

CALCULO DE LOS COEFICIENTES SPIN-RED DEL Eu^{2+} EN CaF_2 , SrF_2 y BaF_2

P. Schiottmann, M.C.G. Passeggi y R. Calvo*

Centro Atómico Bariloche
Comisión Nacional de Energía Atómica
Instituto de Física "Dr. José A. Balseiro"
Universidad Nacional de Cuyo

Abstract:- Se calculó la contribución del mecanismo de Blume y Orbach a los coeficientes spin-red de segundo orden de Eu^{2+} en cristales de CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 , usando un modelo de cargas puntuales para la interacción órbita-red.

Los datos ópticos para el Eu^{2+} necesarios para el cálculo no pueden ser medidos experimentalmente y fueron obtenidos por interpolación en los parámetros de las tierras raras: $F_2 = 360 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 55,9 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 5,80 \text{ cm}^{-1}$ y $\zeta = 1310 \text{ cm}^{-1}$. Los coeficientes de campo cúbico B_4 y B_6 fueron variados en el rango de interés.

Los valores obtenidos para los coeficientes spin-red G_{r3g} y G_{r5g} coinciden en signo con los experimentales, pero su magnitud es menor. Considerando que las relaciones B_4/B_6 para el Eu^{2+} son análogas a las conocidas para el ión isoelectrónico Gd^{3+} en CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 , el modelo predice una variación de G_{r3g} y G_{r5g} en el mismo sentido de los valores experimentales.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

I - INTRODUCCION

Los niveles de energía de un ión paramagnético introducido como impureza sustitucional en un cristal se ven modificados por la acción de los campos eléctricos cristalinos (CEC), reflejando la simetría del sitio en que se encuentra. Cuando el cristal se deforma estática y uniaxialmente, al CEC inicial se le agrega un campo adicional de menor simetría. Esta distorsión de la simetría cúbica se refleja en los espectros del ion, tanto en el rango óptico como en el de microondas, a través de corrimientos en las energías de las transiciones. Como experimentalmente es posible producir deformaciones del orden de 10^{-4} parámetros de red, la componente del CEC inducido es pequeña respecto del CEC inicial. Los corrimientos de las líneas de un espectro de E.P.R. por unidad de deformación pueden ser descriptos por un Hamiltoniano fenomenológico de spin, cuyos parámetros son los coeficientes spin-red ¹. En este trabajo estimaremos los coeficientes spin-red relacionados con operadores de spin de segundo orden para los sistemas Eu^{2+} en CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 (MeF_2), que han sido medidos por Hopson y Nolle ² y Calvo, Isaacson y Sroubek ³.

Blume y Orbach ⁴ han calculado los coeficientes spin-red de Mn^{2+} ($3d^5 6s$) en MgO ; Sharma et al ⁵⁻⁷ extendieron estos cálculos considerando las contribuciones de varios mecanismos para estados S del grupo del hierro. Para otros iones de este grupo los coeficientes spin-red fueron estimados por Tucker ⁸. Para las tierras raras existe mucha menor información que para el grupo del hierro. Wybourne ⁹ calculó las contribuciones al CEC de ocho mecanismos para el Gd^{3+} ($8s$) sin obtener un acuerdo en el signo. Los coeficientes spin-red del Gd^{3+} en CaF_2 fueron calculados por Calvo, Passeggi y Tovar ¹⁰, difiriendo estos valores de los experimentales en un orden de magnitud.

Los coeficientes spin-red se obtienen calculando los elementos de matriz de los Hamiltonianos órbita-red en el estado fundamental del ion en el cristal. El Eu^{2+} , igual que el Gd^{3+} y el Mn^{2+} , tiene como término fundamental a un estado S. Un estado S tiene momento angular orbital nulo, por lo que los elementos de matriz de los operadores órbita-red dentro de ese estado son nulos. Es necesario entonces considerar las mezclas del estado fundamental con estados excitados del ion. Esto fue hecho para el Mn^{2+} en MgO^4 y para el Gd^{3+} en CaF_2^{10} usando el llamado mecanismo de Blume y Orbach (de ahora en adelante designado por B-O). Este mecanismo, cuya contribución a los coeficientes spin-red de Eu^{2+} en MeF_2 calcularemos en este trabajo, consiste en considerar las mezclas de los términos excitados del ion libre debidas al campo cristalino cúbico y luego la de esos estados con el fundamental a través de la interacción spin-órbita.

Para realizar el cálculo, es necesario tener información acerca del espectro óptico del sistema, interesando únicamente los niveles de energía de la configuración $4f^7$, porque los estados $4f^6 5d$, etc. no pueden ser mezclados por la interacción spin-órbita al estado fundamental.

II - LA CONFIGURACION $4f^7$ del Eu^{2+}

a - Parámetros de Condon y Slater.

El primer análisis del espectro óptico del Eu^{2+} como impureza en MeF_2 fue el de Kaplyanskii y Feofilov¹¹; estos autores y otros¹²⁻¹⁸ concluyen que las líneas observadas corresponden a transiciones entre el estado fundamental $8S$ y los niveles de la configuración $4f^6 5d$. Los estados excitados de la configuración $4f^7$ se encuentran a mayor energía que los de la $4f^6 5d$, a diferencia de lo que ocurre para el Gd^{3+} . Las transiciones dentro de la configuración $4f^7$, más débiles por ser dipolar magnéticas, están superpuestas con las

$4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$, y no se observan. Esta circunstancia no permite determinar las energías de los términos espectrales de la configuración $4f^7$ y entonces los parámetros de Slater-Condon, F_2 , F_4 y F_6 deben ser estimados para el Eu^{2+} . Judd y Lindgren¹⁹ estudiaron la dependencia con el número atómico Z del parámetro F_2 para tierras raras neutras y trivalentes; las rectas no difieren mucho, aumentando ligeramente F_2 con el grado de ionización y el valor de F_2 para el Eu^{2+} es entonces fácilmente obtenido a partir del valor correspondiente al Eu^{3+} . Esos autores¹⁹ también hallaron las relaciones F_2/F_4 y F_2/F_6 suponiendo funciones de onda radiales hidrogenoides y discutiendo la validez de esta aproximación. Información adicional puede obtenerse del trabajo de Freeman y Watson²⁰ que da una tabla de relaciones F_2/F_4 y F_2/F_6 para iones $3+$ obtenidas experimentalmente, junto con resultados teóricos.

