

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

INSTITUTO DE FISICA "DOCTOR JOSE A. BALSEIRO"

CENTRO ATOMICO BARILOCHE

S. C. DE BARILOCHE

ARGENTINA

INTERACCION SPIN-RED EN IONES DE TIERRAS RARAS

saul oseroff

tesis

presentada para optar al titulo de
"doctor en física"

1972

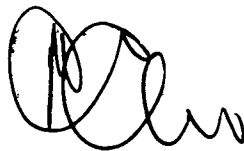
01.72.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE FISICA "Dr. JOSE A. BALSEIRO"
CENTRO ATOMICO BARILOCHE
S. C. DE BARILOCHE
ARGENTINA

INTERACCION SPIN - RED EN IONES
DE TIERRAS RARAS

SAUL OSEROFF

Tesis presentada para optar al título de "Doctor en Física".



Rafael Calvo
Aseror Científico



Saul Oseroff
Doctorando

1972

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE FISICA "Dr. JOSE A. BALSEIRO"
CENTRO ATOMICO BARILOCHE
S. C. DE BARILOCHE
ARGENTINA

INTERACCION SPIN - RED EN IONES
DE TIERRAS RARAS

SAUL OSEROFF

Tesis presentada para optar al título de "Doctor en Física".

Rafael Calvo
Aseror Científico

Saul Oseroff
Doctorando

1972

a erika y mis padres

I N D I C E

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| CAPITULO I - INTRODUCCION | |
| 1. Introducción | 3 |
| CAPITULO II - EQUIPO EXPERIMENTAL | |
| 1. Espectrómetro. | 8 |
| 2. Sistema de presiones | 10 |
| 3. Crióstato y medición de temperatura | 18 |
| 4. Preparación de las muestras. | 20 |
| CAPITULO III - TENSIONES UNIAXIALES Y COEFICIENTES SPIN-RED | |
| 1. Formulación del problema | 21 |
| 2. $^{155}\text{Gd}^{3+}$: Th O ₂ | 35 |
| 3. Gd^{3+} : Ce O ₂ | 40 |
| 4. Gd^{3+} : Cd F ₂ | 43 |
| 5. Gd^{3+} : Ca F ₂ | 47 |
| 6. Gd^{3+} : Sr O | 51 |
| 7. Discusión de errores | 58 |
| CAPITULO IV - CALCULO DE LOS MECANISMOS IONICOS QUE CONTRIBUYEN A LOS COEFICIENTES SPIN-RED | |
| 1. Introducción | 64 |
| 2. Hamiltoniano spin-red y órbita-red | 66 |
| 3. Cálculo de los parámetros $B_i^{(n)}$ | 69 |
| 4. Mecanismos | 71 |
| 5. Contribución a coeficientes de segundo orden | 76 |
| 6. Contribución a los coeficientes de cuarto orden. | 78 |
| 7. Contribución a coeficientes de sexto orden | 81 |
| 8. Contribución de la interacción spin-spin dentro de la configuración | 81 |
| 9. Mecanismo de segundo orden de Pryce | 83 |
| 10. Mecanismo de Blume y Orbach. | 84 |
| 11. Mecanismo de cuarto orden en spin-órbita y lineal en campo cúbico y axial | 88 |
| 12. Discusión | 92 |

| | |
|---|-----|
| CAPITULO V - VARIACION DE LOS COEFICIENTES SPIN-RED CON TEMPERATURA | |
| 1. Interpretación de los resultados experimentales. . . . | 95 |
| CAPITULO VI - CONTRIBUCION DE LA EXPANSION TERMICA A LA VARIACION | |
| DE B_4 (T) | |
| 1. Cálculo de la contribución | 104 |
| CONCLUSIONES. | 108 |
| AGRADECIMIENTOS | 110 |
| REFERENCIAS | 111 |
| Apéndice A : Método utilizado para electrodepositar Cu sobre Al . . | 115 |
| Apéndice B : Recubrimiento con resina epoxy, Epibond 100-A. | 116 |
| Apéndice C : Corrección de segundo orden proveniente del término | |
| $H_{\text{cub.}}$ H_{SR} | 117 |

R E S U M E N

Un ión paramagnético introducido como impureza en una red cristalina interactúa con el resto del cristal. El campo eléctrico originado por la distribución de cargas del cristal afecta los estados del ión libre dando origen a corrimientos o rompiendo degeneraciones.

Una de las técnicas comúnmente usada para estudiar este tipo de problema, en el estado fundamental o cercano al mismo, es el de resonancia electrónica paramagnética (RPE). Con este método en las dos últimas décadas se han realizado un gran número de trabajos tendientes a explicar el desdoblamiento a campo cero de iones con un estado S como fundamental. Si bien existe cierto acuerdo entre los valores calculados y experimentales para iones del grupo del hierro (Cr^+ , Mn^{2+} y Fe^{3+}), no ocurre lo mismo para los del grupo de las tierras raras (Eu^{2+} , Gd^{3+} y Tb^{4+}). Resulta por ello necesario usar técnicas más elaboradas que permitan obtener información adicional a partir de la cual sea posible elaborar modelos con el fin de poder explicar el desdoblamiento observado experimentalmente. La técnica de presiones uniaxiales ha mostrado ser la apropiada en este sentido, pues permite introducir deformaciones de distinta magnitud y simetría cuya intensidad se conoce. De los corrimientos observados en las posiciones de las líneas de resonancia se obtiene información acerca de la interacción entre la red cristalina y el ión paramagnético.

En este trabajo usando técnicas de presiones uniaxiales en experimentos de RPE medimos los corrimientos de las líneas de estructura fina de Gd^{3+} ubicado en posiciones cúbicas.

Los experimentos realizados y los datos obtenidos son los siguientes:

- a) Se montó un espectrómetro de RPE operable en ~ 32 GHz con un sistema para aplicar presiones uniaxiales de hasta 1000 Kgr/cm^2 entre 1.3 y 360 °K,

- con facilidades para modular el campo magnético estático H_0 con alta frecuencia (~ 100 KHz). (Capítulo II).
- b) Se midieron los corrimientos de las líneas de resonancia en función de la presión aplicada en los siguientes sistemas: Gd^{3+} ocupando posiciones cúbicas en $Th O_2$, $Ce O_2$, $Cd F_2$, $Ca F_2$ y $Sr O$. A partir de los corrimientos observados se determinaron los coeficientes spin-red de segundo y cuarto orden. (Capítulo III).
- c) Se calcularon los posibles mecanismos de origen iónico que pueden ser responsables de los coeficientes spin-red de segundo y cuarto orden medidos. (Capítulo IV).
- d) Fue medida la dependencia con la temperatura de los coeficientes spin-red de segundo orden de Gd^{3+} en $Th O_2$, $Ce O_2$, $Cd F_2$ y $Ca F_2$; encontrándose que la variación observada puede explicarse teniendo en cuenta los efectos derivados del acople entre las vibraciones térmicas de la red y la impureza. (Capítulo V).
- e) Con la medición del coeficiente spin-red hidrostático de cuarto orden ($G_{1g}^{(4)}$) en las cinco redes estudiadas y de los valores obtenidos por otros autores para este coeficiente en $Gd^{3+} : Ca O$ y $Eu^{2+} : Ca F_2$, $Sr F_2$ y $Ba F_2$ se calculó la contribución de la expansión térmica a la variación del parámetro de campo cúbico cristalino de cuarto orden (B_4), comprobándose que la expansión térmica explica en todos los casos el 30 % o más de la variación observada. (Capítulo VI).

CAPITULO I

Introducción

El estudio de iones paramagnéticos ubicados como impurezas en redes cristalinas en presencia de un campo magnético ha dado origen a numerosos trabajos teóricos y experimentales. En particular mucho de este esfuerzo ha estado dirigido a tratar de entender los distintos mecanismos por los cuales la energía del sistema de spines electrónicos se transfiere a la red y viceversa.

La interacción entre las vibraciones térmicas de la red y los iones paramagnéticos se conoce en la literatura como interacción spin-red. Su estudio tiene origen en los trabajos de Waller, Heitler et al., Van Vleck y Kroning. El desarrollo de las técnicas de RPE permitió obtener información en este campo y en la década del sesenta se llevaron a cabo un gran número de trabajos destinados a medir el tiempo de relajación spin-red (T_1). Este es el tiempo en el cual el sistema de spines vuelve al equilibrio con la red, después que ha sido roto de alguna manera. Sin embargo la información que se obtiene a partir de este tipo de experimentos acerca de la interacción entre las vibraciones térmicas de la red y el sistema de spines se ve en la mayoría de los casos oscurecida por ser varios los mecanismos que contribuyen al proceso de relajación.

Según Van Vleck la interacción que produce la relajación de impurezas paramagnéticas diluídas en una red cristalina, es puramente eléctrica; su origen es la modulación del campo eléctrico cristalino en la posición de la impureza por las vibraciones térmicas de la red. El problema puede estudiarse a través de un formalismo que en muchos aspectos es similar al del Hamiltoniano de spin, el Hamiltoniano spin-red (Van Vleck). El número de estados de este Hamiltoniano es igual a la cantidad de estados observados más los

que tienen incidencia directa sobre la observación. Los coeficientes spin-red, que son los parámetros a medir en el Hamiltoniano, no sólo permiten predecir los tiempos de relajación spin-red sino también nos dan información acerca de la interacción entre los iones y la red que los contiene.

El Hamiltoniano spin-red, que fue introducido por Van Vleck para explicar la relajación de iones paramagnéticos en cristales iónicos debido a las vibraciones de la red, se extendió posteriormente al estudio del efecto de presiones uniaxiales sobre los niveles de energía de un ión paramagnético ubicado en una red cristalina (E. R. Feher) y a la interacción del ión con fonones en experimentos de resonancia paramagnética acústica (Tucker).

