

|                        |             |
|------------------------|-------------|
| C. N. E. A. Biblioteca |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES  |             |
| Nº<br>1                | AÑO<br>1969 |

01.69.10

CAL

01.69.

interacción spin-red en impurezas  
paramagneticas en cristales

rafael calvo

CENTRO ATOMICO BARILOCHE  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

INSTITUTO DE FISICA "Dr. J. A. BALSEIRO"

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

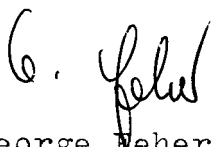
SAN CARLOS DE BARILOCHE, RIO NEGRO - ARGENTINA

01.69.

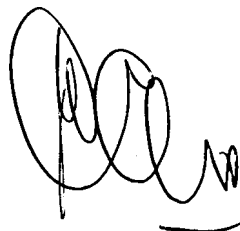
INTERACCION SPIN-RED EN IMPUREZAS PARAMAGNETICAS

EN CRISTALES

Tesis presentada al Instituto de Física " Dr. J. A. Balseiro", para optar al título de Doctor en Física ante la Universidad Nacional de Cuyo



Dr. George Neher  
Asesor Científico



Lic. Rafael Calvo  
Doctorando

Trabajo realizado en la Universidad de California, San Diego en La Jolla, California, USA, mientras el autor estaba becado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (1966-1968)

## INDICE

|  |    |
|--|----|
| RESUMEN  | 1  |
| <br>   |    |
| CAPITULO I TEORIA GENERAL: EL HAMILTONIANO SPIN-RED                                      | 1  |
| 1. Introducción  | 3  |
| 2. Deformaciones estáticas del cristal.  | 6  |
| 3. Deformaciones dinámicas del cristal.  | 3  |
| 4. Relajación spin-red.  |    |
| A) Probabilidades de transición. Caso general.   | 11 |
| B) Probabilidades de transición. Coordinación octahédrica.                               | 18 |
| C) Probabilidades de transición. Coordinación cúbica.                                    | 20 |
| D) Tiempos de relajación spin-red.   | 21 |
| 5. Corrimientos de niveles por interacción dinámica                                      | 24 |
| A) Cálculo de $\langle e_{i\alpha} e_{j\beta} \rangle$ . Coordenadas pares del octaedro. | 26 |
| B) Dependencia con la temperatura de la constante hiperfina.                             | 31 |
| <br>   |    |
| CAPITULO II EQUIPO EXPERIMENTAL  | 35 |
| 1. Mediciones de espectros de RPE en función de la tensión aplicada.                     | 36 |
| 2. Medición de tiempos de relajación spin-red  | 36 |
| 3. Mediciones de espectros de RPE en función de la temperatura.                          | 38 |
| <br>   |    |
| CAPITULO III TENSIONES UNIAXIALES Y COEFICIENTES SPIN RED                                |    |
| 1. Introducción  | 40 |
| 2. Formulación del problema  | 42 |
| 3. Resultados experimentales   | 50 |
| 4. Coeficientes spin-red para $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ni^{2+}$ y $V^{2+}$ en MgO y CaO  |    |
| 5. Coeficientes spin-red de $Eu^{2+}$ y $Gd^{3+}$ en $CaF_2$ y CaO                       | 60 |

|  |     |
|--|-----|
| A) Coeficientes de segundo orden   | 60  |
| B) Coeficientes de cuarto orden  | 63  |
| <br>   |     |
| CAPITULO IV TIEMPOS DE RELAJACION SPIN-RED                                       |     |
| 1. Introducción  | 66  |
| 2. Mediciones realizadas   | 67  |
| 3. Comparación con la teoría   | 69  |
| <br>   |     |
| CAPITULO V DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL ACOPLAMIENTO<br>HIPERFINO          |     |
| 1. Introducción  | 72  |
| 2. Valores experimentales  | 75  |
| 3. Comparación con la teoría   | 83  |
| 4. Discusión   | 87  |
| <br>   |     |
| CONCLUSIONES   | 91  |
| <br>   |     |
| AGRADECIMIENTOS  | 93  |
| <br>   |     |
| REFERENCIAS  | 94  |
| <br>   |     |
| Apéndice A Deformaciones normales del octahedro y<br>del cubo.                   | 98  |
| Apéndice B Modos normales del octahedro.   | 99  |
| Apéndice C Modos normales del cubo.  | 102 |
| Apéndice D Operadores $O_{i,\alpha}$ en función de los operadores<br>de Stevens. | 105 |
| Apéndice E Características de las muestras usadas y los<br>espectros estudiados. | 106 |

## RESUMEN

Un ión paramagnético introducido como impureza en una red cristalina interactúa con los átomos que componen el cristal. Esta interacción cambia las propiedades electrónicas del ión que ahora reflejan las características de su posición en la red en que se encuentra.

En el estudio de tales sistemas se trata de conocer los nuevos niveles de energía del ión paramagnético en el cristal, sus propiedades y las transiciones entre esos estados debidas a la interacción del ión con la red cristalina. En los casos en que hay sólo un pequeño número de impurezas paramagnéticas la interacción entre cristal e ión será puramente eléctrica. Las cargas internas del cristal producen un campo eléctrico en la posición de la impureza que modifica los estados de energía del ión libre. Si además se considera que los átomos del cristal están en movimiento debido a la agitación térmica, aparece otra componente de la interacción esta vez dinámica, que puede producir tanto transiciones del ión entre sus estados de energía como corrimientos de los niveles.

Nuestro trabajo está orientado al estudio del segundo tipo de problemas: nos interesa obtener información sobre el efecto de las deformaciones del cristal sobre el ión paramagnético. Tres tipos de efectos y sus interdependencias han sido investigados experimental y teóricamente. En el primero se estudia el efecto de una deformación estática del cristal, producida por una fuerza exterior, sobre los niveles de energía del ión. En el segundo se estudian las transiciones del ión paramagnético entre sus estados de energía debido a las fluctuaciones de la interacción entre cristal e ión por las vibraciones térmicas de la red. En el tercer tipo de problemas interesan los corrimientos de los niveles de energía debidos a las vibraciones de la red. Dichos corrimientos fueron estudiados en función de la temperatura, parámetro que determina la amplitud de las vibraciones térmicas del cristal.

Los valores experimentales fueron obtenidos usando técnicas de resonancia paramagnética electrónica, trabajando a 9 GHz (banda X)

Los experimentos realizados y los datos obtenidos son los siguientes:

(a) Se midieron los corrimientos de las líneas de resonancia en función de la deformación del cristal introducida por una fuerza exterior en los siguientes sistemas:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $\gamma^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Gd^{3+}$  en cristales de CaO y

$\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaF}_2$ . En todos los casos se observaron las líneas de estructura fina, estando los iones paramagnéticos en posiciones cúbicas. A partir de esas mediciones se determinaron los parámetros que dan la interacción entre el ión y la red para esos casos. (Capítulo III)

(b) Se midieron los tiempos de relajación spin-red de  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaO}$  en función de la temperatura en el rango de  $1^\circ\text{K}$  a  $4.2^\circ\text{K}$ . Los tiempos de relajación observados son comparados con los resultados en los experimentos con tensiones uniaxiales citados en (a). (Capítulo IV)

(c) Se midió la dependencia con la temperatura de la constante de estructura hiperfina del isótopo 55 de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{CaO}$  y  $\text{SrO}$ , del isótopo 151 de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2$  y del isótopo 155 de  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{ThO}_2$ . La dependencia con la temperatura de la estructura hiperfina es debida a la presencia de las vibraciones de la red; los parámetros de la interacción que da lugar al cambio fueron estimados a partir de los datos experimentales. Para ello se usó un modelo de Debye para las vibraciones del cristal, evitando la aproximación (hecha por otros autores anteriormente) de considerar solamente los fonones con longitud de onda larga.

Los valores experimentales para los tres casos se presentan por medio del formalismo del Hamiltoniano spin-red. Este es un formalismo fenomenológico, similar al del Hamiltoniano de spin, que fué extendido en este trabajo para analizar los casos estudiados experimentalmente (Capítulo I). Con él se presentan en forma unificada los distintos tipos de información sobre la interacción dinámica entre el ión y el cristal, y al mismo tiempo se muestra explícitamente la relación entre los resultados de los experimentos citados en (a), (b) y (c).

Al final del trabajo hemos comparado las constantes spin red evaluadas en nuestros experimentos con las teorías existentes.

## CAPITULO I

### TEORIA GENERAL: EL HAMILTONIANO SPIN-RED

#### I. Introducción

Un ión paramagnético ubicado en una red cristalina está sometido a la acción del campo eléctrico cristalino originado por la distribución de cargas en el interior del cristal. Este campo eléctrico afecta a los estados del ión libre produciendo corrimientos o rompiendo degeneraciones.

Para estudiar este tipo de efectos en los estados cercanos al fundamental, uno de los métodos experimentales usados es el de resonancia paramagnética electrónica (RPE). Debido a que las energías en juego en este método espectroscópico son chicas ( $0.3 \text{ cm}^{-1}$  o  $0.6 \times 10^{-16}$  ergios en el rango de frecuencias usado), solo un pequeño número de estados del ión paramagnético son observados. Por ello se prefiere representar el sistema por medio de un Hamiltoniano efectivo con una cantidad de estados igual a la observada experimentalmente o a la de los que tienen incidencia directa sobre la observación. Se lo llama Hamiltoniano de spin<sup>1</sup> y se lo construye en términos de un operador de spin  $S$  (donde  $2S + 1$  da el número de estados considerados), de manera que lleve en su forma la simetría propia de la posición que ocupa el ión paramagnético.

Se presentan tres pasos básicos en el análisis del problema. El primero es el de construir el Hamiltoniano de spin que pueda explicar una cierta observación. El segundo es el de obtener a partir de los valores experimentales los parámetros numéricos o constantes del ión en estudio. El tercero consiste en el cálculo, a partir de modelos, de las constantes que caracterizan al Hamiltoniano de spin de un ión en particular en una cierta red cristalina con el objeto de compararlas con las medidas en los experimentos; o, lo que es equivalente, obtener en base a modelos del ión y del cristal la información que los parámetros medidos involucran.

En este trabajo nos interesa estudiar lo que sucede cuando el cristal sufre una deformación pequeña, tal que no afecte mayormente la interacción entre cristal e ión paramagnético.

Cuando el cristal sufre una deformación se produce un cambio en el campo eléctrico cristalino que actúa sobre la impureza dando como resultado una contribución a la energía del ión que ocasionará corrimientos

de los niveles o romperá degeneraciones que existían debido a una mayor simetría de la posición de la impureza. En este caso puede estudiarse el problema a través de un formalismo que en muchos aspectos es similar al del Hamiltoniano de spin. El Hamiltoniano spin-red o Hamiltoniano de spin dinámico<sup>2,3</sup> permite estudiar en una representación ficticia los efectos de la deformación del cristal sobre el ión. El número de estados de ese Hamiltoniano es igual a la cantidad de estados observables mas los que tienen incidencia directa sobre la observación y los parámetros de ese Hamiltoniano son proporcionales a la deformación.

Se utilizan en este método las propiedades de simetría del sistema ión-cristal, separándose así todas las características que dependen sólo de esa simetría. Se facilita así la obtención a través de los experimentos de la información que depende solamente del ión.

El Hamiltoniano spin-red fué introducido por Van Vleck<sup>2</sup> para explicar la relajación de iones paramagnéticos en cristales iónicos debido a las vibraciones de la red. Su uso se extendió luego al estudio del cambio de los niveles de energía del ión paramagnético cuando el cristal es deformado elásticamente por medio de fuerzas exteriores<sup>4</sup> y al estudio de la interacción del ión con fonones en los experimentos de resonancia paramagnética acústica<sup>5</sup>.

En este trabajo se usará el método del Hamiltoniano spin-red para explicar valores experimentales obtenidos por técnicas de RPE en experimentos de varios tipos. Por ello creemos necesario mostrar las características generales del formalismo, cubriendo los casos estudiados experimentalmente. Daremos una revisión de los estudios hechos hasta el momento extendiéndolos al caso de los corrimientos de niveles de energía debidos al efecto de las vibraciones del cristal, cuando no hay absorción de energía por parte del ión.

El Hamiltoniano de spin  $H_0$  tiene la simetría de la posición que ocupa el ión en el cristal, caracterizada por el grupo puntual  $G$ . Al producirse por algún medio una deformación del cristal aparecerá una nueva contribución al Hamiltoniano que denominamos con  $H'$ . Definiendo una variable deformación  $e$  podemos desarrollar:

$$H' = H'_1 e + H'_2 e^2 + \dots$$

donde  $H'_1$  y  $H'_2$  son funciones de las mismas variables que entran en el Hamiltoniano de spin (spin ficticio  $S$ , spin nuclear  $I$ , campo magnético

H, etc.). La cantidad de términos del desarrollo que dan contribución apreciable depende del valor de  $e$ , de la forma de  $H_1^1$ ,  $H_2^1$ , etc., de la simetría de la posición y de las variables del problema.

Las propiedades de simetría del problema pueden introducirse a través de las deformaciones  $e$ . Tomaremos como deformaciones normales o básicas aquellas que transforman como una cierta representación irreducible  $\Gamma_{i,\alpha}$  del grupo  $G$  y las llamaremos  $o_{i,\alpha}$  donde  $\Gamma_{i,\alpha}$  representa la  $\alpha$  componente de la representación irreducible  $\Gamma_i$ . La deformación del cristal podrá entonces describirse por el conjunto de valores de las deformaciones normales; y  $H'$  puede escribirse como:

$$H' = \sum_{i,\alpha} H_{i,\alpha} e_{i,\alpha} + \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} H_{ij,\alpha\beta} e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \quad (1)$$

$H'$  debe transformar como la representación irreducible identidad porque conmuta con cualquier operación de simetría del grupo  $G$ . Por lo tanto  $H_{i,\alpha}$  y  $e_{i,\alpha}$  deben transformar como  $\Gamma_{i,\alpha}$  y  $H_{ij,\alpha\beta}$  como el producto directo de las representaciones  $\Gamma_{i,\alpha}$  y  $\Gamma_{j,\beta}$ . Cuando se hacen cálculos detallados con  $H'$  es útil usar una base de funciones  $o_{i,\alpha}$  de manera que la Ec. (1) pueda escribirse como:

$$H' = \sum_{i,\alpha} G_i O_{i,\alpha} e_{i,\alpha} + \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} G_{ij} O_{ij,\alpha\beta} e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \quad (2)$$

donde las  $G_i$  y las  $G_{ij}$  son las constantes que llevan la información sobre el sistema y los  $O_{i,\alpha}$  son operadores del spin  $S$ , del spin nuclear  $I$  y de otras variables del sistema en un problema determinado. La cantidad de operadores  $O_{i,\alpha}$  (y constantes  $G_i$ ) depende de  $\Gamma_i$ , de las propiedades de  $H_0$  y de la cantidad de variables que entran en el problema. Los operadores  $O_{ij,\alpha\beta}$  son similares a los  $O_{i,\alpha}$  y transforman como la representación  $\Gamma_k = \Gamma_i \times \Gamma_j$  que puede ser una representación reducible del grupo  $G$ . Puede haber varios operadores  $O_{i,\alpha}$  para el mismo  $\Gamma_{i,\alpha}$ ; el número de ellos solo se puede determinar mediante el análisis de un determinado problema.

En las secciones siguientes de este capítulo analizaremos la aplicación del Hamiltoniano spin-red  $H'$  al estudio de distintos problemas. El análisis de la información obtenida en los experimentos nos llevará en capítulos posteriores al estudio y la interpretación de las constan-

tes  $G_i$  en algunos casos.

Las deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$  se derivan en algunos casos del tensor de deformaciones del cristal. Sin embargo ellas pueden representar deformaciones mucho mas generales no contempladas por aquel. El tensor de deformaciones  $e_{ij}$  se define a partir de un desarrollo en serie de las deformaciones, siendo  $e_{ij}$  las derivadas de primer orden. En cambio el caso general de las deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$  estaria relacionado no solo con los  $e_{ij}$  sino con las derivadas superiores de la deformación.

## 2. Deformaciones estáticas del cristal

Los experimentos donde se obtiene mayor información sobre la interacción spin-red son aquellos en que las deformaciones se obtienen aplicando al cristal una fuerza exterior. Todos los puntos del cristal sufriran la misma deformación que puede describirse por medio del tensor de deformaciones usado en la teoria de la elasticidad.

Debido a que las deformaciones típicas en estos experimentos son muy pequeñas ( $e = 10^{-4}$ ), la expansión de  $H'$  en términos lineales en  $e$  es esencialmente correcta y los términos cuadráticos deben ser considerados únicamente cuando los lineales dan contribución nula.

Los casos analizados experimentalmente en este trabajo consisten en iones en posiciones de simetría cúbica, en coordinación octahédrica (6 ligandos) o cúbica (8 ligandos) y a esos casos dirigiremos nuestros cálculos. Para las deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$  introducidas en la Ec. (1) usaremos las combinaciones lineales del tensor de deformaciones  $e_{ij}$  que transforman como representaciones irreducibles del grupo cúbico. Hay seis deformaciones normales de este tipo que transforman como las representaciones irreducibles  $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$ . Estas combinaciones lineales, así como sus reglas de transformación estan tabuladas en el Apéndice A.

Es posible llegar al mismo resultado por un procedimiento que conceptualmente es menos general si se considera que el ión paramagnético interactúa solamente con los vecinos próximos y que las deformaciones de esta "molécula" formada por los vecinos y el ión paramagnético están dadas por los nodos normales de deformación del octaedro y del cubo segun el caso. Esos nodos normales han sido calculados por Van Vleck<sup>6</sup>

en el caso del octaedro y por Leushin<sup>7</sup> y Huang e Inoue<sup>8</sup> en el caso del cubo y están tabuladas en los Apéndices B y C.

Una deformación homogénea no puede cambiar los modos normales que carecen de simetría de inversión y solamente deben ser considerados los que transforman como las representaciones irreducibles  $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$  en el caso del octaedro y como  $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + 2\Gamma_{5g}$  en el del cubo. Además, uno de los modos  $\Gamma_{5g}$  del cubo no puede ser cambiado por una presión exterior homogénea como puede verse a través de los valores dados en el Apéndice C y por lo tanto las deformaciones normales que deben tenerse en cuenta en ambos casos son las mismas. Definiendo las deformaciones normales como  $e_{i,\alpha} = Q_{i,\alpha}/R$  (donde  $Q_{i,\alpha}$  es el modo normal que transforma como la componente  $\alpha$  de la representación irreducible  $\Gamma_i$  del grupo cúbico y  $R$  la distancia anión catión), se obtienen los mismos resultados que descomponiendo el tensor de deformaciones  $e_{ij}$  en componentes de simetría.

Cuando se estudian cambios de la estructura fina de un ión, los operadores  $O_{i,\alpha}$  introducidos en la Ec. (2) son sólo funciones del spin  $S$ . En esos casos se los define como aquellas combinaciones lineales de los operadores de spin introducidos por Stevens<sup>9,10</sup> que transforman como la representación irreducible  $\Gamma_{i,\alpha}$  del grupo cúbico. Existen operadores  $O_{i,\alpha}$  de distintos órdenes en spin y denominaremos  $O_{i,\alpha}^{(n)}$  los construidos a partir de operadores de spin de orden  $n$ . La ventaja de definirlos de esta manera radica en que los elementos de matriz de los operadores de Stevens y sus reglas de transformación se encuentran tabulados<sup>10</sup>, facilitando así su uso. En el Apéndice D se tabulan los operadores  $O_{i,\alpha}^{(n)}$  usados en este trabajo, en términos de los operadores  $O_n^n$ .

Quedan así definidas las distintas partes de  $H'$  en la Ec. (2). La contribución a la energía del sistema se calcula en la base de autofunciones de  $H_0$ ; algunas veces un cálculo de primer orden en perturbaciones no es suficiente y términos que involucran  $H_0$  y  $H'$  dan una contribución importante (cuando  $H_0$  y  $H'$  no conmutan). Se miden los corrimientos de las líneas de RPE como función de la presión aplicada y a partir de esos valores se determinan los coeficientes  $G_i$ . Los detalles del cálculo se darán en el Capítulo III.

### 3. Deformaciones dinámicas del cristal

Al considerarse la agitación térmica del cristal debe tomarse como Hamiltoniano del sistema la suma del Hamiltoniano de spin del ión mas la energía vibracional del cristal mas la interacción spin-red  $H'$ . Las autofunciones del sistema y la perturbación  $H'$  dependeran de las coordenadas del ión y de las del cristal.

La deformación debida a las vibraciones térmicas varía con la posición y con el tiempo, dependiendo de las propiedades vibracionales del cristal y de la temperatura.

Existe una importante diferencia entre este caso y el de deformaciones estáticas analizado anteriormente. En este caso el tensor  $e_{ij}$  es función de posición y por lo tanto tiene derivadas no nulas. Entonces  $e_{ij}$  no es un sistema completo de deformaciones y deben incluirse sus derivadas superiores respecto de la posición en el cristal. Por ello es mas simple introducir las deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$  a través de los modos normales de los ligandos. El número de ligandos que se consideren determinará la cantidad de modos y por lo tanto el número de deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$ .

Las deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$  que transforman como la  $\alpha$  componente de  $\Gamma_i$  se pueden expandir en términos de las coordenadas de los ligandos en la forma

$$e_{i,\alpha} = Q_{i,\alpha}/R = (1/R) \sum_{lbr} a_{i,\alpha}^{lbr} \bar{X}_{lb}^r \quad (3)$$

donde  $a_{i,\alpha}^{lbr}$  es el coeficiente numérico que da la contribución al modo normal  $Q_{i,\alpha}$  de la componente  $r$  del vector posición  $\bar{X}_{lb}$  del átomo  $b$  en la celda unidad  $\bar{l}$  del cristal (con  $\bar{l}$  simbolizamos todos los índices necesarios para especificar las distintas celdas del cristal). El índice  $r$  varía de 1 a 3 (corresponde a  $x, y, z$ ); si consideramos un cristal compuesto de  $N$  celdas con  $n$  átomos por celda el índice  $\bar{l}$  puede tomar  $N$  valores y el  $b$   $n$  valores.

Los  $\bar{X}_{lb}$  pueden expresarse en términos de las coordenadas vibracionales de la red. Para ello usaremos la notación de Ziman<sup>11</sup> que se seguirá a lo largo de este trabajo.

$$\bar{X}_{1b} = -i \sqrt{\hbar/2NM_b} \sum_{\bar{k}p} e^{i\bar{k}\cdot\bar{l}} \bar{e}_{\bar{k}bp} (a_{\bar{k}p}^+ - a_{\bar{k}p}) w_{\bar{k}p}^{-1/2} \quad (4)$$

donde  $a_{\bar{k}p}$  y  $a_{\bar{k}p}^+$  son los operadores de aniquilación y creación de fonones con momento  $\bar{k}$ , polarización  $p$  y energía  $\hbar w_{\bar{k}p}$ ;  $\bar{e}_{\bar{k}bp}$  es el vector polarización de la vibración de los átomos en la posición  $b$  de la celda unidad debido a fonones con momento  $\bar{k}$  y polarización  $p$  y  $M_b$  es la masa de esos átomos.

Suponiendo que todos los ligandos tienen la misma masa  $M$  (como ocurre en los casos de interés) se obtiene a partir de las Ecs. (3) y (4)

$$c_{i,\alpha} = -i/R \sqrt{\hbar/2NM} \sum_{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} \sum_{\bar{k}p} e^{i\bar{k}\cdot\bar{l}} e_{\bar{k}bp}^r (a_{\bar{k}p}^+ - a_{\bar{k}p}) w_{\bar{k}p}^{-1/2} \quad (5)$$

Si se consideran sólo los nodos normales del octaedro o cubo de ligandos más próximos se obtendrá una expresión de  $H'$  que es formalmente igual a la obtenida en el caso de deformaciones estáticas. Sin embargo los coeficientes  $G_i$  no son necesariamente los mismos en ambos casos. La diferencia depende de la longitud de onda  $\lambda$  de los fonones y se podrá considerar los  $G_i$  iguales cuando  $\lambda \gg r$ , donde  $r$  es una medida de la distancia máxima donde la interacción entre el ión paramagnético y los átomos del cristal contribuye a la propiedad a estudiarse. La diferencia entre los  $G_i$  para el caso estático y el dinámico deriva de que en el caso estático la deformación es homogénea en el cristal mientras que en el caso dinámico es función de punto y por lo tanto no puede explicarse la deformación en un punto a través del tensor de deformaciones solamente sino que se necesita tener en cuenta también sus derivadas superiores. Sin embargo, como veremos mas adelante, tener los valores de los coeficientes spin-red  $G_i$  iguales para ambos casos introduce un error menor que otras aproximaciones hechas en el cálculo cuando importan solo fonones con longitudes de onda largas.

Llevando la Ec. (5) a la Ec. (2), el Hamiltoniano spin red quedará expresado en términos de los operadores  $a_{\bar{k}p}^+$  y  $a_{\bar{k}p}$  del cristal y los  $O_{i,\alpha}^{(n)}$  que operan sobre el ión. Esta forma del Hamiltoniano spin-red es llamada por algunos autores Hamiltoniano spin-fonón o Hamiltoniano de spin dinámico. A partir de él consideraremos dos tipos de problemas. En

el primero se estudiarán las transiciones del ión con absorción o emisión de fonones. Esto da lugar a la relajación spin-red y equivale a una transmisión de energía del sistema del ión a la red o viceversa que tiende a establecer un equilibrio térmico entre los dos sistemas. El otro tipo de problemas a estudiar consiste en los corrimientos de energía de los niveles del ión, equivalentes a un cambio de las constantes del Hamiltoniano de spin, debido a la presencia de las vibraciones. Términos de  $H'$  cuadráticos en la deformación e dan un valor medio no nulo que produce una contribución a la energía del ión paramagnético, que dependerá de la temperatura del cristal.

#### 4. Relajación spin-red

La teoría generalmente aceptada que explica los tiempos de relajación spin-red de iones paramagnéticos en cristales fué introducida por Heitler y Teller<sup>12</sup>, R. de L. Kronig<sup>13</sup> y Van Vleck<sup>2</sup>. Las vibraciones de la red cristalina modulan el campo eléctrico que actúa sobre el ión produciendo transiciones entre los distintos niveles de energía.

Van Vleck<sup>2,6</sup> desarrolló la teoría en detalle y comparó sus cálculos con los valores experimentales existentes. Si bien el acuerdo no fué bueno, ésto se debió principalmente al desconocimiento de las propiedades cristalinas, y sucesivos cálculos han dado creciente apoyo a la teoría.

Es nuestro propósito calcular los tiempos de relajación spin-red  $T_1$  de los iones estudiados en los experimentos con tensiones uniaxiales y compararlos con los obtenidos en este trabajo. Como actualmente se cuenta con suficiente información sobre los distintos factores que entran en cálculos de este tipo (coeficientes spin-red y propiedades vibracionales del cristal) se esperaría un buen acuerdo entre los tiempos de relajación calculados y los valores experimentales.

Usaremos en este cálculo semiempírico el formalismo del Hamiltoniano spin-red. Este método no ofrece una visión del mecanismo real que produce la relajación pero permite la valoración de los factores determinantes de los tiempos de relajación. Los cálculos a partir de primeros principios son más útiles cuando se estudian los coeficientes spin-red que tienen una interpretación más directa en términos de procesos elementales. Según nuestro punto de vista los valores de los tiempos de relajación son consecuencia de los valores de los coeficientes spin-red y de

Las propiedades vibracionales del cristal y este criterio orientará nuestros cálculos. Una presentación del problema similar a la nuestra fué hecha por Shiren<sup>14</sup>. Los resultados de nuestros cálculos para una coordinación octahédrica son similares a los de este autor aunque han sido derivados por un método más general.

Calcularemos primeramente las probabilidades de que un ión paramagnético sufra una transición de un estado inicial A a otro B debido a la interacción  $H'$  y luego mostraremos en forma general la forma de calcular los tiempos de relajación. Estos serán obtenidos para un caso particular en un capítulo posterior.

El Hamiltoniano del sistema está dado por

$$H_{\text{Tot}} = H_0 + H_R + H'$$

donde  $H_0$  representa el Hamiltoniano de spin del ión,  $H_R$  la energía vibracional del cristal que se escribe como

$$H_R = \sum_{k,p} \hbar \omega_{kp} \left( a_{kp}^+ a_{kp} + 1/2 \right)$$

y  $H'$  representa la interacción entre los dos sistemas y estará dado por el Hamiltoniano spin-red.

#### A) Probabilidades de transición. Caso general

Estamos interesados en transiciones entre estados de estructura fina del ión y tomaremos en cuenta sólo aquellas partes del Hamiltoniano spin-red que dependen únicamente del spin  $S$ . Otros términos producirán transiciones iónicas y nucleares simultáneas. Será entonces

$$H' = \sum_{n,l,\alpha} G_i^{(n)} O_{i,\alpha}^{(n)} e_{i,\alpha} \quad (6)$$

donde  $n$  indica el orden del operador  $O_{i,\alpha}^{(n)}$  que transforma como la  $\alpha$  componente de la representación irreducible  $\Gamma_i$  del grupo cúbico. Sólo consideraremos los términos con  $n=2$  (que generalmente se denominan términos cuadrupolares) pues términos de orden superior dan una contribución mucho menor a la interacción. Sin embargo nuestras expresiones pueden extenderse directamente para considerar términos de cualquier orden y también a los casos donde hay transiciones entre estados de

estructura hiperfina.

