

21.85.04

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1985

01.85.

ENDOR DE ^{19}F ALREDEDOR DE TIERRAS RARAS EN CRISTALES
FLORITA. EFECTO DE DEFORMACIONES.

Tesis presentada al Instituto Balseiro, Universidad Nacional
de Cuyo, para optar al título de Doctor en Física.



Dr. Carlos Fainstein

Asesor Científico



Lic. Carlos A. Ramos

Doctorando

San Carlos de Bariloche

1985

a mis padres y Patricia

RESUMEN

En este trabajo presentamos los resultados de experimentos de espectroscopía ENDOR (Resonancia Doble Nuclear-Electrónica) realizados sobre las cuatro esferas de coordinación de núcleos de ^{19}F alrededor de impurezas de Tm^{2+} e Yb^{3+} ocupando sitios de simetría cúbica en CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 y CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 respectivamente. Estos experimentos permiten determinar las constantes de interacción superhiperfina entre el espín electrónico de la impureza y el espín nuclear de los núcleos flúor que la rodean. Estos datos fueron descritos en términos de parámetros que caracterizan a los Hamiltonianos de simetría que corresponden a cada esfera de coordinación incluyendo un factor giromagnético nuclear anisotrópico.

La contribución de la interacción magnética dipolo-dipolo a estos parámetros fue analizada para diferentes esferas de coordinación, usando para esto valores calculados de la distancia impureza-ligante. Estas distancias fueron obtenidas a partir de un modelo para el cálculo de las distorsiones ocasionadas alrededor de impurezas de Tierras Raras (TR) en cristales con estructura fluorita (CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 y BaF_2). Para las esferas de coordinación más distantes la interacción magnética dipolo-dipolo es preponderante sobre otras contribuciones de origen covalente y brinda evidencia experimental sobre las distorsiones del cristal que resultan en excelente acuerdo con los valores calculados. Para los primeros vecinos, en cambio, las contribuciones covalentes a los parámetros superhiperfinos son importantes. Los valores para estas contribuciones en sistemas conteniendo impurezas de Tm^{2+} e Yb^{3+} (isoelectrónicas) son comparadas entre sí y en sus dependencias con la distancia a los ligantes.

La realización de experimentos de RPE (Resonancia Electrónica Paramagnética) y ENDOR bajo presión hidrostática permiten averiguar las dependencias de los parámetros que caracterizan estos espectros (campo cristalino, interacción superhiperfina) con la distancia a los primeros vecinos. Sin embargo, el análisis de estos datos requieren del conocimiento de las posiciones de los ligantes y la deformación local inducida por aplicación de la presión (que en general difiere de la correspondiente al cristal puro). A tal fin hemos calculado las deformaciones locales inducidas alrededor de la impureza de TR. El análisis de experimentos de campo cristalino y constantes superhiperfinas con presión hidrostática hecho en términos de las distancias impureza-ligante calculadas y su variación con presión resulta en una excelente correlación entre los resultados experimentales con y sin presión, lo cual otorga validez a los modelos propuestos para los cálculos de distorsiones y deformaciones locales.

Hemos realizado experimentos ENDOR bajo presión uniaxial $P//[111]$ en $\text{Tm}^{2+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Ca}$, Sr y Ba) e $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Cd}$, Ca , Sr y Ba). Estos resultados fueron analizados utilizando los desplazamientos de los ligantes calculados. Los corrimientos de la frecuencia ENDOR calculados

concuerdan en signo y orden de magnitud con los valores experimentales, si bien resultan inferiores en porcentajes que oscilan alrededor de un 35%. A fin de determinar si estas discrepancias podrían deberse a efectos de polarización de los ligantes realizamos experimentos ENDOR en sitios trigonales de $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$, donde la polarización de uno de los ligantes es aproximadamente el doble de la correspondiente a sitios cúbicos. La interpretación de estos resultados requiere del conocimiento de la distancia a los ligantes, para lo cual desarrollamos modelos sencillos de cálculo de las posiciones de los iones en sitios no-cúbicos. Los datos de espectroscopía ENDOR parecen indicar una contribución importante debida a la polarización de los ligantes en la determinación de los parámetros superhiperfinos en concordancia con modelos anteriores.

ABSTRACT

In this work we present the results of ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) spectroscopy performed on the four shells of ^{19}F nuclei surrounding Tm^{2+} and Yb^{3+} impurities occupying sites of cubic symmetry in CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 and CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 respectively. These experiments allow to determine the superhiperfine interaction constants between the electronic spin and the nuclear spin of the fluorine nuclei that surround it. The data were described in terms of parameters that characterize the symmetry Hamiltonians which correspond to each coordination sphere including an anisotropic nuclear giromagnetic factor.

The contribution of the dipole-dipole magnetic contribution to these parameters has been analyzed for different coordination spheres using the calculated values for the impurity-ligand distance (R). These distances have been obtained from a model for the calculation of the distortions that occur around the Rare Earth (RE) impurities in crystals with the fluorite structure (CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 and BaF_2). For the more distant spheres the dipole-dipole magnetic interaction is more important than other contributions of covalent origin and gives experimental evidence about the distortions of the lattice that turns out to be in excellent agreement with the calculated values. For first neighbors, instead, the covalent contributions to the superhiperfine parameters are important. The values for these contributions in systems containing Tm^{2+} and Yb^{3+} (isoelectronic) impurities are compared between them and in their dependence with the RE-Fluorine distance.

EPR (Electron Paramagnetic Resonance) and ENDOR experiments allow to find out the R -dependence of parameters that characterize these spectra (crystaline field, superhiperfine interaction). However, the analisis of these data require the knowledge of the ligand-positions and the local deformation induced by the application of pressure (which in general differs from the corresponding to the pure crystal). We have calculated the local deformations induced

around the RE impurity. The analysis of crystalline field experiments and superhíperfine constants with hidrostatic pressure done in terms of the calculated R values and its variation with pressure results in an excelent correlation between the experimental data with and without pressure, which supports the proposed models for the calculation of distortions and local deformations.

We have performed ENDOR experiments under uniaxial pressure, $P//[111]$ in $Tm^{2+}:MF_2$ ($M=Ca, Sr$ and Ba) and $Yb^{3+}:MF_2$ ($M= Cd, Ca, Sr$ and Ba). These results were analized using the calculated ligand displacements. The calculated ENDOR frecuency shifts agree in sign and order of magnitude with the experimental values, but are lower than them in about 35%. In order to determine if this discrepancies could be do to efects of polarization of the ligands we have performed ENDOR experiments in trigonal sites of $Yb^{3+}:BaF_2$, where the polarization of one of the ligands is aproximately double than the corresponding to cubic sites. The interpretation of these results require the knowledge of the distance R, for which we developed simple models for the calculation of the positions of ions in non-cubic sites. The ENDOR data seems to indicate an important contribution ought to the polarization of the ligands in the determination of the superhíperfine parameters, in accordance with previous models.

INDICE:

1 INTRODUCCION	1
2 ASPECTOS TEORICOS	5
.Campo Cristalino	7
.Efecto Zeeman e Interacción Hiperfina	10
.Hamiltoniano ENDOR	13
3 CALCULO DE DISTORSIONES Y DEFORMACIONES INDUCIDAS POR PRESION ALREDEDOR DE IMPUREZAS DE TIERRAS RARAS EN FLUORITAS	18
3.1 INTRODUCCION	18
3.2 PARAMETROS DEL MODELO	21
3.3 CALCULO DE DISTORSIONES EN SITIOS CUBICOS	33
3.3.1 Expresión de la energía a minimizar: sitios cúbicos	38
3.4 DEFORMACIONES LOCALES INDUCIDAS POR PRESION	47
3.4.1 Deformaciones hidrostáticas	49
3.4.2 Deformaciones tetragonales	54
3.4.3 Deformaciones trigonales	58
3.5 COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES	66
.Campo Cristalino de Gd ³⁺ y Eu ²⁺	67
.ENDOR bajo presión hidrostática en Gd ³⁺ :CaF ₂	70
3.6 CALCULO DE DISTORSIONES EN SITIOS NO CUBICOS	72
3.6.1 Sitios tetragonales	75
3.6.2 Sitios trigonales	82
3.7 CONCLUSIONES	88
4 EQUIPO EXPERIMENTAL	92
5 RESULTADOS EXPERIMENTALES	102
5.1 INTRODUCCION	102
5.2 CARACTERISTICAS DE LOS ESPECTROS DE RPE	103
.RPE de Tm ²⁺	104
.RPE de Yb ³⁺	109
.Efectos de presiones sobre el espectro RPE	113
5.3 ESPECTROSCOPIA ENDOR: RESULTADOS EXPERIMENTALES	113
.Primeros vecinos	115
.Segundos vecinos	120
.Vecinos más distantes	120
.ENDOR de núcleos metálicos	123

5.3.1	Discusión de los resultados de espectroscopia ENDOR	123
	.Interacción dipolar y distorsiones del cristal	123
	.Contribuciones covalentes a los parámetros superhiperfinos	129
	.Factor giromagnético nuclear del ^{19}F en fluoritas alrededor de impurezas de TR	130
5.4	ENDOR DE SITIOS TRIGONALES EN $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$	132
5.5	EXPERIMENTOS ENDOR BAJO PRESION UNIAXIAL	136
6	CONCLUSIONES	145
	Referencias	149
	Indice de Tablas y Figuras	

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El magnetismo de los iones de Tierras Raras (TR) se debe al hecho de que poseen una capa interna, $4f^n$ ($n=1$ a 14), incompleta. Estos orbitales $4f$ son interiores a los orbitales $5s$ y $5p$ que los mantienen relativamente aislados del efecto de los iones vecinos. Las características de los sistemas estudiados: impurezas diluídas de TR en cristales aisladores, pueden describirse a partir de los niveles de energía del ión de TR considerando como perturbación el efecto de los iones vecinos. En la determinación de los niveles de energía de los iones de TR (libres) deben considerarse interacciones electrostáticas y relativistas (espín-órbita). Las interacciones electrostáticas predominan sobre la interacción espín-órbita pudiendo describirse los niveles de energía en el esquema de acoplamiento Russell-Saunders (términos $2S+1L$). El multiplete J ($2S+1L_J$) fundamental es predicho correctamente por la regla de Hund. Los iones vecinos producen un campo electrostático (campo cristalino) que ocasiona la ruptura de la simetría esférica del ión libre. Los multipletes J correspondientes a los estados excitados y el fundamental (la separación entre multipletes es aprox. 10^4cm^{-1}) son desdoblados parcialmente por el campo

cristalino ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$).

La determinación experimental del esquema de niveles en sistemas cristalinos con impurezas de TR puede realizarse mediante espectroscopía en el rango de las frecuencias ópticas y de microondas: Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y Resonancia Doble Nuclear-Electrónica (ENDOR) entre otras técnicas. Los experimentos ópticos permiten determinar el desdoblamiento producido por el campo cristalino con precisiones $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ y mediante espectroscopía de RPE puede determinarse con errores mucho menores ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) las características de los estados poblados (factor giromagnético y corrimientos del mismo con presión, interacciones hiperfinas, etc.).

Los sistemas estudiados, impurezas diluidas de Tm^{2+} e Yb^{3+} contenidas en cristales tipo fluorita, poseen una estructura electrónica $[\text{Xe}] 4f^{13}$, siendo ${}^2F_{7/2}$ el multiplete J de menor energía. Dentro de este multiplete el autoestado de menor energía correspondiente a un campo cristalino cúbico es un doblete de Kramers (Γ_7). Este nivel se desdobla en presencia de un campo magnético en dos subniveles entre los cuales se pueden inducir transiciones electrónicas mediante RPE. A fin de parametrizar los resultados del experimento RPE puede considerarse que la transición ocurre entre dos niveles caracterizados por un espín ficticio $S'=1/2$ (hamiltoniano de espín).

En los espectros de RPE se observa la estructura hiperfina debida a la interacción del electrón 4f con el momento magnético nuclear del mismo ión y también es observable,

para algunas orientaciones de campo magnético, la estructura hiperfina transferida (o superhiperfina) originada en la interacción del momento magnético de la impureza con el correspondiente a los núcleos vecinos (^{19}F). Utilizando la técnica de ENDOR pueden determinarse los parámetros superhiperfinos correspondientes a la 1ra., 2da., 3ra. y 4ta. esferas de coordinación de flúor. Para esferas de coordinación distantes (2-4) la interacción superhiperfina puede describirse en muy buena aproximación por una interacción dipolo-dipolo (proporcional a R^{-3}) y de ésta deducir la posición de los iones flúor respecto de la impureza. Estos resultados muestran la existencia de distorsiones de la red respecto de las posiciones del cristal puro. Por otra parte, para los primeros vecinos se observan contribuciones covalentes a los parámetros superhiperfinos sumadas a la interacción dipolar. Para determinar estas contribuciones covalentes es necesario substraer la interacción dipolar de los parámetros medidos. Esto puede realizarse si se conocen las posiciones de los iones alrededor del defecto.

Hemos desarrollado modelos que permiten calcular estas posiciones y su variación al aplicar una presión exterior sobre el cristal. Los resultados de estos cálculos están en excelente acuerdo con medidas de campo cristalino bajo presión hidrostática de Gd^{3+} y Eu^{2+} ocupando sitios substitucionales cúbicos en fluoritas, y experimentos ENDOR bajo presión hidrostática en $\text{Gd}^{3+}:\text{CaF}_2$.

En el capítulo 2 daremos algunos aspectos teóricos del

problema estudiado. citando los hamiltonianos de espín utilizados en el análisis de los resultados de RPE y ENDOR. En el capítulo 3 desarrollaremos los modelos utilizados en el cálculo de las distorsiones alrededor de impurezas de TR en cristales fluorita ocupando sitios de simetría cúbica (con y sin presión aplicada); y las expresiones correspondientes al cálculo de distorsiones (sin presión) en sitios tetragonales y trigonales de TR^{3+} con compensación de carga a corta distancia aportada por un flúor intersticial. En el capítulo 4 describiremos el equipo experimental utilizado. En el capítulo 5 citaremos los resultados experimentales de RPE y ENDOR. Los experimentos ENDOR fueron realizados en sitios cúbicos de $Tm^{2+}:MF_2$ ($M=Ca, Sr$ y Ba) e $Yb^{3+}:MF_2$ ($M=Cd, Ca, Sr$ y Ba) y en sitios trigonales de $Yb^{3+}:BaF_2$. En el mismo capítulo daremos los resultados de experimentos ENDOR bajo presión uniaxial en sitios cúbicos. En el capítulo 6 citaremos las conclusiones pertinentes a este trabajo.

Los experimentos fueron realizados en la División Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche (CNEA) utilizando los espectrómetros de RPE (operando en Banda Q) y ENDOR de nuestro laboratorio.

CAPITULO 2

ASPECTOS TEORICOS

En este capítulo describiremos las interacciones que conducen a la determinación de los estados electrónicos de menor energía (sobre los cuales realizamos los experimentos RPE y ENDOR) en los sistemas estudiados: Tm^{2+} e Yb^{3+} incluidos como impurezas en cristales fluorita. El esquema de niveles de estos iones en la matriz cristalina puede obtenerse considerando al campo cristalino como una perturbación a las interacciones presentes en el ión libre. El hamiltoniano que describe un ión libre en ausencia de campo magnético posee la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = H_{EN} + H_{EE} + H_{SO} + H_{HF} \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde:

$$H_{EN} = \sum_{k=1}^n (p_k^2/2m - Ze^2/r_k) \quad \text{es el potencial de interacción de los electrones con el núcleo } (\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}).$$
$$H_{EE} = \sum_{k < j} e^2/r_{jk} \quad \text{es la repulsión interelectrónica } (\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}).$$
$$H_{SO} = \sum_{k=1}^n \xi_k(r_k) \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k \quad \text{es la interacción espín-órbita } (\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}).$$

La interacción hiperfina (H_{HF}) corresponde a la interacción entre el momento magnético de la impureza y el momento magnético nuclear de la misma. Esta interacción corresponde a energías mucho menores ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$) y será considerada al describir los experimentos de RPE.

Este hamiltoniano no puede resolverse en forma exacta salvo en los casos más sencillos, siendo necesaria la utilización de modelos que permiten simplificar el problema. La primera aproximación conducente al "modelo de capas" consiste en considerar cada electrón moviéndose en el campo central promedio del núcleo y los restantes electrones. Las autofunciones de este hamiltoniano son las "configuraciones", nl^x , siendo n el número cuántico principal, l el momento angular ($l \leq n-1$) y x el número de electrones en el orbital ($x \leq 2l+1$). La configuración para los iones de Tierras Raras estudiados (Yb^{3+} y Tm^{2+}) está dada por $[\text{Xe}]4f^{13}$, donde $[\text{Xe}]$ representa la configuración electrónica del Xenón. La primera configuración excitada, $4f^{12}5d$, se encuentra a $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para Yb^{3+} y a $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para Tm^{2+} (Hayes, 1974).

La interacción interelectrónica, H_{EE} , da origen a un desdoblamiento de las configuraciones en términos espectroscópicos designados por $2S+1L$, siendo S y L el espín y momento angular orbital totales.

La interacción espín-órbita, H_{SO} , remueve parcialmente la degeneración de los distintos términos, dando origen a multipletes ($2S+1L_J$). Para el cálculo detallado de los niveles de energía en el grupo de las TR es necesario utilizar

el llamado "esquema de acoplamiento intermedio" puesto que $H_{\text{EE}} \sim H_{\text{EO}}$ (Hufner, 1978). El caso de los iones estudiados es de los más sencillos posibles pues la configuración electrónica ($4f^{13}$) puede describirse por un agujero en la capa 4f dando origen a un solo término espectroscópico: 2F que se desdobla por la interacción espín-órbita en un multiplete ${}^2F_{7/2}$ (fundamental) y otro multiplete ${}^2F_{5/2}$ como primer estado excitado a $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 2.1).

CAMPO CRISTALINO:

Al colocar una impureza de TR en un cristal esta experimenta un campo electrostático (campo cristalino), producido por la distribución de carga en el cristal. Este campo, al actuar sobre los electrones desapareados (f en este caso) produce un desdoblamiento parcial de los multipletes J . El espaciamiento final entre los niveles de energía es menor que el resultante de la interacción espín-órbita (Fig. 2.1).

Las impurezas de TR en fluoritas ocupan los sitios de los metales divalentes a los cuales reemplazan (Fig. 3.2 y 3.3). Los iones de TR ingresan generalmente en estado trivalente produciéndose compensación de la carga extra aportada por la impureza a fin de mantener la neutralidad eléctrica del cristal. Cuando la compensación de la carga extra se realiza a corta distancia (Fig. 3.4 y 3.5) la simetría del sitio se reduce pasando, por ejemplo, de O_h a C_{2v} o C_{4v} . Una caracterización de la estructura del sitio se puede realizar mediante RPE y ENDOR o RMN de alta resolución (Baker et

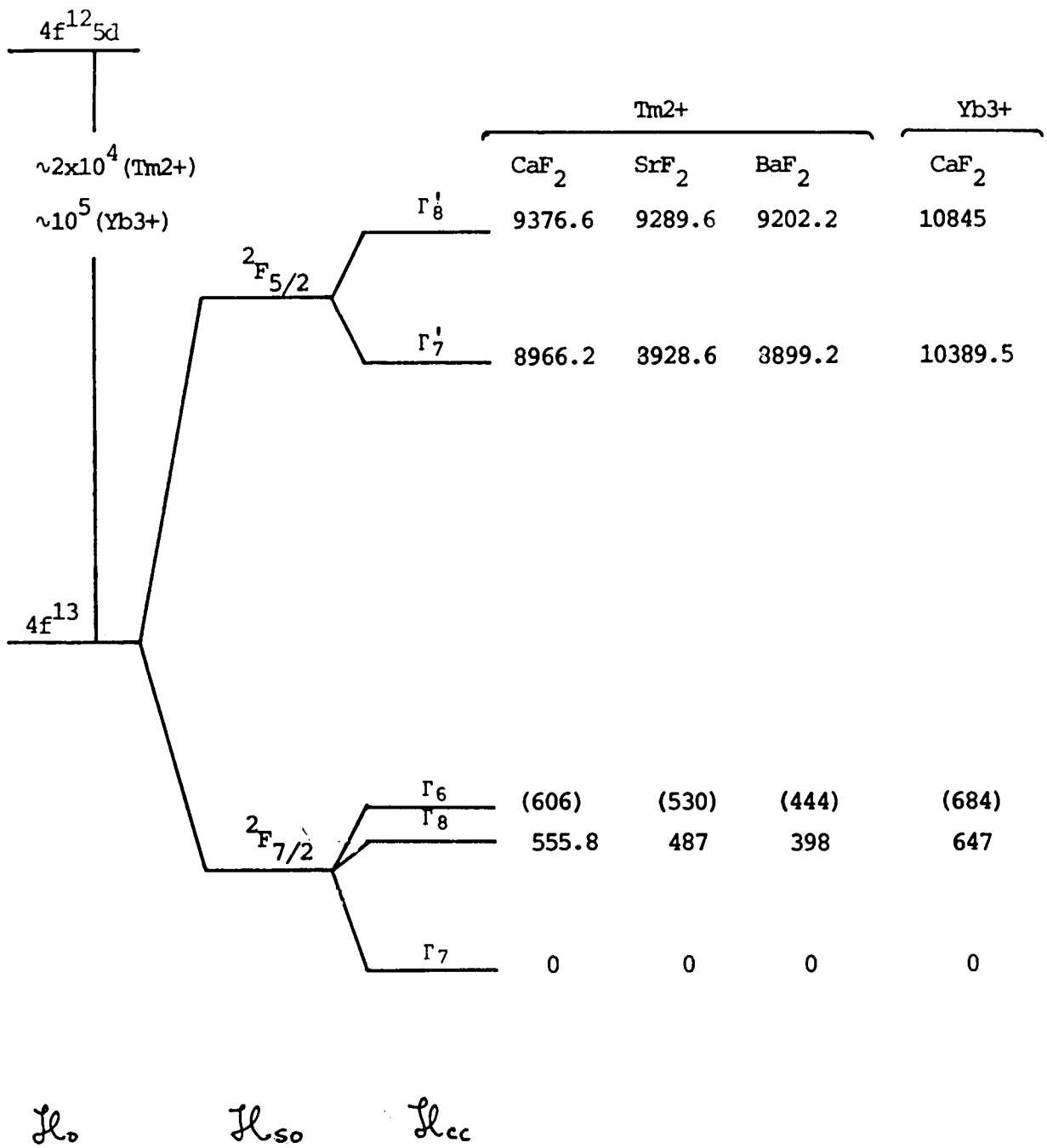


FIG. 2.1: Esquema de niveles para algunos de los sistemas estudiados donde se muestra la posición de los estados excitados. Los resultados experimentales son dados en cm^{-1} . Los valores entre paréntesis corresponden a valores calculados.

al., 1968 y Baker y Christidis, 1975; Reddy et al., 1971; Wolfe y Markiewicz, 1973; Baker y Davies, 1975; Berulava et al., 1977; Baker y Wood, 1979; Studzinski et al., 1984; Nakata y den Hartog, 1984; Ramos et al., 1985).

Cuando la compensación de carga se realiza a larga distancia el sitio preserva la simetría cúbica del metal al cual reemplaza.

La teoría de grupos (ver p.ej. Tinkham, 1964) permite determinar la cantidad de representaciones irreducibles del grupo de simetría correspondiente al sitio ocupado por la Tierra Rara, que se corresponden con diferentes niveles de energía en que se descompondrá un dado multiplete J. El multiplete fundamental de los iones estudiados, ${}^2F_{7/2}$, se descompone en sitios de simetría cúbica en un cuádruplete Γ_6 y dos dobletes Kramers, Γ_8 y Γ_7 , siendo el último el estado fundamental. El hamiltoniano que describe esta interacción para la simetría cúbica tiene la forma:

$$\mathcal{H}_c = B_4(O_4 + 5 O_4') + B_6(O_6 + O_6') \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde O_m son operadores equivalentes en J (Stevens, 1952). El uso de los operadores equivalentes de Stevens permite simplificar el cálculo de los elementos de matriz del campo cristalino (Hutchings, 1964). La diagonalización exacta de \mathcal{H}_c dentro de un multiplete J ha sido realizada por Lea et al. (1962). Experimentos ópticos y de RPE permiten determinar la magnitud de los parámetros B_4 y B_6 . La interpretación más sencilla de estos parámetros consiste en considerarlos

originados por cargas puntuales colocadas en las posiciones de los iones vecinos. Este cálculo, en el mejor de los casos, da cuenta de sólo $\sim 30\%$ del valor de los parámetros de campo cristalino en las TR. Refinamientos del cálculo, teniendo en cuenta la distorsión del cristal alrededor de la TR y los efectos de los dipolos inducidos, no modifica sustancialmente estas discrepancias. Estas diferencias pueden atribuirse en parte al solapamiento de los orbitales 4f con la distribución de carga de los iones vecinos. Axe y Burns (1966) realizaron un cálculo considerando el solapamiento de las funciones de onda de la impureza con las de los ligantes y encontraron un buen acuerdo con los resultados experimentales de $Tm^{2+}:CaF_2$. Sin embargo, a pesar de los trabajos realizados tendientes a explicar la magnitud de los desdoblamientos de campo cristalino (Baker, 1968 y 1977; Newman, 1971; Eremin y Kornienko, 1972 y 1977; Eremin, 1979; Newman y Chen, 1982; Levin y Cherepanov, 1983; García y Fauchner, 1984, entre otros) se continúa trabajando en el tema pues los diferentes mecanismos intervinientes no son comprendidos aún en su totalidad.

EFECTO ZEEMAN E INTERACCION HIPERFINA:

La interacción de un campo magnético exterior (H) con el momento magnético de la impureza viene dada por:

$$H_{ZE} = g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (\text{ec. 2.3})$$

siendo g_J el factor de Landé y μ_B el magnetón de Bohr.

Los dobletes Kramers y, en particular el nivel fundamental en los sistemas estudiados, \therefore , se desdoblan al aplicar campo magnético. Este desdoblamiento se mide con precisión en RPE ($\sim 1/10^4$) y, en sitios cúbicos resulta ser independiente de la dirección de aplicación de H. A fin de describir este experimento podría definirse un espín efectivo $S'_z=1/2$ y dos autoestados $|+\rangle$ y $|-\rangle$ de manera que $S'_z|+\rangle = +1/2|+\rangle$ y $S'_z|-\rangle = -1/2|-\rangle$. El hamiltoniano que describe la interacción Zeeman para los sitios cúbicos puede escribirse:

$$\mathcal{H}'_{ZE} = g_E \mu_B H \cdot S' \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde g_E es un parámetro a ajustar del experimento. Si la impureza está ubicada en un sitio de simetría no cúbica los espectros RPE muestran esta reducción de simetría. En las muestras estudiadas fueron observados sitios tetragonales ($\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$) y trigonales ($\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$). En estos casos el hamiltoniano Zeeman puede escribirse (Pake, 1962):

$$\mathcal{H}'_{ZE} = g_{\parallel} \mu_B H_z S'_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S'_x + H_y S'_y) \quad (\text{ec. 2.5})$$

donde los símbolos \parallel y \perp se refieren a los valores de g para las direcciones paralela y perpendicular, respectivamente, a la dirección z , coincidente con el eje de simetría del sitio ($[001]$ y $[111]$ para sitios tetragonales y trigonales respectivamente).

Los iones Tm^{2+} e Yb^{3+} poseen diferentes isótopos con espín nuclear $I \neq 0$. La interacción entre el espín de la impureza y su propio momento nuclear da origen a la estruc-

tura hiperfina. El hamiltoniano de espín para sitios cúbicos es de la forma:

$$\mathcal{H}' = g_E \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}' + A \vec{S}' \cdot \vec{I} + g_N \mu_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (\text{ec. 2.6})$$

El último término corresponde a la interacción Zeeman nuclear. Puesto que $\mu_N \sim (\mu_B/1836)$, el último término es siempre mucho menor que el primero y no afecta las transiciones RPE observadas (ec. 2.8) por lo cual no será considerado en adelante. La interacción hiperfina (segundo término), en cambio, es claramente diferenciable en los espectros RPE. Los niveles de energía están dados en primer orden de perturbación por:

$$E(m_S, m_I) = g_E \mu_B H m_S + A m_S m_I - g_N \mu_N H m_I \quad (\text{ec. 2.7})$$

Las transiciones observadas en RPE ($\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) están dadas por:

$$h\nu = g_E \mu_B H + A m_I \quad (\text{ec. 2.8})$$

obteniéndose $2I+1$ líneas hiperfinas por cada isótopo de espín nuclear I .

Los hamiltonianos descritos por las ec. 2.2, 2.4-2.6 son casos particulares de los llamados "hamiltonianos de espín efectivo". El espín efectivo se elige de manera que $(2S'+1)$ sea la multiplicidad del nivel considerado. Las reglas para la construcción de hamiltonianos de espín tienen en cuenta las restricciones impuestas por la simetría del problema, la condición de que el hamiltoniano sea invariante

ante inversión temporal y la regla triangular de acoplamiento de impulso angular (Harvey y Kieft, 1970). El hamiltoniano de espín operando en un conjunto de estados $(|S, m_s\rangle, |I, m_I\rangle)$ puede describirse como una suma de polinomios en las componentes S, I y H. La forma del mismo es:

$$\mathcal{H}_s = \sum_{q,k} C_{q,k}(m,n,p) O_{q,k}(H^m, S^n, I^p) \quad (\text{ec. 2.9})$$

donde $C_{q,k}(m,n,p)$ son constantes y los índices enteros m,n,p representan el orden al cual pueden aparecer las componentes de los vectores correspondientes. Los operadores $O_{q,k}$ transforman como los armónicos esféricos $Y_{q,k}$ y sólo aquellas combinaciones lineales de los mismos que transforman como la representación totalmente simétrica están permitidas. Finalmente, debido a la regla triangular de acoplamiento de impulsos angulares debe ser $n \leq 2S$ y $p \leq 2I$.

HAMILTONIANO ENDOR:

El momento magnético de la impureza de Tierra Rara interactúa con el momento magnético nuclear de los iones flúor que la rodean. Esta es la llamada Interacción Hiperfina Transferida, que da origen a un ensanchamiento inhomogéneo de la línea de RPE. Esta "estructura" de la línea de RPE es resoluble cuando el campo magnético H se encuentra paralelo a alguna de las direcciones de mayor simetría, como por ejemplo H//[001]. La técnicas de ENDOR permite la determinación precisa de los parámetros que caracterizan esta interacción. El hamiltoniano correspondiente depende de la sime-

tria ocupada por los iones flúor que estemos considerando. A continuación citaremos los casos que serán de nuestro interés.

a) Primeros vecinos:

Cuando las impurezas de TR ocupan sitios cúbicos, la simetría puntual de los iones flúor es C_{3v} . Este hecho, unido a que $I=S'=1/2$ y que el hamiltoniano debe ser invariante ante inversión temporal nos permite escribir los términos de H_{IHT} . Los productos de operadores de espín efectivo y espín nuclear:

$$S'_z I_z \quad \text{y} \quad (S'_x I_x + S'_y I_y)$$

forman una base que transforma como la representación totalmente simétrica del grupo C_{3v} , cumpliendo con la regla triangular de acoplamiento de impulsos y la restricción de ser invariante ante inversión temporal.

El Hamiltoniano de espín que describe el espectro de RPE y las transiciones ENDOR de los primeros vecinos flúor alrededor de impurezas magnéticas (con $S'=1/2$) en sitios cúbicos está dado por:

$$H' = g_E \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}' + A \vec{I} \cdot \vec{S}' + H_{IHT} + H_{ZN} \quad (\text{ec. 2.10})$$

donde:

$$H_{IHT} = A_B \vec{I} \cdot \vec{S}' + A_F (3 S'_z I_z - \vec{S}' \cdot \vec{I})$$

$$H_{ZN} = -g_N \mu_N \vec{H} \cdot \vec{I} - g_{FN} \mu_N (3 I_z I_z - \vec{I} \cdot \vec{I})$$

El primer y segundo término de la ec. 2.10 describen las interacciones Zeeman electrónica e hiperfina del espín electrónico con el nuclear de la propia impureza, H_{IHT} corres-

ponde a la interacción hiperfina transferida y H_{zN} corresponde a la interacción zeeman nuclear de los iones flúor. La interacción Zeeman nuclear presenta un término anisotrópico pseudo-nuclear, anteriormente propuesto por Secemski y Low (1974). La dirección de cuantificación en la ec. 2.10 corresponde al eje impureza-ligando.

Debido a que la interacción Zeeman electrónica es el término de mayor magnitud en el hamiltoniano de espín, es conveniente cuantizar en la dirección de aplicación del campo magnético, de forma tal que los términos fuera de la diagonal en S puedan despreciarse en primer orden. El hamiltoniano correspondiente a los operadores rotados se escribe:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & g_E \mu_B H S'_z + A S'_z I_z - (g_E + g_F(3 \cos^2 \theta - 1)) \mu_{NH} I_z \\ & + g_F \mu_N \sin \theta \cos \theta H I_x + (A_E + A_F(3 \cos^2 \theta - 1)) S'_z I_z \\ & - 3 A_F \sin \theta \cos \theta S'_z I_x + \text{términos en } S_{\pm}. \end{aligned} \quad (\text{ec. 2.11})$$

donde θ es el ángulo que forma H con el eje impureza-flúor. La expresión para las frecuencias ENDOR se obtienen diagonalizando este hamiltoniano dentro de los subniveles $|m_E, m_I\rangle = |m_E, \pm\rangle$, obteniendo así:

$$\begin{aligned} \nu^2(M) = & \{ [g_E + g_F(3 \cos^2 \theta - 1)] \mu_{NH} - M [A_E + A_F(3 \cos^2 \theta - 1)] \}^2 \\ & + [3 \sin \theta \cos \theta (M A_F - g_F \mu_{NH})]^2 \end{aligned} \quad (\text{ec. 2.12})$$

Para H paralelo y perpendicular al eje TR-F-la frecuencia de transición ENDOR se expresa:

$$\begin{aligned} \nu_{\parallel}(M) &= (g_E + 2g_F) \mu_{NH} - M (A_E + 2A_F) = g_{\parallel} \mu_{NH} - M A_{\parallel} \\ \nu_{\perp}(M) &= (g_E - g_F) \mu_{NH} - M (A_E - A_F) = g_{\perp} \mu_{NH} - M A_{\perp} \end{aligned} \quad (\text{ec. 2.13})$$

donde hemos definido las cantidades $A_{//} = A_B + 2A_F$ y $A_{\perp} = A_B - A_F$ y análogamente para $g_{//}$ y g_{\perp} . La variación angular que acompaña al parámetro A_F es la misma que la correspondiente a una interacción dipolo-dipolo, estando esta magnitud incluida en el parámetro A_F . Llamando A_d a esta contribución dipolar podemos descomponer el parámetro mencionado en dos contribuciones: $A_F = A'_F + A_d$. La contribución dipolar ($A_d = g_E g_F \mu_B \mu_N / R^3$, donde g_E y g_F son los factores giromagnéticos electrónicos y nucleares respectivamente) corresponde a aproximadamente el 70% del total del parámetro A_F .

Las medidas realizadas en sitios trigonales de $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$ fueron obtenidas con el campo magnético orientado paralelo y perpendicular respectivamente al eje trigonal. En estos casos las frecuencias ENDOR pueden definirse como:

$$\begin{aligned} \nu_{//}(M) &= g_{//}^E \mu_N H - M A_{//} \\ \nu_{\perp}(M) &= g_{\perp}^E \mu_N H - M A_{\perp} \end{aligned} \quad (\text{ec. 2.14})$$

siendo $A_{//} = A_B + 2 A'_F + 2 A_{d//}$ y

$$A_{\perp} = A_B - A'_F - A_{d\perp}$$

con $A_{d,j} = g_E^E g_F^E \mu_B \mu_N / R^3$ ($j=//$ o \perp)

b) Segundos vecinos flúor:

La simetría puntual de los segundos vecinos flúor, para sitios en los cuales la TR posee simetría cúbica es C_{1h} . El H_{HHT} refleja esta simetría más baja mediante cinco parámetros ajustables:

$$\begin{aligned} H_{\text{HHT}} = & A_B \vec{S} \cdot \vec{I} + A_F (3S_z I_z - \vec{S} \cdot \vec{I}) + B_1 S_x I_x \\ & + B_2 S_x I_z + B_3 S_z I_x \end{aligned} \quad (\text{ec. 2.15})$$

donde el eje z es paralelo a la ligadura impureza-flúor (Fig. 3.3).

c) Vecinos más distantes:

En los espectros ENDOR se observan también líneas correspondientes a iones flúor pertenecientes a la tercera y cuarta esferas de coordinación. Estas líneas son correctamente descritas en términos de un hamiltoniano de simetría axial, como es de esperar para una interacción del tipo dipolo-dipolo:

$$H_{HT} = A_F (3 S'_z I_z - S' \cdot I) \quad (\text{ec. 2.16})$$

En este capítulo hemos definido el sistema a estudiar al describir las energías de interacción (observables mediante espectroscopía de Resonancias Magnéticas) entre la impureza paramagnética y sus vecinos en la red cristalina hasta la cuarta esfera de coordinación. Los diferentes parámetros físicos involucrados (g_S , g_F , A_S , A_F , B_1 , B_2 , B_3) caracterizan el sistema ión-ligando y son los datos deducidos del experimento que permiten verificar la validez de las teorías ab-initio que intentan describir esas interacciones.

CAPITULO 3

CALCULO DE DISTORSIONES Y DEFORMACIONES INDUCIDAS POR PRESION ALREDEDOR DE IMPUREZAS DE TIERRAS RARAS EN FLUORITAS

3.1) INTRODUCCION:

El conocimiento de las posiciones de equilibrio de los iones alrededor de impurezas magnéticas, como así también el cambio de estas posiciones con la aplicación de presión, es necesario para una adecuada descripción de interacciones microscópicas de la impureza con su entorno tales como campo cristalino y su cambio con presión, interacción espín-red e interacciones hiperfinas.

Los métodos usuales (Rayos X, difracción de electrones, dispersión de neutrones) para determinar estructuras de cristales no resultan eficientes para el estudio de las posiciones de los átomos alrededor de defectos puntuales. Esto se debe, en nuestro caso, a que las concentraciones de impurezas son bajas ($\leq 0.1\%$), están distribuidas al azar y a que se forman distintas clases de defectos debido, por ejemplo, a varios tipos de compensación de carga posibles. En el estudio de este problema ha resultado de gran valor el desarrollo de modelos de cálculo numérico para la simulación de cristales iónicos (Axe, 1965; Ivanenko y Malkin, 1970;

Catlow, 1980; Kimble et al., 1982; Vempanti y Jacobs, 1983; Tovar et al., 1983; Pooke y Devine, 1984).

Básicamente estos modelos consisten en describir las interacciones entre los iones del cristal a través de potenciales del tipo Born-Mayer a los que se suman interacciones electrostáticas. A partir de aquí pueden obtenerse expresiones para magnitudes físicas como: 1) energía de cohesión, 2) constantes elásticas y 3) propiedades dieléctricas. Estas magnitudes son función de los parámetros del modelo (3.2) que caracterizan las interacciones entre los iones. Estos parámetros pueden obtenerse de cálculos ab-initio (Malkin, 1969; Catlow y Hayns, 1972) o bien a partir de las magnitudes físicas mencionadas (Axe, 1965; Dickens y Hutchings, 1978; Vempanti y Jacobs, 1983). En este trabajo hemos optado por esta última posibilidad siempre que existiesen datos experimentales de los cuales fuesen derivables los parámetros de interés.