Ambas técnicas, la de presiones uniaxiales y la de ultrasonido, permiten obtener los coeficientes spin-red. Esta última consiste en estudiar la absorción de ultrasonido por una muestra que contiene impurezas paramagnéticas. Cuando el cristal se ubica en un campo magnético, tal que la separación entre los niveles de energía del ión paramagnético debida a la presencia del campo magnético actuante es igual a la energía del fonón de ultrasonido incidente, se produce una absorción resonante de energía de ultrasonido del mismo tipo que la absorción de energía de microondas en un experimento de RPE. Los coeficientes de absorción acústica se pueden relacionar con los parámetros que describen la interacción spin-red. El inconveniente de este tipo de experimentos es la necesidad de conocer la concentración de impurezas paramagnéticas. Un buen resumen de los resultados obtenidos con esta técnica está dado en un trabajo de Tucker.

El método de tensiones uniaxiales es el más conveniente para estudiar la interacción spin-red, pues permite introducir deformaciones de distinta magnitud y simetría cuya intensidad se conoce y su efecto puede ser tratado como una perturbación respecto a los demás términos del Hamiltoniano. El experimento consiste en medir los corrimientos de los niveles de energía del ión

en el cristal cuando es sometido a presiones uniaxiales, que se manifiestan a través de los corrimientos de las líneas de RPE. De la medición de estos corrimientos en función de la tensión aplicada se obtienen los coeficientes spin-red del Hamiltoniano, pudiéndose separar los distintos coeficientes y obtener sus signos. La restricción principal de este método es que no es posible aplicar presiones muy altas sin romper el cristal; las presiones máximas que se pueden aplicar son del orden de 1000 Kgr/cm^2 y esto equivale a una deformación de aproximadamente 10^{-4} de la longitud del cristal. Otra restricción es que no es posible introducir cualquier tipo de deformación sino, como veremos, aquellas que pueden representarse por el tensor de deformaciones.

El objeto de este trabajo es el de utilizar este tipo de técnicas en experimentos de RPE con el fin de obtener información que ayude a explicar el desdoblamiento a campo cero de iones del grupo de las tierras raras con un estado S como fundamental (Eu^{2+} , Gd^{3+} y Tb^{4+}) cuando son incorporados como impurezas en redes cristalinas

El campo eléctrico cristalino no puede romper una degeneración magnética pura y es necesario considerar procesos de mayor orden que involucren otras interacciones como spin-órbita, spin-spin, junto con el campo cristalino para poder intentar explicar este hecho observado experimentalmente. En los últimos años numerosos trabajos experimentales en RPE han ido agregando información sobre este problema (Abraham et al., J. Phys. Chem. Solids dan un buen resumen de los trabajos realizados), así como numerosos artículos teóricos han tratado de interpretar los valores observados; los trabajos de Wybourne y Sharma et al. son los más significativos entre estos últimos.

Importantes progresos se han logrado en la explicación de los desdoblamientos de los iones del grupo del hierro con un estado S como fundamental.

Si bien no existe un buen acuerdo entre los valores experimentales y teóricos se ha obtenido un acuerdo en magnitud entre los valores medidos y los calculados.

Mucho menor es el progreso alcanzado en la explicación del desdoblamiento en los iones del grupo de las tierras raras, a pesar de que se han realizado un gran número de trabajos experimentales en cristales con diferentes simetrías conteniendo impurezas de Eu^{2+} , Gd^{3+} y Tb^{4+} .

La falta de acuerdo hasta el momento entre los valores medidos y predichos por distintos modelos muestran la necesidad de obtener información experimental por técnicas de RPE más sofisticadas, donde la variación del desdoblamiento del ión estudiado pueda ser medido en función de distintos parámetros de manera que esto signifique una ayuda para entender mejor cuales son los mecanismos que contribuyen. La medición de los corrimientos de los niveles de energía de los iones, cuando el cristal que los contiene como impureza es deformado por la aplicación de una presión exterior, ha mostrado ser un método muy útil para estos propósitos. Cuando un cristal con simetría cúbica es deformado, componentes adicionales de campo cristalino con simetría cúbica, tetragonal y trigonal se obtienen según cuál sea la dirección en la que la presión es aplicada, con la ventaja de que la intensidad de la componente de campo que se agrega es variable en magnitud con sólo variar la presión. Los corrimientos de los niveles de energía así inducidos son fácilmente calculables a partir de los corrimientos en campo magnético de las líneas de RPE.

El método de tensiones uniaxiales nos provee información para evaluar los coeficientes spin-red, los cuales en un formalismo de Hamiltoniano de spinos dan la intensidad de la interacción entre el ión y la red deformada. El conocimiento de estos coeficientes es una importante información que se usa para la verificación de los modelos. La medición de los mismos en estados S

del grupo de las tierras raras y su posible variación con la temperatura resulta de interés, pues los datos así obtenidos pueden ayudar al entendimiento del desdoblamiento a campo cero del estado fundamental. Con este fin medimos los coeficientes spin-red de Gd^{3+} ubicado en posiciones cúbicas en ThO_2 , CeO_2 , CaF_2 , CdF_2 y SrO entre 4.2 y 300 °K y calculamos los distintos mecanismos que pueden ser responsables de los valores medidos.

CAPITULO II
=====

EQUIPO EXPERIMENTAL

La descripción del equipo experimental usado en este trabajo la hemos dividido en:

- a) Espectrómetro de RPE.
- b) Sistema de presiones.
 - 1) Cavidad.
 - 2) Torre de presiones
- c) Crióstato y medición de temperatura.
- d) Preparación de las muestras.

1 . Espectrómetro

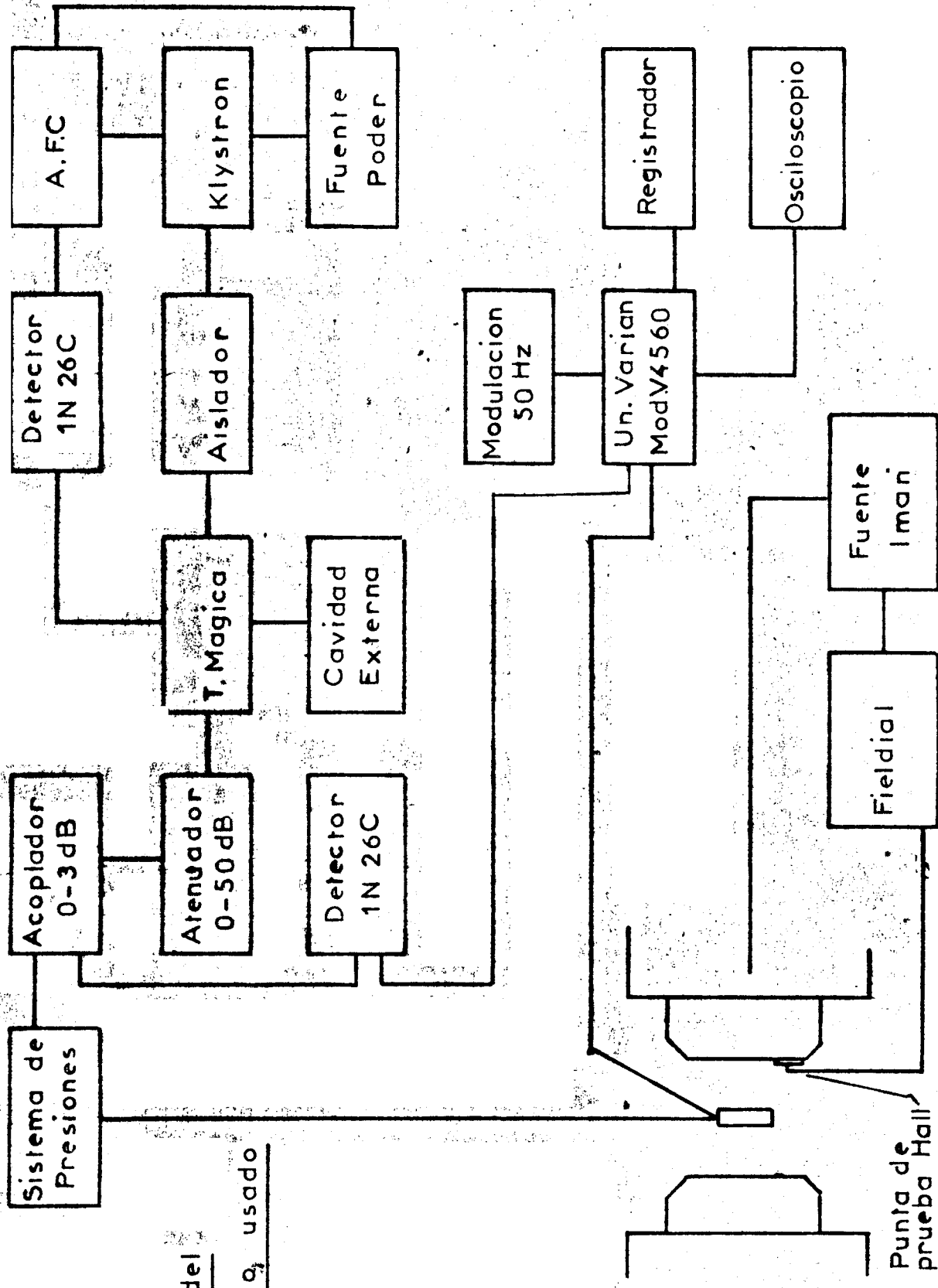
Se montó un espectrómetro convencional de RPE cuyas características principales son:

- 1) Opera en el rango de frecuencias que va desde 29 a 37 GHz.
- 2) Permite modular con alta frecuencia el campo magnético estático.

La mayor ventaja, para nosotros, de trabajar en este rango de frecuencias con respecto a hacerlo en banda X (9.5 GHz), es que para espectrómetros de características similares, usando la misma muestra, la sensibilidad aumenta en un factor 50 cuando se pasa de 9 a 35 GHz. En la mayoría de los casos que estudiamos solo fue posible obtener muestras de un volumen entre 1 y 2 mm³, conveniente para trabajar en el rango de frecuencia por nosotros elegido (\sim 32 GHz).

El espectrómetro tiene incorporado un detector sensible a fase que permite modular el campo magnético estático actuante sobre la muestra con alta frecuencia (\sim 100 KHz) con lo que la relación señal-ruido aumenta en un factor mayor que 40 con respecto a cuando se modula únicamente con 50 Hz. Un diagrama en bloque del espectrómetro se muestra en la Fig. 1.

