q} C^{(\gamma)}_{-q} V^{(\gamma)}_q + B^{(\gamma')} \left| \bar{\gamma}' \right|^{-1/2} \Sigma_{q'} (-1)^{\gamma'-q'} C^{(\gamma')}_{-q'} V^{(\gamma')}_{q'} \quad , \tag{4.16}$$

los términos de segundo orden cruzados son representados por el hamiltoniano efectivo:

$$H^{(2)}_{eff} = \Sigma_{\ell K \Gamma} K(\gamma\gamma' \; ; \; k \ell \Gamma) \left| \left[C^{(\gamma)} \times C^{(\gamma')} \right]^{(k\Gamma)} \times u \, (\Gamma_o \, \Gamma_o)^{(\ell\Gamma)} \right|^{(\Gamma_1)}_{a_1} \quad ,$$

con:

$$K(\gamma\gamma' \; ; \; k \, \ell\Gamma) = (-1)^{(2\Gamma_o+\Gamma)\ell} \left| \bar{\Gamma}_o \right| \left| \bar{\Gamma} \right|^{1/2} \left| \bar{\gamma}, \gamma' \right|^{-1/2} (E_\mu - E_o)^{-1} \times \tag{4.17}$$

$$\times \Sigma_{pp'} W \begin{Bmatrix} \gamma(k) & \gamma' & \Gamma(\ell) \\ \Gamma_o(p') & \Gamma_o & \Gamma_\mu(p) \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \Big\{ (-1)^{(\Gamma_o+\Gamma_\mu+\gamma')p'} < \Gamma_o || V^{(\gamma)} || \Gamma_\mu >_p < \Gamma_o || V^{(\gamma')} || \Gamma_\mu >^*_{p'} \, e^{i\varphi'} B^{(\gamma)} B^{(\gamma')*} +$$

$$+ (-1)^{(\Gamma_o+\Gamma_\mu+\gamma)p} (-1)^{(\gamma+\gamma'+\Gamma)k} < \Gamma_o || V^{(\gamma)} || \Gamma_\mu >^*_p < \Gamma_o || V^{(\gamma')} || \Gamma_\mu >_{p'} \times$$

$$\times e^{i\varphi} B^{(\gamma)*} B^{(\gamma')} \, sg \, W \Big\}$$

En las ecuaciones (4.16) y (4.17) hemos utilizado la siguiente propiedad de los elementos de matriz reducidos de los operadores $V^{(\Gamma)}_\gamma$

$$\left| \bar{\Gamma}_\mu \right|^{1/2} B^{(\Gamma)} < \Gamma_\mu || V^{(\Gamma)} || \Gamma_o >_k =$$

$$= e^{i\varphi} B^{(\Gamma)*} (-1)^{(\Gamma_o+\Gamma_\mu+\Gamma)k} (-1)^{2\Gamma_\mu} \left| \bar{\Gamma}_o \right|^{1/2} < \Gamma_o || V^{(\Gamma)} || \Gamma_\mu >^*_k$$

válida si:

$$\left[C^{(\Gamma)}_q \right]^* = e^{i\varphi} (-1)^{\Gamma-q} C^{(\Gamma)}_{-q} \quad .$$

(Sg W) es una variable que adopta los valores -1 ó +1 según que el coeficiente W cambie o no de signo ante una permutación de dos de sus columnas.

4.2 - ESTIMACION COEFICIENTE ZEEMAN

El hamiltoniano Zeeman microscópico, escrito en función de operadores monoelectrónicos es:

$$H_z = \Sigma_i \; \mu_B \bar{H} \; . \; (\bar{\ell}_i + 2 \bar{s}_i) \; , \tag{4.19}$$

y puede expresarse en la notación de la ecuación (4.12) teniendo en cuenta que las proyecciones del campo magnético transforman como las componentes de la representación irreducible Γ_4 del grupo cúbico:

$$H_z = B^{(\Gamma_4)} \left[\bar{C}^{(\Gamma_4)} \times V^{(\Gamma_4)} \right]^{(\Gamma_1)}_{a_1} \tag{4.20}$$

con:

$$\begin{aligned} B^{(\Gamma_4)} &= (-\sqrt{3}) \; \mu_B \\ C_0^{(\Gamma_4)} &= H_z \qquad\qquad C_{\pm 1}^{(\Gamma_4)} = \mp (1/\sqrt{2}) \; H_{+/-} \\ V_0^{(\Gamma_4)} &= \Sigma_i \; (\ell_{iz} + 2 \, s_{iz}) \\ V_{\pm 1}^{(\Gamma_4)} &= \Sigma_i \; (\ell_i^{+/-} + 2 \, s_i^{+/-}) \end{aligned} \tag{4.21}$$

El hamiltoniano efectivo que representa las correcciones en primer orden de perturbaciones a la energía de los niveles de los multipletes Γ_7 y Γ_8 es (ver # 4.1):

$$H_{eff}^{(1)} = \Sigma_{\ell=1}^{n_\ell} K_\ell \left[\bar{C}^{(\Gamma_4)} (H) \times U(\Gamma_o, \Gamma_o)^{(k \, \Gamma_4)} \right]^{(\Gamma_1)}_{a_1} \tag{4.22}$$

donde n_ℓ es el número de veces que Γ_4 está contenida en el producto directo $\Gamma_o \times \Gamma_o$, ($\Gamma_o = \Gamma_7$ o Γ_8). Dentro del doblete Γ_7 es suficiente un solo coeficiente para describir el efecto Zeeman en primer orden ($\Gamma_7 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + \underline{1} \; \Gamma_4$) y en el cuadruplete Γ_8, en cambio, son necesarios dos ($\Gamma_8 \times \Gamma_8 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \underline{2} \; \Gamma_4 + 2 \; \Gamma_5$).

El hamiltoniano (4.22) puede transformarse en un hamiltoniano de spin, estableciendo un isomorfismo entre sus operadores y operadores tensoriales irreducibles mixtos (Judd, 1963) en las variables de spin ficticio y campo magnético:

$$\left[C^{(\Gamma_4)} (H) \times U(\Gamma_7, \Gamma_7)^{(\Gamma_4)} \right]^{(\Gamma_1)}_{a_1} \rightarrow \sqrt{2} \quad X^{(0)}_{1g}(S^1H^1) \tag{4.23a}$$

$$\left[C^{(\Gamma_4)} (H) \times U(\Gamma_8, \Gamma_8)^{(1\Gamma_4)} \right]^{(\Gamma_1)}_{a_1} \rightarrow (-1/\sqrt{15})\, X^{(0)}_{1g}(S^1H^1) \tag{4.23b}$$

$$\left[C^{(\Gamma_4)} (H) \times U(\Gamma_8, \Gamma_8)^{(2\Gamma_4)} \right]^{(\Gamma_1)}_{a_1} \rightarrow (-2/3\sqrt{5})\, X^{(4)}_{1g}(S^3H^1) \tag{4.23c}$$

El hamiltoniano así obtenido permite calcular las contribuciones a los coeficientes de los términos lineales en H de los hamiltonianos de spin planteados en el capítulo anterior:

$$H_S = -\sqrt{3}\,\mu_B \left[g + B\,\mu_B^2 |H|^2 \right] X^{(0)}_{1g}(S^1H^1) + (2\sqrt{3}/5)\,\mu_B^3 A\, X^{(4)}_{1g}(S^1H^3) \tag{4.24}$$

para el doblete Γ_7 (# 3.1.1.) y

$$H_S = \mu_B A^{(0)}_{1g}(1,1)\, X^{(0)}_{1g}\, S^1H^1) + \mu_B A^{(4)}_{1g}\, (3,1)\, X^{(4)}_{1g}\, (S^3H^1)$$

$$+ \mu_B^2 A^{(0)}_{1g}\, (2,2)\, X^{(0)}_{1g}\, (S^2H^2) + \mu_B^2 A^{(4)}_{1g}(2,2)\, X^{(4)}_{1g}\, (S^2H^2) \tag{4.25}$$

para el cuadruplete Γ_8 (#3.1.2).