En este trabajo utilizamos la palabra "distorsión" para referirnos al movimiento de los iones originado por la presencia de la impureza (sin presión) y "deformación" para el desplazamiento de los mismos debido a la aplicación de presión exterior.

Al introducir una impureza en la red cristalina se producen cambios en las constantes de fuerza interiónicas que ocasionan la distorsión de la red en el entorno del defecto. Estos cambios en las constantes de fuerza son originados: 1) por la diferencia de tamaño entre la impureza de TR y el metal al cual ésta reemplaza y 2) por las dife-

rencias en las interacciones electrostáticas de la red con impureza respecto de la red pura (esta contribución es muy importante cuando la carga neta de la impureza es diferente de la del metal al cual ésta reemplaza).

El cálculo de las distorsiones de la red alrededor del defecto puede realizarse minimizando la expresión de la energía total respecto de las posiciones de los iones. Para realizar esto consideramos una zona de iones móviles (alrededor del defecto) y fijamos el resto del cristal en las posiciones de la red pura. La expresión de la energía a minimizar y algunos detalles del método numérico utilizado para sistemas en los que la impureza ocupa sitios de simetría cúbica en redes fluorita es desarrollado en la sección 3.3 de este capítulo.

En estas nuevas posiciones de equilibrio las relaciones tensión-deformación serán diferentes de las que caracterizan a la red sin impureza. El cálculo de las deformaciones locales alrededor de impurezas de TR ocupando sitios de simetría cúbica es el tema de la sección 3.4.

A continuación (3.5) citaremos algunos resultados experimentales (Campo Cristalino en $Gd^{3+}:MF_2$ y $Eu^{2+}:MF_2$, Parámetros Superhiperfinos en $Gd^{3+}:CaF_2$ y sus dependencias con la aplicación de presión hidrostática) en cuya interpretación se muestra la necesidad de incluir efectos de distorsiones y deformaciones locales. El uso de los valores calculados permite obtener una imagen coherente entre los resultados experimentales sin presión y los correspondientes con presión aplicada.

Una situación particular se presenta cuando impurezas de Tierras Raras trivalentes reemplazan sustitucionalmente al metal divalente en redes del tipo MF_2 . En este caso la compensación de carga puede realizarse a través de la incorporación de iones F^- en sitios intersticiales. Si el F^- ingresa en una celda próxima a la impureza, se originan sitios tetragonales o trigonales según sea la ubicación del flúor intersticial. Un estudio de la estabilidad relativa de estos sitios (tetragonales versus trigonales) en función del tamaño de la impureza de TR ha sido realizado por Kimble et al. (1982). Estos autores, sin embargo, no han publicado las distorsiones calculadas alrededor de los defectos. En la sección (3.6) presentamos un modelo sencillo de cálculo que permite estimar las posiciones de los primeros vecinos a la impureza y al flúor intersticial. El cálculo es comparado con resultados derivados de experimentos ENDOR.

Los resultados de este capítulo han sido aplicados al estudio de impurezas de Tierras Raras en cristales con estructura fluorita: CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 y BaF_2 . Otros cristales con estructura fluorita como HgF_2 , $SrCl_2$, $BaCl_2$, ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 y UO_2 son susceptibles de ser estudiados con los mismos modelos presentados aquí.

3.2)

PARAMETROS DEL MODELO:

El cálculo de propiedades estáticas (parámetro de red) y dinámicas (constantes elásticas y propiedades ópticas entre otras) de cristales iónicos puede reproducirse adecua-

damente (Pooke y Devine, 1984) mediante la proposición de potenciales de interacción repulsiva entre pares de iones y considerando, además, las contribuciones electrostáticas correspondientes. Los parámetros que caracterizan estas interacciones pueden ajustarse a partir de las magnitudes físicas mencionadas. En esta sección detallaremos el método utilizado para la selección de los parámetros del modelo de distorsiones y deformaciones alrededor de impurezas de TR en fluoritas.

El cálculo de distorsiones y deformaciones fue realizado en el marco de un modelo de capas (Axe, 1965) en el cual cada ión está descrito por un núcleo que comprende el núcleo propiamente dicho y los electrones más internos, y una cáscara que representa a los electrones más externos, de cargas $X|e|$ e $Y|e|$ respectivamente (Fig. 3.1), siendo $|e|$ el valor absoluto de la carga del electrón. La magnitud $Z=(X+Y)$ fue fijada igual a la valencia entera del ión correspondiente.

La estructura fluorita (MF_2) consiste de tres subredes FCC interpenetradas, una formada por cationes divalentes M^{2+} y dos subredes no equivalentes de F^- , cada una de las cuales posee una constante de red a . Cada flúor está rodeado por cuatro metales primeros vecinos y seis flúores segundos vecinos, distantes $r' = \sqrt{3}/4 a$ (M-F) y $r = 1/2 a$ (F-F) respectivamente entre sí (Fig. 3.2).

Parámetros repulsivos en las redes puras:

La energía de cohesión E_{tot} por celda unidad para el

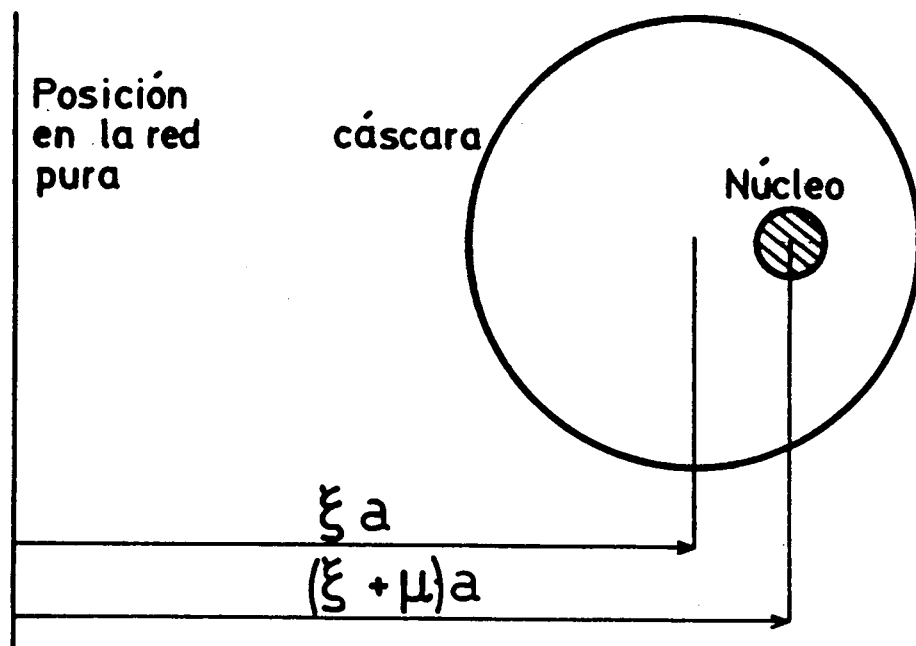


FIG. 3.1: Posiciones de equilibrio para la cáscara y el núcleo de los iones que rodean a la impureza en el modelo de capas (a es el parámetro de red).

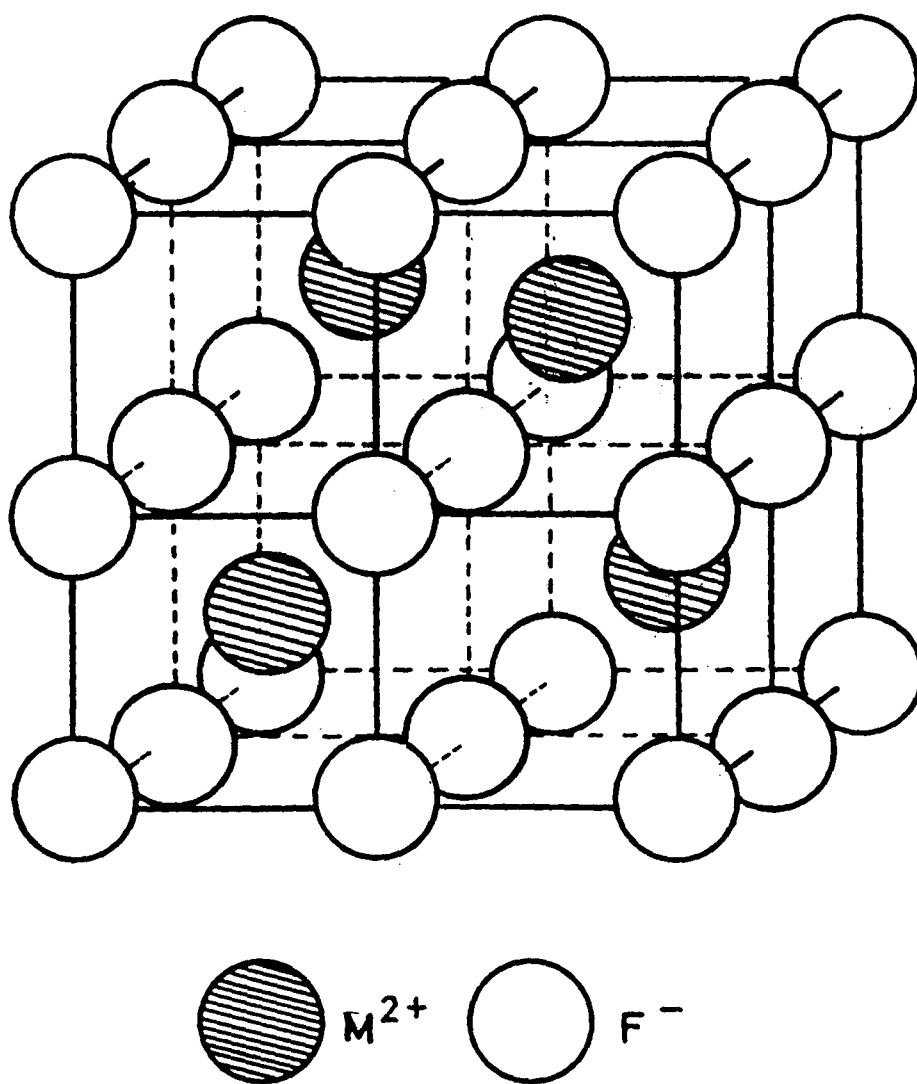


FIG. 3.2: La estructura fluorita. Cada metal está rodeado por ocho flúores en las esquinas de un cubo y cada flúor por cuatro metales en las esquinas de un tetraedro. La distancia entre flúores es $a/2$, siendo a el parámetro de red.

crystal puro posee las siguientes contribuciones (Axe, 1965):

$$E_{tot} = E_{coul} + E_{rep} \quad (\text{ec. 3.2.1})$$

donde:

$$E_{coul} = p_M Z_M Z_F e^2/r$$

$$E_{rep} = 8 \phi^{MF}(r') + 6 \phi^{FF}(r)$$

E_{coul} es la energía Coulombiana, siendo $p_M = 5.8183$ la constante de Madelung (Tosi, 1964) y Z_M y Z_F son las cargas netas del M^{2+} y F^- respectivamente. En E_{rep} están incluidas las interacciones entre primeros vecinos (M-F, representadas por ϕ^{MF}) y segundos vecinos (F-F, representadas por ϕ^{FF}) respectivamente. Cuando las distancias entre los iones corresponden a las de la red pura la energía de cohesión (ec. 3.2.1) toma su mínimo valor. Esto puede expresarse como:

$$B_1 + B_2 - 1/3 p_M Z_M Z_F = 0 \quad (\text{ec.3.2.2})$$

donde:

$$B_1 = \frac{1}{2} \frac{a^3}{e^2} \left. \frac{1}{r'} \frac{\partial \phi^{MF}}{\partial r'} \right|_{r' = \frac{\sqrt{3}}{4} a}$$

$$B_2 = \frac{1}{2} \frac{a^3}{e^2} \left. \frac{1}{r} \frac{\partial \phi^{FF}}{\partial r} \right|_{r = \frac{1}{2} a}$$

Notemos que la ec. 3.2.2 se cumple para $r' = \sqrt{3}/4a$ y $r = 1/2a$ y brinda, por lo tanto, una relación entre el parámetro de red a y las constantes de fuerza B_1 y B_2 .

Las constantes elásticas pueden relacionarse con las fuerzas microscópicas entre los iones del cristal. Estas expresiones han sido dadas por Srinivasan (1968) y son las

siguientes:

$$C_{11}/(16e^2/a^3) = (A_1 + 2 B_1)/12 + A_2/4 + 1.52526 \quad (\text{ec.3.2.3})$$

$$C_{12}/(16e^2/a^3) = A_1/12 - B_1/3 - B_2/4 - 2.7022$$

donde:

$$A_1 = \frac{1}{2} \frac{a^3}{e^2} \left. \frac{\partial^2 \phi^{vw}}{\partial r'^2} \right|_{r' = \frac{\sqrt{3}}{4} a}$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \frac{a^3}{e^2} \left. \frac{\partial^2 \phi^{rr}}{\partial r} \right|_{r = \frac{1}{2} a}$$

El valor de la constante elástica C_{44} , en este esquema, aporta no sólo otro dato experimental, sino también otras incógnitas (Srinivasan, 1968), por lo cual no será usada en la determinación de los parámetros repulsivos.

Nos interesa conocer los parámetros: B_1 , A_1 , B_2 , A_2 (derivadas primeras y segundas de los potenciales repulsivos M-F y F-F). Las ecuaciones 3.2.2. y 3.2.3 no permiten determinar en forma unívoca estos cuatro parámetros. Una manera de eliminar esta indeterminación es proponer una forma funcional para ϕ^{FF} que relacione B_2 con A_2 (Axe, 1965). Si $\phi^{FF} = KR^{-N_2}$ con $N_2=9$ (Axe, 1965) encontramos que la fuerza entre flúores es repulsiva para distancias $\sim 2.7a$ y pasa a ser atractiva a distancias mayores ($\sim 3a$). Una fuerza atractiva entre flúores podría entenderse a través de una interacción de Van der Waals ($\sim R^{-6}$) preponderante sobre la interacción repulsiva a distancias mayores (Catlow, 1977). Esto nos conduce a proponer dos valores para los exponentes: $N_2=9$ para CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 y EuF_2 y $N_2=6$ para PbF_2 y BaF_2 . A

partir de esta suposición pueden determinarse los valores para las derivadas primera y segunda del potencial M-F. Los parámetros A_1 y B_1 no cambian significativamente (los cambios son menores del 10%) si suponemos otro valor para el exponente N_2 de la interacción F-F. Esto se debe a que la interacción entre los segundos vecinos es un orden de magnitud menor que la correspondiente entre primeros vecinos (M-F).

Los parámetros obtenidos (A_1, B_1) corresponden a las posiciones de equilibrio de la red pura. Al introducir una impureza en la red estas posiciones cambian significativamente, y es necesario tener en cuenta las modificaciones que estas nuevas posiciones inducen en las constantes de fuerza. Esto puede hacerse proponiendo una forma funcional para la interacción entre los primeros vecinos (M-F):

$$\phi^{MF} = A_{+-} \exp(-r/\rho_{+-}) \quad (\text{ec. 3.2.4})$$

Los valores de A_{+-} y ρ_{+-} (Tabla 3.1) se obtienen a partir de los parámetros A_1 y B_1 .

A pesar que la interacción F-F representa una contribución pequeña en la descripción de las constantes elásticas y de fuerza del cristal retuvimos en el cálculo las interacciones entre segundos vecinos. Utilizando la condición de equilibrio (ec. 3.2.2) y las expresiones para C_{11} y C_{12} obtenemos:

$$A_2 - B_2 = (a^4/4e^2) (C_{11} - C_{12}) - 9.154 \quad (\text{ec. 3.2.5})$$

Un ajuste aproximado de los valores experimentales corres-

TABLA 3.1
=====

Cantidades utilizadas en el cálculo de distorsiones

	CdF2	CaF2	SrF2	PbF2	BaF2
a_0 (Å)	5.3645 ^a	5.4465 ^b	5.7808 ^c	5.902 ^d	6.1787 ^c
C_{11} (10^{11} dyn/cm ²)	19.79 ^a	17.124 ^e	12.87 ^f	10.91 ^d	9.810 ^g
C_{12} (10^{11} dyn/cm ²)	7.294 ^a	4.675 ^e	4.748 ^f	5.45 ^d	4.481 ^g
A_{+-} (eV) ^h	7834.9	1917.8	3102.2	4245.6	5251.4
ρ_{+-} (Å) ^{o h}	0.2334	0.2805	0.2793	0.2763	0.2792
α_F (Å) ^{o 3}	0.80 ^h	0.74 ⁱ	0.77 ⁱ	0.80 ^h	0.87 ⁱ
α_M (Å) ^{o 3}	1.33 ^j	1.01 ^k	1.52 ^k	3.41 ^l	2.23 ^k
Y_F^m	-2.4	-2.4	-2.4	-2.4	-2.4
Y_M^m	-5.45 ^h	-4.35 ^m	-4.95 ^m	-6.35 ^h	-5.65 ^m

a) Perderson y Brewer, 1977
b) Batchelder y Simmons, 1964
c) Fainstein et al., 1982
d) Dickens y Hutchings, 1978
e) Ho y Ruoff, 1967;1968
(Extrapolado a 4 K)
f) Gerlich, 1964 b

g) Gerlich, 1964 a
h) Ver texto
i) Sharma et al., 1977
j) Bosomworth, 1967
k) Lowndess, 1969
l) Samara, 1976
m) Dick, 1966

pendientes a la ec. 3.2.5 fue obtenido a partir del potencial $\phi^{FF} = A_{--} \exp(-r/\rho_{--}) - C_{--}/r^6$ con $A_{--} = 3626$ eV, $\rho_{--} = 0.27538$ y $C_{--} = 144$ eV \AA^6 . Esta forma analítica para ϕ^Z fue utilizada en el cálculo.

Parámetros repulsivos TR-F:

Otro dato necesario para calcular las distorsiones es la interacción repulsiva entre la impureza de TR y los aniones. Para este potencial repulsivo, ϕ^{TF} , hemos propuesto una forma funcional del tipo:

$$\phi^{TF} = A_{+-}^* \exp(r/\rho_{+-}^*)$$

A partir de las constantes elásticas y el parámetro de red de EuF_2 podemos determinar A_{+-}^* y ρ_{+-}^* para la interacción Eu-F. A fin de evaluar los parámetros que describen el potencial de corto alcance entre impurezas TR^{2+} y los ligantes flúor hemos procedido de igual manera que lo realizado por Fainstein et al., (1982). A partir de datos cristalográficos de difloruros de TR correspondientes a SmF_2 , EuF_2 e YbF_2 (Petzel y Greis, 1976; Stezowski y Eick, 1970; Fainstein et al., 1982), hemos interpolado valores para B_2 y usando la ec. 3.2.2 determinamos los correspondiente valores para B_1 . Suponiendo el mismo valor de ρ_{+-}^* que el deducido para EuF_2 , hemos determinado valores de A_{+-}^* para las restantes TR^{2+} .

A partir de experimentos de relajación dieléctrica, Kimble et al. (1982) han obtenido valores de los parámetros repulsivos en el caso de fluoritas conteniendo impurezas de

Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, y Tb³⁺. Los valores de A₊₋^{*} para otras impurezas trivalentes han sido extrapolados suponiendo una relación entre A₊₋^{*} y los radios iónicos r_i de la TR (Shanon y Prewitt, 1969) dada por:

$$A_{+-}^* \propto \exp [(r_i + r_f) / \rho_{+-}^*] / (r_i + r_f) \quad (\text{ec. 3.2.6})$$

donde r_f es el radio iónico del F⁻; ρ₊₋^{*} = 0.29978 fue usado para todas las TR³⁺ de igual manera que lo propuesto por Kimble et al. Los resultados se dan en la Tabla 3.2. La forma funcional de la ec. 3.2.6 es consistente con distancias a los ligantes iguales a la suma de los radios iónicos (r_i+r_f) si la interacción de corto alcance entre flúores no es considerada.

Otros parámetros del modelo de capas:

Otros parámetros intervinientes en las interacciones electrostáticas del modelo de capas propuesto son las cargas Y_{lel} y X_{lel} de las cáscaras y núcleos respectivamente y las polarizabilidades electrónicas de los iones. Los valores de Y para los iones F⁻, Ca²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺ fueron tomados iguales a los valores citados por Dick (1966) para los gases raros isoelectrónicos. A partir de los valores obtenidos por Dick interpolamos Y de acuerdo al número atómico para los restantes iones. Los valores de X fueron obtenidos de la relación Z = X+Y siendo Z la valencia del ión en cuestión.

Para las polarizabilidades utilizamos los valores obtenidos por Sharma et al. (1976) para CaF₂, SrF₂ y BaF₂. Para

TABLA 3.2

=====

Potenciales repulsivos $\phi^{IF} = A_{+-}^* \exp(-r/\rho_{+-}^*)$ para las interacciones TR-F. ($\rho_{+-}^* = .2770$ y $\rho_{+-}^* = .2997A$ para TR2+ y TR3+ respec.)

Impureza	* (a) A ₊₋	Impureza	* (b) A ₊₋
Ce2+	4662.1	Ce3+	2963.8
Pr2+	4363.0	Pr3+	2813.4
Nd2+	4118.8	Nd3+	2691.0
Sm2+	3693.2	Sm3+	2488
Eu2+	3525.5	Eu3+	2408
Gd2+	3336.5	Gd3+	2349
Tb2+	3149.2	Tb3+	2251
Dy2+	3003.6	Dy3+	2174.0
Ho2+	2870.3	Ho3+	2101.2
Er2+	2761.9	Er3+	2035.9
Tm2+	2645.3	Tm3+	1977.6
Yb2+	2565.8	Yb3+	1925.8

a) Ver texto.

b) Tovar et al., 1983

TABLA 3.3

=====

Polarizabilidad, α (TR), y carga de la cáscara, Y(TR), de TR³⁺.

Impureza	α (TR) (A ³) (a)	Y(TR) (b)
Ce ³⁺	1.35	-5.84
Pr ³⁺	1.29	-5.88
Nd ³⁺	1.23	-5.92
Sm ³⁺	1.11	-6.00
Eu ³⁺	1.04	-6.04
Gd ³⁺	1.01	-6.08
Tb ³⁺	0.97	-6.12
Dy ³⁺	0.94	-6.16
Ho ³⁺	0.90	-6.19
Er ³⁺	0.86	-6.23
Tm ³⁺	0.83	-6.27
Yb ³⁺	0.80	-6.31

=====

(a) Saxena y Fraga, 1972

(b) Obtenido de los valores citados por Dick, 1966 interpolando en función del número atómico. Los valores para la carga del núcleo (X |e|) se obtienen de la relación X+Y = 3.

CdF₂ y PbF₂ hemos usado el valor promedio de la polarizabilidad del flúor obtenido de los valores de Sharma et al. (1977) para las restantes redes fluorita. Las polarizabilidades de los metales fueron obtenidas a partir de la relación de Clausius-Mossotti:

$$\alpha_M + \alpha_F = \left(\frac{3}{16} \frac{a^3}{\pi} \right) [(\epsilon_\infty - 1)/(\epsilon_\infty + 2)] \quad (\text{ec. 3.2.7})$$

donde ϵ_∞ corresponde al valor de la constante dieléctrica a alta frecuencia. Para las polarizabilidades de las TR intervinientes en el cálculo de distorsiones en sitios no cúbicos, empleamos los valores calculados por Saxena y Fraga (1972) (Tabla 3.3).

3.3) CALCULO DE DISTORSIONES EN SITIOS CUBICOS:

Los espectros de RPE y ENDOR de impurezas de Tierras Raras en cristales fluorita indican la presencia de sitios en los cuales la impureza posee un entorno cristalino cúbico (O_h). La simetría O_h del sitio es compatible con desplazamientos radiales de los iones vecinos. Para los primeros vecinos a la impureza, al igual que todos los metales divalentes, los desplazamientos radiales son los únicos que preservan la simetría cúbica. Sin embargo, éste no es necesariamente el caso para algunas esferas de coordinación de flúor más distantes, para las cuales otros desplazamientos, perpendiculares a los radiales, están permitidos preservando aún la simetría cúbica del ión paramagnético. Este efecto ha

sido observado sólo para la segunda esfera de coordinación de flúores a través del ajuste del espectro ENDOR con un hamiltoniano de tipo axial (Baker y Wood, 1979; Ramos et al., 1985). Para esta esfera de coordinación el ángulo β (Fig. 3.3) entre el vector posición de un flúor y la dirección $\langle 001 \rangle$ más cercana puede variar preservando la simetría O_h de la impureza. Este grado de libertad en la segunda esfera de coordinación de flúores fue permitido en nuestro programa de cálculo.

El cálculo consiste en minimizar la energía del cristal con impureza en función de la posición y polarización de los iones comprendidos en las ocho primeras esferas de coordinación, permitiendo de esta manera el desplazamiento de las cuatro esferas de flúor observadas en los espectros ENDOR.

En la expresión de la energía hemos considerado interacciones repulsivas y electrostáticas originadas en cargas extra en forma exacta desarrollando las interacciones electrostáticas residuales hasta segundo orden en las distorsiones. La minimización exacta del potencial propuesto es de fundamental importancia en el caso de sustitución heterovalente (Tovar et al., 1983), donde las distorsiones pueden alcanzar valores cercanos al 10% de las distancias originales a los primeros vecinos.

El mínimo de energía fue determinado mediante desarrollos armónicos del potencial alrededor de las posiciones de equilibrio de la red calculadas en el paso anterior, partiendo de las posiciones de equilibrio de la red pura. A tal fin se calcularon las derivadas primera y segunda respecto

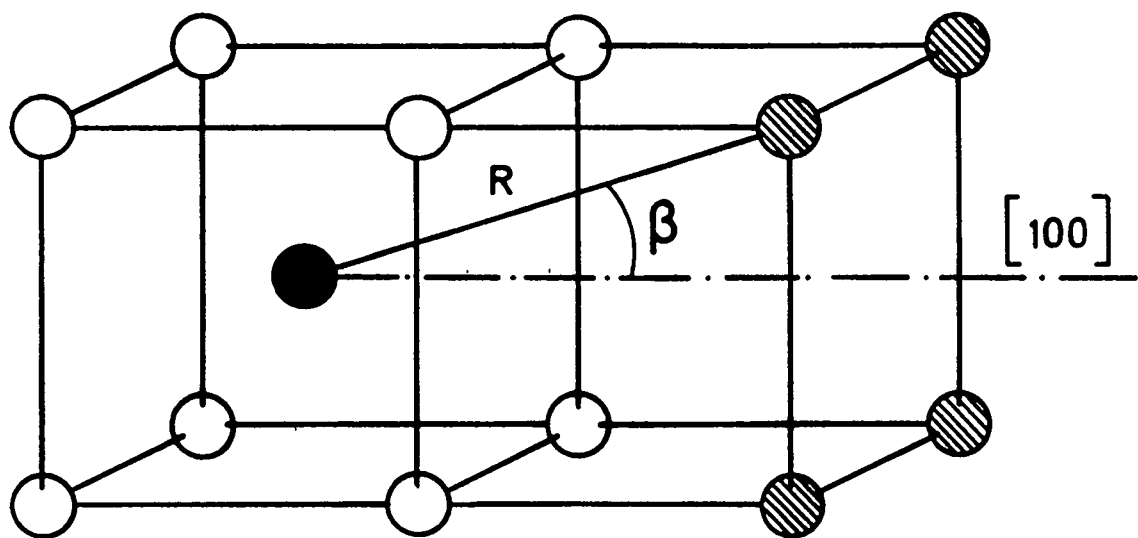


FIG. 3.3: Primeros y segundos vecinos flúor (círculos blancos y sombreados respectivamente) a la impureza magnética (círculo negro) en cristales fluorita.

de todos los parámetros intervinientes (20) en forma analítica determinando las distorsiones mediante el método de Newton-Raphson generalizado a varias variables. Las distorsiones y polarizaciones obtenidas en la primera iteración corresponden a la "aproximación armónica" a la energía total y fue el método utilizado por Fainstein et al. (1982) e Ivanenko y Malkin (1970) en el tratamiento del problema. Para impurezas trivalentes las distorsiones calculadas en la primera iteración resulta sobreestimada (overshooting). Este efecto es claramente visualizable en la Fig. 3.4 donde se observa que la aproximación armónica al potencial realizada alrededor de las posiciones de la red pura resulta en una sobreestimación de las distorsiones. Si continuamos el proceso iterativo a partir de estas posiciones calculadas no se obtiene la convergencia deseada a la configuración de mínima energía. A fin de evitar este problema dividimos los parámetros calculados en la primera iteración por un factor 2. En todos los casos los parámetros finales son obtenidos en cinco iteraciones. La rapidez en la convergencia se debe al método utilizado (Newton-Raphson) y a la naturaleza particular del problema: cálculo de distorsiones en sitios cúbicos.

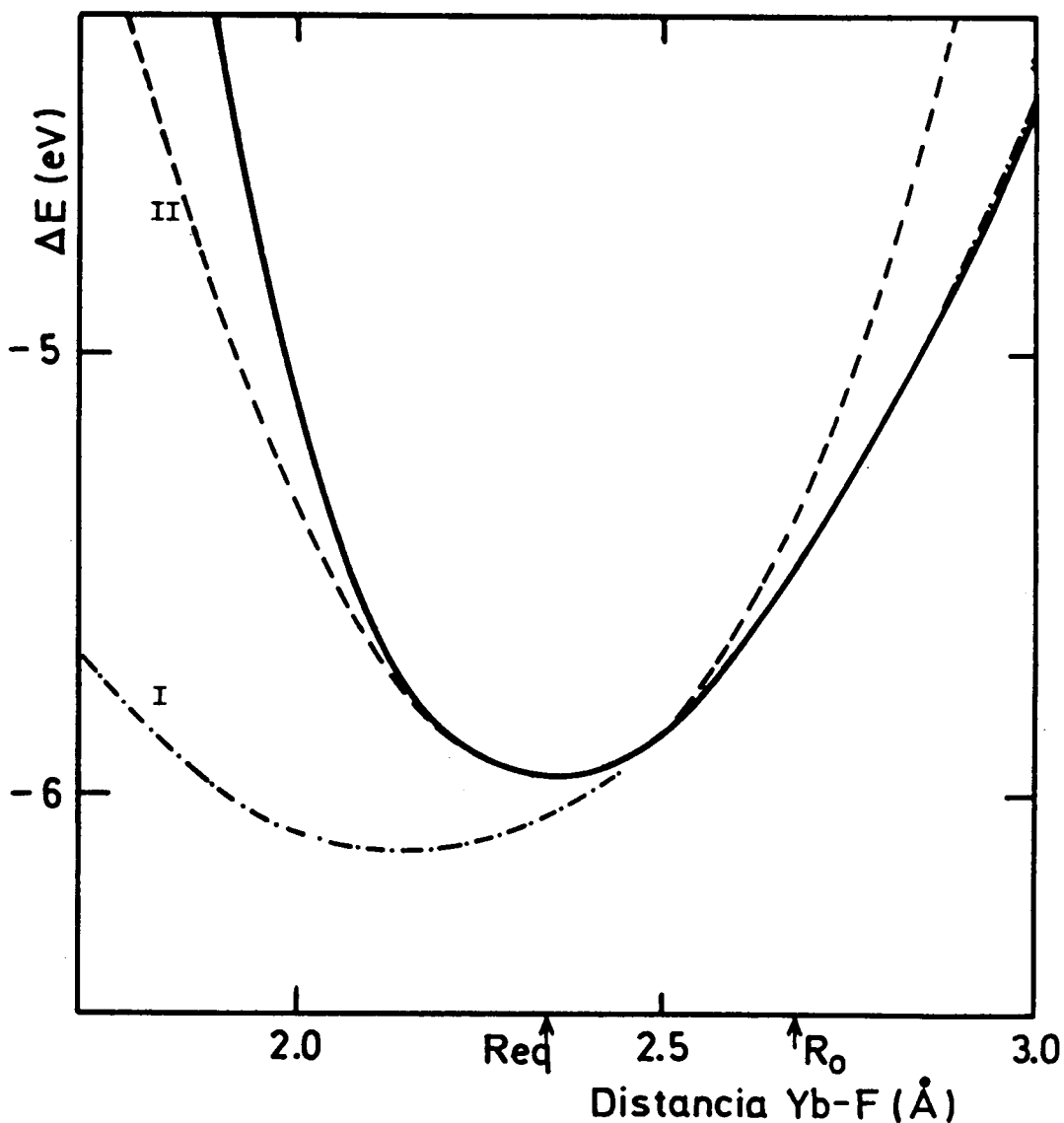


FIG. 3.4: Cambio en la energía (ΔE) producido por la inclusión de Yb^{3+} en BaF_2 graficado en función de la posición de los iones F^- (línea llena). En la misma figura se muestran dos aproximaciones armónicas al potencial: I) alrededor de la posición en la red pura (R_0) y II) de la posición de equilibrio (R_{eq}). Pueden observarse los errores en la estimación de la posición de equilibrio y la curvatura del potencial debidas a la aproximación I.

3.3.1) EXPRESION DE LA ENERGIA A MINIMIZAR: SITIOS CUBICOS

Para distorsiones radiales las posiciones de las cáscaras y los núcleos de los iones alrededor de la impureza están dadas por:

$$\begin{aligned} \vec{R}_{i,g}^c &= (R_i^0 + \xi_i^{\parallel} a) \hat{r}_{i,g}^{\parallel} \equiv \vec{R}_{i,g}^0 + \xi_i^{\parallel} a \hat{r}_{i,g}^{\parallel} \\ \vec{R}_{i,g}^n &= [R_i^0 + (\xi_i^{\parallel} + \mu_i^{\parallel}) a] \hat{r}_{i,g}^{\parallel} = \vec{R}_{i,g}^c + \mu_i^{\parallel} a \hat{r}_{i,g}^{\parallel} \end{aligned} \quad (\text{ec.3.3.1.1})$$

donde R_i^0 es la distancia a la i -ésima esfera de coordinación en la red pura, $\xi_i^{\parallel} a$ y $\mu_i^{\parallel} a$ son distorsiones radiales inducidas por la presencia de la impureza y $\hat{r}_{i,g}^{\parallel}$ es un versor paralelo a la dirección del g -ésimo ión de la i -ésima esfera de coordinación en la red pura. Además de estas distorsiones radiales, para la tercera esfera de coordinación (segunda esfera de coordinación de flúores) permitimos distorsiones angulares de manera que la posiciones para estos iones puede expresarse:

$$\begin{aligned} \vec{R}_{3,g}^c &= (R_3^0 + \xi_3^{\parallel} a) \hat{r}_{3,g}^{\parallel} + \xi_3^{\perp} a \hat{r}_{3,g}^{\perp} \\ \vec{R}_{3,g}^n &= [R_3^0 + (\xi_3^{\parallel} + \mu_3^{\parallel}) a] \hat{r}_{3,g}^{\parallel} + (\xi_3^{\perp} + \mu_3^{\perp}) a \hat{r}_{3,g}^{\perp} \end{aligned} \quad (\text{ec.3.3.1.2})$$

La energía de cohesión del cristal con impureza puede expresarse como:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{coul}} \quad (\text{ec.3.3.1.3})$$

E_{rep} corresponde a interacciones repulsivas de corto alcance

considerada efectiva hasta segundos vecinos a los aniones y actuante entre las cáscaras de los iones. E_{coul} es la energía electrostática. En E_{coul} hemos considerado las siguientes interacciones:

$$E_{coul} = E_q + E_{pol} + E_{dd}$$

E_q corresponde a la interacción de la carga extra (en el caso de sustitución heterovalente) con los iones considerados móviles en el cálculo. E_{pol} es la energía correspondiente a la polarización de los iones, que resulta cuadrática en función del desplazamiento relativo entre la cáscara y el núcleo (Fainstein et al., 1982). E_{dd} es la aproximación armónica del potencial cristalino restante y corresponde a la interacción dipolo-dipolo entre los iones móviles en el cálculo. Esta aproximación armónica se realizó alrededor de los sitios de la red pura.

Las expresiones explícitas de los potenciales son las siguientes:

$$\begin{aligned} E_{rep} = & 8 \phi_{15,1}^{15} + 24 \phi_{12,2}^{12} + 48 \phi_{23,3}^{23} + 24 \phi_{34,4}^{34} + 24 \phi_{47,7}^{47} \\ & + 24 \phi_{25,5}^{25} + 24 \phi_{36,6}^{36} + 48 \phi_{66,6}^{66} + 24 \phi_{67,7}^{67} + 24 \phi_{68,8}^{68} \\ & + 48 \phi_{610,10}^{610} + 24 \phi_{612,12}^{612} + 24 \phi_{69,9}^{69} + 48 \phi_{611,11}^{611} + 8 \phi_{613,13}^{613} \\ & + 48 \phi_{610,10}^{610} + 24 \phi_{614,14}^{614} + 12 \phi_{11,1}^{11} + 24 \phi_{13,3}^{13} + 12 \phi_{15,5}^{15} \\ & + 24 \phi_{17,7}^{17} + 24 \phi_{13,3}^{13} + 24 \phi_{17,7}^{17} + 48 \phi_{15,5}^{15} + 48 \phi_{10,10}^{10} \\ & + 24 \phi_{15,5}^{15} + 24 \phi_{15,15}^{15} + 48 \phi_{10,10}^{10} + 24 \phi_{8,12}^{812} \end{aligned}$$

(ec. 3.3.1.4)

donde

$$\phi_{11,1}^{11} = A_{1-}^{*} \exp(-R_{11,1}^{*} / \rho_{1-}^{*}) \quad (\text{int. TR-F})$$

$$\phi_{11,1}^{11} = A_{1+} \exp(-R_{11,1}^{*} / \rho_{1+}) \quad (\text{int. M-F})$$

$$\phi_{i,j}^{FF} = A_{---} \exp(-R_{i,j}^{FF}/\rho_{---}) - C_{---}/(R_{i,j}^{FF})^6 \quad (\text{int. F-F})$$

siendo $R_{i,j}^{FF} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$. Los parámetros correspondientes a los potenciales ϕ^{IF} , ϕ^{MF} y ϕ^{FF} son los dados anteriormente en la sección 3.2. Las posiciones de los iones i, j se dan en la Tabla 3.4.

La expresión para E_q es:

$$E_q = q \sum_i N_i (Y_i/R_i^C + X_i/R_i^n) e^2 \quad (\text{ec.3.3.1.5})$$

donde q es la diferencia entre la valencia de la impureza y la correspondiente al metal al cual ésta reemplaza, N_i es el número de iones equivalentes en la i -ésima esfera de coordinación considerada móvil en el cálculo (Tabla 3.4).

La energía de polarización está dada por:

$$E_{pol} = \frac{e^2 a^2}{2} \sum_i N_i \frac{Y_i^2}{\alpha_i} [(\mu_i^{\parallel})^2 + (\mu_i^{\perp})^2] \quad (\text{ec.3.3.1.6})$$

donde Y_i es la carga de la cáscara de la i -ésima esfera de coordinación, α_i es la polarizabilidad electrónica de los mismos iones.

