

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1972

01.72.11

CAB/1972/4

"CALCULO DE LOS COEFICIENTES SPIN-RED DE Gd^{3+} EN REDES CUBICAS"

S.B. Oseroff y M. Tovar

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

Se calculó la contribución a los coeficientes spin-red de segundo y cuarto orden para Gd^{3+} ubicado como impureza en redes con coordinación cúbica y octahédrica.

- 1º) La contribución debida a un mecanismo lineal en el campo órbita-red y de tercer o mayor orden en spin-órbita.
- 2º) La de un mecanismo de tercer orden, lineal en spin-spin, en spin-órbita y campo órbita-red.
- 3º) La contribución del mecanismo Pryce.
- 4º) La contribución de un mecanismo lineal en campo cúbico y campo órbita-red y de segundo o cuarto orden en spin-órbita.

Se comparan los resultados obtenidos con los valores experimentales.

Abril 1972

Bariloche - Argentina

INTRODUCCION.

La explicación del splitting del estado fundamental de iones con una capa semillena de electrones constituye un serio problema. Si bien se ha obtenido un progreso considerable en su interpretación en iones del grupo del hierro, (con un estado S como fundamental), mucho menor ha sido el progreso en los iones del grupo de las tierras raras con un estado S como fundamental. Primeramente resumiremos brevemente los avances realizados hasta el presente y luego, usando toda la información con la que contamos, trataremos de esclarecer un poco el panorama para el caso del grupo de los iones del grupo de las tierras raras con capas semillenas.

El efecto del campo eléctrico cristalino actuante sobre iones paramagnéticos ubicados como impurezas en redes diamagnéticas modifica los estados del ión libre provocando la ruptura de las degeneraciones o corrimientos de los niveles de energía. La interpretación de los desdoblamientos observados en iones con un estado S como fundamental $\left[{}^6S_{5/2} \right]$ para los iones del grupo del hierro (Cr^{+} , Mn^{2+} y Fe^{3+}) y ${}^8S_{7/2}$ para los del grupo de las tierras raras (Eu^{2+} , Gd^{3+} y Tb^{4+}) $\left[\right]$ no puede ser explicado teniendo solo en cuenta el campo cristalino ya que este no puede remover la degeneración de un estado S por sí solo (al menos dentro del límite no relativista), debido a ello es necesario tener en cuenta mecanismos que incluyan interacciones dependientes de spin, como spin-órbita, spin-spin, spin-otra órbita, etc. En el caso de los iones del grupo de transición ($3d^5$) existen numerosos trabajos experimentales y teóricos que tratan de explicar el desdoblamiento por efecto del campo cristalino, (Wybourne 1966, da un buen resumen de la información tanto experimental como teórica para ambos grupos: los $3d^5$ y los $4f^7$) obteniéndose un acuerdo razonable entre los resultados experimentales y los valores predichos por los mecanismos propuestos. Un cálculo detallado ha sido hecho por

Sharma et al. (1966), quienes consideran varios mecanismos propuestos por otros autores, que incluyen spin-órbita, spin-spin y también correcciones covalentes por interacción con los ligandos concluyendo que el mecanismo más importante para el caso del Mn^{2+} es el originalmente propuesto por Blume y Orbach (1962), donde el estado fundamental 6S es mezclado por spin-órbita con estados excitados fuertemente mezclados entre si por el campo eléctrico cristalino.

Sin embargo a pesar de que también numerosos trabajos teóricos han sido realizados tratando de explicar el desdoblamiento del estado fundamental $^8S_{7/2}$ por efecto del campo cristalino para los iones del grupo de las tierras raras mucho menor ha sido el éxito obtenido en este campo. Sin duda el trabajo de Wimbourn (1966) constituye un aporte muy importante, pues a pesar de que al tratar de explicar el desdoblamiento de $Gd^{3+} : La (C_2H_5 SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ obtiene un valor de signo distinto y del doble de magnitud que el valor experimental, muestra a nuestro entender cual es el camino que se debe seguir para tratar de resolver el problema. El tiene en cuenta ocho mecanismos distintos que pueden dar contribución, que incluyen además del campo cristalino, spin-órbita, spin-spin, interacción entre configuraciones, campo electrostático y correcciones relativistas. Otro aporte importante ha sido el trabajo de O'Hare y Donlan (1969) quienes han calculado las funciones de onda para el ión libre de Gd^{3+} . La configuración f^7 tiene 3432 estados determinantes de Slater y ellos usando un hamiltoniano para el ión libre como el siguiente:

$$H_f = H_0 + H_{S-O} + \alpha L (L + 1) + H_{SO-O} + H_{SS} \quad (1)$$

donde H_f es el Hamiltoniano para el ión libre

H_0 es el Hamiltoniano electrostático

H_{SO} es el Hamiltoniano de integración spin-órbita

$\alpha L (L + 1)$ la interacción entre configuraciones

H_{SO-O} la interacción del spin de un electrón con la órbita de otro

H_{S-S} la interacción spin-spin.

Obtuvieron las funciones de onda del ion libre con la única aproximación que significa usar un hamiltoniano como (1). Cuando se tiene en cuenta el campo cristalino ya J y M_J dejan de ser buenos números cuánticos y se puede ver que en el caso por ellos considerado, $Gd^{3+} : F_2 Ca$, el cálculo exacto que diagonaliza el campo cúbico es por ahora imposible de realizar pues usando todas las condiciones de simetría solo podemos reducir el problema a cuatro matrices de rango 858 que no pueden diagonalizarse aún con las computadoras más grandes existentes hasta el momento. La aproximación que se hace es ignorar la mayoría de los estados y solo considerar los más cercanos al fundamental que dan la mayor contribución para entonces diagonalizar matrices mucho más pequeñas. O'Hare y Donlan, teniendo en cuenta los multipletes 8S , 6P , 6I y 6D , obtuvieron el signo correcto y la mitad del valor del splitting del $Gd^{3+} : F_2 Ca$ ubicado en posiciones cúbicas.

Los efectos del campo cristalino sobre el estado fundamental han sido observados en un gran número de trabajos usando técnicas de Resonancia Electrónica Paramagnética (Abraham et al. (1966) dan un buen resumen de los trabajos realizados). A fin de poder obtener información experimental que nos permita entender mejor el problema de los estados S , experimentos de presiones uniaxiales en E.R.P. han sido realizados en distintas redes conteniendo impurezas de Gd^{3+} y Eu^{2+} (Oseroff y Calvo (1972)). Los valores obtenidos para los coeficientes spin-red son de sumo interés para el cálculo de mecanismos que traten de explicar el desdoblamiento por efecto del campo cristalino porque se puede estudiar el efecto producido por deformaciones de distinta magnitud y simetría en una misma red y estas deformaciones son pequeñas comparadas con los otros términos del hamiltoniano y pueden ser consideradas como una perturbación.

Hamiltoniano spin-red.

Desde un punto de vista fenomenológico un formalismo de spin, el Hamiltoniano spin-red, es usado para describir la interacción entre la impureza paramagnética y la red deformada. Los parámetros de este Hamiltoniano se conocen como los coeficientes spin-red.

Aplicando tensiones uniaxiales a una red con simetría cúbica es posible introducir en ella deformaciones de distintas simetrías: cúbica (hidrostática), tetragonal y trigonal. Necesitamos expresar para cada uno de los tres casos los Hamiltonianos órbita-red y spin-red, para poder hallar a través de los distintos mecanismos posibles, la relación entre los parámetros de estos Hamiltonianos. En la literatura no existe una única convención para escribir estos Hamiltonianos; nosotros usaremos la que creemos más aceptable, pero lo único importante es definir claramente cada uno de los parámetros.