Los coeficientes no nulos son, en esta aproximación:

$$g = (2/3\mu_B)\, B^{(\Gamma_4)} < \Gamma_7 \,||\, V^{(\Gamma_4)} \,||\, \Gamma_7 > , \tag{4.26a}$$

$$A^{(0)}_{1g}(1,1) = (2/\sqrt{15}\,\mu_B)\, B^{(\Gamma_4)} < \Gamma_8 \,||\, V^{(\Gamma_4)} \,||\, \Gamma >_1 \tag{4.26b}$$

$$A^{(4)}_{1g}(3,1) = (4/3\sqrt{15}\,\mu_B)\, B^{(\Gamma_4)} < \Gamma_8 \,||\, V^{(\Gamma_4)} \,||\, \Gamma_8 >_2 . \tag{4.26c}$$

y los elementos de matriz reducidos involucrados en estas ecuaciones pueden calcularse a partir de:

$$< \Gamma_7 || V^{(\Gamma_4)} || \Gamma_7 > = (-\sqrt{3})\, M_{11} \quad , \tag{4.27a}$$

$$< \Gamma_8 || V^{(\Gamma_4)} || \Gamma_8 >_1 = (3/2\sqrt{5})(M_{33} + 3\, M_{22}) \quad , \tag{4.27.b}$$

$$< \Gamma_8 || V^{(\Gamma_4)} || \Gamma_8 >_2 = (3/2\sqrt{5})(3\, M_{33} - M_{22}) \quad , \tag{4.27c}$$

con:

$$M_{11} = < \Gamma_7\ \alpha'' \mid V_o^{(\Gamma_4)} \mid \Gamma_7\ \alpha'' > \tag{4.28a}$$

$$M_{22} = < \Gamma_8\ \kappa \mid V_o^{(\Gamma_4)} \mid \Gamma_8\ \kappa > \tag{4.28b}$$

$$M_{33} = < \Gamma_8\ \lambda \mid V_o^{(\Gamma_4)} \mid \Gamma_8\ \lambda > \tag{4.28c}$$

La forma de evaluar los elementos de matriz (4.28) depende del grado de conocimiento que se tenga de las autofunciones $\mid \Gamma\ \gamma >$ intervinientes y/o de la precisión con que se desee realizar la estimación. Si los niveles Γ_7 y Γ_8 pueden considerarse provenientes exclusivamente de un multiplete $J = 15/2$, M_{11} (y consecuentemente g) puede calcularse directamente pues las autofunciones del doblete Γ_7 no dependen del parámetro x de campo cristalino:

$$\mid \Gamma_7\ \alpha'' > = (1/\sqrt{192})(\sqrt{77}\ \mid 13/2 > + \sqrt{65}\ \mid 5/2 > - \sqrt{39}\ \mid -3/2 > - \sqrt{11}\ \mid -11/2 >)$$

y es:

$$M_{11} = (17/6)\, g_J \quad ; \quad g = (17/3)\, g_J$$

donde g_J es el factor de Landé del multiplete (# 2.4). En ausencia de mezcla con términos espectroscópicos excitados, el factor correspondiente al estado fundamental del ión Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$) es $g_J = 4/3$ y por lo tanto $g_{\Gamma_7} = 7.555...$ La reducción de g_J calculada a través de la interacción spin-órbita es del 0.6% (# 2.5) y el factor g esperado es 7.510.

El cálculo de los parámetros correspondientes al nivel Γ_8 fundamental requiere conocer además el parámetro x de campo cristalino pues de él dependen las autofunciones del nivel (existen tres cuadrupletes Γ_8 en la descomposición de $J = 15/2$). Tomando las autofunciones de LLW (1962) para $x = 0.60$ resulta:

$$M_{22} = + 5.03\, g_J \quad ; \quad M_{33} = + 0.960\, g_J$$

y tomando $g_J = 1.325$ (# 2.5) se puede estimar:

$$\Delta_{1g}^{(0)}(1,1) = - 7.367$$

$$\Delta_{1g}^{(4)}(3,1) = + 0.658$$

El conocimiento de los parámetros Zeeman dentro del multiplete Γ_8 permite determinar el valor de x dentro de los límites en los cuales es válido despreciar los efectos de mezcla de J diferentes. Así lo hace Low(1960) estimando a partir de sus resultados de rpe un valor $x = 0.59$. Cuando las diferencias involucradas son del orden del 1% es necesario tener en cuenta los multipletes excitados.

Las mezclas con multipletes de J diferente inducen modificaciones a los factores giromagnéticos y Alt'shuler et al. (1969) evalúan los elementos de matriz Zeeman entre autofunciones obtenidas diagonalizando simultáneamente dentro del término ^6H los hamiltonianos spin-órbita y de campo cristalino. (Los parámetros cristalinos calculados a partir del espectro óptico corresponden a $W = 1.515$ y $x = 0.031$). Los parámetros lineales del hamiltoniano efectivo calculados con los elementos de matriz así evaluados son los que presentan mejor acuerdo con los resultados experimentales y están indicados en la tabla 4.1 . La corrección de estos valores por mezclas con el término ^4I, traduciéndolas en una reducción uniforme de 0.6% de los factores giromagnéticos, disminuyen el acuerdo logrado.

El cálculo de segundo orden de perturbaciones da origen a términos cuadráticos en campo magnético en el hamiltoniano. Estos son medibles a través de rpe sólo en el cuadruplete Γ_8 pues en el doblete el único término posible es de orden cero en el spin ficticio y da lugar a un desplazamiento idéntico para las dos componentes. El hamiltoniano efectivo correspondiente al cuadruplete es (4.15):

$$H_{eff}^{(2)} = \Sigma_{\ell n} K_1 (\ell\Gamma) \left| \left[C^{(\Gamma_4)}(H) \times C^{(\Gamma_4)}(H) \right]^{(\Gamma)} \times U(\Gamma_8\Gamma_8)^{(\ell\Gamma)} \right|_{a_1}^{(\Gamma_1)} \qquad (4.29)$$

donde el subíndice ℓ se utiliza cuando Γ está contenido más de una vez en el producto directo $\Gamma_8 \times \Gamma_8$ y los productos

$$\left[C^{(\Gamma_4)}(H) \times C^{(\Gamma_4)}(H) \right]_{\gamma}^{(\Gamma)}$$

se forman, utilizando la relación:

$$\left[C^{(\Gamma')} \times C^{(\Gamma'')} \right]^{(K\Gamma)}_{\gamma} = \Sigma\, (-1)^{2\Gamma''}\, (-1)^{\Gamma-\gamma} \left[\Gamma \right]^{1/2} V_k \begin{pmatrix} \Gamma' & \Gamma'' & \Gamma \\ \gamma' & \gamma'' & -\gamma \end{pmatrix} C^{(\Gamma')}_{\gamma'}\, C^{(\Gamma'')}_{\gamma''} \tag{4.30}$$

Si consideramos únicamente mezclas entre el cuadruplete fundamental y el doblete Γ_7 es:

$$K_1^{(\ell\Gamma)} = \frac{\left[\Gamma_8\right]\left[\Gamma\right]^{1/2}\left[\Gamma\right]^{-1}}{\Delta} (-1)^{(2\Gamma_8+\Gamma)} (-1)^{(\Gamma_7+\Gamma_8+\Gamma_4)} \times$$
$$\times \left| B^{(\Gamma_4)} < \Gamma_8 || V^{(\Gamma_4)} || \Gamma_7 > \right|^2 W \begin{Bmatrix} \Gamma_4 & \Gamma_4 & \Gamma(\ell) \\ \Gamma_8 & \Gamma_8 & \Gamma_7 \end{Bmatrix} \tag{4.31}$$

donde los símbolos W son tomados de las tablas de Dobosh (1972);

$$< \Gamma_8 || V^{(\Gamma_4)} || \Gamma_7 >$$

es el elemento de matriz reducido de la interacción Zeeman entre el cuadruplete y el doblete y $\Delta = E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8}$. El elemento de matriz reducido puede calcularse en función del elemento de matriz M_{12} definido por:

$$< \Gamma_8 || V^{(\Gamma_4)} || \Gamma_7 > = \sqrt{3}\, M_{12} = \sqrt{3} < \Gamma_7\ \alpha'' \mid V_o^{(\Gamma_4)} \mid \Gamma_8\ \nu > . \tag{4.32}$$

Del análisis de los coeficientes W involucrados en (4.31) se concluye que existen sólo tres parámetros $K_1(\ell\Gamma)$ no nulos correspondientes a $(\ell\Gamma) = \Gamma_3$, $(2\Gamma_5)$ y Γ_1 en concordancia con las restricciones al hamiltoniano de spin. El operador correspondiente a Γ_1 es $X^{(0)}_{1g}(S) = 1$, no incluído en (4.25) pues sus elementos de matriz representan desplazamientos iguales para los cuatro niveles del cuadruplete. Sólo dos dan contribuciones medibles por rpe y corresponden a las combinaciones lineales de operadores de spin de segundo orden que transforman como Γ_3 y Γ_5 respectivamente. Las expresiones calculadas para $K_1(\ell\Gamma)$ son:

$$K_1(\Gamma_3) = -K_1(2\Gamma_5) = \sqrt{(3/2)}\, \mu_B^2\, |M_{12}|^2 / \Delta \tag{4.33}$$

y la equivalencia con la combinación lineal de parámetros $A_{1g}^{(n)}(2,2)$ medida es:

$$\left| \bar{A}_{1g}^{(0)}(2,2) + \sqrt{(2/3)}\, A_{1g}^{(4)}(2,2) \right| = (5/3\sqrt{3})\, \mu_B^{-2}\, K_1\, (\Gamma_3) \qquad (4.34)$$