Cuando la interacción  $H'$  está dada por  $H' = G F$ , donde  $G$  opera sobre el ión y  $F$  sobre la red, se demuestra<sup>15</sup> que la probabilidad de transición  $W_{A \rightarrow B}$  de que un ión en el estado  $A$  sufra una transición al estado  $B$  por unidad de tiempo es

$$W_{A \rightarrow B} = 2\pi/\hbar \langle A|G|B\rangle \langle B|G|A\rangle J_F(\omega_0)$$

donde  $E_A - E_B = \hbar\omega_0$  es la diferencia de energías de los estados y

$$J_F(\omega_0) = \sum_p \langle a|F|b\rangle \langle b|F|a\rangle \int \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_0) \int_p(\bar{k}, \frac{\omega_0}{k_p}) d\bar{k} d\Omega_k$$

Aquí  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  son estados vibracionales de la red;  $\int_p(\bar{k}, \frac{\omega_0}{k_p})$  da la cantidad de estados de fonones de energía  $\hbar\omega_0$  con momento  $\bar{k}$ , polarización  $p$  en el ángulo sólido  $d\Omega_k$  alrededor de la dirección de  $\bar{k}$ .

La integral sobre  $k$  indica que se suma sobre todos los estados de fonones que cumplen con la condición de conservación de energía dada por la función  $\delta(E_a - E_b + \hbar\omega_0)$  y la integral sobre  $d\Omega_k$  indica la suma sobre todas las direcciones de propagación. Cuando  $H'$  está dado por la Ec. (6) tendremos

$$W_{A \rightarrow B} = 2\pi/\hbar \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} \langle A|G_i O_{i,\alpha}|B\rangle \langle B|G_j O_{j,\beta}|A\rangle J_{ij}^{\alpha\beta}(\omega_0) \quad (7)$$

donde

$$J_{ij}^{\alpha\beta}(\omega_0) = \sum_p d\Omega_k \langle n_{\bar{k}p} + 1 | c_{i,\alpha} | n_{\bar{k}p} \rangle \langle n_{\bar{k}p} | c_{j,\beta} | n_{\bar{k}p} + 1 \rangle \int_p(\bar{k}, \omega_0) \quad (8)$$

$J_{ij}^{\alpha\beta}(\omega_0)$  se denomina densidad espectral relacionada con las deformaciones normales  $c_{i,\alpha}$  y  $c_{j,\beta}$ ;  $|n_{\bar{k}p}\rangle$  indica el estado con  $n_{\bar{k}p}$  fonones con momento  $\bar{k}$ , polarización  $p$  y energía  $\hbar\omega_0$ . Con esta notación hemos dejado implícita la condición de conservación de la energía siendo la Ec. (8) válida cuando el ión decae de un nivel de energía menor con emisión de un fonón.

Para evaluar las probabilidades de transición dadas en las Ecs. (7) y (8) debemos conocer los coeficientes spin-red  $G_i$ , los elementos de

matriz de los operadores  $O_{i,\alpha}^{\dagger}$  y las funciones  $J_{ij}^{dp}(w_0)$ . Los coeficientes  $G_i$  serán evaluados, como se indicó antes, a partir de los experimentos con tensiones uniaxiales; los operadores  $O_{i,\alpha}$  son funciones de spin  $\bar{S}$  y sus elementos de matriz están tabulados<sup>10</sup> o pueden obtenerse fácilmente. Las funciones  $J_{ij}^{dp}(w_0)$  dependen de las propiedades vibracionales del cristal; su evaluación, que es la parte más difícil de este cálculo y donde se introducen el mayor número de aproximaciones, se hará a continuación.

Ha sido demostrado<sup>16</sup> que cuando los  $e_{i,\alpha}$  son elegidos de manera que transformen como representaciones irreducibles del grupo de simetrías del ión paramagnético, las funciones  $J_{ij}^{dp}(w_0)$  cumplen con

$$J_{ij}^{dp}(w_0) = J_i(w_0) \int_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

cuando  $\Gamma_i$  y  $\Gamma_j$  son dos representaciones irreducibles del grupo. Si hay dos tipos de deformaciones  $e_{i,\alpha}^{(a)}$  y  $e_{j,\beta}^{(b)}$  que transforman como la misma representación irreducible  $\Gamma_i$  será:

$$J_{i_a i_b}^{dp}(w_0) = J_i^{ab}(w_0) \delta_{\alpha\beta} \quad y$$

$$J_{i_h i_h}^{dp}(w_0) = J_i^h(w_0) \delta_{\alpha\beta} \quad \text{donde } h \text{ puede ser } a, b, \text{ etc}$$

Es decir que cuando hay dos deformaciones normales que transforman de la misma manera les corresponderán en general tres funciones densidad.

Usando las Ecs. (5) y (8) podemos escribir

$$\begin{aligned} J_i(w_0) &= \sum_p \left( d\Omega_{\bar{k}} \left| \langle n_{\bar{k}} + 1 \mid c_{i,\alpha} \mid n_{\bar{k}} \rangle \right|^2 \int_p(\bar{k}, w_0) = \right. \\ &= \kappa/2NMR^2 \sum_p \left( d\Omega_{\bar{k}} \left| \langle n_{\bar{k}} + 1 \mid \sum_{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} \sum_{\bar{k}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{l}} c_{\bar{k}bp}^r \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \left( a_{\bar{k}p}^+ - a_{\bar{k}p} \right) w_{\bar{k}p}^{-1/2} \mid n_{\bar{k}} \right|^2 \int_p(\bar{k}, w_0) \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Es decir que:

$$J_1(w_0) = n/2NMR^2 \sum_{\substack{\bar{l}br \\ \bar{l}br'}} a_{i,\alpha} \bar{l}br a_{i,\alpha} \bar{l}br' \sum_p \int d\Omega_{\bar{k}} \left| \langle n_{\bar{k}p} + 1 \rangle \right| e^{i\bar{k} \cdot \bar{l}} e^{r_{\bar{k}bp}} \\ \times \left( \frac{a_{\bar{k}p}^+ - a_{-\bar{k}p}}{w_{\bar{k}p}^{-1/2}} \right) \left| n_{\bar{k}p} \right|^2 \int_p \rho(\bar{k}, w_0) \quad (10)$$

La integral indicada en la Ec. (10) es sobre una función angular complicada. Para su solución exacta es necesario haber resuelto previamente el problema de las vibraciones del cristal, conociendo las curvas de dispersión, densidad de estados y vectores de polarización para todas las direcciones de propagación. Este problema es por sí solo muy complicado y en muy pocos casos ha sido resuelto. Sin embargo un estudio cuidadoso del problema vibracional del cristal no significaría un gran adelanto para nuestro problema puesto que estamos estudiando las propiedades en la posición de la impureza donde pueden haber variado considerablemente de las de un cristal puro. Por ello se harán en el cálculo explícito de las funciones densidad espectral varias aproximaciones que permiten obtenerlas en función de algunos parámetros del cristal. Estas aproximaciones son:

(a) Se supendrá que las propiedades vibracionales tienen simetría esférica. Esto significa que

$$w_{\bar{k}p} = w(|\bar{k}|, p) \quad \text{y} \quad \int_p \rho(\bar{k}, p) = \int_p \rho(|\bar{k}|, p)$$

dependen sólo del módulo del vector de propagación.

(b) Nos limitaremos a estudiar el caso de  $\bar{k}$  pequeños suponiendo que  $\bar{k} \cdot \bar{R} \ll 1$ , donde  $\bar{R}$  es el parámetro de red.

(c) Consideraremos que los vectores de polarización son paralelos o perpendiculares al vector de propagación para fonones longitudinales o transversales respectivamente. Además se los supendrá iguales para los distintos átomos de la celda unidad.

(d) Supondremos que la red no es dispersiva y que las densidades de estados están dadas por el modelo de Debye.

Estas aproximaciones son las mismas usadas por Van Vleck<sup>2</sup> para su cálculo original de tiempos de relajación y probablemente -salvo la segunda- ninguna de las demás pueda ser evitada sin hacer el cálculo demasiado complicado.

El error ocasionado por la aproximación (a) es probablemente pequeño pues la Ec. (10) se integra sobre ángulos dejando de ser importante el detalle de la dependencia angular del espectro de vibraciones.

En los procesos de relajación donde un solo fonón es emitido o absorbido por cada transición del ión paramagnético (llamados procesos directos), sólo fonones de muy pequeña energía y vector  $\bar{k}$  están involucrados. Esto permite hacer la aproximación (b)<sup>que</sup> deberá evitarse para el estudio de procesos donde estén involucrados fonones de mayor energía (como en el caso de los procesos Raman).

El estudio de los vectores de polarización  $\bar{e}_{kbp}$  es una engorrosa parte del estudio de las vibraciones de un cristal. No son en general ni paralelos ni perpendiculares a la dirección de propagación como se supone cuando se habla de fonones longitudinales y transversales, pues esto ocurre solamente para ciertas direcciones privilegiadas del cristal. Sin embargo, suponer que los fonones son longitudinales o transversales es similar a la aproximación de suponer simetría esférica para las propiedades vibracionales del cristal. Donde probablemente se comete un error importante es al suponer que los vectores de polarización de los distintos átomos de la celda unidad son iguales; como se ve en la Ec. (4) esta aproximación es equivalente a suponer que

$$\frac{\bar{x}_{1,1}}{\bar{x}_{1,2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (11)$$

Esta última igualdad parece cualitativamente correcta en cuanto a que los desplazamientos son inversamente proporcionales a las masas de esos átomos; pero no se puede verificar su validez cuantitativa (desplazamientos proporcionales a la raíz cuadrada de esas masas), especialmente cuando las masas de los átomos de la celda unidad son muy diferentes. Por esto suponemos que probablemente la aproximación (c) sea la más drástica de este cálculo.

La aproximación de Debye puede considerarse aceptable para un cierto rango de valores de los vectores  $\bar{k}$  y suponemos que la aproximación no introduce un error importante cuando se trabaja para el caso de funciones de  $|\bar{k}|$  pequeños.

La aproximación (a) nos permite escribir la Ec. (10) en la forma

$$J_i(w_0) = \hbar/2MNR^2 \sum_p \rho_p(w_0) (n_{w_0} + 1) \frac{1}{w_0} \sum_{\substack{\bar{l}br \\ \bar{l}br'}} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br'} \\ \times \frac{1}{4} \int \cos \bar{k} \cdot (\bar{l} - \bar{l}') c_{kbp}^r c_{kbp}^r d\Omega_k \quad (12)$$

donde  $\rho_p(w_0) = 4\pi \int_p(\bar{k}, w_{kp})$

y donde fueron usados los elementos de matriz de los operadores  $a_{kp}^+$  y  $a_{kp}$  dados por

$$\begin{aligned} \langle n_{kp} - 1 | a_{kp} | n_{kp} \rangle &= \sqrt{n_{kp}} \\ \langle n_{kp} + 1 | a_{kp}^+ | n_{kp} \rangle &= \sqrt{n_{kp} + 1} \end{aligned} \quad (13)$$

La aproximación (b) permite desarrollar

$$\cos \bar{k} \cdot (\bar{l} - \bar{l}') = 1 - \frac{|\bar{k} \cdot (\bar{l} - \bar{l}')|^2}{2} + \dots \quad (14)$$

y quedarse solamente con los primeros términos al realizar la integral en la Ec. (12). El término constante en el desarrollo de la función coseno se elimina al efectuar la sumatoria sobre las posiciones de la red si la deformación normal  $c_{i,\alpha}$  ha sido definida por la Ec. (3) a partir de una coordenada  $Q_{i,\alpha}$  cuyo centro de masa está en reposo.

El primer término con contribución no nula en el desarrollo es el término en  $|\bar{k} \cdot (\bar{l} - \bar{l}')|^2$ . Las potencias mayores, cuarta y sexta especialmente, dan contribuciones apreciables cuando se consideran los

fonones con valores de  $k$  mayores, como ser en el caso de los procesos Raman.

Algunas deformaciones dan contribución nula en la aproximación de segundo orden en  $k$ . Ello sucede cuando la deformación normal no puede expresarse en términos del tensor de deformaciones. El tensor de deformaciones  $c_{ij}$  sólo permite explicar ciertos tipos de deformaciones locales y las condiciones principales para que ello sea posible son:

- i) que tengan centro de inversión
- ii) que la deformación alrededor de un punto sea homogénea.

Ambas condiciones se derivan directamente de la definición del tensor. La primera por el hecho de que

$$c_{ij} = 1/2 \left( \frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right)$$

debe tener simetría de inversión pues el vector desplazamiento  $\bar{U}$  y el vector posición  $\bar{X}$  transforman de la misma manera. Además como  $c_{ij}$  está definido a partir de un desarrollo en serie hasta el primer orden, es necesario en algunos casos considerar términos del tipo  $\partial c_{ij} / \partial X_k$  o  $\partial^2 c_{ij} / \partial X_k \partial X_l$  y ordenes superiores cuando  $c_{ij}$  depende fuertemente de la posición en el cristal.

Cuando no es posible representar una cierta deformación normal con simetría de inversión en términos de  $c_{ij}$  será posible hacerlo en términos de sus derivadas segundas, cuartas o de orden superior (derivadas de orden impar no tienen simetría de inversión) y ello significaría que las contribuciones de orden menor en  $k$  se anularán en el desarrollo de la Ec. (14).

La aproximación (d) citada puede considerarse válida en la aproximación de  $k$  pequeños. Será entonces

$$|\vec{k}| = \frac{w_{kp}}{v_p} \quad (15)$$

indicando que la red es no dispersiva y

$$\rho_p(w) = \frac{w^2 v}{2\pi^2 v_p^3} \quad (16)$$

la densidad de estados donde  $v_p$  es la velocidad de los fonones en polarización  $p$  para  $k \rightarrow 0$  y  $V$  el volumen del cristal.

Calcularemos a continuación los valores de las probabilidades de transición con las aproximaciones indicadas para los casos de interés (coordinación octahédrica y coordinación cúbica de ligandos).

#### B) Probabilidades de transición. Coordinación octahédrica.

En este caso las deformaciones normales con simetría de inversión involucran solamente coordenadas de átomos equivalentes en la red; entonces los vectores  $\bar{e}_{\bar{k}bp}$  son los mismos para los seis ligandos del octaedro (en el Apéndice B se dan las posiciones de equilibrio de los átomos del octaedro). Como hay dos átomos por celda unidad será

$$\frac{\bar{c}_{\bar{k}bp}}{\bar{k}bp} = 1/\sqrt{2} \frac{\bar{e}_{\bar{k}p}}{\bar{k}p}$$

donde hemos hecho la aproximación de la Ec. (11), siendo  $\frac{\bar{c}_{\bar{k}p}}{\bar{k}p}$  un vector unitario. Para fonones longitudinales se tendrá:

$$\frac{\bar{c}_{\bar{k}p}}{\bar{k}p} = \frac{\bar{k}}{|\bar{k}|} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) \quad (17)$$

Para los fonones transversales los vectores de polarización estarán en el plano perpendicular a  $\bar{k}$ . Teniendo en cuenta que hemos supuesto simetría esférica para las propiedades vibracionales, la probabilidad de que un fonón esté polarizado en cualquier dirección perpendicular a  $\bar{k}$  será la misma. Entonces se calcula previamente el valor medio de los productos de las componentes del vector  $\frac{\bar{c}_{\bar{k}p}}{\bar{k}p}$  para cada dirección de  $\bar{k}$  y se llevan esos valores a la integral dada en la Ec. (12). De esta manera se obtiene<sup>17</sup>

$$\begin{aligned} \left| \frac{c_x}{kt} \right|^2 &= 1/4 (\sin^2 \varphi + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi) \\ \left| \frac{c_y}{kt} \right|^2 &= 1/4 (\cos^2 \varphi + \cos^2 \theta \sin^2 \varphi) \\ \left| \frac{c_z}{kt} \right|^2 &= 1/4 \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (18)$$

$$\left| \frac{c^x}{kt} \quad \frac{c^y}{kt} \right| = -1/4 \sin\psi \cos\psi \sin^2\theta \quad (18)$$

$$\left| \frac{c^x}{kt} \quad \frac{c^z}{kt} \right| = -1/4 \cos\psi \sin\theta \cos\theta$$

$$\left| \frac{c^y}{kt} \quad \frac{c^z}{kt} \right| = -1/4 \sin\psi \sin\theta \cos\theta$$

La Ec. (12) puede escribirse en la aproximación de  $|\bar{k}|$  pequeños como:

$$J_1(w_0) = 1/4NM \sum_p \frac{1}{\int_p(w_0)} (n_{w_0} + 1) k^2 \sum_{\substack{\bar{l}br \\ \bar{l}br'}} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br'} \\ \times I(\bar{l}, \bar{l}, r, r', p) \quad (19)$$

donde

$$I(\bar{l}, \bar{l}, r, r', p) = -1/4 \pi R^2 \int \frac{|k \cdot (\bar{l} - \bar{l}')|^2}{k^2} \frac{c^r}{k_{bp}} \frac{c^{r'}}{k_{bp}} d\Omega_k \quad (20)$$

llamando

$$\sum_{i,p} = \sum_{\substack{\bar{l}br \\ \bar{l}br'}} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br'} I(l, l, r, r', p) \quad (21)$$

se obtiene para esas funciones en una coordinación octahédrica:

$$\begin{aligned} \sum_{3g,l} &= 4/15 & \sum_{3g,t} &= 3/15 \\ \sum_{5g,l} &= 4/15 & \sum_{5g,t} &= 3/15 \end{aligned} \quad (22)$$

Usando los valores de las Ecs. (15), (16), (19) y (22) y suponiendo que las dos ramas de fonones acústicos son degeneradas se obtiene:

$$J_{3g}(w_0) = J_{5g}(w_0) = 1/15 \pi h^3 \int w_0^3 (n_w + 1) \left( \frac{2}{v_5} + \frac{3}{v_1} \right) \quad (23)$$

donde  $\rho = \frac{2NM}{V}$  es la densidad que correspondería a un cristal de las mismas dimensiones pero donde tales los átomos tienen la masa de los ligandos del ión paramagnético. Reemplazando la Ec. (23) en la (7) se obtiene para la probabilidad de transición del estado A al B por unidad de tiempo

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{1}{15\pi^2 \hbar} w_0^3 (n_{w_0} + 1)^2 \sum_{i \neq j} G_i^2 |\langle A | O_{i,\alpha} | B \rangle|^2 \quad (24)$$

### C) Probabilidades de transición. Coordinación cúbica

Nos interesa el caso donde el ión paramagnético ocupa la posición del  $\text{Ca}^{2+}$  en la estructura de  $\text{CaF}_2$ . En este caso se tienen tres átomos por celda unidad, dos fluor y un calcio. En las deformaciones normales que nos interesan están involucradas coordenadas de los dos tipos de fluor no equivalentes. Supondremos que los vectores de polarización de ambos átomos son paralelos y difieren sólo en la fase; será entonces

$$\frac{\bar{c}}{k_{1p}} = \frac{\bar{c}}{k_{2p}} e^{i\chi(\bar{k}, p)}$$

Sin embargo, como esa diferencia de fase es desconocida supondremos que  $\chi(\bar{k}, p) = \bar{k} \cdot \bar{R}$  donde  $\bar{R}$  es el vector que une los dos fluor no equivalentes en la celda unidad. Esto equivale a pensar que los ocho ligandos son equivalentes, aproximación que se supone válida en el límite de pequeños valores de  $\bar{k}$  donde la red se comporta como un medio continuo.

Bajo esas aproximaciones se obtuvo

$$\begin{aligned} \sum_{3g,1} &= 32/45 & \sum_{3g,t} &= 8/15 \\ \sum_{5g^a,1} &= 32/45 & \sum_{5g^a,t} &= 8/15 \\ \sum_{5g^b,1} &= 0 & \sum_{5g^b,t} &= 0 \\ \sum_{5g^{a,b},1} &= 0 & \sum_{5g^{a,b},t} &= 0 \end{aligned}$$

Debido a que hay dos coordenadas normales que transforman como  $\Gamma_{5g}$  (ver Apéndice C) habría una densidad espectral no nula que corresponde al efecto de los dos modos. Sin embargo, la deformación que transforma como  $\Gamma_{5g}^{(b)}$  da contribución nula pues ésta coordenada no puede expresarse en términos de los  $e_{ij}$  sino de sus derivadas cuartas. Por ello existirá una contribución no nula sólo cuando se consideran términos en  $k^6$  en el desarrollo de la Ec. (14) para el caso de  $J_{5g}^b$  y en  $k^4$  para  $J_{5g}^{a,b}$ . Estas contribuciones son mucho menores que las de los términos en  $k^2$  y no se considerarán. Será entonces:

$$J_{3g}(w) = J_{5g}^a(w) = 1/2 \left[ \frac{8}{45 \pi^2 \hbar} w^3 (n_w + 1) \left( \frac{2}{v_1} + \frac{3}{v_t} \right) \right] \quad (25)$$

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{8}{45 \pi^2 \hbar} w^3 (n_w + 1) \left[ \frac{2}{v_1} + \frac{3}{v_t} \right] \sum_{i,A} G_i^2 | \langle A | O_{i,A} | B \rangle |^2 \quad (26)$$

#### D. Tiempos de relajación spin-red.

Se estudia experimentalmente un sistema de  $N_0$  iones paramagnéticos idénticos introducidos como impurezas en una red cristalina. El número  $N_0$  vale en general entre  $10^{16}$  y  $10^{19}$  iones por  $\text{cm}^3$ . Estos iones tendrán idénticas propiedades y habrá suficiente distancia entre pares de iones paramagnéticos como para que se pueda despreciar la interacción dipolar magnética. Cada ión presenta entonces un esquema de  $n$  niveles de energía que llamaremos con  $E_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Puede definirse la población de un dado nivel como el número de iones paramagnéticos que se encuentran en un dado momento en el nivel y la llamaremos con  $N_i$ . Debido a la interacción spin-red habra transiciones de los iones entre los estados de energía y las poblaciones serán en general funciones del tiempo. En el equilibrio termodinámico, entre la red cristalina y el sistema de iones, la población de los niveles será constante es decir que la cantidad de transiciones de un nivel a otro será igual a la de transiciones del segundo nivel al primero. En ese caso las poblaciones de equilibrio de los niveles están dadas por los factores de Boltzmann

$$N_{i0} = \frac{N e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_1 e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (27)$$

La transición del sistema hacia su situación de equilibrio se conoce a través de las funciones de tiempo  $N_i(t)$  que tienen como límite para  $t \rightarrow \infty$  los  $N_{i0}$  de la Ec. (27) y cumplen la condición:

$$\sum_{i=1}^n N_i(t) = N_0 \quad (28)$$

Estas funciones pueden calcularse a través de las probabilidades de transición entre los estados del ión que calculamos anteriormente. El número de transiciones del ión por unidad de tiempo del estado  $i$  al estado  $j$  está dado por  $N_i W_{i \rightarrow j}$ . Haciendo el balance de las transiciones que aumentan la población de un dado estado y las que la disminuyen se llega a

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^n (N_j W_{j \rightarrow i} - N_i W_{i \rightarrow j}) \quad (29)$$

donde  $\sum'$  indica que la sumatoria se hace sobre los estados del ión donde  $i \neq j$ . En notación matricial podemos escribir la Ec. (29) como

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j \Gamma_{ij} N_j \quad (30)$$

donde  $\Gamma_{ij} = W_{j \rightarrow i}$  cuando  $i \neq j$  y  $\Gamma_{ii} = -\sum_j' W_{i \rightarrow j}$

Este sistema de ecuaciones diferenciales lineales tiene como solución

$$N_i(t) = \sum_{k=1}^n A_{ik} e^{-t/T_k} \quad (31)$$

que reemplazada en la Ec. (30) indica que los valores de  $-1/T_k$  están

dados por los autovalores de la matriz  $\Gamma_{ij}$ .

El problema de calcular los tiempos de relajación spin-red de un sistema de  $n$  niveles de energía en función de las probabilidades de transición entre estados se transforma así en el de diagonalizar una matriz no simétrica de  $n \times n$  componentes. Debido a la condición de la Ec. (28) la matriz es degenerada, su determinante se anula y por ello tiene un autovalor nulo ( $-1/T_n = 0$  por ejemplo). La Ec. (31) puede por ello escribirse como

$$N_i(t) = \sum_{k=1}^{n-1} A_{ik} e^{-t/T_k} + N_{i0}$$

Un sistema de  $n$  niveles tiene entonces  $n-1$  tiempos de relajación. El peso  $A_{ik}$  con que cada tiempo de relajación  $T_k$  contribuye a la relajación depende del autovector de la matriz  $\Gamma_{ij}$  correspondiente al autovalor  $-1/T_k$  y también de las poblaciones de los estados del sistema de spins para  $t = 0$ .

En un capítulo posterior calcularemos los tiempos de relajación  $T_k$  usando estos resultados y los valores calculados para las probabilidades de transición. La matriz  $\Gamma_{ij}$  será diagonalizada numéricamente para cada valor de la temperatura obteniéndose así los distintos tiempos de relajación.

Este procedimiento aplicado a sistemas de varios niveles ( $n > 2$ ) permite calcular las contribuciones a los tiempos de relajación de los procesos directos y también de los procesos Orbach<sup>18</sup> (donde la relajación se realiza a través de un estado excitado con la absorción de un fonón y la emisión de otro). Para ello es suficiente considerar como número de estados del Hamiltoniano spin-red la cantidad que difieren del estado fundamental en menos de la energía de Debye del cristal. La bondad de este método de cálculo ha sido comprobada en un trabajo previo<sup>19</sup> en el que calculamos los tiempos de relajación de  $\text{Nd}^{3+}$  en nitrato de lantano. Los valores hallados repiten los valores experimentales para el rango de temperatura donde predominan los procesos directos y los procesos Orbach.<sup>20</sup>

## 5. Corrimientos de niveles por interacción dinámica

Estudiaremos ahora el efecto del Hamiltoniano spin-red de Ec. (1) sobre la posición de los niveles de energía del ión paramagnético cuando las deformaciones normales  $c_{i,\alpha}$  son moduladas por el efecto de las vibraciones térmicas de la red en la Ec. (5). Estas contribuciones a la energía de los niveles estarán dadas por los valores medios del Hamiltoniano spin-red  $H'$  promediado sobre todos los estados de la red.

Para el estado A del ión la contribución a la energía en primer orden es

$$\langle H' \rangle_{T,1} = \sum_{i,\alpha} \langle A | H_{i,\alpha} | A \rangle \langle c_{i,\alpha} \rangle_T + \sum_{\substack{ij \\ \alpha\beta}} \langle A | H_{ij,\alpha\beta} | A \rangle \langle c_{i,\alpha}, c_{j,\beta} \rangle_T$$

donde indicamos con  $\langle A | H | A \rangle$  el elemento de matriz del operador H para el estado A y con  $\langle c_{i,\alpha} \rangle_T$  y  $\langle c_{i,\alpha}, c_{j,\beta} \rangle_T$  los valores medios a temperatura T sobre todo el espectro de fonones de  $c_{i,\alpha}$  y de los productos  $c_{i,\alpha} c_{j,\beta}$  respectivamente. Se ve inmediatamente que

$$\langle c_{i,\alpha} \rangle_T = 0$$

pués las deformaciones pueden tomar signo positivo o negativo con igual probabilidad. Esto significa que estamos despreciando la contribución debida a la expansión térmica que da valor medio no nulo para la coordenada normal completamente simétrica. En cambio los productos  $c_{i,\alpha} c_{j,\beta}$  pueden dar valores medios no nulos y por lo tanto una contribución a la energía del ión paramagnético. La condición para que esto ocurra es que los productos transformen como la representación unidad del grupo de simetrías de la posición de la impureza. Es decir que

$$\langle c_{i,\alpha} c_{j,\beta} \rangle_T \neq 0 \quad \text{si} \quad \Gamma_{i,\alpha} \Gamma_{j,\beta} = \Gamma_1$$

donde  $\Gamma_1$  es la representación unidad del grupo. Es importante notar que los  $c_{i,\alpha}$  pueden tener simetría de inversión o no pués el producto siempre la tiene cuando ambas deformaciones son del mismo tipo. Los  $H_{ij,\alpha\beta}$  transformaran también con la representación unidad y serán

operadores similares a los que entran en el Hamiltoniano de spin del ión y llevan la simetría de la posición que este ocupa. Por ello es conveniente escribirlos en la forma usual de ese formalismo, quedando la contribución de primer orden del Hamiltoniano spin red a la energía del ión como

$$\langle H' \rangle_T = \sum_b C'_b(i,j) O_b(\bar{S}, \bar{I}, \bar{H}, \dots) \sum_{\substack{ij \\ \alpha\beta}} \langle \Gamma_1 | \Gamma_{i,\alpha} \Gamma_{j,\beta} \rangle \langle e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \rangle_T \quad (32)$$

donde los  $O_b(\bar{S}, \bar{I}, \bar{H}, \dots)$  son operadores similares a los que aparecen en el Hamiltoniano de spin, que operan sobre las variables del ión que se indican. Los  $C'_b$  son constantes que dan la intensidad de la interacción y  $\langle \Gamma_1 | \Gamma_{i,\alpha} \Gamma_{j,\beta} \rangle$  depende de la normalización usada para definir los operadores  $O_b$  y las deformaciones normales en la Ec. (32).