El Hamiltoniano de campo cristalino, en nuestro caso, es:

$$H_c = B_0^4 \left[C_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4 + C_{-4}^4) \right] + B_0^6 \left[C_0^6 + \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^6 + C_{-4}^6) \right] \quad (2)$$

donde B_0^4 y B_0^6 son coeficientes determinados por la distribución de carga de la red y por las integrales radiales de la configuración f^7 ; los C_q^k son operadores tensoriales que transforman como los armónicos esféricos:

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}(\theta, \phi) \quad (3)$$

El Hamiltoniano spin-red puede expresarse de la siguiente manera en términos de simetría:

$$H_{s-r} = \sum_{n,i,\alpha} G_i^{(n)} O_{i,\alpha}^{(n)} e_{i,\alpha} \quad (4)$$

donde $G_i^{(n)}$ son los coeficientes spin-red de orden n que llevan la información sobre el sistema, correspondientes a las deformaciones $e_{i,\alpha}$ que se pueden expresar como combinaciones lineales del tensor de tensiones y que

transforma como la α -componente de la representación irreducible $\Gamma_i, 0_{i,\alpha}^{(n)}$ son combinaciones lineales de los operadores de Stevens de orden n que transforman como $\Gamma_{i,\alpha}$.

En el caso de estados $^8S_{7/2}$ n debe ser menor o igual a 7. Por otra parte los n impares corresponden a deformaciones sin simetría de inversión que no interesan en el caso de presiones uniaxiales. Finalmente podemos descartar $n = 0$ pues produce un corrimiento uniforme de niveles y no es detectado en EPR. En base a estas consideraciones sólo quedan $n = 2, 4, 6$ como contribución al Hamiltoniano spin-red.

Para el Hamiltoniano órbita-red similares consideraciones llevan a la misma conclusión (en este caso el n máximo se reduce a 6 por tratarse de electrones f) y podemos expresar:

$$H_{O,R} = \sum_{n,i,\alpha} B_{i,\alpha}^{(n)} C_i^{(n)}(\vec{r}) \epsilon_{i\alpha} \quad (4')$$

En ambas expresiones (4), (4') hemos despreciado términos no lineales en ϵ dado que, para las presiones comúnmente utilizadas ($< 1000 \frac{\text{Kgs}}{\text{cm}^2}$), las deformaciones obtenidas son del orden de 10^{-4} .

a) Deformaciones cúbicas: Para deformaciones cúbicas, es decir que transforman como Γ_{1g} en O_h , resulta:

$$\epsilon_{1g} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (5)$$

$$H_{S,R}^{(1g)} = \{ G_{1g}^{(4)} (0_4^0 + 5 \ 0_4^4) + G_{1g}^{(6)} (0_6^0 - 21 \ 0_6^4) \} \epsilon_{1g} \quad (6)$$

y

$$H_{O,R}^{(1g)} = \{ B_{1g}^{(4)} \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + B_{1g}^{(6)} \left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] \} \epsilon_{1g} \quad (7)$$

b) Deformaciones tetragonales: son deformaciones que transforman como Γ_{3g} . Dado que los coeficientes spin-red son independientes de que componente de una misma representación se trate tomaremos la componente θ , con:

$$\epsilon_{3g,\theta} = \frac{1}{4} (2 \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (8)$$

y los correspondientes Hamiltonianos son:

$$H_{S \cdot R}^{(3g,\theta)} = \{ G_{3g}^{(2)} O_2^0 + G_{3g}^{(4)} (O_4^0 - 7 O_4^4) + \\ + G_{3g}^{(6)} (O_6^0 + 3 O_6^4) \} \epsilon_{3g,\theta} \quad (9)$$

$$H_{OR}^{(3g,\theta)} = \{ B_{3g}^{(2)} C_0^{(2)} + B_{3g}^{(4)} \left[-\sqrt{\frac{5}{12}} C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{7}{24}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + \\ + B_{3g}^{(6)} \left[\sqrt{\frac{7}{8}} C_0^{(6)} + \frac{1}{4} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] \} \epsilon_{3g,\theta} \quad (10)$$

c) Deformaciones trigonales: corresponden a la representación Γ_5 de O_h . Tomamos como en b) una sola componente

$$\epsilon_{5g,\zeta} = \epsilon_{xy} \quad (11)$$

con lo cual

$$H_{SR}^{(5g,\zeta)} = \{ G_{5g}^{(2)} O_2^2(s) + G_{5g}^{(4)} O_4^2(s) + G_{5g}^{(6,a)} O_6^2(s) + \\ + G_{5g}^{(6,b)} O_6^6(s) \} \epsilon_{5g,\zeta} \quad (12)$$

$$H_{OR}^{(5g,\zeta)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ B_{5g}^{(2)} (C_2^{(2)} - C_{-2}^{(2)}) + B_{5g}^{(4)} (C_2^{(4)} - C_{-2}^{(4)}) + \\ + B_{5g}^{(6,a)} (C_2^{(6)} - C_{-2}^{(6)}) + B_{5g}^{(6b)} (C_6^{(6)} - C_{-6}^{(6)}) \} \epsilon_{5g,\zeta} \quad (13)$$

Cálculo de los parámetros $B_i^{(n)}$

Es necesario poder evaluar los parámetros $B_i^{(n)}$ para calcular así las contribuciones de los distintos mecanismos responsables de los coeficientes spin-red medidos. Usamos para ello un modelo de cargas puntuales y los resultados obtenidos están dados en la tabla I para la coordinación cúbica (Ca F_2) y para la coordinación octohédrica (SrO) donde:

$$A = \frac{e^2 e_{ff} \langle r^2 \rangle}{R^3} ; \quad B = \frac{e^2 e_{ff} \langle r^4 \rangle}{R^5} ; \quad C = \frac{e^2 e_{ff} \langle r^6 \rangle}{R^7}$$

$$e_{ff} = -1 \quad \text{para el } F^-$$

$$e_{ff} = -2 \quad \text{para el } O^{2-}$$

R es la distancia impureza-anión (F^- u O^{2-})

T A B L A 1

coordinación cúbica		f	coordinación octohédrica		f
$B_{3g}^{(2)}$	$-\frac{32}{3} A$	0.787	B_{3g}^2	$+ 12A$	0.994
$B_{5g}^{(2)}$	$-\frac{32}{9} \sqrt{3} i A$	0.787	B_{5g}^2	$+ 4 \sqrt{3} i A$	0.994
B_o^4	$+\frac{28}{9} B$	0.90	B_o^4	$-\frac{7}{2} B$	1.001
B_{1g}^4	$-\frac{5.28}{27} B$	0.90	B_{1g}^4	$+\frac{35}{6} B$	1.001
$B_{3g}^{(4)}$	$-\frac{64}{27} \sqrt{15} B$	1.443	B_{3g}^4	$-\frac{10}{3} \sqrt{\frac{5}{3}} B$	1.342
B_{5g}^4	$-\frac{80}{9} \sqrt{5} i B$	1.189	B_{5g}^4	$- 2 \sqrt{5} i B$	2.141
B_o^6	$-\frac{16}{9} C$	1.088	B_o^6	$-\frac{3}{4} C$	1.331
B_{1g}^6	$+\frac{7}{3} - \frac{16}{9} C$	1.088	B_{1g}^6	$+\frac{7}{4} C$	1.331
B_{3g}^6	$+\frac{32}{9} \sqrt{14} C$	0.833	B_{3g}^6	$+ 14 \sqrt{\frac{7}{2}} C$	0.926
$E_{5g}^{(6 a)}$	$+\frac{16}{27} \sqrt{210} i C$	1.088	$B_{5g}^{(6 a)}$	$+\frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2}} i C$	1.331
$E_{5g}^{6 b}$	$+\frac{16}{81} \sqrt{462} i C$	0.531	$B_{5g}^{(6, b)}$	$+\frac{3}{2} \sqrt{\frac{231}{2}} i C$	0.872

Los resultados dados en primer término corresponden a la primera esfera de coordinación de vecinos. El factor f indica que los valores precedentes deben ser multiplicados por él al considerar cuatro esferas de coordinación.