Figura 1: Esquema en bloque del espectrómetro de RPE operable en Banda Q utilizado en este trabajo.-



Esquema del
espectrometro usado

Punta de prueba Hall

El campo magnético fue provisto por un Imán Varian que cuenta con dos juegos de piezas polares. Un par de piezas cilíndricas de 12" de diámetro con una separación entre ellas de 4 1/2" que permiten llegar hasta 7 KGauss. Otro de piezas cónicas de 6" de diámetro con una separación de 2" que permite obtener 16 KGauss. La homogeneidad del campo, en su centro, es del orden de 1 parte en 10^5 en 1 cm^3 . El campo magnético se controló con un Fieldial "Mark I" que opera con una punta de prueba Hall pegada a una de las piezas polares; se obtuvo así barridos lineales en campo magnético, variables en magnitud y tiempo.

Las señales de resonancia fueron graficadas en un recorder X-Y, y observadas directamente en un osciloscopio mediante un sistema que nos permitió modular las bobinas adosadas a la cavidad con 50 Hz y 100 KHz al mismo tiempo. En los casos en que la precisión de la lectura del campo magnético con el Fieldial (~ 3 Gauss) no era suficiente se utilizó un fluxímetro de resonancia magnética nuclear (RMN) comercial, cuya frecuencia de resonancia se midió con un contador digital.

2 . Sistema de presiones

El sistema que permitió obtener los espectros de RPE en función de una presión uniaxial aplicada sobre la muestra, se desarrolló en nuestro laboratorio (Fainstein y Oseroff) y fue construido en los talleres del Centro Atómico Bariloche.

En el desarrollo del sistema de presiones la mayor dificultad la presentó conseguir una cavidad resonante adecuada (Oseroff, trabajo especial) que debía cumplir con las siguientes especificaciones:

- 1) Elevado factor de mérito "Q", donde Q es la razón entre la energía electromagnética almacenada en la cavidad resonante y la pérdida por ciclo.

La sensibilidad de detección es directamente proporcional al valor de Q.

- 2) Que el campo magnético estático actuante sobre la muestra pudiese ser modulado con alta frecuencia (~ 100 KHz), ya que el ruido del diodo detector es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia de modulación.
- 3) Eliminación de modos resonantes indeseados; su presencia significa una reducción en el valor de Q, además de la dificultad en identificar el modo resonante elegido.
- 4) Sencillo y eficiente sistema de acople de impedancia entre la guía de onda y la cavidad resonante.
- 5) Optimo factor de llenado, el que es proporcional a la razón entre el volúmen de la muestra y el de la cavidad resonante. La sensibilidad de detección es directamente proporcional al factor de llenado.
- 6) Cavidad resonante operable entre 1 y 360 °K.
- 7) Fácil montaje o cambio de la muestra.

Para obtener una cavidad que cumpliera con los requisitos anteriores utilizamos una idea parecida a la de Cook et al. El diseño de una cavidad es muy sencillo pues existen tablas tales que dado el modo resonante (nosotros elegimos el modo TE_{011}) y la frecuencia deseada, se obtienen el diámetro y altura con un error menor que el 1%.

Las dimensiones finales de nuestra cavidad, que resuena en ~ 32 GHz, son las siguientes:

Diámetro interior : 12 mm

Altura : 9 mm

La pared lateral de la cavidad resonante (en la Fig. II se muestra un esquema detallado de la misma) es un cilindro de cobre de 0.2 a 0.3 mm de espesor al que se trabajó hasta convertirlo en una hélice con un paso de 12 filetes por pulgada y una separación entre filetes de aproximadamente 0.15 mm, sin que la presencia de la hélice afectase mayormente el Q. Con esto se logró:

- i) Disminuir las corrientes parásitas, tal que el campo de modulación de 100 KHz producido por las bobinas adosadas a la cavidad disminuye sólo un 15% por presencia de la hélice; es de hacer notar que una cavidad similar con paredes llenas reduciría el campo de modulación de 100 KHz en aproximadamente un 99.9%.
- ii) La disminución de las corrientes parásitas reduce efectos espúreos tales como vibraciones mecánicas, producidas por su interacción con el campo magnético estático (inconveniente que presentan las cavidades dieléctricas).
- iii) Debido a su configuración los modos de la familia TE_{01n} pueden propagarse en la cavidad-hélice, pero no lo pueden hacer los modos de la familia TM_{11n} degenerados con los primeros, lo que significa un aumento del Q de la cavidad resonante por eliminación de los modos indeseados.

La cavidad descrita resulta de difícil construcción por métodos en los que se utilizan máquinas herramientas.

El método que hemos utilizado consiste en la electrodeposición de cobre sobre una forma de aluminio, homogénea y de alta pureza, cuyas dimensiones exteriores son idénticas a las interiores de la cavidad resonante. Realizada la electrodeposición de cobre (Apéndice A) la pieza se llevó a la forma y dimensiones externas deseadas por medio de máquinas herramientas convencionales.

Con el objeto de proporcionar rigidez mecánica a la pared de la cavidad resonante, ésta se recubrió con una resina epoxy (Epibond 100 A, Apéndice B) y fue llevada luego a sus dimensiones finales. Es recomendable que el recubrimiento con epoxy no sea de un espesor mayor que 0.5 mm, pues no es necesario y tiende a fracturarse cuando el conjunto se sumerge en nitrógeno o helio líquido.

Finalmente el conjunto se sumergió en una solución concentrada de hidróxido de sodio que disuelve la forma de aluminio, dejando en la pared lateral de la cavidad resonante una superficie interior sin porosidades. Puede pulirse esta

superficie interior utilizando polvo esmeril fino suspendido en agua. Antes de usar el método descrito anteriormente, se intentó construir una cavidad de paredes llenas depositando una capa muy delgada de plata sobre cuarzo o nylon pero el resultado obtenido fue malo, pues sólo se podía modular con alta frecuencia hasta temperatura de N_2 líquido y además el Q era muy bajo, aproximadamente 500 comparado con un Q de ~ 3.000 que es el de la cavidad usada finalmente. Otro inconveniente de este tipo de cavidades es su fragilidad mecánica.

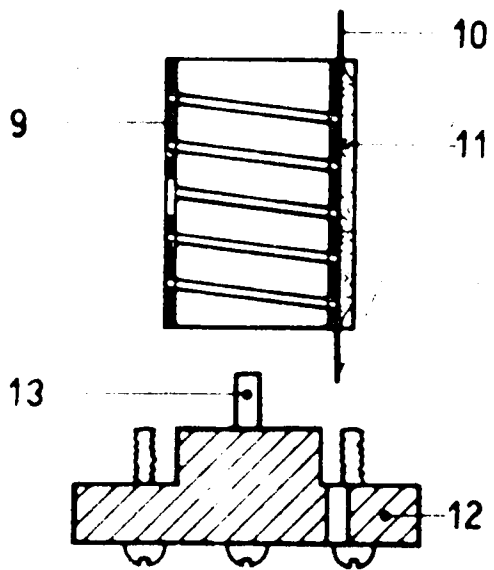
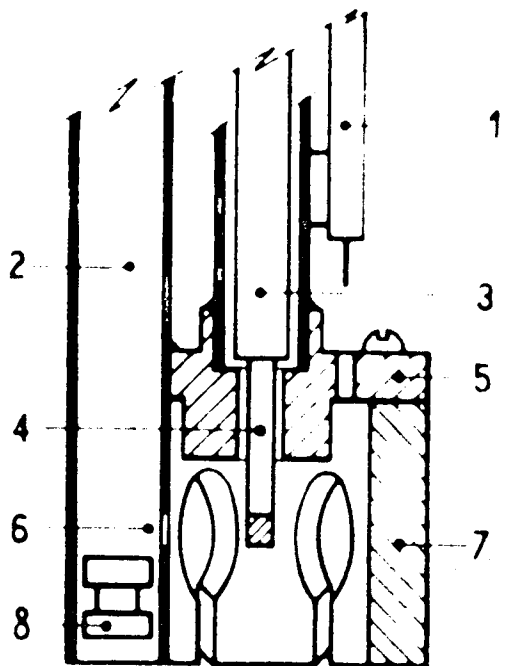
2) En la Fig. III se muestra un esquema completo del sistema de presiones. En éste la presión se aplicó directamente sobre la muestra (Sroubek et al.) evitando así tediosas calibraciones. Las pesas se colocan sobre la plataforma de carga y la presión se transmite a la muestra mediante un caño de acero inoxidable, este caño está guiado por una camisa de acero inoxidable de ~ 3 mm de pared, que no permite que el sistema se doble al aplicar la presión.

La pared lateral de la cavidad recubierta por epoxy 100 A tiene dos terminales que se sueldan a un cable coaxial, a través del cual se introduce la radiofrecuencia necesaria para realizar, si se desea, experimentos de ENDOR, ya que la hélice que constituye la pared lateral de la cavidad puede ser usada como bobina de radiofrecuencia.

La bobina-cavidad se introduce en el cuerpo principal de la cavidad, hecho de bronce de 4 mm de espesor que sirve como tapa superior de la misma y al mismo tiempo sostiene un arreglo cuadrupolar para las bobinas de modulación del campo magnético. Este cuerpo tiene la resistencia mecánica necesaria para realizar experimentos de tensiones uniaxiales. Cargas del orden de 10^3 Kg/cm² (~ 10 kgr sobre la plataforma) fueron aplicadas sobre la muestra sin efectos sobre el cuerpo.