obteniéndose a partir de los resultados experimentales dados en # 3.1.2:

$$M_{12}\,|^2 / \Delta = (0.816 \pm 0.056) \quad (1/cm^{-1})$$

El elemento de matriz M_{12} puede ser calculado a partir de las autofunciones de LLW con $x = 0.60$ asignando a este número un margen de error arbitrario de 2% similar a las discrepancias observadas en el cálculo de elementos de matriz dentro de cada nivel. Con este valor ($M_{12} = 2.620$) ha sido estimada la separación de energía entre el cuadruplete y el doblete:

$$\Delta = (8.4 \pm 0.9)\ cm^{-1}$$

El cálculo de perturbaciones en tercer orden da origen a términos cúbicos en campo magnético. Estos han podido ser medidos únicamente en el doblete Γ_7 y las siguientes expresiones han sido derivadas para sus parámetros A y B (ecuación 4.24) considerando exclusivamente mezclas con el cuadruplete más cercano (Salva y Tovar, 1975)

$$\begin{aligned} A &= (9/2)\ |\ M_{12} / \Delta\ |^2\ (M_{22} - M_{33}/3) \\ B &= (-1/5)|\ M_{12} / \Delta\ |^2\ (M_{22} - 3\,M_{33} + 10\,M_{11}) \end{aligned} \qquad (4.35)$$

donde los elementos de matriz M_{11}, M_{22} M_{33} y M_{12} ya han sido definidos a través de las ecuaciones (4.28) y (4.32). Δ es la separación de energía entre los niveles Γ_7 y Γ_8.

Utilizando los valores de M_{11}, M_{22} y M_{33} obtenidos directamente de los resultados experimentales para los parámetros del hamiltoniano de spin lineales en campo magnético, el valor de M_{12} estimado anteriormente y el valor medido de A (#3.1.1) se obtiene una determinación indirecta de la separación de energía :

$$\Delta = (8.4 \pm 0.4)\ cm^{-1}$$

en perfecto acuerdo con el valor obtenido de los parámetros Zeeman de segundo orden del nivel Γ_8.

Como se concluye de las ecuaciones (4.35) los coeficientes A y B no son independientes en esta aproximación y utilizando

$$| M_{12} / \Delta |^2 = (0.097 \quad 0.004)\ (1/cm^{-2}) ,$$

determinado a partir del valor experimental de A, es posible estimar B, y hemos calculado las siguientes contribuciones isotrópicas al factor giromagnético del doblete Γ_7:

$$B\,\beta^2\,H^2\,\Big|_{\text{banda Q}} = -0.022 \pm 0.002$$

$$B\,\beta^2\,H^2\,\Big|_{\text{banda X}} \simeq -0.001$$

compatibles con los datos experimentales obtenidos en 35 y 9 GHz

La separación entre los dos niveles de menor energía de Dy^{3+} en CaF_2 ha sido determinada también a partir de experimentos ópticos y a través de la intensidad de la línea rpe del doblete excitado Γ_7 en función de la temperatura (Bierig y Weber, 1963). Todos estos valores, indicados en la tabla 4.2, muestran un excelente acuerdo con nuestra determinación.

En cambio existe una apreciable discrepancia con la separación de energía dada por Low (1964)($\Delta = 7.3 \pm 0.2\ cm^{-1}$) a partir de sus datos de transiciones rpe entre el cuadruplete y el doblete observadas a grandes campos magnéticos. Con el objeto de examinar el origen de la misma hemos recalculado Δ diagonalizando la matriz Zeeman, incluyendo simultáneamente los seis niveles y, utilizando los datos citados por Low, hemos obtenido $\Delta = 9.2\ cm^{-1}$ en lugar de $7.3\ cm^{-1}$. La diferencia se debe presumiblemente a no haber tenido en cuenta, en el trabajo original, la mezcla de ambos niveles pues el segundo valor es compatible con esta suposición.

Mencionaremos finalmente que la inclusión de otros niveles cristalinos en el cálculo por perturbaciones de los parámetros A y B afectan en sólo 1-2% los resultados obtenidos.

NOTA: Los valores citados por Salva y Tovar (1975) difieren de los presentados en este trabajo debido a que mediciones posteriores han permitido efectuar mejor determinación del parámetro A del hamiltoniano (3.4).

Tabla 4.1 Coeficientes del hamiltoniano de spin lineales en campo magnético

Coeficiente	Diagonalización en multiplete $^6H_{15/2}$		Diagonalización término ^6H		Experimental
	x = 0.6 g_J = 4/3	x = 0.603 g_J = 1.325	x = 0.60 g_J = 4/3	x = 0.603 g_J = 1.325	
$g\ (\Gamma_7)$	7.555	7.510	7.46	7.41	7.46(3)
$A_{1g}^{(0)}(1,1)_{\Gamma_8}$	- 7.413	- 7.367	- 7.362	- 7.316	- 7.356(20)
$A_{1g}^{(4)}(1,1)_{\Gamma_8}$	0.662	0.658	0.612	0.608	0.612(5)

Tabla 4.2 Separación de energía $\Delta = E(\Gamma_7) - E(\Gamma_8)$.

Método	Valor experimental(cm^{-1})	Referencia
Intensidad línea rpe	8.5 ± 1.0	(a)
Rpe a campos altos	† 7.3 ± 0.2	(b)
Fluorescencia	8	(c)
Termoluminiscencia	8.3 ± 1.0	(d)
Anisotropía factor g	8.4 ± 0.4	(*)

(a) Bierig y Weber (1963)
(b) Low (1964)
(c) Alt'shuler et al. (1969)
(d) Kiss y Staebler (1965)
(*) Este trabajo
† Recalculando con los datos experimentales de la referencia se obtiene: $\Delta = 9.2\ cm^{-1}$.

4.3. CALCULO COEFICIENTES SPIN-RED

El hamiltoniano órbita-red, escrito en función de operadores de momento angular, válido en un multiplete de J definido es:

$$H_{or} = \sum_{i,\alpha,n,\xi,\eta} G_i^{(n)(\xi,\eta)} \; O_{i,\alpha}^{(n)\xi}(J) \; \varepsilon_{i,\alpha}^{\eta} \tag{4.36a}$$

y, reagrupando sus términos puede expresarse:

$$H_{or} = \sum_{i,\eta} \left[\varepsilon^{(i)\eta} \times \Omega^{(i)\eta} \right]_{a_1}^{(\Gamma_1)} \tag{4.36b}$$

con:

$$\Omega_{\alpha}^{(i)\eta} = \sum_{n,\xi} G_i^{(n)(\xi,\eta)} \; O_{i\alpha}^{(n)\xi}(J) \tag{4.36c}$$

Este hamiltoniano tiene elementos de matriz no nulos entre las autofunciones del cuadruplete Γ_8 y da lugar, en primer orden de perturbaciones, a términos lineales en las deformaciones e independientes de campo magnético en el hamiltoniano spin-red (3.17), tomando como hamiltoniano de orden cero dentro del multiplete J fundamental al hamiltoniano de campo cristalino (2.4) y como perturbación la suma de las interacciones Zeeman y órbita-red. El cálculo en segundo orden origina tres tipos de contribuciones al hamiltoniano efectivo de cada nivel cristalino: términos cuadráticos en campo magnético ya analizados en # 4.1 ,términos cruzados lineales en campo magnético y deformaciones de la red (que corresponden a operadores de la forma $X_{i\,\alpha}^{(n)}(S^k H^1)$ en el hamiltoniano spin-red), y términos cuadráticos en las deformaciones que, teniendo en cuenta que los elementos de matriz de la interacción órbita-red son menores que los de la interacción Zeeman, despreciamos en la formulación del hamiltoniano efectivo.

Describiremos a continuación el cálculo de coeficientes del hamiltoniano spin red para el caso de deformaciones tetragonales (ε_{3g}) solamente, puesto que para deformaciones trigonales (ε_{5g}), es completamente análogo.

El hamiltoniano efectivo correspondiente a primer orden de perturbaciones en el cuadruplete Γ_8 es:

$$H_{eff}^{(1)} = K_{3g} \left[\varepsilon^{(3g)} \times U(\Gamma_8,\Gamma_8)^{(3g)} \right]_{a_1}^{(\Gamma_1)} \tag{4.37}$$

$$\equiv B_{3g}^{(2)}(2,0) \sum_{\alpha} \langle \Gamma_3\, \alpha\, ; \Gamma_3\, \alpha \,|\, \Gamma_1\, a_1 \rangle \, X_{3g,\alpha}^{(2)}(S^2 H^0) \; \varepsilon_{3g,\alpha}$$

y sus coeficientes, en función de los elementos de matriz reducidos de la interacción órbita-red son:

$$B^{(2)}_{3g}(2,0) = (-1/3)\ K_{3g} = (\sqrt{2}/3)\langle \Gamma_8 \| \Omega^{(3g)} \| \Gamma_8 \rangle \ , \qquad (4.38)$$

siendo:

$$\langle \Gamma_8 \| \Omega^{(\Gamma_3)} \| \Gamma_8 \rangle = \sqrt{2}\ \langle \Gamma_8 \kappa \mid \Omega_\theta \mid \Gamma_8 \kappa \rangle \ ; \qquad (4.39)$$

en el doblete Γ_7 los elementos de matriz de la interacción órbita-red son nulos.