El desplazamiento de los iones respecto de las posiciones de equilibrio de la red pura puede considerarse, respecto de esta posición, como un dipolo eléctrico de magnitud:

$$\vec{d}_{i,g} = \vec{d}_{i,g}^{\parallel} + \vec{d}_{i,g}^{\perp}$$

donde $\vec{d}_{i,g}^{\parallel} = (Z_i \xi_i^{\parallel} + X_i \mu_i^{\parallel}) \hat{r}_{i,g}^{\parallel} a |e|$

$$\vec{d}_{i,g}^{\perp} = (Z_i \xi_i^{\perp} + X_i \mu_i^{\perp}) \hat{r}_{i,g}^{\perp} a |e|$$

siendo $Z_i = (X_i + Y_i)$; $\hat{r}_{i,g}^{\parallel}$ y $\hat{r}_{i,g}^{\perp}$ son versores en las

TABLA 3.4

=====

Posiciones de los iones $R=(X,Y,Z)$ intervinientes en el cálculo de distorsiones en sitios cúbicos (Todas en unidades de $a/4$, siendo a el parámetro de red) y número de iones equivalentes N_i

Ion	X	Y	Z	Tipo de ión	N_i
0	0	0	0	TR	1
1	1	1	1	F	8
2	2	2	0	M	24
3	3	1	3	F	24
4	0	4	0	M	6
5	3	3	1	F	24
6	2	4	2	M	24
7	1	5	1	F	24
8	3	3	3	F	8
9	4	4	0	M	12
10	3	5	1	F	48
11	2	6	0	M	24
12	3	5	3	F	24
13	4	4	4	M	8
14	5	5	1	F	24
15	1	7	1	F	24

NOTA: Otros iones equivalentes son obtenidos por la aplicación de las operaciones de simetría del grupo O_h .

direcciones de los desplazamientos. El primer término no nulo en el desarrollo multipolar de la energía electrostática residual (realizado alrededor de las posiciones de equilibrio de la red pura) corresponde a una interacción dipolo-dipolo de la forma:

$$E_{dd} = \sum_{i,j} \sum_{k,l,\alpha,\beta} \frac{\vec{d}_{i,k}^\alpha \cdot \vec{d}_{j,l}^\beta - 3 (\hat{n}_{ik,jl} \cdot \vec{d}_{i,k}^\alpha) (\hat{n}_{ik,jl} \cdot \vec{d}_{j,l}^\beta)}{\left| \vec{R}_{i,k}^0 - \vec{R}_{j,l}^0 \right|^3}$$

donde i, j indican las diferentes esferas de coordinación; k, l designan diferentes iones de una misma esfera de coordinación, extendiéndose de 1 a N_i la suma sobre k y de 1 a N_j la suma sobre l ; y $\hat{n}_{ik,jl}$ es un versor en la dirección que une el k -ésimo ión de la i -ésima esfera de coordinación con el l -ésimo ión de la j -ésima esfera de coordinación. Definiendo:

$$h_{i,j}^{\alpha\beta} = \sum_{k,l} \frac{\hat{r}_{i,k}^\alpha \cdot \hat{r}_{j,l}^\beta - 3 (\hat{n}_{ik,jl} \cdot \hat{r}_{i,k}^\alpha) (\hat{n}_{ik,jl} \cdot \hat{r}_{j,l}^\beta)}{\left| \vec{R}_{i,k}^0 - \vec{R}_{j,l}^0 \right|^3} \cdot a^3$$

podemos escribir en forma simplificada:

$$E_{dd} = \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} h_{i,j}^{\alpha\beta} d_i^\alpha d_j^\beta / a^3 \quad (\text{ec. 3.3.1.7})$$

donde

$$d_i^\alpha = \left| \vec{d}_{i,k}^\alpha \right| \quad \text{y} \quad d_j^\beta = \left| \vec{d}_{j,l}^\beta \right|$$

en la Tabla 3.5 se dan los valores de $h_{i,j}^{\alpha\beta}$.

TABLA 3.5

=====

Coeficientes de la interacción dipolo-dipolo para sitios cúbicos. El coeficiente correspondiente a $h^{\alpha,\beta}$ corresponde a la intersección de la columna I,α con la fila J,β . (La interacción es simétrica)

	111	211	311	411	511	611	711	811	911	3 ²
111	196.9	73.79	45.82	11.34	-10.00	-5.613	7.509	-3.859	-0.283	95.74
211		130.0	400.2	38.82	-103.4	22.07	29.84	6.284	-16.49	45.03
311			518.1	129.5	250.6	-77.94	-74.49	26.45	20.90	23.59
411				7.114	65.59	52.31	-38.42	12.07	13.73	181.3
511					282.3	362.6	177.8	82.39	-53.02	-192.0
611						168.4	273.6	165.1	88.41	-192.0
711							293.1	48.42	73.46	199.8
811								7.292	28.27	-49.05
911									16.25	-16.58
3 ²										384.2

Las ecuaciones a resolver para ξ_i y μ_i poseen la forma:

$$\phi \equiv \left. \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda_i} \right|_{\{\lambda_i\}} = 0 \quad (\text{ec.3.3.1.8})$$

donde $\{\lambda_i\} = \{\xi_i, \mu_i\}$. Estas ecuaciones fueron resueltas en forma iterativa desarrollando ϕ hasta primer orden en los parámetros λ_i a partir de las posiciones de equilibrio de la red pura: $\{\lambda_i\}=0$. En la k -ésima iteración la ecuaciones a resolver poseen la forma:

$$\left. \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda_i} \right|_{\{\lambda^{k-1}\}} + \sum_j \left. \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right|_{\{\lambda^{k-1}\}} (\lambda_j^{k-1} - \lambda_j^{k-1}) = 0$$

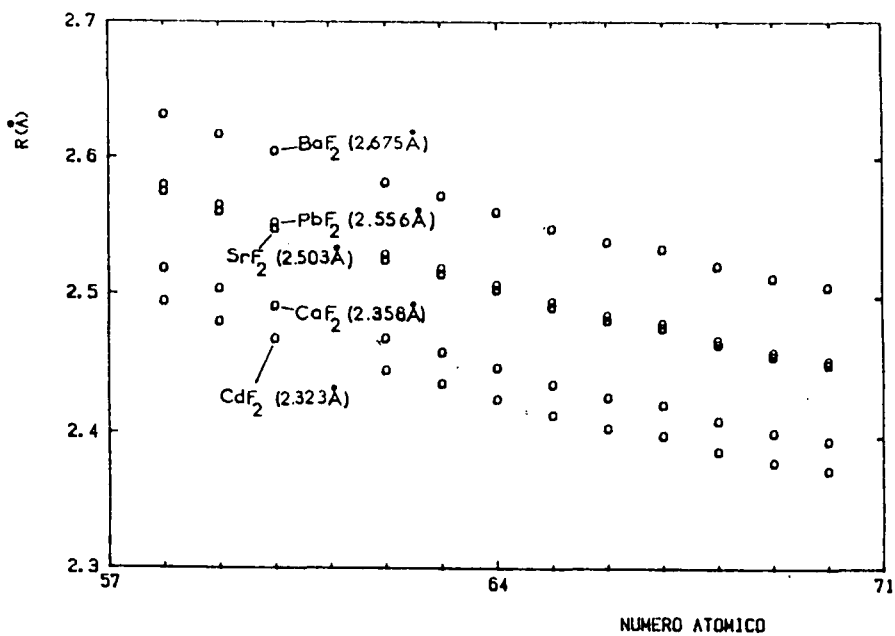
donde $\{\lambda^{k-1}\} = \{\xi^{k-1}, \mu^{k-1}\}$ y λ_j^{k-1} es el valor del j -ésimo parámetro en la k -ésima iteración.

Las posiciones calculadas para los núcleos de los primeros vecinos a la impureza (F^-) pueden verse en la Fig.3.5. En la Fig.3.6 se han graficado la magnitud de los dipolos inducidos sobre los primeros vecinos:

$$\vec{d} = -\gamma_F \mu_a e (|\vec{R}_i^0| / |\vec{R}_i^1|).$$

Las distorsiones calculadas para vecinos más distantes disminuye a medida que aumenta la distancia a la impureza. Los parámetros superhiperfinos para esferas de coordinación distantes brindan información sobre estas distorsiones. En este trabajo (Cap.5) hemos determinado estos parámetros para redes fluorita conteniendo impurezas de Tm^{2+} e Yb^{3+} . El análisis de estos datos experimentales indican una buena correlación con las magnitudes de las distorsiones calculadas.

DISTANCIA IMPUREZA-LIGANTE: TR2+



DISTANCIA IMPUREZA-LIGANTE: TR3+

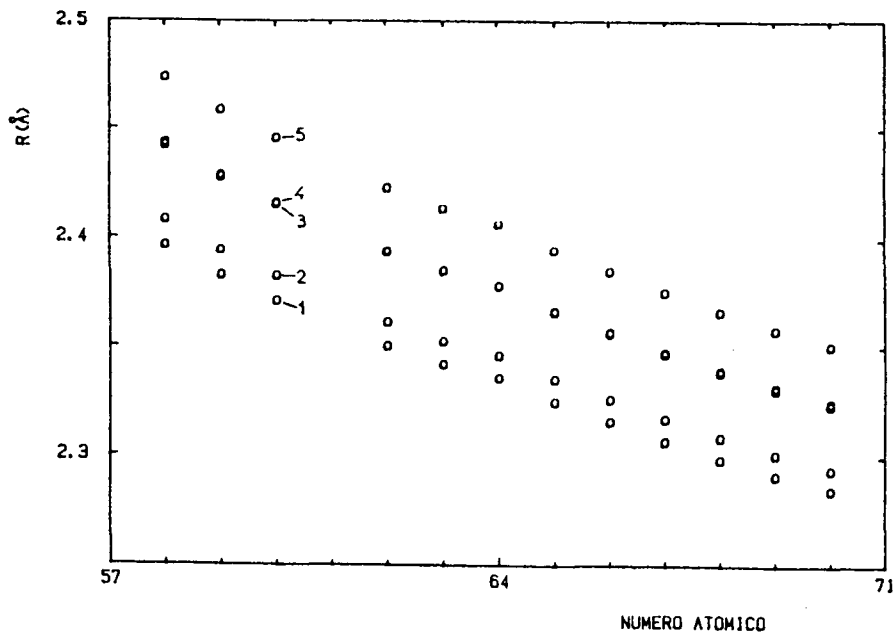
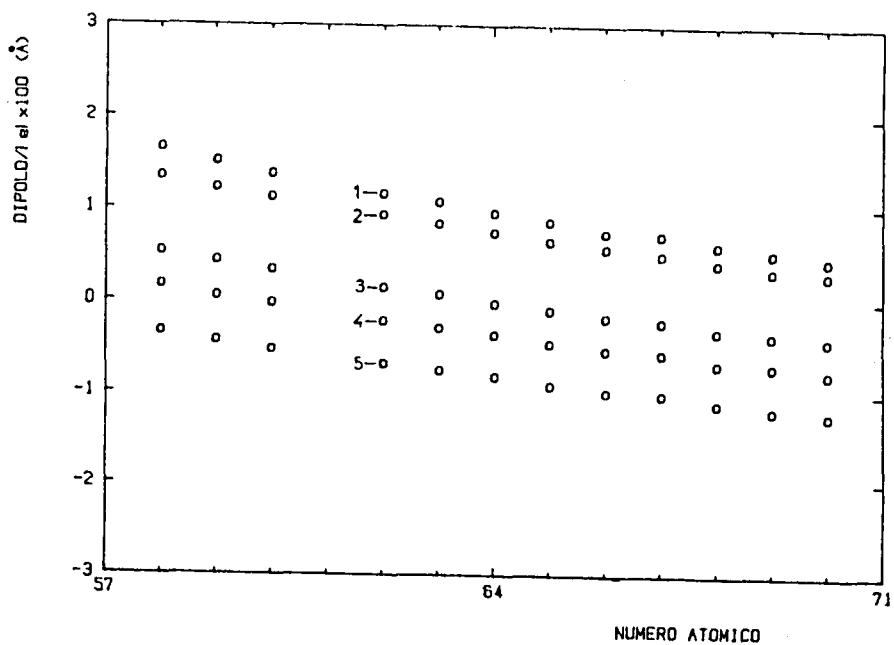


Fig. 3.5: Distancia impureza-ligante R . Los números en paréntesis corresponden a los valores de R en la red pura. En la Fig. inferior los números 1-5 designan las redes CdF_2 (1), CaF_2 (2), SrF_2 (3), PbF_2 (4) y BaF_2 (5).

DIPOLOS INDUCIDOS SOBRE LOS LIGANTES: TR2+



DIPOLOS INDUCIDOS SOBRE LOS LIGANTES: TR3+

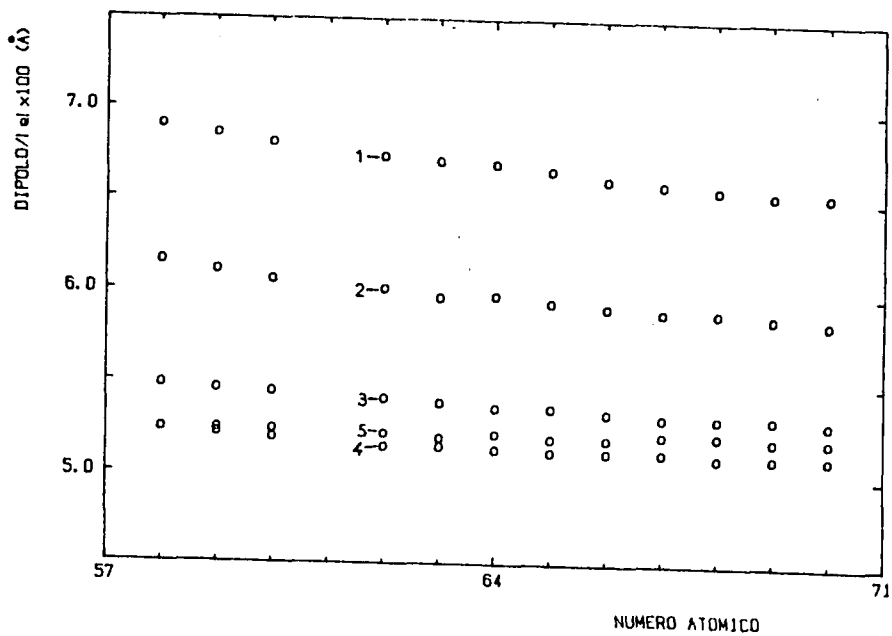


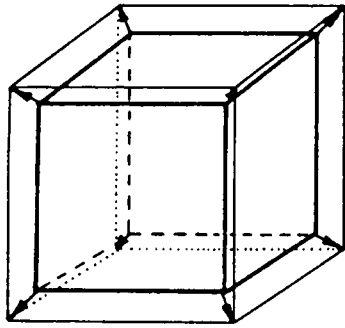
Fig. 3.6: Dipolos inducidos sobre la primera esfera de coordinación. Los números 1 a 5 designan las redes CdF₂, CaF₂, SrF₂, PbF₂ y BaF₂ respectivamente.

3.4) DEFORMACIONES LOCALES INDUCIDAS POR PRESION:

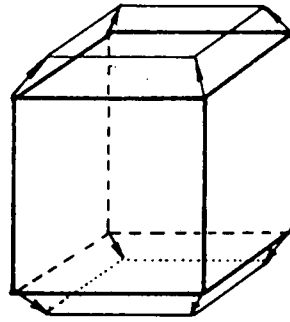
En el estudio de las propiedades dinámicas de cristales con impurezas puntuales es de fundamental importancia la consideración del cambio de las constantes elásticas del material alrededor de la impureza.

En la presente sección presentamos las expresiones para el cálculo de las deformaciones locales alrededor de impurezas de TR en sitios cúbicos inducidas por presión externa aplicada al cristal. Las deformaciones inducidas clasificadas en simetría (Huang e Inoue, 1964) son las siguientes (Fig. 3.7): hidrostáticas (Γ_1), tetragonales (Γ_3) y trigonales (Γ_5).

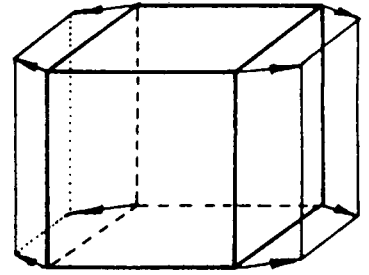
En el cálculo de las deformaciones locales inducidas por presión es de fundamental importancia el conocimiento de las posiciones de los iones en el cristal, pues dependen de éstas en forma significativa. Esto se debe a que el potencial al cual se ven sometidos los iones es anarmónico. En el caso de deformaciones hidrostáticas esto es fácilmente visualizable pues la curvatura correspondiente a una aproximación armónica del potencial cambia en forma significativa (hasta un factor 2) según el sitio de desarrollo de esta aproximación sea el de la red pura o el de las posiciones final de los iones. En la Fig. 3.4 se muestra la forma de la Energía total en función de una sola variable: la distancia impureza-primeros vecinos en el caso $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$. Como puede observarse de esta figura las parábolas que ajustan el potencial poseen curvaturas marcadamente diferentes según



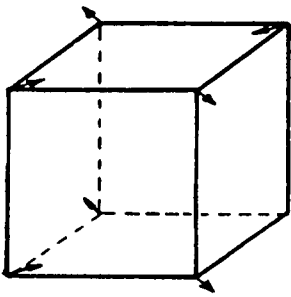
Γ_1



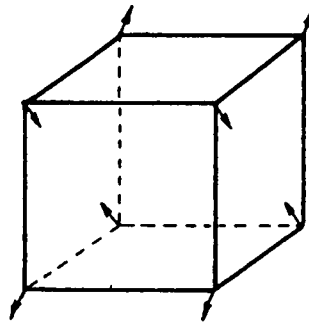
$\Gamma_{3\theta}$



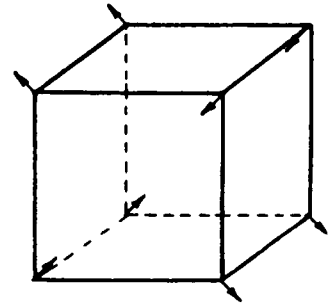
$\Gamma_{3\epsilon}$



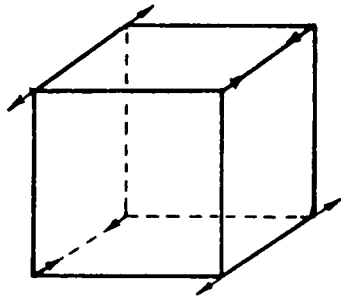
$\Gamma_{5\zeta}^a$



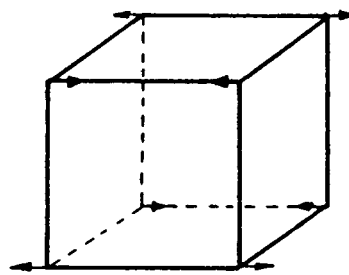
$\Gamma_{5\eta}^a$



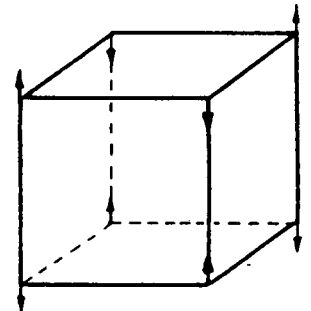
$\Gamma_{5\xi}^a$



$\Gamma_{5\zeta}^b$



$\Gamma_{5\eta}^b$



$\Gamma_{5\xi}^b$

Fig. 3.7: Modos normales de deformación del cubo con simetría de inversión (Huang e Inoue, 1964).

sea la posición de su trazado. La deformación inducida al aplicar presión hidrostática es inversamente proporcional a la curvatura del potencial en la posición de equilibrio final.

Para deformaciones hidrostáticas consideramos deformaciones locales diferentes de las correspondientes a la red pura para las cuatro primeras esferas de coordinación que rodean a la impureza. En todos los casos sólo la primera esfera de coordinación difiere significativamente de los valores correspondientes a la red pura. Este hecho ha sido tenido en cuenta en el cálculo de las deformaciones tetragonales y trigonales a fin de simplificar el mismo limitándonos a calcular la deformación local de la primera esfera de coordinación y suponiendo las restantes iguales a las que caracterizan a la red pura.

3.4.1) **DEFORMACIONES HIDROSTATICAS**

Consideraremos aquí las deformaciones inducidas por presión hidrostática alrededor de una impureza de TR en cristales fluorita. El procedimiento utilizado para determinar estas deformaciones es similar al realizado para determinar las distorsiones alrededor del defecto: minimizar la energía total del cristal deformado.

Para simplificar el cálculo hemos considerado sólo deformaciones radiales, pudiendo éstas diferir de las correspondientes a la red pura hasta la cuarta esfera de coordinación. Estas restricciones no representan una sobre-

simplificación del problema dado que las deformaciones ocasionadas por la presión son esencialmente diferentes de las correspondientes a la red pura sólo para los primeros vecinos a la impureza.

Las posiciones de las cáscaras y núcleos estará dada por:

$$\begin{aligned} \vec{R}_{F,0} &= [\vec{R}'_F + (\epsilon_{1i}'' + \lambda_i) a] \hat{r}_{i,0} + \epsilon_{1i} a \hat{r}_{i,0} \\ \vec{R}_{i,0} &= [\vec{R}_F + (\mu_{1i}'' + \nu_i) a] r_{i,0} + \mu_{1i} a \hat{r}_{i,0} \end{aligned} \quad (\text{ec.3.4.1.1})$$

donde $R'_F = R_F [1 + e(\Gamma_1)] \cong R_F + \delta F$

$$e(\Gamma_1) = (S_{11} + 2 S_{12})F = (C_{11} + 2 C_{12})^{-1}F$$

siendo F la presión aplicada y C_{ij} las constantes elásticas del material puro; λ_{1i} y ν_{1i} indican la diferencia en la posición (bajo presión) de la cáscara y de la polarización de los iones respectivamente, siendo $\lambda_{1i} = \nu_{1i} = 0$ para $i > 4$.

La expresión para la energía repulsiva contiene los mismos términos que la ec.3.3.1.4 eliminando los términos con i o $j > 4$. En la expresión de la distancia entre cáscaras es necesario tener en cuenta las nuevas posiciones de los iones (ec.3.4.1.1).

Haciendo esta misma consideración respecto a la posición de los iones la expresión para Eq (ec.3.3.1.5) queda inalterada, salvo la consideración de que la suma se realiza sólo hasta la cuarta esfera de coordinación.

La expresión para E_{pol} es la misma que la ec.3.3.1.6 substituyendo μ_{1i} por $\mu_{1i} + \nu_{1i}$ y sumando sólo hasta la cuarta esfera de coordinación.

La expresión para Edd es la misma que la ec.3.3.1.7 haciendo los reemplazos $\xi_i \rightarrow (\xi_i + \lambda_i)$ y $\mu_i \rightarrow (\mu_i + \nu_i)$ y considerando sólo términos hasta la cuarta esfera de coordinación.

La condición de mínimo de la energía total respecto de los parámetros que nos interesan es:

$$\phi \equiv \left. \frac{\partial E_{tot}}{\partial X_i} \right|_{\substack{\text{posiciones} \\ \text{deformadas}}} = 0 \quad (\text{ec. 3.4.1.2})$$

donde $X_i = \lambda_i$ o ν_i . Desarrollando ϕ alrededor de las posiciones de la red sin deformar obtenemos:

$$\phi \approx \phi(o) + \sum_j \frac{\partial \phi}{\partial \delta_j^o}(o) \delta_j^o + \sum_j \frac{\partial \phi}{\partial X_j}(o) X_j \quad (\text{ec. 3.4.1.3})$$

donde hemos despreciado términos de orden superior en las deformaciones. El símbolo (o) indica que el desarrollo se realiza alrededor de las posiciones de equilibrio calculadas (sin deformar). La condición de que estas posiciones son de equilibrio se expresa: $\phi(o) = 0$. Queda por tanto:

$$\sum_{j=1}^{n+m} \frac{\partial \phi}{\partial \delta_j^o}(o) \delta_j^o + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \phi}{\partial \lambda_j}(o) \lambda_j + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \phi}{\partial \nu_j}(o) \nu_j = 0 \quad (\text{ec. 3.4.1.4})$$

donde n =número de esferas de coordinación cuya deformación permitimos que sea diferente de la correspondiente al cristal puro (4 en este caso); $(n+m)$ es el número de ~~iones~~ ^{que} con los cuales interactúan los iones móviles. La "información" ~~de~~ que el cristal ha sido deformado se presenta a través de la interacción repulsiva, de los iones móviles con el resto del cristal. De la ec. 3.3.1.4 observamos que $n+m = 7$.

Por otra parte las interacciones electrostáticas residuales pueden expresarse como una interacción dipolo-dipolo entre los iones móviles.

Desarrollando la ec. 3.4.1.4 obtenemos:

$$\sum_{j=5}^7 \frac{\partial^2 E_{rep}}{\partial \delta_j^0 \partial \lambda_i} \delta_j^0 + \sum_{j=1}^4 \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \delta_j^0 \partial \lambda_i} \delta_j^0 + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \lambda_j + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial v_j \partial \lambda_i} v_j \right) = 0 \quad (ec. 3.4.1.5)$$

$$\sum_{j=1}^4 \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \delta_j^0 \partial v_i} \delta_j^0 + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \lambda_j \partial v_i} \lambda_j + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial v_j \partial v_i} v_j \right) = 0 \quad (ec. 3.4.1.6)$$

Estas ecuaciones no requieren una nueva evaluación de las derivadas de la energía en función de los parámetros λ_i y v_i pues éstas se pueden poner como:

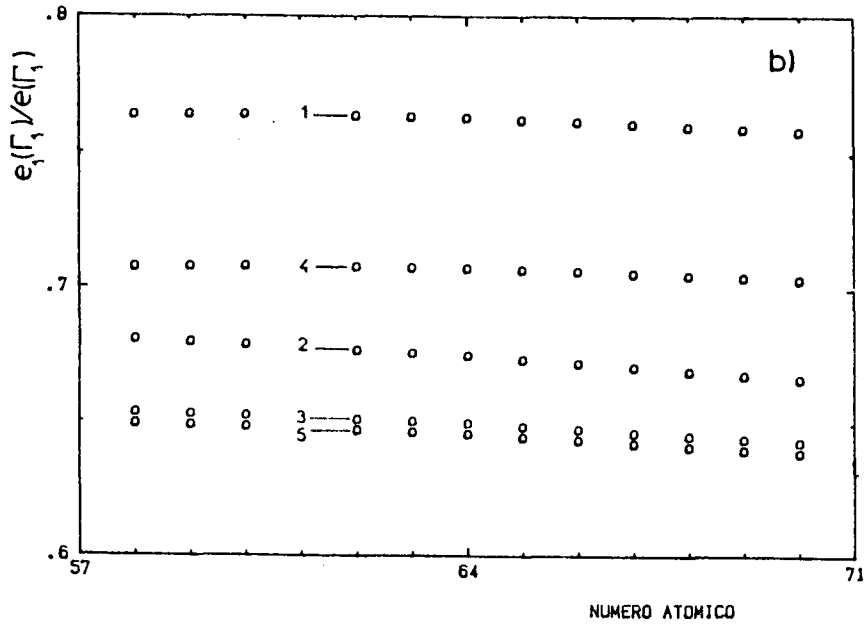
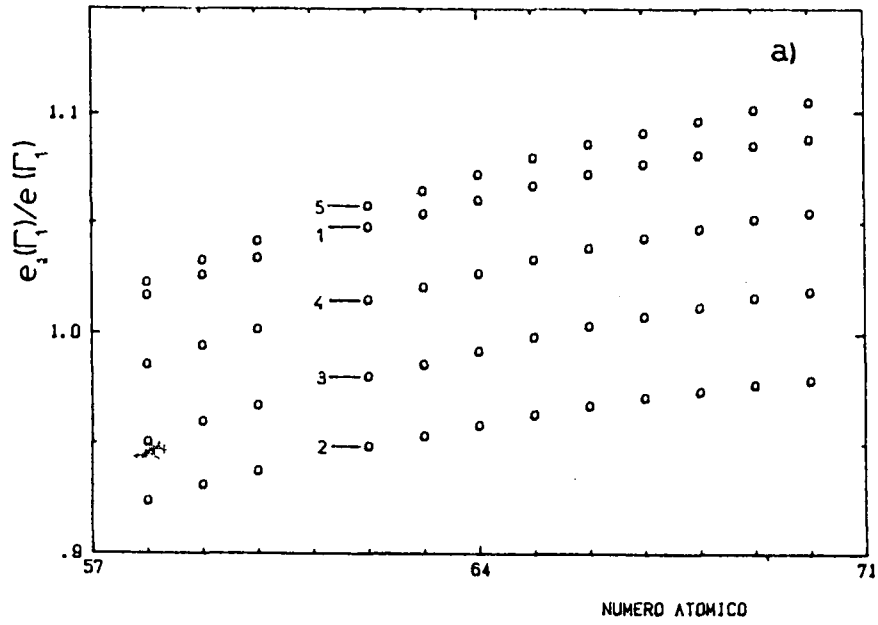
$$\sum_{j=5}^7 \frac{\partial^2 E_{rep}}{\partial \xi_j^{\parallel} \partial \xi_i^{\parallel}} \delta_j^0 + \sum_{j=1}^4 \left(\frac{\partial^2 (E_{rep} + E_q)}{\partial \xi_j^{\parallel} \partial \xi_i^{\parallel}} (\delta_j^0 + \lambda_j) + \frac{\partial^2 E_{dd}}{\partial \xi_j^{\parallel} \partial \xi_i^{\parallel}} \lambda_j + \frac{\partial^2 (E_q + E_{dd})}{\partial \mu_j^{\parallel} \partial \xi_i^{\parallel}} v_j \right) = 0 \quad (ec. 3.4.1.7)$$

$$\sum_{j=1}^4 \left(\frac{\partial^2 E_q}{\partial \xi_j^{\parallel} \partial \mu_i^{\parallel}} (\delta_j^0 + \lambda_j) + \frac{\partial^2 (E_q + E_{dd})}{\partial \mu_j^{\parallel} \partial \mu_i^{\parallel}} v_j + \frac{\partial^2 E_{dd}}{\partial \xi_j^{\parallel} \partial \mu_i^{\parallel}} \lambda_j \right) + \frac{\partial^2 E_{pol}}{\partial \mu_i^{\parallel 2}} v_i = 0 \quad (ec. 3.4.1.8)$$

obteniéndose un sistema de 8 ecuaciones en las incógnitas λ_i y v_i que difiere del anterior (ec. 3.3.1.8) para calcular las distorsiones sólo en los términos independientes.

Las deformaciones locales correspondientes a los núcleos de la primera esfera de coordinación se muestran en la

DEFORMACION LOCAL HIDROSTATICA



a) TR2+

b) TR3+

Fig.3.8: Deformaciones locales hidrostáticas correspondientes a los núcleos de los primeros vecinos. Los números 1 a 5 designan las redes CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 y BaF_2 respectivamente. La relación entre los parámetros definidos en el texto y el cociente entre la deformación local respecto de la correspondiente a la red pura es: $e_i(\Gamma_1)/e(\Gamma_1) = 1 + [(\lambda_1 + \gamma_1)a] / [e(\Gamma_1)R_1^3]$.

Fig.3.8 graficados en función del número atómico de la impureza de TR para las cinco redes estudiadas. Las deformaciones locales calculadas para las cáscaras de los primeros vecinos difieren de los valores graficados en menos de 1%. En la Fig.3.8 se observa que para TR3+ se produce una reducción importante en la compresibilidad local (~30%). Algunos datos experimentales (sección 3.5 de este capítulo) confirman estos resultados.

Las deformaciones locales de esferas de coordinación más distantes difieren de los valores correspondientes a la red pura en menos de 7% (segunda esfera de coordinación), 3% (tercera esfera) y 2% (cuarta esfera).

3.4.2) DEFORMACIONES TETRAGONALES

A fin de determinar las deformaciones tetragonales (Γ_{Σ}) inducidas alrededor de la impureza minimizamos la energía del cristal deformado en función de las deformaciones que deseamos conocer.

Consideraremos que a partir de la segunda esfera de coordinación la deformación inducida es igual a la de la red pura.

Las posiciones de las cáscaras y los núcleos para una deformación $\Gamma_{\Sigma\theta}$ (Fig. 3.7), está dada por:

$$\vec{R}_{i,\theta}^{\Sigma} = (\lambda_1 + \delta^{\theta}) \vec{r}_{i,\theta}^{(\Sigma)} + (x_{\Gamma_{\theta}}, y_{\Gamma_{\theta}}, z_{\Gamma_{\theta}}) \quad (\text{ec. 3.4.2.1})$$

$$\vec{R}_{i,\theta}^{\Sigma} = (\lambda_1 + \delta^{\theta} + \gamma_1) \vec{r}_{i,\theta}^{(\Sigma)} + (x_{\Gamma_{\theta}}, y_{\Gamma_{\theta}}, z_{\Gamma_{\theta}})$$

donde $(x_{f_0}, y_{f_0}, z_{f_0})$ [$(x_{T_0}, y_{T_0}, z_{T_0})$] es la posición de la cáscara [el núcleo] antes de la deformación. La magnitud de la deformación inducida en la i -ésima esfera de coordinación en la red pura es $|\vec{r}_{i,0}^{\prime}| \delta^0 = |\vec{r}_{i,0}^{\prime}| \epsilon(\Gamma_i)$, siendo:

$$\vec{r}_{i,0}^{\prime} = (-x_{i,0}, -y_{i,0}, 2z_{i,0})$$

un vector dirigido en la dirección de la deformación. Los parámetros λ_i y $(\lambda_i + \nu_i)$ indican los apartamientos de las deformaciones locales de la primera esfera de coordinación (cáscara y núcleo respectivamente), respecto de los correspondientes a la red pura. A partir de la segunda esfera de coordinación en adelante es $\lambda_i = \nu_i = 0$.

La energía repulsiva tendrá la forma:

$$E_{rep} = 8 \delta_{1,1}^{15} + 4 \delta_{1,1}^{FF} + 8 \delta_{1,1}^{FF'} + 8 \delta_{1,2}^{MF} + 16 \delta_{1,2}^{MF'} + 8 \delta_{1,3}^{FF} + 16 \delta_{1,3}^{FF'} \quad (\text{ec. 3.4.2.2})$$

donde los $\delta_{i,j}$ tienen la misma forma funcional definida en la ec. 3.3.1.4, estando las posiciones de los iones definidas por la ec. 3.4.2.1. Los subíndices primados se refieren a iones cuyas posiciones en la red pura están dadas por:

$$\begin{aligned} R_{1,1}^{\prime} &= (0,0,2) a/4 & R_{1,2}^{\prime} &= (1,1,3) a/4 \\ R_{1,1}^{\prime\prime} &= (1,1,-1) a/4 & R_{1,2}^{\prime\prime} &= (1,-1,1) a/4 \end{aligned}$$

En la expresión 3.4.2.2 ha sido considerada la simetría tetragonal del problema.

En caso de sustitución heterovalente, la energía de interacción con la carga extra con los ocho primeros vecinos está dada por:

$$E_q = 8 q e^2 (Y_F/R_F^2 + X_F/R_F^2) \quad (\text{ec. 3.4.2.3})$$

La expresión para la energía de polarización se escribe:

$$E_{pol} = 4 [Y_F^2/q_F] a^2 e^2 \nu_F \quad (\text{ec. 3.4.2.4})$$

La interacción dipolo-dipolo resulta:

$$E_{dd} = 47.812 (Z_F \lambda_1 + X_F \nu_1)^2 e^2/a \quad (\text{ec. 3.4.2.5})$$

La condición de mínimo de la energía respecto de λ_1 y ν_1 puede escribirse:

$$\phi \equiv \left. \frac{\partial E_{tot}}{\partial X_i} \right|_{\substack{\text{posiciones} \\ \text{deformadas}}} = 0 \quad (\text{ec. 3.4.2.6})$$

siendo $X_i = \lambda_1$ o ν_1 .

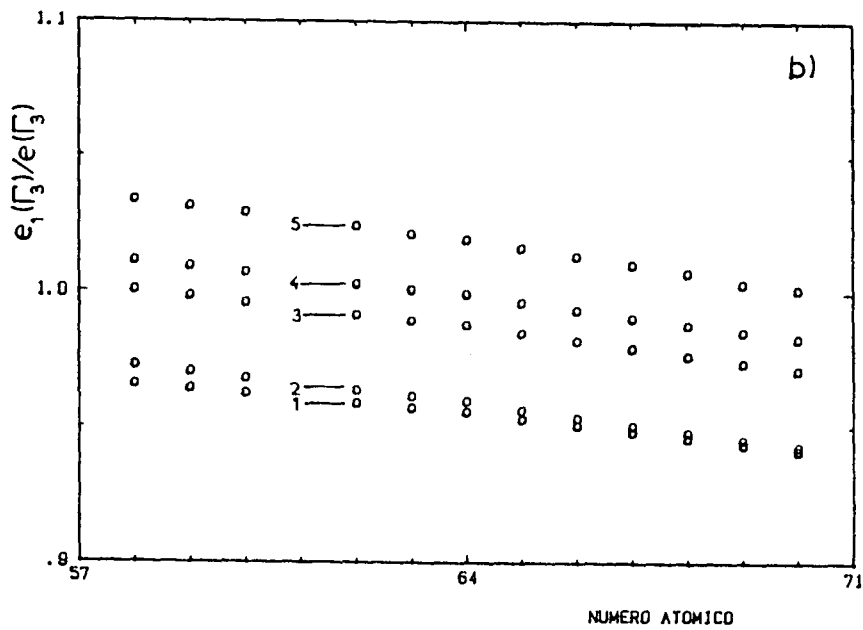
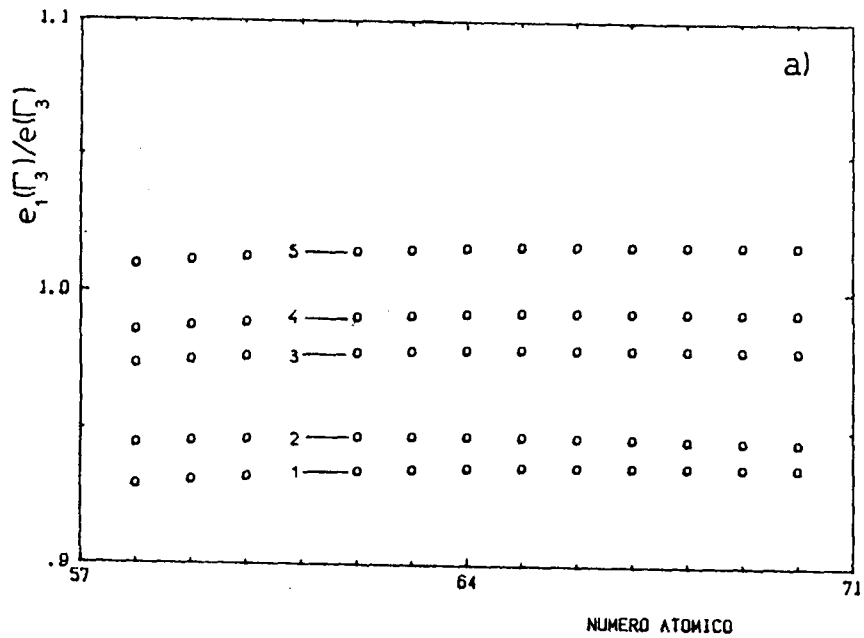
Desarrollando E_{tot} alrededor de las posiciones de la red sin deformar obtenemos:

$$\phi = \phi(o) + \frac{\partial \phi}{\partial \delta^o}(o) \delta^o + \sum_j \frac{\partial \phi}{\partial X_j}(o) X_j \quad (\text{ec. 3.4.2.7})$$

donde el desarrollo se realizó hasta términos en primer orden en las deformaciones. El símbolo (o) indica que el desarrollo se realiza alrededor de las posiciones de equilibrio de la red sin deformar. Debido a que el desarrollo se realiza alrededor de las posiciones de equilibrio de los iones es $\phi(o) = 0$. Utilizando la ec. 3.4.2.6 podemos expresar la condición de equilibrio (ec. 3.4.2.5) como:

$$\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \delta^o \partial \lambda_1} \delta^o + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \lambda_1^2} \lambda_1 + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \nu_1 \partial \lambda_1} \nu_1 = 0 \quad (\text{ec. 3.4.2.8})$$

DEFORMACION LOCAL TETRAGONAL



a) TR2+

b) TR3+

Fig.3.9: Deformaciones locales tetragonales correspondientes a los primeros vecinos: $e_1(r_3)/e(r_3)=1+(\lambda_1 + \nu_1)/e(r_3)$. Los números 1 a 5 designan las redes CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 y BaF_2 respectivamente.

$$\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \delta^0 \partial v_1} \delta^0 + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial v_1^2} v_1 + \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \lambda_1 \partial v_1} \lambda_1 = 0 \quad (\text{ec. 3.4.2.9})$$

Los resultados del cálculo de las deformaciones tetragonales locales (correspondientes a los núcleos de la primera esfera de coordinación) se muestran en la Fig.3.9.