Los cortes longitudinales realizados en el soporte de las bobinas de modulación de campo y una aislación adecuada de la base de la cavidad permitieron

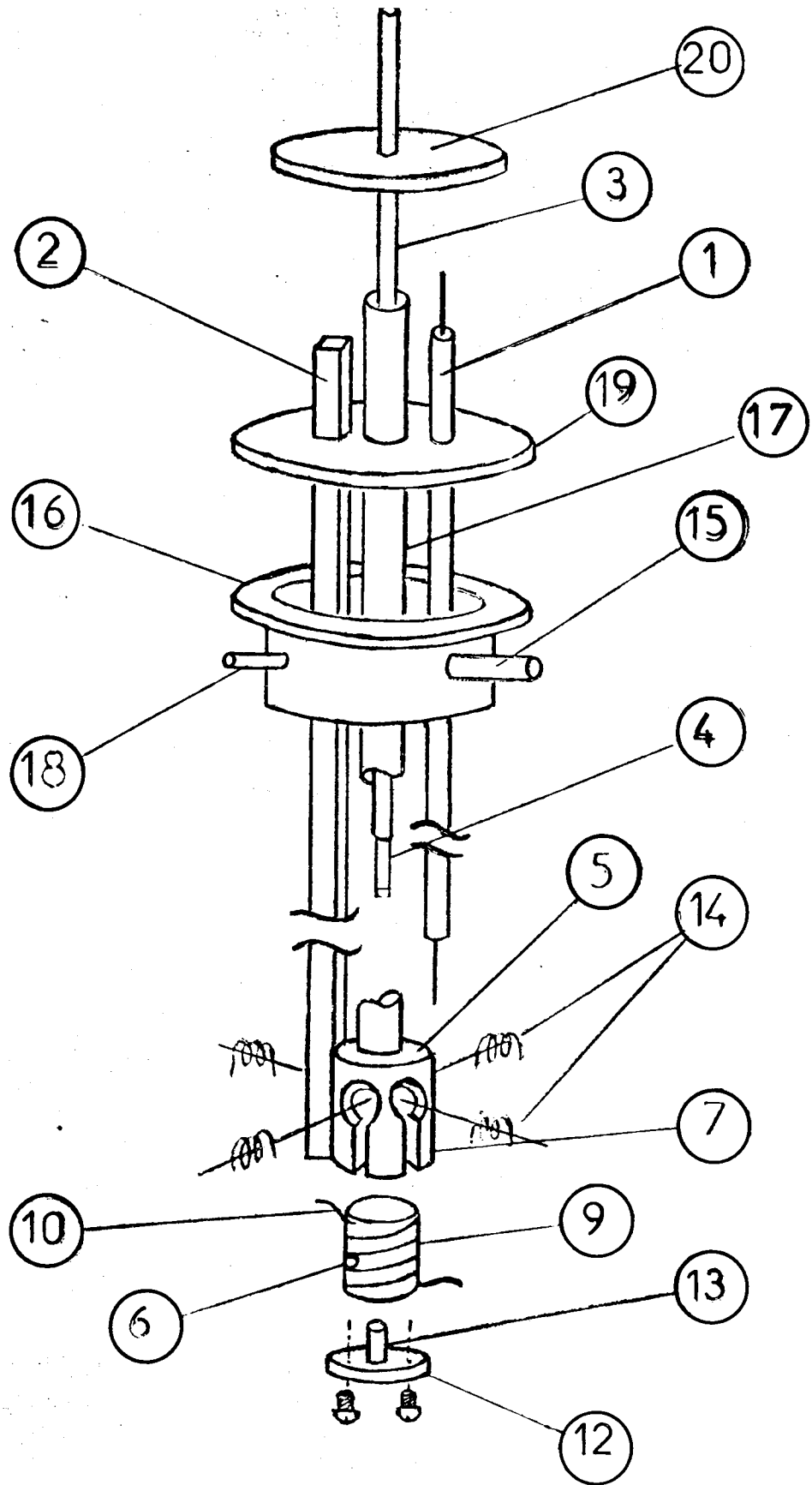
Figura 2: Esquema detallado de la bobina-cavidad. En la página 15 se indican las diferentes componentes.-



Detalle de las partes de las Figs. 2 y 3

- 1) - Cable coaxial
- 2) - Microondas
- 3) - Varilla de presiones
- 4) - Sosten de cuarzo y muestra.
- 5) - Tapa superior de la cavidad
- 6) - Iris de acople
- 7) - Sosten de las bobinas de modulación
- 8) - Corto circuito variable
- 9) - Pared lateral de la cavidad - bobina de rf
- 10) - Conexión al cable coaxial
- 11) - Epoxy 100-A
- 12) - Base de la cavidad
- 13) - Soporte de cuarzo para la muestra
- 14) - Bobinas de modulación
- 15) - Bombeo de He⁴
- 16) - Cabeza de crióstato
- 17) - Camisa de acero inoxidable para dar rigidez al sistema
- 18) - Salida al manómetro
- 19) - Cabeza del sistema de presiones
- 20) - Plataforma de carga

Figura 3: Croquis del sistema de presiones utilizado. En la página 15 se indican las distintas componentes.-



obtener un Q de ~ 12 a 100 KHz para el juego de bobinas. Las bobinas de modulación de 10 mm de diámetro y 4 mm de espesor se ajustaron en los agujeros del cuerpo y se fijaron en su lugar con laca GE 7031. Cada una tiene aproximadamente 500 vueltas y una resistencia de 12Ω a 290°K .

Usando un circuito como el de G. Feher se obtuvo una modulación homogénea en los 360° de una amplitud suficiente para nuestros fines (del orden de 20 Gauss). El acople-guía-cavidad se hizo a través de un iris, que es un agujero de aproximadamente 3 mm hecho en la pared lateral de la cavidad. Se optimizó con un corto circuito metálico que es manejado-desde el exterior.

En la cabeza del sistema de presiones hay entradas para modulación, termocupla, etc. El sistema quedó fijado a la cabeza del crióstato mediante un cierre que permite hacer vacío; tiene a su vez salidas para bombeo de He y manómetros. La muestra se cambia sacando la varilla de presiones y reemplazando el portamuestra.

La cavidad está dentro de un recipiente metálico, lo que evitó que el aire o el helio líquido entrase en la misma produciendo corrimientos de la frecuencia de resonancia.

Es fundamental que la presión se aplique sobre la muestra en la dirección correcta, para lo cual se tomaron una serie de cuidados.

- i) La mesa de trabajo es lo suficientemente rígida de manera que no vibra ni sufre modificaciones durante el experimento.
- ii) El sistema de presiones fue primeramente soldado y luego rectificado de manera que podemos asegurar que la varilla de presiones, que desliza en la camisa de acero inoxidable, es normal a la cabeza del sistema de presiones. Esta se niveló con respecto a la cabeza del crióstato.
- iii) El portamuestra es una pieza de bronce que sirve de soporte para un cilindro de cuarzo. El cuarzo se pegó con "Poxipol 10 minutos" al soporte

y se alineó el eje bronce-cuarzo en el torno mientras el poxipol no había fraguado, (cuando no se tomaba esta precaución el cuarzo normalmente se rompía al aplicar la presión). Una vez pegado el cuarzo se pulió su base paralela a la del soporte.

- iv) En la base del cuarzo del portamuestra se pegó una cartulina para compensar posibles irregularidades y recién entonces se pegó la muestra. Con el mismo propósito, en el cuarzo de la base de la cavidad en que se apoyó la muestra se pegó una cartulina.

Cuando se trabajó a bajas temperaturas fue necesario, antes de comenzar a enfriar, cargar la plataforma con unos 200 Kgr/cm² para que la muestra apoyase bien; de otra manera la cartulina se endurecía y el cristal no asentaba correctamente.

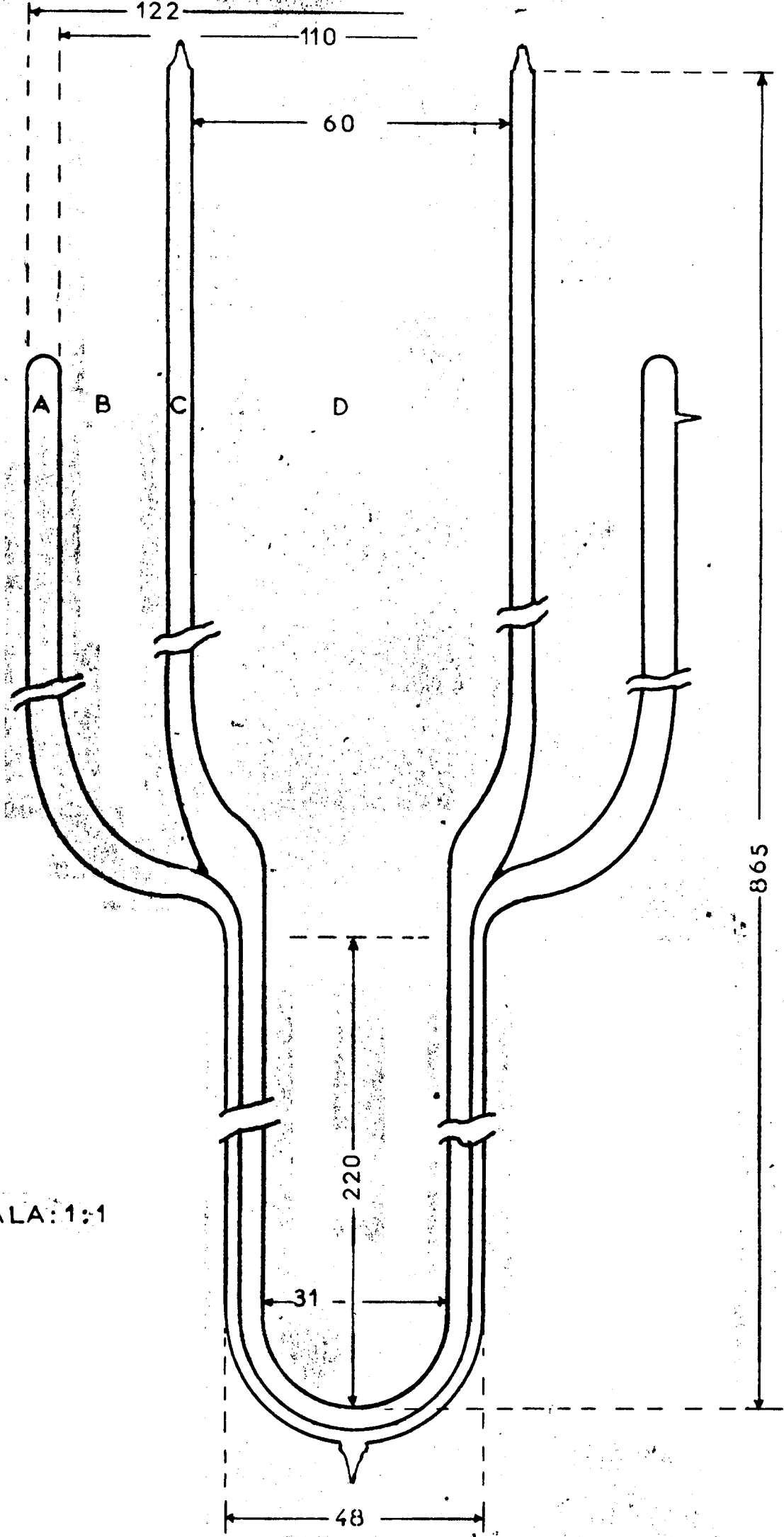
3 - Crióstato y medición de temperatura .-

Los requisitos que tenía que cumplir nuestro crióstato fueron:

- i) Poder trabajar hasta temperatura de He líquido bombeado (1.3°K).
- ii) Como la separación entre las piezas polares del imán es de 2", el diámetro exterior de la parte del crióstato que va entre las piezas no debía ser mayor que 48 mm.
- iii) El espacio útil de trabajo no podía ser menor de 30 mm pues el sistema de presiones tiene 28.