Los parámetros de Slater-Condon correspondientes a las configuraciones $4f^n$ han sido medidos para todos los iones trivalentes, no así para los iones divalentes y es conveniente entonces interpolar los valores para iones trivalentes e inferir el valor para los divalentes. La primera interpolación no lineal fue hecha por Wybourne²¹ y posteriormente completada por el mismo autor²² usando un valor experimental de F_2 para cada tierra rara trivalente. En el presente trabajo se aumenta considerablemente la colección de datos experimentales, cuyos promedios están en la tabla I. Todas las referencias de las tablas I y II llevan a valores de parámetros de Slater-Condon, que fueron graficados en función del número atómico Z en la figura I. Los 45 puntos para iones $3+$ fueron ajustados por una parábola, que resultó ser:

$$F_2 = - 1,468 Z^2 + 200,743 Z - 6427,539$$

donde F_2 tiene unidades de cm^{-1} .

Sin embargo un mejor acuerdo con los valores de F_2 para iones trivalentes (tabla I) se obtiene en la figura I con la línea punteada, que tiene una entrada para el Pm^{3+} y Sm^{3+} , un máximo para el Tb^{3+} y un mínimo para el Ho^{3+} .

De la tabla II se ve que hay valores experimentales de parámetros de Slater-Condon para pocas tierras raras divalentes, ya que como se aclaró para el caso del Eu^{2+} la dificultad de su medición reside en que los niveles de la configuración $4f^n$ están parcial o totalmente superpuestos con los de la configuración $4f^{n-1}5d$. Para los iones Dy^{2+} , Ho^{2+} y Tm^{2+} ⁶⁰⁻⁶³ en CaF_2 sólo fueron vistas transiciones entre los multipletes del término fundamental ($4f^n$).

Los tres datos de la tabla II se encuentran por debajo de la curva de los iones trivalentes, confirmando lo hallado por Judd y Lindgren ¹⁹. Tomando $F_2 = 392 \text{ cm}^{-1}$ para el Eu^{3+} (ver fig. I), puede extrapolarse para el Eu^{2+} un valor $F_2 = 360 \text{ cm}^{-1}$ con un error estimado del 5%.

Las relaciones F_4/F_2 y F_6/F_2 son aproximadamente iguales para todas las tierras raras trivalentes. Suponiendo que para iones divalentes estos cocientes son análogos, usamos el promedio de F_4/F_2 y F_6/F_2 para obtener F_4 y F_6 del Eu^{2+} :

$$F_4 = 55.9 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad F_6 = 5.80 \text{ cm}^{-1}$$

El error de estos parámetros es probablemente menor que el 10%.

Las energías de los términos de la configuración $4f^7$ fueron obtenidas de las tablas de Nielsen y Koster ⁶⁴, donde están expresadas en función de los parámetros E_1 , E_2 y E_3 , combinaciones lineales de F_2 , F_4 y F_6 :

$$\begin{aligned} E ({}^6\text{H}) &= 54543.42 \text{ cm}^{-1} \\ E ({}^6\text{F}) &= 49720.59 \text{ cm}^{-1} \\ E ({}^6\text{G}) &= 47543.85 \text{ cm}^{-1} \\ E ({}^6\text{D}) &= 37164.46 \text{ cm}^{-1} \\ E ({}^6\text{I}) &= 33108.88 \text{ cm}^{-1} \\ E ({}^6\text{P}) &= 32036.88 \text{ cm}^{-1} \\ E ({}^6\text{S}) &= 0. \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Comparando estas energías con las medidas por Yanlyanskii y Feofilov ¹¹, que son del orden de 24000 cm^{-1} a 32000 cm^{-1} se verifica que las transiciones dipolar eléctricas $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ son de menor energía que las dipolar magnéticas dentro de la configuración $4f^7$.

b - Parámetro de interacción spin-órbita.-

Para el parámetro de la interacción spin-órbita ζ existen curvas de interpolación para tierras raras atómicas y trivalentes en el trabajo de Judd y Lindgren ¹⁹ mencionado anteriormente. Otros autores ^{43-46,65} dan valores del parámetro de spin-órbita del Eu^{3+} para la configuración $4f^6$ que oscilan entre 1320 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} . Un valor razonable para el ion trivalente es 1340 cm^{-1} e interpolando el parámetro del ion divalente entre atómico y el trivalente, se llega a 1310 cm^{-1} . A este valor se le puede asignar un error estimado del 3%.

c - Parámetros del campo cristalino cúbico en MeF_2

Para conocer los niveles de energía del ion en el cristal es necesario tener información sobre los parámetros de campo cristalino, cuyo Hamiltoniano puede escribirse

$$H_{\text{eub}} = B_4 \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + B_6 \left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] \quad (1)$$

Los coeficientes B_4 y B_6 no han sido medidos para Eu^{2+} en MeF_2 y serán extrapolados de los valores obtenidos para otras tierras raras. La red MeF_2 para la cual más datos existen es CaF_2 , y los valores experimentales están dados en la tabla III, donde se observa que los B_4 para la primera mitad de la capa f son negativos y para la segunda positivos. En todos los casos el cociente B_4/B_6 es negativo. Con excepción del Sm^{3+} puede observarse que existe una marcada tendencia para B_4 de disminuir con el número atómico Z.