3.4.3) DEFORMACIONES TRIGONALES

El cálculo de las deformaciones trigonales (Γ_8) alrededor de impurezas de TR en sitios cúbicos fue realizado en forma análoga a lo descrito para otras simetrías: minimizando la energía del cristal deformado respecto de las deformaciones locales.

Al igual que para deformaciones tetragonales consideraremos que a partir de la segunda esfera de coordinación las deformaciones inducidas son iguales a las correspondientes a la red pura.

En la Fig. 3.7 se muestran los modos normales de deformación del cubo que transforman como Γ_8 . Los tres modos normales designados como Γ_8^a se corresponden con las deformaciones homogéneas: e_{xy} , e_{yz} y e_{zx} . Al producir una deformación macroscópica e_{xy} (lo mismo es válido para e_{yz} y e_{zx}) se induce simultáneamente una deformación interna del cristal que corresponde a un desplazamiento relativo de las dos subredes de flúor (Fig.3.10). Esto se debe a que los iones flúor ocupan sitios sin simetría de inversión en la red pura. Al aplicar una deformación Γ_8 se induce un campo eléctrico proporcional a la tensión aplicada que polariza

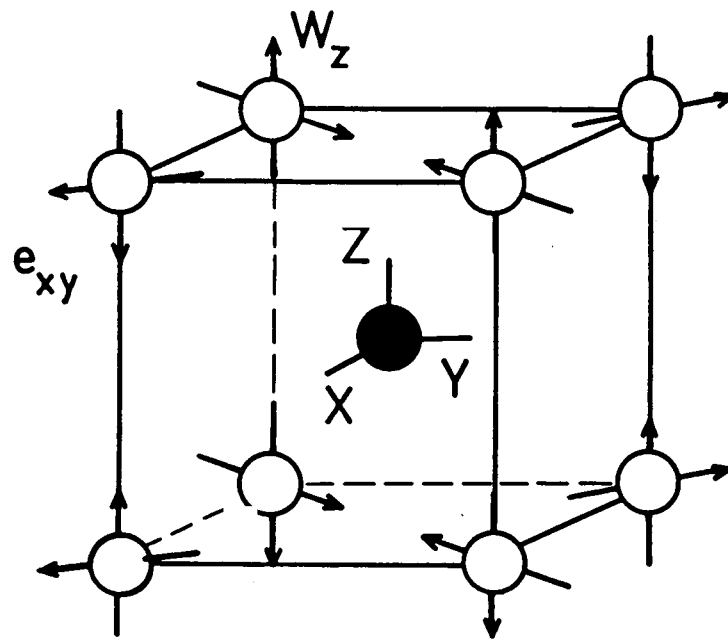


FIG. 3.10: Desplazamientos internos W_z de los iones flúor (círculos blancos) alrededor de un metal (círculo negro) para una deformación macroscópica e_{xy} .

los aniones y produce un desplazamiento relativo de las subredes de flúor. Este hecho es conocido genéricamente como "deformaciones internas" (Newman y Chen, 1982). El cálculo de la deformación interna para redes fluorita utilizando un modelo de capas como el utilizado aquí fue realizado por Srinivasan (1968). Al aplicar una deformación macroscópica e_{xy} los desplazamientos de la cáscara y el núcleo de los iones flúor poseen una componente en la dirección z (Fig. 3.10) y están dados por W_c y W_n respectivamente, siendo:

$$\vec{W}_c = \omega_c^0 \vec{r}_v^w ; \vec{W}_n = \omega_n^0 \vec{r}_v^w ; \vec{r}_v^w = \frac{1}{4} a \epsilon_v \hat{z} \quad (\text{ec.3.4.3.1})$$

$$\omega_c^0 = \frac{(B_1 - A_1)/3 - 5.0288 \frac{Z_F Z_M}{(A_1 + 2 B_1)/3 + A_2^2 + B_2}}{e_{xy}} ; \omega_n^0 = \omega_c^0 - \frac{10.0576 \frac{Z_M X_F \alpha_F}{Y_F^2 a^3}}{e_{xy}}$$

donde $\epsilon_v = \pm 1$ para $v = 1, 2$ correspondiente a las dos subredes de flúor.

Las posiciones de la cáscara y el núcleo para una deformación e_{xy} estarán dadas por:

$$\vec{R}_{i,g}^c = e_c^1 \vec{r}_{i,g}^5 + \omega_c^1 \vec{r}_{i,g}^w + (x_{i,g}^c, y_{i,g}^c, z_{i,g}^c) \quad (\text{ec.3.4.3.2})$$

$$\vec{R}_{i,g}^n = e_n^1 \vec{r}_{i,g}^5 + \omega_n^1 \vec{r}_{i,g}^w + (x_{i,g}^n, y_{i,g}^n, z_{i,g}^n)$$

$$\text{donde: } \vec{r}_{i,g}^5 = \frac{1}{2} (y_{i,g}^0 \hat{x}, x_{i,g}^0 \hat{y}) \quad \text{y } \vec{r}_{i,g}^w = \frac{1}{4} a \cdot \epsilon_v(i,g) \cdot \hat{z}$$

$(x_{i,g}^0, y_{i,g}^0, z_{i,g}^0)$ y $(x_{i,g}^c, y_{i,g}^c, z_{i,g}^c)$ [$(x_{i,g}^n, y_{i,g}^n, z_{i,g}^n)$] son los vectores posición del ión en la red pura y de la cáscara [núcleo] antes de deformar.

A partir de la segunda esfera de coordinación ($i > 1$) imponemos:

$$e_{\mathbf{c}}^i = e_{\mathbf{n}}^i = e_{\mathbf{xy}}^i ; \quad \omega_{\mathbf{c}}^i = \omega_{\mathbf{c}}^0 \quad \text{y} \quad \omega_{\mathbf{n}}^i = \omega_{\mathbf{n}}^0$$

(para la subred de los metales es $\omega_{\mathbf{e}} = \omega_{\mathbf{r}} = 0$).

La expresión para la energía repulsiva es de la forma:

$$\begin{aligned} E_{\text{rep}} = & 4 \phi_{\mathbf{F},1}^{\mathbf{F}} + 4 \phi_{\mathbf{F},1'}^{\mathbf{F}} + 2 \phi_{\mathbf{F},1''}^{\mathbf{F}} + 2 \phi_{\mathbf{F},1'''}^{\mathbf{F}} \\ & + 4 \phi_{\mathbf{F},2}^{\mathbf{M}} + 4 \phi_{\mathbf{F},2'}^{\mathbf{M}} + 8 \phi_{\mathbf{F},2''}^{\mathbf{M}} + 8 \phi_{\mathbf{F},2'''}^{\mathbf{M}} \\ & + 4 \phi_{\mathbf{F},3}^{\mathbf{F}} + 4 \phi_{\mathbf{F},3'}^{\mathbf{F}} + 8 \phi_{\mathbf{F},3''}^{\mathbf{F}} + 8 \phi_{\mathbf{F},3'''}^{\mathbf{F}} \end{aligned} \quad (\text{ec. 3.4.3.3})$$

Los potenciales ϕ_{ij} , poseen la misma forma funcional definida anteriormente anteriormente (ec. 3.3.1.4) y donde los subíndices i, j se refieren a los iones cuyas posiciones en la red pura están dadas por:

$$R_{\mathbf{0}}^{\mathbf{O}} = (0,0,0) : \text{Impureza}$$

$$\left. \begin{array}{ll} R_{\mathbf{1}}^{\mathbf{O}} = (1,1,1) a/4 & ; \quad R_{\mathbf{3}}^{\mathbf{O}} = (1,\bar{1},3) a/4 \\ R_{\mathbf{1}''}^{\mathbf{O}} = (1,\bar{1},\bar{1}) a/4 & ; \quad R_{\mathbf{3}''}^{\mathbf{O}} = (1,\bar{3},1) a/4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Flúores pertenecientes} \\ \text{a la misma subred} \\ (\nu = 1) \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{ll} R_{\mathbf{1}'}^{\mathbf{O}} = (1,\bar{1},1) a/4 & ; \quad R_{\mathbf{3}}^{\mathbf{O}} = (1,1,3) a/4 \\ R_{\mathbf{1}''}^{\mathbf{O}} = (1,1,\bar{1}) a/4 & ; \quad R_{\mathbf{3}''}^{\mathbf{O}} = (1,3,1) a/4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Flúores pertenecientes} \\ \text{a la otra subred} \\ (\nu = 2) \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{ll} R_{\mathbf{2}}^{\mathbf{O}} = (2,2,0) a/4 & ; \quad R_{\mathbf{2}''}^{\mathbf{O}} = (0,2,2) a/4 \\ R_{\mathbf{2}'}^{\mathbf{O}} = (2,\bar{2},0) a/4 & ; \quad R_{\mathbf{2}'''}^{\mathbf{O}} = (0,\bar{2},2) a/4 \end{array} \right\} \text{Metales}$$

y cuyas posiciones en el cristal deformado vienen dadas por la ec. 3.4.3.2.

Si la substitución del metal por la impureza es heterovalente existe el siguiente término de interacción entre la carga extra de la impureza y los primeros vecinos flúor:

$$E_q = 4 q e^2 \left[Y_F (1/R_1^C + 1/R_1^C) + X_F (1/R_1^C + 1/R_1^C) \right] \quad (\text{ec.3.4.3.4})$$

donde R_1^+ y R_1^- (R_1^+ y R_1^-) son las distancias de la impureza a las cáscaras (núcleos) de los primeros vecinos flúor, obtenida de la ec.3.4.3.2.

La expresión para la energía de polarización se escribe (Fainstein et al., 1982):

$$E_{pol} = \frac{Y_F^2 e^2 a^2}{8 \alpha_F} \left[2(\omega_n^1 - \omega_c^0)^2 + (e_n^1 - e_c^1)^2 \right] \quad (\text{ec.3.4.3.5})$$

La energía dipolo-dipolo posee la forma:

$$E_{dd} = -(e^2/a) \left\{ 1.6308 [Y_F(e_n^1 - e_{xy}) + X_F(e_n^1 - e_{xy})]^2 + 1.3515 [Y_F(e_n^1 - e_{xy}) + X_F(e_n^1 - e_{xy})] [Y_F(\omega_n^1 - \omega_c^1) + X_F(\omega_n^1 - \omega_c^1)] \right\} \quad (\text{ec.3.4.3.6})$$

Como mencionáramos al comienzo de esta sección, al producir una deformación e_{xy} se induce sobre los aniones un campo eléctrico proporcional a la deformación inducida. Este campo eléctrico produce la polarización de los iones flúor. La energía de interacción correspondiente a este mecanismo está dada por (Fainstein et al., 1982):

$$E_{d1} = 40.2304 \left(Y_F \omega_c^1 + X_F \omega_n^1 \right) e_{xy} \quad (\text{ec.3.4.3.7})$$

Las dos últimas expresiones (E_{dd} y E_{d1}) corresponden a

la aproximación armónica de las interacciones electrostáticas desarrolladas alrededor de las posiciones de la red pura.

La condición de mínimo de la energía respecto de e_{xy}^1 , e_n^1 , w_s^1 y w_n^1 puede expresarse como:

$$\phi \equiv \frac{\partial E_{tot}}{\partial X_i} \Bigg|_{\substack{\text{posiciones} \\ \text{deformadas}}} = 0 \quad (\text{ec. 3.4.3.8})$$

donde X_i es alguna de las cuatro variables de interés.

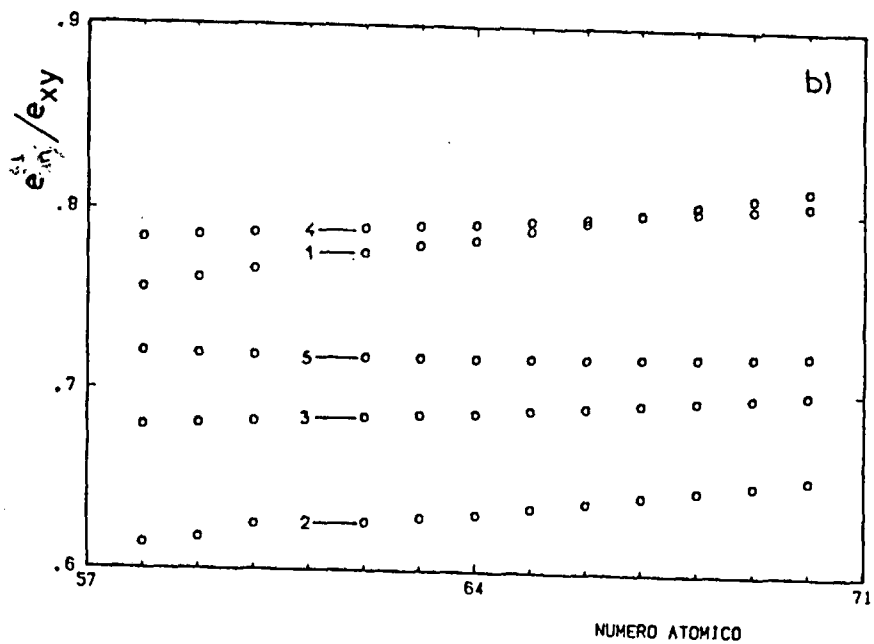
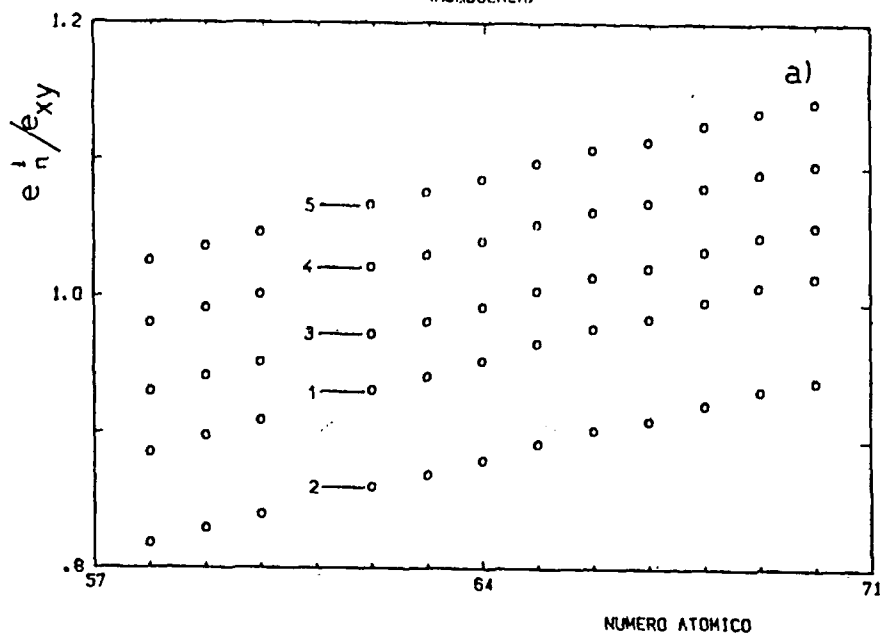
Desarrollando E_{tot} alrededor de las posiciones de la red sin deformar obtenemos:

$$\phi = \phi(o) + \frac{\partial \phi(o)}{\partial e_{xy}} e_{xy} + \frac{\partial \phi(o)}{\partial w_s^o} w_s^o + \frac{\partial \phi(o)}{\partial w_n^o} w_n^o + \sum_j \frac{\partial \phi(o)}{\partial X_j} X_j \quad (\text{ec. 3.4.3.9})$$

donde el desarrollo se realizó hasta términos lineales en las deformaciones. Al igual que anteriormente el símbolo (o) indica que el desarrollo se realiza alrededor de las posiciones de equilibrio calculadas, siendo en consecuencia $\phi(o) = 0$. En forma análoga a lo realizado para deformaciones tetragonales, utilizando las ecuaciones 3.4.3.8 y 3.4.3.9 se obtiene un sistema de cuatro ecuaciones en los parámetros e_{xy}^1 , e_n^1 , w_s^1 y w_n^1 .

En las Fig. 3.11 y 3.12 se dan los resultados del cálculo en forma gráfica. La Fig. 3.11 muestra el cociente calculado entre la deformación local e_{xy}^1 que caracteriza a los núcleos de los primeros vecinos y la correspondiente a la red pura (e_{xy}). Las deformaciones locales e_{xy}^1 , que carac-

DEFORMACION TRIGONAL LOCAL
(HOMOGENEA)



a) TR2+

b) TR3+

Fig.3.11: Deformación local correspondiente a los núcleos de los primeros vecinos, (e_n^t) , inducida por una deformación macroscópica e_{xy} . Los números 1 a 5 designan las redes CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 y BaF_2 respectivamente.

DEFORMACION TRIGONAL LOCAL
(DESPLAZAMIENTO INTERNO)

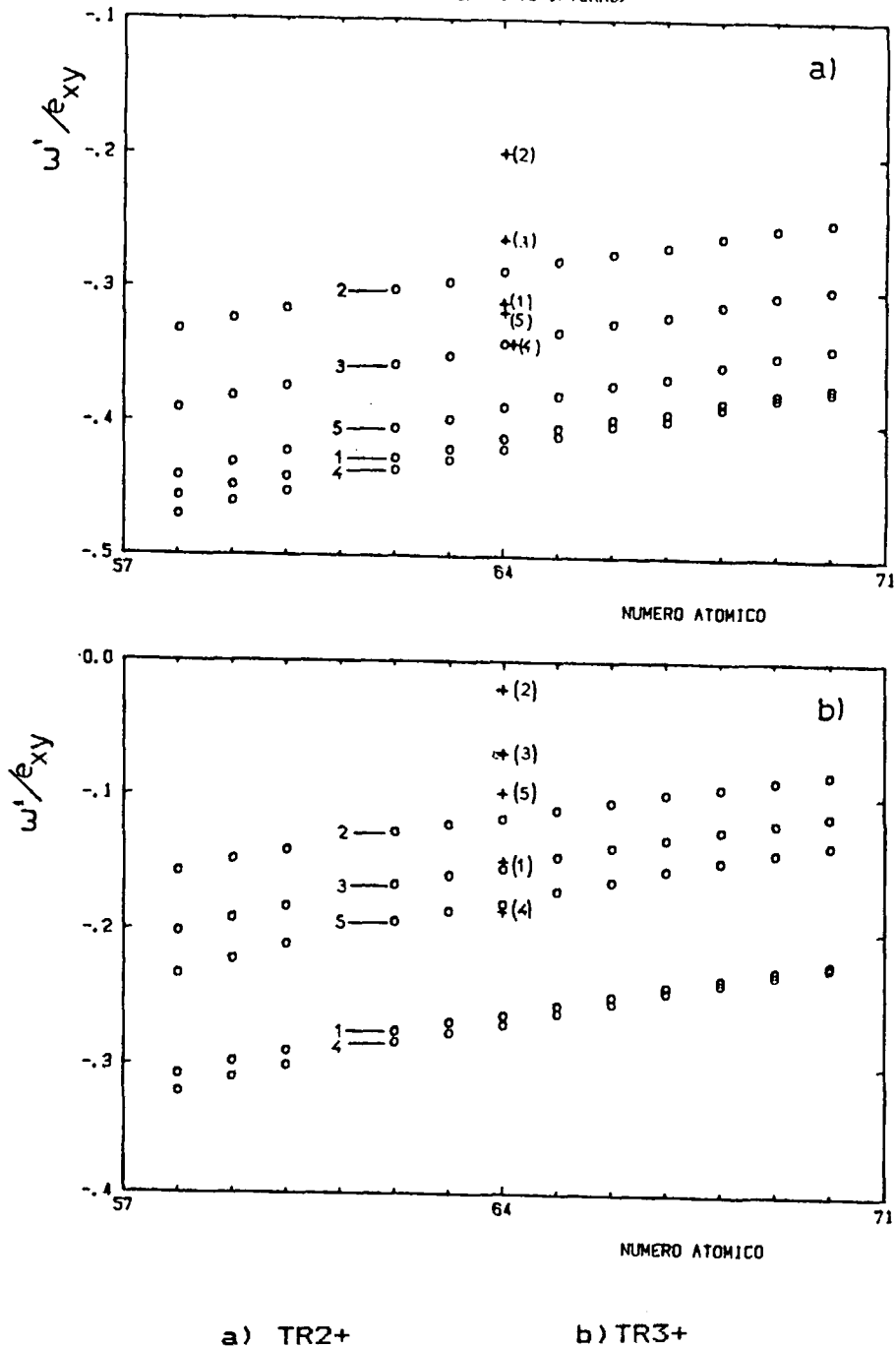


Fig.3.12: Deformación interna local inducida por una deformación e_{xy} (Fig. 3.9) correspondiente a los primeros vecinos. Los círculos y las cruces designan las magnitudes correspondientes a los núcleos y cáscaras respectivamente. Las diferencias entre estos desplazamientos se mantiene aproximadamente constante en función del número atómico para una dada red. Los valores calculados para los desplazamientos de núcleos (cáscaras) que caracterizan a la red pura son los siguientes: $CdF_2 = -.362 (-.260)$, $CaF_2 = -.215 (-.125)$, $SrF_2 = -.337 (-.259)$, $PbF_2 = -.452 (-0.376)$, $BaF_2 = -.463 (-.391)$. Los números 1 a 5 designan las redes CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 y BaF_2 respectivamente.

terizan el movimiento de las cáscaras difieren muy poco ($\sim 1\%$) de las magnitudes e_A . La Fig. 3.12 muestra los valores calculados para la relación entre las deformaciones internas y las deformaciones homogéneas correspondientes a la red pura. El efecto de estos desplazamientos internos, tanto en la red pura como en el cristal con impureza, es importante en la determinación del movimiento de los iones pues constituye $\sim 30\%$ de la deformación macroscópica. Otro hecho de interés es la polarización de los iones flúor que acompaña a esta deformación interna (observar las diferencias entre las posiciones de las cáscaras y los núcleos).

Al analizar los resultados experimentales de ENDOR bajo presión uniaxial (Cap.5) utilizaremos los resultados obtenidos en esta sección.

3.5) COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES:

En las secciones anteriores hemos calculado las distorsiones ocasionadas por la inclusión de impurezas de TR en redes fluorita ocupando sitios de simetría cúbica y la modificación a la compresibilidad local debida a la presencia de la impureza. Estos resultados pueden utilizarse en el análisis de parámetros físicos que dependen de la distancia impureza-ligando. Entre estos parámetros hemos elegido para presentar aquí algunos resultados experimentales de Campo Cristalino, Parámetros Superhiperfinos y la variación de ambos al aplicar presión hidrostática. La interpretación de estos experimentos en función de las posiciones calculadas

con y sin presión resulta en una imagen coherente que da validez al modelo propuesto.

CAMPO CRISTALINO DE Gd³⁺ y Eu²⁺:

El campo cristalino cúbico para el estado fundamental de las impurezas Gd³⁺ y Eu²⁺ (4f⁷, ⁸S_{7/2}) puede describirse por sólo dos parámetros (Hutchings, 1964): b₄ y b₆. La comparación de los resultados experimentales obtenidos de experimentos de RPE (Tabla 3.6) en diferentes redes indican una dependencia del tipo R^{-m} en la distancia metal-flúor R. Suponiendo para R los mismos valores correspondientes a la red pura se obtiene m² para Gd³⁺, mientras que resulta m⁴ para el ión isoelectrónico Eu²⁺. Estos valores de m difieren significativamente de los obtenidos a partir de experimentos de presión hidrostática: m⁷ para Gd³⁺ y m⁹ para Eu²⁺. En un estudio detallado de la correlación entre parámetros cristalinos y distancias a los ligantes, Edgar y Newman (1975) concluyen que la inconsistencia entre estos resultados está relacionada con las distorsiones de la red y los cambios en la compresibilidad local alrededor de la impureza.

En la Tabla 3.6 se listan las distancias calculadas utilizando el modelo descrito en este capítulo para Gd³⁺ y Eu²⁺ en diferentes redes fluorita y los valores experimentales del parámetro cristalino b₄.

Como se muestra en la Fig. 3.13, los valores de b₄ para ambas impurezas pueden ajustarse por una función del tipo b₄ ~ R^{-m} siendo R la distancia calculada. Las pendientes logarítmicas así calculadas son similares para ambos iones

TABLA 3.6

=====

Posiciones de equilibrio R en A, parametro cristalino b_4 y su derivada con presion db_4/dP (en unidades de 10^{-4} cm^{-1} y $10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ respectivamente), deformaciones locales $e_i(r_i)/e(r_i)$ y exponente m ($b_4=C/R^m$) derivado de los datos de db_4/dP .

Gd3+					
	CdF2	CaF2	SrF2	PbF2	BaF2
R	2.336	2.347	2.379	2.378	2.407
-b4	50.45(1) ^a	48.6(3) ^b	42.3(2) ^c	43.3(1) ^d	37.75(8) ^e
db4/dP	0.142 ^f	0.133(13) ^g	0.128(20) ^g		0.158(13) ^g
$e_i(r_i)/e(r_i)$	0.764	0.675	0.650		0.646
m	12.7	10.7(1.0)	9.9(1.5)		10.9(9)
Eu2+					
	CdF2	CaF2	SrF2	PbF2	BaF2
R	2.437	2.460	2.516	2.520	2.573
-b4	56.3(3) ^h	58.75(1) ⁱ	47.6(5) ^j	50.6(4) ^k	38.3(5) ^j
db4/dP	0.164 ^l	0.201(20) ^m	0.205(16) ^m		0.14(2) ^m
$e_i(r_i)/e(r_i)$	1.055	0.954	0.987		1.065
m	10.0	9.9(1.0)	9.8(8)		6.2(9)

a) Borchert et al., 1968
 b) Horai, 1964
 c) Abragham y Boatner, 1969
 d) Baker y Wood, 1979
 e) Boatner et al., 1970
 f) Rewaj y Krupski, 1978
 g) Kasatochkin et al., 1973

h) Glaser y Gerst, 1968
 i) Baker y Williams, 1962
 j) Rewaj, 1967
 k) Guskos et al., 1983
 l) Rewaj y Krupski, 1980
 m) Hurren et al., 1969

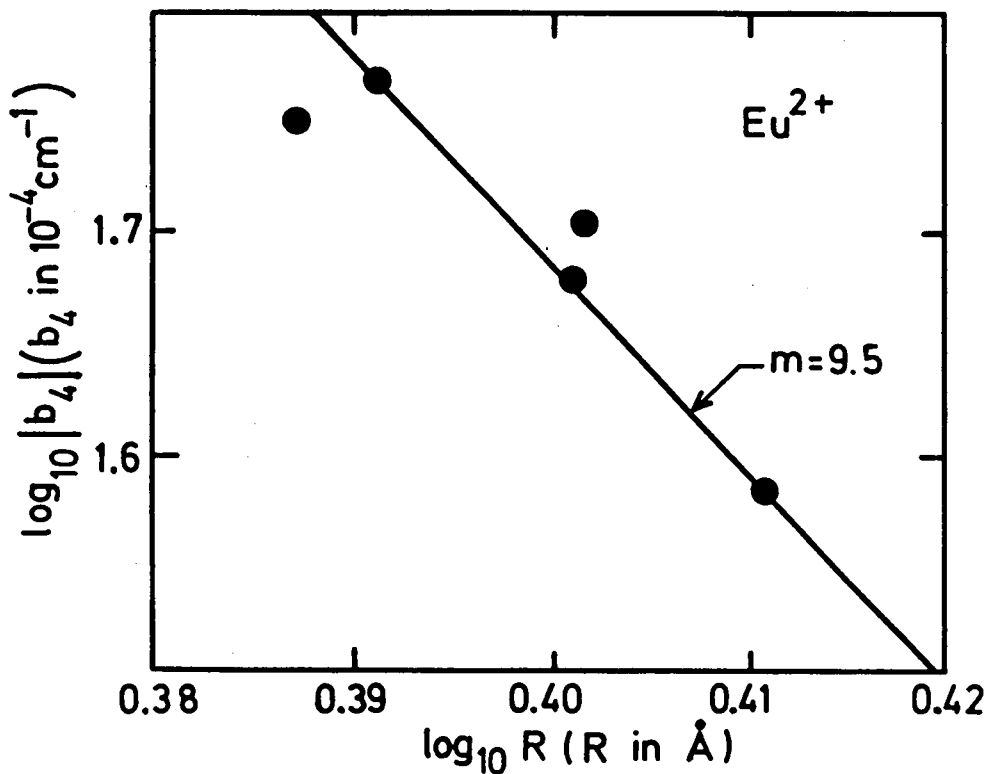
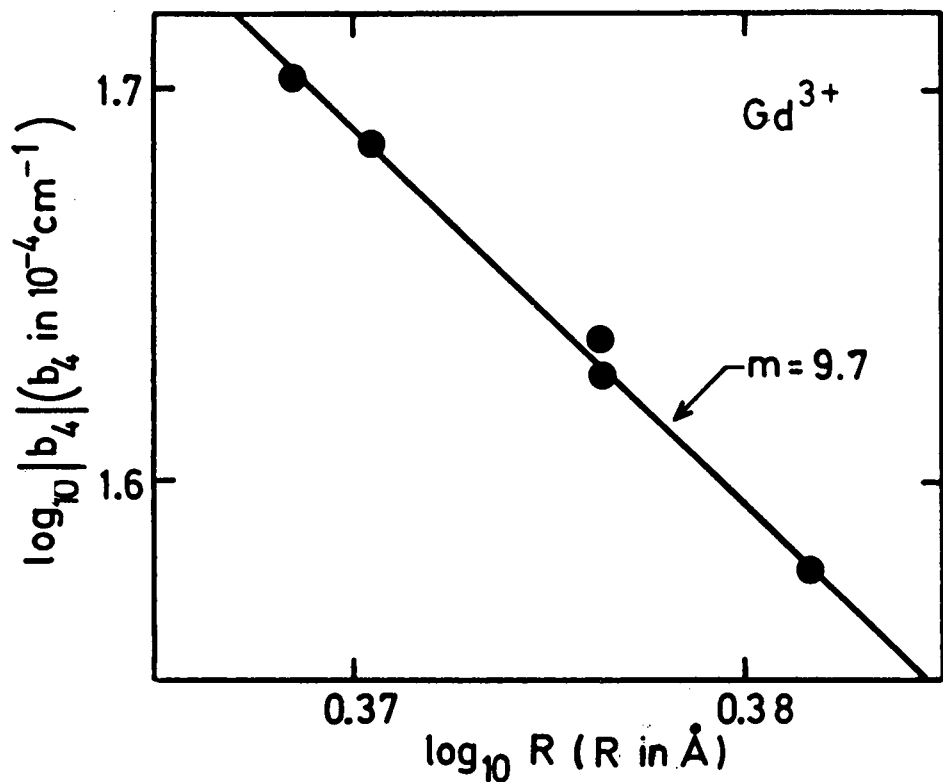


FIG. 3.13: Parámetro de cuarto orden de campo cristalino, b_4 , versus la distancia impureza-ligando calculada. El ajuste de la recta por cuadrados mínimos, en el caso de Eu^{2+} , fue realizado usando los datos de $Eu^{2+}:MF_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$). La dispersión de los restantes puntos respecto de esta recta puede deberse a otros efectos (ver p.ej. Tovar et al, 1983).

siendo $m=9.7$ para Gd^{3+} y $m=9.4$ para Eu^{2+} .

Experimentos de presión hidrostática y uniaxial brindan información independiente de la variación de b_4 con la distancia impureza-ligante. Utilizando las magnitudes calculadas para la compresibilidad local y los datos experimentales de db_4/dP dados en la Tabla 3.6, obtuvimos valores de m cuyo promedio es 10. Esto es: el ajuste de b_4 en función de R y los experimentos de presión hidrostática indican una dependencia funcional muy similar.

Con esto hemos mostrado que es posible obtener un muy buen acuerdo en el conjunto de datos experimentales analizados suponiendo $b_4 = K R^{-m}$ (con $m \sim 10$) utilizando los valores calculados para las posiciones de equilibrio y las deformaciones locales inducidas por presión hidrostática.

ENDOR BAJO PRESION HIDROSTATICA EN $Gd^{3+}:CaF_2$

Kasatoschin y Yakovlev (1975) realizaron experimentos ENDOR bajo presión hidrostática (P) determinando la variación con P de los parámetros superhiperfinos A_F y A_B (Abragham y Bleaney, 1970), correspondientes a los primeros vecinos flúor en $Gd^{3+}:CaF_2$. Los resultados obtenidos fueron:

$$dA_F/dP = -0.43(2) \text{ MHz/kbar} \quad \text{y} \quad dA_B/dP = 0.06(6) \text{ MHz/kbar}$$

El parámetro A_F puede considerarse constituido por dos contribuciones, una de origen dipolar magnético:

$$A_d = 2 g_F \mu_B \mu_N / R^3$$

y otra de origen covalente: $A'_F = A_F - A_d$. Los valores de A_F

y A_d para distintas redes se dan en la Tabla 3.7.

TABLA 3.7

Valores medidos de A_P , calculados de A_d y $A'_P=A_P-A_d$ para $Gd^{3+}:MF_2$, todos en MHz.

	CdF_2	CaF_2	SrF_2	PbF_2	BaF_2
	a	a	a	b	
A_P	5.16(2)	5.08(2)	4.84(2)	4.79(2)	4.6(2)
A_d	5.83	5.75	5.52	5.53	5.33
A'_P	-0.67(2)	-0.67(2)	-0.68(2)	-0.74(2)	-0.7(2)

a) Baker y Christidis, 1977; b) Baker y Wood, 1979;
c) Sook Lee et al., 1974

Proponiendo para A'_P una forma funcional del tipo $A'_P \sim R^{-m'}$ podemos relacionar el cociente entre la deformación local y la correspondiente a la red pura, $e_1(\Gamma_1)/e(\Gamma_1)$ con el valor medido, dA_P/dP , a través de:

$$dA_P/dP = (dA'_P/dP + dA_d/dP) dR/dP \quad (\text{ec.3.5.1})$$

$$= (m'A'_P - 3 A_d) (R_0/R) [e_1(\Gamma_1)/e(\Gamma_1)] (S_{11} + 2 S_{12})$$

donde R es la distancia de equilibrio en la red con impureza y R_0 el valor correspondiente de la red pura. Utilizando los valores de A'_P para distintas redes (Tabla 3.7) ajustamos el exponente $m'=3(2)$ y usando la ec.3.5.1 obtuvimos el valor:

$$e_1(\Gamma_1)/e(\Gamma_1) = 0.6(1)$$

que está en excelente acuerdo con el valor calculado:

$$e_1(\Gamma_1)/e(\Gamma_1) = 0.68$$

3.6) CALCULO DE DISTORSIONES EN SITIOS NO CUBICOS

En esta sección presentaremos los resultados del cálculo de las distorsiones en redes fluorita en casos en que una Tierra Rara trivalente reemplaza al metal divalente y ocurre compensación de carga a corta distancia mediante la inclusión en la red de un flúor intersticial (Fig. 3.14 y 3.15). Dos tipos de sitios son identificables mediante EPR y ENDOR: tetragonales y trigonales según el flúor intersticial se ubique en la dirección [001] o [111] respectivamente (p.ej.: Wolfe y Markiewicz, 1973; Berulava et al., 1977).

El estudio de sitios no cúbicos en estos cristales puede realizarse en forma análoga a lo desarrollado para los sitios cúbicos en los cuales se minimizó la energía de cohesión del cristal permitiendo el movimiento de los iones alrededor del defecto. En forma similar en estos sitios se propone una forma funcional para la energía la cual es minimizada en función de las posiciones de los iones "libres". La energía puede escribirse como:

$$E_{tot} = E_{coul} + E_{rep} + E_{pol}$$

donde E_{coul} corresponde a las interacciones electrostáticas, E_{rep} corresponde a las interacciones de corto alcance entre iones considerada efectiva hasta los segundos vecinos a los aniones y E_{pol} es la energía correspondiente a la polarización de los iones que se expresa de manera que el momento dipolar resulte proporcional al campo eléctrico local.

Esta expresión para la energía es minimizada en el

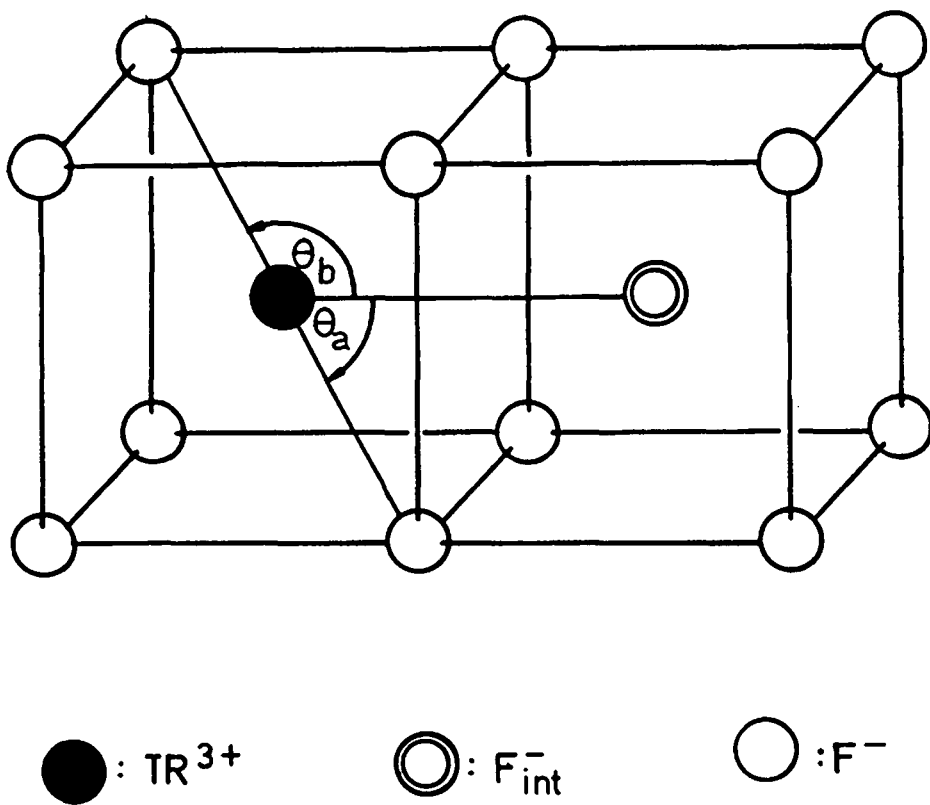


FIG. 3.14: Sitio tetragonal de TR^{3+} : CaF_2 con compensación de carga a corta distancia aportada por un flúor intersticial (F_{int}^-).