El hamiltoniano efectivo apropiado para describir las correcciones de segundo orden de perturbaciones que involucran productos cruzados de elementos de matriz Zeeman y órbita-red es:

$$H^{(2)}_{eff} = \sum_{1,\Gamma} K_1(\Gamma_3,\Gamma_4;1\Gamma) \left[\left[C^{(\Gamma_4)}(H) \times U(\Gamma_0,\Gamma_0)^{(1\Gamma)}\right]^{(\Gamma_3)} \times \varepsilon^{(\Gamma_3)}\right]^{(\Gamma_1)}_{a_1}$$

$$\equiv \mu_B \sum_{n,k} B^{(n)}_{3g}(k,1) \sum_\alpha \langle \Gamma_{3\alpha}\ \Gamma_{3\alpha} | \Gamma_1 a_1 \rangle\ X^{(n)}_{3g\alpha}(S^k H^1)\ \varepsilon_{3\sigma,\alpha} \qquad (4.40)$$

con $\Gamma_0 = \Gamma_7$, Γ_8, según corresponda. Los productos dobles de operadores U y funciones de campo magnético en (4.40) han sido puestos en correspondencia con operadores $X^{(n)}_{3g}(S^k H^1)$ obteniéndose contribuciones a los términos lineales en campo magnético del hamiltoniano spin-red (3.13). Los coeficientes $B^{(n)}_{3g}(k,1)$ del cuadruplete y $K^{(2)}_{3g}(1,1)$ del doblete se relacionan con los elementos de matriz reducidos de las interacciones Zeeman y órbita-red a través de los parámetros $K_1(\Gamma_3,\Gamma_4;1\Gamma)$ de (4.40), que se calculan utilizando la ecuación (4.15b). En el cálculo de estos coeficientes para Dy^{3+} en CaF_2 es necesario tener en cuenta, además de las mezclas entre las autofunciones del nivel fundamental ($^1\Gamma_8$) y el primer excitado (Γ_7), las contribuciones provenientes de otros niveles, especialmente el primer cuadruplete Γ_8 excitado ($^2\Gamma_8$) separado 74 cm^{-1} del fundamental.

Definimos los parámetros : (4.41)

$$A^{p,p'}_{3g}(^a\Gamma_\mu,\Gamma_0) = g_J\ |\varepsilon(\Gamma_0) - \varepsilon(^a\Gamma_\mu)|^{-1}\ \mathrm{Re}\left(\langle \Gamma_0 \| \Omega^{(3g)} \| ^a\Gamma_\mu \rangle \langle \Gamma_0 \| V^{(\Gamma_4)} \| ^a\Gamma_\mu \rangle\right)$$

donde $V^{(\Gamma_4)}$ y $\Omega^{(\Gamma_3)}$ son los operadores Zeeman y órbita-red definidos por las ecuaciones (4.21) y (4.36c). En todos los casos en que p y p' adopten el valor +1 omitiremos ambos índices y, si p=1,p'=2 utilizaremos el símbolo $A'_{3g}(^a\Gamma_\mu,\Gamma_0)$; a distingue los tres cuadrupletes que aparecen en la descomposición del multiplete J = 15/2 adoptando la notación de LLW (1962).

Utilizando las ecuaciones deducidas en el # 4.1 se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes spin-red en función los parámetros definidos en (4.41):

$$B^{(2)}_{3g}(1,1) = (6/5)\ A_{3g}(^1\Gamma_8,\Gamma_7) + (2/5)\ A_{3g}(^1\Gamma_8,\Gamma_6)$$
$$+(8/5\sqrt{5})\ \left[A_{3g}(^1\Gamma_8,^2\Gamma_8) + A_{3g}(^1\Gamma_8,^3\Gamma_8)\right]$$
$$-(6/5\sqrt{5})\ \left[A'_{3g}(^1\Gamma_8,^2\Gamma_8) + A'_{3g}(^1\Gamma_8,^3\Gamma_8)\right] \qquad (4.42a)$$

$$B^{(2)}_{3g}(1,1) = (4\sqrt{2}/15\sqrt{7})\ \ A_{3g}(^1\Gamma_8,\Gamma_7) + (28\sqrt{2}/15\sqrt{7})\ A_{3g}(^1\Gamma_8,\Gamma_6)$$
$$-(8\sqrt{14}/105\sqrt{5})\ [A_{3g}(^1\Gamma_8,^2\Gamma_8) + A_{3g}(^1\Gamma_8,^3\Gamma_8)]$$
$$-(44\sqrt{14}/105\sqrt{5})[A'_{3g}(^1\Gamma_8,^2\Gamma_8) + A'_{3g}(^1\Gamma_8,^3\Gamma_8)] \qquad (4.42b)$$

$$B^{(4)}_{3g}(1,1) = -(8\sqrt{2}/3\sqrt{35})\ \ A_{3g}(^1\Gamma_8,\Gamma_7)$$
$$-(8/5\sqrt{14})\ [A_{3g}(^1\Gamma_8,^2\Gamma_8) + A_{3g}(^1\Gamma_8,^3\Gamma_8)]$$
$$+(8/15\sqrt{14})[A'_{3g}(^1\Gamma_8,^2\Gamma_8) + A'_{3g}(^1\Gamma_8,^3\Gamma_8)] \qquad (4.42c)$$

$$K^{(2)}_{3g}(1,1) = -\ (2)\ [A_{3g}(\Gamma_7,^1\Gamma_8) + A_{3g}(\Gamma_7,^2\Gamma_8) + A_{3g}(\Gamma_7,^3\Gamma_8)] \qquad (4.42d)$$

Estas ecuaciones muestran que, dependiendo del número de niveles involucrados en el cálculo de perturbaciones, la cantidad de coeficientes spin-red independientes a determinar de los experimentos puede reducirse o no explicitando un modelo sobre su origen. Este hecho lo hemos visto al considerar términos de orden superior al primero en la interacción Zeeman, los cuales dependen de un sólo parámetro extra que es el elemento de matriz reducido entre el cuadruplete Γ_8 fundamental y el doblete Γ_7. En el caso del hamiltoniano spin-red es necesario incluir otros niveles excitados en el cálculo y el número de parámetros independientes es mayor.

Los elementos de matriz reducidos, necesarios para calcular los coeficientes del hamiltoniano spin-red pueden expresarse en función de los coeficientes $G^{(n)}_{3g}$ del hamiltoniano órbita-red (4.36a) tomando como autofunciones de orden cero las tabuladas por LLW (1962). El valor del parámetro x determinado por espectroscopía óptica, coincidente con los resultados Zeeman (ver #4.2), es x = 0.6 y éste es el valor que utilizamos juntamente con un factor de Landé $g_J = 4/3$ y los valores siguientes para la separación de energía entre los niveles cristalinos, tomados de Alt'shuler et al.(1970) y de nuestra estimación para la energía del doblete Γ_7:

$$\varepsilon(\Gamma_7) - \varepsilon(^1\Gamma_8) = 8.4\ cm^{-1} \quad ; \quad \varepsilon(\Gamma_6) - \varepsilon(^1\Gamma_8) = 470\ cm^{-1}$$

$$\varepsilon(^2\Gamma_8) - \varepsilon(^1\Gamma_8) = 74\ cm^{-1} \quad ; \quad \varepsilon(^3\Gamma_8) - \varepsilon(^1\Gamma_8) = 561\ cm^{-1}$$