En la tabla IV se muestra la variación observada de los parámetros cúbicos con el parámetro de red (cambiando el cation de Ca a Ba). Debido al error en los valores de B_4 y B_6 de $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$ que se puede cometer al interpolar, es conveniente cubrir todo el rango de interés, para lo cual se eligieron los siguientes valores:

B_4	- 2000 cm^{-1}	- 2300 cm^{-1}	- 2600 cm^{-1}	- 3000 cm^{-1}
B_4/B_6	- 3.0	- 4.5	- 5.5	

donde el signo de B_4 fue determinado por analogía con el ion isoelectrónico Gd^{3+} .

Ultimamente fueron observadas transiciones en la configuración $4f^7$ del Eu^{2+} en $\text{MeF}_2 \cdot \text{AlF}_3$ ⁷⁰. Los autores observan transiciones entre el estado fundamental y el 6P que se encuentra a unos 27800 cm^{-1} . En el presente trabajo esta energía fue estimada en 32000 cm^{-1} . La discrepancia se explica con el fuerte campo cristalino que tienen los iones en simetrías axiales; por ejemplo, para el Gd^{3+} en LaCl_3 ⁷¹ la energía del nivel $^6P_{7/2}$ disminuye en 1400 cm^{-1} . Los campos cristalinos de cloruros son en general mucho más débiles que los de los fluoruros, como puede apreciarse comparando el B_4 para el Ho^{2+} en SrF_2 y SrCl_2 ⁶¹ (1995 cm^{-1} frente a 878 cm^{-1}), pareciendo razonable una diferencia de 4000 cm^{-1} .

III - COEFICIENTES SPIN-RED DEL Eu^{2+} EN MeF_2

Para hallar la contribución del mecanismo de B-O a los coeficientes spin-red es necesario considerar la mezcla de los estados excitados con el fundamental a través de la interacción spin-órbita. La parte orbital del Hamiltoniano de spin-órbita transforma según la representación irreducible Γ_4 del grupo O_h por lo cual sólo se mezclarán los seis multipletes $^6\Gamma_4$ de los sextupletes de spin excitados autoestados de campo cúbico.

Los elementos de matriz del Hamiltoniano de campo cúbico de ec. (1) fueron obtenidos con las tablas de Griffith ⁷², Nielson y Koster ⁶⁴ y Rotenberg et al. ⁷³ (ver ref. 10). Esta matriz de 6X6, junto con las energías de los términos del ion libre, fue diagonalizada para cada una de las combinaciones de B_4 y B_6 propuestas en la sección anterior. De esta manera se obtuvieron las autofunciones de los estados Γ_4 en el campo cúbico que tienen la forma

$$\left| {}^6_i \Gamma_4 \right\rangle = \sum_L A_{iL} \left| {}^6_{\Gamma_4} (L) \right\rangle \quad (2)$$

donde el subíndice i varía de 1 a 6 y L se refiere a los términos 6P , 6F , 6G , 6H_a , 6H_b e 6I , que contienen un Γ_4 (en H hay dos multipletes Γ_4 , H_a y H_b). Estos estados $\left| {}^6_i \Gamma_4 \right\rangle$ son mezclados al estado fundamental por la interacción spin-órbita:

$$\left| M_S \right\rangle = \left| {}^8_S M_S \right\rangle - \sum_{i, \alpha, M_S'} \frac{\langle {}^6_i \Gamma_{4\alpha} M_S' | \zeta \sum_{\mu} \bar{L}_{\mu} \bar{S}_{\mu} | {}^8_S M_S \rangle}{\Delta i} \left| {}^6_{1\Gamma_{4\alpha}} M_S' \right\rangle \quad (3)$$

donde α es la degeneración orbital del ${}^6_i \Gamma_4$, M_S es la proyección del spin y Δi la diferencia de energía del ${}^6_i \Gamma_4$ al estado fundamental.

De la ec. (3) se obtiene explícitamente:

$$\begin{aligned} \left| M_S \right\rangle = \left| {}^8_S M_S \right\rangle - \zeta \sum_{i=1}^6 \frac{A_i}{\Delta i} \left[a(M_S) \left| {}^6_i \Gamma_{41} M_S - 1 \right\rangle + b(M_S) \left| {}^6_i \Gamma_{4-1} M_S \right\rangle + \right. \\ \left. + c(M_S) \left| {}^6_i \Gamma_{40} M_S + 1 \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (4)$$

donde

$$\begin{aligned} a(M_S) &= - \sqrt{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{7}{2} + M_S \right) \left(\frac{5}{2} + M_S \right) \right]^{1/2} \\ b(M_S) &= - \sqrt{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{7}{2} - M_S \right) \left(\frac{5}{2} - M_S \right) \right]^{1/2} \\ c(M_S) &= - \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\left(\frac{7}{2} - M_S \right) \left(\frac{7}{2} + M_S \right) \right]^{1/2} \end{aligned}$$

análogamente a lo obtenido por B-0 y en ref. 10.

Planteando el tensor de deformaciones en función del tensor de tensiones a través de las constantes elásticas se llega a que la deformación del cristal puede ser expresada como combinación lineal de las deformaciones $\epsilon_{\Gamma 1g}$, $\epsilon_{\Gamma 3g}$ y $\epsilon_{\Gamma 5g}$, que transforman según las representaciones $\Gamma_{\mu g}$ del grupo $O_h^{1,3}$. Usando únicamente operadores de spin de segundo orden se requieren dos coeficientes de spin-red, $G_{\Gamma 3g}^{(2)}$ y $G_{\Gamma 5g}^{(2)}$.