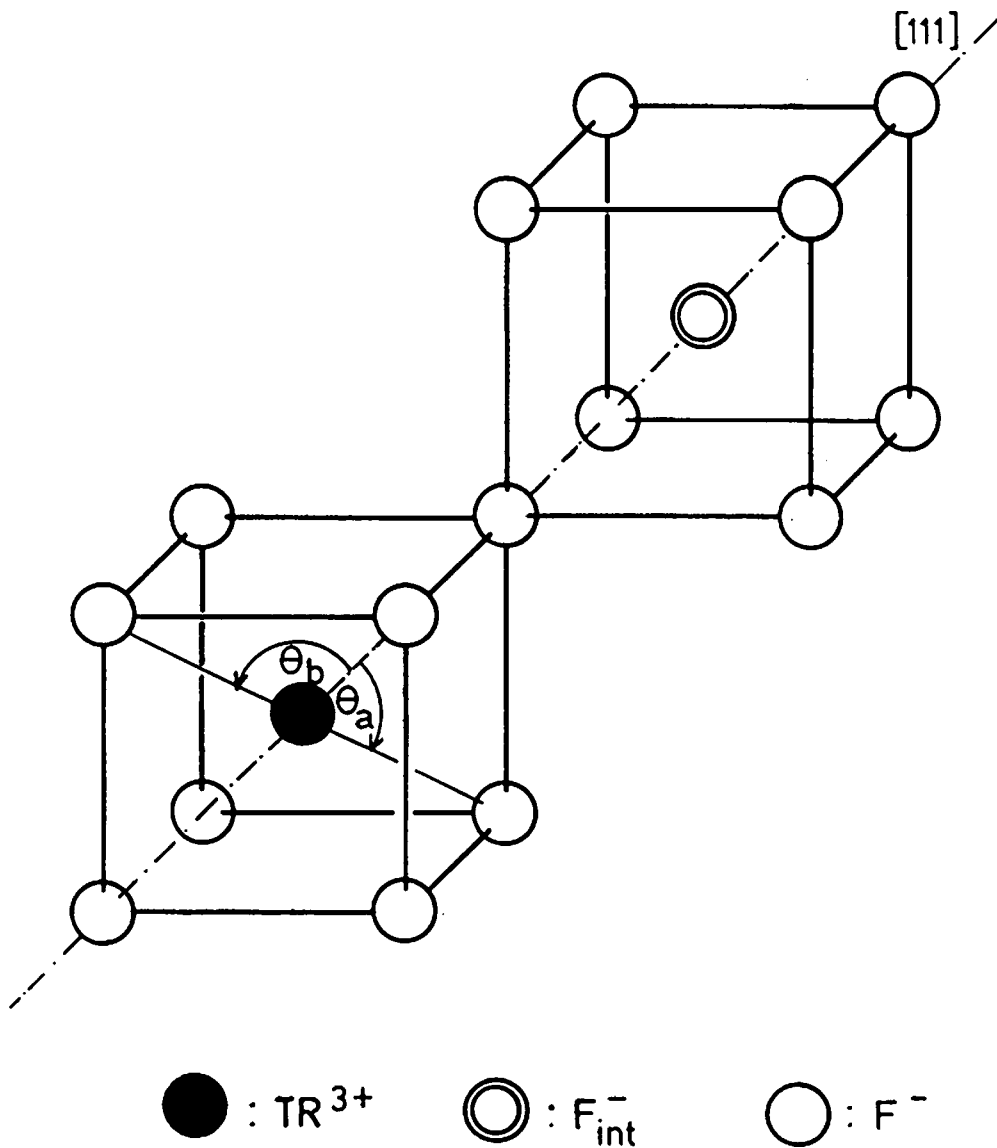


FIG. 3.15: Sitio Trigonal de $Yb^{3+}:\text{SrF}_2$ e $Yb^{3+}:\text{BaF}_2$ con compensación de carga a corta distancia aportada por un flúor intersticial (F_{int}^-).

marco del modelo de capas descripto permitiendo el movimiento y la polarización de la impureza, del intersticial y de los primeros vecinos que rodean a ambos, fijando el resto del cristal en las posiciones de equilibrio de la red pura.

Para estudiar este problema se permitieron sólo los desplazamientos correspondientes a la simetría del caso, obteniendo de esta manera una reducción importante en el número de parámetros a considerar. Para sitios tetragonales esta reducción corresponde a pasar de un problema de 84 parámetros a uno de 16.

3.6.1) SITIOS TETRAGONALES

En la Fig. 3.14 se muestra un sitio tetragonal con los iones móviles en el cálculo. Las posiciones y numeración de los iones utilizadas a continuación se da en la Tabla 3.8. Las posiciones de las cáscaras están dadas por:

$$\vec{R}_{i,g}^c = \vec{R}_{i,g}^o + (\xi_i \hat{r}^{\parallel} + \xi_i^{\perp} \hat{r}_{i,g}^{\perp}) a \quad (\text{ec. 3.6.1.1})$$

donde $\hat{r}^{\parallel} = (0,0,1)$, $\vec{R}_{i,g}^o$ es el vector posición del ión i en la red pura y el subíndice g identifica los diferentes iones equivalentes por simetría,

$$\hat{r}_{i,g}^{\perp} = (\hat{R}_{i,g}^o - \hat{r}^{\parallel} (\hat{r}^{\parallel} \cdot \hat{R}_{i,g}^o)) / |\hat{R}_{i,g}^o - \hat{r}^{\parallel} (\hat{r}^{\parallel} \cdot \hat{R}_{i,g}^o)| \quad (\text{ec. 3.6.1.2})$$

y los parámetros ξ designan la magnitud de la distorsión. En forma similar las posiciones de los núcleos está dada por:

$$\vec{R}_{i,g}^n = \vec{R}_{i,g}^c + (\nu_i \hat{r}^{\parallel} + \nu_i^{\perp} \hat{r}_{i,g}^{\perp}) a \quad (\text{ec. 3.6.1.3})$$

en el caso de que $\vec{R}_{F,e}$ sea paralelo a \hat{r} // los parámetros ϵ_{\perp} y μ_{\perp} son nulos.

La energía de polarización puede escribirse como:

$$E_{pol} = \frac{1}{2} e^2 \sum_i N_i Y_i^2 (\mu_i^{\parallel 2} + \mu_i^{\perp 2}) / \alpha_i \quad (\text{ec.3.6.1.4})$$

donde Y_i es la carga de la cáscara de los iones de tipo i , N_i es la cantidad de iones equivalentes y α_i es su polarizabilidad.

La energía repulsiva toma la forma:

$$E_{rep} = \sum_{i,j} N_{ij} T_{ij} \quad (\text{ec.3.6.1.5})$$

donde los índices i, j designan los iones interactuantes y N_{ij} indica el número de interacciones. La forma explícita de la E_{rep} es:

$$\begin{aligned} E_{rep} = & 1 \phi_{1,2}^{IF} + 4 \phi_{1,3}^{IF} + 4 \phi_{1,4}^{IF} + 4 \phi_{2,3}^{FF} + 4 \phi_{2,5}^{FF} + 4 \phi_{2,7}^{MF} + \\ & + 1 \phi_{2,8}^{MF} + 8 \phi_{3,7}^{MF} + 4 \phi_{3,10}^{MF} + 4 \phi_{3,3}^{FF} + 4 \phi_{3,4}^{FF} + 4 \phi_{3,5}^{FF} + \\ & + 8 \phi_{3,13}^{FF} + 8 \phi_{4,9}^{FF} + 4 \phi_{4,10}^{MF} + 4 \phi_{4,4}^{FF} + 4 \phi_{4,11}^{FF} + 8 \phi_{4,14}^{FF} + \\ & + 8 \phi_{5,7}^{MF} + 4 \phi_{5,8}^{MF} + 4 \phi_{5,6}^{MF} + 4 \phi_{5,5}^{FF} + 4 \phi_{5,12}^{FF} + 8 \phi_{5,15}^{FF} \end{aligned} \quad (\text{ec.3.6.1.6})$$

La numeración de los iones utilizada corresponde a la de la Tabla 3.8. Los parámetros que caracterizan las interacciones repulsivas son los mismos usados en el estudio de las distorsiones en sitios cúbicos.

La energía electrostática considerada posee la forma:

$$E_{coul} = E_{coul}(1) + E_{coul}(2) \quad (\text{ec.3.6.1.7})$$

TABLA 3.8
 =====

Posiciones de los iones $R=(X,Y,Z)$ intervinientes en el cálculo de distorsiones en sitios tetragonales (todas en unidades de $a/4$, siendo a el parametro de red).

Ion	X	Y	Z	Tipo de ion
1	0	0	0	TR
2	0	0	2	F(int.)
3	1	1	1	F
4	1	1	-1	F
5	1	1	3	F
6	2	2	4	M
7	0	2	2	M
8	0	0	4	M
9	0	2	-2	M
10	2	2	0	M
11	1	1	-3	F
12	1	1	5	F
13	1	3	1	F
14	1	3	-1	F
15	1	3	3	F

NOTA: Otros iones equivalentes son obtenidos por la aplicación de las operaciones de simetría del grupo C_{4v} .

siendo

$$E_{\text{coul}}(1) = \sum_{i,j} N_{ij} Q_{i,j} \quad (\text{ec.3.6.1.8})$$

donde $N_{i,j}$ toma los mismos valores que en la expresión de E_{rep} . La expresión de $E_{\text{coul}}(2)$, correspondientes a interacciones electrostáticas a mayores distancias, toma la forma:

$$E_{\text{coul}}(2) = 4 (Q_{1,7} + Q_{1,9} + Q_{1,10} + 2 Q_{1,13} + 2 Q_{1,14} + 2 Q_{2,13} + \\ + 2 Q_{2,15} + Q_{2,4} + Q_{2,12} + Q_{1,5} + Q_{1,11}) + Q_{0,5} \quad (\text{ec.3.6.1.9})$$

$$\text{siendo } Q_{i,j} = (Y_i Y_j / R_{i,j}^{\text{cc}} + Y_i X_j / R_{i,j}^{\text{cn}} + X_i Y_j / R_{i,j}^{\text{nc}} + X_i X_j / R_{i,j}^{\text{nn}}) e^2 \\ (i,j \neq 0) \quad (\text{ec.3.6.1.10})$$

donde hemos usado la abreviatura

$$R_{i,j}^{\alpha\beta} = | \vec{R}_i^\alpha - \vec{R}_j^\beta | \quad \text{con } \alpha, \beta = c, n$$

y

$$Q_{0,5} = -2 (Y_5 / R_5^c + X_5 / R_5^n) \text{ con } R_5^\alpha = | \vec{R}_5^\alpha | \quad (\text{ec.3.6.1.11})$$

$E_{\text{coul}}(1)$ describe exactamente el efecto del campo cristalino originado por cargas puntuales hasta segundos vecinos a los aniones. En $E_{\text{coul}}(2)$ hemos incluido, además, el efecto del campo cristalino actuante sobre la impureza y el flúor intersticial hasta la tercera esfera de coordinación. El último término de $E_{\text{coul}}(2)$ reemplaza el efecto del campo cristalino creado por los 12 cationes que se encuentran en la misma esfera de coordinación (respecto del ión 5) que comprende a la impureza y describe correctamente este campo cristalino hasta orden dipolar.

En nuestro caso particular el procedimiento utilizado en la minimización corresponde a mover un ión por vez. El

desplazamiento es estimado utilizando el método de Newton-Raphson (N-R) y la energía es evaluada en las posiciones: 1) inicial, 2) en la calculada por N-R, 3) en la posición media entre la inicial y la calculada, 4) en una cuarta posición determinada mediante el ajuste de una parábola a las tres posiciones anteriores. Se elige entre estas la posición de mínima energía y si coincide con la inicial se evalúa la energía en una quinta posición correspondiente a un cuarto del paso calculado por el método de N-R. En caso de que la energía no disminuya se deja el parámetro en su valor inicial. Esto último ocurre sólo cerca del mínimo de la energía.

Las derivadas fueron calculadas en forma numérica realizando incrementos finitos de los parámetros.

La configuración final es obtenida a partir de las posiciones de equilibrio de la red pura luego de 15 a 30 iteraciones.

Los resultados de este cálculo aplicado a los sistemas $\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ se dan en la Tabla 3.9. En la Fig. 3.16 se muestran las posiciones de los iones resultantes en el caso $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$.

Experimentos de ENDOR realizados sobre estos sistemas (Kiro y Low, 1970; Wolfe y Markiewicz, 1973) brindan información sobre la posición de la impureza con respecto a los segundos vecinos flúor e indican, igualmente, la distorsión de los mismos con respecto a la red pura. Wolfe y Markiewicz suponen la interacción covalente de tipo axial proporcional

TABLA 3.9

=====

Distorsiones calculadas en sitios tetragonales
(en unidades de a)

	Ce3+:CaF2		Yb3+:CaF2	
	ξ	μ	ξ	μ
1 \parallel	0.0287	0.00883	0.0338	0.00388
2 \parallel	-0.0496	0.00997	-0.0508	0.00797
3 \parallel	-0.0224	0.00511	-0.0381	0.00491
3 \perp	0.0275	0.00266	0.0135	0.00252
4 \parallel	-0.0089	-0.00108	-0.0009	-0.00086
4 \perp	0.0059	0.00139	-0.0125	0.00123
5 \parallel	0.0043	-0.00075	0.0022	-0.00064
5 \perp	0.0189	-0.00182	0.0208	-0.00195

TABLA 3.10

=====

Comparación con resultados experimentales de los ángulos de
coordinación θ_a y θ_e (en grados) para sitios tetragonales.

Ce3+:CaF2		Yb3+:CaF2	
θ_a	θ_e	θ_a	θ_e
a	a	a	a
54.7	125.3	54.7	125.3
b	b	c	c
63	129	65.0	132.8
d	d	d	d
65(2)	128(2)	68(4)	128(3)
e	e	e	e
63.0	129.0	64.1	130.2

a) Red Pura.

b) Kiro y Low, 1970.

c) Wolfe y Markiewicz, 1973.

d) Reid y Butler, 1982.

e) Este trabajo.

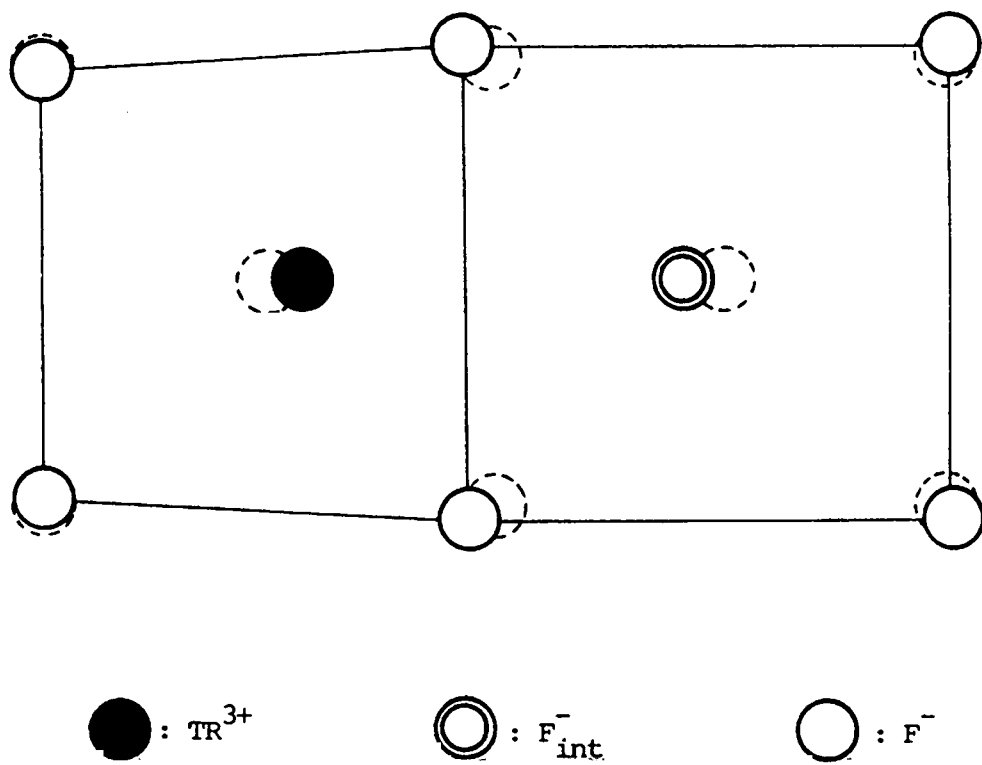


FIG. 3.16: Proyección sobre el plano $x=0$ de las distorsiones calculadas en $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ para un sitio tetragonal. Los círculos llenos indican las posiciones calculadas. Los círculos en líneas de puntos las posiciones iniciales.

a la interacción dipolar y bajo esta suposición obtienen los ángulos θ_a y θ_b (Fig. 3.14). Más recientemente Reid y Butler (1982) utilizando datos de campo cristalino obtenidos de experimentos ópticos y el modelo de superposición de Newman (1971) han deducido valores para estos ángulos que son citados en la Tabla 3.10 junto con los resultados de ENDOR y los valores obtenidos de nuestro cálculo. El acuerdo con los datos experimentales es muy bueno.

3.6.2) SITIOS TRIGONALES

En la Fig. 3.15 mostramos el sitio trigonal a que hacemos referencia. Las posiciones (correspondientes a la red pura) de los iones intervinientes en el cálculo, como así también su numeración según se hará referencia a continuación, se dan en la Tabla 3.11.

Las posiciones de los iones puede ser descripta en forma análoga a la anterior (sitios tetragonales) tomando $\hat{r} = (1,1,1)/\sqrt{3}$.

La energía de polarización puede escribirse de la misma manera que para los sitios tetragonales realizando ahora la suma sobre los nueve iones móviles y cambiando el número de iones intervinientes (N_1) según corresponda.

La energía repulsiva toma la forma:

TABLA 3.11

=====

Posiciones de los iones $R=(X,Y,Z)$ intervinientes en el cálculo de distorsiones en sitios trigonales (todas en unidades de $a/4$, siendo a el parámetro de red).

Ion	X	Y	Z	Tipo de ion
1	0	0	0	TR
2	2	2	2	F(int.)
3	1	1	1	F
4	-1	-1	-1	F
5	1	-1	-1	F
6	1	1	-1	F
7	3	3	3	F
8	3	1	1	F
9	3	3	1	F
10	4	2	2	M
11	2	2	0	M
12	0	-2	-2	M
13	2	0	-2	M
14	-1	-1	-3	F
15	5	3	3	F
16	3	1	-1	F
17	1	1	-3	F
18	1	-1	-3	F
19	3	-1	-1	F
20	5	1	1	F
21	4	0	0	M
22	5	3	1	F
23	3	3	-1	F
24	4	4	0	M
25	-1	-3	-3	F
26	-3	-3	-3	F
27	5	5	3	F
28	5	5	5	F
29	4	4	4	M

NOTA: Otros iones equivalentes son obtenidos por la aplicación de las operaciones de simetría del grupo C_{3v} .

$$E_{rep} = \sum_{i,j} N_{ij} T_{ij} \quad (\text{ec. 3.6.2.1})$$

$$\begin{aligned}
&= 1 \phi_{1,3}^{IF} + 1 \phi_{1,4}^{IF} + 3 \phi_{1,5}^{IF} + 3 \phi_{1,6}^{IF} + 1 \phi_{2,3}^{FF} + 1 \phi_{2,7}^{FF} + \\
&+ 3 \phi_{2,8}^{FF} + 3 \phi_{2,9}^{FF} + 3 \phi_{2,10}^{MF} + 3 \phi_{2,11}^{MF} + 3 \phi_{3,11}^{MF} + 3 \phi_{3,6}^{FF} + \\
&+ 3 \phi_{3,8}^{FF} + 3 \phi_{4,12}^{MF} + 3 \phi_{4,5}^{FF} + 3 \phi_{4,14}^{FF} + 6 \phi_{5,13}^{MF} + 3 \phi_{5,12}^{MF} + \\
&+ 6 \phi_{5,6}^{FF} + 6 \phi_{5,18}^{FF} + 3 \phi_{5,19}^{FF} + 3 \phi_{6,11}^{MF} + 6 \phi_{6,13}^{MF} + 6 \phi_{6,16}^{FF} + \\
&+ 3 \phi_{6,17}^{FF} + 3 \phi_{7,10}^{MF} + 1 \phi_{7,29}^{MF} + 3 \phi_{7,9}^{FF} + 3 \phi_{7,15}^{FF} + 6 \phi_{8,16}^{FF} + \\
&+ 6 \phi_{8,9}^{FF} + 3 \phi_{8,20}^{FF} + 3 \phi_{8,21}^{MF} + 6 \phi_{8,11}^{MF} + 3 \phi_{8,10}^{MF} + 6 \phi_{9,22}^{FF} + \\
&+ 6 \phi_{9,10}^{MF} + 3 \phi_{9,24}^{MF} + 3 \phi_{9,11}^{MF} + 3 \phi_{9,23}^{FF} .
\end{aligned}$$

donde $\phi_{i,j}$ poseen la misma forma funcional definida en 3.3.1.4.

La energía electrostática considerada puede escribirse:

$$E_{coul} = E_{coul}(1) + E_{coul}(2) \quad (\text{ec. 3.6.2.2})$$

$$\text{siendo } E_{coul}(1) = \sum_{i,j} N_{ij} Q_{i,j}$$

y $N_{i,j}$ los mismos valores que intervienen en la expresión de la energía repulsiva. Para $E_{coul}(2)$ hemos considerado los siguientes términos:

$$\begin{aligned}
E_{coul}(2) &= 1 Q_{1,2} + 1 Q_{2,29} + 1 Q_{2,4} + 1 Q_{2,28} + 3 Q_{2,5} + 3 Q_{2,27} + \\
&+ 3 Q_{2,6} + 3 Q_{2,15} + 1 Q_{1,7} + 1 Q_{1,26} + 3 Q_{1,8} + 3 Q_{1,14} + \\
&+ 3 Q_{1,25} + 3 Q_{1,9} + 1 Q_{0,7} + 3 Q_{0,8} + 3 Q_{0,9}. \quad (\text{ec. 3.6.2.3})
\end{aligned}$$

la expresión de los $Q_{i,j}$ es la misma usada con anterioridad para los sitios tetragonales. $E_{coul}(1)$ describe el campo cristalino hasta segundos vecinos a los aniones y $E_{coul}(2)$

la interacción entre iones más distantes.

El método de cálculo es igual al explicado con anterioridad para sitios tetragonales.

Este modelo fue aplicado al caso $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$. Los resultados se dan en la Tabla 3.12. En la Fig. 3.17. se muestran las posiciones de los núcleos de los iones resultantes en el caso $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$. Berulava et al. (1977) han determinado los parámetros de la Interacción Hiperfina Transferida que caracteriza este sitio. A partir de sus datos experimentales y suponiendo una interacción de tipo axial hemos obtenido los ángulos θ_a y θ_b (Fig. 3.15). En la Tabla 3.13 se dan los resultados experimentales y de nuestro cálculo.

TABLA 3.12

=====

Distorsiones calculadas en sitios trigonales
(en unidades de a)

	Yb3+:SrF2		Yb3+:BaF2	
	ξ	μ	ξ	μ
1	-0.0190	0.00238	-0.0383	0.00166
2	-0.0484	0.00156	-0.0699	0.00201
3	-0.1016	0.01236	-0.1452	0.01328
4	0.0220	-0.00437	0.0296	-0.00495
5	0.0017	-0.00079	0.0019	-0.00065
5⊥	-0.0377	0.00460	-0.0661	0.00622
6	-0.0416	0.00224	-0.0579	0.00194
6⊥	-0.0261	0.00275	-0.0357	0.00122
7	0.0416	-0.00499	0.0378	-0.00444
8	-0.0341	0.00200	-0.0270	0.00173
8⊥	0.0235	-0.00280	0.0220	-0.00263
9	0.0083	-0.00092	0.0100	-0.00100
9⊥	0.0252	-0.00264	0.0220	-0.00237

TABLA 3.13

=====

Comparación con resultados experimentales de los ángulos de
coordinación θ_a y θ_b (en grados) para sitios trigonales.

Yb3+:SrF2	
θ_a	θ_b
a	a
70.5	109.5
b	b
72.7(5)	108.2(5)
c	c
72.5	108.7

a) Red Pura.

b) Berulava et al., 1977 (obtenidos suponiendo una interacción superhiperfina de tipo axial).

c) Este trabajo.

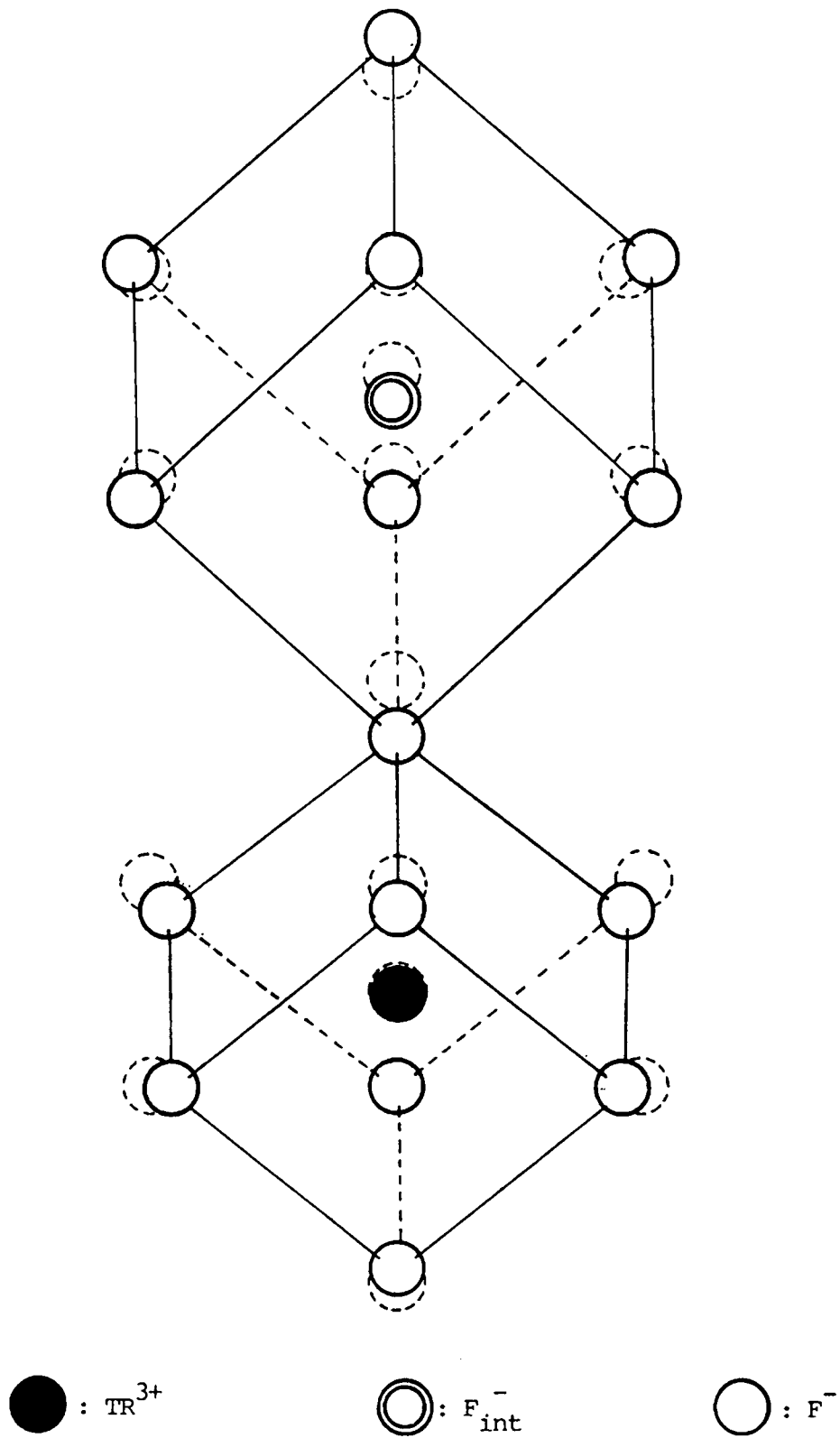


FIG. 3.17: Proyección sobre el plano $(\bar{2}11)$ de las distorsiones calculadas en $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ para un sitio trigonal. Los círculos llenos indican las posiciones calculadas y los otros las posiciones iniciales.

CONCLUSIONES

Hemos calculado las distorsiones alrededor de impurezas de Tierras Raras ocupando sitios cúbicos en cristales tipo fluorita, y las deformaciones locales: hidrostáticas, tetragonales y trigonales inducidas alrededor de la impureza. Estos resultados fueron utilizados en el estudio de la variación con la distancia del parámetro de campo cristalino de cuarto orden en Gd^{3+} y Eu^{2+} y en la interpretación de un experimento ENDOR bajo presión hidrostática en $Gd^{3+}:CaF_2$. Los experimentos analizados brindan una importante verificación de las posiciones calculadas como así mismo el cambio de éstas al aplicar presión hidrostática.

En el tema específico de cálculo de distorsiones alrededor de impurezas de TR en sitios cúbicos y en la estimación de las deformaciones locales inducidas al aplicar presión, el único trabajo publicado con anterioridad a los nuestros (Fainstein et al., 1982, Tovar et al., 1983 y Ramos et al., 1985) corresponde a Ivanenko y Malkin (1970). Las diferencias con este trabajo en orden de importancia corresponden a: 1) la obtención de los parámetros repulsivos a partir de datos experimentales en lugar de utilizar cálculos ab-initio; 2) el abandono por nuestra parte de la aproximación armónica en el desarrollo de la energía (Tovar et al., 1983; Ramos et al., 1985); 3) la utilización de un modelo de capas en reemplazo del modelo de ión rígido; 4) la extensión de la cantidad de iones móviles a ocho esferas de coordinación en lugar de cuatro utilizadas por Ivanenko y Malkin; 5)

la introducción de distorsiones angulares para la segunda esfera de coordinación de flúores. El primer punto (ajuste fenomenológico de los parámetros), garantiza una adecuada descripción de las propiedades dinámicas. El segundo punto resulta de suma importancia cuando la impureza posee carga distinta del metal al cual reemplaza y es esencial en el cálculo de las deformaciones inducidas por presión. Para el caso de Gd^{3+} , por ejemplo, esta aproximación conduce a que la distancia impureza-ligante resulte menor en $Gd^{3+}:BaF_2$ que en $Gd^{3+}:SrF_2$, lo cual está en contradicción con resultados experimentales de campo cristalino y su cambio con presión (Edgar y Newman, 1975). El modelo de capas permite una adecuada descripción de las propiedades ópticas del cristal y explica parcialmente el apartamiento de la relación de Cauchy: $C_{12}=C_{44}$ (Srinivasan, 1968), por lo cual ha sido adoptado por la mayoría de los autores (Catlow, 1980, Kimble et al., 1982; Vempanti y Jacobs, 1983). Los puntos 4 y 5 son concordantes con resultados experimentales (Baker y Wood, 1979, Ramos et al., 1985). A pesar de todas estas diferencias, el esquema de cálculo propuesto por Ivanenko y Malkin (1970) posee cierto grado de validez en los casos en que las distorsiones calculadas son pequeñas. Si limitamos nuestro programa utilizando los parámetros y aproximaciones usados por estos autores obtenemos los mismos resultados lo cual sirve como verificación del programa de cálculo.

Las deformaciones locales hidrostáticas calculadas para impurezas TR^{3+} muestran una reducción importante (~30%)

respecto de los correspondientes valores de la red pura. Esta reducción se debe esencialmente al efecto de la carga extra de la impureza. La interacción electrostática inducida por la carga extra produce la atracción de los ligantes y esta fuerza atractiva debe ser compensada, en la posición de equilibrio, por una fuerza repulsiva de mayor magnitud que la correspondiente a la red pura. En esta situación los primeros vecinos a la impureza se encuentran más fuertemente ligados a ésta que lo que correspondería a una red pura y por lo tanto resulta "más difícil moverlos". Esto es lo que indican las disminuciones en las deformaciones locales. Un argumento similar puede explicar la reducción observada en las deformaciones locales Γ_5 para $TR3+$. Para deformaciones tetragonales, en cambio, el desplazamiento de los ligantes es perpendicular al vector posición de los mismos. Los ligantes se desplazan conservando la distancia a la impureza y por lo tanto la presencia de ésta no afecta, en primera aproximación, la compresibilidad bajo una deformación Γ_3 .

Los resultados obtenidos serán utilizados en el capítulo 5 al analizar nuestros experimentos ENDOR en cristales fluorita con impurezas de $Yb3+$ y $Tm2+$.

En este capítulo hemos incluido, además, los resultados del cálculo de distorsiones para sitios tetragonales y trigonales conformados por una impureza trivalente con compensación de carga a corta distancia proveída por un flúor intersticial. Las distorsiones angulares calculadas fueron comparadas con resultados experimentales, obteniendo un muy buen acuerdo entre ambos.

La evaluación de errores en el cálculo de distorsiones entre los cuales podemos incluir las incertezas en los parámetros del modelo y las limitaciones del modelo en sí (número de iones intervinientes, desprecio de interacciones entre varios cuerpos, modelo de cristal estático o sin vibraciones) nos lleva a estimar un error porcentual en el cálculo de las distorsiones de aproximadamente 3-5%. El error estimado para el cálculo de distorsiones en sitios no cúbicos es de 5-10%.

Deseamos mencionar, finalmente, otro método utilizado para calcular distorsiones a partir de parámetros medidos experimentalmente. Baberschke (1972), bajo la suposición que los parámetros superhiperfinos de origen covalente A_{e} y A'_{p} (ver Cap. 5) son proporcionales, obtiene valores para las posiciones de los ligantes en $\text{Eu}^{2+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba). Esta suposición fue aplicada a los sistemas $\text{Tm}^{2+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba) por Anderson et al. (1975), determinando distancias que resultan en buen acuerdo con nuestros cálculos. Sin embargo los resultados experimentales en $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ y Ba) contradicen rotundamente la hipótesis de trabajo de Baberschke, esto es: que A_{e} fuese proporcional a A'_{p} . Es de hacer notar que este resultado pudo ser obtenido a partir del estudio de sistemas similares: la misma impureza (Yb^{3+} en nuestro caso) en cristales fluorita de diferentes parámetros de red.

CAPITULO 4

EQUIPO EXPERIMENTAL

Los experimentos ENDOR descritos en este trabajo fueron realizados en el laboratorio de la División Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche (CNEA) utilizando un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) e induciendo simultáneamente transiciones nucleares. Un diagrama en bloque de este espectrómetro puede verse en la Fig. 4.1.

El espectrómetro de RPE, montado en el laboratorio, opera en Banda Q en el rango 34.5-35.5GHz. y permite realizar experimentos con aplicación de presiones uniaxiales a la muestra de hasta 10Kg/mm² en el rango de temperaturas de 1.4K a 300K (Fig. 4.2). El espectrómetro puede considerarse integrado por diferentes partes de acuerdo a la función que cumplen:

- a) puente de microondas
- b) circuito de cavidad resonante
- c) sistema de detección
- d) generación, control y medición de campo magnético.

a) La microonda es generada por un Klystron cuya frecuencia es estabilizada utilizando una cavidad de referencia en la

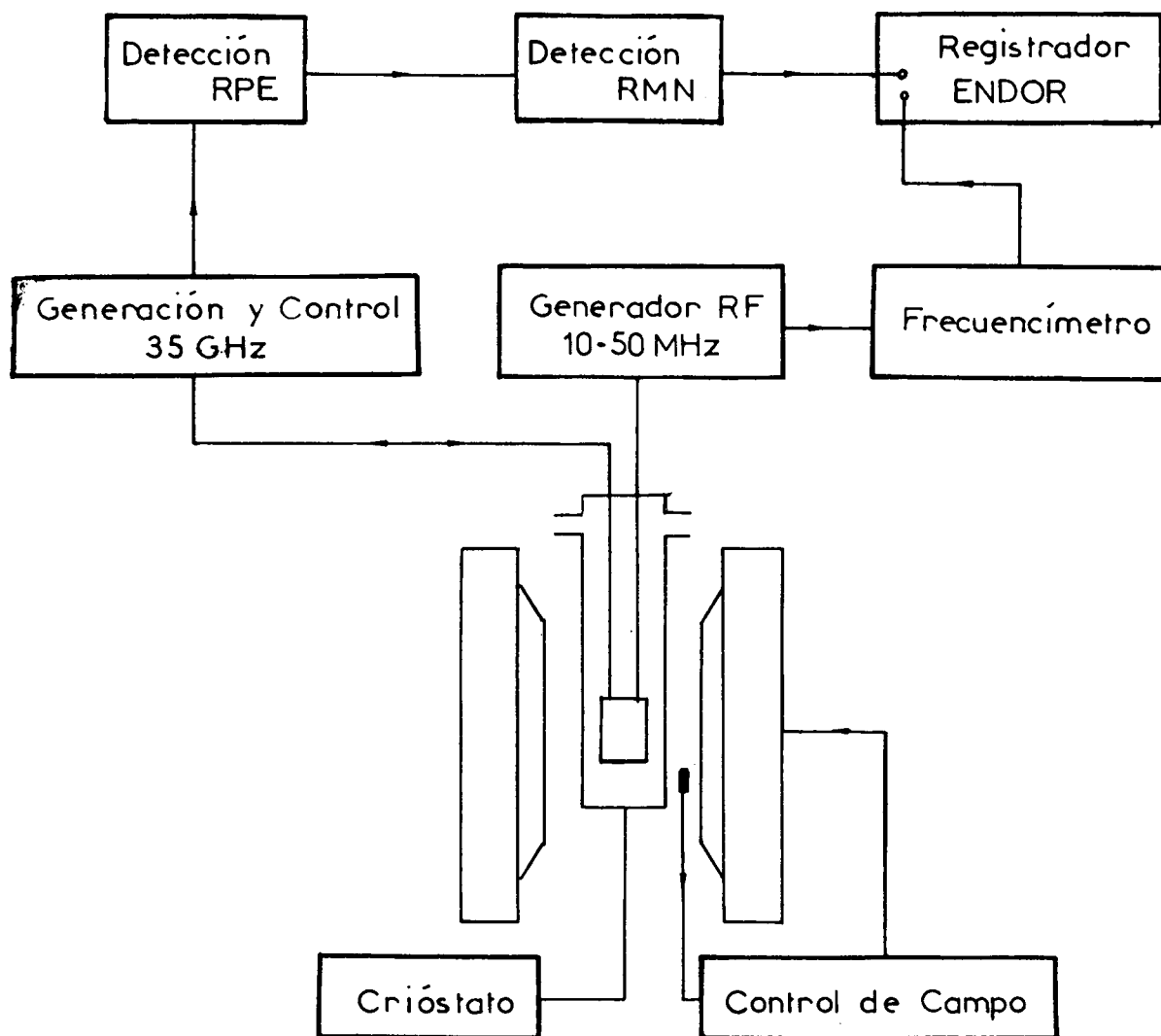


FIG. 4.1: Diagrama en bloques del espectrómetro ENDOR.