El cambio de la constante  $C_b$  del Hamiltoniano de spin que corresponde al operador  $O_b(\bar{S}, \bar{I}, \bar{H}, \dots)$  será

$$C_b(T) = C_b(0) + \sum_{\substack{ij \\ \alpha\beta}} C'_b(i,j) \langle \Gamma_1 | \Gamma_{i,\alpha} \Gamma_{j,\beta} \rangle \langle e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \rangle_T \quad (33)$$

Si se mide la variación de  $C_b$  con la temperatura y se conocen los valores de  $\langle e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \rangle_T$  se puede obtener información sobre las constantes del Hamiltoniano spin-red  $C'_b$ .

En la Ec. (33) sólo han sido consideradas las contribuciones de  $H'$  en primer orden de un cálculo de perturbaciones. Las contribuciones de segundo orden en  $H'$  pueden expresarse en la forma:

$$\begin{aligned} \langle H' \rangle_{T,2} &= \sum_{\substack{B,ij \\ \alpha\beta}} \frac{\langle A | H_{i,\alpha} | B \rangle \langle B | H_{j,\beta} | A \rangle}{(E_A - E_B)^2} x_i \\ &\times \sum_{a,b} \langle a | e_{i,\alpha} | b \rangle \langle b | e_{j,\beta} | a \rangle \end{aligned} \quad (34)$$

En la Ec. (34) sólo se considera el efecto de la parte de  $H'$  lineal en las deformaciones;  $|B\rangle$  es un estado excitado del ión y  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  estados de la red. Estas contribuciones no han sido evaluadas en este trabajo y suponemos que en algunos casos pueden competir con las contribu-

ciones en primer orden de los términos cuadráticos en las deformaciones.

A) Cálculo de  $\langle e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \rangle$ . Coordenadas pares del octaedro.

Los únicos valores medios que no se anulan serán aquellos donde  $e_{i,\alpha}$  y  $e_{j,\beta}$  transforman de la misma manera, es decir aquellos en que se trata de la misma deformación normal (o sea el valor medio del cuadrado de la deformación) o cuando son dos coordenadas normales que transforman de la misma manera. En el caso del octaedro no hay dos coordenadas normales con simetría de inversión que transformen de la misma manera y sólo calcularemos valores medios del primer tipo.

El valor medio de  $e_{i,\alpha}^2$  entre estados de la red se define como el elemento diagonal

$$\langle e_{i,\alpha}^2 \rangle = \langle n_{kp}, n_{kp}', \dots | e_{i,\alpha}^2 | n_{kp}, n_{kp}', \dots \rangle$$

Usando la Ec. (5) podemos escribir

$$\begin{aligned} \langle e_{i,\alpha}^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2NR^2} \sum_{\substack{\bar{l}br \\ \bar{l}b'r'}} \frac{a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}b'r'}}{(M_b M_b')^{1/2}} \sum_{\bar{k}} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{l} - \bar{l}')} \sum_{\bar{p}} e_{\bar{k}bp}^r e_{\bar{k}b'p}^r \\ &\times \frac{1}{w_{kp}} \langle n_{kp} | -a_{kp}^+ a_{kp} - a_{-kp}^+ a_{-kp} | n_{kp} \rangle \quad (35) \end{aligned}$$

donde sólo los términos que dan contribución no nula al valor medio han sido considerados.

En el caso que nos interesa (coordenadas con centro de inversión en coordinación octahédrica), un sólo tipo de átomos de la celda unidad está involucrado en la definición de los  $e_{i,\alpha}$  (ver Apéndice B) o sea que  $b = b'$  en la sumatoria.

Eligiendo los vectores de polarización de manera que  $\bar{e}_{\bar{k}bp} = \bar{e}_{-\bar{k}bp}$  teniendo en cuenta la simetría de los productos de los coeficientes  $a_{i,\alpha}^{\bar{l}br}$  en la Ec. (35) y llamando  $M = M_b$  se puede escribir:

$$\langle e_{i,\alpha}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2NMR^2} \sum_{\substack{\bar{l}\bar{l}' \\ r\bar{r}'b}} a_{i,\alpha}^{\bar{l}br} a_{i,\alpha}^{\bar{l}'br'} \sum_{k_p} \cos \bar{k} \cdot (\bar{l} - \bar{l}') \\ \times e_{kbp}^r e_{kbp}^{r'} \frac{2n_{k_p} + 1}{w_{k_p}}$$

Usando los valores de los  $a_{i,\alpha}^{\bar{l}br}$  del Apéndice B, se llega para el caso del octaedro a que el valor medio de los cuadrados de todas las deformaciones normales son los mismos

$$\langle e_{1g}^2 \rangle_T = \langle e_{2g}^2 \rangle_T = \langle e_{3g,u}^2 \rangle_T = \langle e_{3g,v}^2 \rangle_T = \langle e_{5g,\xi}^2 \rangle_T = \langle e_{5g,\eta}^2 \rangle_T = \langle e_{5g,\zeta}^2 \rangle_T \quad (36)$$

y valen

$$\langle e^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{6NMR^2} \sum_{k_{pr}} (1 - \cos 2k_{pr} R) \frac{2n_{k_p} + 1}{w_{k_p}} |e_{kbp}^r|^2 \quad (37)$$

La única aproximación hecha para calcular  $\langle e^2 \rangle_T$  es la de suponer que las propiedades vibracionales en la posición del ión paramagnético son las mismas que las del cristal puro. Por supuesto que la validéz de la Ec. (33) con los valores dados por las Ecs. (36) y (37) está limitada a la validéz del modelo donde sólo los vecinos más cercanos y las coordenadas con centro de inversión contribuyen al cambio de  $C_b$ .

Debido a la equivalencia de los tres ejes coordenados en un cristal cúbico, la sumatoria de la Ec. (37) será la misma sobre cada eje y puede escribirse:

$$\langle e^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2NMR^2} \sum_{k_p} (1 - \cos 2k_z R) |e_{kbp}^z|^2 \frac{2n_{k_p} + 1}{w_{k_p}}$$

y transformando la sumatoria en una integral con la conveniente densidad de estados será

$$\langle e^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2NM\omega^2} \sum_p \int \rho(\bar{k}, p) \frac{2n_{kp} + 1}{\omega_{kp}} (1 - \cos 2k_z R) |e_{kbp}^z|^2 dk d\Omega \quad (38)$$

Para seguir adelante con el cálculo tenemos que hacer suposiciones acerca de la densidad de estados  $\rho(\bar{k}, p)$  y los vectores de polarización  $\bar{e}_{kbp}$ . Para la densidad de estados supondremos que es isotrópica y que puede aproximarse por un modelo de Debye. Los vectores de polarización se supondrán (de la misma manera que en el cálculo de las probabilidades de transición) paralelos y perpendiculares al vector de propagación  $\bar{k}$  para los fonones longitudinales y transversales respectivamente, e iguales para los dos átomos de la celda unidad.

La densidad de estados isotrópica puede escribirse como:

$$\rho_p(\bar{k}) = 4\pi \rho(|\bar{k}|, p)$$

quedando la Ec. (38) como

$$\langle e^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2NM\omega^2} \sum_p \int \rho_p(k) \frac{2n_{kp} + 1}{\omega_{kp}} g_p(k) dk \quad (39)$$

Aquí

$$g_p(k) = 1/4\pi \int [1 - \cos(2kR \cos\theta)] |e_{kbp}^z|^2 d\Omega \quad (40)$$

y según las Ecs. (17) y (18) para fonones longitudinales y transversales será, respectivamente,

$$|e_{kbl}^z|^2 = 1/2 \cos^2 \theta \quad ; \quad |e_{kbt}^z|^2 = 1/4 \sin^2 \theta \quad (41)$$

Expandiendo la función coseno de la integral de la Ec. (40) se obtiene:

$$g_p(k) = 1/4\pi \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(2kR)^{2n}}{2n!} \int_c^{\pi} \cos^{2n} \theta |e_{kbp}^z|^2 \sin \theta d\theta d\Omega \quad (42)$$

Reemplazando los valores de la Ec. (41) en la (42) e integrando, se obtiene para fonones longitudinales:

$$g_1(k) = 1/2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (2kR)^{2n}}{2n! (2n+3)} \quad (43)$$

y para fonones transversales

$$g_t(k) = 1/2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (2kR)^{2n}}{2n! (2n+1) (2n+3)} \quad (44)$$

Llevando las Ecs. (43) y (44) a la (39) se obtiene

$$\begin{aligned} \langle c^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{4NM} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} 2^{2n} R^{2n-2}}{2n! (2n+3)} & \left( \frac{\int_1^{\rho} f_1(k) (2n_{k1} + 1) k^{2n}}{w_{k1}} dk + \right. \\ & \left. + \frac{1}{(2n+1)} \int \frac{f_t(k) (2n_{kt} + 1)}{w_{kt}} k^{2n} dk \right) \quad (45) \end{aligned}$$

Proporcionando para la densidad de estados la densidad de Debye dada por las Ecs. (15) y (16) se obtiene para la parte de la Ec. (45) dependiente de la temperatura

$$\begin{aligned} \langle c^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2\pi^2 \rho'} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} 2^{2n} R^{2n-2}}{2n! (2n+3)} \frac{1}{(1/v^{2n+3})} \\ \times (kT/\hbar)^{2n+2} \int_0^{\theta_D} \frac{x^{2n+1}}{e^x - 1} dx \quad (46) \end{aligned}$$

y la parte independiente de la temperatura es

$$\langle c^2 \rangle_0 = \hbar/4\pi^2 \rho' \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} 2^{2n} R^{2n-2}}{2n! (2n+3)} \frac{1}{v^{2n+3}} \frac{w_M^{2n+2}}{2n+2} \quad (47)$$

donde  $w_M$  es la frecuencia máxima de los fonones en el espectro de Debye y  $\theta$  la temperatura que le corresponde. Además

$$\frac{1}{v^{2n+3}} = \frac{1}{v_1^{2n+3}} + (2/2n+1) \frac{1}{v_t^{2n+3}} \quad (48)$$

donde  $v_l$  y  $v_t$  son las velocidades de los fonones longitudinales y transversales respectivamente.

La serie dada por la Ec. (46) puede desarrollarse explícitamente y evaluarse la importancia relativa de sus términos. Es de hacer notar que la aproximación que ha sido usada por otros autores es la de tomar sólo el primer término de la serie que está dado por:

$$\langle e^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{5\pi^2 \rho} \frac{1}{v^5} (kT/\hbar)^4 \int_0^{e/\hbar} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (49)$$

Esto corresponde a considerar que  $2kR \ll 1$  en el desarrollo en serie de la Ec. (40) y quedarse sólo con el primer término. Es interesante estudiar las diferencias entre la Ec. (46) y su aproximación dada en la Ec. (49). Para ello plantearemos la aproximación de suponer que  $v = v_l = v_t$  en la Ec. (48). Esto no introduciría un error importante si  $v$  es elegido correctamente. De esta manera

$$\frac{1}{v^{2n+3}} = \frac{2n+3}{2n+1} \frac{1}{v^{2n+3}} \quad (50)$$

Es posible así obtener el valor de la serie dada en la Ec. (46). Para la parte dependiente de la temperatura se obtiene

$$\langle e^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2\pi^2 \rho} \frac{kT}{\hbar} \frac{1}{2R^3 v^2} \int_0^{e/\hbar} \frac{\gamma x - \operatorname{sen} \gamma x}{e^x - 1} dx \quad (51)$$

donde  $\gamma = \frac{2RkT}{\hbar v}$ ; y para la parte independiente de la temperatura

$$\langle e^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{16\pi^2 \rho v R^4} \left[ \cos(2Rw_M/v) - 1 + (2Rw_M/v)^2 \right] \quad (52)$$

La validéz de la aproximación de primer orden está limitada entonces por la convergencia de la serie

$$\operatorname{sen} x = x - \frac{(x)^3}{3!} + \frac{(x)^5}{5!} - \dots$$

es decir por el valor de  $\gamma$ . Se puede pensar que  $\gamma < 1$  es una cota apropiada, es decir que

$$kT < \frac{h\nu}{2R}$$

Comparamos estos resultados con un caso concreto, el de un cristal de MgC. Usando los valores  $\nu = 6.4 \times 10^5$  cm/seg,  $R = 2.1 \times 10^{-8}$  cm se llega a  $T < 120^{\circ}\text{K}$  como límite para la validez de la aproximación de la Ec. (49). Para este cristal se han calculado numéricamente los valores de  $\langle c^2 \rangle_T$  dados por la Ec. (51) y su aproximación de primer orden, la Ec. (49). Los resultados están graficados en la Figura 1 en función de la temperatura en el rango comprendido entre  $0^{\circ}\text{K}$  y la temperatura de Debye del cristal. Se puede ver que existe una diferencia de aproximadamente un factor dos entre ambas curvas, siendo el valor de  $\langle c^2 \rangle_T$  obtenida por la Ec. (51) menor que el obtenido por la aproximación de Ec. (46). Esto significa que la contribución de los términos de orden superior en el desarrollo de la Ec. (51) dan contribución importante.

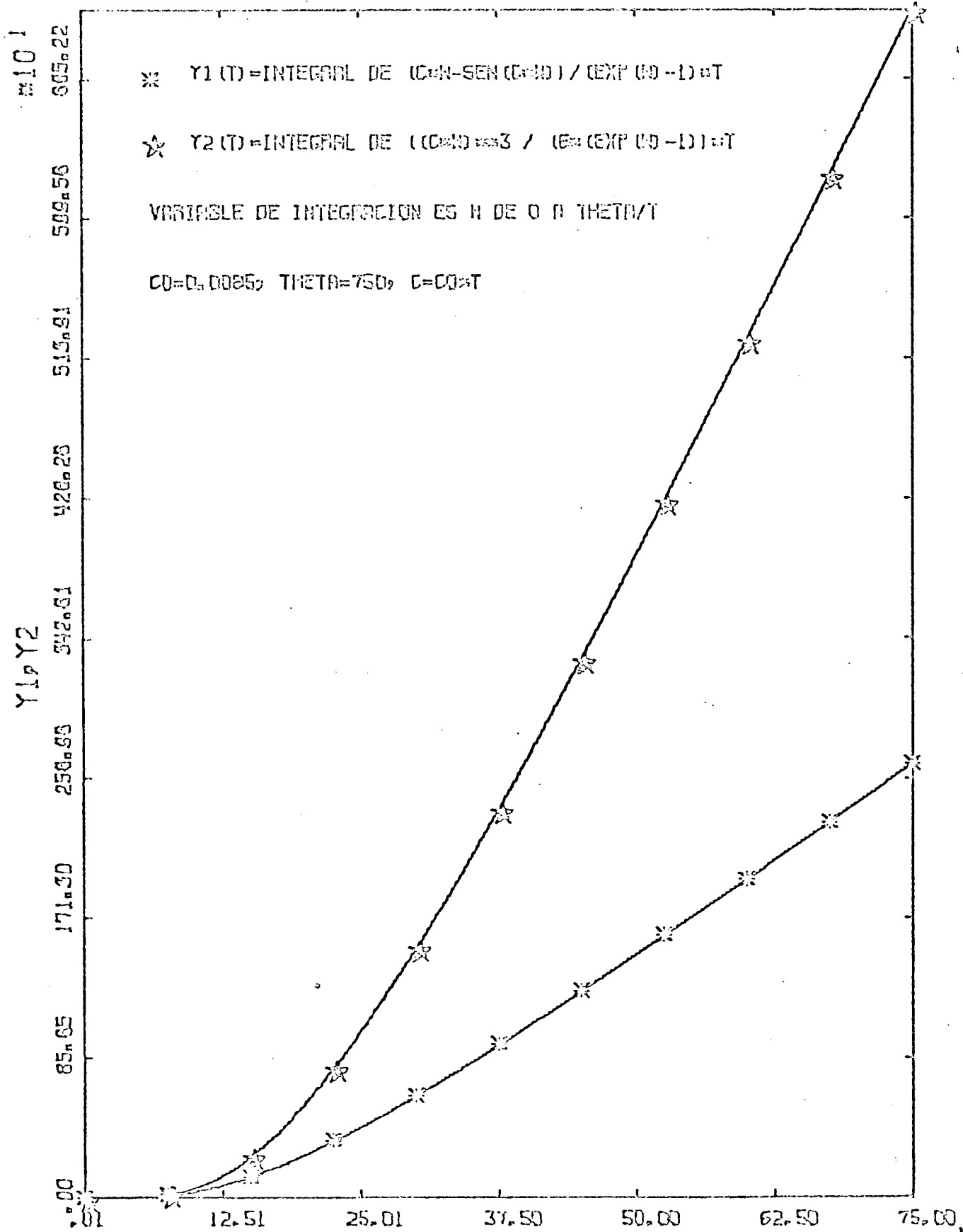
B) Dependencia con la temperatura de las constantes del Hamiltoniano de spin.

A partir del valor de  $\langle c^2 \rangle_T$  dado en la Ec. (51) podemos reescribir la Ec. (33) como

$$C_b(T) = C_b(0) + C_b^1(\Gamma_{1g}) + 2 C_b^1(\Gamma_{3g}) + 3 C_b^1(\Gamma_{5g}) \langle c^2 \rangle_T \quad (53)$$

donde los valores de  $\langle \Gamma_1 | \Gamma_{i,\alpha} \Gamma_{j,\beta} \rangle$ , que son independientes de  $\alpha$  y  $\beta$ , han sido incluidos en las  $C_b^1(\Gamma_i)$ . La Ec. (53) da la dependencia con la temperatura de cualquier constante del Hamiltoniano de spin debido a las vibraciones térmicas con simetría de inversión en la posición de la impureza. Las constantes  $C_b^1$  deberán ser calculadas en cada caso a partir de un modelo de interacción o pueden obtenerse a partir de la medición de  $C_b(T)$  si se calcula previamente  $\langle c^2 \rangle_T$ . Es importante notar que experimentalmente sólo se puede determinar la constante

FIGURA 1: Amplitud cuadrática media de la deformación del octahedro de oxígeno en MgO.  $Y_1 (T)$  representa el resultado del cálculo con el modelo de Debye según la Ec. (51);  $Y_2 (T)$  representa la aproximación de fonones con longitudes de onda largas dada por la Ec. (49). Ambas curvas están dadas en las mismas unidades arbitrarias. Los valores de  $\langle e^2 \rangle$  se pueden obtener a partir de  $Y_1 (T)$  y  $Y_2 (T)$  multiplicando por  $0.326 \times 10^{-6}$ .



$$C'_b = C'_b(\Gamma_{1g}) + 2 C'_b(\Gamma_{3g}) + 3 C'_b(\Gamma_{5g}) \quad (54)$$

Esto muestra que este tipo de mediciones no ofrece un camino para obtener las constantes del Hamiltoniano spin-red separadamente. La información que se obtiene es reducida y la única ventaja de este método sobre el de presiones uniaxiales (Cap. III) sería que como las vibraciones térmicas producen deformaciones locales grandes (comparada con las que puede producir una presión aplicada) este es el único camino por el cual se puede obtener información sobre las constantes del Hamiltoniano spin-red relacionadas con cuadrados de deformaciones normales, cuando es posible medir la variación de las constantes del Hamiltoniano de spin con la temperatura y al mismo tiempo calcular los valores medios de los cuadrados de las amplitudes de vibración de los ligandos.

Hemos supuesto en nuestro cálculo de  $\langle e^2 \rangle_T$  que es válida una aproximación de Debye para las vibraciones térmicas del cristal. Con ello se desprecia la contribución de los fonones ópticos que contribuyen en el rango de temperaturas altas y, además, no se describe correctamente el comportamiento de los fonones acústicos para valores de  $w$  cercanos a la frecuencia de Debye. Por ello concluimos que las Ecs. (51) y (53) nos permiten obtener a partir de los datos experimentales de  $C_b(T)$  el valor de la constante  $C'_b$  definida en la Ec. (54) solamente cuando los valores experimentales han sido tomados a temperaturas menores que la temperatura de Debye del cristal.

Varios autores han estudiado previamente experimental y teóricamente los corrimientos de los niveles de energía de iones en cristales debido a la presencia de las vibraciones: Mc Cumber y Sturge<sup>21</sup> e Imbusch et al.<sup>22</sup> entre otros, estudiaron el efecto por medio de técnicas de espectroscopia óptica; Walsh et al.<sup>23</sup>, Orbach y colaboradores<sup>24-27</sup> y otros<sup>28-30</sup> estudiaron el cambio de la constante de estructura hiperfina con la temperatura. Los valores experimentales se compararon en todos los casos con una expresión similar a la de Ec. (49) obtenida al considerar sólo la contribución de los fonones con  $k$  pequeños. Se ha mostrado en este trabajo que esa expresión es sólo válida para temperaturas mucho menores que la temperatura de Debye y por lo tanto el uso de esa expresión en los trabajos nombrados cuando los valores experimentales están tomados a temperaturas altas no se justifica. Sin em-

bargo como la forma de la dependencia con la temperatura obtenida con la Ec. (49) es muy similar a la que se obtiene con la Ec. (51), no es posible discernir a partir de las curvas experimentales cual función se ajusta mejor y el uso de la Ec. (49) puede llevara valores equivocados para las constantes spin-red.

## CAPITULO II

### EQUIPO EXPERIMENTAL

La parte principal del equipo de resonancia paramagnética electrónica es un espectrómetro superheterodino que trabaja a aproximadamente 9200 MHz. Este espectrómetro existía en el laboratorio y fué construido con el objeto de servir como un aparato sensible, confiable y con flexibilidad para cubrir las necesidades de diferentes experimentos. Ha sido estudiado en detalle y descripto por G. Feher<sup>31</sup>.

Se usó un imán Varian V-4012-3B con piezas polares de 25cm de diámetro y a 10 cm de distancia entre si. El campo magnético se estabiliza y se barre con un Fieldial V-FR-2100. Se estima que su estabilidad es superior a cinco miligauss en tiempos del orden de un minuto y su homogeneidad es del orden de 30 milligauss ( $1 \cdot 10^3$ ) en un volumen de  $1 \text{ cm}^3$ . El equipo está provisto de un par de termos que permiten trabajar a temperaturas de nitrógeno y helio líquido. Al mismo tiempo es posible bombear el baño donde está sumergida la muestra a fin de cambiar la temperatura cambiando la presión de vapor del líquido en ebullición. Mediante el uso de nitrógeno líquido se puede variar la temperatura entre 77 y 55°K y usando helio líquido se puede variar entre 4.2 y 1.3°K. En los casos en que fué necesario se usó hidrógeno líquido como refrigerante lo que permitió trabajar en el rango comprendido entre 20 y 10°K.

Los valores del campo magnético se midieron con un fluxímetro tipo Robinson construido en el laboratorio, usándose un detector sensible a fase PAR modelo JB5 y también un fluxímetro comercial Varian F-8. Las muestras de NMR eran de agua con una pequeña cantidad de sulfato de cobre dosificado de manera que la línea de resonancia protónica tenga un ancho de aproximadamente 0.1 Gauss. Esto permite medir la posición de las líneas de RPE con un error de aproximadamente 0.05 Gauss cuando su ancho permite definir su centro con esa precisión.

Se usaron cavidades de microondas que trabajan en el modo TE 101 y que consisten de dos mitades rectangulares cuya longitud total es igual a media longitud de onda. Se usaron varios tipos de cavidades: de bronce, vidrio pirex y cuarzo; en los dos últimos casos se platearon en su interior de manera de proveerles de conductor eléctrico. Las muestras se colocaron en las paredes laterales de la cavidad, de manera de poder rotar el

campo magnético externo en un plano perpendicular al campo magnético de la microonda.

Describiremos a continuación los tipos de experimentos realizados con los detalles experimentales usados en cada caso

### 1. Mediciones de espectros de RPE en función de la tensión uniaxial aplicada

La medición del efecto de una tensión aplicada al cristal según una cierta dirección cristalina consiste en determinar el corrimiento en campo magnético de las líneas de RPE del ión por unidad de tensión aplicada. Para ello hemos usado un sistema construido y descrito por Elsa Feher<sup>4</sup> que se muestra en la Figura 2. En ese sistema la tensión se aplica sobre la cavidad de microondas que la transmite a la muestra que se encuentra apropiadamente montada en el interior de la cavidad. La presión se aplica desde el exterior por medio de un resorte calibrado y se transmite a la cavidad por medio de un alambre de cobre. La cavidad está ligeramente abierta y tiene un mecanismo de bisagra que le permite cerrarse por efecto de la tensión, transmitiéndole esta a la muestra. La calibración del sistema (lectura en la escala versus fuerza aplicada sobre la muestra) fué repetida y se encontró que estaba de acuerdo con la realizada por E. Feher<sup>4</sup>. El tamaño de las muestras es de aproximadamente 1 x 4 x 8 mm y en general fueron sometidas a tensiones de hasta 550 Kgr/cm<sup>2</sup> salvo casos especiales cuando se aplicaron tensiones de hasta 700 Kgr/cm<sup>2</sup>.

En estos experimentos se usaron cavidades construidas a partir de guía de onda de cuarzo, cerrada en sus extremos con láminas del mismo material pegadas con adhesivos apropiados

### 2. Medición de tiempos de relajación spin red

Las mediciones de tiempos de relajación se hicieron a partir de la medición del recobramiento de las poblaciones de los estados del ión después que una dada transición era saturada por un pulso de microondas.

El espectrómetro cuenta con dos llaves de microondas con aproximadamente 30 db de atenuación cada una. La primera está ubicada en la línea incidente en la cavidad de manera de atenuar la potencia de microondas

FIGURA 2: Croquis de la torre de presiones usada en los experimentos, construida por E. Feher<sup>4</sup>.

RESORTE CALIBRADO

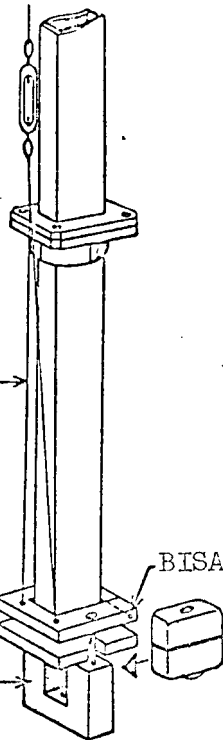
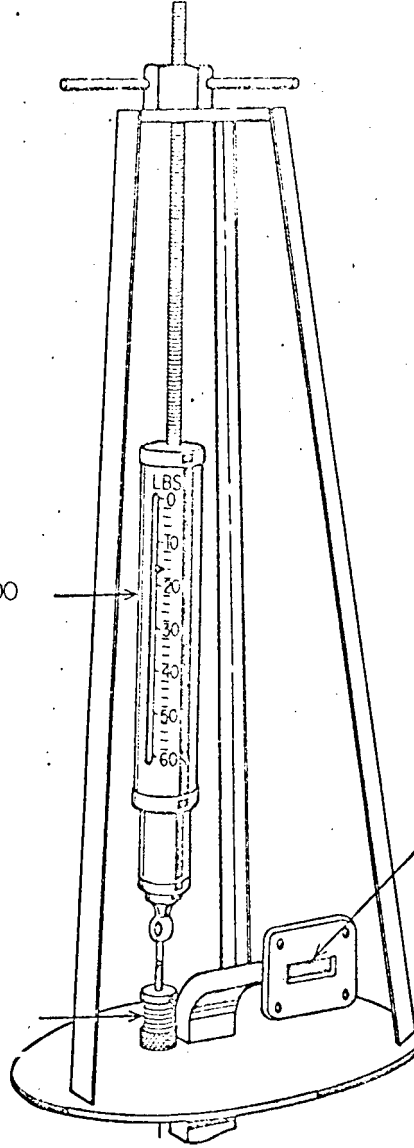
FUELLE DE VACIO

AL PUENTE DE  
MICROONDAS

ALAMBRE DE COBRE

BISAGRA

APOYO DE LA CAVIDAD



incidente en la cavidad. La segunda atenúa la potencia reflejada por la cavidad, que va a los detectores. Está abierta cuando la otra está cerrada y viceversa, de manera que evita que los detectores se saturen o que la potencia que llega al detector sea demasiado pequeña.

Las mediciones presentadas en este trabajo son de tiempos de relajación del orden de un segundo. Los recobramientos de las poblaciones después de un pulso de microondas que satura una dada transición, fueron medidos a partir del recobramiento de la señal de RPE. Debido a la longitud de los tiempos de relajación medidos, la señal de RPE fué tomada directamente del detector sensible a fase (PAR JB5) cuya constante de tiempo se fijaba alrededor de dos órdenes de magnitud más corta que el tiempo de relajación a medir de manera de no afectar el valor de la medición.

En general la señal obtenida después de un pulso de microondas se transfería en función del tiempo a la memoria del CAT 1000. En la mayoría de los casos se tomaron varios de estos decaimientos que fueron promediados de forma de aumentar la relación señal-ruido. Como

escala de tiempos para el CAT 1000 se usó un oscilador de audiofrecuencia calibrado (con un contador digital HP 5245 L). Los decaimientos fueron graficados en función del tiempo obteniéndose los tiempos de relajación a partir de estos gráficos.