Los parámetros $B_i^{(n)}$ cumplen ciertas relaciones de simetría que facilitan en algunos casos el cálculo Borg (1970) :

$$B_{3g}^{(2)} = \sqrt{3} B_{5g}^{(2)}$$

$$B_{1g}^{(4)} = -\frac{5}{3} B_O^4$$

$$B_{5g}^{(6,a)} = -\sqrt{\frac{70}{3}} B_O^6$$

$$B_{1g}^{(6)} = -\frac{7}{3} B_O^6$$

$$B_{5g}^{(4)} = -\frac{4}{3} \sqrt{5} B_O^4 + \frac{2}{\sqrt{3}} B_{3g}^4$$

$$B_{5g}^6 = \frac{4}{\sqrt{33}} B_{3g}^6 + \frac{13}{9} \sqrt{\frac{42}{11}} B_O^6$$

Afortunadamente O'Hare y Donlan (1969) evaluaron los parámetros de campo cristalino del Hamiltoniano (2) a partir de datos experimentales sobre multipletes excitados provenientes de espectros ópticos, obteniendo para $Gd^{3+} : Ca F_2$

$$B_O^4 = -2160.0 \text{ cm}^{-1} ; \quad B_O^6 = 792.85 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

Usando estos valores y los datos dados para $\langle r^n \rangle$ por Freeman y Watson (1962) podemos evaluar por el modelo de cargas puntuales todos los parámetros $B_i^{(n)}$

Mecanismos

Estudiaremos ahora los distintos mecanismos que pueden dar contribución a los coeficientes spin-red. En la Tabla II se dan los valores medidos para estos coeficientes en distintas redes para Gd^{3+} y Eu^{2+} . Nosotros nos limitaremos a calcular la contribución de mecanismos de origen iónico y no tendremos en cuenta la posible y no necesariamente despreciable contribución covalente.

Tendremos en cuenta los efectos combinados de interacciones spin-órbita, spin-spin, campo introducido por la deformación y el campo cúbico. Es decir, en forma general, el Hamiltoniano que consideraremos será:

$$H_T = H_C + H_{S-O} + H_{S-S} + H_{O-R}$$

Para poder calcular la contribución de los distintos mecanismos es necesario conocer la función de onda del ión libre. Wybourne (1966) calcula la función de onda de Gd^{3+} considerando las mezclas via spin-órbita entre los multipletes 8S , 6P , 6D , 6I y obtiene (tomando $\zeta = 1497 \text{ cm}^{-1}$) para el fundamental:

$$\begin{aligned} |^8S_{7/2}\rangle &= a |^8S_{7/2}\rangle + b |^6P_{7/2}\rangle + c |^6D_{7/2}\rangle + d |^6F_{7/2}\rangle \\ &+ e |^6G_{7/2}\rangle \end{aligned} \quad (15)$$

con

$$\begin{aligned} a &= 0.98624, \quad b = 0.16358; \quad c = -0.01260 \\ d &= +0.00104; \quad e = 0.000145 \end{aligned}$$

O'Hare y Donlan (1969) calcularon la función de onda para el Gd^{3+} teniendo en cuenta (1) y considerando los 3432 estados obteniendo:

$$\begin{aligned} &0.985997 |^8S\rangle + 0.165008 |^6P\rangle - 0.0124765 |^6D\rangle + 0.00102908 |^6F\rangle - \\ &- 0.000130846 |^6G\rangle + 0.00001731 |^6H\rangle - 0.00000664 |^6I\rangle + \\ &+ 0.01410 |^4D_1\rangle - 0.003154 |^4D_4\rangle + 0.000423 |^4D_5\rangle + \\ &+ 0.01438 |^4D_6\rangle + \dots \end{aligned} \quad (15')$$

En todos los mecanismos debe tenerse en cuenta el H_{O-R} solamente en primer orden pues nos interesan los procesos lineales en la deformación por las razones apuntadas anteriormente.

Con el nombre de campo axial nos referimos al $H_{O-R}(\vec{r})$

I) Mecanismos que involucran únicamente interacción órbita-red.

El único mecanismo lineal es:

$$\langle {}^8S \mid H_{OR} \mid {}^8S \rangle \quad (16)$$

que como es característico en estados S es nulo pues $L = 0$.

II) Mecanismos que involucran interacciones órbita-red y spin-órbita.

En la figura 1 se indican los elementos de matriz no nulos correspondientes a la interacción S-O (λ) y a operadores tensoriales en $\vec{r}$ de 2°, 4° y 6° orden $\{u^{(2)}, u^{(4)}, u^{(6)}\}$ entre los estados cercanos al fundamental.

A partir de la misma se obtiene que mecanismos lineales en O-R y lineales y cuadráticos en S-O son nulos.

El mínimo orden de perturbaciones en S-O que da contribución no nula es 3 y puede representarse

$$\langle {}^8S_{7/2} \mid \lambda \mid {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} \mid \lambda \mid {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} \mid u^{(2)} \mid {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} \mid \lambda \mid {}^8S_{7/2} \rangle \quad (17)$$

Este mecanismo fue propuesto por C.A. Hutchison et al. (1957).

En nuestro caso, utilizando (15) resulta una contribución

$$b \ c \ \langle {}^6D_{7/2} \mid B_{Kq} C_q^{(K)} \mid {}^6P_{7/2} \rangle \quad (18)$$

De Wybourne (1965) tenemos:

$$\langle 4 f^N \alpha L S J J_z \mid C_q^{(K)} \mid 4 f^N \alpha' L' S J' J'_z \rangle = \langle f \parallel C^{(K)} \parallel f \rangle \cdot$$

$$\cdot (-1)^{J - J_z} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J'+k} \left([J, J'] \right)^{1/2} \cdot \begin{Bmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \cdot \langle f^{(N)}_{\alpha} S L || U^{(K)} || f^N_{\alpha'} S L' \rangle \quad (19)$$

donde

$$\langle f || C_q^{(k)} || f \rangle = (-1)^e (2e + 1) \begin{pmatrix} e & k & e \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (20)$$

$$\begin{bmatrix} J, J' \end{bmatrix} = (2J + 1) (2J' + 1)$$

$$(\text{en general llamamos } \begin{bmatrix} a, b, \dots \end{bmatrix} = (2a + 1) (2b + 1) \dots)$$

$(f^N_{\alpha} S L || U^{(k)} || f^N_{\alpha'} S L')$ = elementos de matriz reducidos, tabulados por Nielson y Koster (1963)

Los símbolos $3j$ y $6j$ están tabulados por Rotenberg et al. (1959).

Los elementos de matriz de H_{S-R} con spin efectivo S serán de la forma

$$\langle S M | G_{KQ} O_Q^K | S M' \rangle = G_{KQ} \alpha_S (-1)^{S-M} \begin{pmatrix} S & K & S \\ M & Q & M' \end{pmatrix} \quad (21)$$

Por lo tanto, mecanismos del tipo considerado en la expresión (18) implican que elementos de matriz de operadores órbita-red $C_q^{(k)}$ contribuirán a coeficientes spin-red que correspondan a operadores O_q^k únicamente.

CONTRIBUCION A COEFICIENTES DE SEGUNDO ORDEN.