Los coeficientes spin-red se obtienen de los elementos de matriz de los Hamiltonianos órbita-red, que para una deformación tetragonal y trigonal respectivamente son:

$$(5,a) \quad H_{o-l}^{(3g,\theta)} = \left\{ B_{3g}^{(2)} C_o^{(2)} + B_{3g}^{(4)} \left[-\sqrt{\frac{5}{12}} C_o^{(4)} + \sqrt{\frac{7}{24}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + \right. \\ \left. + B_{3g}^{(6)} \left[\sqrt{\frac{7}{8}} C_o^{(6)} + \frac{1}{4} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] \right\} \epsilon_{3g,\theta}$$

$$(5,b) \quad H_{o-l}^{(5g,\zeta)} = \left\{ B_{5g}^{(2)} \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(2)} - C_{-2}^{(2)}) + B_{5g}^{(4)} \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(4)} - C_{-2}^{(4)}) + \right. \\ \left. + B_{5g}^{(6,e)} \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(6)} - C_{-2}^{(6)}) + B_{5g}^{(6,b)} \frac{1}{\sqrt{2}} (C_6^{(6)} - C_{-6}^{(6)}) \right\} \times \epsilon_{5g,\zeta}$$

donde

$$\epsilon_{3g,\theta} = \frac{1}{4} \left[2 \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} \right]$$

$$\epsilon_{5g,\zeta} = \epsilon_{xy}$$

representan las deformaciones normales tetragonal y trigonal. Los $B_{\Gamma}^{(n)}$ son coeficientes numéricos que serán estimados posteriormente.

Los elementos de matriz de los Hamiltonianos dados en ecs. (5a) y (5b) entre las funciones de onda de ec. (4) fueron calculados en función de los parámetros $B_{\Gamma}^{(n)}$. Comparando estos valores con los obtenidos con los Hamiltonianos

spin-red fenomenológicos para deformaciones tetragonales y trigonales

$$H_{S-L}^{(3g, \theta)} = \left[G_{3g}^{(2)} O_2^0 + G_{3g}^{(4)} \left(O_4^0 - 7 O_4^4 \right) \right] \epsilon_{3g, \theta}$$

$$H_{S-L}^{(5g, \zeta)} = \left[G_{5g}^{(2)} O_2^2(S) + G_{5g}^{(4)} O_4^2(S) \right] \epsilon_{5g, \zeta}$$

donde los O_m^n son operadores de Stevens, se obtiene para los parámetros spin-red de segundo orden:

$$G_{3g}^{(2)} = -\frac{2}{3} \zeta^2 \sum_{L>L'} \left\{ \left[\sum_{m,n} \frac{A_{m1} A_{n1} A_{mL} A_{nL'}}{\Delta m \Delta n} \right] \left[B_{3g}^{(1)} D_{LL'3g}^{(2)} + \right. \right. \\ \left. \left. + B_{3g}^{(4)} D_{LL'3g}^{(4)} + B_{3g}^{(6)} D_{LL'3g}^{(6)} \right] \right\}$$

$$G_{5g}^{(2)} = -\frac{4}{3} \zeta^2 \sum_{L>L'} \left\{ \left[\sum_{m,n} \frac{A_{m1} A_{n1} A_{mL} A_{nL'}}{\Delta m \Delta n} \right] \left[B_{5g}^{(2)} D_{LL'5g}^{(2)} + \right. \right. \\ \left. \left. + B_{5g}^{(4)} D_{LL'5g}^{(4)} + B_{5g}^{(6,a)} D_{LL'5g}^{(6,a)} + B_{5g}^{(6,b)} D_{LL'5g}^{(6,b)} \right] \right\}$$

Los $D_{LL'\Gamma}^{(n)}$ se obtienen usando los elementos de matriz reducidos⁶⁴ en las expresiones (5a) y (5b).

Como en trabajos anteriores^{4,10}, los coeficientes $R_{\Gamma}^{(n)}$ se estimaron con un modelo de cargas puntuales: esto es seguramente una fuente de error muy grande, dado que a un campo cristalino contribuyen también dipolos inducidos y efectos de superposición de funciones de onda y los resultados deben considerarse como una estimación de la contribución del mecanismo de B-0 a los coeficientes spin-red.

Estos están graficados en las figuras II y III, donde se agregan los valores experimentales ^{2,3}. Las contribuciones del mecanismo B-O a los coeficientes spin-red son un orden de magnitud menores que los experimentales. Análogamente a lo que ocurre con el Gd^{3+} en CaF_2 , el signo que predice el mecanismo B-O es en todos los casos el correcto.

Usando la variación de B_4 y la de B_4/B_6 del Gd^{3+} en los tres fluoruros (Ca, Sr, Ba), y suponiendo que es semejante a la del Eu^{2+} , puede verse que la variación introducida por B_4 se suma a la de B_4/B_6 para el $G_{\Gamma 5g}^{(2)}$, aumentando en un 70% aproximadamente el coeficiente al pasar de Ba a Ca. Experimentalmente se observa un cambio del 100% en el mismo sentido que el predicho. Para el $G_{\Gamma 3g}^{(2)}$ las variaciones según B_4 y de B_4/B_6 se compensan; los resultados experimentales indican un ligero decrecimiento al pasar de Ba a Ca (20%).

Puede verse que el coeficiente spin-red calculado es independiente del signo de B_4 y del de B_4/B_6 , dado que para una relación B_4/B_6 un cambio de signo de B_4 y de B_6 cambia los signos de los elementos no diagonales en la matriz de autovectores de los multipletes $\begin{smallmatrix} 6 \\ i \end{smallmatrix} \Gamma_4$ pero también los signos de $B_{\Gamma}^{(n)}$.

Teniendo en cuenta la simplicidad del mecanismo, los resultados obtenidos son aceptables; una aproximación cruda es la de usar un modelo de cargas puntuales para determinar los parámetros $B_{\Gamma}^{(n)}$. En el cálculo tampoco fueron considerados los cuádrupletes y dobletes de spin de la configuración $4f^7$.

Debe tenerse en cuenta que una fuente adicional de incerteza en la obtención de los coeficientes spin-red experimentales ($G_{\Gamma}^{(n)}$) proviene de la necesidad de dividir los parámetros medidos por las constantes elásticas del cristal en el sitio de la impureza, las cuales se suponen iguales a las del cristal puro.