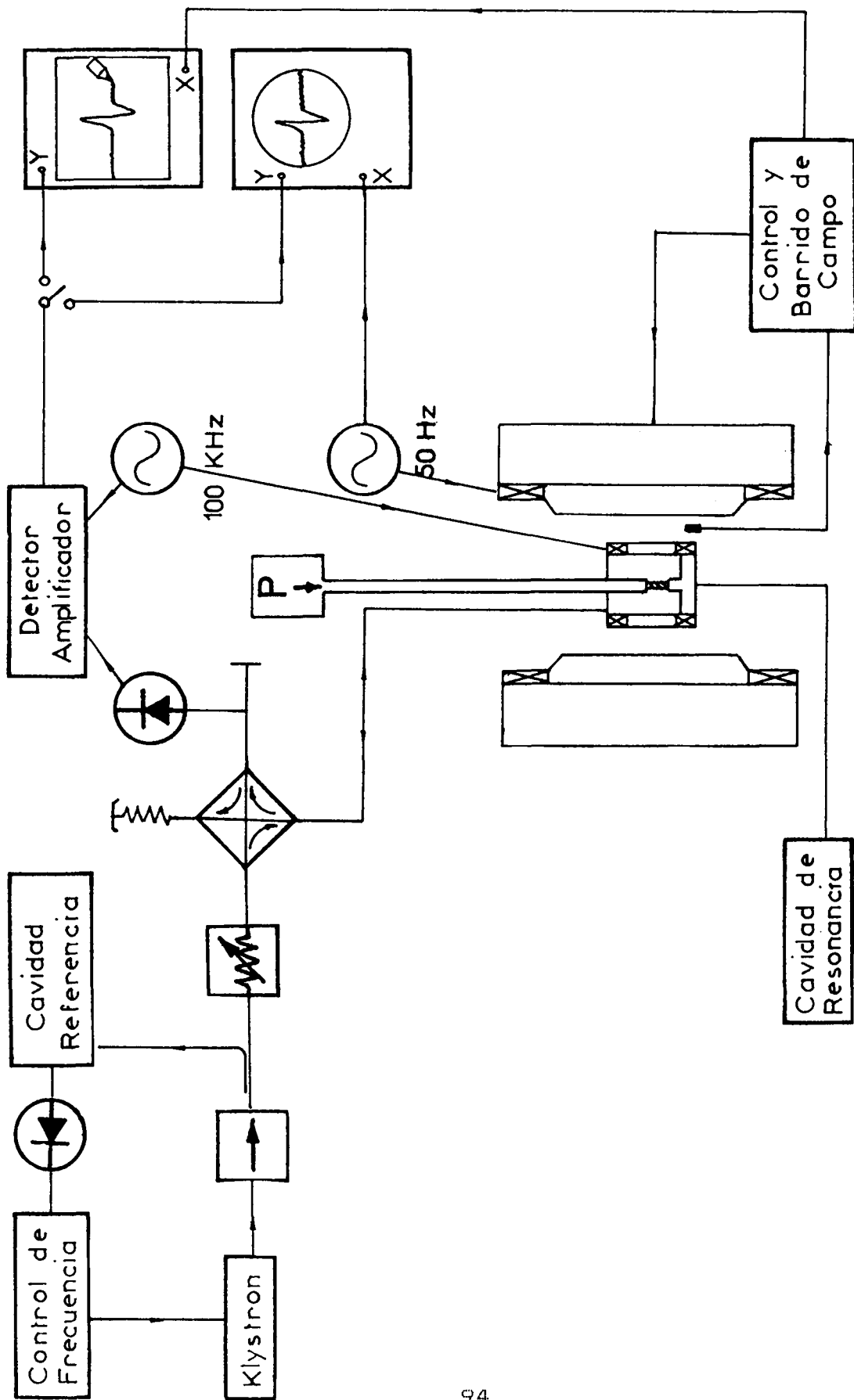


FIG. 4.2: Diagrama en bloques del espectrómetro de RPE.

forma convencional: un apartamiento de la frecuencia de resonancia del Klystron resulta en una señal error que corrige el apartamiento resultando en una estabilidad de $1/10^6$. El uso de una cavidad de referencia para controlar la frecuencia del Klystron posee dos ventajas: i) permite independizarse del corrimiento en frecuencia, debido a cambios de temperatura y presión, de la cavidad que contiene la muestra y ii) permite obtener espectros de RPE detectados en dispersión o en absorción (Poole, 1967) según se desee, y debido a que el comportamiento de la señal de RPE (forma de línea, intensidad de la misma y condiciones de saturación con la potencia) es diferente en ambos casos, es conveniente tener la facilidad de seleccionar entre estos dos tipos de detección a fin de determinar la mejor condición de relación señal/ruido.

b) La cavidad resonante utilizada ha sido diseñada y construida en nuestro laboratorio. Los detalles de su construcción han sido descriptos por Fainstein y Oseroff (1971) y M.Tovar (1976). Referimos a continuación algunas de sus características. La cavidad es de sección cilíndrica resonante en el modo TE₀₁₁ obteniéndose el máximo campo magnético de microondas a lo largo del eje de la misma, y por consiguiente la muestra es colocada a lo largo de este eje a través de una varilla de acero inoxidable que permite la aplicación de presiones uniaxiales. La pared lateral de la cavidad consiste de una bobina de radio frecuencia (RF) de 5 vueltas y posee un agujero de 3mm. de diámetro para

permitir el acople con la microonda el cual se regula desde el exterior a través de un cortocircuito variable. El cuerpo de la cavidad es de bronce, posee aproximadamente 4mm. de espesor para brindar mayor resistencia mecánica y aloja cuatro bobinas de modulación de campo magnético en una distribución cuadrupolar.

c) La detección de las microondas que se reflejan de la cavidad resonante se realizó mediante de un diodo IN53. Esta señal ingresa a un amplificador sensible a fase operando en 100KHz, que corresponde a la frecuencia de modulación del campo magnético, inyectada a través de las bobinas mencionadas en b).

d) El electroimán utilizado permite alcanzar un campo máximo de 15KG con una homogeneidad de una parte en cien mil en un volúmen de un centímetro cúbico (aproximadamente el volúmen de la cavidad); el control y estabilización de campo se realiza con un sensor de efecto Hall adherido a las piezas polares del imán. La calibración del campo magnético se realizó utilizando un magnetómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) diseñado y construido en el CAB. En vista de discrepancias observadas entre los valores del factor giro-magnético nuclear de los iones flúor (Ramos et al., 1985) y los correspondientes valores para las redes puras (Vaughan et al., 1972), consideramos necesario realizar mediciones del campo magnético dentro de la cavidad resonante a tempe-

raturas de He líquido. Para esto utilizamos la señal de RMN de protones de una muestra de nylon (~1.5mm. de diámetro) colocada en lugar de las muestras. Estos experimentos mostraron un campo magnético inferior al aplicado (medido por RMN de muestras de aceite colocadas en el centro de las piezas polares). Esta diferencia resulta apreciable sólo a temperaturas de He líquido y es aproximadamente lineal con $1/T$ y con el campo magnético aplicado. Este efecto de apantallamiento del campo magnético puede deberse a impurezas paramagnéticas contenidas en el cuerpo de la cavidad resonante (Feher, 1959). En las condiciones usuales de nuestros experimentos ENDOR: potencia de RF ~ 5Watts, He líquido a presión atmosférica (que corresponde a una temperatura de la cavidad de ~ 7.5K) y un campo aplicado de 7000G, la diferencia resulta de -1.4(4)G.

El equipo de generación de (RF) y detección de transiciones ENDOR se presenta en forma esquemática en la Fig. 4.3. La generación de RF fue obtenida de un oscilador cuya estabilidad es mayor que $2/10^5$ en cinco minutos, esta señal es luego amplificada hasta obtener potencias entre 1 y 10Watts. La medición de la frecuencia de RF se realizó con un contador digital. La señal es convertida mediante un convertidor digital-analógico modificado en el CAB de manera de brindar como salida picos muy agudos por cada dígito cambiante en los rangos deseados (p.ej.: picos pequeños por cada 100KHz y picos mayores por cada 1MHz, ver Fig.5.5). Esta medición de la frecuencia se realiza en forma simultá-

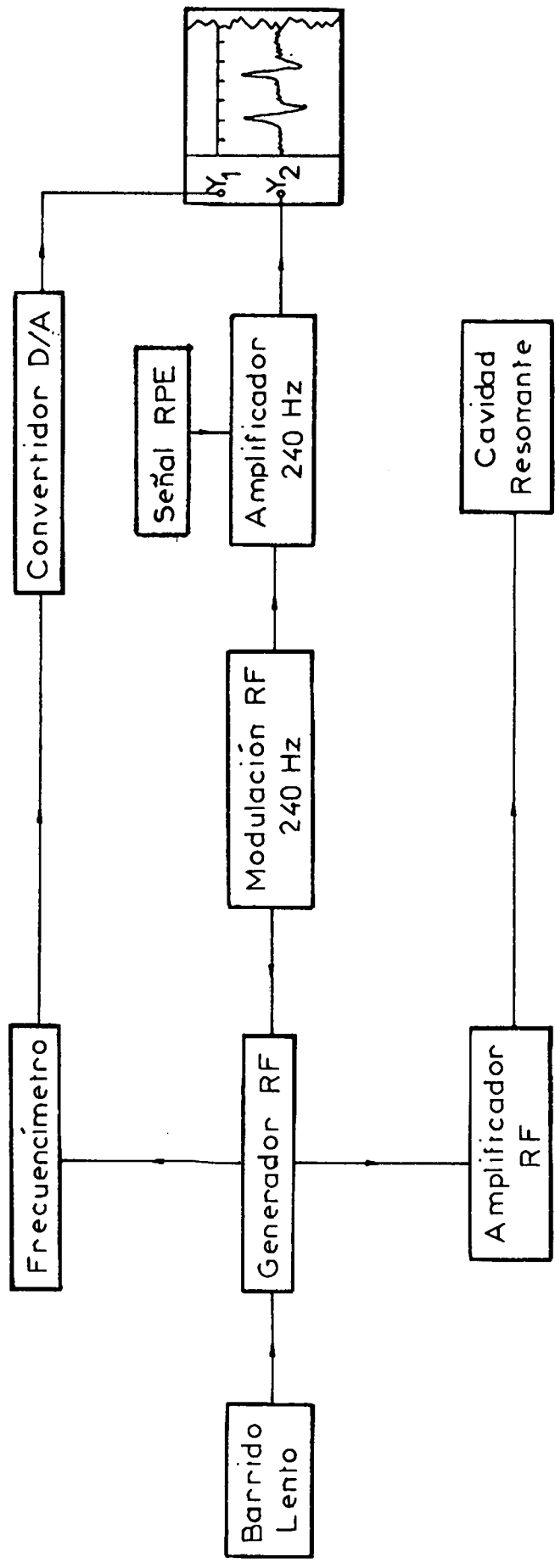


FIG. 4.3: Generación de RF y detección de las señales ENDOR.

nea con la graficación de la señal de ENDOR. Este sistema de generación-amplificación y medición es operable en el rango 1-200MHz. El barrido de RF se realizó por medio de un motor de velocidades variables. Las velocidades mínimas de barrido utilizadas fueron de alrededor de 1KHz/seg., para barrer líneas de alrededor de 50KHz. de ancho, lo que permitió utilizar constantes de tiempo de hasta 10 seg. en los casos menos favorables de relación señal/ruido. La detección de la señal ENDOR se realizó utilizando un detector sensible a fase sintonizado a la frecuencia con que se modula la señal de RF. Esta modulación puede realizarse en amplitud o en frecuencia por medio de una señal tipo diente de sierra entregada por un oscilador de frecuencia variable (40Hz por paso hasta un máximo de 4KHz), contruido en el CAB. Generalmente trabajamos modulando la frecuencia (\sim a 240cps) de la señal de RF. Las transiciones nucleares son observadas a través de un cambio en la intensidad de la señal de RPE, de esta manera se obtiene un factor de incremento en la sensibilidad de la señal de Resonancia Magnética Nuclear de dos a tres órdenes de magnitud. A fin de ser observadas las transiciones ENDOR es necesario la utilización de bajas temperaturas para aumentar los tiempos de relajación espín-red (Abragham y Bleaney, 1970).

El sistema de bajas temperaturas utilizado permite la realización de los experimentos a temperaturas de He líquido. El termo de He puede ser evacuado por medio de una bomba mecánica de 1500lt/min con lo que pueden alcanzarse temperaturas de hasta 1.4K.

Las muestras utilizadas: fluoritas conteniendo 0.05%mol de YbF_3 o 0.1% mol de TmF_3 según correspondiese a muestras dopadas con Tm^{3+} o Yb^{3+} . Las muestras conteniendo Tm^{3+} fueron convertidas al estado divalente mediante la irradiación con electrones de 1MeV (corriente media del haz $4\mu\text{A}$) durante aproximadamente 15 minutos en el acelerador lineal del CAB. Tras la irradiación las muestras presentaban una tenue coloración. En todos los casos en que se observó el cambio de valencia ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{2+}$) los experimentos de RPE mostraban sólo sitios de simetría cúbica, indicando, probablemente, que otros sitios con compensación de carga a corta distancia no se ven favorecidos a cambiar de valencia. Un procedimiento similar fue intentado con $\text{Tm}^{3+}:\text{CdF}_2$ y $\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$, pero en estos casos no se obtuvo la conversión esperada.

Se utilizaron muestras orientadas en los planos (111), (110) y (001), siendo la orientación verificada por medio de Rayos X con anterioridad al experimento. Para obtener estas orientaciones se utilizaron, en los casos en que era posible, los planos (111) por los cuales estos cristales clivan con cierta facilidad. A partir de estos planos pueden obtenerse los plano (110) y (001). Por ejemplo: la dirección $\langle 110 \rangle$ queda determinada por la intersección de dos planos de clivaje y puliendo en un plano perpendicular a esta dirección se obtiene el plano (110). En el caso de $\text{Yb}^{3+}:\text{CdF}_2$ las superficies de rotura de la muestra al intentar clivarla eran alabeadas. Para orientar esta muestra se montó la misma

sobre un cilindro de aluminio el cual fue atornillado a un goniómetro que permitía orientar mediante Rayos X la muestra. El mismo goniómetro puede montarse en una cortadora de chispa para metales y obtener de esta manera una cara de orientación aproximada a la deseada (la desorientación respecto del plano deseado era en general menor que 4°). Luego se pegaba la cara metálica sobre un instrumento similar al descrito por Chang (1982), que permite orientar mediante Rayos X y pulir la muestra hasta alcanzar una precisión de aproximadamente 0.5° de la dirección deseada. El reconocimiento de la orientación de la muestra dentro de la cavidad en el momento del experimento fue realizado utilizando el espectro de los sitios no cúbicos o bien utilizando el espectro ENDOR de los primeros vecinos cuando sólo eran observables sitios cúbicos. La precisión final en el conocimiento de la orientación de la muestra fue generalmente de $\sim 0.1^\circ$.

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1)

INTRODUCCION:

En este capítulo describiremos los resultados experimentales obtenidos mediante el uso de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y Resonancia Doble Nuclear-Electrónica (ENDOR) de impurezas de Tierras Raras ($4f^{1-3}$) diluidas en cristales tipo fluorita.

Las transiciones electrónicas observadas mediante RPE en estos sistemas muestran líneas inhomogéneamente ensanchadas (Abragham y Bleaney, 1970). Este ensanchamiento inhomogéneo es debido principalmente a la interacción hiperfina entre el electrón $4f$ y los momentos magnéticos de los núcleos vecinos de ^{19}F (100% de abundancia natural con espín nuclear $I=1/2$). Esta es la llamada estructura hiperfina transferida y resulta parcialmente resoluble cuando el campo magnético se encuentra orientado próximo a las direcciones cristalográficas de mayor simetría (p.ej.: $H//[001]$). Las características de los espectros de RPE observados, como así también algunos resultados experimentales referidos al corrimiento de estas líneas con presión, serán detallados en la sección 5.2 de este capítulo.

A partir de los espectros de RPE puede determinarse en

forma aproximada la magnitud de la interacción hiperfina transferida con los ligantes flúor. Sin embargo, la exactitud de los parámetros así obtenidos es inferior en un factor ~ 100 a la precisión alcanzable en experimentos ENDOR. Los experimentos ENDOR realizados en los sistemas estudiados permiten la determinación de la interacción hiperfina transferida con núcleos ^{19}F hasta la cuarta esfera de coordinación. Los resultados de espectroscopía ENDOR alrededor de impurezas de Tm^{2+} e Yb^{3+} son el tema de la sección 5.3 de este capítulo.

A continuación (sección 5.4) citaremos los resultados experimentales obtenidos para $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$ en sitios trigonales (simetría C_{3v}), donde hemos medido los parámetros de la interacción superhiperfina de los primeros vecinos flúor localizados sobre el eje trigonal y los correspondientes al flúor intersticial.

En la sección 5.5 daremos los resultados de experimentos ENDOR bajo presión uniaxial, los que serán analizados en función de las posiciones y deformaciones locales inducidas por presión calculadas en el capítulo 3.

5.2) CARACTERISTICAS DE LOS ESPECTROS DE RPE:

El estado fundamental de Yb^{3+} y Tm^{2+} puede especificarse a partir de los experimentos de RPE. El multiplete de menor energía de estos iones ($4f^{13}$), en el esquema de acoplamiento Russell-Saunders, corresponde a un octuplete $^2F_{7/2}$. Este multiplete se descomponde, en presencia de un

campo cúbico, en un cuadruplete Γ_6 y dos dobletes Kramers: Γ_8 y Γ_7 . Lea et al. (1962) han determinado las autofunciones de estos niveles, y a partir de éstas puede calcularse el factor giromagnético (g) que caracteriza a cada uno de estos niveles. De éstos, sólo el factor giromagnético que corresponde al nivel Γ_7 , $g=3.43$, resulta similar a los determinados experimentalmente, que oscilan entre 3.43 y 3.45 (Hayes, 1974). El estado fundamental es, por lo tanto un doblete Γ_7 .

La interacción del electrón 4f con el espín nuclear del propio ión (I) da lugar al desdoblamiento de la transición de RPE en $2I+1$ líneas. A cada isótopo corresponden diferentes parámetros hiperfinos (A). La magnitud de los parámetros g y A que caracterizan el hamiltoniano de espín efectivo $S'=1/2$ del doblete Γ_7 son citados en la Tabla 5.1.

Los experimentos fueron realizados a temperatura de He líquido en nuestro espectrómetro de Banda Q (35GHz).

RPE DE Tm^{2+}

El espectro de RPE de $Tm^{2+}:MF_2$ (sitios cúbicos) consiste de dos líneas isotrópicas debidas a la interacción hiperfina entre el espín efectivo $S'=1/2$ de la impureza con el espín nuclear del isótopo ^{169}Tm que posee 100% de abundancia natural. El ancho de las líneas de resonancia ($\sim 15G$) se debe principalmente a la interacción de la impureza magnética con los momentos nucleares de los flúor que la rodean a través de la interacción hiperfina transferida (o superhiperfina). La estructura superhiperfina es resoluble con el campo magnético (H) orientado en las direcciones [001], [111] y

TABLA 5.1
=====

Coefficientes del hamiltoniano de espín de Tm²⁺ e Yb³⁺ en sitios cúbicos en cristales fluorita correspondientes al nivel fundamental

=====					
a					
Tm ²⁺					
Parámetro	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂		

g	3.4510(10)	3.4448(10)	3.4360(10)		
A(MHz)	-1101.374(4)	-1103.5(10)	-1104.2(4)		
=====					
Yb ³⁺					
Param.	CdF ₂	CaF ₂	SrF ₂	PbF ₂	BaF ₂

	b	c	d		f
g	3.433(1)	3.438(2)	3.438(5)	e	3.430(5)
	g	g	g	3.429(1)	g
171	3.434(2)	3.438(2)	3.436(2)		3.434(2)
A(MHz)	b	c	g	e	f
173	2632(2)	2638.70(5)	2702(30)	2707(2)	2698(30)
A(MHz)	b	c	g	e	-
	-720(2)	-727.09(6)	-731(20)	-729(3)	- - - -
=====					

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| a) Hayes, 1974 | e) Abdulsabirov et al., 1978 |
| b) Chang et al., 1971 | f) Antipin et al., 1968 |
| c) Baker et al., 1969 | g) Este trabajo |
| d) Ranon y Yariv, 1964 | |

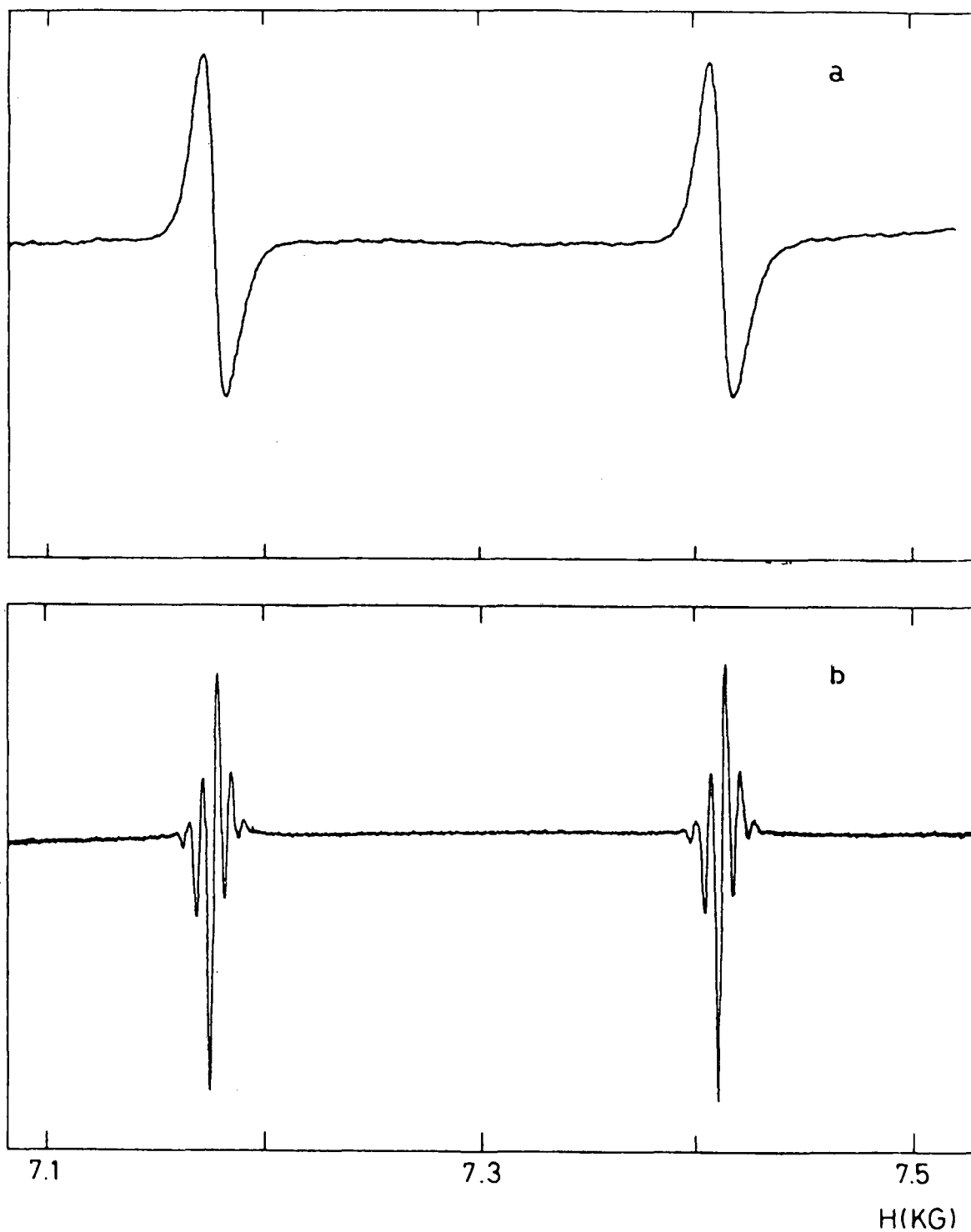
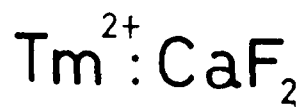


FIG.5.1: Espectro RPE de $\text{Tm}^{2+}:\text{CaF}_2$. a) Con el campo magnético orientado en una dirección de baja simetría, donde no se observa la estructura superhiperfina, b) $H // [001]$, donde la estructura superhiperfina es resoluble.

[110]. En la Fig. 5.1 se muestran dos espectros, el primero (Fig. 5.1.a) fue registrado con H paralelo a una dirección de baja simetría, donde la estructura superhiperfina no es resoluble. El segundo (Fig. 5.1.b) muestra el mismo espectro con H//[001].

En la Fig. 5.2 se muestran los espectros observados (derivadas del espectro de absorción) con H//[001] y H//[111] para $Tm^{2+}:CaF_2$. El cálculo de la estructura superhiperfina en el espectro de RPE, utilizando las fórmulas que a tal fin da Naehring (1972) y los parámetros superhiperfinos determinados por espectroscopía ENDOR, se muestran en la misma figura superpuesto al resultado experimental.

Las muestras utilizadas (CaF_2 , SrF_2 y BaF_2) fueron obtenidas de Optovac Inc. conteniendo una concentración nominal de 0.1% de TmF_3 . La impureza de TR ingresa a la red en estado trivalente, pudiendo realizarse el paso al estado divalente mediante irradiación con Rayos X, γ y electrones. Con este último método conseguimos el cambio de valencia ($Tm^{3+} \rightarrow Tm^{2+}$) en las redes mencionadas, utilizando el acelerador lineal del CAB (Cap. 4).

Otras dos muestras: PbF_2 y CdF_2 , conteniendo 0.05% de TmF_3 fueron irradiadas siguiendo procedimientos similares a los anteriormente descritos. El estado fundamental de $Tm^{3+}:MF_2$ es un singlete (no magnético). Este hecho permite determinar el estado de valencia del Tm a partir del espectro de RPE. Estos espectros no mostraron el cambio de valencia esperado. La muestra de $Tm^{3+}:CdF_2$ fue irradiada por aproximadamente 1 hora en sucesivas dosis. Esta operación

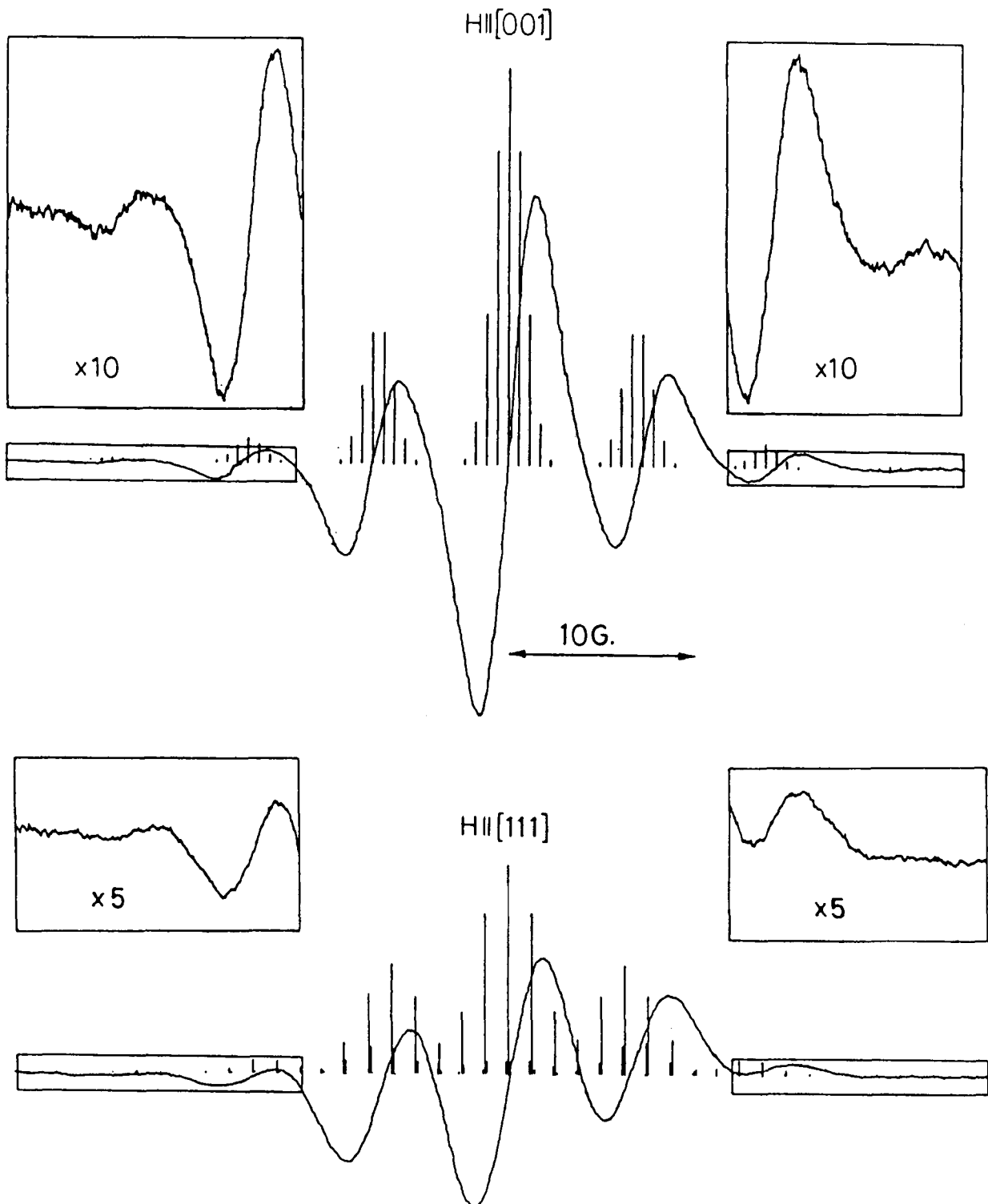
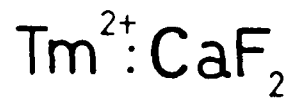


FIG.5.2: Espectro RPE de $\text{Tm}^{2+}:\text{CaF}_2$ con $H \parallel [001]$ y $H \parallel [111]$. Superpuesto al espectro RPE (derivada primera del espectro de absorción) se graficó el espectro calculado utilizando las ecuaciones de Nahering (1973) y los parámetros superhiperfinos determinados por ENDOR.

fue monitoreada mediante un circuito cerrado de televisión y observamos la luminiscencia del cristal al ser irradiado. Este efecto puede deberse a la destrucción o recombinación de los defectos creados por irradiación (Lisitsyn et al., 1977). A pesar de no haberse observado en el espectro de RPE la resonancia característica del Tm^{2+} , se observaron cercanas a $g=2$ seis líneas isotrópicas intensas separadas entre sí $\sim 110G$ (que podrían corresponder a impurezas de Mn^{2+}), superpuesto a un espectro de menor intensidad que posee una marcada variación angular. La muestra de $Tm^{3+}:PbF_2$ luego de ser irradiada no mostró cambio de valencia, pero fue observado un espectro de RPE centrado en $g \sim 2$ poseyendo las líneas variación angular y estructura hiperfina resoluble. Estos espectros podrían corresponder a algún centro de color (Hayes, 1974) creado por la irradiación.

RPE DE Yb^{3+}

La impureza Yb^{3+} reemplaza sustitucionalmente al metal divalente. La carga extra aportada por este defecto puede ser compensada por un flúor que se incorpora en un sitio intersticial de la red. Esta compensación de carga puede realizarse a corta distancia destruyendo la simetría O_h del sitio, o bien a mayor distancia preservando la simetría cúbica local de la impureza. Cuando el F^- ocupa un sitio intersticial adyacente en la dirección $[001]$ la simetría local de la impureza se reduce a C_{4v} . Este tipo de compensación de carga ocurre en $Yb^{3+}:CaF_2$. Si en cambio el flúor se ubica a lo largo de la dirección $[111]$ aproximadamente en el

centro del cubo próximo a la impureza, la simetría de la impureza se reduce a C_{3v} . Estos son los casos de $Yb^{3+}:SrF_2$ e $Yb^{3+}:BaF_2$. La simetría del sitio se obtiene en forma directa del espectro de RPE, a partir del número de líneas y su variación angular. Un modelo particular de la estructura del cristal en el entorno de la impureza puede verificarse a través del estudio de la interacción superhiperfina utilizando para esto la técnica de ENDOR. Esto ha sido realizado por Baker et al. (1968) para $Yb^{3+}:CaF_2$, Berulava et al. (1977) en el caso de $Yb^{3+}:SrF_2$ y en el presente trabajo para $Yb^{3+}:BaF_2$.

En la Fig. 5.3 mostramos una variación angular del espectro de RPE correspondiente a $Yb^{3+}:SrF_2$. El gráfico en función de la magnitud del campo magnético y la orientación de éste respecto de los ejes del cristal muestra grupos de nueve líneas que se 'mueven' en conjunto. Esta estructura de 9 líneas se debe a la interacción hiperfina del ión paramagnético con su propio núcleo. Estos poseen dos isótopos de $I \neq 0$: ^{171}Yb ($I=1/2$) e ^{173}Yb ($I=5/2$) con abundancia natural del 14 y 16% respectivamente, correspondiendo el resto de los isótopos a núcleos de $I=0$. Todos nuestros experimentos ENDOR fueron realizados sobre las líneas de RPE correspondientes a $I=0$.

Al igual que en el caso de Tm^{2+} , la interacción superhiperfina es el mecanismo más importante en la determinación del ancho y forma de la línea de resonancia. Esta estructura es resoluble con $H//[001]$ y en algunos casos con $H//[111]$.

En la Fig. 5.4 se muestran los espectro RPE con

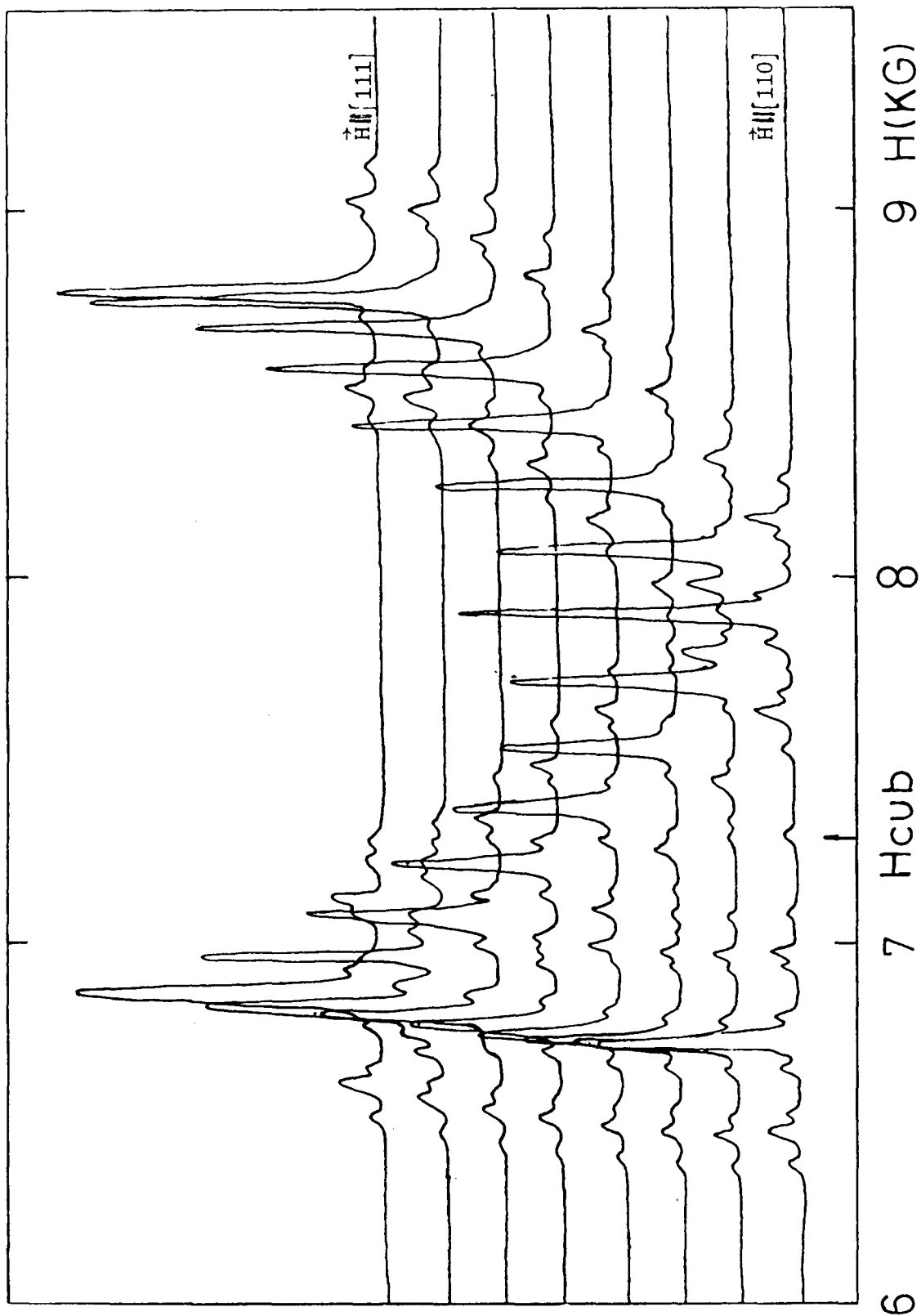


FIG.5.3: Variación angular del espectro de RPE de $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ en el plano $(1\bar{1}0)$. El campo de resonancia de los sitios cúbicos (Hcub) se distingue de los otros sitios (trigonales) por no poseer variación angular.