### 3) Mediciones de espectros de RPE en función de la temperatura

Se usaron en este caso cavidades de bronce; se asegura así una temperatura uniforme de la cavidad y un buen equilibrio térmico entre cavidad y muestra. Se agregó en la base de la cavidad una resistencia que hace de calefactor y que está arrollada de manera de no inducir campos magnéticos en la muestra. Por medio de un reóstato se puede variar la potencia eléctrica disipada en la cavidad. Cambiando esa potencia y la presión del gas de intercambio en el interior del termo (el termo exterior contiene nitrógeno líquido), se puede variar la temperatura de la muestra entre  $77^{\circ}\text{K}$  y  $300^{\circ}\text{K}$ . La temperatura se mide con una termocupla cobre-constantán con una de sus uniones soldada en la pared de la cavidad próxima a la muestra. Con un buen contacto térmico entre la muestra y la pared de la cavidad se consigue una buena medición de la temperatura de la muestra. El error de este valor que

proviene del error de calibración de la termocupla, es de aproximadamente  $2^{\circ}\text{K}$  en el rango de temperatura comprendido entre  $77$  y  $300^{\circ}\text{K}$  valor que no es importante por su incidencia directa como error en una de las variables experimentales. Sin embargo en algunos casos, inestabilidades de la temperatura de la muestra y cavidad durante el tiempo que se tarda en realizar una medición completa ocasiona asimetrías de las líneas de resonancia que inciden en los valores de campo magnético con que se determina su centro. En los casos en que este factor fué importante se estabilizó electrónicamente la temperatura de la cavidad por medio de un circuito que cambia automáticamente la potencia eléctrica disipada en el calefactor en función del voltaje de la termocupla. De esta manera se puede trabajar durante tiempo indefinido con cambios de temperatura menores que  $0.1^{\circ}\text{K}$ . En este caso el valor absoluto de la temperatura se leía igualmente con un error de  $2^{\circ}\text{K}$ , que como dijimos antes, se debe a los errores de la curva de calibración de la termocupla.

## CAPITULO III

### TENSIONES UNIAXIALES Y COEFICIENTES SPIN-RED

#### 1. Introducción

En sus clásicos trabajos, Van Vleck<sup>2,6</sup> asumió que la interacción que produce la relajación de impurezas paramagnéticas diluidas en cristales, es puramente eléctrica; proviene de la modulación del campo cristalino en la posición de la impureza debido a las vibraciones térmicas del cristal. Esta idea ha explicado con éxito los valores experimentales de tiempos de relajación. En estos cálculos es necesario estimar la interacción entre las impurezas paramagnéticas y los gradientes de campo eléctrico producidos por deformaciones de la red. En una representación ficticia como la usada en el Capítulo I esta información está contenida en los coeficientes del Hamiltoniano spin-red que son denominados coeficientes spin-red. El conocimiento de tales coeficientes permite no sólo predecir los tiempos de relajación spin-red sino también contribuye al conocimiento de la naturaleza de la interacción entre los iones y la red.

Los primeros experimentos<sup>4,5</sup> para medir directamente los valores de los coeficientes spin-red fueron realizados por dos técnicas experimentales distintas. Una es la medición del corrimiento de los niveles de energía del ión en un cristal bajo tensión uniaxial a través de la observación de los corrimientos de las líneas de RPE<sup>4</sup>. La otra es la técnica de ultrasonido y obtiene los valores de los coeficientes a través de mediciones de la interacción de fonones con el ión paramagnético<sup>5</sup>.

El método de las tensiones uniaxiales ha resultado ser el más conveniente para este tipo de mediciones. Permite en general obtener valores más precisos de los coeficientes spin-red, separar las contribuciones provenientes de distintos términos del Hamiltoniano spin-red y obtener los signos de los coeficientes. La medición de los coeficientes spin-red consiste en un experimento normal de RPE donde las posiciones de las líneas de resonancia son medidas en función de la tensión aplicada o lo que es equivalente, de la deformación del cristal. Las únicas restricciones de este método están dadas por las deformaciones máximas a que se puede someter un cristal sin romperlo ( $\frac{\Delta l}{l} = 10^{-4}$  donde  $l$  es la

longitud de la muestra) y el hecho de que no es posible producir todos los tipos de deformaciones sino sólo aquellas que pueden representarse por el tensor de las deformaciones. En efecto, como la deformación del cristal es homogénea, las derivadas del tensor de deformaciones respecto de la posición son nulas y por lo tanto son nulas todas las deformaciones normales vinculadas con esas derivadas. La deformación elástica máxima a que se puede someter el cristal puede compararse con el valor de las deformaciones del cristal debidas a las vibraciones térmicas ( $\langle e^2 \rangle \simeq 10^{-2}$  a  $10^{-1}$ ). Los dos órdenes de magnitud de diferencia hacen que cuando las constantes spin-red son muy pequeñas es necesario utilizar un método menos directo como el presentado en el primer capítulo donde se mide el cambio con la temperatura de constantes del Hamiltoniano de spin debido a la interacción spin-red y se estiman los coeficientes spin-red a partir de estas mediciones. Sin embargo estos métodos indirectos obligan a hacer severas suposiciones para evaluar los coeficientes, lo que disminuye su utilidad.

En este trabajo se han medido los coeficientes spin-red de varias iones del grupo del hierro y del grupo de tierras raras usando el método de las tensiones uniaxiales. Los iones estudiados son:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , del grupo del hierro, en  $\text{CaO}^{32}$ ; y los iones de tierras raras  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaF}_2$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaO}^{33,34}$ . Todos los iones estudiados se encuentran en posiciones con simetría cúbica, en coordinación octahédrica para el caso de  $\text{CaO}$  y cúbica para  $\text{CaF}_2$ .

En el caso de los iones del grupo del hierro donde existen teorías que explican los valores de los coeficientes spin-red para  $\text{Mn}^{2+}$  <sup>35,36</sup>,  $\text{V}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  <sup>5</sup>, el objeto de estas mediciones es comparar los valores obtenidos con similares valores para esos iones en  $\text{MgO}^4$ . En el caso de  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  no existe teoría y la información experimental previa a este trabajo para esos iones, que será discutida al final de este capítulo, es reducida.

Para explicar los datos experimentales se usó un formalismo similar al de E. Feher<sup>4</sup>. Un breve resumen de este formalismo ha sido dado en el primer capítulo y será explicado en detalle en éste. En nuestro caso, los valores experimentales para  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  no pueden explicarse con un Hamiltoniano spin-red donde sólo operadores de spin de segundo orden son considerados; por ello se debió extender el formalismo incluyendo términos de cuarto orden en el Hamiltoniano spin-red.

En la sección segunda de este capítulo daremos el formalismo de la interacción considerando términos de cuarto orden en spin en el Hamiltoniano spin-red. Los valores de los corrimientos de las líneas de RPE en función de los coeficientes spin-red son derivados a partir de este formalismo. Los valores experimentales para los coeficientes están dados en la Sección 3. En la Sección 4 se comparan los valores obtenidos para los iones del grupo del hierro con los valores correspondientes para  $\text{MgO}^{4,37}$ . En la Sección 5 se discuten los valores de los coeficientes en el caso de las tierras raras  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  incluyéndose una explicación del cambio con la temperatura del parámetro de campo cúbico observado por otros autores<sup>38</sup>, en función de nuestros valores de los parámetros spin-red correspondientes a términos de cuarto orden en spin.

Los detalles de los espectros de RPE de los iones estudiados han sido discutidos previamente por otros autores<sup>39,45</sup>. Nosotros los hemos incluido en el Apéndice E y sólo consideraremos en este capítulo los cambios de estos espectros debidos a la deformación

## 2. Formulaci3n del problema

La estructura fina de un i3n paramagn3tico en una posici3n c3bica levemente deformada puede describirse con el Hamiltoniano de spin

$$H = g \beta H_0 \cdot S + H_{\text{cub}} + H' \quad (55)$$

donde  $g \beta H_0 \cdot S$  es el t3rmino Zeeman usual y  $H_{\text{cub}}$  es un t3rmino de la forma

$$H_{\text{cub}} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (56)$$

En la Ec. (56) los  $O_n^m$  son los operadores de spin de Stevens<sup>9,10</sup>;  $B_4$  y  $B_6$  son par3metros fenomenol3gicos tales que  $B_4 = 0$  cuando el spin efectivo del i3n es  $S < 2$  y  $B_6 = 0$  cuando  $S < 3$ .  $H'$  es una perturbaci3n peque1a que puede describirse por el Hamiltoniano spin-red en la forma

$$H' = \sum_{n,i,\alpha} G_i^{(n)} O_{i,\alpha}^{(n)} e_{i,\alpha} \quad (57)$$

que es equivalente a la Ec. (2) pero considerándose ahora las contribuciones de los operadores de spin de distintos órdenes ( $n$ ).  $O_{i,\alpha}^{(n)}$  es el operador de orden  $n$  que transforma como la  $\alpha$ -componente de la representación irreducible  $\Gamma_i$ . En un caso general puede operar sobre cualquier sistema de variables del ión ( $\bar{S}, \bar{I}, \bar{H}, \dots$ ). En este capítulo sólo consideraremos la contribución de los operadores de orden  $n$  donde la única variable es el spin ficticio  $\bar{S}$  y en un capítulo posterior el caso donde se consideran términos bilineales del tipo  $I_i S_j$  donde  $I$  es el spin nuclear. Los términos que dependen de potencias pares ( $n = 2, 4, 6$ ) dan la contribución más importante en los iones estudiados en nuestros experimentos donde  $S=1$  para  $Ni^{2+}$ ,  $S=3/2$  para  $V^{2+}$ ,  $S=5/2$  para  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  y  $S=7/2$  para  $Gd^{3+}$  y  $Eu^{2+}$ . Cuando  $S=1/2$  sólo hay contribuciones lineales en  $S$  y el término más importante es del tipo Zeeman, lineal en  $S$  y en campo magnético  $H$ . Es importante notar que sólo términos con simetría de inversión pueden contribuir a  $H'$  debido a que los  $e_{i,\alpha}$  que pueden ser modificados por una presión uniaxial aplicada al cristal, tienen esa simetría.

Las deformaciones normales pueden escribirse en este caso como aquellas combinaciones lineales del tensor de deformaciones  $e_{ij}$  que transforman como representaciones del grupo cúbico. Ellas están dadas en el Apéndice A y transforman como las representaciones irreducibles  $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$  del grupo cúbico. Deformaciones de otro tipo no pueden obtenerse en este método y por lo tanto los respectivos coeficientes no pueden ser evaluados de esta manera. Debido a los valores de los spins ficticios dados anteriormente, contribuirán al Hamiltoniano spin-red solamente términos cuadráticos en spin para  $V^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  de segundo y cuarto orden para el caso de los iones  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  y segundo, cuarto y sexto orden para el caso de los iones de tierras raras  $Eu^{2+}$  y  $Gd^{3+}$ ; las contribuciones de los términos de sexto orden son probablemente demasiado pequeñas como para ser detectadas. Por ello se ha estudiado en detalle el Hamiltoniano spin-red de Ec. (57) sólo hasta términos de cuarto orden.

Para el caso considerado normalmente en los experimentos, cuando se somete la muestra a tensión según la dirección  $[110]$ , es

$$e_{3g,v} = e_{5g,\xi} = e_{5g,\eta} = 0$$

y el Hamiltoniano spin-red puede escribirse como

$$\begin{aligned} H' = & G_{1g}^{(4)} (0_4^0 + 5 0_4^4) e_{1g} + G_{3g}^{(2)} 0_2^0 + G_{3g}^{(4)} (0_4^0 - 7 0_4^4) e_{3g,u} \\ & + G_{5g}^{(2)} 0_2^2 (s) + G_{5g}^{(4)} 0_4^2 (s) e_{5g,\varphi} \end{aligned} \quad (58)$$

Supondremos que las deformaciones alrededor de la impureza son iguales a las del resto del cristal, es decir que las propiedades elásticas no son modificadas por la presencia de la impureza; entonces los valores de las deformaciones normales pueden calcularse a través de la relación

$$e_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} X_{kl}$$

donde los  $X_{kl}$  son las componentes del tensor de tensiones y los  $S_{ijkl}$  son las constantes elásticas del cristal. Usamos las definiciones de las deformaciones normales en términos de las componentes del tensor de deformaciones que están dadas en el Apéndice A.

La perturbación representada con  $H'$  es generalmente mucho menor que la contribución Zeeman a la energía de los niveles del ión paramagnético. También, como consecuencia de la frecuencia de las microondas usadas en los experimentos, la energía Zeeman es mucho mayor que la contribución de  $H_{cub}$  en la Ec. (55) que se presenta para  $S \gg 2$ . Entonces las autofunciones del sistema pueden ser aproximadas por autofunciones de  $S_z$  donde  $z$  es el eje coordenado paralelo a la dirección del campo magnético  $H_0$ . La perturbación  $H'$  debe ser transformada a este sistema y los corrimientos de las líneas de RPE pueden obtenerse fácilmente a partir de sus elementos diagonales. Las reglas de transformación de los operadores de Stevens que intervienen en la Ec. (58) han sido dadas por Hutchings<sup>10</sup> y serán usadas en nuestros cálculos.

La perturbación  $H'$  será, a continuación, especializada a los casos de interés. Con  $P$  denotaremos la tensión exterior aplicada al cristal.

Caso A:  $P // [001]$ ,  $H_0 \perp [001]$

Las componentes del tensor de tensiones son en este caso:

$$X_{33} = P, X_{11} = X_{22} = X_{12} = X_{13} = X_{23} = 0;$$

Por lo tanto las componentes del tensor de deformaciones serán

$$e_{11} = e_{22} = S_{12} P, e_{33} = S_{11} P, e_{12} = e_{13} = e_{23} = 0$$

Usando las definiciones de las deformaciones normales dadas en el Apéndice A se obtiene:

$$\begin{aligned} e_{1g} &= (S_{11} + 2 S_{12}) P \\ e_{3g,u} &= (S_{11} - S_{12}) P/2 \end{aligned} \quad (59)$$

siendo las demás cero.

Entonces  $H'$  referido al sistema de ejes cúbicos está dado por

$$\begin{aligned} H' &= G_{1g}^{(4)} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 4 & 5 \cdot 0 \\ & 4 \end{pmatrix} (S_{11} + 2 S_{12}) P + \begin{bmatrix} G_{3g}^{(2)} & 0 \\ & 0 \\ & 2 \end{bmatrix} \\ &+ G_{3g}^{(4)} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 4 & -7 \cdot 0 \\ & 4 \end{pmatrix} (S_{11} - S_{12}) P/2 \end{aligned} \quad (60)$$

Experimentalmente es más conveniente medir la tensión externa  $P$  que la deformación y por lo tanto serán usados coeficientes spin-red relacionados con tensión en lugar de deformación. Las relaciones entre coeficientes spin-red relacionados con tensión  $C_i^{(n)}$  y coeficientes relacionados con deformación  $G_i^{(n)}$  son

$$C_{1g}^{(n)} = G_{1g}^{(n)} (S_{11} + 2 S_{12}) \quad (61 a)$$

$$C_{3g}^{(n)} = G_{3g}^{(n)} (S_{11} - S_{12}) \quad (61 b)$$

$$C_{5g}^{(n)} = G_{5g}^{(n)} S_{44} \quad (61 \text{ c})$$

La Ec. (60) puede entonces escribirse en términos de los  $C_i^{(n)}$  como

$$H' = C_{1g}^{(4)} P (O_4^0 + 5 O_4^4) + C_{3g}^{(2)} P O_2^0/2 + C_{3g}^{(4)} P (O_4^0 - 7 O_4^4)/2$$

Este Hamiltoniano está referido a los ejes cristalinos y debe ser transformado al sistema donde el eje z es paralelo a la dirección del campo magnético y por lo tanto perpendicular a la dirección de P (ver Figura 3a). En este sistema la parte diagonal del Hamiltoniano spin-red está dado por

$$H' = C_{1g}^{(n)} P (3/8 + 5/8 \cos 4\theta) O_4^0 - 1/4 C_{3g}^{(2)} P O_2^0 + \\ + C_{3g}^{(4)} P (3/16 - 7/16 \cos 4\theta) O_4^0 \quad (62)$$

expresión que puede especializarse para las distintas direcciones dentro del plano (001). Por ejemplo para la dirección  $[100]$

$$H' = C_{1g}^{(4)} P O_4^0 - 1/4 C_{3g}^{(2)} P O_2^0 - 1/4 C_{3g}^{(4)} P O_4^4 \quad (63)$$

y los corrimientos en energía  $\Delta E$  y en campo magnético  $\Delta H$  para las líneas de estructura fina del espectro cuando  $S = 7/2$  son:

$$\Delta E_{1/2 \leftrightarrow 3/2} = 720 C_{1g}^{(4)} P - 3/2 C_{3g}^{(2)} P + 180 C_{3g}^{(4)} P = -g\beta \Delta H_{1/2 \leftrightarrow 3/2} \quad (64a)$$

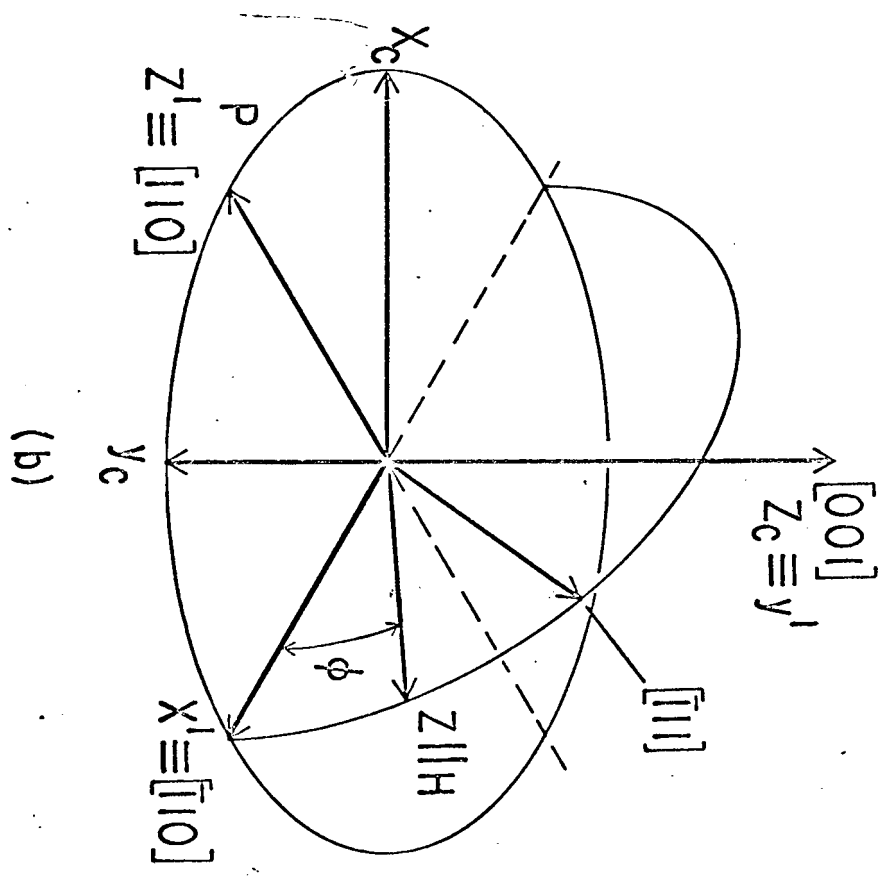
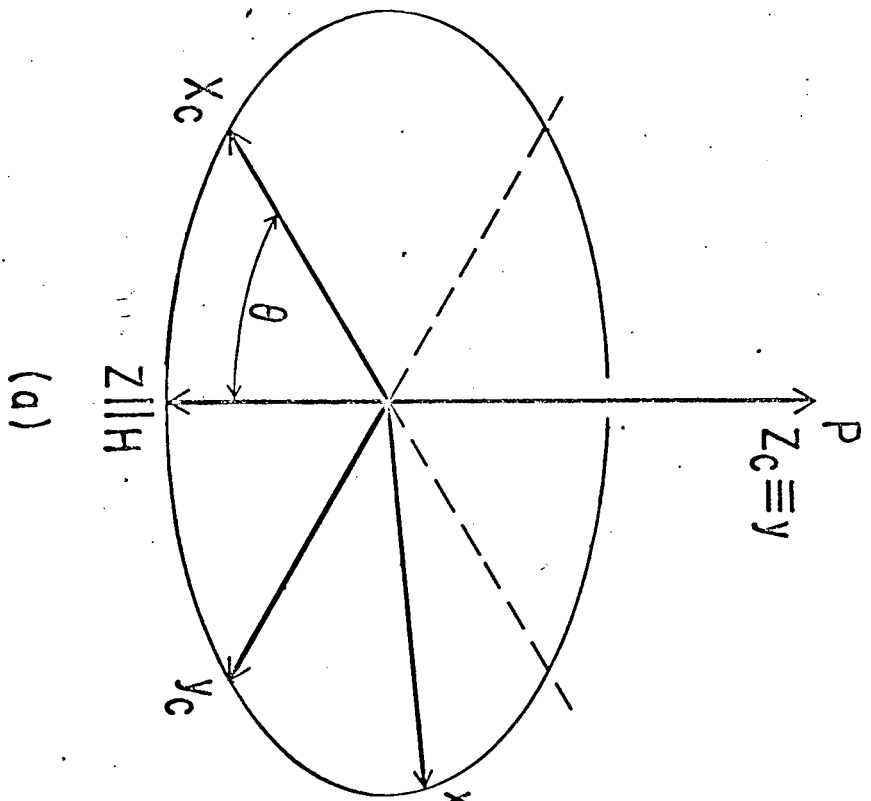
$$\Delta E_{3/2 \leftrightarrow 5/2} = 600 C_{1g}^{(4)} P - 3 C_{3g}^{(2)} P + 150 C_{3g}^{(4)} P = -g\beta \Delta H_{3/2 \leftrightarrow 5/2} \quad (64b)$$

$$\Delta E_{5/2 \leftrightarrow 7/2} = -1200 C_{1g}^{(4)} P - 9 C_{3g}^{(2)} P - 300 C_{3g}^{(4)} P = -g\beta \Delta H_{5/2 \leftrightarrow 7/2} \quad (64c)$$

La contribución de los términos de segundo orden a los corrimientos es idéntica a la obtenida en la Ref. (4). Nuestros respectivos coeficientes están relacionados por

$$C_{3g}^{(2)} = C_{11} \quad \text{y} \quad C_{5g}^{(2)} = C_{44}$$

FIGURA 3: a) La tensión  $P$  es aplicada según la dirección  $[00\bar{1}]$  y el campo magnético puede rotarse en el plano  $(001)$   
b) La tensión  $P$  es aplicada según la dirección  $[\bar{1}10]$  y el campo magnético yace en el plano  $(110)$  que contiene las direcciones  $[00\bar{1}]$  ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$  y  $[\bar{1}10]$



Además, las Ecs. (62) y (63) dan la contribución de los términos de cuarto orden que depende de la dirección en el plano (001) (la contribución de segundo orden es isotrópica en este plano).

Comparando los valores experimentales para los corrimientos  $\Delta H$  en función de P con las Ecs. (64a), (64b) y (64c) pueden obtenerse los valores de  $C_{1g}^{(4)} - 1/4 C_{3g}^{(4)}$  y de  $C_{3g}^{(2)}$  pero no se pueden separar las dos constantes de cuarto orden. Para ello es necesario observar los corrimiento de las líneas para otra orientación del campo magnético, por ejemplo  $H_0 // [110]$ . No es posible obtener los valores de las constantes  $C_{5g}^{(n)}$  a partir de un experimento donde la presión se aplica sobre uno de los ejes cúbicos.

Caso B:  $P // [110]$ ,  $H_0 \perp [110]$

Las componentes del tensor de tensiones son en este caso

$$X_{11} = X_{22} = X_{12} = P/2, \quad X_{13} = X_{23} = X_{33} = 0$$

Las componentes del tensor de deformaciones son entonces

$$e_{11} = e_{22} = P/2(S_{11} + S_{12}), \quad e_{33} = P S_{12}, \quad e_{12} = P S_{44}/2$$

$$e_{13} = e_{23} = 0$$

y los valores de los desplazamientos de las coordenadas normales son

$$e_{1g} = (S_{11} + 2 S_{12})P$$

$$e_{3g,u} = -1/4 (S_{11} - S_{12})P \quad (65)$$

$$e_{5g,\gamma} = 1/2 S_{44} P$$

siendo las demás cero. El Hamiltoniano de Ec. (58) es en este caso:

$$\begin{aligned} H' = & C_{1g}^{(4)} P (-1/4 O_4^0 + 5 O_4^2 + 15/4 O_4^4) + C_{3g}^{(2)} P (1/8 O_2^0 + 3/8 O_2^2) \\ & + C_{3g}^{(4)} P (-5/16 O_4^0 + 1/4 O_4^2 - 21/16 O_4^4) + C_{5g}^{(2)} P (1/4 O_2^0 - 1/4 O_2^2) \\ & + C_{5g}^{(4)} P (-1/16 O_4^0 - 1/4 O_4^2 + 7/16 O_4^4) \end{aligned}$$

En el sistema xyz la parte diagonal del Hamiltoniano  $H'$  en función del ángulo  $\psi$  que se muestra en la Fig. 3b está dada por:

$$\begin{aligned}
 H' = & C_{1g}^{(4)} P (-3/32 + 5/8 \cos 2\psi + 15/32 \cos 4\psi) O_4^0 + \\
 & + C_{3g}^{(2)} P (-1/16 + 3/16 \cos 2\psi) O_2^0 + C_{3g}^{(4)} P (-15/128 - 1/32 \cos 2\psi) \\
 & - 21/128 \cos 4\psi) O_4^0 + C_{5g}^{(2)} P (-1/8 - 1/8 \cos 2\psi) O_2^0 + \\
 & + C_{5g}^{(4)} P (-3/128 + 1/32 \cos 2\psi + 7/128 \cos 4\psi) O_4^0 \quad (67)
 \end{aligned}$$

donde  $H_0 // [001]$  corresponde a  $\psi = 90^\circ$ ,  $H_0 // [\bar{1}11]$  a  $\psi = 35^\circ 15'$  y  $H_0 // [\bar{1}10]$  a  $\psi = 0^\circ$ .

Para  $H_0 // [001]$  el Hamiltoniano de la Ec. (67) queda

$$H' = C_{1g}^{(4)} P O_4^0 - 1/4 C_{3g}^{(2)} P O_2^0 - 1/4 C_{3g}^{(4)} P O_4^0 \quad (68)$$

Esta expresión es similar a la Ec. (63) y por lo tanto los corrimientos están dados por las Ecs (64a), (64b) y (64c). para el caso de  $S = 7/2$ .

Para  $H_0 // [\bar{1}10]$  es

$$\begin{aligned}
 H' = & -1/4 C_{1g}^{(4)} P O_4^0 - 1/4 (-1/2 C_{3g}^{(2)} + C_{5g}^{(2)}) P O_2^0 + \\
 & + 1/16 (-5 C_{3g}^{(4)} + C_{5g}^{(4)}) P O_4^0 \quad (69)
 \end{aligned}$$

y para  $H_0 // [\bar{1}11]$  es

$$H' = -2/3 C_{1g}^{(4)} P O_4^0 - 1/8 C_{5g}^{(2)} P O_2^0 - 1/8 C_{5g}^{(4)} P O_4^0 \quad (70)$$

Cuando se consideran los elementos de matriz de los operadores  $O_2^0$  y  $O_4^0$  en las Ecs. (68), (69) y (70) se ve que la principal diferencia entre las contribuciones de segundo y cuarto orden es que las primeras corren las líneas  $7/2 \leftrightarrow 5/2$ ,  $5/2 \leftrightarrow 3/2$ ,  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  (para  $S = 7/2$ ) en la relación 3:2:1 mientras que las segundas lo hacen en la relación 10:-5:-5. Este hecho permite separar las contribuciones de los términos de segundo y cuarto orden midiendo la relación entre los corrimientos de las varias líneas de estructura fina. Un resultado similar se obtiene para  $S = 5/2$ .

### 3. Resultados experimentales

Se midieron los corrimientos de la posición en campo magnético de cada una de las líneas de estructura fina del espectro de RPE de las impurezas estudiadas en función de la tensión aplicada. Típicamente la tensión se varió entre 100 y 500 Kgr/cm<sup>2</sup> en pasos de aproximadamente 100 Kgr/cm<sup>2</sup>. Se midió la posición de las líneas para cada tensión y trazando un gráfico de la posición de la resonancia en función de la tensión aplicada se obtuvo el corrimiento por unidad de tensión. Los coeficientes spin-red fueron evaluados entonces usando las ecuaciones derivadas en la sección anterior, considerándose los corrimientos de todas las transiciones medidas para cada ión. Los errores de estos coeficientes se estimaron a partir de los errores de las mediciones y su propagación a través de los cálculos a los valores finales.

En todos los casos se observó una dependencia lineal entre los corrimientos y la tensión aplicada. Se verificó también que los corrimientos de las distintas líneas de estructura fina de los iones estudiados pueden ser explicados por un Hamiltoniano donde se incluyen solo potencias pares en spin ficticio. Ello se comprobó por el hecho de que pares de transiciones conjugadas del tipo  $\pm M \leftrightarrow \pm M \pm 1$  se corren la misma cantidad pero en direcciones opuestas. Ello significa que la contribución al corrimiento de términos de  $H'$  de la Ec. (57) donde los operadores  $O_{i,\alpha}^{(n)}$  son potencias impares del spin  $S$ , como por ejemplo términos lineales en  $S$  y en  $H_0$  (términos Zeeman) es despreciable. El factor giromagnético  $g$  de los iones estudiados es entonces constante (independiente de la deformación) dentro del error experimental.