Una estimación de las constantes elásticas en la zona de la impureza Eu^{2+} muestra que tales constantes en ese sitio no difieren en más de un 20% de las constantes elásticas del cristal puro MeF_2 . Esto significa que las discrepancias entre los valores experimentales de $G_{\Gamma}^{(2)}$ y los predichos por el mecanismo B-O no pueden atribuirse al efecto de las constantes elásticas.

TABLA I - Valores experimentales de F_2 , F_4 y F_6 para tierras raras trivalentes. Todas las referencias traen por lo menos un valor de los parámetros de Slater-Condon. Figura el promedio de datos para cada ion en cm^{-1} .

Z	ION	REFERENCIAS	F_2	F_4	F_6
59	Pr^{3+}	23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30	309,78	50.10	5.026
60	Nd^{3+}	31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38	329.10	48.30	5.28
61	Pm^{3+}	39	346.17	47.68	5.232
62	Sm^{3+}	40, 41, 42	359.40	53.43	5.210
63	Eu^{3+}	22, 43, 44, 45, 46	399.0	53.58	6.181
64	Gd^{3+}	22, 29, 47, 48, 49	412.80	55.99	6.054
65	Tb^{3+}	36, 44, 50	430.3	59.91	6.558
66	Dy^{3+}	41, 51, 52	425.40	60.63	6.56
67	Ho^{3+}	36, 39, 53	423.83	66.09	7.045
68	Er^{3+}	31, 36, 54, 55, 56, 57, 58	428.43	66.52	7.000
69	Tm^{3+}	24, 59	446.05	70.49	7.53

TABLA II - Valores experimentales de F_2 , F_4 y F_6 para tierras raras divalentes

Z	ION	REFERENCIA	F_2	F_4	F_6
58	Ce^{2+}	29	258.6	37.9	2.99
59	Pr^{2+}	22	288.5		
62	Sm^{2+}	44	330		

TABLA III - Parámetros de campo cúbico óptico para tierras raras en CaF_2 en cm^{-1} .

Z	ION	REFERENCIA	B_4	B_6	B_4/B_6
58	Ce	64 ^ξ	- 3000		
60	Nd	65	- 3320	530	- 6.26
64	Gd	63	- 2160	792.9	- 2.72
66	Dy	57	1880	- 504	- 3.73
67	Ho	58	2360	- 465	- 5.08
69	Tm	59	1495	- 434	- 3.45
69	Tm	60	1440	- 556	- 2.59
70	Yb	60	2240		
70	Yb	66	1703	- 548	- 3.12

ξ El dato de esta referencia es una estimación.

TABLA IV - Parámetros de campo cúbico óptico para tierras raras en CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 en cm^{-1}

Z	ION	REFERENCIA	CaF_2		SrF_2		BaF_2	
			B_4	B_4/B_6	B_4	B_4/B_6	B_4	B_4/B_6
64	Gd	63	- 2160	- 2.72	- 1916	- 2.89	- 1732	- 3.18
66	Dy	57	1880	- 3.73	1675	- 3.73	1470	- 3.73
67	Ho	58	2360	- 5.07	1995	- 5.15	1680	- 5.05

ACLARACIONES DE LAS FIGURAS

- FIGURA I - Valores de los parámetros de Slater y Condon F_2 para las tierras raras trivalentes y divalentes. La línea continua muestra la parábola que ajusta mejor estos valores: la línea de trazos une los valores medios de F_2 para cada ion.
- FIGURA II - Valores obtenidos para G_{T3g} en función de B_4 con $\alpha = B_4/B_6$ como parámetro.
- FIGURA III - Valores obtenidos para G_{T5g} en función de B_4 con $\alpha = B_4/B_6$ como parámetro.

R E F E R E N C I A S

- 1 - E. Feher, Phys. Rev. 136, A145 (1964).
- 2 - J.W. Hopson y A.W. Nolle, Bull. Am. Soc. 13, 885 (1968).
- 3 - R. Calvo, R. Isaacson y Z. Sroubek, Phys. Rev. 177, 484 (1969).
- 4 - M. Blume y R. Orbach, Phys. Rev. 127, 1587 (1962).
- 5 - R.R. Sharma, T.P. Das y R. Orbach, Phys. Rev. 149, 257 (1966).
- 6 - R.R. Sharma, T.P. Das y R. Orbach, Phys. Rev. 155, 338 (1967).
- 7 - R.R. Sharma, T.P. Das y R. Orbach, Phys. Rev. 171, 378 (1968).
- 8 - E.B. Tucker, Phys. Rev. 143, 264 (1966).
- 9 - B. Wybourne, Phys. Rev. 148, 317 (1966).
- 10 - R. Calvo, M. Passeggi y M. Tovar, a publicarse.
- 11 - A.A. Kaplyanskii y P.P. Feofilov, Opt. i Spektroskopiya 13, 235 (1963),
(Traduc. americ. Optics and Spectroscopy 13, 129 (1963)) .
- 12 - D.S. Mc Clure y Z. Kiss, J. Chem. Phys. 39, 3251 (1963).
- 13 - P. Kisliuk, H.H. Tippins, C.A. Moore y S.A. Pollack, Phys. Rev. 171,
336 (1968).
- 14 - W.A. Runciman y C.V. Stager, J. Chem. Phys. 38, 279 (1963).
- 15 - B.P. Zakharchenya y A.Y. Ryskin, Opt. i Spektroskopiya 14, 309 (1963),
(Traduc. americ. Optics and Spectroscopy 14, 163 (1963)) .
- 16 - B.P. Zakharchenya, I.B. Rusanov y A.Y. Ryskin, Opt. i Spektroskopiya 18,
999 (1965), (Traduc. Amer. Optics and Spectroscopy 18, 563 (1965)) .
- 17 - A.A. Kaplyanskii y A.K. Przhhevuskii, Opt. i Spektroskopiya 19, 597 (1965),
(Trad. Amer. Optics and Spectroscopy 19, 331 (1965)) .
- 18 - M.J. Freiser, S. Methfessel y F. Holtzberg, J. Appl. Phys. 39, 900 (1968).
- 19 - B.R. Judd y I. Lindgren, Phys. Rev. 122, 1802 (1961).
- 20 - A.J. Freeman y R.E. Watson, Phys. Rev. 127, 2058 (1962).
- 21 - B. Wybourne, J. Chem. Phys. 36, 2295 (1962).
- 22 - B. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience,
N.Y., 1964), pág. 191, 45
- 23 - Chr. Klixbüll Jorgensen, J. Chem. Phys. 23, 400 (1955).
- 24 - W.A. Runciman y B. Wybourne, J. Chem. Phys. 31, 1149 (1959).
- 25 - J.S. Margolis, J. Chem. Phys. 35, 1367 (1961).
- 26 - E.Y. Wong y I. Richman, J. Chem. Phys. 36, 1889 (1962).
- 27 - W.T. Carnall, P.R. Fields y R. Sarup, J. Chem. Phys. 51, 2587 (1969).
- 28 - D.A. Wensky y D.G. Moulton, J. Chem. Phys. 53, 3957 (1970), *ibid.* 53,
423 (1970).