Efectuando el cálculo indicado en las ecuaciones (4.42) resulta:

$$
\begin{aligned}
B_{3g}^{(2)}(2,0) &= |-\ 0.0736\ (G_{3g}^{(2)}/\alpha_J)\ +\ 0.2761\ (G_{3g}^{(4)}/\beta_J)\ -\ 0.2800\ (G_{3g}^{(6)}/\gamma_J)| \\
K_{3g}^{(2)}(1,1) &= |+\ 0.1263\ (G_{3g}^{(2)}/\alpha_J)\ -0.6232\ (G_{3g}^{(4)}/\beta_J)\ +\ 0.2288\ (G_{3g}^{(6)}/\gamma_J)| \\
F_{3g}^{(b)} &= |+\ 0.0180\ (G_{3g}^{(2)}/\alpha_J)\ -\ 0.1590\ (G_{3g}^{(4)}/\beta_J)\ +\ 0.0068\ (G_{3g}^{(6)}/\gamma_J)| \\
F_{3g}^{(a)} &= |+\ 0.0187\ (G_{3g}^{(2)}/\alpha_J)\ -\ 0.0975\ (G_{3g}^{(4)}/\beta_J)\ +\ 0.0184\ (G_{3g}^{(6)}/\gamma_J)| \\
F_{3g}^{(c)} &= |+\ 0.0952\ (G_{3g}^{(2)}/\alpha_J)\ -\ 0.7541\ (G_{3g}^{(4)}/\beta_J)\ +\ 0.0463\ (G_{3g}^{(6)}/\gamma_J)| \\
F_{3g}^{(d)} &= |+\ 0.0166\ (G_{3g}^{(2)}/\alpha_J)\ -\ 0.1808\ (G_{3g}^{(4)}/\beta_J)\ +\ 0.0006\ (G_{3g}^{(6)}/\gamma_J)|
\end{aligned}
\qquad (4.43)
$$

donde $F_{3g}^{(i)}$ son las combinaciones lineales de coeficientes $B_{3g}^{(n)}(k,1)$ definidas en la tabla 3.4 y α_J, β_J, γ_J son los factores multiplicativos de Stevens (1952) para Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$) . Nótese que en los coeficientes $G_{3g}^{(n)\xi,\eta}$ se han eliminado los índices ξ,η en razón de existir sólo una deformación normal ε_{3g} y sólo un operador Γ_{3g} de segundo, cuarto y sexto orden. La situación es diferente para distorsiones Γ_{5g} pues existen dos modos normales de deformación con esa simetría (ver figura 3.2), y además dos operadores de sexto orden que transforman de igual manera.

Los parámetros órbita-red $G_i^{(n)}$ pueden calcularse con un modelo de cargas puntuales y Calvo et al.,(1974) dan expresiones para los mismos considerando la primera esfera de coordinación de ligantes e incluyendo el efecto de las restantes a través de factores de corrección $f_i^{(n)}$ calculados con cuatro esferas subsiguientes. Estos factores deben ser modificados para tener en cuenta el apantallamiento del campo cristalino de las esferas alejadas provocado por el resto de la red. Este efecto puede evaluarse a través de coeficientes de corrección k (ver por ejemplo: Stratton, 1941,'Electromagnetic Theory'):

$$k = (2\lambda + 1)/(\lambda + (\lambda+1)\varepsilon_s) \qquad (4.43)$$

La constante dieléctrica de CaF_2 (ε_s) es alta ($\varepsilon_s = 6.9$) y la contribución de las esferas alejadas se reduce en un factor k = 0.220, 0.234 y 0.239 para los coeficientes de orden (λ) = 2, 4 y 6 respectivamente, aproximándose los factores $f_i^{(n)}$ a la unidad.

Otro factor importante que afecta los coeficientes calculados es el apantallamiento de los electrones 4f por las capas llenas $5s^2 5p^6$ y puede ser tomado en cuenta a través de coeficientes α_n, definidos de tal manera que los parámetros efectivos de orden n son (1 - α_n) veces los calculados por cargas puntuales.

Los valores calculados por Burns (1965) y Sternheimer (1968) indican que los parámetros más afectados son los de segundo orden, ($\alpha_2 \simeq 0.5$) mientras que para cuarto y sexto orden α_n es prácticamente nulo.

Las diferencias de carga y de constantes de fuerza entre los iones Dy^{3+} y los iones Ca^{2+}, sustituídos por aquéllos, provocan distorsiones e inducen dipolos eléctricos localmente en la zona de la impureza, originando además cambios en las constantes elásticas. Ivanenko y Malkin (1969) han calculado en CaF_2 correcciones al parámetro de red del orden de 1 - 5% y cambios en las constantes elásticas de 1% a 96% dependiendo de la simetría de la deformación y del ion de tierras raras considerado; para deformaciones tetragonales son de sólo 1 - 5%. Estos efectos, que no han sido evaluados explícitamente para Dy^{3+} en CaF_2 introducen una incerteza adicional en los coeficientes calculados.

Finalmente, el cálculo de coeficientes órbita-red requiere una estimación de la covalencia con los iones flúor ligantes. Sroubek et al. (1968) introducen correcciones semiempíricas a los coeficientes de cuarto y sexto orden calculando la relación entre los parámetros de campo cristalino medidos y calculados, y suponiendo que ésta se mantiene para los coeficientes órbita-red. Los factores de corrección así estimados son aproximadamente 4 y 10 para cuarto y sexto orden respectivamente.

Utilizando los factores mencionados para las diferentes correcciones se obtiene:

$$G_{3g}^{(2)}/\alpha_J = + 4550 \text{ cm}^{-1} \qquad G_{3g}^{(4)}/\beta_J = - 550 \text{ cm}^{-1} \; ; \; G_{3g}^{(6)}/\gamma_J = - 330 \text{ cm}^{-1}$$

y, con las ecuaciones (4.43), (en las cuales para obtener unidades correctas debe especificarse $G_i^{(n)}$ en cm^{-1}), hemos calculado los siguientes valores para para los coeficientes órbita-red tetragonales (los tres sumandos indican las contribuciones de segundo, cuarto y sexto orden respectivamente):

Coeficiente	Valor calculado				Experimental
$B_{3g}^{(2)}(2,0)$	- 335	- 151	+ 92	= - 414 cm^{-1}	- 404± 40
$K_{3g}^{(2)}(1,1)$	+ 576	+ 342	- 75	= + 843	+ 660± 10
$F_{3g}^{(a)}$	+ 85	+ 53	- 6	= + 132	+ 78± 18
$F_{3g}^{(b)}(1,1)$	+ 82	+ 87	- 2	= + 167	+ 270±270

$F_{3g}^{(c)}$	+ 433	+ 414	- 15	= + 832	+ 326± 50
$F_{3g}^{(d)}$	+ 76	+ 99	- 0.2	= + 175	+ 100±350

Dadas las características particulares del sistema de ecuaciones (4.43), la realización del proceso inverso, es decir la determinación de los coeficientes $G_i^{(n)}$ a partir de los datos experimentales, sólo oscurece la interpretación de los resultados porque la precisión experimental alcanzada no es suficiente para separar las contribuciones de segundo, cuarto y sexto orden a cada coeficiente spin-red.

La comparación de los coeficientes,spin-red correspondientes a deformaciones tetragonales, muestra un acuerdo razonable entre los valores medidos y calculados, considerando la naturaleza aproximada del modelo utilizado. En otros sistemas con estado fundamental Kramer se observa la misma situación (Calvo et al.,1974), siempre para coeficientes tetragonales.

En el caso de distorsiones trigonales el proceso de cálculo es exactamente el mismo, pero es necesario tener en cuenta un hecho importante: En estructuras tipo fluorita,hay dos subredes no equivalentes de iones flúor y la aplicación de presiones uniaxiales externas genera desplazamientos de los iones con simetría Γ_{5g} de dos tipos: los descriptos por el tensor de deformaciones elásticas, $^{A}Q_{5g}$ (ver fig. 2.2) y los correspondientes a modos normales de vibración $^{B}Q_{5g}$ (Srinivasan,1968). Los coeficientes órbita-red tabulados por Calvo et al. corresponden únicamente al primer tipo de deformación, siendo necesario sumar los efectos del otro.

El cálculo de coeficientes spin-red realizado por Calvo et al.(1974) muestra que el desacuerdo entre valores medidos y experimentales es total cuando se trata de deformaciones trigonales y consideramos necesario introducir mejoras sustanciales en el modelo, incluyendo efectos covalentes y de deformaciones $^{B}Q_{5g}$, cálculo que está más allá del objetivo planteado para este trabajo.

5

Conclusiones

Gran parte del esfuerzo de investigación realizado en nuestro laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche ha sido dedicado al estudio de la interacción de iones del grupo de tierras raras, como impurezas diluídas en cristales aisladores, con la red cristalina y en particular con las deformaciones de la misma (interacción spin-red).

Con ese fin fueron desarrolladas las técnicas de aplicación de presiones uniaxiales a las muestras y se diseñaron y construyeron cavidades resonantes apropiadas para distintas frecuencias de microondas (9,31 y 35 GHz). El fruto de este desarrollo experimental ha sido una serie de trabajos en los cuales se ha analizado la interacción spin-red en iones con estado fundamental S y dobletes Kramer, (Γ_6 ó Γ_7 en simetría cúbica), utilizando tanto técnicas de rpe como de endor.

Este trabajo, con el cual hemos iniciado la investigación en sistemas con estado fundamental Γ_8 estudiando iones de Dy^{3+} como impurezas sustitucionales en sitios cúbicos de CaG_z, consideramos que, además de su aporte al desarrollo del conocimiento de la interacción spin-red, servirá de base a nuevos trabajos de investigación, experimentales y teóricos, que pueden llevarse a cabo en las instalaciones de la División.