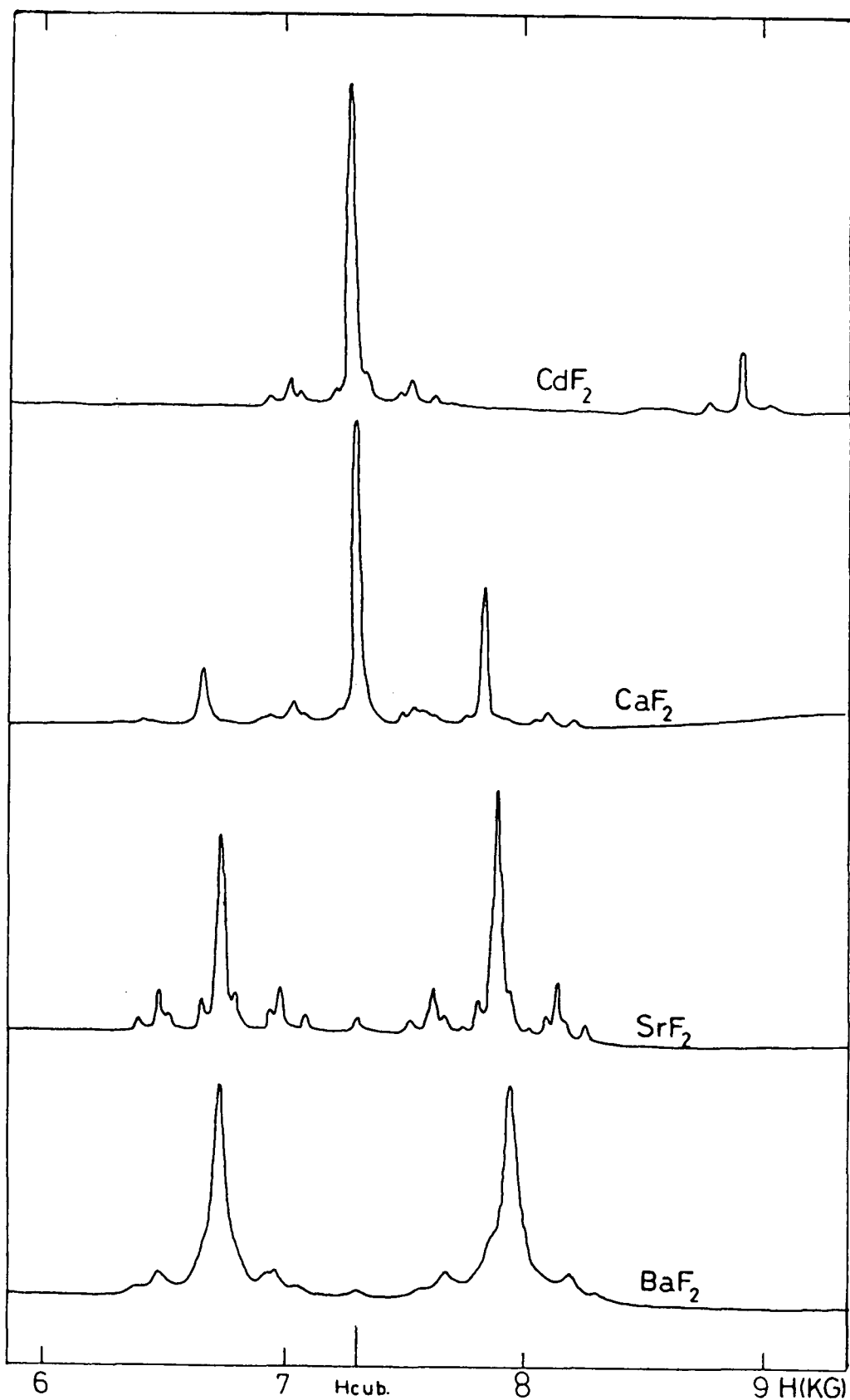


FIG. 5.4: Espectros RPE de $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ con $H // [110]$. La línea correspondiente a sitios cúbicos se encuentra en $H_{\text{cub.}} \sim 7300\text{G}$. La proporción de estos sitios respecto de otros sitios de simetría menor disminuye en la secuencia: Cd-Ca-Sr-Ba.

H//[110] correspondientes a los sistemas $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ (M=Cd, Ca, Sr y Ba). En esta figura se observa que la proporción de sitios cúbicos respecto de otros sitios de menor simetría disminuye en la secuencia Cd-Ca-Sr-Ba.

EFFECTO DE PRESIONES SOBRE EL ESPECTRO DE RPE.

Al aplicar una presión uniaxial sobre las muestras estudiadas se observan cambios en el factor giromagnético que se traducen en corrimientos de las líneas de resonancia. Este efecto se debe a la interacción del momento angular orbital con el cristal a través del cambio inducido en el campo cristalino (Abragham y Bleaney, 1970).

En la Tabla 5.2 damos los resultados experimentales correspondientes a los sistemas estudiados. Estos datos serán utilizados en el análisis de los resultados ENDOR bajo presión uniaxial.

5.3) ESPECTROSCOPIA ENDOR: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección presentaremos los resultados de experimentos ENDOR para cuatro esferas de coordinación de ^{17}F alrededor de impurezas $4f^{13}$ (Tm^{2+} e Yb^{3+}) ocupando sitios de simetría cúbica en redes tipo fluorita. Los datos obtenidos son descritos en función de parámetros que caracterizan el hamiltoniano de simetría correspondiente a cada esfera de coordinación (ecuaciones 2.10-2.16).

A partir de la segunda esfera de coordinación de flúores la interacción hiperfina transferida es casi en su totalidad atribuible a una interacción dipolo-dipolo, como

TABLA 5.2

=====

Valores experimentales de $\left[\frac{1}{g_i} \frac{\partial g_i}{\partial P} \right] \times 10^4$ para presiones de +1Kg/mm² correspondientes a P//[001] y P//[111].

Tm2+

	CaF2	SrF2	BaF2
P//[001]	+0.74(7) ^a	+1.2(2) ^a	+2.0(3) ^b
P//[111]	-0.17(5) ^a	-1.8(1) ^a	-4.5(2) ^b

Yb3+

	CdF2	CaF2	SrF2	BaF2
P//[001]	+0.41(4) ^c	+0.45(5) ^a +0.44(5) ^c	+0.59(8) ^c	+0.89(13) ^c
P//[111]	-2.13(13) ^c	-1.8(1) ^a -1.82(13) ^c	-2.66(21) ^c	-4.39(28) ^c

a) Baker y van Ormond, 1974.
b) Baker y Fainstein, 1975.

c) Este trabajo.

se deduce de los resultados experimentales. Esta interacción dipolar, proporcional a R^{-3} , puede ser utilizada para determinar las posiciones de los iones de la segunda, tercera y cuarta esferas de coordinación de flúores. Los resultados experimentales son concordantes con las posiciones de los iones calculadas en el capítulo 3. Para los primeros vecinos, en cambio, la posición de los iones no puede deducirse de los parámetros hiperfinos medidos pues éstos no son reducibles a una interacción puramente dipolar. En el caso de los primeros vecinos hemos utilizado en el análisis de los datos experimentales las posiciones de los iones calculadas en el Cap. 3.

En la Fig. 5.5 se muestra un espectro ENDOR de los vecinos más distantes para $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ con $H//[110]$.

PRIMEROS VECINOS:

Los datos de espectroscopía ENDOR de los primeros vecinos flúor fueron ajustados por cuadrados mínimos utilizando los parámetros del hamiltoniano de espín dados en 2.10 y 2.12. Los cuatro parámetros utilizados en el ajuste fueron: A_{is} , A_{ax} , g_{is} , g_{ax} . A_{is} y A_{ax} corresponden a una interacción superhiperfina isotrópica y axial respectivamente, g_{is} corresponde a un factor giromagnético nuclear del flúor isotrópico y g_{ax} se identifica con una interacción Zeeman pseudonuclear.

La necesidad de incluir un término pseudonuclear en el ajuste se evidenció a través de los residuos que poseían una desviación cuadrática media de $\sim 25\text{KHz}$ (la incerteza experi-

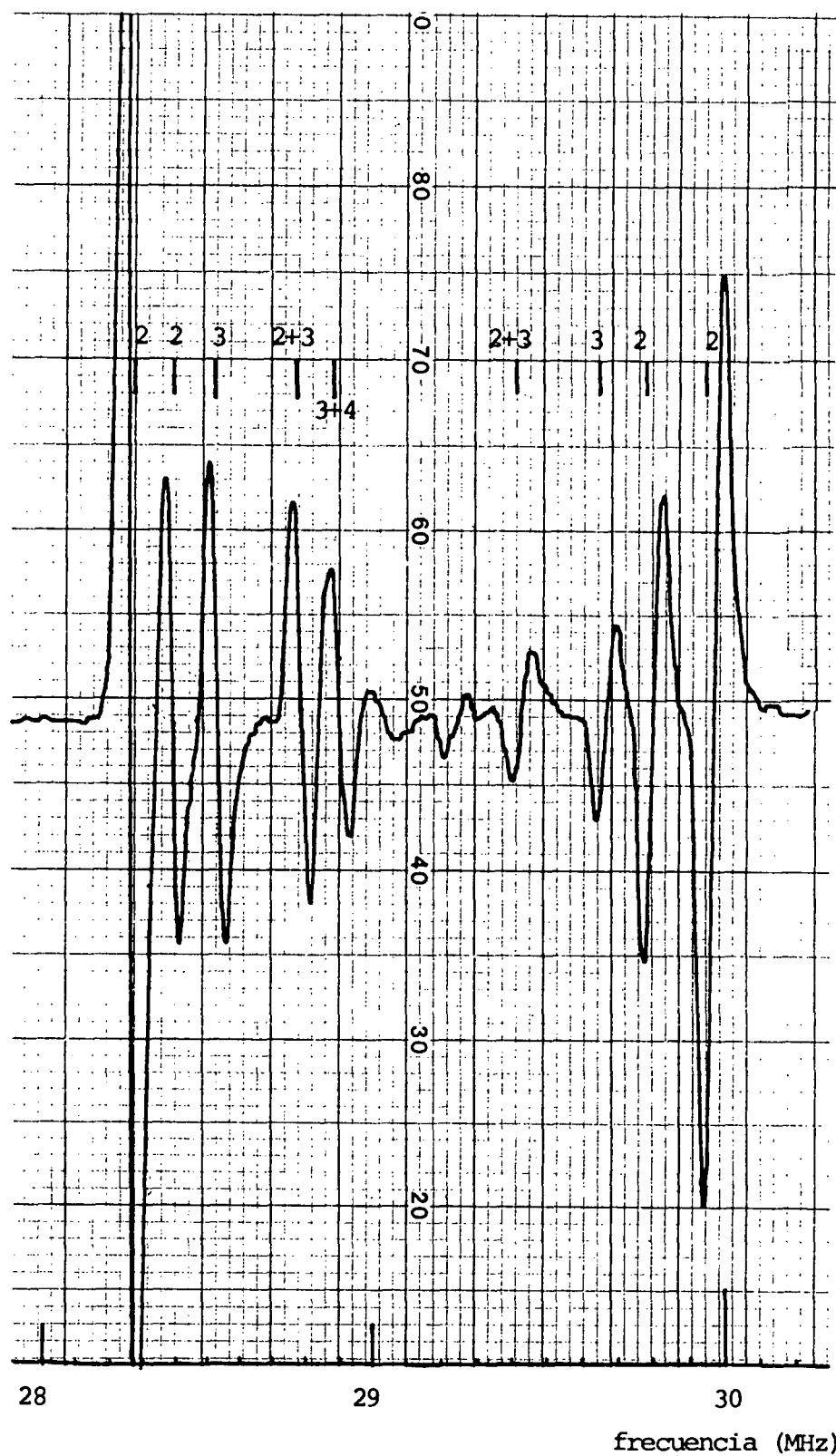


FIG 5.5: Espectro ENDOR de $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ con $\text{H} // [110]$ donde se observan transiciones correspondientes a segundos, terceros y cuartos vecinos flúor. Las líneas superpuestas no fueron consideradas en los ajustes por cuadrados mínimos.

mental es de $\sim 5\text{kHz}$) y mostraban una desviación sistemática al ser graficados en función del ángulo entre el campo magnético y el eje impureza-flúor. Estos residuos se redujeron a aproximadamente 8kHz al incluir el citado término pseudonuclear. Este término pseudonuclear puede ser parcialmente explicado a través de un mecanismo de perturbación de segundo orden que mezcla la función de onda del estado fundamental con niveles excitados a través de la Interacción Zeeman y superhiperfina.

Las mediciones fueron realizadas con $H//[001]$, $[111]$, $[110]$ y $[112]$. Los resultados se dan en las Tabla 5.3.a y 5.3.b.

Tres experimentos previos han sido publicados en el caso de $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$. Nuestros resultados son concordantes con los obtenidos por Wolfe y Markiewicz (1973) mediante espectroscopía NMR de alta resolución. Sin embargo, no podemos explicar la discrepancia con los valores de Ranon y Hyde (1966) y Kiro y Low (1968) obtenidos de experimentos en Banda X (9GHz).

Todos los resultados anteriormente publicados de $\text{Tm}^{2+}:\text{CaF}_2$ son concordantes con los nuestros.

A partir de los experimentos ENDOR se puede determinar en forma directa sólo el signo relativo de A_{e} y A_{p} . La determinación de los signos de cada uno de estos parámetros fue obtenida por Wolfe y Markiewicz (1973). A través de la intensidad relativa de las líneas de RMN estos autores determinaron $A_{\text{e}} > 0$ y $A_{\text{p}} > 0$. Davies y Reddy (1970) mostraron que las intensidades relativas de las líneas de ENDOR pueden

TABLA 5.3.a

=====

Parámetros superhiperfinos de Tm²⁺ para los primeros vecinos flúor en cristales fluorita. Los valores de A_s, A_p, A_d y A'_p en MHz.

	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
^o R(A)	2.402	2.457	2.513
g	5.2518(8)	5.2527(8)	5.2537(10)
_s g	0.0021(7)	0.0022(4)	0.0030(8)
_p A _s	2.601(6) 2.584(10) ^a	2.023(5) 2.023(20) ^b	1.560(10) 1.560(20) ^c
A _p	12.270(7) 12.283(10) ^a	11.104(5) 11.112(20) ^b	10.007(10) 10.020(20) ^c
δg (calc.) _s	0.0007	0.0006	0.0005
g (calc.) _p	0.0031	0.0032	0.0035
A _d	9.245	8.623	8.038
A' _p	3.025	2.481	1.969

a) Bessent y Hayes, 1965

b) Hayes y Smith, 1970

c) Anderson et al., 1975

TABLA 5.3.b

=====

Parámetros superhiperfinos de Yb³⁺ para los primeros vecinos flúor en cristales fluorita. Los valores de As, Ap, Ad y A'p en MHz.

	CdF2	CaF2	SrF2	PbF2	BaF2
^o a					
R(A)	2.285	2.295	2.325	2.323	2.351
g	5.2518(10)	5.2517(10)	5.2519(10)	- - -	5.2518(10)
^s					
g	0.0030(5)	0.0026(3)	0.0031(9)	- - -	0.0030(8)
^p					
As	1.692(6)	1.809(4)	1.407(10)	1.378(30)	1.059(8)
	^c	^d		^b	
	1.5	1.80			
		1.667(10)			
		^f			
		1.67(5)			
Ap	17.884(5)	17.636(3)	16.628(10)	16.386(30)	15.834(9)
	^c	^d		^b	
	18.2	17.625			
		17.567(10)			
		^e			
		17.57(5)			
δg (#)	0.0004	0.0004	0.0003	- - -	0.0003
^s					
g (#)	0.0038	0.0038	0.0040	- - -	0.0042
^p					
Ad	10.683	10.557	10.147	10.156	9.809
A'p	7.201	7.079	6.481	6.230	6.025

#: Valores calculados.

a) Las diferencias con Ramos et al., 1985 se deben al uso de un potencial F-F diferente (ver texto).

b) Abdulsavirov et al., 1978

c) Chang et al., 1971

d) Wolfe y Markiewicz, 1973

e) Kiro y Low, 1968

f) Ranon y Hyde, 1966

explicarse en función de un mecanismo de aumento (o disminución) del campo de radio frecuencia a través de la interacción hiperfina transferida. Los resultados de estos autores aplicados a nuestro caso son también concordantes con tomar ambos parámetros positivos.

SEGUNDOS VECINOS:

La asignación de las líneas de los vecinos más distantes fue realizada partiendo de un cálculo del espectro suponiendo una interacción puramente dipolar y en un segundo paso obteniendo la magnitud de los parámetros hiperfinos a partir de algunas líneas del espectro ENDOR y recalculando éste a partir de estos parámetros. En los ajustes por cuadrados mínimos utilizamos sólo aquellas líneas que, tanto en el cálculo como en el resultado experimental se presentaban bien diferenciadas de las más próximas. En general esto corresponde a una separación mínima entre líneas de unos 50KHz.

La simetría puntual de los segundos vecinos es C_{1h} y el correspondiente hamiltoniano de espín (2.15) posee 5 parámetros ajustables. Sin embargo, hemos limitado el ajuste de los datos experimentales a 4 parámetros: A_B , A_F , B_1 y (B_2+B_3) (Tablas 5.4.a y 5.4.b) puesto que la contribución de (B_2-B_3) es menor que la resolución experimental, como ha sido resaltado también por Baker y Wood (1979).

VECINOS MAS DISTANTES:

En los espectros ENDOR hemos identificado transiciones correspondientes a los terceros y cuartos vecinos flúor.

TABLA 5.4.a

=====

Parámetros superhiperfinos de Tm²⁺ para los segundos vecinos flúor en cristales fluorita. Los valores de A_s, A_p, B₁ y (B₂+B₃) en MHz.

	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
g _s	5.2539(7)	5.2542(9)	5.2547(7)
g (#)	0.0003	0.0003	0.0003
P			
A _s	0.019(4)	0.012(4)	0.003(6)
	0.010(10) ^a	0.000(10) ^b	0.000(15) ^c
A _p	1.378(3)	1.163(3)	0.957(3)
	1.386(5) ^a	1.165(10) ^b	0.958(15) ^c
B ₁	-0.022(20)	-0.023(15)	-0.003(29)
B ₂ +B ₃	-0.033(24)	-0.013(17)	-0.013(24)

#: Valores calculados.

a) Bessent y Hayes, 1965

b) Hayes y Smith, 1970

c) Anderson et al., 1975 (citado por Hayes, 1974)

TABLA 5.4.b

=====

Parámetros superhiperfinos de Yb³⁺ para los segundos vecinos flúor en cristales fluorita. Los valores de A_s, A_p, B₁ y (B₂+B₃) en MHz.

	CdF ₂	CaF ₂	SrF ₂	PbF ₂	BaF ₂
g _s	5.2529(10)	5.2530(10)	5.2539(10)	- - -	5.2550(10)
g _p	0.0005(2)				
g (#)	0.0003	0.0003	0.0003	- - -	0.0003
A _s	0.017(3)	0.023(8) b 0.015(5)	0.007(6)	0.029(10) a	-0.002(8)
A _p	1.461(2)	1.417(6) b 1.418(5)	1.192(4)	1.138(10) a	0.985(10)
B ₁	-0.002(6)	-0.018(14)	-0.009(10)	- - -	-0.018(19)
B ₂ +B ₃	0.006(7)	0.000(7)	0.005(18)	- - -	-0.003(19)

#: Valores calculados.

a) Abdulsavirov et al., 1978

b) Kiro y Low, 1968

Estas líneas pueden ser correctamente descritas en término de un hamiltoniano de simetría axial, como correspondería a una interacción puramente dipolar. Un hamiltoniano de este tipo sería descrito por un sólo parámetro: $A_d = A_p$. Hemos agregado a nuestros ajustes un término isotrópico descrito por el parámetro A_e a fin de determinar si existen contribuciones covalentes observables. Los resultados obtenidos para A_e incluyen el valor cero dentro del error obtenido y no se observa una mejora significativa en la calidad del ajuste con el agregado de este parámetro. Los resultados se citan en las Tablas 5.5.a y 5.5.b.

ENDOR DE NUCLEOS METALICOS:

Los intentos de observar el ENDOR de los núcleos ^{111}Cd y ^{113}Cd ($I=1/2$, con 12% de abundancia natural) en $\text{Yb}^{3+}:\text{CdF}_2$ resultaron infructuosos. En experimentos similares en $\text{Mn}^{2+}:\text{CdF}_2$ (Lee et al., 1973) se observaron transiciones ENDOR correspondientes a los núcleos metálicos. Estos resultados hubiesen permitido determinar el grado de covalencia de la impureza con los metales y, posiblemente, darían información sobre las posiciones de éstos en la red.

5.3.1) DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA ENDOR

INTERACCION DIPOLAR Y DISTORSIONES DEL CRISTAL

El origen dipolar de la interacción superhiperfina para la tercera y cuarta esferas de coordinación, sugerido por la simetría axial del espectro, es confirmado por la compara-

TABLA 5.5.a

=====

Parámetros superhiperfinos de Tm^{2+} para los terceros y cuartos vecinos vecinos flúor en cristales fluorita. $Ad(R_0)$ y $Ad(R)$ son los valores calculados de la interacción dipolar a distancias R_0 y R , siendo éstas las correspondientes a la red pura y al cristal distorsionado. Los valores de Ap y Ad son dados en MHz.

	CaF2	SrF2	BaF2

Terceros Vecinos			
g	5.2543(8)	5.2544(10)	5.2555(8)
Ap	0.607(5)	0.511(7)	0.417(5)
	0.612(5) ^a	0.511(20) ^b	
Ad(R ₀)	0.613	0.512	0.418
Ad(R)	0.612	0.513	0.422

Cuartos Vecinos			
g	5.2538(8)	5.2547(6)	5.2553(10)
Ap	0.361(4)	0.304(2)	0.245(6)
	0.367(10) ^a	0.303(10) ^b	
Ad(R ₀)	0.362	0.302	0.247
Ad(R)	0.362	0.302	0.247

Red Pura	c	c	c
g	5.2549	5.2550	5.2554
=====			

a) Bessent y Hayes, 1965

b) Hayes y Smith, 1970

c) Vaughan et al., 1972

TABLA 5.5.b

=====

Parámetros superhiperfinos de Yb³⁺ para los terceros y cuartos vecinos flúor en cristales fluorita. Ad(Ro) y Ad(R) son los valores calculados de la interacción dipolar a distancias Ro y R, siendo éstas las distancias de la red pura y del cristal distorsionado. Ap y Ad están dados en MHz.

	CdF2	CaF2	SrF2	PbF2	BaF2
----- Terceros Vecinos -----					
g	5.2530(10)	5.2535(10)	5.2536(10)	- - -	5.2552(10)
Ap	0.637(6)	0.611(6) b	0.518(9)	0.485(5) a	0.428(6)
Ad(Ro)	0.638	0.611	0.510	0.479	0.418
Ad(R)	0.638	0.611	0.515	0.492	0.427
----- Cuartos Vecinos -----					
g	5.2533(10)	5.2539(10)	5.2545 ^c	- - -	5.2559(10)
Ap	0.376(9)	0.362(4) b	0.311 ^c	0.284(5) a	0.249(7)
Ad(Ro)	0.377	0.361	0.301	0.283	0.247
Ad(R)	0.378	0.362	0.302	0.285	0.248
Red Pura	d	d	d	- - -	d
g	5.2544	5.2549	5.2550	- - -	5.2544

=====

a) Abdulsavirov et al., 1978.

b) Kiro y Low, 1968.

c) Las desviaciones estandard no fueron estimadas debido a la identificación de sólo dos líneas (H//[111])

d) Vaughan et al., 1972.

ción de los valores medidos de A_{F} con las correspondientes contribuciones dipolares, $A_{\text{d}} = g_{\text{E}} g_{\text{F}} \mu_{\text{N}} \mu_{\text{B}} / R^3$, donde R es la distancia entre la TR y los núcleos flúor. Estas cantidades no son exactamente iguales a las distancias en el cristal puro, puesto que las redes están localmente distorsionadas alrededor de las impurezas. A pesar de ser pequeñas, las correcciones para estos vecinos lejanos no son completamente despreciables: este efecto es claramente visible para $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$, $\text{Yb}^{3+}:\text{PbF}_2$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$ (Tabla 5.5.b) donde la diferencia entre el radio iónico de la impureza y el metal al cual reemplazan es mayor.

Para los segundos vecinos hemos considerado la posibilidad de distorsiones radiales y angulares (Cap. 3), las cuales son permitidas preservando la simetría cúbica del sitio de la TR. estas distorsiones angulares harían aparecer un hamiltoniano hiperfino axial como uno de menor simetría (2.15) si fuese referido al eje de la ligadura TR-F del cristal sin distorsionar. Baker y Wood (1979) han sugerido que este puede ser el caso para impurezas de Gd^{3+} en PbF_2 , encontrando que el ángulo β de la Fig. 3.3 es $25.74(20)^\circ$ en contraste con el valor de la red pura $\beta = 25.24^\circ$ (El valor calculado en el Cap. 3 es de $\beta = 25.56^\circ$ para este caso, en buen acuerdo con el experimento).

A fin de obtener evidencia experimental sobre estas distorsiones angulares, hemos ajustado los datos experimentales usando un hamiltoniano axial, dejando el ángulo que forman los segundos vecinos F^- con el eje [001] como un parámetro ajustable (Tablas 5.6.a y 5.6.b). Recientemente

TABLA 5.6.a

=====

Parámetros superhiperfinos de Tm²⁺ para los segundos vecinos flúor suponiendo sólo interacción de tipo axial. Los valores de A_s, A_p y A_d en MHz y β en grados.

	CaF2	SrF2	BaF2
g _s	5.2541 (6)	5.2527 (8)	5.2548 (5)
g (#) _p	0.0003	0.0003	0.0003
A _s	0.012 (4)	0.003 (3)	0.002 (2)
A _p	1.381 (3)	1.167 (3)	0.957 (2)
β	24.98 (18)	25.19 (21)	25.21 (14)

A _d (R _o)	1.392	1.162	0.949
A _d (R)	1.384	1.166	0.959
β (#)	25.19	25.28	25.34

#: Valores calculados.

TABLA 5.6.b

=====

Parámetros superhiperfinos de Yb³⁺ para los segundos vecinos fluor suponiendo sólo interacción de tipo axial. Los valores de A_s, A_p y A_d en MHz y β en grados.

	CdF2	CaF2	SrF2	BaF2
g _s	5.2529(10)	5.2532(10)	5.2539(10)	5.2551(10)
g _p	0.0005(2)	0.0003	0.0003	0.0003
A _s	0.017(3)	0.017(6)	0.003(5)	-0.012(10)
A _p	1.461(3)	1.420(7)	1.192(6)	0.985(14)
β	25.44(8)	25.44(30)	25.52(26)	25.65(63)
A _d (R _o)	1.449	1.386	1.159	0.949
A _d (R)	1.463	1.405	1.182	0.969
β(#)	25.41	25.45	25.52	25.59

#: Valores calculados.

hemos obtenido (Ramos et al., 1985) valores para las distorsiones angulares en los sistemas $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Cd}$, Ca , Sr y Ba), variables entre 0.2° (CdF_2 y CaF_2) y 0.4° (BaF_2) están en excelente acuerdo con el cálculo. En el presente trabajo hemos extendido este estudio a los sistemas $\text{Tm}^{2+}:\text{MF}_2$ ($M=\text{Ca}$, Sr y Ba). Los ángulos β determinados a partir de los experimentos ENDOR en estos casos siguen la tendencia de los valores calculados (ángulos mayores en la secuencia Ca-Sr-Ba).

CONTRIBUCIONES COVALENTES A LOS PARAMETROS SUPERHIPERFINOS:

La contribución covalente presente en la interacción superhiperfina para los primeros vecinos ha sido estimada descontando a los valores medidos la interacción dipolar calculada utilizando las distancias impureza-ligando calculadas. Los parámetros resultantes para Yb^{3+} y Tm^{2+} en los sitios cúbicos se dan en las Tablas 5.3.a y 5.3.b.

En el caso de A_0 los valores para Yb^{3+} son notoriamente menores que los correspondientes estimados a partir de la extrapolación de los valores obtenidos para Tm^{2+} ; pero lo opuesto ocurre con el parámetro A'_0 . Los modelos de covalencia directa (Axe y Burns, 1966; Baker 1968 y 1977; McGarvey, 1976) dependen sólo de la mezcla de los orbitales 4f de la TR con los orbitales 2s y 2p del flúor y resultaría difícil explicar el comportamiento observado basándose sólo en la diferencia de la extensión radial de las funciones de onda 4f. Anikeenook et al. (1984) explican, de acuerdo a su cálculo, que el aumento de A'_0 para Yb^{3+} se basa en las

diferencias de la estructura de niveles de Yb^{3+} y Tm^{2+} . Volveremos sobre este tema al discutir los resultados obtenidos de experimentos ENDOR en sitios trigonales.

FACTOR GIROMAGNETICO DEL ^{19}F EN FLUORITAS ALREDEDOR DE IMPUREZAS DE TR:

Los valores de g obtenidos para los núcleos flúor distantes reflejan el corrimiento químico (chemical shift) medido en cristales fluorita (Vaughan et al., 1972). Para los vecinos más próximos es significativa una contribución adicional: la llamada interacción Zeeman pseudo-nuclear que da contribuciones proporcionales a los parámetros superhiperfinos A_B y A_F :

$$\delta g_B = k A_B \quad \text{y} \quad g_F = k A_F$$

donde $k = 2 g_J (\mu_B/\mu_N) / [E(\Gamma_B) - E(\Gamma_7)]$. Los valores para δg_B y g_F calculados a partir de los parámetros superhiperfinos medidos para los primeros vecinos se dan en las Tablas 5.3. La diferencia de energía entre el nivel Γ_7 y el cuadruplete Γ_B ha sido medida en Tm^{2+} en las tres redes estudiadas (Hayes, 1974). Para Yb^{3+} , en cambio, hemos calculado esta diferencia de energía extrapolando el valor experimental para $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ (Kiro y Low, 1970) suponiendo la misma dependencia funcional de los parámetros de campo cristalino respecto de la distancia impureza-ligando determinada para Tm^{2+} . Las diferencias entre los valores calculados para g_F y los valores medidos pueden deberse a la anisotropía de los corrimientos químicos originada en la presencia de la Tierra

Rara (Lundin y Gabuda, 1966). Para los segundos vecinos flúor g_F ha sido obtenido de los datos experimentales en el caso de $\text{Yb}^{3+}:\text{CdF}_2$. El valor obtenido es consistente con la interacción Zeeman pseudo-nuclear calculada usando el valor medido de A_F . La contribución de éste término a las frecuencias medidas es de sólo $\sim 5\text{KHz}$, muy próxima a la resolución experimental. Para otros cristales usamos valores calculados de g_F en el análisis espectroscópico, a fin de reducir el número de parámetros ajustados por cuadrados mínimos a partir de los datos experimentales. Todos los valores se citan en las Tablas 5.4.a y 5.4.b.

Los valores de g para esferas de coordinación más distantes se citan en las Tablas 5.5.a y 5.5.b, junto con los valores correspondientes a los cristales puros, los que han sido calculados a partir de los corrimientos químicos observados. Ambos conjuntos de datos muestran la misma tendencia al ir de CdF_2 a BaF_2 .

En experimentos recientes (Cap.4) verificamos que el campo magnético en el interior de la cavidad resonante es inferior al campo magnético exterior. Aplicando estas correcciones a los valores publicados para $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ obtenemos un mejor acuerdo entre los factores g para las esferas distantes y los correspondientes a las redes puras, calculados a partir de los corrimientos químicos (Vaughan et al., 1972). Este efecto fue también considerado en el ajuste de los factores g_F de $\text{Tm}^{2+}:\text{CaF}_2$.

Hemos determinado los parámetros superhiperfinos de los flúores adyacentes sobre el eje trigonal correspondientes a la primera esfera de coordinación y al flúor intersticial (Fig. 5.6).

La expresión para las transiciones ENDOR de estos iones está dada por la ecuación 2.13. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 5.7. Los parámetros $A_{//}$ y A_{\perp} pueden ponerse como:

$$A_{//} = 2 A_{d//} + 2 A'_{\text{F}} + A_{\text{B}}$$

$$A_{\perp} = A_{\text{B}} - A_{d\perp} - A'_{\text{F}}$$

donde $A_{d//} = g_{\text{F}}^{\parallel} g_{\text{I}}^{\parallel} \mu_{\text{B}} \mu_{\text{N}} / R^3$

y $A_{d\perp} = g_{\text{F}}^{\perp} g_{\text{I}}^{\perp} \mu_{\text{B}} \mu_{\text{N}} / R^3$

corresponden a la interacción dipolar magnética para el campo magnético paralelo (//) y perpendicular (\perp), respectivamente, al eje C_3 .

En la Tabla 5.7 citamos igualmente los valores medidos por Berulava et al. (1977) para el sistema Yb³⁺:SrF₂ que posee sitios trigonales como el estudiado. En ambos casos separamos la contribución dipolar de los parámetros medidos utilizando el cálculo de las distancias para estos sistemas realizado en el capítulo 3.

Estos valores han sido graficados, junto con los correspondientes a Yb³⁺ en sitios cúbicos, en la Fig. 5.7. En esta figura se observa que la interacción superhiperfina correspondiente al flúor N°4 de la Fig. 5.6 (triángulos con

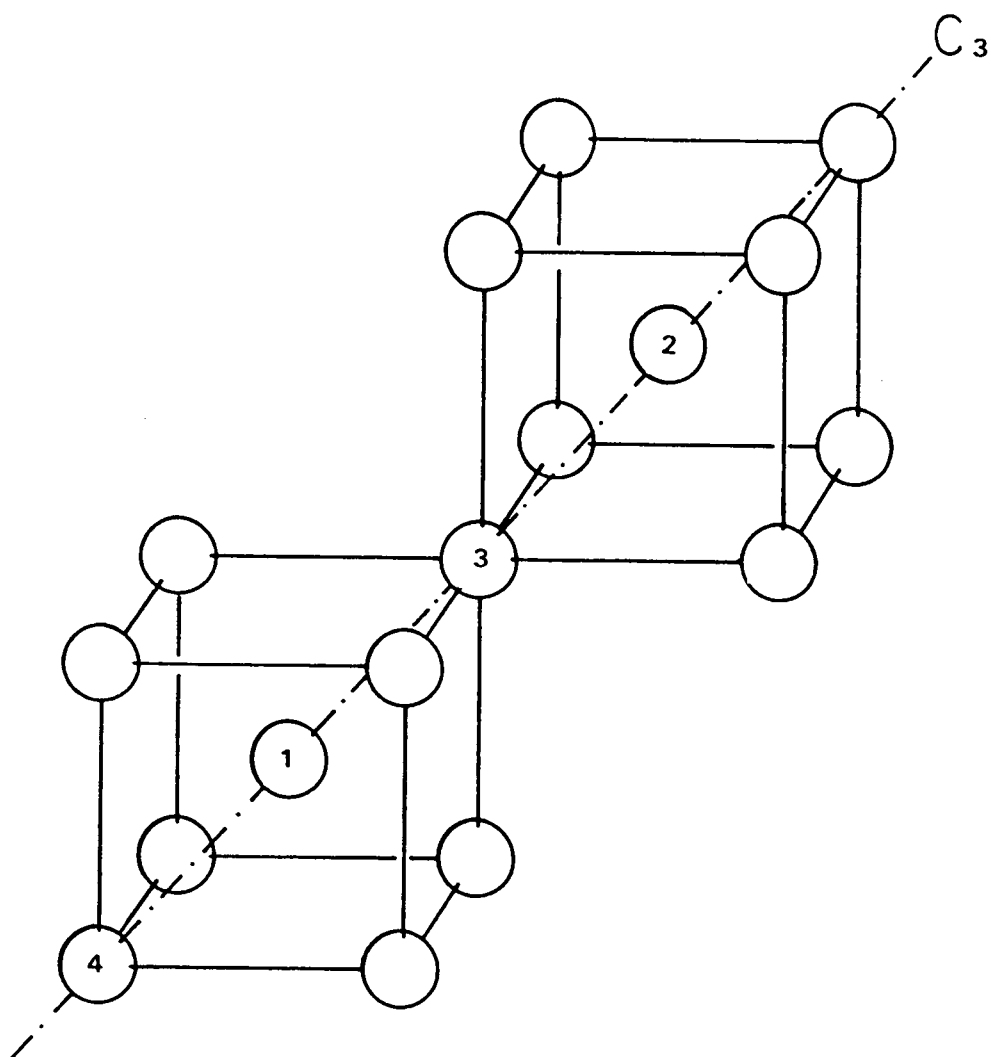


FIG 5.6: Sitio trigonal de $\text{Yb}^{3+}:\text{MF}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). Los resultados citados en el texto corresponden a los flúores 3 y 4 de la figura, ambos primeros vecinos de la Tierra Rara (1), y al flúor intersticial (2). La numeración usada es la misma que la utilizada anteriormente en el estudio de las distorsiones en sitios trigonales (Capítulo III).