Contribución a $G_{3g}^{(2)}$

Para Gd^{3+} : CaF_2 , usando la expresión de Tabla I obtenemos:

$$B_{3g}^{(2)} = - \frac{32}{3} \cdot \frac{e^2 e_{ff} \langle r^2 \rangle}{R^3} \cdot f = 20.670 f \text{ cm}^{-1} \approx 16.250 \text{ cm}^{-1} \quad (22)$$

Teniendo en cuenta el efecto de apantallamiento Burns (1964)

que se puede expresar como: $B_{3g}^{(2)} (1 - \alpha_2)$ y tomando $\alpha_2 = 0.7$ resulta:

$$B_{3g}^{(2)} (1 - \alpha_2) \approx 4.900 \text{ cm}^{-1} \quad (23)$$

Usando los Hamiltonianos (9) y (10), los elementos de matriz de operadores de Stevens (Hutchings 1964) y definiendo el elemento reducido de $u^{(2)}$ entre las funciones de onda corregidos del fundamental:

$$(\psi || U^{(2)} || \psi') = b c (4 f^7 {}^6D_{7/2} || u^{(2)} || 4 f^7 {}^6P_{7/2}) = 0.001863 \quad (24)$$

resulta:

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 0.143 \text{ cm}^{-1}} \quad (25)$$

Si se tienen en cuenta mecanismos de orden superior (5° , 7° , $9^\circ \dots$) en spin-órbita y lineales en $(U^{(2)})$ resulta, (incluido 3° orden)

$$(\psi || U^{(2)} || \psi) = 0.001928 \quad (26)$$

que modifica inapreciablemente el resultado

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 0.148 \text{ cm}^{-1}} \quad (27)$$

Como podemos apreciar, comparando con los resultados experimentales de la Tabla II este mecanismo predice signo y orden de magnitud correctos para $G_{3g}^{(2)}$ en caso de coordinación cúbica.

Para una coordinación octaédrica (6 ligantes) tomamos como ejemplo $Gd^{3+} : SrO$

$$B_{3g}^{(2)} (1 - \alpha_2) (Gd^{3+} : SrO) \approx - 10.700 \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

que resulta en

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : SrO) = + 0.32 \text{ cm}^{-1}} \quad (29)$$

Nuevamente hay acuerdo en orden de magnitud y signo con los valores experimentales.

b) CONTRIBUCION A $G_{5g}^{(2)}$

Estos mecanismos darán también contribución a $G_{5g}^{(2)}$. De la Tabla I calculamos $B_{5g}^{(2)}$ al que también corregimos por un factor de apantallamiento:

$$B_{5g}^{(2)} \approx i 2800 \text{ cm}^{-1} \quad (30)$$

Usando (12), (13) y (26) resulta:

$$\boxed{G_{5g}^{(2)} (Gd^{3+} : CaF_2) = + 0.148 \text{ cm}^{-1}} \quad (31)$$

de igual magnitud pero de distinto signo que el valor experimental

Para $Gd^{3+} : SrO$

$$B_{5g}^{(2)} = - 6200 i \text{ cm}^{-1} \quad (32)$$

con lo cual

$$\boxed{G_{5g}^{(2)} (Gd^{3+} : SrO) = - 0.32 \text{ cm}^{-1}} \quad (33)$$

del mismo signo y magnitud que el valor experimental.

Detrio (1969) calculó la contribución de este mecanismo de $Gd^{3+} : F_2 Ca$ y obtuvo desacuerdo en el signo para los dos coeficientes de segundo orden no habiendo hallado explicación para la discrepancia con nuestros resultados.

Contribución a los coeficientes de cuarto orden.

Como se ve de la Fig. 1 y de (21) el primer mecanismo que va a dar contribución a los coeficientes spin-red de cuarto orden será uno lineal en campo axial y de quinto orden en spin-órbita las dos contribuciones de este orden son:

$$\langle {}^8S \mid \lambda \mid {}^6P \rangle \langle {}^6P \mid \lambda \mid {}^6D \rangle \langle {}^6D \mid \lambda \mid {}^6F \rangle \langle {}^6F \mid \lambda \mid {}^6G \rangle \langle {}^6G \mid U^4 \mid {}^6P \rangle \langle {}^6P \mid \lambda \mid {}^8S \rangle$$

y

(34)

$$\langle {}^8S \mid \lambda \mid {}^6P \rangle \langle {}^6P \mid \lambda \mid {}^6D \rangle \langle {}^6D \mid \lambda \mid {}^6F \rangle \langle {}^6F \mid U^4 \mid {}^6D \rangle \langle {}^6D \mid \lambda \mid {}^6P \rangle \langle {}^6P \mid \lambda \mid {}^8S \rangle$$

Teniendo en cuenta todas las posibles contribuciones que vienen de mecanismos de quinto, séptimo, noveno orden en spin-órbita y lineales en campo axial, se obtiene un elemento de matriz reducido

$$(\psi \parallel U^{(4)} \parallel \psi) = 0.0000578 \quad (35)$$

Utilizando los valores medidos por O'Hare y Donlan para B_4^0 y B_6^0 y utilizando los resultados de tabla I resultan valores efectivos para B y C.

$$B (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 771 \text{ cm}^{-1} \quad (36)$$

$$C (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 410 \text{ cm}^{-1} \quad (37)$$

$$B (Gd^{3+} : Sr O) = - 1003 \text{ cm}^{-1} \quad (36')$$

$$C (Gd^{3+} : Sr O) = - 449 \text{ cm}^{-1} \quad (37')$$

a) Contribución a $G_{1g}^{(4)}$

Usando (36) para B obtenemos

$$B_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = 3.600 \text{ cm}^{-1} \quad (38)$$

$$\boxed{G_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = 0.53 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (39)$$

obteniendo acuerdo con los valores medidos. Si tomamos (36') resulta:

$$B_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 5860 \text{ cm}^{-1} \quad (40)$$

con

$$\boxed{G_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 0.87 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (41)$$

Al final discutiremos la posible causa del desacuerdo de signo con el valor experimental.

b) Contribución a $G_{3g}^{(4)}$

Usando el valor de (36) obtenemos

$$B_{3g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = 10.200 \text{ cm}^{-1} \quad (42)$$

que resulta en

$$\boxed{G_{3g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = - 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (43)$$

En el caso $\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O}$ resulta

$$\boxed{G_{3g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 1.70 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (44)$$

usando 36':

$$\boxed{B_{3g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = 17.370 \text{ cm}^{-1}} \quad (45)$$

obteniéndose el signo y magnitud correcta para el Ca F_2 , no habiendo sido medida para el Sr O

c) Contribución a $G_{5g}^{(4)}$

Obtenemos:

$$B_{5g}^{(4)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = + 18.200 \text{ cm}^{-1} \quad (46)$$

$$\boxed{G_{5g}^{(4)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 12.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (47)$$

Y

$$\boxed{G_{5g}^{(4)} (Gd^{3+} : Sr O) = - 6.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (49)$$

utilizando

$$B_{5g}^{(4)} (Gd^{3+} : Sr O) = 9600 \text{ i cm}^{-1} \quad (48)$$

El valor para $Ca F_2$ tiene distinto signo que el obtenido experimentalmente, en el caso del $Sr O$ no pudo ser medido.

CONTRIBUCION A COEFICIENTES DE 6° ORDEN.