Para el caso de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  que presentan una estructura hiperfina resuelta se verificó que el valor del acoplamiento hiperfino no varía con la tensión. En adición, en experimentos que no serán descritos en este trabajo, se comprobó que las líneas de ENDOR (resonancia doble, nuclear-electrónica) no cambia su posición en frecuencia cuando el cristal es deformado con tensiones uniaxiales, para el caso de  $\text{Fe}^{3+}:\text{CaO}$  (en ese caso se encontró que  $\Delta A/A \lesssim 3/10^5$ ).

Los cambios de las posiciones de las líneas de estructura fina .

fueron medidos en cristales orientados de manera que la tensión se aplica según la dirección  $[110]$ , mientras que el campo magnético se puede rotar en un plano perpendicular que comprende las direcciones  $[001]$ ,  $[\bar{1}11]$  y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (caso B de la sección anterior). Además, en el caso de  $Mn^{2+}: CaO$ ,  $Fe^{3+}: CaO$  y  $Eu^{2+}: CaF_2$  se usaron muestras donde la presión se aplicó según la dirección  $[001]$  (caso A de la sección anterior) obteniéndose resultados equivalentes.

Los resultados obtenidos para los distintos iones son:

### $Mn^{2+} : CaO$

La mayor parte de los datos fueron tomados en el grupo hiperfino de campo alto (correspondiente a  $m_I = 5/2$ ); este grupo presenta máxima resolución por estar separado del espectro de otras impurezas que están presentes en el cristal, para casi todas las orientaciones del campo magnético  $H_0$ .

Los cambios del factor giromagnético  $g$  y de la constante de estructura hiperfina  $A$  fueron acotados así:

$$\frac{\Delta g}{g} \lesssim 10^{-4} \quad \frac{\Delta A}{A} \lesssim 10^{-4} \quad (\text{isotopo } 55)$$

para tensiones de  $500 \text{ Kgr/cm}^2$ .

Para las distintas orientaciones del campo magnético se verificó que las líneas de estructura fina  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  y  $3/2 \leftrightarrow 5/2$  cambiaban su posición en campo magnético en la relación 1:2 por lo que se concluyó que solo términos de segundo orden en spin son importantes en el Hamiltoniano spin-red. Los valores obtenidos para los coeficientes spin-red están dados en la Tabla 1 y fueron medidos a  $1.3^\circ K$ .

### $Fe^{3+} : CaO :$

Se estudió el isótopo 56 del  $Fe^{3+}$  con  $I=0$  y por lo tanto sin estructura hiperfina. La línea central correspondiente a la transición  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  y  $3/2 \leftrightarrow 5/2$  se corrieron en la relación 1:2 por lo que se concluyó nuevamente que  $g$  es una constante dentro de los límites del error experimental  $(\frac{\Delta g}{g} \lesssim 10^{-4})$  para presiones del orden de  $500 \text{ Kgr/cm}^2$  y que sólo términos cuadráticos en spin del Hamiltoniano spin-red dan

TABLA 2

Coeficientes spin-red medidos en CaO  
(Unidades  $10^{-13}$  cm/dina)

| Ión            | Mn <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | V <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> |
|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| (2)<br>C<br>3g | $3.3 \pm 0.4$    | $10.4 \pm 1.4$   | $8.9 \pm 1.3$   | $760 \pm 40$     |
| (2)<br>C<br>5g | $1.4 \pm 0.3$    | $6.1 \pm 0.6$    | ?               | $570 \pm 40$     |

contribución importante. Los valores de los coeficientes spin-red medidos a  $1.3^{\circ}\text{K}$  están dados en la Tabla 1.

Ni<sup>2+</sup> : CaO :

En este caso ( $S=1$ ) la única línea de RPE del espectro de Ni<sup>2+</sup> en simetría cúbica, se desdobra en dos que se mueven en sentidos opuestos. Si bien los anchos de línea del espectro del Ni<sup>2+</sup> son un orden de magnitud mayor que las del Fe<sup>3+</sup>, los cambios de la posición con la tensión aplicada son proporcionalmente mayores por lo que puede obtenerse igual precisión que en esas mediciones. Los valores de los coeficientes spin-red obtenidos a  $1.3^{\circ}\text{K}$  están dados en la Tabla 1.

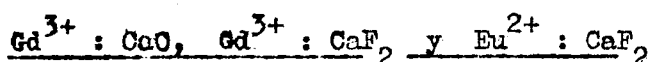
V<sup>2+</sup> : CaO :

El espectro de V<sup>2+</sup> consta de ocho grupos de tres líneas correspondientes a un spin nuclear del V<sup>51</sup>,  $I = 7/2$  y a un spin ficticio para el ión V<sup>2+</sup>  $S = 3/2$ . Cada grupo tiene una línea central muy angosta (aproximadamente 0.1 G a  $77^{\circ}\text{K}$ ) y dos líneas laterales con anchos mayores que 1G. Esta diferencia entre los anchos de línea hace que sus amplitudes difieran en dos a tres órdenes de magnitud. Como la distancia entre las líneas centrales y las laterales de cada grupo es del orden del ancho de las líneas anchas y la relación señal-ruido de estas últimas era chica, se debió recurrir a un método más elaborado para observar los corrimientos. Se usó una computadora de promedios (CAT 1000) y se barrió cada grupo varias veces de manera que, acumulando los resultados de cada barrido en la memoria del CAT y promediándolos, se consiguió mejorar la relación señal-ruido. De esta forma se consiguió medir los corrimientos solamente para  $H_0 // [001]$  por lo que sólo uno de los dos coeficientes spin-red del ión pudo ser evaluado. El valor de este coeficiente, medido a  $1.3^{\circ}\text{K}$  está dado en la Tabla 1.

Para  $H // [111]$  las líneas laterales se ensanchan por lo que disminuye la relación señal-ruido y es muy difícil estudiar esas transiciones.

Anchos de línea de los iones del grupo del hierro

Para los cuatro iones del grupo del hierro estudiados en este trabajo, se observaron anchos de línea cuya dependencia con la transición y con la dirección del campo magnético es la que se espera de anchos de línea debidos a tensiones internas del cristal<sup>4</sup>. A partir de esos anchos de línea es posible estimar relaciones entre los distintos coeficientes spin-red de los iones, que están de acuerdo con los evaluados en los experimentos con tensiones uniaxiales.



En el caso de  $\text{Gd}^{3+} : \text{CaO}$  el  $\text{Gd}^{3+}$  se encontraba como impureza natural en un cristal no dopado de CaO y su concentración era muy pequeña. Por ello se debió emplear el mismo método que se usó con  $\text{V}^{2+}$  para mejorar la relación señal-ruido. Además, debido a la presencia de otras impurezas en la muestra con espectros que se superponen al de  $\text{Gd}^{3+}$ , no fue posible resolver las siete líneas del espectro para todas las orientaciones del campo magnético. Esto fué posible solamente para  $H_0 // [001]$ . Para  $H_0 // [\bar{1}10]$  sólo fué posible resolver dos transiciones no conjugadas y para  $H_0 // [\bar{1}11]$  sólo una de ellas.

En el caso de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaF}_2$  esos iones habían sido introducidos como impurezas unicas en los cristales y los valores experimentales fueron tomados para  $H_0 // [001]$  y  $H_0 // [\bar{1}11]$  direcciones donde el espectro de EPR de aquellas impurezas se resuelve perfectamente.

En los tres casos se verificó que los corrimientos de las líneas de estructura fina no siguen la relación 3:2:1 para las transiciones  $7/2 \leftrightarrow 5/2$ ,  $5/2 \leftrightarrow 3/2$ ,  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  que se esperaría si sólo términos de segundo orden en el Hamiltoniano spin-red fueran importantes. Por ello los valores de los coeficientes spin-red fueron evaluados a partir de los valores experimentales usando las Ecs. (68), (69) y (70) donde términos de cuarto orden han sido considerados. Se obtuvieron los valores de los coeficientes spin-red a partir de los corrimientos de dos de las tres transiciones no conjugadas del espectro (transiciones conjugadas como  $\pm M \leftrightarrow \pm M \pm 1$  dan el mismo corrimiento pero con distinto signo). El valor del corrimiento con tensión medido para la tercera

transición sirvió como comprobación.

A causa de la anisotropía del espectro de RPE de  $Gd^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  en una posición cúbica con la dirección del campo magnético  $H_0$ , pequeños cambios en la orientación de la muestras cuando la presión es aplicada producen corrimientos importantes de las líneas. Unicamente para  $H_0 // [001]$  hay un cambio despreciable de la posición de las líneas de RPE cuando la orientación del cristal cambia un ángulo pequeño en una dirección arbitraria. Como la contribución del campo cúbico está dada principalmente por términos de cuarto orden en el Hamiltoniano de spin, las líneas de estructura fina  $7/2 \leftrightarrow 5/2$ ,  $5/2 \leftrightarrow 3/2$ ,  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  se correran en la relación 10:-5:-6. Esto es una fuente de error importante para la determinación de los coeficientes de cuarto orden en direcciones del campo magnético distintas de  $H_0 // [001]$ . Una estimación del efecto da para la transición  $7/2 \leftrightarrow 5/2$  de  $Gd^{3+}: CaF_2$  un corrimiento de alrededor de 5 Gauss cuando la dirección del campo magnético cambia en sólo  $0.5^\circ$  en el plano perpendicular al de rotación cuando  $H_0 // [111]$ .

En la Figura 4 se muestran los corrimientos de las líneas de estructura fina observados para el caso de  $Eu^{2+}: CaF_2$  y las contribuciones a esos corrimientos que se calculan a partir de términos de segundo y cuarto orden en el Hamiltoniano spin-red. Como se ve en la Figura 4 el corrimiento debido a términos de cuarto orden en el Hamiltoniano spin-red que se observa puede estar seriamente afectado por los corrimientos debidos a muy pequeños cambios en la orientación de la muestra (para direcciones distintas de  $H_0 // [001]$ ). Por esta razón fue imposible medir la variación angular de la contribución de cuarto orden a los corrimientos y por lo tanto no fué posible separar las contribuciones a los coeficientes spin-red correspondientes a deformaciones completamente simétrica, tetragonales y trigonales. Sin embargo nuestros valores experimentales sugieren que la contribución de cuarto orden más importante es la que corresponde a una deformación completamente simétrica.

Nuestros valores experimentales de los coeficientes spin-red para  $Gd^{3+}: CaO$ ,  $Gd^{3+}: CaF_2$  y  $Eu^{2+}: CaF_2$  están dados en la Tabla 2 con los errores estimados. Los signos están definidos de la misma manera que en la Ref. 4. Para clarificar esta definición puede verse la Figura 4 donde damos los corrimientos de las líneas de estructura fina medidos

**FIGURA 4:** Corrimientos de las distintas transiciones de estructura fina de  $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$  para una tensión de  $1 \text{ dina/cm}^2$  según  $[110]$  y para  $H_0 // [001]$

- a) corrimientos observados en los experimentos
- b) contribución al corrimiento de los términos de segundo orden del Hamiltoniano spin-red (calculada)
- c) contribución al corrimiento de los términos de cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculada)
- d) corrimientos de las líneas calculados con las constantes spin-red de la Tabla 2

8.97

1.85 4.40

4.40 1.85

8.97

a)  $\leftarrow$

$\rightarrow$

|

$\leftarrow$

$\rightarrow$

7.70

2.57 5.13

5.13 2.57

7.70

b)  $\leftarrow$

$\rightarrow$

|

$\leftarrow$

$\rightarrow$

1.26

0.75 0.65

0.65 0.75

1.26

c)  $\leftarrow$

$\leftarrow$

|

$\rightarrow$

$\rightarrow$

8.96

1.82 4.48

4.48 1.82

8.96

d)  $\leftarrow$

$\rightarrow$

|

$\leftarrow$

$\rightarrow$

$-7/2 \leftrightarrow -5/2$

$1/2 \leftrightarrow 3/2$

$-1/2 \leftrightarrow 1/2$

$-3/2 \leftrightarrow -1/2$

$5/2 \leftrightarrow 7/2$

$3/2 \leftrightarrow 5/2$

$-5/2 \leftrightarrow -3/2$

TABLA 2 - Coeficientes spin red en unidades de cm/dina.  
 Los valores para  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaF}_2$  fueron tomados a 77°K y para  $\text{Gd}^{3+}$  :  $\text{CaO}$  a 1.4°K.

|   | $\text{Eu}^{2+}$ : Ca F <sub>2</sub>                   | $\text{Gd}^{3+}$ : Ca F <sub>2</sub> | $\text{Gd}^{3+}$ : CaO                               | error estimado |
|---|--|--------------------------------------|--|----------------|
| $c_{3g}^{(2)}$  | $-1.71 \times 10^{-13}$                                | $-1.80 \times 10^{-13}$              | $+0.66 \times 10^{-13}$                              | 10%            |
| $c_{5g}^{(2)}$  | $-10.9 \times 10^{-13}$                                | $-3.0 \times 10^{-13}$               | $-5.35 \times 10^{-13}$                              | 10%            |
| $c_{1g}^{(4)} - \frac{1}{4} c_{3g}^{(4)}$                   | $+0.10 \times 10^{-15}$                                | $+0.10 \times 10^{-15}$              | $+0.10 \times 10^{-15}$                              | 25%            |
| $c_{1g}^{(4)} - \frac{3}{16} c_{5g}^{(4)}$                  | $> +0.08 \times 10^{-15}$<br>$< +0.20 \times 10^{-15}$ | $> +0.0$<br>$< +0.15$                |  |                |
| $c_{1g}^{(4)} - \frac{1}{4} (5c_{3g}^{(4)} + c_{5g}^{(4)})$ |  |                                      | $> +0.0 \times 10^{-15}$<br>$< +0.5 \times 10^{-15}$ |                |

para  $P// [110]$  y  $H_0// [001]$ . También se comparan estos corrimientos con las contribuciones calculadas a partir de los coeficientes de la Tabla 2.

#### 4. Coeficientes spin-red para $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ni^{2+}$ y $V^{2+}$ en CaO y MgO

En un análisis de los valores de los coeficientes spin-red es más conveniente mostrar los coeficientes relacionados con la deformación del cristal que con la tensión aplicada. Por ello se dan en la Tabla 3 esos coeficientes para  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $V^{2+}$  en CaO, calculados a partir de los valores de la Tabla 1 usando las constantes elásticas de CaO<sup>46</sup>. Además se han agregados los valores correspondientes a MgO medidos por otros investigadores<sup>4,37</sup>, calculados usando las constantes elásticas de MgO<sup>47</sup>.

A partir de un modelo de cargas puntuales Blume y Orbach<sup>48</sup> y Tucker<sup>5</sup> derivaron expresiones para los coeficientes spin-red  $G_{3g}^{(2)}$  y  $G_{5g}^{(2)}$ . Las expresiones para  $G_{5g}^{(2)}$  involucran términos de segundo orden y cuarto orden en la teoría de campo cristalino, mientras que para  $G_{3g}^{(2)}$  únicamente de cuarto orden. Por ello compararemos solamente los valores de  $G_{3g}^{(2)}$  obtenidos para CaO con los obtenidos en MgO.

La expresión dada por Tucker<sup>5</sup> para iones  $d^3$  y  $d^8$  es

$$G_{3g}^{(2)} = \frac{100 e' \langle r^4 \rangle \lambda^2}{R^5 \Delta^2} \quad (71)$$

y la dada por Blume y Orbach<sup>35</sup> (ver también Ref. 36) para iones  $3d^5$  es

$$G_{3g}^{(2)} = \frac{5 \sqrt{10} e' \langle r^4 \rangle \lambda^2 (2 \Sigma' - \Sigma)}{9 R^5} \quad (72)$$

donde  $e'$  es la carga efectiva del ligando,  $\langle r^4 \rangle$  el valor medio de la cuarta potencia del radio de un electrón  $3d$ ,  $R$  la distancia entre impureza y ligando,  $\lambda$  es la constante de acoplamiento spin orbita,  $\Delta$  ( $\approx 10 Dq$ ) es el splitting de campo cúbico y  $2 \Sigma' - \Sigma$  es una función definida por Blume y Orbach que varía linealmente con  $\Delta$  en el rango de interés.

Las contribuciones covalentes para  $G_{3g}^{(2)}$  son apreciables<sup>36,48</sup>. Nosotros asumiremos que ellas pueden ser incluidas en el factor  $e' \langle r^4 \rangle$  pues la casi igualdad de la constante de estructura hiperfina de  $Mn^{2+}$

TABLA 3

Coeficientes spin-red medidos en CaO y MgO  
(Unidades:  $\text{cm}^{-1}$ /deformacion unitaria)

| Ion                   | $\text{In}^{2+} \text{ } 3 \text{ d}^5$ | $\text{Fe}^{3+} \text{ } 3 \text{ d}^5$ | $\text{v}^{2+} \text{ } 3 \text{ d}^3$ | $\text{v}^{2+} \text{ } 3 \text{ d}^3$ |
|-----------------------|---|---|--|--|
| (2)<br>$G_{3g}$ (CaO) | $0.48 \pm 0.06$                         | $1.5 \pm 0.2$                           | $1.3 \pm 0.2$                          | $110 \pm 5$                            |
| (2)<br>$G_{3g}$ (MgO) | 1.5                                     | 5.5                                     | 0.44                                   | 60                                     |
| (2)<br>$G_{5g}$ (CaO) | $-0.10 \pm 0.02$                        | $-0.45 \pm 0.04$                        | ?                                      | $42 \pm 5$                             |
| (2)<br>$G_{5g}$ (MgO) | - 0.32                                  | - 0.83                                  | 3.0                                    | 35                                     |

$\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{V}^{2+}$  en  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  indica que la covalencia, y por lo tanto el factor  $e^{\langle r^4 \rangle}$ , es igual en ambas redes. La constancia de la covalencia es probablemente un resultado de la compensación del efecto de una menor superposición de las funciones de onda electrónicas en  $\text{CaO}$  debido a un mayor parámetro de red y la consecuente mayor distancia a los ligandos, con el efecto de una menor energía de Madlung debido al mismo hecho y que significa que la energía repulsiva entre los electrones es menor y por lo tanto las funciones de onda están más desparamadas que en  $\text{MgO}$ .

Usando la relación  $\Delta \propto 1/R^5$  que se obtiene en un modelo de cargas puntuales podemos escribir

$$R(G_{3g}^{(2)}) = \frac{G_{3g}^{(2)}(\text{MgO})}{G_{3g}^{(2)}(\text{CaO})} = \frac{\Delta(\text{MgO})}{\Delta(\text{CaO})} = \delta \quad (73)$$

para iones  $d^3$  y  $d^8$  y

$$R(G_{3g}^{(2)}) = \frac{\Delta^2(\text{CaO})}{\Delta^2(\text{MgO})} = 1/\delta^2 \quad (74)$$

para  $d^5$ .

A partir de datos cristalográficos para  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  podría esperarse que  $\delta \approx 2$  y a partir de los factores giromagnéticos  $g$  de esos iones en campo cúbico,  $\delta \approx 1.5$ . Con estos dos valores de  $\delta$  se calcularon los valores de  $R(G_{3g}^{(2)})$  usando las Ecs. (73) y (74) para los distintos iones y se compararon con los valores experimentales. Los resultados de esta comparación están dados en la Tabla 4. Se ve que los valores experimentales se encuentran en el rango estimado salvo para el caso de  $\text{V}^{2+}$ . Si bien este acuerdo no prueba que el modelo de cargas puntuales (del cual se derivaron las Ecs. (71) y (72)) dé resultados correctos para los valores de los coeficientes spin-red, nos permite pensar que los mecanismos propuestos por Tucker<sup>5</sup> y Blume y Orbach<sup>35</sup> dan la correcta dependencia con el parámetro de red.

## 5. Coeficientes spin-red de $\text{Eu}^{2+}$ y $\text{Gd}^{3+}$ en $\text{CaF}_2$ y $\text{CaO}$

### A) Coeficientes de segundo orden

Primero compararemos nuestros valores de los coeficientes spin-red de segundo orden con aquellos dados por otros autores,

TABLA 4

VALORES CALCULADOS Y MEDIDOS DE

$$R \left( G_{3g}^{(2)} \right) = G_{3g}^{(2)} (\text{CaO}) / G_{3g}^{(2)} (\text{MgO})$$

| ION   | Mn <sup>2+</sup> 3d <sup>5</sup> | Fe <sup>3+</sup> 3d <sup>5</sup> | V <sup>2+</sup> 3d <sup>3</sup> | Ni <sup>2+</sup> 3d <sup>8</sup> |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| R (G <sub>3g</sub> <sup>(2)</sup> )<br>CALCULADO CON $\delta = 1.5$ | 0.44                             | 0.44                             | 1.5                             | 1.5                              |
| R (G <sub>3g</sub> <sup>(2)</sup> )<br>CALCULADO CON $\delta = 2$   | 0.25                             | 0.25                             | 2.0                             | 2.0                              |
| R (G <sub>3g</sub> <sup>(2)</sup> )<br>EXPERIMENTAL                 | 0.32±0.04                        | 0.28±0.04                        | 3.0±0.4                         | 1.8±0.2                          |

Dobrov<sup>49</sup> ha publicado un valor de  $G_{5g}^{(2)}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ :  $\text{CaF}_2$  obtenido por técnicas de ultrasonido. Su valor  $G_{5g}^{(2)} = (0.3 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$  y nuestro valor  $G_{5g}^{(2)} = (-0.38 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$ , obtenido de la Tabla 2 usando la Ec. (61c), están en buen acuerdo dentro de los errores experimentales. Este acuerdo muestra que los coeficientes spin-red son independientes de la frecuencia, tal como predijo Van Vleck<sup>2</sup>; en el método de tensiones uniaxiales la frecuencia es cero y en el de ultrasonido  $10^{10}$  c.p.s.. Este acuerdo fué obtenido también por Shiren<sup>5</sup> y Watkins y Feher<sup>4</sup> para iones del grupo del hierro.

Simultaneamente con la presentación preliminar de nuestros resultados<sup>34</sup> fueron presentados por Hopson y Nolle<sup>50</sup> valores para  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{BaF}_2$  obtenidos por el método de tensiones uniaxiales. En el caso de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2$  ellos obtienen  $G_{3g}^{(2)} = (-0.22 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$  y  $G_{5g}^{(2)} = (-0.39 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$ , en muy buen acuerdo con nuestros valores  $G_{3g}^{(2)} = (-0.20 \pm 0.04) \text{ cm}^{-1}$  y  $G_{5g}^{(2)} = (-0.38 \pm 0.04) \text{ cm}^{-1}$ .

Valores para  $C_{3g}^{(2)}$  y  $C_{5g}^{(2)}$  para  $\text{Gd}^{3+}$  en  $\text{CaF}_2$  han sido obtenidos por Bowden y Miller<sup>51</sup> por el método de tensiones uniaxiales. Ellos obtuvieron  $C_{3g}^{(2)} = (+3.6 \pm 0.8) 10^{-13} \text{ cm/dina}$  y  $C_{5g}^{(2)} = (+8.2 \pm 0.4) 10^{-13} \text{ cm/dina}$ . No podemos dar razón de una diferencia tan grande, en magnitud y signo, entre esos valores y los nuestros.

Actualmente no hay ninguna teoría que explique nuestros valores de los coeficientes spin-red para los iones de tierras raras  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en términos de parámetros microscópicos. De todas maneras, la comparación de los valores con los correspondientes, pero evidentemente mas covalentes, del grupo 3d ( $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), puede ser de interés. Los valores de los coeficientes spin-red para iones del grupo del hierro aumentan con la valencia del ión como se podría predecir a partir de un modelo covalente. Por otro lado, los coeficientes para  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  permanecen constantes o aun disminuyen con la valencia del ión. Esta tendencia es consistente con un modelo electrostático, puesto que en este modelo  $G_{3g}^{(2)}$  y  $G_{5g}^{(2)}$  son proporcionales a los valores medios de alguna potencia del radio iónico (por ejemplo  $\langle r^4 \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$  etc).

Como las autofunciones de iones que tienen menor valencia estan más desparramadas, los valores de  $\langle r^n \rangle$  son mayores y también los de  $G_{3g}^{(2)}$  y  $G_{5g}^{(2)}$ , como se obtiene para los iones de tierras raras.

## B) Coeficientes spin-red de cuarto orden

En la Tabla 2 se observa un resultado sorprendente. Mientras que los valores de los coeficientes difieren en magnitud y signo para los distintos casos, el valor de  $C_{1g}^{(4)} - 1/4 C_{3g}^{(4)}$  permanece constante. También, mirando las otras dos columnas de la Tabla 2 donde se dan únicamente los límites superior e inferior para algunas combinaciones lineales de coeficientes de cuarto orden, hemos sido llevados a suponer que estamos midiendo el valor de  $C_{1g}^{(4)}$ . Es decir, que  $C_{1g}^{(4)}$  da lugar a la contribución más importante al término de cuarto orden en  $H'$  en nuestros experimentos. Si es así, estamos midiendo el cambio del parámetro de campo cúbico  $B_4$  definido en la Ec. (56). Entonces, a partir de las Ecs. (56) y (57)

$$G_{1g}^{(4)} = \frac{\Delta B_4}{e_{1g}} = \frac{\Delta B_4}{e_{1g} + e_{2g} + e_{3g}} = \frac{\Delta B_4}{3 a/a}$$

donde  $a$  es el parámetro de red,  $\Delta a$  es su cambio debido a la deformación completamente simétrica y  $\Delta B_4$  es el cambio del parámetro cúbico  $B_4$ . Para calcular los coeficientes spin-red relacionados con deformación usamos los valores de la Tabla 2, la Ec. (6a) y las constantes elásticas del cristal<sup>46,47</sup>. Obtenemos el valor

$$G_{1g}^{(4)} = \frac{C_{1g}^{(4)}}{S_{11} + 2 S_{12}} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

No existen valores experimentales del efecto de la presión hidrostática en el espectro de RPE de  $Gd^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  en cristales para compararlos con nuestro valor. Sin embargo si hay datos para los iones con estado fundamental S del grupo del hierro  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . Walsh<sup>52</sup> estudió el efecto de la presión hidrostática en el parámetro de campo cúbico de esos iones en  $MgO$ . Para la presión más alta aplicada ( $10^4$  Kgr/cm<sup>2</sup>) encontró un cambio del parámetro  $B_4$  de  $0.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  para  $Mn^{2+}$  y  $7.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  en el caso de  $Fe^{3+}$ . En nuestra notación y usando las constantes elásticas de  $MgO$ <sup>47</sup> calculamos  $e_{1g} = 0.64 \times 10^{-2}$ . Los valores de los parámetros de cuarto orden serán entonces

$$G_{1g}^{(4)} = 1.06 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ para Mn}^{2+} \text{ en MgO}$$

$$G_{1g}^{(4)} = 11.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ para Fe}^{3+} \text{ en MgO}$$

Estos valores son similares a los calculados para  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  a partir de las contribuciones de cuarto orden a los corrimientos observados.

Hasta el presente no hay ninguna explicación satisfactoria de los parámetros de campo cúbico, y no es posible estimar cómo varían estas cantidades con el parámetro de red. Sin embargo, es interesante ver por qué no fueron observadas contribuciones de cuarto orden para  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la Ref. 4. En vista de los valores de los coeficientes dados antes, el cambio de  $B_4$  bajo una fuerza hipotética de  $1 \text{ dina/cm}^2$  es

$$\Delta B_4 = 0.22 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1} \text{ para Mn}^{2+} : \text{MgO}$$

$$\Delta B_4 = 2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1} \text{ para Fe}^{3+} : \text{MgO}$$

$$\Delta B_4 = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-1} \text{ para Gd}^{3+} \text{ y Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$$

Para una tensión externa de  $5 \times 10^8 \text{ dinas/cm}^2$  el corrimiento de las líneas para  $\text{H}_0 \parallel [001]$

$$\text{Mn}^{2+} : \text{MgO} \quad 0.028 \text{ Gauss para la transición } 5/2 \quad 3/2$$

$$\text{Fe}^{3+} : \text{MgO} \quad 0.32 \text{ Gauss para la transición } 5/2 \quad 3/2$$

$$\text{Eu}^{2+} \text{ y Gd}^{3+} \text{ en CaF}_2 \quad 1.2 \text{ Gauss para la transición } 7/2 \quad 5/2$$

Para los iones de tierras raras  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  los corrimientos de las líneas debidos a contribuciones de segundo orden en  $\text{H}^1$  son pequeños comparados con aquellos que se obtienen para  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{MgO}$ . Esto se debe a que  $C_{3g}^{(2)}$  es alrededor de cinco veces mayor para  $\text{Mn}^{2+} : \text{MgO}$  que para las tierras raras en  $\text{CaF}_2$  y quince veces mayor para  $\text{Fe}^{3+} : \text{MgO}$ . Entonces las contribuciones de cuarto orden para  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+} : \text{MgO}$  quedan enmascaradas por una fuerte contribución de segundo orden.

Otro hecho que está fuertemente ligado al cambio del parámetro de campo cúbico con la constante de red es la dependencia con la temperatura. Si se asume que esta dependencia se debe al efecto del cambio del parámetro de red con la temperatura debido a la dilatación térmica, podemos predecir su magnitud usando el valor de  $G_{1g}^{(4)}$ . El cambio con la temperatura del parámetro de campo cúbico está dado por:

$$G_{TE} = \Delta B_4 / e_{1g} = B_4 / 3\alpha \Delta T$$

donde  $\Delta B_4$  es el cambio del parámetro  $B_4$  en el rango  $\Delta T$  de temperatura y  $\alpha$  es el coeficiente de expansión lineal del cristal.