TABLA 5.7
=====

Parámetros del hamiltoniano de espín para sitios trigonales de Yb³⁺:SrF₂ e Yb³⁺:BaF₂. Citamos sólo los parámetros correspondientes a los primeros vecinos situados sobre el eje trigonal y al flúor intersticial. Los valores citados entre corchetes corresponden a las interacciones dipolares calculadas usando los resultados del capítulo 3.

	a		b	
	Yb ³⁺ :SrF ₂		Yb ³⁺ :BaF ₂	
g//(*)	2.804(3)		2.763(3)	
g _⊥ (*)	3.743(9)		3.748(3)	
Flúor 3 (situado entre la impureza y el intersticial)				
A// (MHz)	41.16(1)	[23.15]	38.80(1)	[22.52]
A _⊥ (MHz)	-22.28(1)	[-15.45]	-21.89(1)	[-15.32]
g//(**)			5.2625(15)	
g _⊥ (**)			5.2509(15)	
Flúor 4 (situado opuesto al flúor 3)				
A// (MHz)	34.77(1)	[17.12]	32.39(1)	[16.89]
A _⊥ (MHz)	-17.27(1)	[-11.43]	-16.75(1)	[-11.50]
g//(**)			5.2613(15)	
g _⊥ (**)			5.2532(15)	
Flúor intersticial				
A// (MHz)	1.98(1)	[1.85]	1.62(1)	[1.49]
A _⊥ (MHz)	-1.15(1)	[-1.23]	-1.07(1)	[-1.02]
g//(**)			5.2572(15)	
g _⊥ (**)			5.2552(15)	

* : Factor g electrónico de la impureza (Rañon y Yaniv, 1964)
**: Factor g nuclear de los iones flúor.

a) Berulava et al., 1977
b) Este trabajo

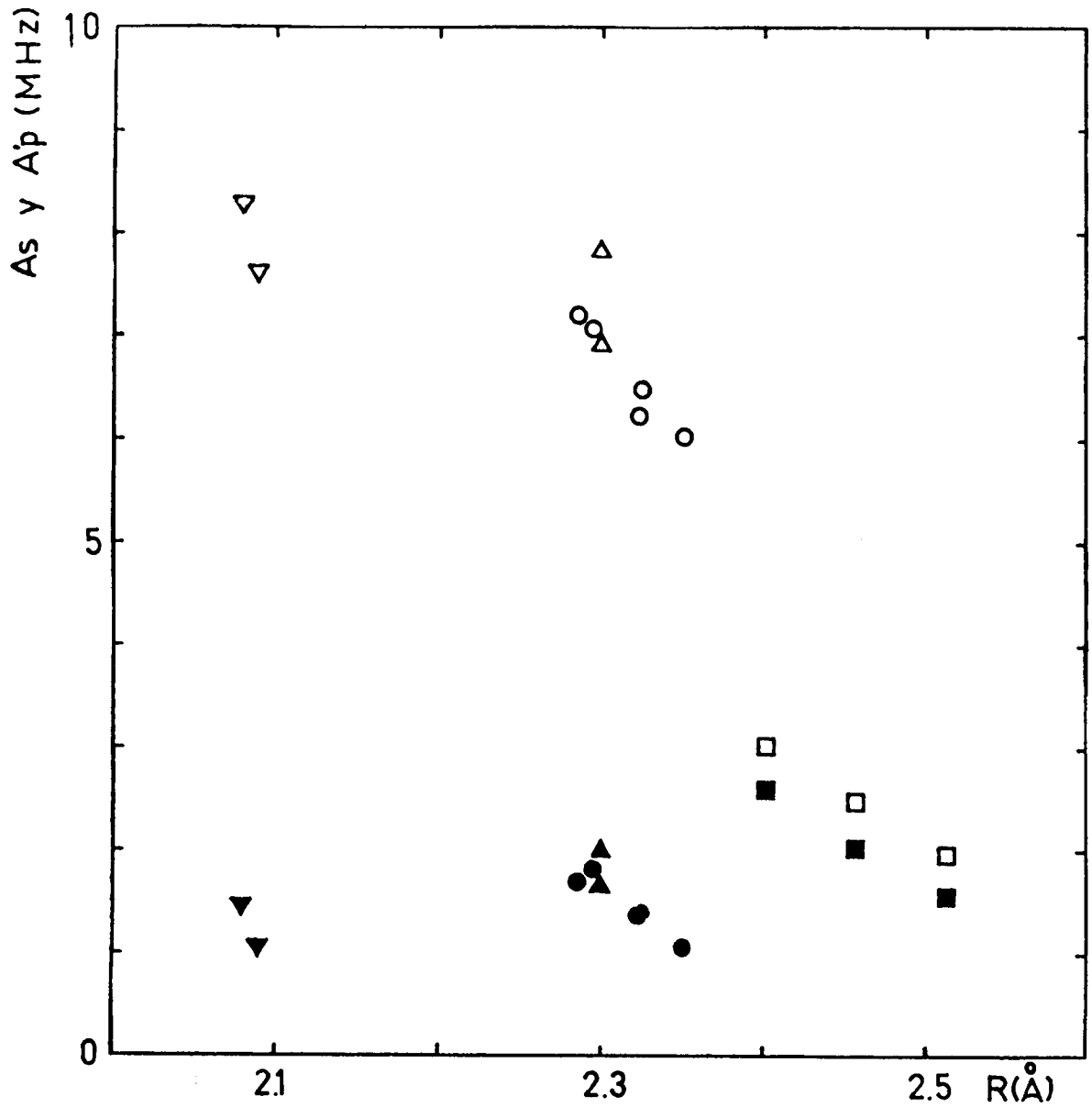


FIG. 5.7: Contribuciones covalentes a los parámetros superhiperfinos versus las distancias impureza-ligando calculadas (R). Los cuadrados corresponden a los valores de Tm^{2+} , los círculos a los valores de Yb^{3+} en sitios cúbicos y los triángulos a los sitios trigonales de $Yb^{3+}:SrF_2$ e $Yb^{3+}:BaF_2$. Los símbolos llenos y abiertos corresponden a los parámetros A_s y A_β respectivamente.

un vértice hacia arriba) es aproximadamente igual a los correspondientes a los sitios cúbicos. Los valores de los parámetros superhiperfinos para el flúor N°3 de la Fig. 5.6 (triángulos con un vértice hacia abajo) resultan también similares. En este último caso, sin embargo, esperaríamos valores mayores tanto de A_B como de A'_B si extrapolamos los valores medidos para sitios cúbicos conteniendo impurezas de Yb^{3+} . Esta diferencia podría deberse a efectos de polarización de los aniones descrito por Baker (1979). Este efecto predice una disminución tanto en A_B como en A'_B para este caso. Una teoría detallada para sitios trigonales no ha sido aún desarrollada.

5.5) EXPERIMENTOS ENDOR BAJO PRESION UNIAXIAL

Baker y Fainstein (1975) y Fainstein et al. (1982) realizaron experimentos ENDOR bajo presión uniaxial con $P//[111]$ determinando el corrimiento de las transiciones ENDOR correspondientes a los primeros vecinos colineales con la dirección $[111]$ (Fig. 5.8) en los sistemas $Tm^{2+}:MF_2$ ($M=Ca, Sr$ y Ba). En este trabajo presentamos los resultados de la extensión de estos experimentos a $Yb^{3+}:MF_2$ ($M=Cd, Ca, Sr$ y Ba).

La disposición experimental permite la rotación del campo magnético (H) en un plano perpendicular al eje de aplicación de la presión. La expresión de la frecuencia ENDOR estará dada por la ec. 2.13:

$$\nu(M) = (g_B - g_F) \mu_B H - M (A_B - A_F)$$

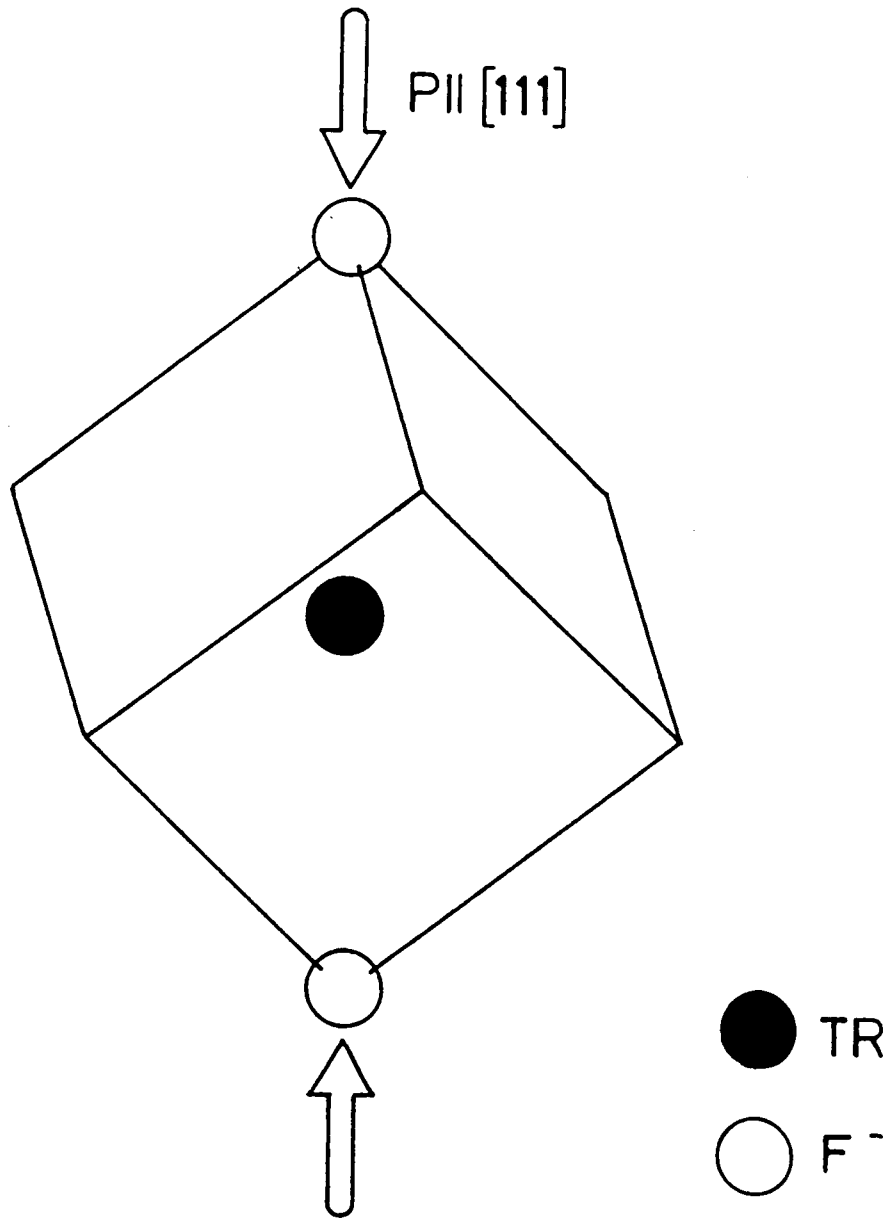


FIG. 5.8: Disposición experimental de los experimentos ENDOR con presión. La presión se aplicó en la dirección $[111]$ y se observaron las transiciones ENDOR de los flúores colineales al eje de la presión, con el campo magnético perpendicular a dicho eje.

En todos los casos medimos las transiciones $\nu(-1/2)$ y $\nu(1/2)$ con y sin presión variando H alrededor del centro de la línea de RPE y luego ajustamos rectas por cuadrados mínimos de ν vs. H. El corrimiento observado en las transiciones ENDOR resulta lineal con la presión aplicada. Los resultados de $d(A_B - A_F)/dP$ se dan en la Tabla 5.8.

La expresión que utilizamos para calcular $d(A_B - A_F)/dP$ es la siguiente:

$$[d(A_B - A_F)/dP] = -(\partial A_d/\partial R)(\partial R/\partial P) - (\partial A_d/\partial g_{II}^F)(\partial g_{II}^F/\partial P) \\ + [\partial(A_B - A_F + A_d)/\partial R](\partial R/\partial P) + [\partial(A_B - A_F + A_d)/\partial g_{II}^F](\partial g_{II}^F/\partial P) \quad (\text{ec. 5.5.1})$$

El primer término corresponde a la variación de la interacción dipolar magnética debida al cambio inducido en la distancia ión-ligando (R). La expresión de $\partial R/\partial P$ puede ponerse como:

$$(\partial R/\partial P) = (R_0/3) \{ (S_{11} + 2S_{12}) [e_1(\Gamma_1)/e(\Gamma_1)] + \\ + S_{44} [(e_{II}^1/e_{xy}) + (\omega_{II}^1/e_{xy})] \} \quad (\text{ec. 5.5.2})$$

donde $R_0 = \sqrt{3}/4a$ siendo a el parámetro de red; $(S_{11} + 2S_{12}) = (C_{11} + 2C_{12})^{-1}$ y $S_{44} = C_{44}^{-1}$ siendo C_{ij} las constantes elásticas del material puro; $e_1(\Gamma_1)/e(\Gamma_1)$ es el cociente entre la deformación hidrostática inducida en la red con impureza y la correspondiente a la red pura; e_{II}^1/e_{xy} (ω_{II}^1/e_{xy}) es el cociente entre la deformación de tipo Γ_5^a (Γ_5^b) del cristal con impureza respecto de la deformación homogénea (e_{xy}) del cristal puro. Tanto las posiciones R, como su

TABLA 5.8
=====

Cambio de las constantes superhiperfinas con presión uniaxial paralela a la dirección [111], $d(A_p - A_s)/dP$, en unidades de KHz/(Kg/mm²). La estimación de los errores citados en el cálculo proviene de la incerteza en la variación de la contribución covalente a los parámetros superhiperfinos con el cambio del factor g electrónico.

	Tm ²⁺ :CaF ₂	Tm ²⁺ :SrF ₂	Tm ²⁺ :BaF ₂	
Experimental	-4.3(4) ^a	-4.2(3) ^a	-12.5(2) ^b	
Calculado (*)	-1.3(1)	-2.0(2)	-5(2)	
Calculado (**)	-2.1(1)	-3.6(1)	-7.3(3)	

	Yb ³⁺ :CdF ₂	Yb ³⁺ :CaF ₂	Yb ³⁺ :SrF ₂	Yb ³⁺ :BaF ₂
Experimental	-13.3(8)	-11.5(9)	-12.4(8)	-25(3)
Calculado (*)	-7(2)	-6(2)	-8(3)	-13(5)
Calculado (**)	-9(2)	-7(2)	-9(2)	-14(3)

- * : Calculado para la red sin distorsionar usando las constantes elásticas del cristal puro.
 **: Calculado utilizando los resultados del capítulo 3.

a) Fainstein et al., 1982.
 b) Baker y Fainstein, 1975.

variación al aplicar deformaciones hidrostáticas (Γ_1) y trigonales (Γ_2) han sido calculadas en el Cap. 3. El segundo término de la ec. 5.5.1 corresponde a la variación de A_d originada en el cambio del factor giromagnético electrónico g_I^E debido a la mezcla del nivel fundamental Γ_7 con el cuádruplete excitado Γ_8 (Calvo et al., 1974). Los términos tercero y cuarto de la ec. 5.5.1 describen la variación de la parte covalente de la interacción superhiperfina ocasionada por el cambio de R y g_I^E respectivamente.

El último término de la ec. 5.5.1 se origina en el cambio de la función de onda de la impureza paramagnética. En la suposición de que los parámetros A_B y $A'_F = A_F - A_d$ dependen de la covalencia de las funciones de onda de la TR con las del ligante, Baker (1979) dan expresiones que permiten calcular la variación de A_B y A'_F debida al cambio de la función de onda de la TR. Tomando el eje de cuantificación en la dirección [111] del cristal, las funciones de onda del nivel Γ_7 pueden expresarse:

$$|\pm\rangle = \pm\lambda|\pm 7/2\rangle + \mu|\pm 1/2\rangle \pm \nu|\pm 5/2\rangle$$

(ec. 5.5.3)

Los valores de λ , μ y ν para sitios cúbicos son:

$$\lambda = (7/18)^{1/2} \quad \mu = (10/18)^{1/2} \quad \nu = -(1/18)^{1/2}$$

Baker et al. (1979) encuentran que los parámetros de covalencia son todos proporcionales a μ^2 . Por lo tanto el cambio en A_B y A'_F debido a la variación de la función de onda al aplicar presión a lo largo del eje [111] está dado por:

$$\left[\frac{\partial(A_B - A'_F)}{\partial P} \right]_{R=cte} = \left[\frac{\partial(A_B - A'_F)}{\partial \mu^2} \right] \left(\frac{\partial \mu^2}{\partial P} \right) = 1.8(A_B - A'_F) \left(\frac{\partial \mu^2}{\partial P} \right)$$

(ec. 5.5.4)

La relación entre la ec. 5.5.4 y el último término de la ec. 5.5.1 puede derivarse a partir de las expresiones para el factor giromagnético electrónico:

$$g_{\parallel} = g_J (7\lambda^2 + \mu^2 - 5\gamma^2) \quad (\text{ec. 5.5.5})$$

$$g_{\perp} = g_J (4\mu^2 - 2\sqrt{7}\lambda\gamma)$$

$$\langle g \rangle = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3 = g_{cube} - 2/3 g_J (\lambda + \sqrt{7}\gamma)^2$$

En este caso es $\langle g \rangle = g_{cube}$ y por lo tanto $\lambda = -\sqrt{7}\gamma$. De la ec. 5.5.5 puede obtenerse la relación entre el corrimiento del factor giromagnético g_{\perp}^E y el cambio en μ^2 al aplicar presión a lo largo del eje trigonal:

$$\left(\frac{\partial \mu^2}{\partial P} \right) = (4/9g_J) \left(\frac{\partial g_{\perp}}{\partial P} \right) \quad (\text{ec. 5.5.6})$$

De las ec. 5.5.6 y 5.5.4 obtenemos:

$$\left(\frac{\partial A_B}{\partial g_{\perp}} \right) = 2.4 A_B / g_{\perp} \quad (\text{ec. 5.5.7})$$

$$\left(\frac{\partial A'_F}{\partial g_{\perp}} \right) = 2.4 A'_F / g_{\perp}$$

En un trabajo reciente Anikeenok et al. (1984) muestran que la contribución covalente a través del solapamiento directo de las funciones de onda del electrón 4f con la de los ligantes flúor no es el único mecanismo responsable de la magnitud de los parámetro superhiperfinos. Sin embargo, este planteo no invalida el análisis precedente debido a que la mencionada contribución sigue estando presente. Los resultados experimentales difieren de las contribuciones covalentes

calculadas por Anikeenook et al. en porcentajes que oscilan alrededor del 50%. Consideraremos este porcentaje como una cota de error en el cálculo del corrimiento de las líneas de ENDOR debido a este mecanismo.

A fin de estimar la contribución del tercer término de la ec. 5.5.1 hemos supuesto dependencias funcionales del tipo $A_{\parallel} \sim R^{-NS}$ y $A'_{\parallel} \sim R^{-NP}$, ajustando los exponentes NS y NP de los datos experimentales utilizando para esto las distancias calculadas para distintas redes.

Los resultados experimentales y el cálculo usando la ec. 5.5.1 se presentan en la Tabla 5.8. Los corrimientos de las transiciones ENDOR estimados concuerdan en signo con la magnitud medida y siguen la tendencia general observada (p.ej.: corrimientos menores para TR:CaF₂ que para TR:BaF₂) pero son inferiores a los valores experimentales en porcentajes que oscilan entre 30 y 50%.

Baker (1979) ha propuesto otro mecanismo que contribuiría a determinar la magnitud de los parámetros superhiperfinos y que se realizaría a través de la mezcla con niveles excitados del ligante debida a la polarización eléctrica del mismo. Para impurezas trivalentes este efecto se manifestaría en una reducción tanto de A_{\parallel} como de A'_{\parallel} de aproximadamente el 60 y 20% respectivamente, según lo calculado por este autor. A fin de agregar datos que contribuyan a esclarecer este problema medimos los parámetros superhiperfinos A_{\parallel} y A'_{\parallel} de los flúores que se encuentran sobre el eje C₃ en sitios trigonales de Yb³⁺:BaF₂ (sección 5.4). A partir de

los valores medidos y del cálculo de las distancias obtuvimos A_B y A'_F para estos sitios. Los resultados experimentales parecen confirmar la hipótesis de Baker (1979) sobre el efecto de la polarización de los ligantes, aunque resulta difícil asegurar que éste sea el mecanismo preponderante en la comparación de sitios cúbicos de Yb^{3+} con sitios trigonales de la misma impureza. Si este fuese el caso, sin embargo, esta comparación brindaría un orden de magnitud de la contribución de este mecanismo. Extrapolando linealmente A_B y A'_F y la polarización calculada para sitios cúbicos a las distancias correspondientes a los sitios trigonales obtenemos:

$$(\partial A'_F / \partial d) \sim (\partial A_B / \partial d) \sim -200 \text{ MHz/1e18}$$

donde $d = -Y_F (R_n - R_c) |e|$ es el dipolo eléctrico respecto del núcleo flúor. Debido a que esta contribución es aproximadamente igual para A'_F que para A_B , su efecto en la determinación del corrimiento de las líneas ENDOR estudiadas se anularía para Yb^{3+} . La extrapolación de este resultado a la impureza Tm^{2+} no es inmediata. Anikeenook et al. (1984) concluyen que la diferencia entre los parámetros superhiperfinos de Yb^{3+} y Tm^{2+} (descontando la contribución dipolar magnética) se debe principalmente a la diferencia en los niveles de energía de estos iones.

Hasta el presente no se han realizado cálculos de los parámetros superhiperfinos en función de la distancia ión-ligante. En este aspecto los resultados presentados en este trabajo podrían servir para establecer la importancia rela-

tiva de los diferentes mecanismos propuestos hasta el momento.

Por otra parte, la aplicación de presiones en otras direcciones y el estudio de sitios no-cúbicos (a pesar de la complicación adicional que ocurriría debido al descenso de simetría), proveerían datos adicionales sobre la dependencia de los parámetros superhiperfinos con la distancia, y las funciones de onda de la impureza y los ligantes.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

El trabajo desarrollado en el laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche en el tema de impurezas magnéticas diluidas en cristales aisladores es tendiente a la caracterización de las propiedades electrónicas de la impureza y su interacción con el entorno eléctrico y magnético de los iones que la rodean. Las facilidades del laboratorio permiten estudiar, mediante técnicas de Resonancias Magnéticas, propiedades como campo cristalino e interacciones hiperfinas y sus variaciones con la aplicación de presiones axiales. El presente trabajo se desarrolló, principalmente, en el estudio de la interacción hiperfina transferida de la impureza paramagnética con los núcleos vecinos que la rodean, utilizando a tal fin la técnica de ENDOR.

La espectroscopia ENDOR brinda información sobre la covalencia de los orbitales de la impureza magnética con los ligantes y sobre distorsiones de la red cristalina inferida a través de la interacción dipolo-dipolo observada en las esferas de coordinación más distantes.

En el análisis de propiedades microscópicas como campo cristalino, interacción espín-red y parámetros superhiperfinos, es necesaria una adecuada estimación de las posiciones

de equilibrio de los iones que rodean a la impureza. La suposición de que las propiedades estáticas y dinámicas de los iones en el entorno de la impureza se mantienen inalteradas respecto de las correspondientes a la red pura conduce a incongruencias entre resultados experimentales (Capítulo 3). En este aspecto hemos desarrollado modelos que permiten el cálculo de las posiciones de los iones alrededor del defecto. Utilizando los resultados de estos cálculos en el análisis de datos experimentales como: a) campo cristalino y su cambio con presión hidrostática, b) interacción superhiperfina y su cambio con presión hidrostática y c) el cálculo de los parámetros superhiperfinos de esferas de coordinación distantes de la impureza, obtenemos una imagen coherente con los resultados experimentales lo cual aporta una cuota de verosimilitud al modelo para el cálculo de las distorsiones.

Este modelo, inicialmente desarrollado para sitios de simetría cúbica, ha sido extendido a sitios trigonales y tetragonales, donde las distorsiones del entorno cristalino pueden ser mayores. En estos casos los resultados son también satisfactorios en vista de los datos experimentales con que comparamos. El estudio detallado de sitios de menor simetría, en sus aspectos experimentales y teóricos es, sin embargo, un problema abierto.

Los sistemas elegidos para este trabajo, impurezas de Tierras Raras de estructura electrónica $4f^{1-3}$, representan un sistema relativamente sencillo de estudio (un agujero en la capa $4f$) y han sido extensamente estudiados. Mediante la técnica de ENDOR determinamos los parámetros superhiperfinos

que caracterizan la interacción con los ligantes en los sistemas $Tm^{2+}:MF_2$ ($M=Ca, Sr, Ba$) e $Yb^{3+}:MF_2$ ($M=Cd, Ca, Sr$ y Ba). La espectrometría ENDOR en estos siete sistemas similares (redes fluorita de distintos parámetros de red e impurezas isoelectrónicas) permite estudiar las correlaciones de los parámetros superhiperfinos con la distancia impureza-ligando (R) y las variaciones asociadas a las diferentes valencias de las impurezas. Los resultados obtenidos en $Yb^{3+}:MF_2$, unidos a los valores calculados de R , han permitido desechar la hipótesis de Baberschke (1972) sobre la proporcionalidad de A_B y A'_B . La comparación de los resultados obtenidos para Tm^{2+} con los correspondientes a Yb^{3+} indicarían la necesidad de la inclusión de otros mecanismos además de la covalencia directa de los orbitales de la impureza con los orbitales de los ligantes en la determinación de los parámetros superhiperfinos. Nuestros datos sobre la contribución covalente a los parámetros superhiperfinos no contradicen las predicciones de cálculos recientes realizados por Anikeenok et al. (1984) en el que se presentan diferentes mecanismos que contribuirían en la determinación de los valores experimentales. Sin embargo, un análisis cuantitativo detallado de la importancia relativa de los diferentes mecanismos propuestos no ha sido aún realizado. En este aspecto, por ejemplo, sería interesante extender los cálculos de Anikeenok y colaboradores a otras redes conteniendo la misma impureza (los autores mencionados realizaron el cálculo para impurezas de Yb^{3+} y Tm^{2+} ocupando sitios de simetría cúbica en CaF_2). En este aspecto las dependencias

de los parámetros A_B y A'_B con la distancia impureza-ligando como así mismo el análisis en conjunto con otros sitios no-cúbicos y los datos de la variación de los parámetros super-hiperfinos al aplicar presión podrían contribuir a determinar la importancia relativa de los mecanismos presentes.

Otro aspecto de interés puede resultar el análisis de los corrimientos químicos observados en el factor giromagnético nuclear de los núcleos flúor alrededor de la impureza magnética. Para las esferas más distantes este corrimiento es similar al observado para las distintas redes fluorita siguiendo la tendencia observada por Vaughan et al. (1972). Para la primera esfera de coordinación el factor giromagnético difiere significativamente del correspondiente a esferas más distantes. Parte de estas diferencias pueden atribuirse a la interacción Zeeman pseudo nuclear. El resto del corrimiento químico podría estimarse en función de los mecanismos usuales utilizados en el cálculo de estos efectos (Vaughan et al., 1972).

Para finalizar deseo agradecer a los Dres. Carlos Fainstein y Manuel Tovar a quienes debo la posibilidad de haber podido realizar este trabajo, al resto de los compañeros del laboratorio por sugerencias y apoyo técnico, a la sección Criogénicos por la provisión de aire y helio líquidos, al Taller de Vidrios, a las secciones Electrónica y Electromecánica que colaboraron en la construcción y reparación de equipos, a los laboratorios de Ciencias de Materiales y Neutrones por su colaboración en la preparación de muestras y al personal de Biblioteca.

REFERENCIAS

- Abraham A. y Bleaney B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, U.K. (1970)
- Abraham M.M. y Boatner L.A., J. Chem. Phys. 51, 3134 (1969).
- Abdulsavirov R.Yu., Gorlov A.D., Stepanov V.G., Meiklyar V.P., Falin M.L., El'man B.S., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 20, 3189 (1978) (Sov. Phys.-Solid State 20, 1842 (1979)).
- Anderson C.H., Call P, Stott J. y Hayes W., Phys. Rev. B 11, 3305 (1975).
- Anikeenook O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Konkin A.L. y Meiklyar V.P., J. Phys. C 17, 2813 (1984)
- Antipin A.A., Katyshev A.N., Kurkin I.N. y Shekun L.Ya., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 9, 3400 (1967) (Sov. Phys.-Solid State 9, 2684 (1968)).
- Axe J.D., Phys. Rev. 139, A1215 (1965).
- Axe J.D. y Burns G., Phys. Rev. 152, 331 (1966).
- Baberschke K., Z. Phys. 252, 65 (1972).
- Baker J.M., J. Phys. C 1, 1670 (1968); 10, 3323 (1977).
- Baker J.M., J. Phys. C 12, 4039 (1979).
- Baker J.M., Blake W.B.J. y Copland G.M., Proc. Roy. Soc. A309, 119 (1969).
- Baker J.M. y Christidis T., J. Phys. C 8, L334 (1975).
- Baker J.M. y Christidis T., J. Phys. C 10, 1059 (1979).
- Baker J.M. y Davies E.R., J. Phys. C 8, 1869 (1975).
- Baker J.M., Davies E.R. y Hurrell J.P., Proc. Roy. Soc. A308, 403 (1968).
- Baker J.M. y Fainstein C., J. Phys. C 8, 3685 (1975).
- Baker J.M., Reddy T.Rs. y Wood R.L., J. Phys. C 12, 3317 (1975).
- Baker J.M. y Williams F.I.B., Proc. London Soc. 267, 283 (1962).
- Baker J.M. y Wood R.L., J. Phys. C 12, 4033 (1979).

- Batchelder D.N. y Simmons R.O., J. Chem. Phys., 41, 2324 (1964).
- Berulava B.G., Mirianashvili R.I., Nazarova O.V. y Sanadze T.I., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 19, 1771 (1977) (Sov. Phys.-Solid State 19, 1033 (1977)).
- Bessent R.G. y Hayes W., Proc. Roy. Soc. London, A 285, 430 (1965).
- Boatner L.A., Reynolds R.W. y Ahragham M.M., J. Chem. Phys. 52, 1248 (1970).
- Borchert R.H., Cole T. y Horn T., J. Chem. Phys. 49, 4880 (1968).
- Bosomworth D.R., Phys. Rev. 157, 709 (1967).
- Calvo R., Oseroff S.B., Fainstein C., Passeggi M.C.G. y Tovar M., Phys. Rev. B 9, 4888 (1974).
- Catlow C.R.A., J. Physique C6 41, 53 (1980).
- Catlow C.R.A. y Hayns M.R., J. Phys. C 5, L237 (1972).
- Catlow C.R.A., Norgett M.J. y Ross T.A., J. Phys. C 10, 1627 (1977).
- Chang Te-Tse, Cohen M.I. y Hosler W.R., J. Chem. Phys. 54, 4278 (1971).
- Chang Y.K., Rev. Sci. Instrum. 53, 515 (1982).
- Davies E.R. y Reddy T.R., Phys. Lett A 31, 398 (1970).
- Dick B.G., Phys. Rev. 145, 609 (1966).
- Dickens M.H. y Hutchings M.T., J. Phys. C 11, 461 (1978).
- Edgar A. y Newman D.J., J. Phys. C 8, 4023 (1975).
- Eremin M.V., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 21, 3634 (1979) (Sov. Phys.-Solid State 21, 2097 (1979)).
- Eremin M.V. y Kornienko A.A., Fiz. Tverd. Tela 14, 754 (1972) (Sov. Phys.-Solid State 14, 644 (1972)).
- Eremin M.V. y Kornienko A.A., Phys. Status Solidi B 79, 775 (1977).
- Fainstein C. y Oseroff S.B., Rev. Sci. Instrum. 42, 547 (1971).
- Fainstein C., Tovar M. y Ramos C., Phys. Rev. B 25, 3039 (1982).

- Feher G., Phys. Rev. 114, 1219 (1959).
- Garcia D. y Faucher M., Phys. Rev. B 30, 1703 (1984).
- Gerlich D. (a), Phys. Rev., 135, A1331 (1964).
- Gerlich D. (b), Phys. Rev., 135, A1366 (1964).
- Glaser H.J. y Gerst D., Z. Naturforsch. 239, 1980 (1968).
- Guskos N., Kuriate J., Salikhov I.H., Silkin N.I. y Yagadin S., Phys. Status Solidi B 115, K133 (1983).
- Harvey J.S.M. y Kieft H., J. Phys. B 3, 1326 (1970).
- Hayes W., Crystals with the Fluorite Structure, Clarendon Press, Oxford, U.K. (1974).
- Hayes W. y Smith P.H.S., J. Phys. C 4, 840 (1971).
- Ho P.S. y Ruoff A.L., Phys. Rev. 161, 864 (1967); 167, 878 (1968).
- Horai K., J. Phys. Soc. Jpn. 19, 2241 (1964).
- Huang C.Y. e Inoue M., J. Phys. Chem. Solids 25, 889 (1964).
- Hutchings M.T., Solid State Physics, ed. Seitz y Turnbull, Academic Press, New York, 16, 227 (1964).
- Hurren W.R., Nelson H.M., Larson E.G. y Gardner J.H., Phys. Rev. 185, 624 (1969).
- Ivanenko Z.I. y Malkin B.Z., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 11, 1859 (1969) (Sov. Phys.-Solid State 11, 1498 (1970)).
- Kasatoschin S.V., Alaeva T.I., Yakovlev E.N. y Vereshchagin L.F., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 15, 312 (1973) (Sov. Phys.-Solid State 15, 229 (1973)).
- Kasatosching S.V. y Yakovlev E.N., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 17, 520 (1975) (Sov. Phys.-Solid State 17, 324 (1975)).
- Kimble R.J., Welcher F.J., Fontanella J.J., Wintersgill M.C. y Andeen C.G., J. Phys. C 15, 3441 (1982).
- Kiro D. y Low W., Phys. Rev. Lett. 20, 1010 (1968).
- Kiro D. y Low W., Magnetic Resonance, ed. Coogan C.K., Ham F.S., Stuart S.N., Pilbrow J.R. y Wilson G.V.N., Plenum Press, New York (1970).

- Lea K.R., Least M.J.M. y Wolf W.P., J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- Lee E.Y.S., Plant W.J., Chung N.S. y Miehler R.L., Phys. Rev. B 7, 955 (1973).
- Levin L.I. y Cherepanov V.I., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 25, 692 (1983) (Sov. Phys.-Solid State 25, 394 (1983)).
- Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A., Kalinin M.I., Reiterov V.M. y Fedorov V.A., Opt. Spectrosk. 43, 912 (1977) (Opt. Spectrosc. (USSR) 43, 539 (1977)).
- Lowndess R.P., J. Phys. C 2, 1595 (1969).
- Lundin A.G. y Gabuda S.P., Fiz. Tverd. Tela 8, 1889 (1966) (Sov. Phys.-Solid State 8, 1495 (1966)).
- Malkin B.Z., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 11 1208 (1969) (Sov. Phys.-Solid State 11, 981 (1969)).
- McGarvey B.R., J. Chem. Phys. 65, 955 (1976).
- Nakata R y den Hartog H.W., J. Magn. Res. 56, 385 (1984).
- Naehring F.K., Phys. Status Solidi B 55, 247 (1973).
- Newman D.J., Adv. Phys. 20, 197 (1971).
- Newman D.J. y Chen S.C., Phys. Rev. B 25, 41 (1982).
- Pederson D.O. y Brewer J.A., Phys. Rev. B 16, 4546 (1977).
- Petzl T. y Greis O., J. Less Com. Met. 46, 197 (1976).
- Poole C.P., Electron Paramagnetic Resonance, Interscience Pub. (1967).
- Pooke D.M. y Devine S.D., J. Phys. C 17, 3531 (1984).
- Ramos C.A., Fainstein C. y Tovar M., Phys. Rev. B, aceptado para publicar.
- Ranon U. y Hyde J.S., Phys. Rev. 141, 259 (1966).
- Ranon U. y Yaniv A., Phys. Lett. 9, 17 (1964).
- Reddy T.R., Davies E.R., Baker J.M., Chambers D.N., Newman R.C. y Ozbay B., Phys. Lett. A 36, 231, (1971).
- Reid M.F. y Butler P.H., J. Phys.C 15, 4103 (1982).
- Rewaj T., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 9, 2978 (1967) (Sov. Phys.-Solid State 9, 2340 (1968)).

- Rewaj T. y Krupski M., Phys. Status Solidi B 88, K65 (1978).
- Rewaj T. y Krupski M., Phys. Status Solidi B 99, 285 (1980).
- Samara G.A., Phys. Rev. B 13, 4529 (1976).
- Saxena K.M.S. y Fraga S., J. Chem. Phys. 57, 1800 (1972).
- Secemski E. y Low W., Phys. Rev. B 9, 4954 (1974).
- Sharma J.C., Sharma H.P. y Jai Shanker, J. Chem. Phys. 67, 3642 (1977).
- Sook Lee, Bevolo A.J. y Chi-Chung Yang, J. Chem. Phys. 60, 1628 (1974).
- Srinivasan R., Phys. Rev. 165, 1054 (1968).
- Stezowski J.J. y Eick H.A., Inorg. Chem. 9, 1102 (1970).
- Studzinski P., Casas-González J. and Spaeth J.M.; J. Phys. C 17, 5411 (1984).
- Tinkham M., Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York (1964).
- Tosi M.P., Solid State Physics, ed. Seitz y Turnbull, Academic Press, 16, 1 (1964).
- Tovar M., Tesis Universidad Nacional de Cuyo (1976).
- Tovar M., Ramos C.A. y Fainstein C., Phys. Rev. B 28, 4813 (1983).
- Vaughan R.W., Elleman D.D., Rhim W-K y Stacey L.M., J. Chem. Phys. 57, 5338 (1972): Valores de los corrimientos químicos del ^{19}F en redes fluorita relativos a CCl_3F . El corrimiento químico de CCl_3F con respecto a protones en agua fueron calculados usando los valores dados por Lindstron G., Ark. Fys. 4, 1 (1952) y el momento nuclear de los protones en agua fue tomado de Fuller G.H. y Cohen V.W., Nuclear Data Tables A5, 433 (1969).
- Vempanti Chitra S. y Jacobs F.W.M., Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat., 10, 27 (1983).
- Wolfe J.P. y Markiewicz R.S., Phys. Rev. Lett., 30, 1105 (1973).

INDICE DE FIGURAS

Fig.		pág.
2.1	Esquema de niveles para algunos de los sistemas estudiados	8
3.1	Posiciones de equilibrio de para la cáscara y el núcleo: modelo de capas	23
3.2	La estructura fluorita	24
3.3	Primeros y segundos vecinos flúor a la impureza	35
3.4	Cambio en la energía producido por la inclusión de Yb^{3+} en BaF_2	37
3.5	Distancia impureza-ligante calculada	45
3.6	Dipolos inducidos sobre los ligantes	46
3.7	Modos normales de deformación con simetría de inversión del cubo	48
3.8	Deformaciones locales hidrostáticas	53
3.9	Deformaciones locales tetragonales	57
3.10	Desplazamientos internos de los iones flúor para una deformación macroscópica e_{xy}	59
3.11	Deformaciones locales trigonales (homogéneas)	64
3.12	Deformaciones locales trigonales (desplazamiento interno)	65
3.13	Parámetro de cuarto orden de campo cristalino, b_4 , versus la distancia impureza-ligando calculada	69
3.14	Sitio tetragonal de $\text{TR}^{3+}:\text{CaF}_2$ con compensación de carga aportada por un F^- intersticial	73
3.15	Sitio trigonal con compensación de carga a corta distancia aportada por un F^- intersticial	74
3.16	Distorsiones calculadas para $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ (sitio tetragonal)	81
3.17	Distorsiones calculadas para $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ (sitio trigonal)	87
4.1	Diagrama en bloques del espectrómetro ENDOR	93
4.2	Diagrama en bloques del espectrómetro de RPE	94
4.3	Generación de RF y detección de las señales ENDOR	98

INDICE DE TABLAS

Tab.		pág.
3.1	Cantidades utilizadas en el cálculo de distorsiones	28
3.2	Potenciales repulsivos TR-F	31
3.3	Polarizabilidad de TR ³⁺	32
3.4	Posiciones de los iones interviniente en el cálculo de distorsiones en sitios cúbicos	41
3.5	Coefficientes de la interacción dipolo-dipolo para sitios cúbicos	43
3.6	Parámetro de campo cristalino b_4 y su derivada con presión (Gd ³⁺ y Eu ²⁺)	68
3.7	Parámetro superhiperfino A_F en Gd ³⁺ :MF ₂ .	71
3.8	Posiciones de los iones intervinientes en el cálculo de distorsiones en sitios C _{4v}	77
3.9	Distorsiones calculadas en sitios C _{4v}	80
3.10	Comparación con resultados experimentales sitios C _{4v}	80
3.11	Posiciones de los iones intervinientes en el cálculo de sitios C _{3v}	83
3.12	Distorsiones calculadas en sitios C _{3v}	86
3.13	Comparación con resultados experimentales sitios C _{3v}	86
5.1	Coefficientes del hamiltoniano de espín de Tm ²⁺ e Yb ³⁺ en sitios cúbicos	105
5.2	Corrimiento del g-electrónico de Tm ²⁺ e Yb ³⁺ bajo presión	114
5.3	Parámetros superhiperfinos, primeros vecinos F ⁻	118
5.4	Idem segundos vecinos F ⁻	121
5.5	Idem terceros y cuartos vecinos F ⁻	124
5.6	Idem segundos vecinos F ⁻ , suponiendo interacción axial	127
5.7	Parámetros del hamiltoniano de espín: sitios C _{3v}	134
5.8	Cambio de las constantes superhiperfinas con presión uniaxial P//[111]	139

5.1	Espectro RPE de $Tm^{2+}:CaF_2$	106
5.2	Idem con $H//[001]$ y $H//[111]$ (detalle)	108
5.3	Variación angular del espectro de RPE de $Yb^{3+}:SrF_2$	111
5.4	Espectros de RPE de $Yb^{3+}:MF_2$ con $H//[110]$	112
5.5	Espectro ENDOR de $Yb^{3+}:CaF_2$ con $H//[110]$	116
5.6	Sitio Trigonal de $Yb^{3+}:MF_2$ (M = Sr, Ba)	133
5.7	Contribuciones covalentes a los parámetros superhiperfinos versus R	135
5.8	Disposición experimental de los experimentos ENDOR con presión	137