Un termo de vidrio de cuatro paredes quedó descartado pues nos dejaba un espacio útil de trabajo de 20 a 22 mm, lo que hizo necesario utilizar un termo con cola de tres paredes. Primeramente construimos uno metálico del tipo propuesto por Henry, con un espacio de más de 38 mm, pero solamente funcionó durante un par de transferencias de He líquido, teniendo luego inconvenientes serios debido a fisuras en los caños. Ello hizo necesario construir uno de vidrio cuyo esquema se muestra en la Fig. IV, con un espacio de \sim 31 mm.

Figura 4: Termo de vidrio con cola de tres paredes para temperatura hasta He líquido bombeado. La presión en la cámara A es menor que $2 \cdot 10^{-6}$ mm de Hg. La B sirve como recipiente de aire o N_2 líquido. La cámara C tiene aproximadamente 10 mm de gas nitrógeno y la D se utiliza como recipiente de N_2 ó He líquido. Las medidas están dadas en mm.



ESCALA: 1:1

Sus características son las siguientes:

La cámara A (Fig. IV) tiene un vacío mejor que $2 \cdot 10^{-6}$ mm. La cámara C tiene ~ 10 mm de gas N_2 que sirve como gas de intercambio. Para enfriar D se puso N_2 líquido en B; variando el nivel de N_2 líquido en B se pudo variar la temperatura en D entre ambiente y 100 °K. El rango entre 55 y 77 °K se obtuvo llenando la cámara D con N_2 líquido y bombeándolo, de la misma forma cubrimos el rango entre 1.3 y 4.2 °K llenando D con He líquido.

El termo ha sido plateado con ventanas laterales de manera que los niveles de N_2 y He líquido se ven sin necesidad de usar resistencias de nivel.

La temperatura se midió con una resistencia de Cu, que es la resistencia de la bobina de modulación, la que varía entre ~ 4 y 50Ω cuando la temperatura varía de 55 a 290 °K. El error de medición es menor que 3 °K que es suficiente para nuestras necesidades. En el rango de 1.3 a 4.2 °K se midió con una resistencia de carbón.

4 - Preparación de las muestras.

Los cristales de ThO_2 , CeO_2 , CaF_2 y CdF_2 clivan según planos (111). Estas muestras se obtuvieron con el sencillo procedimiento de clivarlas con un golpe seco, usando para ello una herramienta afilada y determinando mediante la intersección de dos planos (111) la dirección $\begin{bmatrix} 110 \\ \hline \end{bmatrix}$ en la cual se deseaba aplicar la presión. Luego se pulieron las bases normales a esa dirección con una pieza preparada para ese fin. Para el caso de SrO que cliva según planos (100) la intersección de dos de ellos define una dirección $\begin{bmatrix} 001 \\ \hline \end{bmatrix}$. Usando una pieza especialmente preparada fue pulida una muestra de SrO en la que aplicamos presión según $\begin{bmatrix} 110 \\ \hline \end{bmatrix}$.

CAPITULO III

TENSIONES UNIAXIALES Y COEFICIENTES SPIN-RED

1 - Formulación del problema.

El espectro de RPE de un ión del grupo de las tierras raras con un estado S como fundamental, ubicado como impureza en un cristal en sitios con simetría cúbica y sometido a tensiones uniaxiales, puede ser descrito por el siguiente Hamiltoniano:

$$H = g \beta \bar{H}_0 \bar{S} + H_{cub} + A \bar{I} \bar{S} + H_{SR} \quad (1)$$

donde $g \beta \bar{H}_0 \bar{S}$ es el término Zeeman con g factor giromagnético, β magnetón de Bohr, H_0 campo estático y S spin total. H_{cub} es el término del Hamiltoniano que describe el efecto del campo cúbico que se expresa como:

$$H_{cub} = B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (2)$$

donde B_4 y B_6 son los coeficientes determinados por la distribución de cargas de la red y por las integrales radiales de la configuración $4f^7$ y los O_n^m son operadores equivalentes de Stevens que transforman como los armónicos esféricos. $A \bar{I} \cdot \bar{S}$ es el término que da cuenta de la interacción hiperfina, siendo A la constante de estructura hiperfina, I el spin nuclear y S el spin electrónico. H_{SR} es el término que da cuenta del efecto de la deformación introducida por una presión uniaxial y que se expresa como (Calvo tesis):

$$H_{SR} = \sum_{n,i,\alpha} G_{i,\alpha}^{(n)} e_{i,\alpha} O_{i,\alpha}^{(n)} \quad (3)$$

donde los $G_i^{(n)}$ son los coeficientes spin-red de orden n que llevan la información sobre el sistema, es decir son los que nos dicen de la intensidad de la interacción entre la red deformada y la impureza paramagnética, los $O_{i,\alpha}^{(n)}$ son combinaciones lineales de los operadores de Stevens que transforman como la componente α de la representación irreducible Γ_i del grupo cúbico. Estos operadores pueden actuar sobre cualquier variable (\bar{S} , \bar{I} , \bar{H} ...) pero en este caso particular operan sobre una única variable que es el spin ficticio \bar{S} .

La ventaja de expresar H_{SR} en términos de los operadores de Stevens es que sus elementos de matriz y reglas de transformación están tabulados, facilitando así los cálculos (Hutchings).

Las deformaciones normales $e_{i,\alpha}$ que transforman como la componente α de la representación Γ_i , a través de las que se introducen las propiedades de simetría, en este caso se expresan como combinaciones lineales del tensor de deformaciones $e_{i,j}$. Sin embargo con ellas pueden representarse deformaciones mucho más generales que las que representa $e_{i,j}$. El que se define como:

$$e_{i,j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

que es el primer término de un desarrollo en serie de las deformaciones. En un caso general las deformaciones normales $e_{i,\alpha}$ están no solo relacionadas con las derivadas de primer orden sino con las derivadas de orden superior. Se puede ver que las deformaciones que se pueden explicar con e_{ij} son las que cumplen con estas condiciones:

- a) tienen centro de inversión.
- b) la deformación alrededor de cualquier punto del cristal es homogénea.

En los casos por nosotros estudiados se ve que sólo términos con simetría de inversión aparecen en H_{SR} , porque las deformaciones normales $e_{i,\alpha}$ que pueden ser modificadas por una presión uniaxial tienen simetría de inversión. Además todos los puntos del cristal sufren la misma deformación. Entonces las deformaciones normales $e_{i,\alpha}$ pueden describirse como combinaciones lineales del tensor de deformaciones $e_{i,j}$ que transforman como las representaciones irreducibles $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$ del grupo cúbico.

Cuando el Gd^{3+} se introduce en una red con simetría cúbica su degeneración se rompe en dos dobletes (Γ_6, Γ_7) y en un cuádruplete (Γ_8). El cálculo del efecto de (2) es muy sencillo pues los elementos de matriz de los operadores está

tabulados. Quedan entonces dos matrices de 2×2 :

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cc} |\pm 7/2 \rangle & | \mp 1/2 \rangle \\ \hline |\pm 7/2 \rangle & \begin{vmatrix} (7b_4 + b_6) & \sqrt{35}(b_4 - 3b_6) \\ \sqrt{35}(b_4 - 3b_6) & (9b_4 - 5b_6) \end{vmatrix} \\ |\mp 1/2 \rangle & \end{array} \\ \hline \end{array} \quad \text{y} \quad \begin{array}{c} \begin{array}{cc} |\pm \frac{5}{2} \rangle & | \mp 3/2 \rangle \\ \hline |\pm \frac{5}{2} \rangle & \begin{vmatrix} (-13b_4 - 5b_6) & 5\sqrt{3}(b_4 + \frac{7}{5}b_6) \\ 5\sqrt{3}(b_4 + \frac{7}{5}b_6) & (-3b_4 + 9b_6) \end{vmatrix} \\ |\mp \frac{3}{2} \rangle & \end{array} \\ \hline \end{array}$$

con $b_4 = 60B_4$ y $b_6 = 1260 B_6$

Diagonalizando estas matrices y tomando el doblete Γ_7 como cero de energía, los autovalores de energía para Γ_6 , Γ_7 y Γ_8 son:

$$\Gamma_7 : E = 0$$

$$\Gamma_8 : E = 20 b_4 + 28 b_6$$

$$\Gamma_6 : E = 32 b_4 - 8 b_6$$

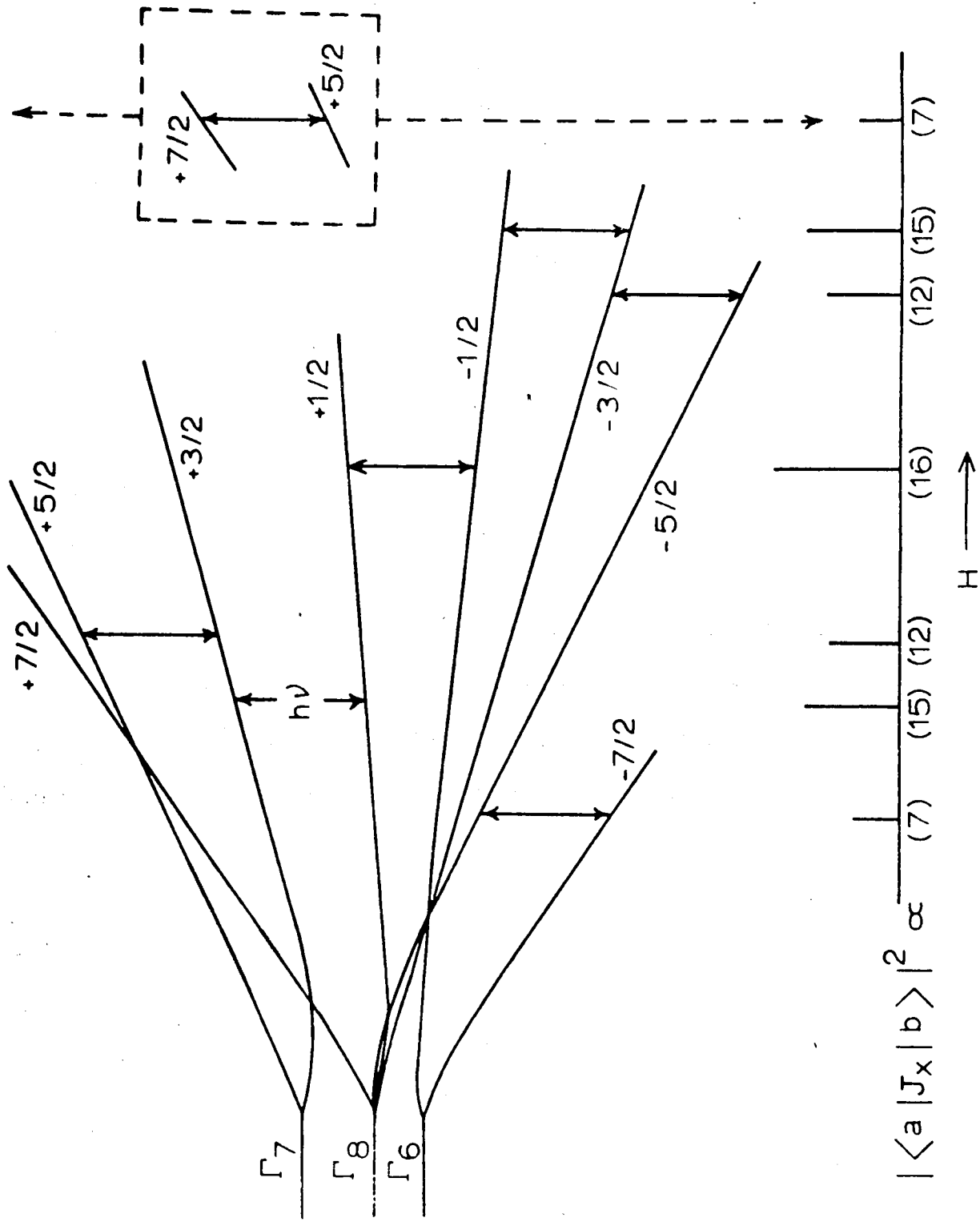
La degeneración se rompe totalmente cuando se introduce el cristal en un campo magnético H_0 dando origen a ocho niveles Zeeman en los cuales se desdobra en $S = \frac{7}{2}$. Las siete transiciones de estructura fina que se observan en un experimento de RPE son de acuerdo a las reglas de selección:

$$\pm \frac{7}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2} \quad ; \quad \pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2} \quad ; \quad \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$$

En la Fig. 5 se muestran los niveles de energía de un ión paramagnético ubicado en un cristal con simetría cúbica cuando se lo introduce en un campo magnético. El efecto de introducir una deformación está dado en forma general en (3). Para el caso de Gd^{3+} , que es un $S = 7/2$, n puede tomar los valores 2, 4 y 6 y se puede mostrar, desarrollando H_{SR} que se tienen dos coeficientes de segundo orden, tres de cuarto orden y cuatro de sexto orden.

Para el caso considerado normalmente en nuestros experimentos, cuando la muestra se somete a una tensión según la dirección $\begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix}$, el Hamiltoniano

Figura 5: Esquema de los niveles de energía de un ión paramagnético con un estado fundamental $^8S_{7/2}$ ubicado en un cristal con simetría cúbica cuando se lo introduce en un campo magnético. Se indica también la intensidad relativa de las siete transiciones de estructura fina.



$$|\langle a | J_x | b \rangle|^2 \propto$$

spin-red es:

$$\begin{aligned}
 H_{SR} = \{ & \left[G_{1g}^{(4)} (0_4^0 + 5 0_4^4) + G_{1g}^{(6)} (0_6^0 - 21 0_6^4) \right] e_{1g} + \left[G_{3g}^{(2)} 0_2^0 + G_{3g}^{(4)} (0_4^0 - 7 0_4^4) \right. \\
 & + G_{3g}^{(6)} (0_6^0 + 3 0_6^4) \left. \right] e_{3g,u} + \left[G_{5g}^{(2)} 0_2^2(S) + G_{5g}^{(4)} 0_4^2(S) + G_{5g,a}^{(6)} 0_6^2(S) + \right. \\
 & \left. + G_{5g,b}^{(6)} 0_6^6(S) \right] e_{5g,\zeta} \} \quad (4)
 \end{aligned}$$

En ninguna de nuestras mediciones encontramos una contribución medible de los términos de sexto orden; tampoco hay trabajos anteriores que hayan determinado explícitamente los tres coeficientes de cuarto orden (aunque su importancia había sido demostrada) ya que estos son chicos comparados con los de segundo orden. Debido a la sensibilidad de detección del equipo y haber podido disminuir los movimientos de la muestra cuando se aplica la presión, nos fue posible determinar la mayoría de los coeficientes de cuarto orden en las cinco redes medidas en forma explícita, además de todos los coeficientes de segundo orden. Las deformaciones normales se escriben como aquellas combinaciones lineales del tensor de deformaciones e_{ij} que transforman como representaciones Γ_i del grupo cúbico. Para el caso del octaedro y el cubo las deformaciones normales expresadas en términos del tensor de deformaciones e_{ij} son:

$$\begin{aligned}
 e_{1g} &= e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} & e_{5g,\zeta} &= e_{xy} \\
 e_{3g,u} &= \frac{1}{4} (2 e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) & e_{5g,\eta} &= e_{xz} \\
 e_{3g,v} &= \frac{\sqrt{3}}{4} (e_{xx} - e_{yy}) & e_{5g,\xi} &= e_{yz}
 \end{aligned} \quad (5)$$

El Hamiltoniano H_{SR} puede ser tratado como una perturbación ya que es mucho menor que la contribución Zeeman ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) y la contribución del campo cúbico ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Si definimos al eje z como el eje paralelo al

campo magnético H_0 actuante sobre la muestra, las autofunciones del sistema pueden ser aproximadas por autofunciones de S_z ; es decir se debe llevar el Hamiltoniano spin-red que está referido a los ejes cristalinos al sistema donde z es perpendicular a la dirección según la cual se aplica la presión. Es sencillo de hacer pues las reglas de transformación de los operadores de Stevens están tabuladas. Vamos ahora a escribir explícitamente $H_{S R}$ para los casos de nuestro interés.

$$P // \begin{bmatrix} \bar{0} \\ \bar{0} \\ \bar{1} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad H_0 \perp \begin{bmatrix} \bar{0} \\ \bar{0} \\ \bar{1} \end{bmatrix}$$

Analizaremos primero el caso en que la presión P es aplicada según el eje $\begin{bmatrix} \bar{0} \\ \bar{0} \\ \bar{1} \end{bmatrix}$ con el campo magnético H_0 perpendicular a $\begin{bmatrix} \bar{0} \\ \bar{0} \\ \bar{1} \end{bmatrix}$. Es conveniente expresar el Hamiltoniano spin-red en función del tensor de tensiones en vez del tensor de deformaciones ya que en la experiencia se mide en función de la presión aplicada y no en función de la deformación introducida. Es necesario hacer la aproximación de que el efecto de la deformación es el mismo en el sitio de la impureza que en el resto del cristal; en otras palabras supondremos que las propiedades elásticas no se ven modificadas por la presencia de la impureza con lo que resulta:

$$e_{ij} = \sum_{k\ell} S_{ijkl} X_{k\ell} \quad (6)$$

donde S_{ijkl} son las constantes elásticas del cristal y $X_{k\ell}$ son las componentes del tensor de tensiones. En este caso la única componente distinta de cero es:

$$X_{33} = P \quad (7)$$

y por lo tanto usando (6) y (7) nos queda que:

$$e_{11} = e_{22} = S_{12} P \quad , \quad e_{33} = S_{11} P \quad (8)$$

Las únicas componentes del tensor de deformaciones distintas de cero son:

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

$$e_{3g,u} = \frac{(S_{11} - S_{12})}{2} \cdot P$$
(9)

El Hamiltoniano spin-red referido a los ejes cúbicos está dado por:

$$H_{SR} = \left\{ \left[G_{1g}^{(4)} (O_4^0 + 5 O_4^4) + G_{1g}^{(6)} (O_6^0 - 21 O_6^4) \right] e_{1g} + \right.$$

$$\left. + \left[G_{3g}^{(2)} O_2^0 + G_{3g}^{(4)} (O_4^0 - 7 O_4^4) + G_{3g}^{(6)} (O_6^0 + 3 O_6^4) \right] e_{3g,u} \right\}$$
(10)

Reemplazando (9) en (10):

$$H_{S,R} = \left\{ \left[G_{1g}^{(4)} (O_4^0 + 5 O_4^4) + G_{1g}^{(6)} (O_6^0 - 21 O_6^4) \right] (S_{11} + 2 S_{12}) + \right.$$

$$\left. + \left[G_{3g}^{(2)} O_2^0 + G_{3g}^{(4)} (O_4^0 - 7 O_4^4) + G_{3g}^{(6)} (O_6^0 + 3 O_6^4) \right] \frac{(S_{11} - S_{12})}{2} \right\} P$$
(11)

En los experimentos realizados no se midieron coeficientes spin-red de sexto orden, por lo tanto desde ahora solo escribiremos la parte dependiente de los coeficientes de segundo y cuarto orden.