- 29 - B.R. Judd, H.M. Crosswhite y Hannah Crosswhite, Phys. Rev. 169, 130 (1968).
- 30 - S.P. Tandon y P.C. Mehte, J. Chem. Phys. 52, 5417 (1970).
- 31 - B. Wybourne, J. Chem. Phys. 32, 639 (1960).
- 32 - J.R. Henderson, M. Muramoto y J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 46, 2515 (1967).
- 33 - E.H. Carlson y G.H. Dieke, J. Chem. Phys. 34, 1602 (1961).
- 34 - B.R. Judd, Proc. Roy. Soc. A251, 134 (1959).
- 35 - J.C. Eisenstein, J. Chem. Phys. 39, 2134 (1963).
- 36 - N. Karayianis, J. Chem. Phys. 53, 2460 (1970).
- 37 - N. Karayianis y N.T. Farrar, J. Chem. Phys. 53, 3436 (1970).
- 38 - S.P. Tandon y P.C. Mehte, J. Chem. Phys. 52, 4896 (1970).
- 39 - M.H. Crozier y W.A. Runciman, J. Chem. Phys. 35, 1392 (1961).
- 40 - H.E. Rast, J.L. Fry y H.H. Caspers, J. Chem. Phys. 46, 1460 (1967).
- 41 - B. Wybourne, J. Chem. Phys. 36, 2301 (1962).
- 42 - M.S. Magno y G.H. Dieke, J. Chem. Phys. 37, 2354 (1962).
- 43 - N.C. Chang y J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 41, 3227 (1964).
- 44 - G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 38, 2171 (1963).
- 45 - H.H. Caspers, H.E. Rast y J.L. Fry, J. Chem. Phys. 47, 4505 (1967).
- 46 - O.J. Sovers y T. Yoshida, J. Chem. Phys. 49, 4945 (1969).
- 47 - W.A. Runciman, J. Chem. Phys. 30, 1632 (1959).
- 48 - H.H. Caspers, S.A. Miller, H.E. Rast y J.L. Fry, Phys. Rev. 180, 329 (1969).
- 49 - W.A. Runciman, J. Chem. Phys. 36, 1481 (1962).
- 50 - K.S. Thomas, S. Singh y G.H. Dieke, J. Chem. Phys. 38, 2180 (1963).
- 51 - J.R. Henderson, M. Muramoto, T.M. Henderson y J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 47, 5097 (1967).
- 52 - J.L. Fry, H.H. Caspers, H.E. Rast y S.A. Miller, J. Chem. Phys. 48, 2342 (1968).
- 53 - H.H. Caspers y H.E. Rast, J. Chem. Phys. 53, 3208 (1970).
- 54 - J.C. Eisenstein, J. Chem. Phys. 39, 2128 (1963).
- 55 - P. Kisliuk, W.F. Krupke y J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 40, 3606 (1964).
- 56 - E.H. Erath, J. Chem. Phys. 34, 1985 (1961).
- 57 - F. Vasanyi y G.H. Dieke, J. Chem. Phys. 36, 2951 (1962).
- 58 - M.R. Brown, K.G. Roots y W.A. Shand, J. Phys. C. 3, 1323 (1970).
- 59 - J.B. Gruber, W.F. Krupke y J.M. Poindexter, J. Chem. Phys. 41, 3363 (1964).
- 60 - Z. Kiss, Phys. Rev. 137, A1749 (1965).
- 61 - H.A. Weakliem y Z. Kiss, Phys. Rev. 157, 277 (1967).
- 62 - B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. A277, 289 (1964).

- 63 - Z. Kiss, Phys. Rev. 127, 718 (1962).
- 64 - C.W. Nielson y G.F. Koster, "Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n Configurations", (The M.I.T.-Press, Cambridge, Mass. 1963).
- 65 - B.R. Judd, Proc. Phys. Soc. A69, 157 (1956).
- 66 - J.M. O'Hare, J.A. Detrio y V.L. Donlan, J. Chem. Phys. 51, 3937 (1969).
- 67 - R.C. Alig, Z. Kiss, J.P. Brown y D.S. McClure, Phys. Rev. 186, 276 (1969).
- 68 - Z. Kiss, J. Chem. Phys. 38, 1476 (1963).
- 69 - W. Low, Phys. Letters 26A, 234 (1968).
- 70 - R.A. Hewes y M.V. Hoffman, J. Luminesc. 3, 261 (1971).
- 71 - A.H. Pikišis, G.H. Dieke y M.H. Crosswhite, J. Chem. Phys. 47, 5083 (1967).
- 72 - J.S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions" (Cambridge University Press, New York 1961).
- 73 - M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis y J.K. Wooten Jr. "The 3-j and 6-j Symbols" (Technology Press, M.I.T. Cambridge, Mass. 1959).