Vamos a calcular la contribución de este mecanismo sólo a $G_{1g}^{(6)}$ ya que no han sido observados experimentalmente.

$$\text{Tomando } B_{1g}^{(6)} (Ca F_2) = - 1.850 \text{ cm}^{-1} \quad (50)$$

$$y \quad (\psi || U^{(6)} || \psi) = 0.0000023 \quad (51)$$

de (6) y (7) resulta

$$\boxed{|G_{1g}^{(6)}| < 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}} \quad (52)$$

Contribución de la interacción spin-spin dentro de la configuración.-

Hasta ahora solo hemos tenido en cuenta la contribución de mecanismos lineales en el campo axial y de distinto orden en spin-órbita; estudiaremos ahora los posibles mecanismos que tienen en cuenta la interacción spin-spin dentro de la configuración $4f^7$. El primer mecanismo que da contribución no nula es uno de tercer orden lineal en spin-spin, campo axial y spin-órbita, que puede darse esquemáticamente como:

$$\langle {}^8S_{7/2} | S S | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | V_{ax} | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle \quad (53)$$

Evidentemente (53) va a contribuir únicamente a los coeficientes de segundo orden. Para evaluarlo basta comparar las contribuciones de spin-órbita y de spin-spin al coeficiente c_{λ} . La contribución de spin-órbita la obtenemos de (15)

$$c_{\lambda} = - 0.001260 \quad (54)$$

y ahora debemos evaluar:

$$c_{SS} = \frac{\langle {}^8S_{7/2} | S S | {}^6D_{7/2} \rangle}{E_{{}^8S} - E_{{}^6D}}$$

De Wybourne (1965,1966):

$$\langle {}^8S_{7/2} | S S | {}^6D_{7/2} \rangle = - \frac{1}{\sqrt{21}} M^{(0)} + 2 M^{(2)} + \frac{25}{11} M^{(4)} \quad (55)$$

donde los $M^{(K)}$ son las integrales radiales de Marvin, que han sido evaluadas por Judd et al. (1968) quienes dan:

$$M^{(0)} = M^{(2)} = M^{(4)} = 1.71 \text{ cm}^{-1}$$

Con lo que resulta:

$$\langle {}^8S | S S | {}^6D \rangle = - 2.78 \text{ cm}^{-1}$$

Tomando

$$E_{8S} - E_{6D} = - 40.000 \text{ cm}^{-1}$$

$$C_{SS} = 7.10^{-5}$$

$$\therefore \frac{C_{SS}}{C_{\lambda}} = - 0.55\% \quad (56)$$

Es decir la contribución del mecanismo (53) a los coeficientes spin-red de segundo orden es de signo contrario y 200 veces menor que la contribución del mecanismo (17), es evidente que mecanismos de este tipo no van a poder explicar los coeficientes observados.

Mecanismo de segundo orden de Pryce.

Un mecanismo de primer orden en spin-spin y campo axial que es nulo dentro de la configuración $4f^7$ da contribución cuando se tienen en cuenta configuraciones excitadas; este mecanismo fue propuesto por Pryce (1950) y tiene en cuenta la mezcla con $4f^6 6p$, el mecanismo se puede expresar de la manera siguiente:

$$\langle 4 f^7 \text{ } ^8S | SS | 4 f^6 6p \text{ } ^8D \rangle \langle 4 f^6 6p \text{ } ^8D | V_{ax} | 4 f^7 \text{ } ^8S M' \rangle \quad (57)$$

Diecke y Crosswhite (1963) dan un valor de 150.000 cm^{-1} para la diferencia de energía entre $4 f^7$ y $4 f^6 6p$ y por lo tanto este mecanismo va a ser solo importante si (57) es $\sim 500.000 \text{ cm}^{-1}$ como se ve de (9), (10) y (27) para la contribución a $G_{3g}^{(2)}$ por ejemplo. Usando el valor de $B_{3g}^{(2)}$ dado por (23) y los valores dados por Wybourne (1966) se tiene que:

$$\langle 4 f^6 6p \text{ } ^8D | V_{ax} | 4 f^7 \text{ } ^8S \rangle \sim 20.000 \text{ cm}^{-1} \quad (58)$$

Es decir que para que el mecanismo (57) sea predominante es necesario que

$$\langle 4 f^7 \text{ } ^8S | S S | 4 f^6 6p \text{ } ^8D \rangle \sim 250 \text{ cm}^{-1} \quad (59)$$

Esto es imposible ya que los elementos de matriz electrostáticas que conectan a las dos configuraciones son considerablemente menores que estos valores y los elementos de matriz spin-spin son mucho más chicos que estos.

Una estimación cuantitativa del mecanismo de Pryce no es posible por ahora ya que no han sido evaluadas las integrales de Marvin; sin embargo su contribución no podrá ser mayor que unos pocos % con respecto a mecanismos del tipo de (17).

Mecanismo de Blume y Orbach .

Blume y Orbach (1962) consideraron el desdoblamiento de iones del grupo del hierro con un estado S como fundamental (Mn^{2+}) debido a un campo axial en una red cúbica deformada. Ellos propusieron un mecanismo que tiene en cuenta la mezcla del estado excitado $|^4P\rangle$ con el fundamental $|^6S\rangle$ por la interacción spin-órbita y los elementos de matriz en primer orden del campo axial y rómbico. Estos términos contribuyen ya que la componente $^4\Gamma_4$ de $|^4P\rangle$ es mezclada fuertemente por el campo cristalino con la componente $^4\Gamma_4$ de los estados $|^4G\rangle$ y $|^4F\rangle$, en este caso el mecanismo de B = 0 es:

$$B_0 = \frac{\langle ^6S | \lambda | ^4\Gamma_4 \rangle \langle ^4\Gamma_4 | V_{ax} | ^4\Gamma_4 \rangle \langle ^4\Gamma_4 | \lambda | ^6S \rangle}{(E ^4\Gamma_4 - E ^6S)^2} \quad (60)$$

El campo cúbico no puede ser tratado con teoría de perturbaciones que resultaría en la expresión anterior en un factor extra

$$\frac{V_{cub}}{E ^6S - E ^4G}$$

cuando como en el caso del grupo del hierro el campo cúbico es del mismo orden que la separación de energía entre los cuádrupletes excitados 4P , 4G , 4F del ion libre. Es necesario por lo tanto diagonalizar primero la matriz $^4\Gamma_4$ en un campo cúbico cristalino y entonces usar la teoría de perturbaciones para considerar los efectos de spin-órbita y de los campos axial y rómbico. Usando una formulación similar Calvo et al. (1971) calcularon la contribución de este mecanismo a los coeficientes de segundo orden del Gd^{3+} : F_2 Ca, pero en este caso, el de los iones de las tierras raras, es válido un cálculo de perturbaciones, (Calvo (1972)), pues el campo cristalino es menor que la separación de energía entre los términos.

El mecanismo de $B - 0$ para los iones de las tierras raras es:

$$\langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | V_C | {}^6L_J \rangle \langle {}^6L_J | V_{OR} | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle \quad (61)$$

Sin embargo un mecanismo de este tipo como veremos sólo da contribución a los coeficientes de segundo orden y nosotros estamos interesados en evaluar la contribución de un mecanismo lineal en campo cristalino y en el campo producido por la deformación, pero de cualquier orden en spin-órbita de manera de obtener su posible contribución a los distintos coeficientes spin-red.

A fin de poder facilitar los cálculos es conveniente primero tener una expresión cerrada para el mecanismo en general; nuestro problema se reduce ahora a evaluar la siguiente expresión:

$$-x \cdot y \sum_{k_1, k_2, q_1, q_2} \sum_{L'J'M'} \frac{\langle SLJM | B_{q_1}^{k_1} C_{q_1}^{k_1} | SL'J'M' \rangle \langle SL'J'M' | B_{q_2}^{k_2} C_{q_2}^{k_2} | SLJ'M \rangle}{E_{SL'J'M'} - E_{{}^8S_{7/2}}} \quad (62)$$

donde x e y son los coeficientes de la función de onda del ion libre dados en (15).

$$V_{\text{cristalino}} = \sum_{K_1, q_1} B_{q_1}^{k_1} C_{q_1}^{k_1} \quad (63)$$

$$V_{O-R} = \sum_{K_2, q_2} B_{q_2}^{k_2} C_{q_1}^{k_2} \quad (64)$$

$E_{SL'J'M'} - E_{{}^8S_{7/2}} = \Delta$ de energía del estado excitado y el fundamental.

El cálculo de (62) es un problema sumamente tedioso si no es posible realizar ciertas simplificaciones. Nosotros supondremos:

- 1º) Que la interacción spin-órbita y el campo cristalino que actúan sobre los estados excitados son lo suficientemente pequeños comparados con la separación de energía entre estos y el estado fundamental como para que puedan ser tratados como una perturbación.