Usando los valores de Rewaj<sup>38</sup> para el cambio de  $B_4$  con la temperatura y el valor  $\alpha = 1.8 \times 10^{-5}$  1/°K para el coeficiente de expansión lineal,<sup>33</sup> se obtiene

$$G_{TE} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Este valor es alrededor del doble del valor de  $G_{1g}^{(4)}$  pero con el mismo signo. Concluimos con nuestro análisis que al menos la mitad de la dependencia con la temperatura del parámetro de campo cúbico de  $Gd^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  se debe al efecto de la expansión térmica del cristal.

Otras contribuciones provenientes de interacciones dinámicas del ión con fonones, de la forma que se discutió en el primer capítulo, han sido calculadas<sup>54,55</sup>. Si embargo se encontró que estas contribuciones no son importantes y que tienen una dependencia con la temperatura diferente de la observada experimentalmente.<sup>55</sup>

## CAPITULO IV

### TIEMPOS DE RELAJACION SPIN-RED

#### 1. Introducción

El estudio de los tiempos de relajación spin-red es una contribución interesante al conocimiento de las propiedades de iones paramagnéticos en cristales. Este problema ha sido y sigue siendo actualmente, fuente de innumerables trabajos experimentales y teóricos; desde el punto de vista teórico dió lugar a la introducción de modelos para la interacción spin-red y desde el punto de vista práctico es útil -por ejemplo- para la elección de materiales convenientes para la construcción de amplificadores de estado sólido (laser y maser) para construir blancos nucleares polarizados, etc. Sin embargo es poca la información sobre la interacción spin-red que se puede obtener a partir de valores experimentales de los tiempos de relajación. Como se vió en el Capítulo I la relación entre los valores de los tiempos de relajación y las constantes del Hamiltoniano spin-red es complicada e impide separar las distintas contribuciones. Por otro lado se vió que las constantes spin-red pueden evaluarse con menos dificultades experimentales a través de los experimentos con tensiones uniaxiales. Por ello nos pareció más conveniente calcular los tiempos de relajación a partir de los valores de los coeficientes spin-red, que tratar de obtener información sobre los coeficientes spin-red a partir de los tiempos de relajación medidos. La comparación de los valores experimentales con los de los tiempos de relajación calculados será la mejor comprobación del acuerdo con la teoría desarrollada.

En este Capítulo presentamos mediciones de los tiempos de relajación spin-red de gadolinio trivalente en posiciones cúbicas de la red de óxido de calcio. Los valores fueron tomados por el método de pulsos en el rango de temperaturas comprendido entre 1.3 y 4.2°K en el que los mecanismos predominantes de relajación involucran un solo fonón para cada transición del ión paramagnético. De esta forma es posible utilizar la teoría desarrollada en el primer capítulo para calcular los tiempos de relajación  $T_1$  a partir de los valores (dados en la Tabla 2) de los coeficientes spin-red obtenidos para  $Gd^{3+} : CaO$  mediante los ex-

perimentos con tensiones uniaxiales.

En la sección siguiente presentaremos los valores experimentales obtenidos que serán comparados con los calculados en la tercera sección de este capítulo.

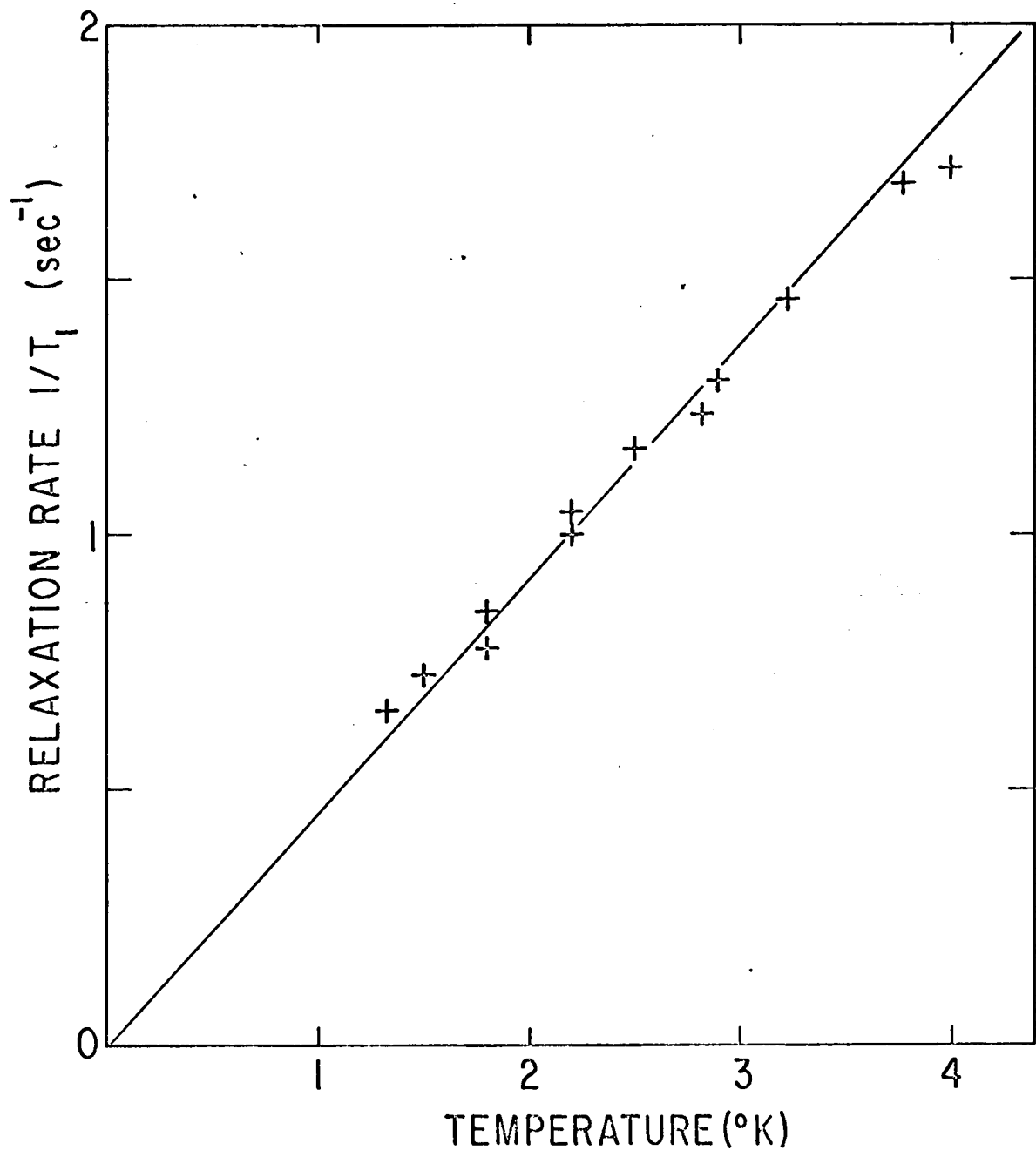
## 2. Mediciones realizadas

Se obtuvieron los valores de los tiempos de relajación spin-red mediante el método de pulsos. Se midió el recobramiento al equilibrio de la intensidad de la señal de una dada transición luego de que la transición era saturada por un pulso de microondas.

En el caso del  $Gd^{3+}$ ,  $S = 7/2$ , se pueden esperar siete tiempos de relajación distintos; es decir que la amplitud de la señal de RPE crecería en el tiempo como la suma de siete funciones exponenciales. Sin embargo se observó que la señal crece después del pulso de saturación como una única exponencial; ésto puede significar que los otros tiempos de relajación tienen mucho menor importancia en la relajación de la transición estudiada, o que son un orden de magnitud mayor o aun mas largos que el observado y por lo tanto no facilmente separables en un experimento. Probablemente ambas causas son importantes. Los valores experimentales fueron tomados en la transición  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ , única con una relación señal-ruido suficiente como para permitir la medición. Es probable que hubiéramos podido detectar otros tiempos de relajación si hubiera sido posible medir el recobramiento de la amplitud de otras transiciones, después de un pulso de microondas.

Las mediciones fueron realizadas en el rango comprendido entre 1.3 y 4°K, midiéndose la temperatura a través de la presión de vapor del baño de helio líquido en el que estaba sumergida la muestra. Los valores experimentales han sido graficados en la Figura 5 donde se ve que la dependencia entre la inversa del tiempo de relajación y la temperatura es lineal. Esto está de acuerdo con la dependencia que correspondería a la relajación a través de procesos directos (absorción o emisión de un único fonón por cada transición del ión paramagnético). El error experimental puede visualizarse en la Figura 5 a través de la dispersión de los valores alrededor de la línea trazada. Errores sistemáticos parecen no ser importantes pues las mediciones fueron repetidas

FIGURA 5: Valores experimentales de las inversas de los tiempos de relajación  $T_1$  para  $Gd^{3+}$ : CaO. La línea sólida corresponde a la función  $1/T_1 = 0.47 T$ .



en dos oportunidades con igual resultado. Además, el eje de tiempos en los gráficos de la amplitud de la señal en función del tiempo (de donde se obtenían los valores de  $T_1$ ) fué calibrado en ambas oportunidades con un oscilador de audiofrecuencia previamente calibrado con un contador de frecuencias.

Los valores experimentales pueden representarse por la función

$$1/T_1 = 0.47 T$$

### 3. Comparación con la teoría

Las impurezas de  $Gd^{3+}$  en posiciones de simetría cúbica en  $CaO$  se encuentran en una coordinación octahédrica. Las probabilidades de transición entre dos estados A y B del ión paramagnético fueron calculadas en el Capítulo I y están dadas en la Ec. (24). A partir de este resultado se calculó la matriz de relajación introducida en la Ec. (30) que se diagonalizó numericamente en función de la temperatura en el rango de interés. Los niveles de energía del ión se calcularon considerando la contribución Zeeman a la energía y la del campo cristalino de simetría cúbica (desdoblamiento de campo cero). Para el cálculo numérico se utilizó una computadora NCR 3600 con un programa para diagonalización de matrices no simétricas. Tal como se esperaba se obtuvo un autovalor nulo (relacionado con el hecho de que existe un esquema de poblaciones de equilibrio) y otros siete autovalores reales y negativos. Estos autovalores dan las inversas de los distintos tiempos de relajación y fueron comparados con los valores experimentales de la Figura 5. Los tiempos calculados tienen dependencia lineal con la temperatura y pueden representarse aproximadamente por

$$1/T_1 = 1.7 T \text{ para el primer autovalor}$$

$$1/T_1 = 3.5 T \text{ para los dos siguientes}$$

$$1/T_1 = 7.6 T \text{ para los otros dos}$$

$$1/T_1 = 13 T \text{ para los dos últimos}$$

El primero es el más cercano al valor que hemos medido. Es evidente que si todos los tiempos de relajación son importantes en el decaimiento de las poblaciones de los niveles, lo que parece razonable cuando se observan los autovectores de la matriz de relajación, el tiempo de relajación que se observaría con más facilidad es el más largo pues es el que determina el decaimiento para tiempos mayores cuando la relajación a través de otros "canales" ya no existe. Por ello compararemos nuestros valores con el primer valor citado.

Se ve que el valor experimental es sólo 30% del calculado. Sin embargo pensamos que con todas las aproximaciones que se hacen en el cálculo de las probabilidades de transición este acuerdo es razonablemente aceptable. Entre las causas del desacuerdo podemos citar en primer lugar que a partir de los errores experimentales de los coeficientes spin-red usados (aproximadamente 10%) se introduce un error de aproximadamente 20%. En segundo lugar se cambian las propiedades elásticas en la posición de la impureza al introducir un ión de gadolinio, con distinto radio iónico, configuración electrónica y carga eléctrica en la posición de un ión calcio. Entonces, como un cambio de las propiedades elásticas significa un cambio de la velocidad de propagación de los fonones, esto redundará en un grave error en el cálculo de las probabilidades de transición, donde entra a través de su quinta potencia. Por ejemplo, un cambio de solamente un diez por ciento en la velocidad de propagación de los fonones equivale a un error del 50% en las probabilidades de transición. Como en la posición de la impureza el cristal es "más duro" (constantes elásticas mayores) debido a la diferencia de carga eléctrica entre  $Gd^{3+}$  y  $Ca^{2+}$  y a la diferencia de tamaño (el ión  $Gd^{3+}$  tiene un radio medio 5% mayor que el  $Ca^{2+}$ ), las velocidades de propagación reales para los fonones son mayores que las del cristal puro. Esto produce un error en los cálculos realizados con la dirección del que se obtuvo. No pretendemos con esto significar que el modelo usado para las vibraciones en el cálculo de las probabilidades de transición es correcto puesto que el modelo de Debye usado no es estrictamente válido aún en el rango de energías donde se lo aplica ( $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Pero sí creemos que los errores de mayor importancia que se introducen en el cálculo son por mala elección de las constantes que se utilizan.

Consideramos que el acuerdo obtenido entre nuestros valores experimentales de  $T_1$  y los calculados usando los valores de las constantes

spin-red es aceptable y permite usar cálculos similares para obtener tiempos de relajación spin-red que estarán sujetos principalmente a los errores que se cometa al estimar las constantes que entran en el cálculo. Shiren<sup>4</sup> obtuvo un resultado similar para el caso de impurezas del grupo del hierro en MgO

## CAPITULO V

### DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL ACOPLAMIENTO HIPERFINO

#### 1. Introducción

El núcleo atómico puede ser considerado como una distribución de cargas y corrientes en un volumen finito. Debido a ello, además de una carga eléctrica neta tiene momentos magnéticos y eléctricos. La interacción electrón-núcleo tiene entonces además de la contribución coulombiana, componentes multipolares. La atracción coulombiana da la contribución más importante a la energía, pero es de gran interés estudiar el efecto de los momentos magnéticos y eléctricos nucleares. El núcleo tiene un momento angular  $\vec{I}$  formado por la suma de los momentos orbitales y de spin de las distintas partículas que lo componen. Ese spin nuclear  $\vec{I}$  puede tomar  $2I + 1$  orientaciones dados por los  $2I + 1$  valores de su proyección  $I_z$  sobre el eje de cuantificación.

Estamos interesados en la interacción del momento dipolar magnético del núcleo

$$\vec{\mu}_N = g_N \mu_N \vec{I} \quad (75)$$

con los electrones;  $g_N$  es el factor giromagnético y  $\mu_N$  el magnetón nuclear. No detallaremos la forma de calcularla, pues varios trabajos lo han hecho con gran detalle<sup>56-58</sup> y nos limitaremos a dar las ideas fundamentales del problema.

El Hamiltoniano de la interacción entre  $\vec{\mu}_N$  y un único electrón, caracterizado por su momento orbital  $\vec{L}$  y spin  $\vec{S}$ , está dado por:

$$H = -g g_N \mu_0 \mu_N \left\{ \frac{8\pi}{3} \int (\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I} + \frac{(\vec{L} \cdot \vec{S}) \cdot \vec{I}}{r^3} + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{L} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad (76)$$

donde  $g$  es el factor giromagnético del electrón y  $\mu_0$  el magnetón de Bohr,  $\int (\bar{r})$  da la llamada contribución de contacto de Fermi y representa la densidad de la función de onda electrónica en el núcleo; es distinta de cero sólo para electrones  $s$  que tienen función de onda finita en el núcleo. Los otros dos sumandos dan la interacción dipolar entre los dipolos  $g_N \mu_N \bar{I}$  y  $g \mu_0 \bar{S}$  y la interacción del dipolo  $g_N \mu_N \bar{I}$  con una carga circulante con momento angular  $\bar{L}$ .

En el caso de un átomo de varios electrones el Hamiltoniano de la interacción es suma de términos del tipo de Ec. (76) correspondientes a cada electrón. En todos los casos la Ec. (76) puede escribirse como

$$H = - g_N \mu_N \bar{I} \cdot \bar{H}_{hip} \quad (77)$$

quedando definido  $\bar{H}_{hip}$  como el campo magnético de los electrones en el núcleo.

Debido a la interacción dada por Ecs. (76) y (77) cada nivel de energía electrónico se desdoblará en  $(2I + 1)$  niveles con diferencia de energía igual a  $E = g_N \mu_N H_{hip}$ . Por ello cuando se observan transiciones electrónicas cada línea del espectro está desdoblada en  $(2I + 1)$  componentes. Esta estructura del espectro atómico debida a la interacción entre los electrones y los momentos nucleares se llama estructura hiperfina. El estudio de la estructura hiperfina permite conocer los spines nucleares  $I$ ; estos están dados por el número  $(2I + 1)$  de componentes hiperfinas de dada transición electrónica y los momentos magnéticos nucleares  $g_N$ , si se determina la diferencia de energía entre las componentes hiperfinas y se calcula el valor de  $H_{hip}$  a partir de un modelo atómico. Por otro lado los valores de  $H_{hip}$  dan información sobre las propiedades electrónicas de átomos en moléculas o cristales.

Nosotros estamos interesados en el estudio de la estructura hiperfina de iones con un spin electrónico distinto de cero pero con momento angular orbital total nulo, por ejemplo  $Mn^{2+}$  en el estado  $3d^5 6s$ . En ese caso la Ec. (76) predice un valor nulo para  $H_{hip}$ . En efecto, como no hay electrones  $s$  desapareados el término de contacto de Fermi se anula al sumar sobre cada par de electrones  $s$  ( $1s^2, 2s^2, 3s^2$ ); además la simetría esférica del ión hace que los términos dipolares se anulen.

Sin embargo se observa experimentalmente un valor de  $H_{\text{hip}} = 700$  KGauss en desacuerdo con aquella predicción. Esta diferencia ha sido explicada por varios autores,<sup>56,59,60</sup>. Si bien una explicación cuantitativa involucra considerables dificultades y sólo ha sido hecha recientemente es posible entender cualitativamente el problema. Debido a la presencia de los cinco electrones 3d desapareados existirá un potencial distinto para los electrones con spin paralelo ( $\uparrow$ ) a los electrones 3d y para los electrones con spin antiparalelo ( $\downarrow$ ). Esto se deriva en calculos realizados a partir del método de Hartree-Fock<sup>56-58</sup> donde se permite que las funciones de onda de un electrón tengan parte radial distinta para diferentes orientaciones del spin electrónico. Al resolver este problema aparecen términos de intercambio que actúan como un potencial ficticio repulsivo para los electrones con spin paralelo al de los electrones 3d. Este término es responsable de que la parte radial de la función de onda electrónica sea distinta para electrones con spin ( $\uparrow$ ) que para los electrones con spin ( $\downarrow$ ). Por ello al calcularse el valor de la contribución del término de contacto de Fermi de Ec. (76) se obtiene

$$H_{\text{hip}} = 8\pi/3 g \circ \bar{S} \sum_{ns} \left\{ \left| \psi_{ns\uparrow}(0) \right|^2 - \left| \psi_{ns\downarrow}(0) \right|^2 \right\} \quad (78)$$

En el caso de  $\text{Mn}^{2+}$  contribuyen a  $H_{\text{hip}}$  los electrones 1s ( $H_{\text{hip}} < 0$ ), 2s ( $H_{\text{hip}} < 0$ ) y 3s ( $H_{\text{hip}} > 0$ ); el efecto total es  $H_{\text{hip}} < 0$  y los cálculos hechos dan un buen acuerdo con el valor experimental ( $\pm 20\%$ ). Similares resultados se obtienen para los otros iones con estado fundamental S,  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5 6S$ ) y  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  ( $4f^7 8S$ ).

Cuando estos iones se introducen en un cristal se observan pequeñas diferencias en el acoplamiento hiperfino. Contribuyen a esta diferencia los distintos grados de covalencia de los iones<sup>56</sup> y también el efecto del campo eléctrico del cristal que actúa sobre la impureza y su componente dinámica debida a las vibraciones térmicas del cristal. Nuestro interés en el estudio de la estructura hiperfina de iones paramagnéticos en cristales deriva de la última contribución nombrada. Recientemente Walsh, Jeener y Bloembergen<sup>23</sup> estudiaron la dependencia con la temperatura del acoplamiento hiperfino observando que  $H_{\text{hip}}$  disminuye cuando se aumenta la temperatura. Experimentos con presión

hidrostática<sup>52</sup> indican que  $H_{\text{hip}}$  debe aumentar con la temperatura si el efecto se debe a la expansión térmica del cristal y aquellos autores concluyeron que la contribución que origina el cambio del campo hiperfino proviene de las vibraciones térmicas de la red (contribución similar a la obtenida en el Capítulo I, Ec. (53) ).

Simanek y Orbach<sup>24</sup> (30) propusieron un mecanismo de interacción que explica la disminución del acoplamiento hiperfino con la temperatura. Configuraciones s excitadas se mezclan a la configuración fundamental  $3d^5$  debido a las fluctuaciones del campo cristalino por las vibraciones térmicas. Como la interacción es eléctrica, solamente estados con spin paralelo a los electrones  $3d$  son mezclados a la configuración fundamental y por ello las vibraciones del cristal inducen un campo hiperfino de signo contrario al de la configuración fundamental. SO<sup>24</sup> encontraron con este modelo que la variación del campo hiperfino  $H_{\text{hip}}$  es proporcional a la amplitud cuadrática media de las deformaciones normales en la posición de la impureza

$$H_{\text{hip}} = K \langle e^2 \rangle_T \quad (79)$$

y planteando un modelo de Debye para las vibraciones del cristal llegaron a

$$A(T) = A(0) \left[ 1 - C T^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (80)$$

Con A se designa la llamada constante de estructura hiperfina definida por

$$A = g_N \mu_N H_{\text{hip}}$$

$A(T)$  es su valor a temperatura T, C una constante que depende de las propiedades del cristal y de la impureza y  $\Theta$  la temperatura de Debye del cristal. SO calcularon el valor de C por medio de un modelo de cargas puntuales pero el resultado obtenido difiere del valor experimental en un orden de magnitud.

La Ec. (80) fué obtenida<sup>24</sup> considerando que la mayor contribución a  $\langle e^2 \rangle_T$  proviene de fonones con longitudes de onda largas. Como

se vió en el Capítulo I ésta es una aproximación de las Ecs. (46) y (51) válida sólo para temperaturas bajas.

En este trabajo se extendieron las mediciones de Walsh et al.,<sup>23</sup> para  $Mn^{2+}$  en  $MgO$ , a los cristales de  $CaO$  y  $SrO$ . Las mediciones se realizaron en el rango entre 1.3 y  $300^{\circ}K$  donde un modelo de Debye es aproximadamente válido. Además se extendieron al caso de los iones del grupo de tierras raras  $Eu^{2+}$  (isotopo 151)<sup>61</sup> y  $Gd^{3+}$  (isótopo 155)<sup>62</sup>.

En la sección siguiente daremos los valores experimentales y en una posterior los compararemos con la teoría general dada en el Capítulo I.

Un valor interesante que puede obtenerse a partir de los valores experimentales de  $A(T)$  es la constante de estructura hiperfina que le correspondería al ión en una red rígida. En la Ec. (52) se calculó el valor de  $\langle e^2 \rangle_0$  correspondiente a  $0^{\circ}K$ . Llamando con  $A_{rr}$  a la constante de estructura hiperfina correspondiente a una red rígida se tiene

$$A(0) = A_{rr} + c'_b \langle e^2 \rangle_0$$

donde  $A(0)$  es el valor a  $0^{\circ}K$  de  $A$ .

La determinación de  $A_{rr}$  para un mismo ión en varias redes cristalinas puede servir para obtener información sobre el distinto grado de covalencia del ión en varios cristales. Evidentemente un modelo de Debye no es apropiado para calcular  $\langle e^2 \rangle_0$  y en la Ec. (52) debería considerarse la contribución de los fonones ópticos que es importante en esta vibración residual. Esto ha sido hecho anteriormente<sup>26,27</sup> y no será repetido en este trabajo.

## 2. Valores experimentales

El Hamiltoniano de spin que explica los espectros de RPE de impurezas paramagnéticas en posiciones con simetría cúbica es

$$H = g\mu_0 \bar{H} \cdot \bar{S} + V_{cub} + A \bar{I} \cdot \bar{S} + g_N \mu_N \bar{H} \cdot \bar{I} \quad (81)$$

donde el primer y el último término corresponden a la interacción del momento dipolar del ión y del núcleo respectivamente, con el campo magnético exterior;  $V_{\text{cub}}$  da la contribución a la estructura fina del espectro del campo cristalino cúbico y  $A \bar{I} \cdot \bar{S}$  es el término que da cuenta del acoplamiento hiperfino.

La obtención de los parámetros del Hamiltoniano de spin de la Ec. (81) a partir de los valores experimentales se explica en el Apéndice D.

### (Mn<sup>55</sup>)<sup>2+</sup> en CaO y SrO

Se estudió el acoplamiento hiperfino del isótopo 55 de Mn<sup>2+</sup> (abundancia natural 100%) en monocristales de CaO y SrO en el rango de temperaturas comprendido entre 1.3 y 300°K<sup>27</sup>. Los cristales usados en los experimentos y las características de los espectros de RPE serán descritos en el Apéndice D. En el caso de Mn<sup>2+</sup>: SrO se estudiaron las seis líneas que corresponden a las transiciones  $M = -1/2 \leftrightarrow 1/2$  y distintos valores de  $m$ . Estas líneas poseen un ancho de aproximadamente 1 Gauss en todo el rango de temperatura. Las otras transiciones no fueron observadas y probablemente tengan un ancho mucho mayor y por ello mucho menor amplitud. En el caso de Mn<sup>2+</sup> en CaO pueden observarse todas las transiciones pero se obtuvieron los valores de  $A$  a partir de las transiciones  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  que tienen un ancho que varía de 0.05 Gauss a 0.5 Gauss en el rango de temperaturas estudiado.

Los valores obtenidos para la constante de estructura hiperfina  $A$  están dados en las Figuras 6 y 7 para Mn<sup>2+</sup> en CaO y SrO respectivamente. Los errores experimentales de alrededor de 0.02% están indicados en las figuras.

Se observó al mismo tiempo un valor del factor giromagnético

$$g = 2.00145 \pm 0.00015$$

para Mn<sup>2+</sup> en ambos cristales, independiente de la temperatura en el rango estudiado.

FIGURA : Valores experimentales de la constante de estructura hiperfina  $A$  de  $Mn^{2+}$ : CaO en función de la temperatura. La curva corresponde a la dependencia predicha por Simanek y Orbach (Ec. (84)) cuando los valores de  $A(0)$ ,  $C'$  y  $\theta$  son obtenidos por el método de cuadrados mínimos a partir de los valores experimentales.