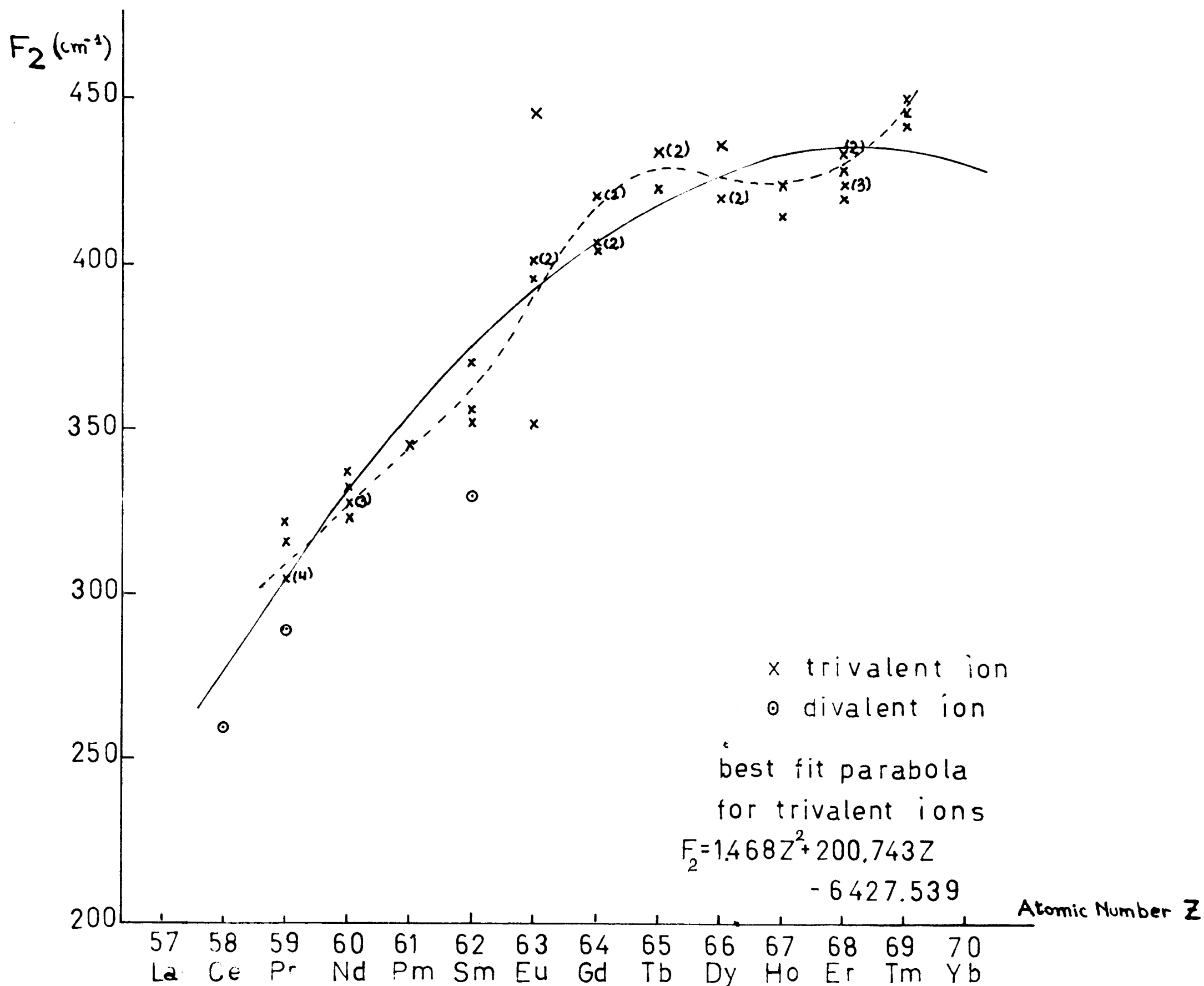


fig. 1

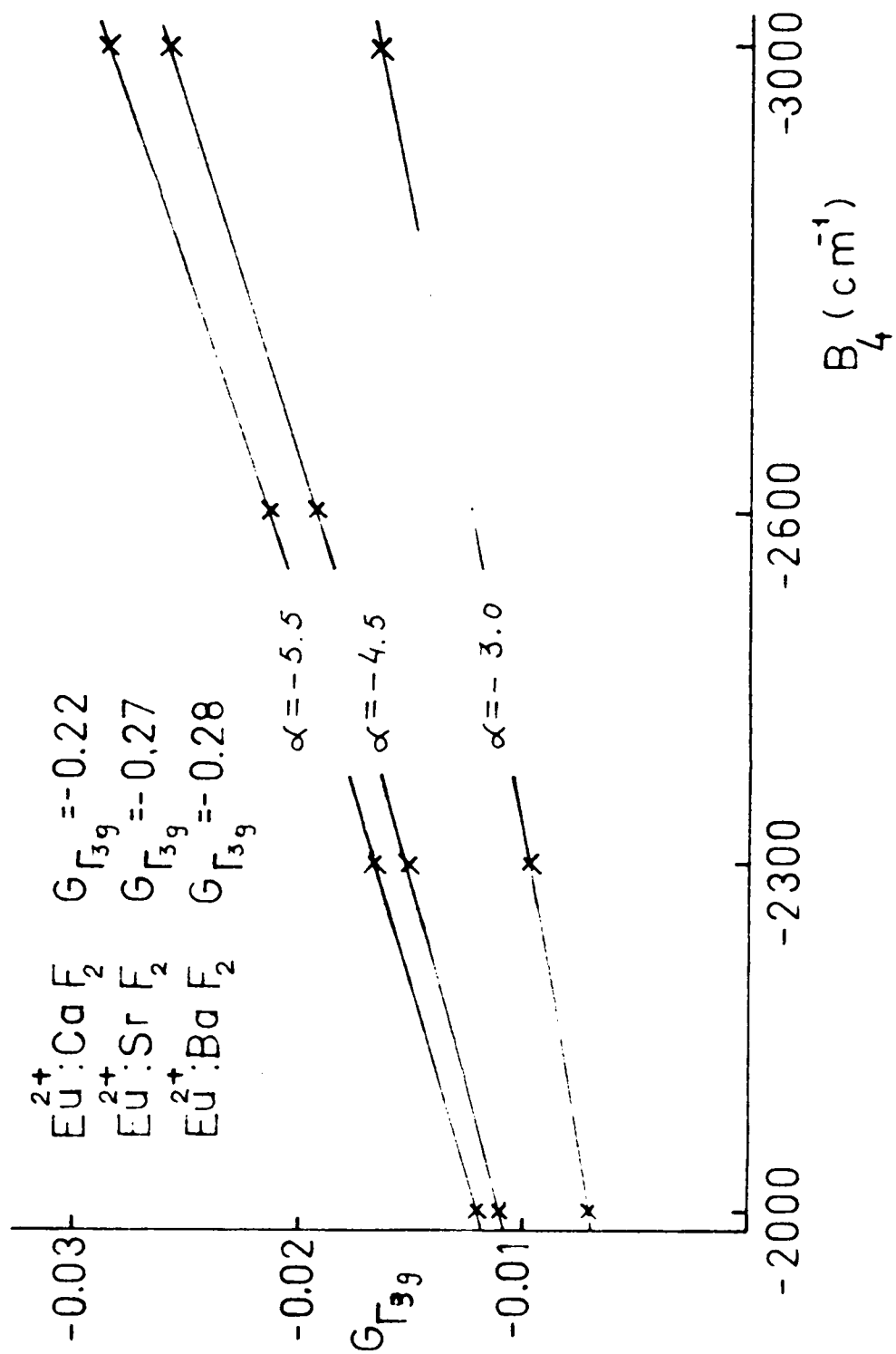