2º) Los desdoblamientos por campo cristalino son pequeños comparados con la separación entre los términos, de manera que se puede realizar una clausura sobre los estados $J' M'$ de cada término 6L .

Con estas suposiciones (62) puede escribirse como:

$$\sum_{J' M'} (M, M') = \sum_{J' M'} \langle SLJM | B_{q_1}^{K_1} C_{q_1}^{K_1} | SL''J'M' \rangle \langle SL''J'M' | B_{q_2}^{K_2} C_{q_2}^{K_2} | SL'J'M' \rangle \quad (65)$$

Siguiendo una formulación similar a la propuesta por Wybourne (1967)

$$\begin{aligned} & \sum_{J' M'} \langle SL' JM | C_{q_1}^{(k_1)} | SL''J'M' \rangle \langle SL''J'M' | C_{q_2}^{(k_2)} | SL'J'M' \rangle \\ & + \langle SL' JM | C_{q_2}^{(k_2)} | SL''J'M' \rangle \langle SL''J'M' | C_{q_1}^{(k_1)} | SL'J'M' \rangle = \\ & = 2 \langle f || C^{(k_1)} || f \rangle \langle f || C^{(k_2)} || f \rangle \langle SL || U^{(k_1)} || SL'' \rangle \\ & \langle SL'' || U^{(k_2)} || SL' \rangle \cdot (-1)^{S+L+J'} (-1)^{k_2 - k_1} (-1)^{M - M'} \left[\begin{matrix} J & J' \end{matrix} \right]^{1/2} \\ & \sum_{k \text{ par}} \left[\begin{matrix} k \end{matrix} \right] (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q_1+q_2 & M' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -(q_1 + q_2) \end{pmatrix} \\ & \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ L' & L & L'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (66)$$

Con $k_1 + k_2 = \text{par}$ dentro y fuera de la configuración

La expresión (66) debe cumplir con las reglas de selección de los 3j y 6j que son en este caso:

- 1) $M - M' = q_1 + q_2 = q$
- 2) $k_1 + k_2 \geq k \geq |k_1 - k_2|$
- 3) $J + J' \geq k \geq |J - J'|$ (67)
- 4) $L + L' \geq k \geq |L' - L|$
- 5) $k_1 + L \geq L' \geq |k_1 - L|$
- 6) $k_2 + L' \geq L' \geq |k_2 - L'|$

La expresión dada en (66) para el caso de un mecanismo como el (61) se reduce a la expresión (12) de Wybourne (1966) en donde:

$$L' = L \quad ; \quad J' = J \quad ; \quad k_1 \equiv k_2 \quad y \quad k \equiv x$$

quedando entonces

$$\begin{aligned} \sum_{J'' M'} (M, M') &= \sum_{J'' M'} \langle SL \quad JM \mid U_q^{(k)} \mid SL'' J'' M' \rangle \langle SL'' J'' M' \mid U_q^{(k)} \mid SLJM' \rangle = \\ &= (-1)^{S+L'+J} (2J+1) \left(SL \parallel U^{(k)} \parallel SL' \right)^2 \sum_x (2x+1) \begin{pmatrix} J & J & x \\ M & -M' & -(q+q') \end{pmatrix} \cdot (68) \\ &\cdot \begin{pmatrix} k & k & x \\ q & q' & -(q+q') \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & x \\ k & k & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & x \\ J & J & S \end{Bmatrix} (-1)^{J-M'} \end{aligned}$$

Un mecanismo como (61) da sólo contribución a los coeficientes de segundo orden como ya lo mostraron Calvo et al. (1971); puede ser calculado usando la expresión (68) y se obtiene así expresiones cerradas para cada uno de los coeficientes:

$$G_{3g}^{(2)} = \frac{8}{99} \left(\frac{\xi}{E_p} \right)^2 \left\{ \frac{\sqrt{15} B_O^4 B_{3g}^4}{9 E_G} - \frac{25 \sqrt{14} B_O^6 B_{3g}^6}{169 E_I} \right\} \quad (69)$$

$$G_{5g}^{(2)} = \frac{4i}{99} \left(\frac{\xi}{E_p} \right)^2 \left\{ \frac{\sqrt{5} B_O^4 B_{5g}^4}{3 E_G} + \frac{125\sqrt{210} B_O^6 B_{5g}^{(6,a)}}{338 E_I} - \frac{25\sqrt{462} B_O^6 B_{5g}^{(6,b)}}{338 E_I} \right\} \quad (70)$$

Usando la Tabla I para obtener los parámetros $B_i^{(n)}$ y los valores para la energía de los niveles excitados dados en la Fig. 1, obtenemos que la contribución para $Gd^{3+} : Ca F_2$ es:

$$G_{3g}^{(2)} (Ca F_2) = - 0.006 \text{ cm}^{-1} \quad (71)$$

$$G_{5g}^{(2)} (Ca F_2) = 0.07 \text{ cm}^{-1}$$

Estos valores son los que corresponden cuando se tiene solo en cuenta la primera esfera de coordinación (los primeros 8 fluor) y son similares a los obtenidos por Calvo et al. (1971) lo que muestra la validez del cálculo de perturbaciones para iones de tierras raras con un estado S como fundamental. Cuando tenemos en cuenta las primeras cuatro esferas de coordinación obtenemos:

$$G_{3g}^{(2)} (Ca F_2) = - 0.020 \quad (72)$$

$$G_{5g}^{(2)} (Ca F_2) = 0.085$$

Vemos que tenemos acuerdo en signo para el coeficiente tetragonal pero no así para el trigonal con respecto a los valores experimentales.

De igual forma calculamos la contribución de este mecanismo para $Gd^{3+} : Sr O$ obteniendo:

$$G_{3g}^{(2)} (Sr O) = 0.098 \quad (73)$$

$$G_{5g}^{(2)} (Sr O) = - 0.038$$

donde se tuvo en cuenta cuatro esferas de coordinación.

En el caso de una coordinación octahédrica se obtiene acuerdo en el signo para los dos coeficientes con respecto a los valores medidos.

Mecanismo de cuarto orden en spin-órbita y lineal en campo cúbico y axial.

Calcularemos ahora la contribución de un mecanismo de cuarto orden en spin-órbita y lineal en los campos cúbico y axial. De la Fig. 1 observamos que los mecanismos posibles son:

$$\begin{aligned} & \langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | V_C | {}^6L_{J'} \rangle \langle {}^6L_{J'} | V_{0-R} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \\ & \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} & \langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^4X_{7/2} \rangle \langle {}^4X_{7/2} | V_C | {}^4Y_{J'} \rangle \langle {}^4Y_{J'} | V_{0-R} | {}^4Z_{7/2} \rangle \\ & \langle {}^4Z_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle \end{aligned} \quad (75)$$

Para poder calcular (74) y (75) es necesario utilizar la expresión (66); la contribución de (74) a los coeficientes de segundo y cuarto orden resulta:

$$G_{3g}^{(2)} (\text{Ca F}_2) < |3 \cdot 10^{-5}| \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{5g}^{(2)} (\text{Ca F}_2) < |3 \cdot 10^{-5}| \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{1g}^{(4)} (\text{Ca F}_2) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{3g}^{(4)} (\text{Ca F}_2) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{5g}^{(4)} (\text{Ca F}_2) < |5 \cdot 10^{-6}| \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{3g}^{(2)} (\text{Sr O}) < |10^{-4}| \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{5g}^{(2)} (\text{Sr O}) < |10^{-4}| \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{1g}^{(1)} (\text{Sr O}) = -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{3g}^{(4)} (\text{Sr O}) = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{5g}^{(4)} (\text{Sr O}) < |5 \cdot 10^{-6}| \text{ cm}^{-1}$$

El cálculo de un mecanismo como (75) que tiene en cuenta la mezcla con los cuádrupletes es mucho más tedioso que el cálculo de (74) pues hay que tener en cuenta como se puede ver de las tablas de Nielson y Koster muchas más contribuciones, es sin embargo muy poco probable que un mecanismo como este sea importante porque:

- 1) La separación de los cuádrupletes ($\sim 100.000 \text{ cm}^{-1}$) al estado fundamental es del orden del doble que la separación de este a los sextupletes.
- 2) La contribución de (74) es despreciable a los coeficientes de segundo orden y a lo sumo el 5% de la contribución de un mecanismo del tipo $\lambda^n - V_{0-R}$ para el caso de los coeficientes de cuarto orden.