Experimentalmente, como dijimos, se aplica una determinada presión y se mide su efecto. Por lo tanto expresaremos H_{SR} en función de los coeficientes spin-red relacionados con tensión en lugar de deformación. Las relaciones entre los coeficientes spin-red relacionados con tensión, $C_{ig}^{(n)}$, y los relacionados con deformación, $G_{ig}^{(n)}$, para una red de simetría cúbica (donde las constantes elásticas distintas de cero son S_{11} , S_{12} y S_{44}) son:

$$\begin{aligned}
 C_{1g}^{(n)} &= G_{1g}^{(n)} (S_{11} + 2 S_{12}) \\
 C_{3g}^{(n)} &= G_{3g}^{(n)} (S_{11} - S_{12}) \\
 C_{5g}^{(n)} &= G_{5g}^{(n)} S_{44}
 \end{aligned} \tag{12}$$

donde $C_{1g}^{(n)}$, $C_{3g}^{(n)}$ y $C_{5g}^{(n)}$ son los coeficientes spin-red de orden n correspondientes a tensiones hidrostáticas, tetragonales y trigonales respectivamente.

Por lo tanto el Hamiltoniano spin-red puede escribirse como:

$$H_{SR} = \left[C_{1g}^{(4)} (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{1}{2} C_{3g}^{(2)} O_2^0 + \frac{1}{2} C_{3g}^{(4)} (O_4^0 - 7 O_4^4) \right] P \tag{13}$$

Ahora debemos rotar H_{SR} , que está referido a los ejes cristalinos, a un sistema donde z sea paralelo al campo magnético H_0 . Como los corrimientos de las líneas de RPE se obtienen a partir de los elementos diagonales, sólo nos interesa la parte diagonal de H_{SR} en el sistema rotado:

$$H_{SR} = \left[C_{1g}^{(4)} (3/8 + 5/8 \cos \theta) O_4^0 - \frac{1}{4} C_{3g}^{(2)} O_2^0 + C_{3g}^{(4)} (3/16 - 7/16 \cos 4 \theta) O_4^0 \right] \cdot P \tag{14}$$

para $\theta = 90^\circ$:

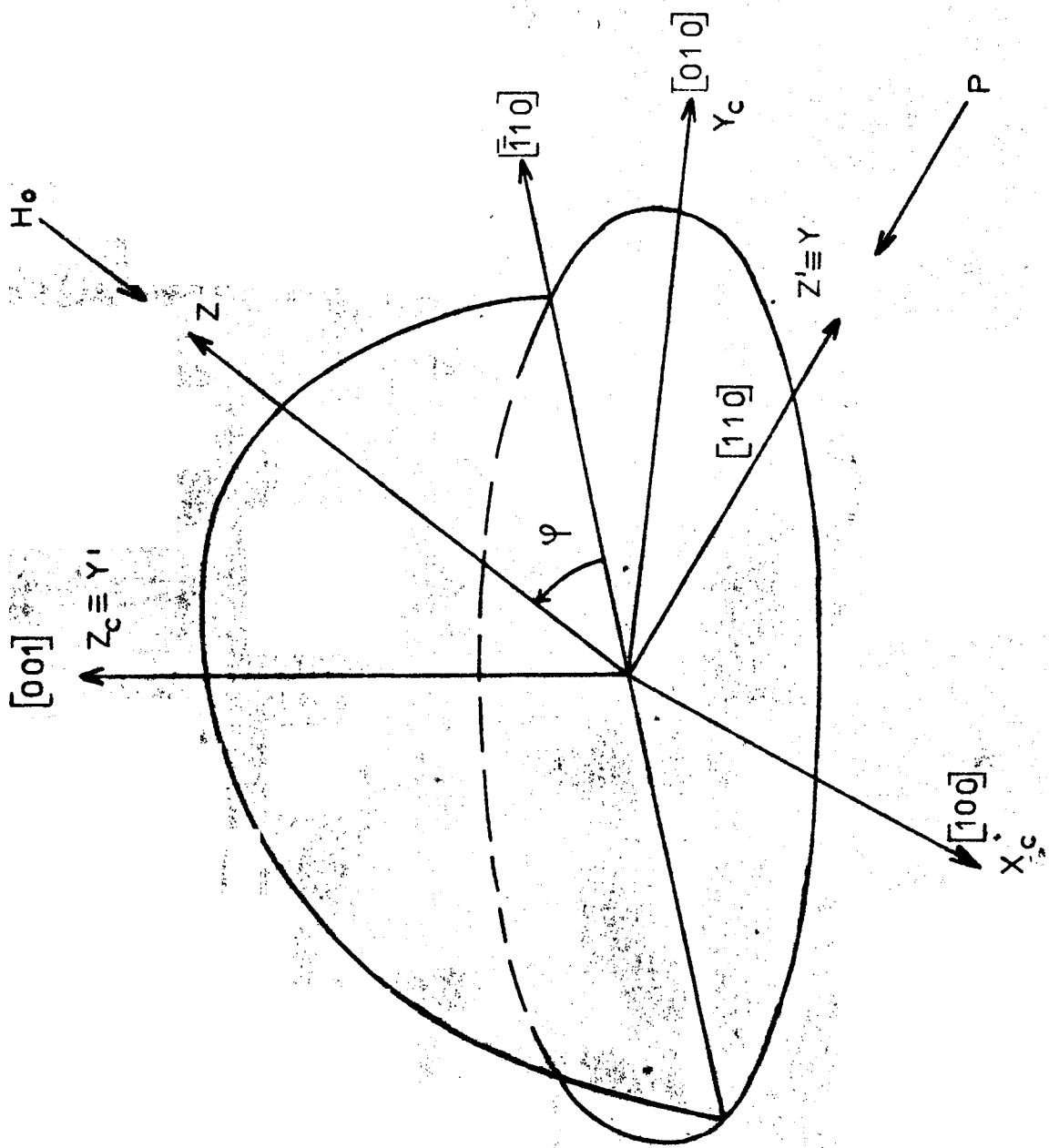
$$H_{SR} = \left[C_{1g}^{(4)} O_4^0 - \frac{1}{4} C_{3g}^{(2)} O_2^0 - \frac{1}{4} C_{3g}^{(4)} O_4^0 \right] P \tag{15}$$

$$P \parallel \left[\bar{1}10 \right] \text{ y } H_0 \perp \left[\bar{1}10 \right]$$

Vamos a considerar el caso en que la presión se aplica según la dirección $\left[\bar{1}10 \right]$, con el campo magnético H_0 moviéndose en el plano (110) que contiene tres direcciones principales: $\left[\bar{0}01 \right]$, $\left[\bar{1}\bar{1}\bar{1} \right]$ y $\left[\bar{1}\bar{1}0 \right]$ (Fig. 6).

Este caso es particularmente útil ya que nos da información de la cual podemos obtener los dos coeficientes de segundo orden y los tres de cuarto orden.

Figura 6: La tensión P se aplica según la dirección $\left[\bar{1}10 \right]$ y el campo magnético H_c yace en el plano (110) que contiene las tres direcciones principales $\left[\bar{0}01 \right]$, $\left[\bar{1}11 \right]$ y $\left[\bar{1}10 \right]$.



Las componentes del tensor de tensiones para este caso son:

$$x_{11} = x_{22} = x_{12} = \frac{P}{2} \quad ; \quad x_{13} = x_{23} = x_{33} = 0 \quad (16)$$

Los componentes del tensor de deformaciones son entonces:

$$\begin{aligned} e_{11} &= e_{22} = \frac{P}{2} (S_{11} + S_{12}) \\ e_{33} &= P S_{12} \\ e_{12} &= \frac{P}{2} S_{44} \\ e_{13} &= e_{23} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Las deformaciones normales en función del tensor de deformaciones están dadas por:

$$\begin{aligned} e_{1g} &= (S_{11} + 2 S_{12}) P \\ e_{3g,u} &= -\frac{1}{4} (S_{11} - S_{12}) P \\ e_{5g,\zeta} &= \frac{1}{2} S_{44} P \end{aligned} \quad (18)$$

En el sistema (x, y, z) donde z es paralelo al campo magnético H_0 la parte diagonal del Hamiltoniano spin-red en función del ángulo φ queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} H_{SR} = & \left\{ C_{1g}^{(4)} \left(-\frac{3}{32} - \frac{5}{8} \cos 2\varphi + \frac{15}{32} \cos 4\varphi \right) O_4^0 + C_{3g}^{(2)} \left(-\frac{1}{16} + \frac{3}{16} \cos 2\varphi \right) O_2^0 + \right. \\ & + C_{3g}^{(4)} \left(-\frac{15}{128} - \frac{1}{32} \cos 2\varphi - \frac{21}{128} \cos 4\varphi \right) O_4^0 + C_{5g}^{(2)} \left(-\frac{1}{8} - \frac{1}{8} \cos 2\varphi \right) O_2^0 + \\ & \left. + C_{5g}^{(4)} \left(-\frac{3}{128} + \frac{1}{32} \cos 2\varphi + \frac{7}{128} \cos 4\varphi \right) O_4^0 \right\} P \end{aligned} \quad (19)$$

Ahora vamos a expresar este Hamiltoniano para las tres direcciones principales. $\varphi = 0^\circ$ para $H_0 // \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix}$, $\varphi = 35^\circ 15'$ para $H_0 // \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \end{bmatrix}$ y $\varphi = 90^\circ$ para $H_0 // \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Para $H_0 // 001$ obtenemos una expresión similar a la dada en (15) como era de esperar:

$$H_{SR} = \left\{ \left(C_{1g}^{(4)} - \frac{1}{4} C_{3g}^{(4)} \right) O_4^0 - \frac{1}{4} C_{3g}^{(2)} O_2^0 \right\} P \quad (20)$$