fig 2

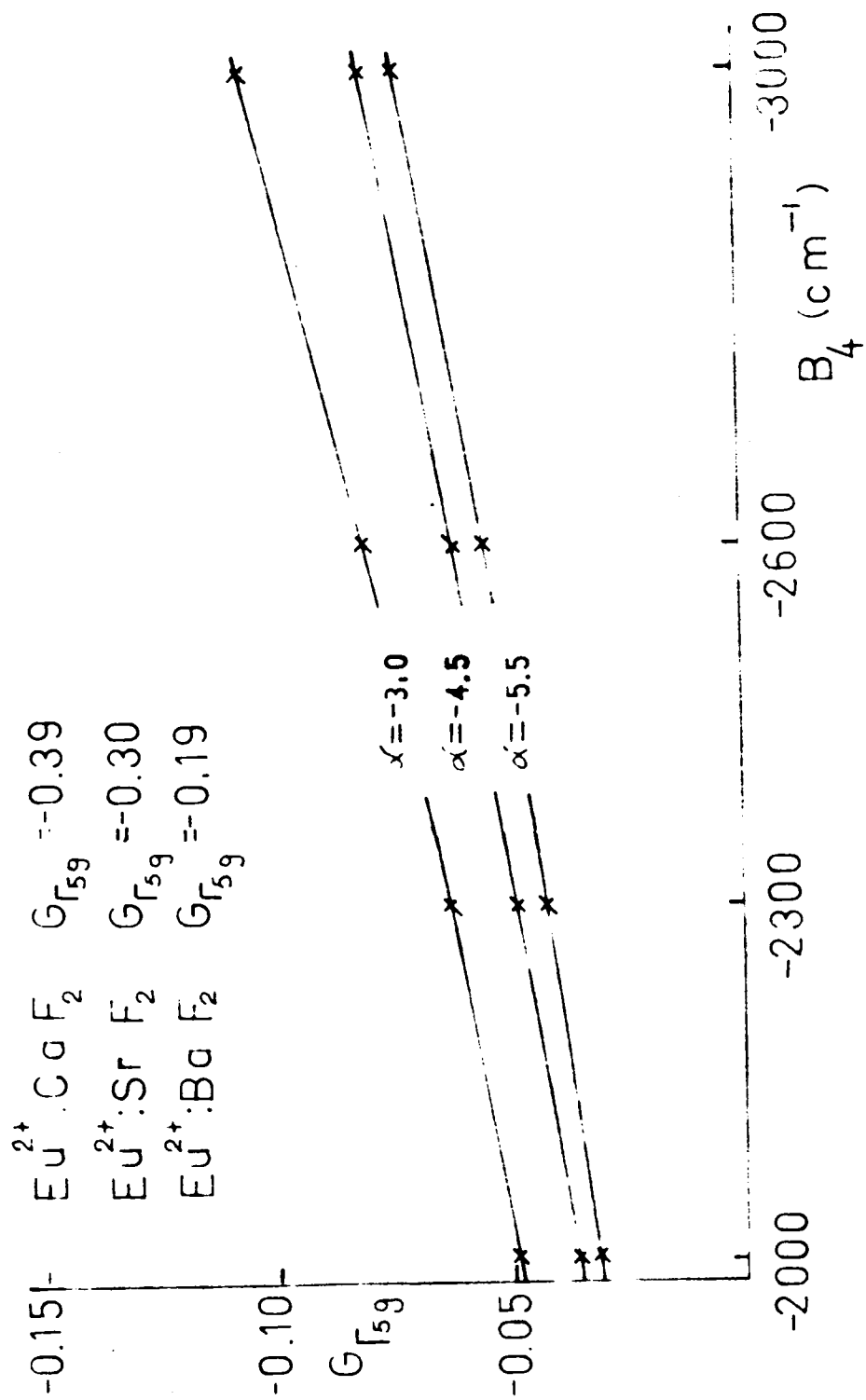


fig. 3