Es lógico esperar entonces que un mecanismo como (75) no será importante.

Recapitulamos ahora que mecanismos que tienen en cuenta las interacciones spin-órbita, spin-spin, campo cristalino y el campo producido por la deformación hemos tenido en cuenta y cuales no hemos considerado.

El único mecanismo de primer orden es:

$$1) = \langle {}^8S_{7/2} | V_{OR} | {}^8S_{7/2} \rangle \quad \text{que no da contribución.}$$

De segundo orden:

$$2) = \langle 4 f^7 {}^8S_{7/2} | V_{SS} | 4 f^6 6p {}^8D_{7/2} \rangle \langle 4 f^6 6p {}^8D_{7/2} | V_{OR} | 4 f^7 {}^8S_{7/2} \rangle$$

que es el mecanismo de Pryce.

De tercer orden:

$$3) = \langle {}^8S_{7/2} | V_{SS} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | V_{OR} | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

que fue calculado

De cuarto orden:

$$4) = \langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | V_{OR} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

que fue calculado, como los mecanismos de quinto, séptimo, noveno orden, etc. en spin-órbita y lineales en campo axial.

$$5) = \langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | V_C | {}^6L_{J''} \rangle \langle {}^6L_{J''} | V_{OR} | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

que es el mecanismo de Blume y Orbach

$$6) = \langle {}^8S_{7/2} | V_{SS} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | V_C | {}^6L_{J''} \rangle \langle {}^6L_{J''} | V_{OR} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | V_{SS} | {}^8S_{7/2} \rangle$$

que no fue calculado lo mismo que el siguiente de quinto orden:

$$7) = \langle {}^8S_{7/2} | V_{SS} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | V_C | {}^6L_{J''} \rangle \langle {}^6L_{J''} | V_{O-R} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

$$8) = \langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda \left| \begin{array}{c} {}^6D_{7/2} \\ {}^4X_{7/2} \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} {}^6D_{7/2} \\ {}^4X_{7/2} \end{array} \right| V_C \left| \begin{array}{c} {}^6L_{J''} \\ {}^4Y_{J''} \end{array} \right\rangle$$

$$\left\langle \begin{array}{c} {}^6L_{J''} \\ {}^4Y_{J''} \end{array} \right| V_{O-R} \left| \begin{array}{c} {}^6D_{7/2} \\ {}^4Z_{7/2} \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} {}^6D_{7/2} \\ {}^4Z_{7/2} \end{array} \right| \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

que fue calculado.

Sin embargo, como vimos en (56) la contribución de (6) es

$$\frac{C_{SS}^2}{C_\lambda^2}$$

de la contribución que corresponde para el mismo caso en (8) y la contribución de (7) es $\frac{C_{SS}}{C_\lambda}$ de (8) y por lo tanto son despreciables estos mecanismos.

DISCUSION

En la Tabla III están dadas las contribuciones de los distintos mecanismos calculados y los valores experimentales medidos por Oseroff et al. (1972). En el caso de los coeficientes de segundo orden vemos que para el coeficiente tetragonal hay acuerdo en magnitud y signo para ambas coordinaciones con los valores medidos y que la mayor contribución viene del mecanismo de tercer orden en spin-órbita y lineal en el campo de la deformación, siendo también apreciable el aporte del mecanismo de Blume y Orbach. El coeficiente trigonal muestra desacuerdo en el signo con los valores medidos en el caso del Ca F_2 , en cambio hay acuerdo en magnitud y signo para el Sr O ; también aquí la mayor contribución es debida a los dos mecanismos señalados más arriba. Sería interesante comparar los valores dados en la Tabla I para los coeficientes $B_i^{(n)}$ con valores obtenidos a partir de los espectros ópticos de impurezas de Gd^{3+} ubicados en sitios cúbicos, trigonales y tetragonales en redes de las dos coordinaciones, así como también comparar las mediciones hechas con presiones uniaxiales en E.P.R. con otras hechas en los estados excitados; ello nos diría de la validez de un modelo de cargas puntuales como el usado por nosotros. Para el coeficiente hidrostático de cuarto orden hay acuerdo en signo y magnitud para Ca F_2 y aquí el mecanismo importante es de quinto orden en spin-órbita y lineal en el campo de la deformación; sin embargo no hay acuerdo en el signo entre el valor medido y el calculado para una coordinación octahédrica, pero se observa que los parámetros ópticos B_0^4 y B_0^6 medidos por O'Hare y Donlan tienen igual signo que los parámetros de campo cúbico B_0^4 y B_0^6 medido en E.P.R. (Calvo et al. (1969)) para el Ca F_2 . Como no se han medido los parámetros ópticos para una coordinación octahédrica, es necesario calcularlos a partir de un modelo de cargas puntuales y vemos en la Tabla I que con este modelo B_0^4 cambia de signo con respecto a una coordinación cúbica; sin embargo los valores obtenidos de B_0^4 para el campo cú-

bico en E.P.R. para el Sr 0 (Calvo et al. 1969) y para el Sr 0 (Kolopus et al. 1965) tiene igual signo que el B_0^4 del Ca F_2 en E.P.R. lo cual hace suponer la posibilidad de que el modelo no sea el adecuado y un cambio de signo en B_0^4 equivale a un acuerdo entre valor calculado y el medido. Existe además acuerdo en magnitud y signo para el coeficiente tetragonal de cuarto orden en Ca F_2 y nuevamente hay desacuerdo en el signo para el coeficiente trigonal de cuarto orden.

Creemos que el desacuerdo en el signo de los coeficientes trigonales puede solucionarse cuando se tenga en cuenta la información proveniente de los espectros ópticos. Es necesario agregar, para terminar, que no se han tenido en cuenta los siguientes mecanismos:

- 1) El elemento de matriz de campo cristalino entre estados de diferente spin es nulo en el límite no-relativista, por lo cual el elemento de matriz entre los estados $^8S_{7/2}$ y $^6P_{7/2}$ de la configuración $4f^7$ es cero en este límite. Wybourne (1966) mostró que este elemento es distinto de cero si se tienen en cuenta efectos relativistas.
- 2) No ha considerado la contribución covalente que puede ser importante.