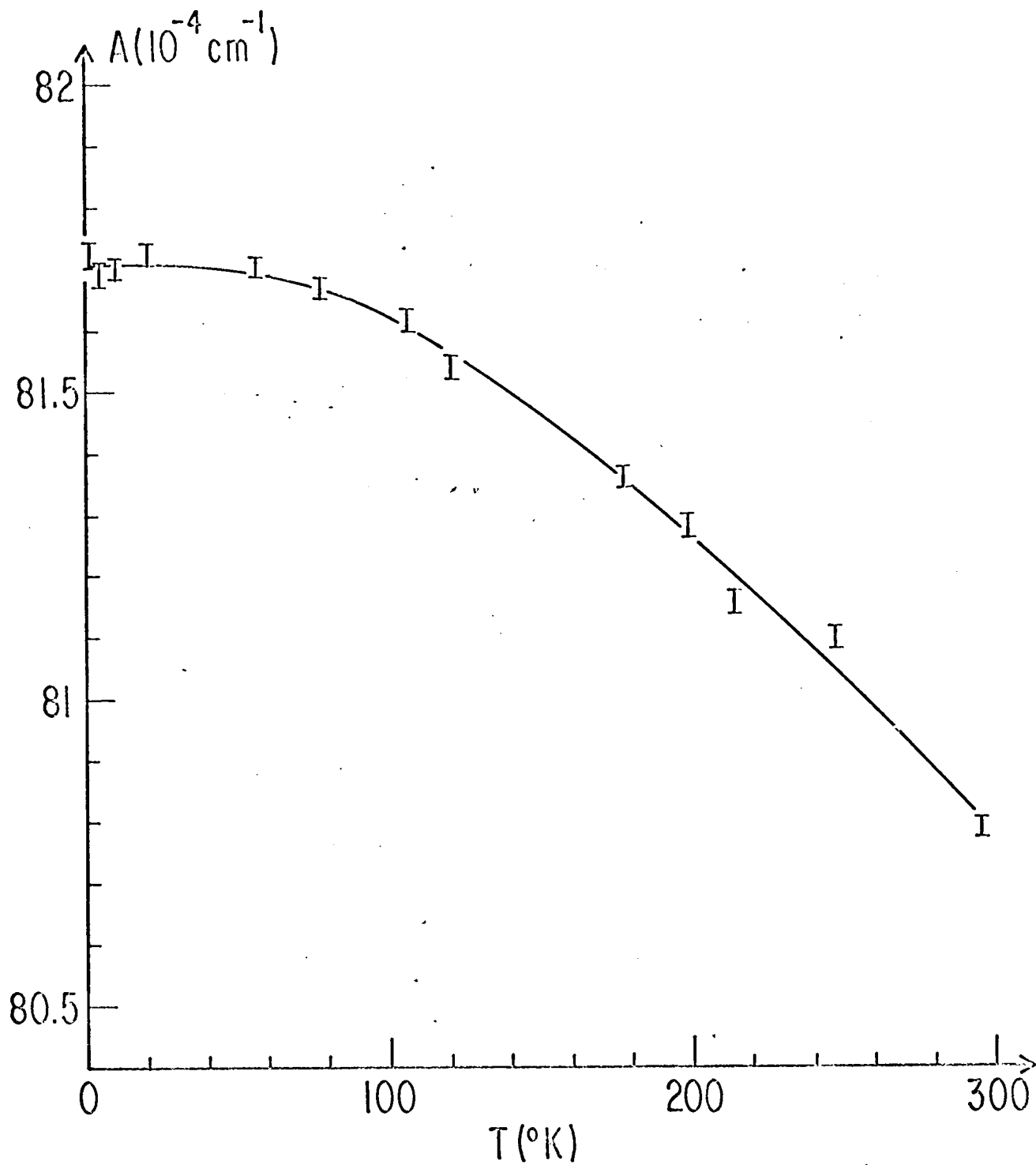
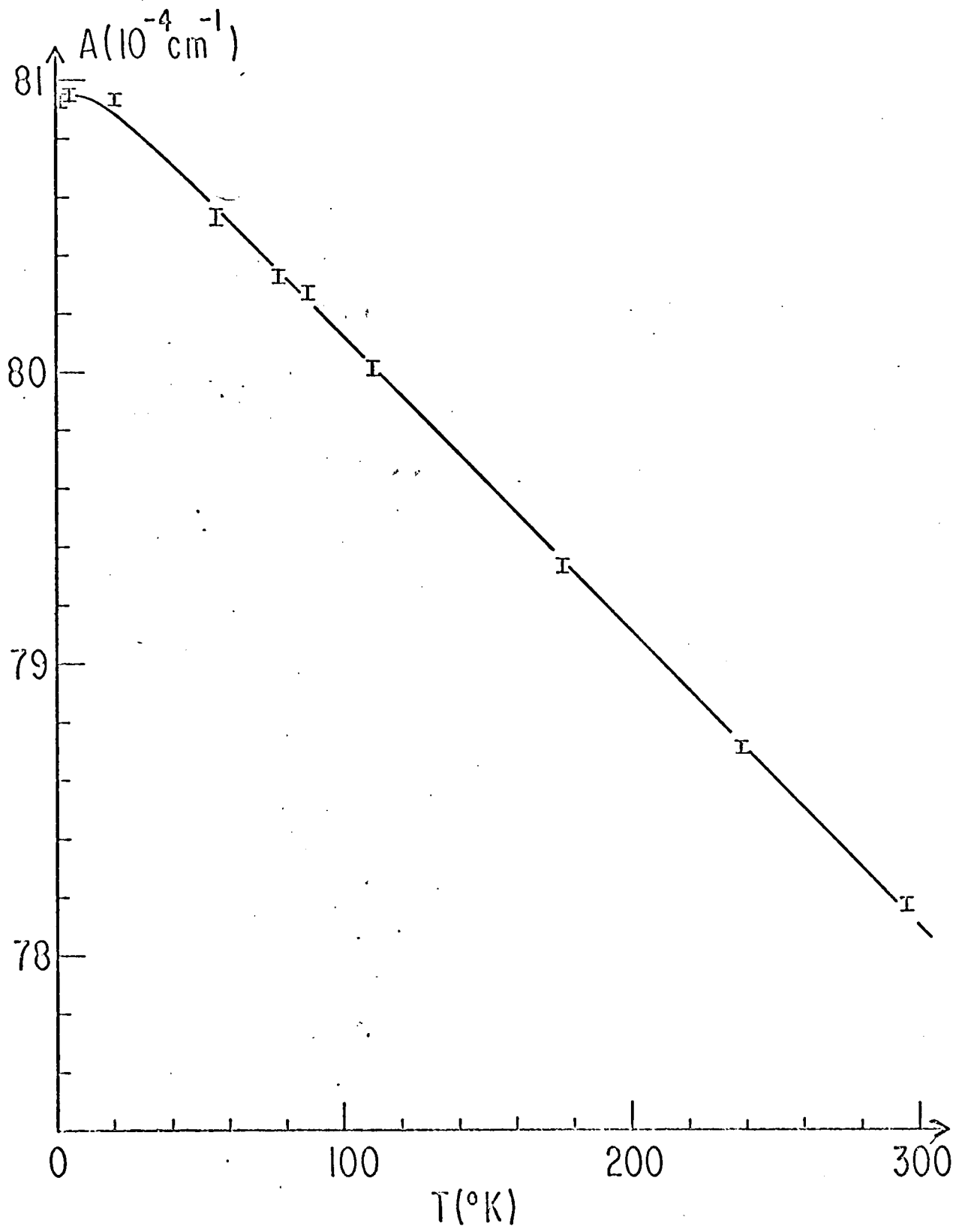


FIGURA 7: Valores experimentales de la constante de estructura hiperfina  $A$  de  $Mn^{2+} : SrO$  en función de la temperatura. La curva corresponde a la dependencia predicha por Simanek y Orbach (Ec. (84)) cuando los valores de  $A(0)$ ,  $C'$  y  $\theta$  son obtenidos por el método de cuadrados mínimos a partir de los valores experimentales.



(Eu<sup>151</sup>)<sup>2+</sup> en CaF<sub>2</sub>

Se estudió el acoplamiento hiperfino del isótopo 151 de Eu<sup>2+</sup> (abundancia natural 50%) en CaF<sub>2</sub> entre 1.3 y 575°K. Los cristales son los mismos usados en los experimentos con tensiones uniaxiales y el espectro de Eu<sup>2+</sup> está descrito en el Apéndice E. Los valores de A se obtuvieron a partir del grupo central compuesto de 12 líneas correspondientes a los isótopos 151 y 153 ambos con spin 5/2. El isótopo 151 tiene un valor de A mayor y entonces las líneas con  $m = \pm 5/2$  no se superponen con las del otro isótopo. Los valores obtenidos están dados en la Figura 8 en la que agregamos un valor muy preciso obtenido por Baker y Williams<sup>63</sup> por la técnica de ENDOR. Nuevamente se verificó que el valor del factor giromagnético g no varía en el rango de temperaturas estudiado y vale

$$g = 1.9926 \pm 0.0004$$

(Gd<sup>155</sup>)<sup>3+</sup> en ThO<sub>2</sub>

La constante de estructura hiperfina del isótopo 155 de Gd<sup>3+</sup> (abundancia natural 15%) fué medida en función de la temperatura entre 1.3 y 300°K. Para ello se usó una muestra con Gd enriquecido al 90% en el isótopo 155, crecida en Oak Ridge National Laboratory. La concentración de Gd<sup>3+</sup> en la muestra es aproximadamente del 0.1%.

El pequeño valor del acoplamiento hiperfino y su consiguiente pequeño cambio con la temperatura causaron muchos problemas experimentales. Sin embargo usando una muestra con líneas de RPE muy finas (0.1 a 0.4 Gauss en el rango de temperaturas estudiado) se obtuvieron valores de A perfectamente reproducibles. Ellos están dados en la Figura 9 con los errores estimados. La fuente de error mas grande proviene de las fluctuaciones de la temperatura durante el tiempo necesario para efectuar una medición. Al cambiar la temperatura cambia la fase de la resonancia provocando una asimetría de la línea que da como resultado un error en la determinación de su centro. Se evitó esta contribución al error mediante el uso de un circuito que estabiliza automáticamente la temperatura de la cavidad cambiando la potencia eléctrica que se disipa en el calefactor de manera de mantener la temperatura de la cavidad constante. Los

FIGURA 8: Valores experimentales de la constante de estructura hiperfina  $A$  de  $(\text{Eu}^{151})^{2+} : \text{CaF}_2$  en función de la temperatura. La curva corresponde a la dependencia predicha por un modelo similar al de Simanek y Orbach, apropiado para electrones  $4f$ , cuando los valores de  $A(0)$ ,  $C$  y  $\theta$  de la Ec.(85) son obtenidos por el método de cuadrados mínimos a partir de los valores experimentales.

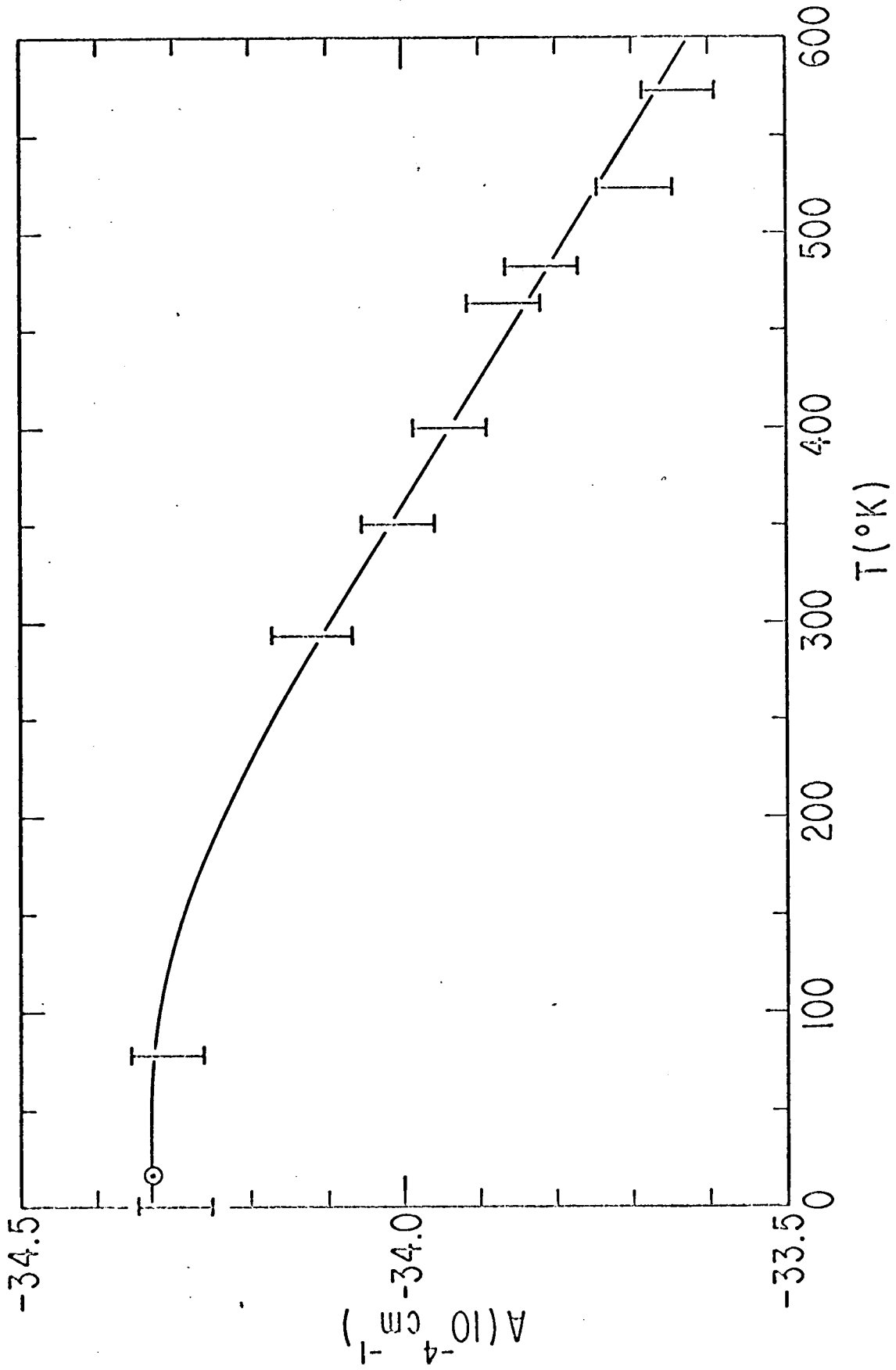
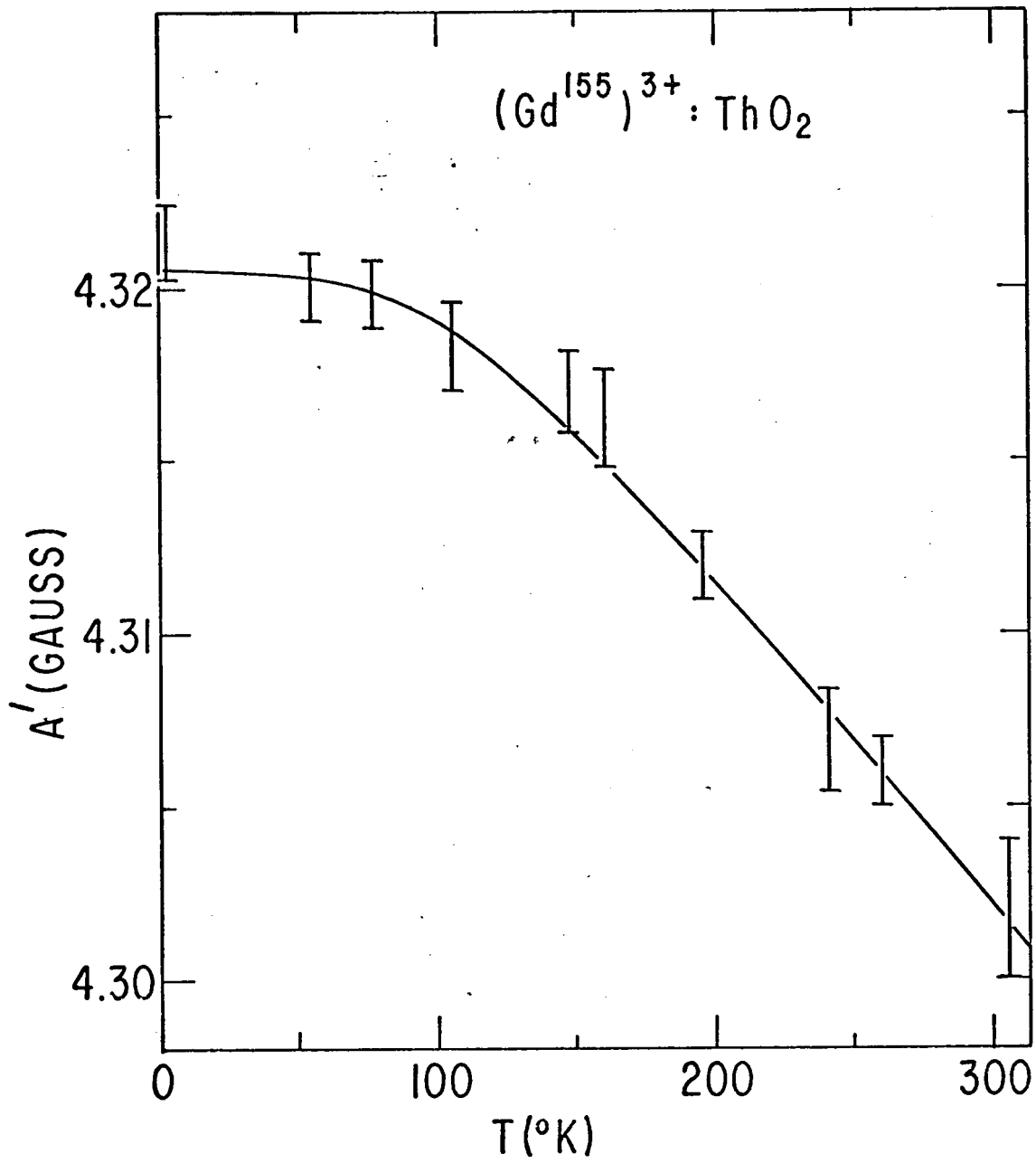


Figura 9: Valores experimentales de la constante de estructura hiperfina  $A$  de  $(\text{Gd}^{155})^{3+} : \text{ThO}_2$  en función de la temperatura. La curva corresponde a la dependencia predicha por un modelo similar al de Simanek y Orbach, apropiado para electrones  $4f$ , cuando los valores de  $A(0)$ ,  $C$  y  $\theta$  de la Ec. (85) son obtenidos por el método de cuadrados mínimos a partir de los valores experimentales. En la Figura se dan los valores de  $A' = A/g\beta$  que se tomó como el valor medio de la distancia entre líneas en el grupo central de estructura fina.



errores dados en la Figura 9 representan únicamente la dispersión de los valores experimentales. Errores sistemáticos no son considerados y podrían correr toda la curva sin afectar su dependencia con la temperatura.

### 3. Comparación con la teoría

#### Mn<sup>2+</sup> en CaO, SrO y MgO

En el modelo propuesto por Simanek y Orbach<sup>24</sup> el cambio de la constante de estructura hiperfina A es proporcional a la amplitud cuadrática media de los modos de vibración locales con simetría de inversión. En el Capítulo I se calcularon estas amplitudes en función de la temperatura obteniendo como resultado la Ec. (46) que nos llevó a la Ec. (51) suponiendo que la velocidad de los fonones longitudinales y transversales es la misma. Si el valor de  $\langle e^2 \rangle_T$  obtenido se lleva a la Ec. (53) se llega a una expresión que da la dependencia con la temperatura de A en función de los coeficientes spin-red  $C'_b$  bajo las suposiciones que implica un modelo de Debye y suponiendo que las constantes spin-red correspondientes a deformaciones normales sin simetría de inversión dan contribución despreciable al cambio de A

Tenemos

$$A(T) = A(0) \left[ 1 - \frac{C T^4}{3} \int_0^{\theta/T} \frac{\gamma x - \text{sen} \gamma x}{e^x - 1} dx \right] \quad (82)$$

Donde la relación entre las constantes C y  $C'_b$  queda definida por comparación de la Ec. (82) con las Ecs. (51) y (53) como

$$C'_b = - C \frac{\hbar^3 v^5 \pi^2 \rho^4}{2 k^4} A(0) \quad (83)$$

Obteniendo el valor de C por comparación de la Ec. (82) con los experimentos es posible obtener la constante  $C'_b$  definida en la Ec. (54) como combinación lineal de los coeficientes spin-red.

Para  $kT \ll \frac{\hbar v}{2R}$  es  $\gamma \ll 1$  y la Ec. (82) puede desarrollarse en serie, obteniéndose en la aproximación de primer orden:

$$A(T) = A(0) \left[ 1 - C' T^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (84)$$

La Ec. (84) fué obtenida por Simanek y Orbach<sup>24</sup> usando los resultados de Orbach y Pincus<sup>64</sup> para el valor de  $\langle e^2 \rangle_T$ . Como se vió en el Capítuli I la Ec. (84) representa una aproximación de la Ec. (82) válida solamente para temperaturas muy bajas y por ello es mas aconsejable usar esta última cuando se pretende usar los valores experimentales de A(T) para la estimación de las constantes del Hamiltoniano spin red. En la Figura 1 se graficaron las dependencias que se esperan a partir de las Ecs. (82) y (84); se observa que ambas tienen la misma forma pero difieren en un factor 3 o 4 mostrando lo inadecuado de la Ec. (84). Por ello se calculó el valor del coeficiente  $C'_b$  usando : los valores que para  $\langle e^2 \rangle_T$  se obtienen con la Ec. (51) para MgO, SrO y CaO, los valores experimentales de A(T) y las Ecs. (53) y (54). Al mismo tiempo, con el objeto de expresar los valores experimentales de A(T) en una forma simple, se usó la Ec. (84), calculándose los valores de las constantes C,  $\theta$  y A(0) por el método de cuadrados mínimos con los valores experimentales. Como se ve en las Figuras 6 y 7, donde junto con los valores experimentales se han trazado las curvas obtenidas de esta manera, se obtiene un buen acuerdo con la forma de la curva experimental. Como las dependencias predichas por las Ecs. (82) y (84) tienen la misma forma (ver Figura 1) se obtiene un acuerdo igualmente bueno con la Ec. (82), con la diferencia que C y C' difieren en un factor 3 o 4.

Los valores de A(0), C, C, C' y  $C'_b$  obtenidos para  $Mn^{2+}$  en CaO y SrO con nuestros valores experimentales y para  $Mn^{2+}$  : MgO con los valores experimentales de Walsh et al.<sup>23</sup> están dados en la Tabla 5. Puede verse que las temperaturas de Debye obtenidas para CaO y MgO son razonables pero es muy pequeña la obtenida para SrO. Esto indica que las propiedades vibracionales del cristal están muy cambiadas en la posición de la impureza para el caso de SrO. Esto puede deberse a la gran diferencia de tamaño y masa entre los iones  $Mn^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  que motivaría que el ión  $Mn^{2+}$  quede "flojo" en la posición de un  $Sr^{2+}$ . Desde otro punto de vista, al reemplazar un ión por otro de

TABLA 5

Valores obtenidos a partir de las mediciones de la dependencia con la temperatura de la constante de estructura hiperfina A de  $(\text{Mn}^{55})^{2+}$  en MgO, CaO y SrO. Los significados de las constantes están dados en el texto.

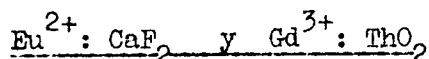
|                                  | $\text{Mn}^{2+}$ ; MgO  | $\text{Mn}^{2+}$ : CaO  | $\text{Mn}^{2+}$ : SrO  |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $A(0)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]      | $-81.55 \times 10^{-4}$ | $-81.71 \times 10^{-4}$ | $-80.95 \times 10^{-4}$ |
| $\Theta$ [ $^{\circ}\text{K}$ ]  | 750                     | 450                     | 70                      |
| $C'$ [ $^{\circ}\text{K}^{-4}$ ] | $2.58 \times 10^{-13}$  | $2.30 \times 10^{-12}$  | $1.27 \times 10^{-9}$   |
| $C$ [ $^{\circ}\text{K}^{-4}$ ]  | $7.1 \times 10^{-13}$   | $9.54 \times 10^{-12}$  | $4.65 \times 10^{-9}$   |
| $C'_b$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]      | 0.21                    | 0.15                    | 0.27                    |
| $a_{rr}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]    | $-83.14 \times 10^{-4}$ | $-83.75 \times 10^{-4}$ | $-84.60 \times 10^{-4}$ |

características muy diferentes se producirían en la posición modos locales que cambiarían en forma considerable el valor de  $\langle e^2 \rangle_T$ . Por ello el valor de  $C'_b$  para  $Mn^{2+}: SrO$  no es de mucha utilidad ya que para su cálculo hemos supuesto que las propiedades vibracionales en la posición de la impureza son las del cristal puro.

En la Tabla 5 se han agregado los valores de la constante de estructura hiperfina correspondiente a una red rígida, calculados a partir de

$$A_{rr} = A(0) - C'_b \langle e^2 \rangle_o$$

donde  $\langle e^2 \rangle_o$  está dado por la Ec. (52). Como se dijo anteriormente la validéz de estos valores es dudosa pués para el cálculo de  $\langle e^2 \rangle_o$  no se consideró la contribución de los fonones ópticos que puede ser de importancia.<sup>26,27</sup>



En este caso tratándose de electrones 4f, el modelo de Simanek y Orbach debe modificarse. Como las configuraciones s excitadas sólo pueden mezclarse con el nivel fundamental (configuración 4f<sup>7</sup> para ambos iones) a través de términos de tercer orden en un modelo de campo cristalino, las coordenadas normales que contribuyen al cambio de A con la temperatura no tienen simetría de inversión. El cálculo hecho en el Capítulo I no es aplicable a este caso y debemos calcular el valor de  $\langle e^2_{i,\alpha} \rangle_T$  para las coordenadas normales impares.

En los casos estudiados en los experimentos, el ión paramagnético se encuentra en una coordinación cúbica de ligandos y las coordenadas normales impares han sido dadas en el Apéndice C. Sin embargo para estudiar este caso de electrones 4f se siguió un camino mas simple que para  $Mn^{2+}$ . Las deformaciones normales sin simetría de inversión están relacionadas con derivadas de orden impar del tensor de deformaciones respecto de la posición. Considerando sólo las derivadas de primer orden que probablemente den la contribución más importante a  $\langle e^2_{i,\alpha} \rangle_T$ , llegamos a un resultado equivalente al de Simanek y Orbach para los iones 3d

$$A(T) = A(0) \left[ 1 - C T^6 \int_0^{\theta/T} \frac{x^5 dx}{e^x - 1} \right] \quad (85),$$

válido para  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en una posición cúbica. Esta dependencia es equivalente a la de la Ec. (84) y puede ser obtenida bajo las mismas aproximaciones.  $A(T)$  es el valor de la constante hiperfina a la temperatura  $T$ ,  $\theta$  la temperatura de Debye del cristal y  $C$  una constante que depende de la intensidad de la interacción. No se ha encontrado una dependencia del tipo de la dada por la Ec. (82) donde estén consideradas las contribuciones de los fonones con cualquier longitud de onda, dentro del marco del modelo de Debye.

Nuestros valores experimentales para  $\text{Eu}^{2+}$  :  $\text{CaF}_2$  y  $\text{Gd}^{3+}$  :  $\text{ThO}_2$  han sido comparados con la Ec. (85) y se han obtenido los valores de  $A(0)$ ,  $C$  y  $\theta$  por el método de cuadrados mínimos. Las curvas obtenidas con esta comparación están dadas en las Figuras 8 y 9 junto con los valores experimentales. Los valores de  $A(0)$ ,  $C$  y  $\theta$  de los que se derivan esas curvas se dan en la Tabla 6.

El acuerdo obtenido entre una curva calculada con la Ec. (85) y los valores experimentales es perfecto dentro de los límites de error de las mediciones. Sin embargo puede haber contribuciones provenientes de fonones de longitudes de onda más cortas o, lo que es equivalente, contribuciones relacionadas con derivadas terceras, quintas, etc. del tensor de deformaciones que modifiquen la Ec. (85) o el valor de  $\langle e_{i,d}^2 \rangle$  pero no la forma de su dependencia con la temperatura, como ocurre en el caso de  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### 4. Discusión

Sinaneck y Orbach<sup>24</sup> calcularon para el caso de  $\text{Mn}^{2+}$  :  $\text{MgO}$  el valor de la constante  $C'$  que aparece en la Ec. (84). Esos autores usaron un modelo de cargas puntuales para la interacción entre la deformación del cristal y el ión. El campo eléctrico originado por esta deformación tiene simetría axial y puede expresarse en términos de esféricos armónicos de segundo orden que mezclan la configuración  $3d^5$  con configuraciones del tipo  $3d^4 4s$ . De esta forma aparecen electro-

TABLA 6

Dependencia de la constante de estructura hiperfina de  
 $(\text{Eu}^{151})^{3+} : \text{Ca F}_2$  y  $(\text{Gd}^{155})^{3+} : \text{ThO}_2$  con la tempe-  
 ratura.

Valores obtenidos comparando los valores experimenta-  
 les con la Ec. (85).

|                                   | $\text{Eu}^{2+} : \text{Ca F}_2$         | $\text{Gd}^{3+} : \text{ThO}_2$ |
|-----------------------------------|--|---------------------------------|
| $A(0)$                            | $- 34.33 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ | 4.321 GAUSS                     |
| $C \left[ \text{°K}^{-6} \right]$ | $1.03 \times 10^{-7}$                    | $1.09 \times 10^{-17}$          |
| $\theta \left[ \text{°K} \right]$ | 475                                      | 415                             |

nes s desapareados en la configuración fundamental.

El valor de  $C'$  calculado por Simanek y Orbach es igual al valor de  $C$  que aparece en la Ec. (82) cuando la amplitud cuadrática media de las vibraciones se calcula sin la aproximación de longitudes de onda largas. El valor de  $C$  obtenido por aquellos autores difiere en más de un orden de magnitud de los valores experimentales dados en la Tabla 5, siendo mayor el valor medido que el calculado.

No es posible esclarecer el por que de esta diferencia. Un modelo de cargas puntuales es por sí solo un factor de error importante en este tipo de cálculos y también es posible que existan otros mecanismos de interacción que sean más efectivos para cambiar el valor de la constante hiperfina con la temperatura. Lo que es evidentemente cierto es que la dependencia de  $A$  con  $T$  proviene del cambio de la amplitud de las vibraciones con la temperatura del cristal. El efecto de la expansión térmica en  $A(T)$  es despreciable como se ve en los experimentos con presión hidrostática de Walsh<sup>52</sup> y también porque de otra manera se hubiera observado en nuestros experimentos con tensiones uniaxiales en  $Mn^{2+}$ : CaO un cambio de la constante de estructura hiperfina con la presión (de la forma del observado para la constante de estructura fina de los iones  $Eu^{2+}$  y  $Gd^{3+}$  en  $CaF_2$  y CaO).

Menne y otros<sup>65,66</sup> realizaron un cálculo de la constante  $C$  que aparece en la Ec. (85) en una forma similar a la de Simanek y Orbach, apropiada para los iones de tierras raras. El resultado es otra vez un orden de magnitud menor que el valor experimental y no es posible entender en este momento las causas del desacuerdo.

Para el caso de  $Mn^{2+}$  en  $MgO$ ,  $CaO$  y  $SrO$  hemos dado en la Tabla 5 el valor de  $C'_b$ , constante definida en la Ec. (54) que relaciona directamente el cambio de  $A$  con el cuadrado de la deformación. Esta constante podría medirse en un experimento de RPE con presiones uniaxiales; la única limitación en este sentido es la magnitud de este efecto. Para el valor típico,  $C'_b = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ , y la deformación máxima obtenible en aquellos experimentos,  $e^2 \approx 25 \times 10^{-8}$ , se obtiene un corrimiento de  $\Delta A \approx 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  siendo la precisión máxima que puede obtenerse actualmente en una medición de  $A$  en estos cristales aproximadamente  $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . Creemos por ello difícil que sea posible la medición de  $C'_b$  por otro método mas directo que la medición

del cambio de  $A$  con la temperatura. Entonces, la obtención de constantes del Hamiltoniano spin-red a través de experimentos de este tipo es, pese a las muchas aproximaciones necesarias, de mucho interés en casos de las características del que estudiamos.