La determinación de coeficientes del hamiltoniano spin-red a través del estudio del espectro rpe con presión aplicada presenta en los cuadrupletes Γ_8 d ficultades derivadas de la deformación y ensanchamiento que se produce en las líneas. Este comportamiento no es observado en dobletes Kramer o estados S, o al menos no con la magnitud con que se presentan en un cuadruplete, y ha sido necesario analizar las causas que lo originan para poder determinar sus efectos en la estimación de los coeficientes spin-red.

El ancho mínimo observado es de aproximadamente 11 Gauss, típico del espectro de impurezas en MeF_2, y originado en estructura superhiperfina no resuelta con los momentos magnéticos nucleares de los ligantes ^{19}F. Líneas con este ancho se presentan en muestras con concentración nominal de impurezas del orden de 0.01% molar.

En muestras más concentradas las líneas se ensanchan debido a la interacción entre iones magnéticos, principalmente de origen eléctrico, que se manifiesta como pequeñas distorsiones del campo cristalino cúbico distribuídas aleatoriamente en el cristal.

En la transición entre estados del doblete Γ_7 y las transiciones (3/2; 1/2) y (-1/2; -3/2) la dependencia de su campo de resonancia es lineal es las distorsiones y la forma de línea es simétrica, dependiente de la concentración e independiente de la presión aplicada (en primera aproximación). En las transiciones (3/2; -3/2) y (1/2; -1/2) la dependencia es cuadrática y el comportamiento es diferente y predicho en forma correcta por el modelo que hemos desarrollado.

Las mediciones realizadas no agotan el estudio de este tema puesto que, en lo referente a coeficientes spin-red la precisión alcanzada no es suficiente para separar las contribuciones de cada término del hamiltoniano órbita-red microscópico. Siendo la principal fuente de error la deformación sistemática de las líneas es interesante realizar una investigación más detallada, incluyendo varias frecuencias de microondas y utilizando una serie de muestras con concentración real conocida de impurezas y en un rango más amplio que el utilizado.

Con respecto a la interacción órbita-red podemos decir que el sistema estudiado presenta características especiales: la posibilidad de observar transiciones en el doblete, y detectar además efectos provenientes de elementos de matriz que conectan sus autofunciones con las del cuadruplete fundamental, hace que sea posible determinar separadamente cada uno de los coeficientes microscópicos con sólo reducir el margen de error sistemático en los datos experimentales.

Resumiendo los resultados obtenidos podemos decir que hemos logrado avances en varios aspectos:

a) Efecto Zeeman

La medición del espectro en banda O ha permitido determinar los términos del hamiltoniano de spin de orden superior al primero en un campo magnético provenientes de las mezclas entre niveles cristalinos. Estos datos han permitido calcular la separación en energía entre el estado fundamental (Γ_8) y el primer excitado (Γ_7).

b) Interacción spin-red:

Hemos medido los desplazamientos de las transiciones observadas en función de la presión aplicada y a partir de estos datos determinado los coeficientes del hamiltoniano efectivo spin-red (o combinaciones lineales en algunos casos).

c) Mecanismos de ensanchamiento inhomogéneo de las líneas:

Hemos estudiado diversos mecanismos y calculado su influencia en la forma y ancho de las líneas como así también en su dependencia con la presión aplicada.

d) Cálculo de coeficientes de los hamiltonianos efectivos:

Hemos efectuado un cálculo de coeficientes Zeeman y spin-red (para deformaciones tetragonales) utilizando un esquema de perturbaciones en niveles degenerados.

Al concluir este informe, deseo expresar mi reconocimiento a todos mis compañeros del laboratorio quienes, de una u otra manera han contribuído a la realización de este trabajo. Asimismo al personal del Centro Atómico Bariloche y en especial al de la Sección Electromecánica, del Centro de Cómputos y de la Sección Criogénicos que han colaborado, en forma directa, en la construcción de equipos, provisión de refrigerantes, programación de cálculos e impresión de la tesis.

Apéndice

Equipo experimental

Los experimentos de rpe descriptos en este trabajo han sido realizados en los laboratorios de la División Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche (C.N.E.A.) utilizando fundamentalmente un espectrómetro homodino de banda Q operable en el rango: 34.5 - 35.5 GHz cuyo diagrama en bloques se muestra en la figura A.1.

Este espectrómetro, montado en el laboratorio, permite la realización de experimentos con aplicación de presiones uniaxiales a la muestra de hasta 20 Kgr/mm^2 en el rango de temperaturas de 1.4 K a 300 K. El electroimán utilizado tiene una homogeneidad de campo magnético de 1 parte en 10^5, en un volumen de 1 cm^3 (aproximadamente el volumen de la cavidad); el control y la estabilización de campo se realiza con una unidad comercial que opera con un sensor de efecto Hall adherido a las piezas polares del imán.

El puente de microondas, (figura A.2) utiliza un Klystron Varian AID 998004 con una potencia de salida mínima hacia la cavidad de 25 mW. La detección de microondas se realiza con un diodo 1N53D pudiendo utilizarse también diodos detectores de la serie 1N26 con resultado satisfactorio.

El sistema de detección de la señal de absorción empleado es por modulación de campo magnético en 100 KHz procesando la señal con un sistema comercial sensible a fase (Varian V-4560). El circuito de las bobinas de modulación diseñado por G. Feher permite una modulación homogénea en el plano de rotación del imán.

Un sistema para la medición de la frecuencia de microondas fue desarrollado con el objeto de realizar la misma en forma permanente durante la realización de los experimentos (Fainstein y Tovar, 1976). Su necesidad parte del problema siguiente: las líneas rpe analizadas en este trabajo se deforman con

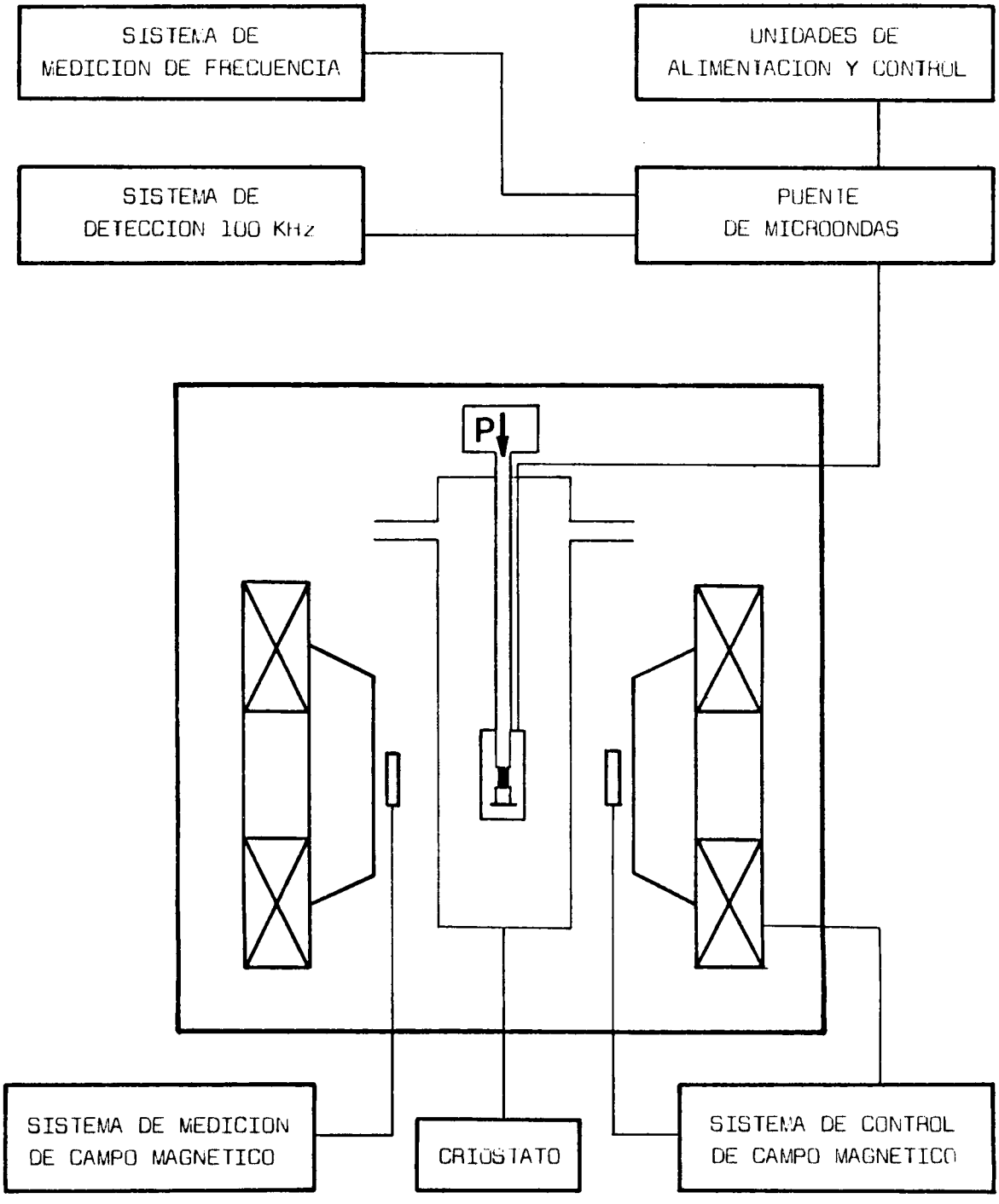

Fig. A1 Diagrama en bloques del espectrómetro de banda Q (35 GHz).