T A B L A I I

	$G_{3g}^{(2)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$G_{5g}^{(2)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	T° K	$10^4 G_{1g} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$10^4 G_{3g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$10^4 G_{5g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	T° K
Th $O_2 : Gd^{3+}$	-0.015±0.002	-0.071±0.002	4.2	4.1 ± 0.3	-3.1 ± 0.6	4.0 ± 0.6	290
Ge $O_2 : Gd^{3+}$	-0.20	-0.007	4.2	4.7	-2.6	5.2	290
Ca $F_2 : Gd^{3+}$	-0.21±0.02	-0.118±0.01	85	1.7 ± 0.6	-1.0 ± 1.0	2.4 ± 1.2	290
Cd $F_2 : Gd^{3+}$	-0.22±0.02	-0.085±0.01	85	1.5 ± 0.9	-4.6 ± 2.9	1 ± 2	290
Ca $F_2 : Eu^{2+}$	-0.22±0.05	-0.39± 0.03	290	2.7 ± 0.2			290
Sr $F_2 : Eu^{2+}$	-0.27±0.04	-0.30± 0.03	290	2.4 ± 0.2			290
Be $F_2 : Eu^{2+}$	-0.28±0.04	-0.19± 0.03	290	1.3 ± 0.2			290
Ca 0 : Gd^{3+}	0.095±0.01	-0.40± 0.04	1.4	3.0			1.4
Sr 0 : Gd^{3+}	0.21± 0.02	-0.40± 0.06	290	2.5 ± 1.2			290

T A B L A I I I

Mecanismo	$G_{3g}^{(2)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$G_{5g}^{(2)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$10^4 \text{ } G_{1g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$10^4 \text{ } G_{2g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$10^4 \text{ } G_{5g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$10^4 \text{ } G_{5g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
	Ca F ₂	Sr O	Ca F ₂	Sr O					
$\lambda^n - V_{0-R}$	- 0.148	0.32	0.148	-0.32	0.53	-0.87	-1.0	-1.7	-12.0 -6.3
$\lambda^2 - Vc - V_{0-R}$ (B-0)	- 0.02	0.10	0.085	-0.04					
$\lambda^4 - Vc - V_{0-R}$ (sextuplete)	$< 3.10^{-5} $	$< 10^{-4} $	$< 3.10^{-5} $	$< 10^{-4} $	0.03	-0.015	0.04	0.07	$< 0.05 $ $< 0.05 $
$\lambda - V_{0-R} \text{ } V_{SS}$	< 0.001	< -0.002	< -0.001	< 0.002					
$V_{SS} - V_{0-R}$ (Pryce)	$< 0.002 $	$< 0.004 $	$< 0.002 $	$< 0.004 $					
Experimental	-0.21±0.02	0.21±0.02	-0.118±0.010	-0.40±0.05	1.7±0.6	2.5±1.2	-1.0±0.6	-----	2.4±1.2

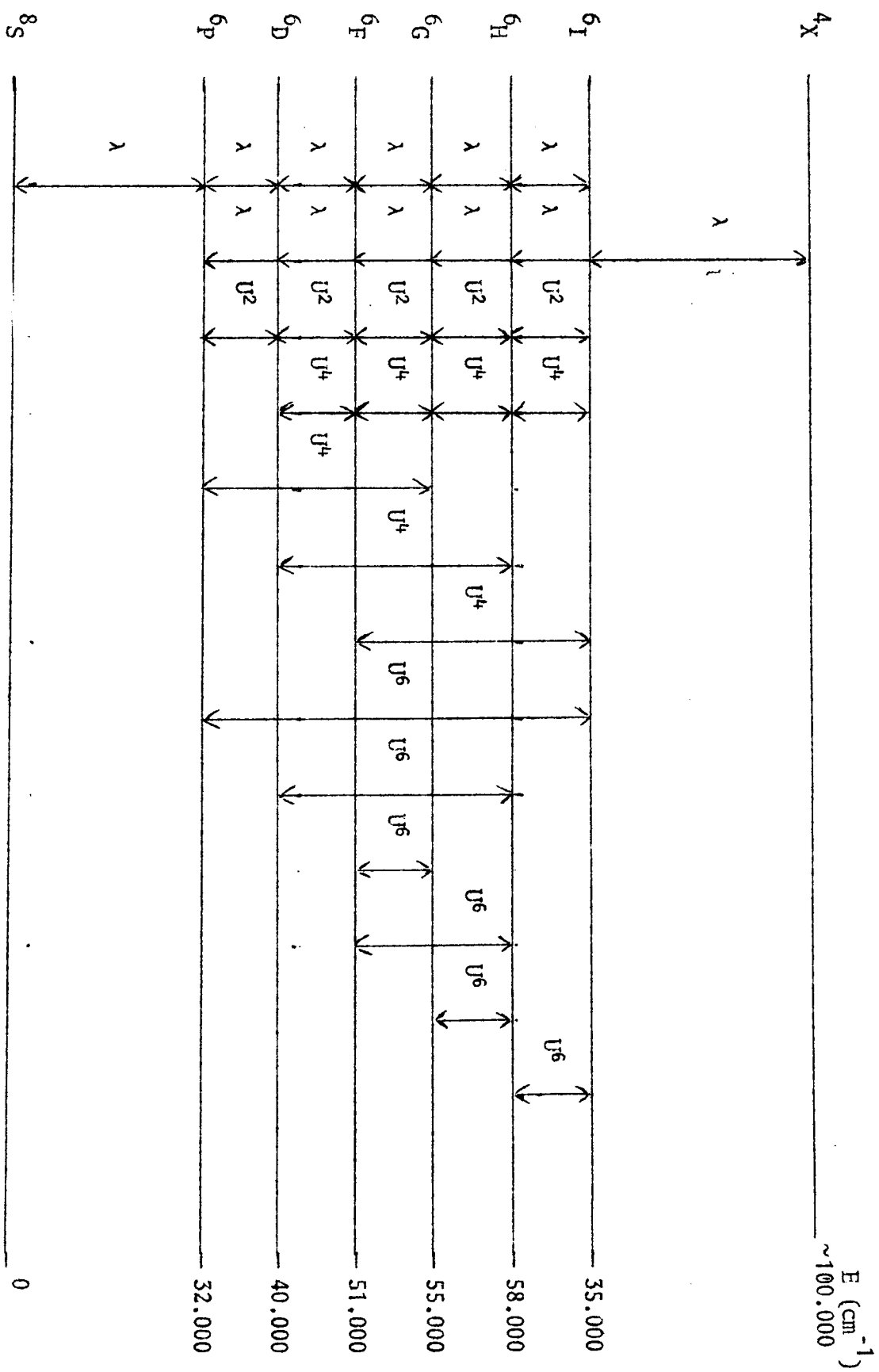


Fig. 1

REFERENCIAS

- M. Abraham, E.J. Lee and R.A. Weeks: "J. Phys. Chem. Solids 26, 1249 (1965).
- M. Blume and R. Orbach: "Phys. Rev. 127, 1587 (1962).
- M. Borg: "Tesis (1970).
- G. Burns: "J. Chem. Phys. 42, 377 (1965).
- R. Calvo, M.C.G. Passeggi and M. Tovar: "Phys. Rev. 4, 2876 (1971).
- R. Calvo: "Comunicación privada (1972).
- R. Calvo, R.A. Issacson and Z. Sronbeck,: "Phys. Rev. 177, 484 (1969).
- J.A. Detrio: "Air Force Contract. N° F 33615-67-C-1172
- G.H. Diecke and H.M. Crosswhite: "Appl. Optics 2, 675 (1963).
- A.J. Freeman and R.E. Watson: "Phys. Rev. 127, 2058 (1962).
- M.T. Hutchings: "Solid State Physics edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press Inc. New York, 1964), Vol. 16.
- C.A. Hutchison, B.R. Judd y D.F.D. Pope: "Proc. Phys. Soc. (London) B70, 514 (1957).
- B.R. Judd, H.M. Crosswhite and H. Crosswhite: "Phys. Rev. 169, 130 (1968).
- J.L. Kolopus, L.V. Holroyd and K.E. Mann: "Phys. Stat. Solidi 9, K95 (1965).
- C.W. Nielson and G.F. Koster: "Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations (M.I.T. Press, Cambridge, 1963).
- J.M. O'Hare and V.L. Donlan: "Technical Report AFML-TR-69-72 (1969).
- S.B. Oseroff and R. Calvo: "enviado para su publicación a J. Phys. Chem of Sol. (1972)
- M.H.L. Pryce: "Phys. Rev. 80, 1107 (1950).
- M. Rotemberg, R. Bivens, N. Metropolis and J.K. Wooten Jr.: "(The Tech. Press, M.I.T. 1959).
- B.G. Wybourne: "Spectroscopic Properties of Rare Earths (J. Wiley & Sons, Inc. (1965); Phys. Rev. 148, 317 (1966); Optical properties of ions in crystals (J. Wiley & Sons, Inc. 1967).