## CONCLUSIONES

Una doble finalidad nos hemos propuesto y logrado en este trabajo: mostrar bajo un formalismo común distintos efectos de la interacción spin-red y presentar valores experimentales obtenidos por técnicas distintas, relacionados con aquella interacción.

Así, el formalismo usado nos ha permitido explicar todos los fenómenos observados experimentalmente, relacionar entre sí los efectos provenientes de la misma causa y mejorar en varios aspectos interesantes los modelos que existen actualmente. Por otro lado los valores hallados en las mediciones del efecto de posiciones uniaxiales sobre los espectros de RPE de impurezas paramagnéticas, del cambio de la constante de estructura hiperfina con la temperatura del cristal y de tiempos de relajación spin-red en función de la temperatura, nos han proporcionado en todos los casos información sobre las constantes spin-red.

En este trabajo no fué nuestra intención explicar los valores de las constantes spin-red a partir de modelos microscópicos. En algunos casos comparamos nuestros valores experimentales con teorías existentes, pero de ninguna manera intentamos hacerlo en forma sistemática o tratar de encontrar nuevos modelos microscópicos. Sin embargo es interesante hacer, a esta altura del trabajo, algunos comentarios acerca del estado actual de este tipo de cálculos. Blume y Orbach<sup>35</sup> calcularon los coeficientes spin-red medidos en los experimentos con tensiones uniaxiales en  $Mn^{2+}$ : MgO. A pesar de que en el trabajo original se obtuvieron valores erróneos debido a un error en el cálculo, un trabajo posterior<sup>36</sup> mostró que el mecanismo propuesto por Blume y Orbach da la contribución más importante y el cálculo de los coeficientes spin-red en este caso permite obtener su signo y orden de magnitud. Por otro lado la teoría no ha permitido aún predecir los valores de los coeficientes spin-red responsables del cambio de la constante hiperfina con la temperatura. Pese a que el mecanismo propuesto por Simanek y Orbach<sup>24</sup> parece cualitativamente correcto, predice cambios mucho menores (uno a dos ordenes de magnitud) que los observados experimentalmente. Para iones que no tienen un estado fundamental si el estado de la teoría es un poco más alentador<sup>5</sup> pero

aún en esos casos son pocos los cálculos existentes.

Dentro de nuestro ataque al problema quedan algunos puntos no analizados en este trabajo. En el caso del estudio del cambio de las constantes del Hamiltoniano de spin con la temperatura faltaría extender el cálculo al caso de las coordenadas sin centro de inversión y al caso de contribuciones de segundo orden del tipo de la dada por la Ec. (34). Además la mayor parte de los valores experimentales están tomados para iones que tienen un estado fundamental S donde la interacción con el campo eléctrico cristalino se realiza sólo a través de mecanismos complicados. Por ello es de mucho interés llevar los experimentos a casos donde un análisis a partir de primeros principios sea más sencillo, permitiendo así sentar bases más sólidas para estudios de este tipo.

No podemos considerar que éste es un problema terminado; todo lo contrario, creemos que sólo en los últimos años se ha comenzado a vislumbrar sus alcances y que será necesario mucho trabajo en el futuro sobre este tema. Continuamente y debido al desarrollo de nuevas y mas precisas técnicas experimentales, aparecen nuevos efectos de la interacción spin-red. Corrimientos isotópicos de las líneas de estructura fina, cambios de las constantes cuadrupolares con la deformación del cristal, aparición de espectros ópticos de impurezas o centros paramagnéticos que llevan información sobre las propiedades vibracionales del cristal, cambios del ancho y de la posición de transiciones ópticas: éstos son sólo unos pocos ejemplos de efectos poco explorados de la interacción spin-red que son al mismo tiempo fuentes no explotadas de información sobre el problema.

AGRADECIMIENTOS

Mi primer agradecimiento es para mi esposa quién, por más de dos años compartió todas las asperezas y satisfacciones de este trabajo, me dió valor para superar las dificultades y me ayudó a escribir las sucesivas versiones semifinales y finales de este volúmen.

Me es muy grato agradecer a los Dres. Elsa y George Feher toda la ayuda, la hospitalidad y la confianza que me brindaron durante mi permanencia en La Jolla. Les agradezco también haber tenido la oportunidad de trabajar en un laboratorio tan bien montado como el del Prof. Feher, que me hizo olvidar antiguos rencores y aprender a gustar de la física experimental.

Al Prof. Raymond Orbach agradezco la ayuda que me brindó y las sugerencias que inspiraron muchas partes de este trabajo.

A Roger Isaacson le agradezco su valiosa ayuda en la ejecución de los experimentos.

Con los Dres. Z. Sroubek y F. Bridges tuve conversaciones muy útiles para mi trabajo.

Al Dr. M. Abraham le agradezco el haberme facilitado una muestra que hizo posible la realización de uno de los experimentos.

A todos los miembros del laboratorio del Prof. Feher (R.S. y T.S.) que en muchas oportunidades me ayudaron, les estoy muy agradecido.

A los Sres. J. Tomba y L. Rossi agradezco su colaboración en la impresión y encuadernación de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina agradezco el haber posibilitado materialmente mi permanencia en La Jolla.

National Science Foundation (U.S.A.) cubrió los gastos requeridos por este trabajo a través de un subsidio otorgado al Prof. G. Feher.

## REFERENCIAS

1. M. H. Price, Proc. Phys. Soc. A 63, 25 (1950)  
A. Abragam and M. H. L. Price, Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951)  
Tuhina Ray, Proc. Roy. Soc. A 277, 76 (1963)
2. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 57, 426 (1940)
3. D. K. Ray, T. Ray and P. Rudra, Proc. Phys. Soc. 87, 485 (1966)
4. Elsa R. Feher, Tesis, Columbia University (1964)  
Elsa R. Feher, Phys. Rev. 136, A 145 (1964)  
G. Watkins and E. Feher, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 29 (1962)
5. N. S. Shiren, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 29 (1962)  
E. B. Tucker, Proc. of the E.E.E. 53, 1547 (1965)
6. J. H. Van Vleck, J. of Chem. Phys. 7, 72 (1939)
7. A. M. Leushin, Soviet Physics, Solid State 5, 440 (1963)
8. C. Y. Huang and M. Inoue, J. Phys. Chem. Solids 25, 889 (1964)
9. K. w. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A 65, 209 (1952)
10. M. T. Hutchings, Solid State Physics, 16, Academic Press (1964)
11. J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford University Press (1962)
12. W. H. Heitler and E. Teller, Proc. Roy. Soc. A 155, 629 (1936)
13. R. de L. Kronig, Physica 6, 33 (1939)
14. N. S. Shiren, Proc. of the XI Colloque Ampere, Eindhoven (North Holland Publishing Company (1962), p. 114
15. A. Abragam, The Principkes of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961)
16. J. W. Culvahouse, W. P. Unruh and D. K. Brice, Phys. Rev. 129, 2430, (1963)
17. F. Bridges, Phys. Rev. 164, 2 (1967)

18. R. Orbach, Proc. Roy. Soc. A 264, 456 (1961)
19. R. Calvo, M. Brenman y C. Wainstein, Reunión de la A. F. A.,  
Septiembre de 1964
20. P. L. Scott and C. D. Jeffries, Phys. Rev. 127, 32 (1962)
21. D. E. Mc Cumber and M. D. Sturge, J. Appl. Phys. 34, 1682 (1953)
22. G. F. Imbush, K. W. Yen, A. L. Schawlow, D. E. Mc Cumber and  
M. D. Sturge, Phys. Rev. 133, A1029 (1964)
23. W. M. Walsh, J. Jeener and N. Bloembergen, Phys. Rev. 139  
A 1338 (1965)
24. E. Simanek and R. Orbach, Phys. Rev. 145, (1966)
25. E. Simanek and Nai Li Huang, Phys. Rev. Lett., 17, 534 (1966)
26. R. Orbach and E. Simanek, Phys. Rev. 158, 310 (1967)
27. R. Calvo and R. Orbach, Phys. Rev. 164, 284 (1967)
28. J. Rosenthal, L. Yarnus and R. H. Bartram, Phys. Rev. 154,  
407. (1967)
29. Chao Yuan Huang, Phys. Rev. 158, 280 (1967)
30. Chao Yuan Huang, Physica, 3, 231 (1967)
31. G. Feher, Bell System Tech. J. 26, 449 (1957)
32. R. Calvo, Z. Sroubek, R. S. Rubins and P. Zimmermann, Phys. Lett.  
27A, 143 (1968)
33. R. Calvo and Z. Sroubek, Bull. Am. Phys. Soc. 13, 901 (1968)
34. R. Calvo, R. Isaacson and Z. Sroubek, Phys. Rev. 177, 484 (1969)
35. M. Blume and R. Orbach, Phys. Rev. 127, 1587 (1962)
36. S. Sharma, T. P. Das and R. Orbach, Phys. Rev. 171, 378 (1968)
37. Elsa Feher, Bull. Am. Phys. Soc. 10, 699 (1965)
38. T. Lewaj, Soviet Physics, Solid State 9, 2340 (1968)
39. C. Rüter, Helv. Phys. Acta 30, 353 (1957)

40. R. Lacroix, *Helv. Phys. Acta* 30, 374 (1957)
41. J. M. Baker, B. Bleaney, W. Hayes, *Proc. Roy. Soc. (London)*  
A 247, 141 (1958)
42. A. J. Shuskus, *Phys. Rev.* 127, 1529 (1962)
43. A. J. Shuskus, *Phys. Rev.* 127, 2022 (1962)
44. W. Low and R. S. Rubins, *Proc. 1<sup>st</sup> Conf. on Paramagnetic Resonance*  
Vol I, P. 79, Academic Press (1963)
45. W. Low and S. Rubins, *Physics Letters* 1, 316 (1962)
46. H. E. Hite and R. J. Kearney, *J. Appl. Phys.* 38, 5424 (1967)
47. H. B. Huntington, *Solid State Physics Vol. 7*, p. 214, Academic  
Press (1958)
48. K. Zdansky, *Phys. Rev.* 159, 201 (1967)
49. W. I. Dobrov, *Phys. Rev.* 134, A 734 (1964)
50. J. W. Hopson and A. W. Nolle, *Bull. Am. Phys. Soc.* 13, 885 (1968)
51. C. M. Bowden and J. E. Miller, *Bull. Am. Phys. Soc.* 13, 245 (1968)
52. W. M. Walsh Jr., *Phys. Rev.* 122, 762 (1961)
53. D. N. Batchelder and R. O. Simmons, *J. Chem. Phys.* 41, 2324 (1964)
54. Chao Yuan Huang, *Phys. Rev.* 159, 683 (1967)
55. T. J. Menne, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 1629 (1967)  
T. J. Menne, *Phys. Rev.* 170, 356 (1968)
56. R. E. Watson and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* 123, 2027 (1961)
57. A. J. Freeman and R. E. Watson, *Hyperfine interactions in magnetic  
materials, Magnetism, Vol. IIA*, Editors: Rado-Suhl, Academic Press  
(1965)
58. R. E. Watson and A. J. Freeman, *Hyperfine Interactions*, Academic  
Press (1967)
59. J. H. Wood and G. W. Pratt, *Phys. Rev.* 107, 995 (1957)

60. V. Heine, Phys. Rev. 107, 1002 (1957)
61. R. Calvo and R. Isaacson, Phys. Letters 27A, 713 (1968)
62. R. Calvo and R. Isaacson, Bull. Am. Phys. Soc. 12, 1117 (1967)
63. J. M. Baker and F. I. B. Williams, Proc. Roy. Soc. A267, 283 (1962)
64. R. Orbach and P. Pincus, Phys. Rev. 143, 168 (1966)
65. T. J. Menne, Sook Lee and D. P. Ames, Bull. Am. Phys. Soc. 12,  
1118 (1967)
66. T. J. Menne, D. P. Ames and Sook Lee, Phys. Rev. 169, 333 (1968)

APENDICE A

Deformaciones normales del octahedro y del cubo

Las combinaciones lineales del tensor de deformaciones que transforman como combinaciones irreducibles del grupo cúbico son:

$$e_{1g} = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$$

$$e_{3g,u} = 1/4 (2 e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_{3g,v} = 3/4 (e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_{5g,\eta} = e_{xy}$$

$$e_{5g,\zeta} = e_{xz}$$

$$e_{5g,\xi} = e_{yz}$$

donde los subíndices de las deformaciones normales  $e_{i,\alpha}$  indican la componente ( $\alpha$ ) y la representación irreducible ( $\Gamma_i$ ) según la cual transforma. Esta definición es levemente diferente de la de otros autores y está de acuerdo con la notación corriente en los experimentos con tensiones uniaxiales.

APENDICE B

Modos normales del octahedro

Supondremos que en la posición de equilibrio el ión paramagnético está en el origen de coordenadas y los seis ligandos en:

$$\begin{aligned} \bar{R}_1^0 &= (R, 0, 0) & \bar{R}_4^0 &= (-R, 0, 0) \\ \bar{R}_2^0 &= (0, R, 0) & \bar{R}_5^0 &= (0, -R, 0) \\ \bar{R}_3^0 &= (0, 0, R) & \bar{R}_6^0 &= (0, 0, -R) \end{aligned}$$

Las vibraciones normales con simetría de inversión del octahedro transforman como  $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$  en el grupo cúbico y han sido dadas por Van Vleck (Ref. 6) en términos de las coordenadas de los ligandos. Ellas son:

$$Q_{1g} = 1/\sqrt{6} (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5 + Z_3 - Z_6)$$

$$Q_{3g,u} = 1/\sqrt{3} \left[ \frac{1}{2} (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5) + Z_3 - Z_6 \right]$$

$$Q_{3g,v} = \frac{1}{2} (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5)$$

$$Q_{5g,\xi} = \frac{1}{2} (Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6)$$

$$Q_{5g,\eta} = \frac{1}{2} (Z_1 - Z_4 + X_3 - X_6)$$

$$Q_{5g,\zeta} = \frac{1}{2} (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5)$$

siendo  $R_i = (X_i, Y_i, Z_i)$  las coordenadas de los ligandos. Los subíndices de cada Q dan la representación irreducible segun la cual transforma el modo normal.

Las coordenadas normales de vibración sin simetría de inversión transforman como  $3\Gamma_{4u} + \Gamma_{5u}$ . Además hay un modo traslacional ( $\Gamma_{4u}$ )

y otro rotacional ( $\Gamma_{4u}$ ).

Las coordenadas vibracionales impares son

$$Q_{4u,x}^{(a)} = 1/2 (X_2 + X_3 + X_5 + X_6)$$

$$Q_{4u,y}^{(a)} = 1/2 (Y_1 + Y_3 + Y_4 + Y_6)$$

$$Q_{4u,z}^{(a)} = 1/2 (Z_1 + Z_2 + Z_4 + Z_5)$$

$$Q_{4u,x}^{(b)} = 1/\sqrt{2} (X_1 + X_4)$$

$$Q_{4u,y}^{(b)} = 1/\sqrt{2} (Y_2 + Y_5)$$

$$Q_{4u,z}^{(b)} = 1/\sqrt{2} (Z_3 + Z_6)$$

$$Q_{5u,\xi} = 1/2 (X_2 + X_5 - X_3 + X_6)$$

$$Q_{5u,\eta} = 1/2 (Y_3 + Y_6 - Y_1 + Y_4)$$

$$Q_{5u,\zeta} = 1/2 (Z_1 + Z_4 - Z_2 + Z_5)$$

El modo traslacional puede escribirse como

$$Q_{4u,x}^{(t)} = 1/\sqrt{7} (X_0 + X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6)$$

$$Q_{4u,y}^{(t)} = 1/\sqrt{7} (Y_0 + Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6)$$

$$Q_{4u,z}^{(t)} = 1/\sqrt{7} (Z_0 + Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 + Z_6)$$

y el modo rotacional como

$$Q_{4u,x}^{(r)} = 1/2 (Y_3 - Z_2 - Y_6 + Z_5)$$

$$Q_{4u,y}^{(r)} = 1/2 (Z_1 - X_3 - Z_4 + X_6)$$

$$Q_{4u,z}^{(r)} = 1/2 (Y_4 + X_2 - Y_1 - X_5)$$

Los modos vibracionales pares (con simetría de inversión) dejan fijo el centro de masa. Esto no ocurre con los modos vibracionales impares que transforman como  $\Gamma_{4u}$ ; para que ello ocurra se debe hacer una transformación que dependerá de la masa  $M$  del ión central y de la masa  $m$  de los ligandos.

Definimos  $e_{i,\alpha} = C_{i,\alpha} \frac{Q_{i,\alpha}}{R}$ , donde los  $e_{i,\alpha}$  son las deformaciones normales definidas en el Apéndice A,  $Q_{i,\alpha}$  los modos normales del octahedro,  $R$  la distancia entre cationes y aniones en el cristal y  $C_{i,\alpha}$  una constante numérica que aparece por la distinta normalización de  $e_{i,\alpha}$  y  $Q_{i,\alpha}$ . El desplazamiento  $\bar{R}_i$  de un ión con posición de equilibrio  $\bar{R}_i^0$ , debido a la deformación del cristal dada por el tensor de deformaciones  $e_{ij}$  vale:

$$X_i = e_{xx} X_i^0 + 1/2 e_{xy} Y_i^0 + 1/2 e_{xz} Z_i^0$$

$$Y_i = 1/2 e_{xy} X_i^0 + e_{yy} Y_i^0 + 1/2 e_{yz} Z_i^0$$

$$Z_i = 1/2 e_{xz} X_i^0 + 1/2 e_{yz} Y_i^0 + e_{zz} Z_i^0$$

Reemplazando estas ecuaciones en las definiciones de los modos normales pares del octahedro y comparando con las definiciones de las deformaciones normales dadas en el Apéndice A se obtiene:

$$C_{1g} = \sqrt{3/2} \quad C_{3g,u} = -\sqrt{3}/4 \quad C_{5g,\zeta} = C_{5g,\xi} = C_{5g,\eta} = 1$$

## APENDICE C

Modos normales del cubo

La posición de los átomos en la configuración de equilibrio del cubo se define como

$$\begin{array}{ll} \bar{R}_1^0 = (R, R, R) & \bar{R}_5^0 = (-R, -R, -R) \\ \bar{R}_2^0 = (-R, R, R) & \bar{R}_6^0 = (R, -R, -R) \\ \bar{R}_3^0 = (-R, -R, R) & \bar{R}_7^0 = (R, -R, -R) \\ \bar{R}_4^0 = (R, -R, R) & \bar{R}_8^0 = (-R, R, -R) \end{array}$$

Las vibraciones normales con simetría de inversión del cubo transforman como  $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + 2\Gamma_{5g}$  en el grupo cúbico y han sido calculadas por Leushin<sup>7</sup> y Huang e Inoue<sup>8</sup>. En términos de las coordenadas  $R_i = (X_i, Y_i, Z_i)$  de los ligandos y definiendo

$$Q_i = a_i + a_{i+4} \quad \text{donde } a = X, Y, Z ; i = 1, 2, 3, 4$$

$$Q_{1g} = 1/\sqrt{24} \left[ Q_1^x + Q_1^y + Q_1^z - Q_2^x + Q_2^y + Q_2^z - Q_3^x - Q_3^y + Q_3^z + Q_4^x - Q_4^y + Q_4^z \right]$$

$$Q_{3g,v} = 1/4 \left[ Q_1^x - Q_1^y - Q_2^x - Q_2^y - Q_3^x + Q_3^y + Q_4^x + Q_4^y \right]$$

$$Q_{3g,u} = 1/\sqrt{48} \left[ Q_1^x + Q_1^y - 2 Q_1^z + Q_2^x + Q_2^y - 2 Q_2^z + Q_3^x + Q_3^y - 2 Q_3^z \right. \\ \left. + Q_4^x + Q_4^y - 2 Q_4^z \right]$$

$$Q_{5g,\xi}^{(a)} = 1/4 \left[ Q_1^y + Q_1^z + Q_2^y + Q_2^z + Q_3^y + Q_3^z + Q_4^y + Q_4^z \right]$$

$$Q_{5g,\eta}^{(a)} = 1/4 \left[ Q_1^x + Q_1^z + Q_2^x + Q_2^z + Q_3^x + Q_3^z + Q_4^x + Q_4^z \right]$$

$$Q_{5g,\zeta}^{(a)} = 1/4 \left[ Q_1^x + Q_1^y + Q_2^x + Q_2^y + Q_3^x + Q_3^y + Q_4^x + Q_4^y \right]$$

$$Q_{5g,\xi}^{(b)} = 1/2 \left[ -Q_1^x + Q_2^x - Q_3^x + Q_4^x \right]$$

$$Q_{5g,\eta}^{(b)} = 1/2 \left[ -Q_1^y + Q_2^y - Q_3^y + Q_4^y \right]$$

$$Q_{5g,\zeta}^{(b)} = 1/2 \left[ -Q_1^z + Q_2^z - Q_3^z + Q_4^z \right]$$

Las coordenadas vibracionales sin simetría de inversión del cubo transforman como  $\Gamma_{2u} + \Gamma_{3u} + 2\Gamma_{4u} + \Gamma_{5u}$ . Han sido calculadas por Menne et al.<sup>66</sup> en función de la variable

$$q_i^a = a_i + a_{i+4} \quad \text{donde } a = x, y, z; \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad \text{siendo}$$

$$\bar{R}_0 = (X_0, Y_0, Z_0) \quad \text{la coordenada del átomo central.}$$

$$Q_{2u} = 1/\sqrt{24} \left[ q_1^x + q_1^y - q_1^z - q_2^x + q_2^y + q_2^z - q_3^x - q_3^y - q_3^z + q_4^x - q_4^y + q_4^z \right]$$

$$Q_{4u,1}^{(a)} = 1/4\sqrt{2} \left\{ \left[ q_1^y - q_1^z - q_2^y - q_2^z + q_3^y + q_3^z - q_4^y + q_4^z \right] \right. \\ \left. + i \left[ q_1^x - q_1^z - q_2^x + q_2^z + q_3^x + q_3^z - q_4^x - q_4^z \right] \right\}$$

$$Q_{4u,0}^{(a)} = 1/4 \left[ q_1^x + q_1^y + q_2^x - q_2^y - q_3^x - q_3^y - q_4^x + q_4^y \right]$$

$$Q_{4u,-1}^{(a)} = (Q_{4u,1}^{(a)})^*$$

$$Q_{4u,1}^{(b)} = 1/12 \left[ (q_1^x + q_2^x + q_3^x + q_4^x - 8 X_0) + \right. \\ \left. + i (q_1^y + q_2^y + q_3^y + q_4^y - 8 Y_0) \right]$$

$$Q_{4u,0}^{(b)} = -1/6\sqrt{2} \left[ q_1^z + q_2^z + q_3^z + q_4^z - 8 Z_0 \right]$$

$$Q_{4u,-1}^{(b)} = (Q_{4u,1}^{(b)})^*$$

$$Q_{5u,1} = 1/4\sqrt{2} \left[ (q_1^y - q_1^z - q_2^y + q_2^z + q_3^y + q_3^z - q_4^y - q_4^z) \right. \\ \left. + i (q_1^y - q_1^z - q_2^y - q_2^z + q_3^y + q_3^z - q_4^y + q_4^z) \right]$$

$$Q_{5u,0} = 1/4 \left[ q_1^x + q_1^y + q_2^x + q_2^y - q_3^x - q_3^y - q_4^x - q_4^y \right]$$

$$Q_{5u,-1} = (Q_{5u,1})^*$$

$$Q_{3u,u} = 1/4 \left[ q_1^x - q_1^y + q_2^x + q_2^y - q_3^x + q_3^y - q_4^x - q_4^y \right]$$

$$Q_{3u,v} = 1/\sqrt{48} \left[ q_1 + q_1 - 2 q_1 + q_2 - q_2 + 2 q_2 - q_3 - q_3 \right. \\ \left. - 2 q_3 - q_4 + q_4 + 2 q_4 \right]$$

Los modos traslacionales y rotacionales pueden obtenerse directamente por observación del diagrama del cubo.

En forma similar a la usada para el octaedro pueden vincularse las deformaciones normales del Apéndice A con los modos normales del cubo; se obtiene de esta manera

$$c_{1g} = 3/\sqrt{8} \quad c_{3g,v} = 3/8 \quad \dots \quad c_{3g,u} = -3/8$$

$$c_{5g,\xi} = c_{5g,\eta} = c_{5g,\zeta} = 1$$

donde R es la distancia entre el centro y los vértices del cubo.

APENDICE D

Operadores  $O_{i,\alpha}$  en función de los operadores de Stevens

$$O_{1g}^{(4)} = O_4^0 + 5 O_4^4$$

$$O_{3g,u}^{(2)} = O_2^0$$

$$O_{3g,u}^{(4)} = O_4^0 - 7 O_4^4$$

$$O_{5g,\zeta}^{(2)} = O_2^2(s)$$

$$O_{5g,\zeta}^{(4)} = O_4^2(s)$$

APENDICE ECaracterísticas de las muestras usadas y los espectros estudiados

## A. Muestras

En los experimentos con  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Gd^{3+}$  en óxido de calcio se usaron muestras no dopadas donde las impurezas se encontraban naturalmente. La concentración de  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en las muestras era del orden de  $10^{16}$  -  $10^{17}$  spines por  $cm^3$  de muestra y para  $Gd^{3+}$  un orden de magnitud menor.

En el caso de  $V^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  se usaron muestras dopadas con  $10^{17}$  -  $10^{18}$  spines por  $cm^3$ . Todas las muestras de CaO usadas en los experimentos fueron adquiridas en Semi Elements Inc., Pennsylvania USA.

Las muestras de  $CaF_2$  dopadas con  $Gd^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  fueron adquiridas en Semi Elements Inc. con una concentración de aproximadamente  $5 \times 10^{18}$  spines por  $cm^3$ .

La muestra de  $Gd^{3+} : ThO_2$  usada fue prestada por el Dr. M. Abraham de Oak Ridge National Laboratory y fué crecida por C. B. Finch. El gadolinio dopante estaba enriquecido para dar 90% del isótopo 155 y la concentración de  $Gd^{3+}$  en la muestra era de alrededor de  $10^{18}$  spines por  $cm^3$ .

## B. Espectros

Las impurezas estudiadas se encontraban en todos los casos en sitios de simetría cúbica. El Hamiltoniano de spin apropiado para esa simetría es

$$H = g\mu_0 \bar{H}_0 \cdot \bar{S} + B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4) + A \bar{I} \cdot \bar{S}$$

donde el primer término da la contribución Zeeman, siendo  $g$  el factor giromagnético,  $\mu_0$  el magnetón de Bohr,  $H_0$  el campo magnético aplicado y  $S$  el spin ficticio del ión.

Los términos segundo y tercero dan la estructura fina del espectro.  $B_4$  y  $B_6$  son los parámetros que dan la amplitud de las contribuciones a la energía cuando  $H_0 = 0$ ;  $B_4 = 0$  para  $S < 2$  y  $B_6 = 0$  para  $S < 3$ . El último término del Hamiltoniano da el acoplamiento

hiperfino siendo  $A$  la llamada constante de acoplamiento hiperfino e  $\bar{I}$  el operador spin nuclear.

Los autores han dado las expresiones que permiten calcular los valores de  $g$ ,  $B_4$ ,  $B_6$  y  $A$  a partir de los valores de las posiciones de las líneas en campos magnéticos medidos. Nosotros hemos usado esas expresiones en nuestro trabajo; no las repetiremos aquí y sólo haremos comentarios generales sobre los casos que se presentaron.

En el caso de las mediciones de  $A$  en  $Mn^{2+}$  en  $CaO$  y  $SrO$  y en  $Eu^{2+}$  en  $CaF_2$  hubo que usar expresiones del orden de  $A^3/(g\mu_o H_o)^2$  en el cálculo de perturbaciones para que los errores cometidos fueran menores que los errores experimentales. Asimismo los espectros de  $Eu^{2+}$  y  $Gd^{3+}$  deben analizarse considerando contribuciones del tipo  $B_4^3/(g\mu_o H_o)^2$  en un cálculo de perturbaciones.

En el caso de  $Eu^{2+}$  y  $Gd^{3+}$  en  $CaF_2$  no se detectaron otras impurezas en el cristal que las deseadas. Los espectros son en general simples de interpretar y la única complicación es la presencia de una parte de las impurezas en posiciones no cúbicas en el caso de  $Gd^{3+}$ . El caso de las muestras no dopadas de  $CaO$  es completamente distintos. Varias impurezas, algunas identificadas y otras no, se encontraban presentes en la muestra y si existió la posibilidad de resolver un espectro con las características del que se presenta (ver Figura 10) es porque en general las líneas de RPE son excepcionalmente finas comparadas con las observadas en otros cristales o por otros autores en  $CaO$ .

Por otro lado fué beneficioso tener una muestra con esas características pues en el caso de los experimentos con presiones se pudo estudiar al mismo tiempo el efecto de la presión en distintas impurezas dentro de la misma muestra.

FIGURA 10: Espectro de RPE de una muestra no dopada de CaO usada en nuestros experimentos. Las impurezas identificadas son  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  pero existen otras resonancias no identificadas que no se observan en gráficos donde se barre una zona tan amplia de campos. A los costados de la línea central de  $\text{Fe}^{3+}$  se observan las dos componentes hiperfinas del isótopo 57 y a los costados de la línea central de  $\text{Gd}^{3+}$  las correspondientes a los isótopos 155 y 157.