. en el sistema de control automático de frecuencia (CAF) se incorporó al circuito original una etapa de amplificación extra y un desfasador variable para la señal de 10 KHz, para adaptar su funcionamiento a las características del Klystron AID 998004 utilizado en el puente de microondas. De esta manera se logró una estabilidad en frecuencia mejor que $1:10^6$.

la fuente de alimentación de resonador original (V-4500-20) fue modificada de manera de obtener una tensión de salida de 770 V, necesaria para alcanzar la potencia máxima especificada del Klystron.

La cavidad y el sistema de aplicación de presiones construídos son similares a los modelos desarrollados previamente en el laboratorio (Fainstein y Oseroff, 1971; Oseroff, 1972) y en la figura A.4 reproducimos un corte de la cavidad resonante. Las modificaciones introducidas al diseño original son: cierre de vacío en la varilla de presiones con un fuelle metálico que además de disminuir las fuerzas de fricción impide la rotación de la varilla al aplicar presión sobre la muestra, y reemplazo de los portamuestras de cuarzo por otros similares en su diseño y fabricados con un polímero de estireno: Polypenco Q-200.5, que posee una constante dieléctrica menor y mayor resistencia a los cambios de temperatura.

Los experimentos fueron realizados a temperatura de helio líquido (4.2 K) habiendo recibido la permanente colaboración de la Sección Criogénicos del Centro Atómico Bariloche en la provisión de los líquidos refrigerantes necesarios.

la aplicación de presiones sobre la muestra y se requiere asegurar la detección de absorción pura si se desea estudiar la forma de línea. Dado que, a pesar de las precauciones adoptadas en el diseño de la cavidad, su frecuencia de resonancia depende de la presión aplicada (aprox. 1 $MH_z/Kgr/mm^2$) y se modifica además por el calentamiento originado en las corrientes inducidas por la modulación de campo magnético, es absolutamente imprescindible fijar la frecuencia de microondas a la frecuencia de resonancia de la cavidad que contiene la muestra. Esta frecuencia debe ser medida en forma permanente para efectuar las correcciones correspondientes a los desplazamientos observados de las líneas.

El frecuencímetro diseñado es un mezclador de armónicas que utiliza como oscilador local un generador de microondas de banda X. El dispositivo, cuyo esquema se indica en la figura A.3, utiliza como elemento alineal un diodo 1N26 conectado a una antena de microondas que penetra en las guías de onda que conducen las señales de banda X (f_X) y banda Q (f_Q). Una derivación de 20 db en el puente de microondas de banda Q provee la señal necesaria ($\sim$ 1 mW) y el oscilador local utilizado es un generador SAGE modelo 814A-X-21 sintonizable en forma continua en el rango 8-10 GHz.

Debido a la característica alineal del diodo la señal de salida no es de frecuencia única, sino que contiene componentes de frecuencia:

$$f_{nm} = m\, f_X + n\, f_Q$$

donde m y n son números enteros. La señal de mayor amplitud corresponde a $n = -1, m = 4$ y la frecuencia de banda X puede ajustarse de manera tal que f_{nm} se mantenga en el rango 0 - 60 MHz. Esta frecuencia y la de banda X son medidas con un contador electrónico equipado con una unidad auxiliar que permite la medición de frecuencias de microondas en el rango 8 - 18 GHz. La precisión final obtenida en la medición de la frecuencia de banda Q es mejor que 5 KHz. Los cortocircuitos que se muetran en la figura tienen por finalidad optimizar la salida de baja frecuencia ajustando la sintonía de la antena de microondas.

Las unidades de alimentación y control del sistema de microondas son las de un espectrómtero comercial Varian V-4500(de banda X) al cual fue necesario efectuar algunas modificaciones:

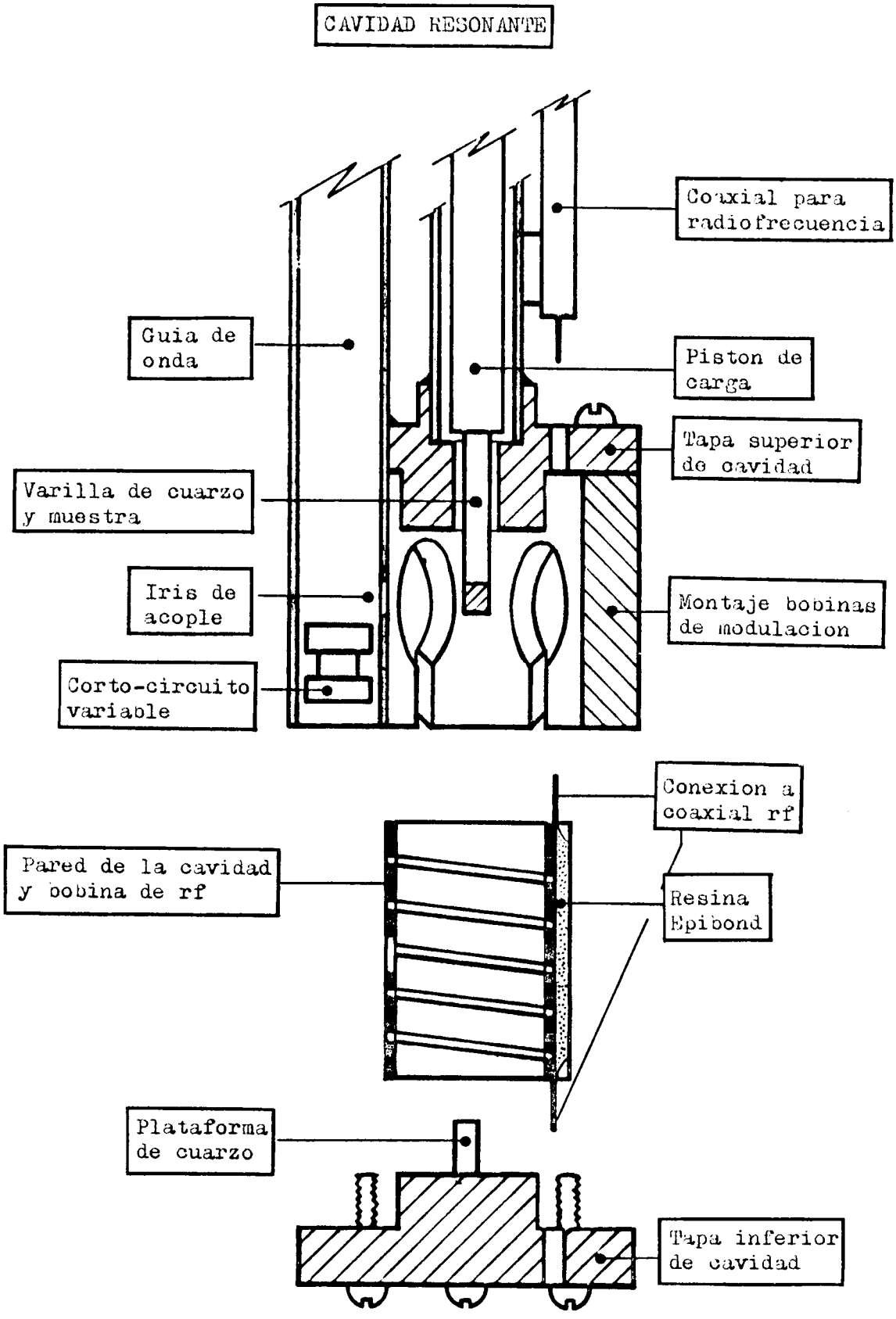

Fig. A.4. Cavidad resonante (Cortesía Dr. Fainstein).

Referencias

ABRAGAM A. y BLEANEY B. (1970), 'Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions' (Clarendon Press, Oxford).

ABRAMOWITZ M. y STEGUN I. (1965), 'Handbook of Mathematical Functions' (Dover Publications,Inc., New York).

ALT'SHULER N.S., EREMIN M.V., LUKS R.K. y STOLOV A.L. (1969), Fiz. Tverd. Tela, 11,3484, (Sov. Phys.-Solid State, 11, 2921).

ANDERSON P.W. (1951), Phys. Rev., 82, 342.

ARAI H., MUTO K., AWAZU K. y SHIMOJI S. (1968), J. Phys. Soc. Japan, 24, 949.

AYANT Y., BELORITZKY E. y ROSSET J. (1962), J. Phys. Rad., 23,201.

BAKER J.M. y CURRELL G. (1969), Phys. Letters (Netherlands), 28A, 735.

BATES C.A., DIXON J.M., FLETCHER J.R. y STEVENS K.W.H. (1969), J. Phys. C 1, 859.

BELORITZKY E. (1966), Tesis (Université de Grenoble).

BESSENT R.J. y HAYES W. (1965), Proc. Roy. Soc., A235, 430.

BIERIG R.W. y WEBER M.J. (1964), Phys. Rev., 132, 164.

BLEANEY B. (1959), Proc. Phys. Soc. (London), 73, 937 y 939.

BLOK J. y SHIRLEY D.A. (1966), Phys. Rev., 143, 278.

BOWDEN C.M., MEYER H.C. y DONOHO P.L. (1971), Phys. Rev. B, 3, 645 y 656.

BRINK D.M. y SATCHLER G.R. (1962), 'Angular Momentum' (Oxford University Press).

BUCKMASTER H.A. (1964), Canad. J. Phys., 42, 386.

BUCKMASTER H.A. (1966), Canad. J. Phys., 44, 2525.

BURNS G. (1965), J. Chem. Phys., 42, 377.

CALVO R., BRENMAN M. y WAINSTEIN C. (1964), XLIV Reunión Asoc. Física Argentina, Buenos Aires, Argentina.

CALVO R., FAINSTEIN C., OSEROFF S.B. y TERRILE M.C. (1969a), Phys. Letters, 30A, 287.

CALVO R., ISAACSON R.A. y SROUBEK Z. (1969b), Phys. Rev. 177, 484.

CALVO R. (1969c) Tesis (Universidad Nacional de Cuyo).

CALVO R., OSEROFF S.B., FAINSTEIN C., PASSEGGI M.C.G. y TOVAR M.(1974) Phys. Rev. B 9, 4888.

COCHRAN W. (1960), Advan. Phys., 9, 387.

COWLEY R.A. (1962), Proc. Roy. Soc. (Londosn) A268, 109 y 121.

CLOGSTON A.M., JACCARINO J.P. y PETERS M. (1960), Phys. Rev. 117, 1222.

CURRELL G. (1970), Tesis (Oxford University).

DESCAMPS D. y MERLE D'AUBIGNE Y. (1964), Phys. Letters, 8, 5.

DOBOSH P.A. (1971), Phys. Rev. A, 5, 2376.

DVIR M. y LOW W. (1960), Proc. Phys. Soc.,75, 136.

FAINSTEIN C. y OSEROFF S.B. (1971), Rev. Sci. Instrum., 42, 547.

FAINSTEIN C. y TOVAR M. (1972), LVII Reunión Asoc. Física Argentina Com.C.3.4., Córdoba,Argentina.

FAINSTEIN C. y TOVAR M. (1976), enviado para su publicación a CNEA.

FANO U. y RACAH G. (1959), 'Irreducible Tensorial Sets', (Academic Press,Inc.,New York).

FEDDERS P.A. (1975), Phys. Rev. B, 11, 1020.

FEHER E.R. (1964), Phys. Rev., 136, A145.

FREEMAN A.J. y WATSON R.E. (1962), Phys. Rev., 127, 2058.

FRY J.L., CASPERS H.H., RAST H.E. y MILLER S.A. (1968), J. Chem. Phys., 48, 2342.

GRANT W.J.C. y STRANDBERG M.W.P. (1964), Phys. Rev., 135, A715.

GRIFFITH J.S. (1961), "The theory of transition metal ions", (Cambridge Univ. Press).

RIFFITH J.S. (1962), "The irreducible tensor method for molecular symmetry groups",(Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.); ver también: Mol. Phys., (1960), 3, 79, 285, 457 y 477.

HALL J.L. y SCHUMACHER R.I. (1962),Phys. Rev., 127, 1892.

HAM F.S. (1967), citado por: KINGSLEY J.D. y AVEN M. (1967), Phys. Rev., 155, 235.
HO P.S. y RUOFF A. (1967), Phys. Rev., 161,864.
HUANG C.Y. e INOUE M. (1964), J. Phys. Chem. Solids, 25, 889.
HUTCHINGS M.T. (1964), Solid State Phys., 16, 227.

IVANENKO Z.I. y MALKIN B.Z. (1969), Fiz. Tverd. Tela, 11, 1859, (Sov. Phys.-Solid State,11,1498).

JUDD B.R. (1963), 'Operator techniques in atomic spectroscopy', (Mc Graw Hill, New York).

KASK N.E. y KORNIENKO L.S. (1968), Sov. Phys.-JETP, 26, 331.
KISS Z.J. y STAEBLER D.L. (1958), Phys. Rev. Letters, 14, 691.
KOSTER G.F. (1958), Phys. Rev., 109, 222.

LEA K.R., LEASK M.J.M. y WOLF W.P. (LLW),(1962), J. Phys. Chem. Solids, 23, 1381.
LEWIS M.F. y STONEHAM A.M. (1967), Phys. Rev. 164, 271.
LINNIK Y.V. (1963), 'Méthode des moindres carrés', (Ed. Dunod,Paris)
LOW W. (1960), Proc. Phys. Soc. (London), 76, 307.
LOW W. y RUBINS R.S. (1963), Phys. Rev., 131, 2527.
LOW W. (1964), Phys. Rev. 134, A1476.
LUKS R.K., SAITKULOV I.G. y STOLOV A.L. (1969), Fiz. Tverd. Tela, 11, 261; (1969, Sov. Phys.-Solid State, 11, 210.

McMAHON D.H. (1964), Phys. Rev., 134, A128.
MERZ J.L. y PERSHAN P.S. (1967), Phys. Rev.,162,217.
MESSIAH A. (1962), 'Quantum Mechanics', (Amsterdam:North-Holland).

ORBACH R. (1961), Proc. Roy. Soc. (London), A264, 458.
OSEROFF S.B. (1972), Tesis (Universidad Nacional de Cuyo).

PASSEGGI M.C.G. (1972), Phys. Stat. Sol. (b) 54, 681.
PASSEGGI M.C.G. (1975), Publicación ICTP (Trieste), IC/75/161.
POSENER D.W. (1959), Australian J. Phys., 12, 184.

RAJNAK K. y WYBOURNE B.G. (1963), Phys. Rev., 132, 280.
RANON U. y HYDE J.S. (1966), Phys. Rev., 141, 259.
RENYI A. (1966), 'Calcul de probabilités', (Ed. Dunod, Paris).
ROTEMBERG M., BIVINS R., METROPOLIS N. y WOOTEN Jr J.K. (1959),'The 3-j and 6-j symbols', (MIT Press, Cambridge Mass.).

SALVA H. y TOVAR M. (1975), Solid St. Comm., 16, 1251.
SANCHEZ SARMIENTO G. y TOVAR M. (1973), Trabajo especial IFB.
SMITH D. y THORNLEY J.H.M. (1966), Proc. Phys. Soc., 89, 779.
SOBEL'MAN I.I. (1972),'Introduction to the theory of atomic spectra' (Pergamon Press).
SRINIVASAN R. (1968), Phys. Rev., 165, 1054.
SROUBEK Z., TACHIKI M., ZIMMERMANN P.H. y ORBACH R. (1968), Phys. Rev.,165, 435.
STERNHEIMER R.M., BLUME M. y PIERLS R.F. (1968), Phys. Rev., 173,376
STEVENS K.W.H. (1952), Proc. Phys. Soc. (London), A65, 209.
STEVENS K.W.H. (1970), J. Phys. C, 3, 2387; ver también: Bates et al.(1969).
STONEHAM A.M. (1966), Proc. Phys. Soc., 89, 909.
STONEHAM A.M. (1969), Rev. Mod. Phys., 41, 82.

TAYLOR K.N.R. y DARBY M.I. (1972), 'Physics of Rare Earth Solids', (Chapman and Hall Ltd., London).
TOVAR M. (1974), Comunicaciones AFA, 1,97.
TOVAR M. y FAINSTEIN C. (1974), no publicado.

VINCOW G. y LOW W. (1961), Phys. Rev. 122, 1390.

WASHIMIYA S., SHINAGAWA K. y SUGANO S. (1970), Phys. Rev. B, 1,2976.
WATKINS G. y FEHER E.R. (1962), Bull. Am. Phys. Soc. 7, 29.
WYBOURNE B.G. (1967), 'Optical properties of ions in crystals', (J.Wiley and Sons,Inc., New York).
WYBOURNE B.G. (1965), 'Spectroscopic Properties of Rare Earth, (J.Wiley and Sons,Inc., New York)
* ANTIPIN A.A. (1969), 'Resonancia Paramagnética (en ruso), vol.5 Kazan' p.74 , (citado por Alt'shuler et al., 1969).
** DIECKE G.H. (1969), 'Spectra and energy levels of Rare Earth Ions in Crystals', (J. Wiley and Sons,Inc., New York).