Esto muestra que una excelente forma de verificar los resultados es medir en dos cristales uno con $P // a \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ y otro con $P // \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix}$ y $H_0 // \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

El Hamiltoniano spin-red para $H_0 // \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \end{bmatrix}$ es:

$$H_{SR} = - \left\{ \frac{1}{6} C_{5g}^{(2)} O_2^0 + \left(\frac{2}{3} C_{1g}^{(4)} + \frac{1}{18} C_{5g}^{(4)} \right) O_4^0 \right\} P \quad (21)$$

y para $H_0 // a \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix}$:

$$H_{SR} = \left\{ \frac{1}{4} \left(-\frac{1}{2} C_{3g}^{(2)} - C_{5g}^{(2)} \right) O_2^0 + \left[-\frac{1}{4} C_{1g}^{(4)} + \frac{1}{16} \left(-5 C_{3g}^{(4)} + C_{5g}^{(4)} \right) \right] O_4^0 \right\} P \quad (22)$$

La contribución a los corrimientos de las líneas de estructura fina son calculadas fácilmente usando para ello los elementos de matriz de los operadores equivalentes O_n^m tabulados. Resultando que la contribución en primer orden a los corrimientos de energía (ΔE) y en campo magnético (ΔH) debido a la deformación aplicada para las tres direcciones es:

$$\begin{aligned} \Delta E_{5/2 \leftrightarrow 7/2} &= (3A + 10B) P = -g\beta \Delta H_{5/2 \leftrightarrow 7/2} \\ \Delta E_{3/2 \leftrightarrow 5/2} &= (2A - 5B) P = -g\beta \Delta H_{3/2 \leftrightarrow 5/2} \\ \Delta E_{1/2 \leftrightarrow 3/2} &= (A - 6B) P = -g\beta \Delta H_{1/2 \leftrightarrow 3/2} \\ \Delta E_{-1/2 \leftrightarrow 1/2} &= 0 = -g\beta \Delta H_{-1/2 \leftrightarrow 1/2} \end{aligned} \quad (23)$$

Siendo A y B para cada una de las 3 direcciones:

$$\begin{aligned}
 A_{\bar{001}} &= -\frac{3}{2} C_{3g}^{(2)} ; & B_{\bar{001}} &= 120 \left(C_{1g}^{(4)} - \frac{1}{4} C_{3g}^{(4)} \right) \\
 A_{\bar{111}} &= -C_{5g}^{(2)} ; & B_{\bar{111}} &= 120 \left(-\frac{2}{3} C_{1g}^{(4)} - \frac{1}{18} C_{5g}^{(4)} \right) \quad (24) \\
 A_{\bar{110}} &= -\frac{3}{2} \left(-\frac{1}{2} C_{3g}^{(2)} + C_{5g}^{(2)} \right); & B_{\bar{110}} &= 120 \left(-\frac{1}{4} C_{1g}^{(4)} - \frac{5}{16} C_{3g}^{(4)} + \frac{1}{16} C_{5g}^{(4)} \right)
 \end{aligned}$$

El coeficiente tetragonal de segundo orden $C_{3g}^{(2)}$ se obtiene a partir de las medidas hechas con $H_o // \bar{001}$; el coeficiente trigonal de segundo orden $C_{5g}^{(2)}$ a partir de las mediciones hechas con $H_o // \bar{111}$ y las medidas con $H_o // \bar{110}$ nos sirven para verificar los valores obtenidos para los coeficientes de 2° orden en las otras dos direcciones. A fin de poder obtener los tres coeficientes de cuarto orden es necesario medir en los tres ejes principales, lo que se pudo hacer en la mayoría de los casos.

Algo más que se ve de (23) es que los corrimientos debido a los términos de 2° orden están en la relación 3:2:1 en tanto los debidos a términos de cuarto orden lo están en la relación 10:-5:-6.

Hemos tenido en cuenta solamente la contribución en primer orden de perturbaciones del efecto de la deformación en los corrimientos de las líneas de RPE. Sin embargo se puede mostrar que la contribución en segundo orden de perturbaciones de un término del tipo $H_{SR} \cdot H_{cub}$ puede ser importante para el caso en que H_o es $// \bar{110}$; es necesario tener en cuenta este término si no es posible medir los corrimientos de todas las líneas en la dirección $\bar{110}$ como se muestra en el apéndice C.

La variación angular del $Gd^{3+}:CeO_2$ se muestra en la Fig. 7; es similar a la de las demás redes en las que se ha medido el efecto de presiones uniaxiales con la excepción del $Gd^{3+}:SrO$ cuya variación es un orden de magnitud menor. Como se ve en la figura la variación del espectro es muy grande, tal que

Figura 7: Variación angular de las líneas de estructura fina de $\text{Gd}^{3+} : \text{CeO}_2$ a temperatura ambiente, con el campo magnético H_0 en el plano (110).

un cambio de pocos minutos de grado en la posición de la muestra produce un corrimiento de la línea de RPE mayor que el producido por una presión de 500 Kgr/cm². Es necesario entonces poder asegurar que la muestra no gira cuando se aplica la presión.

Para poder determinar los coeficientes de segundo y cuarto orden fue necesario medir los corrimientos en las tres direcciones principales $\left[\begin{smallmatrix} 001 \\ \bar{1}11 \end{smallmatrix} \right]$, $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1}11 \\ \bar{1}10 \end{smallmatrix} \right]$ y $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1}10 \\ 110 \end{smallmatrix} \right]$ con $H_0 \perp \left[\begin{smallmatrix} 110 \\ \bar{1}10 \end{smallmatrix} \right]$. Estas tres direcciones se definieron observando la variación angular de una de las líneas de estructura fina del espectro de RPE en el osciloscopio. De esa manera se encontraron los dos máximos ($\left[\begin{smallmatrix} 001 \\ \bar{1}11 \end{smallmatrix} \right]$ y $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1}11 \\ \bar{1}10 \end{smallmatrix} \right]$) y el mínimo ($\left[\begin{smallmatrix} \bar{1}10 \\ 110 \end{smallmatrix} \right]$) correspondientes al efecto del campo cristalino.

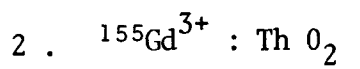
Comprobamos que para los casos aquí estudiados los máximos y el mínimo no se modifican con la presión; bastó entonces para asegurar que la muestra no había girado con buscar el extremo cada vez que se hizo una medida.

Las presiones típicas que se aplican son de 500 Kg/cm² y siempre se ha comprobado la linealidad entre los corrimientos en campo magnético y la presión aplicada. En todos los casos en que fue posible se midieron los corrimientos de los tres pares de líneas conjugadas es decir por ejemplo:

$$\left(\frac{7}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2} \quad \text{y} \quad -\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{7}{2} \right),$$

promediando los corrimientos observados en cada par para disminuir el error y para eliminar efectos de 2° orden en el caso de la dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1}10 \\ 110 \end{smallmatrix} \right]$.

Las mediciones se realizaron de la siguiente manera: se midieron los corrimientos para las tres direcciones repitiéndolas para el cristal en distintas posiciones de manera de comprobar la repetibilidad de las medidas, verificándose así la correcta orientación de la muestra. Definimos positivo un corrimiento para una transición $+M \leftrightarrow +M+1$ cuando al aplicar la presión se corre hacia campo alto y negativo cuando se corre hacia campo bajo.



Usando el equipo experimental detallado anteriormente fueron medidos los coeficientes spin-red de $\text{Gd}^{3+} : \text{Th O}_2$ en el rango de temperatura de 4-360°K.

La muestra, crecida por C.B. Finch del Oak Ridge National Laboratory, fue enriquecida en más de un 95% con el isótopo de ${}^{155}\text{Gd}^{3+}$, lo que permitió observar la estructura hiperfina del ${}^{155}\text{Gd}$ en el espectro de RPE. La intensidad de las líneas en posiciones no cúbicas es mucho menor que la del espectro en posiciones cúbicas. De un monocristal de aproximadamente 3 mm se logró una muestra prismática de aproximadamente $(1 \times 1 \times 1.5) \text{ mm}^3$, que fue orientada según la dirección $\left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{array} \right]$ con el simple método de clivar dos caras (111) que se intersectan y definen así la dirección deseada.

Los valores medidos para el desdoblamiento del campo en el espectro de RPE están en buen acuerdo con los valores medidos por Abraham et al. J. Phys. Chem. Solids 26, 1965 . En el espectro de RPE se resolvieron las siete líneas de estructura fina correspondientes a un $S = \frac{7}{2}$,

desdoblada cada una de ellas a su vez en 4 líneas debido al efecto de la estructura hiperfina, ya que el spin nuclear del ^{155}Gd es igual a $\frac{3}{2}$. Se observaron todas las líneas en las tres direcciones principales y el ancho de las mismas es de aproximadamente 1 a 2 Gauss. Las mediciones fueron hechas con el campo magnético moviéndose en el plano (110) como se ve en la Fig. 6. Los valores de los coeficientes spin-red se obtuvieron midiendo los corrimientos de las siete líneas de estructura fina del espectro de Gd^{3+} en función de la presión aplicada en las tres direcciones principales. En la Fig. 8 se muestran los corrimientos medidos a temperatura ambiente.

Los corrimientos observados a temperatura ambiente son los siguientes:

a) $\text{Ho} \parallel \left[\begin{array}{c} \bar{0} \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{array} \right]$

$$\begin{aligned} \Delta E_{7/2 \leftrightarrow 5/2} &= 3 A + 10 B = 0.1805 \pm 0.0033 \quad \text{G/100 Kgr/cm}^2 \\ \Delta E_{5/2 \leftrightarrow 3/2}^F &= 2 A - 5 B = -0.0289 \pm 0.0033 \quad " \\ \Delta E_{3/2 \leftrightarrow 1/2} &= A - 6 B = -0.0592 \pm 0.0033 \quad " \end{aligned}$$

Usando (25):

$$C_{3g}^{(2)} = (- 1.10 \pm 0.04) \cdot 10^{-14} \quad \text{cm/dina}$$

b) $\text{Ho} \parallel \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{array} \right]$

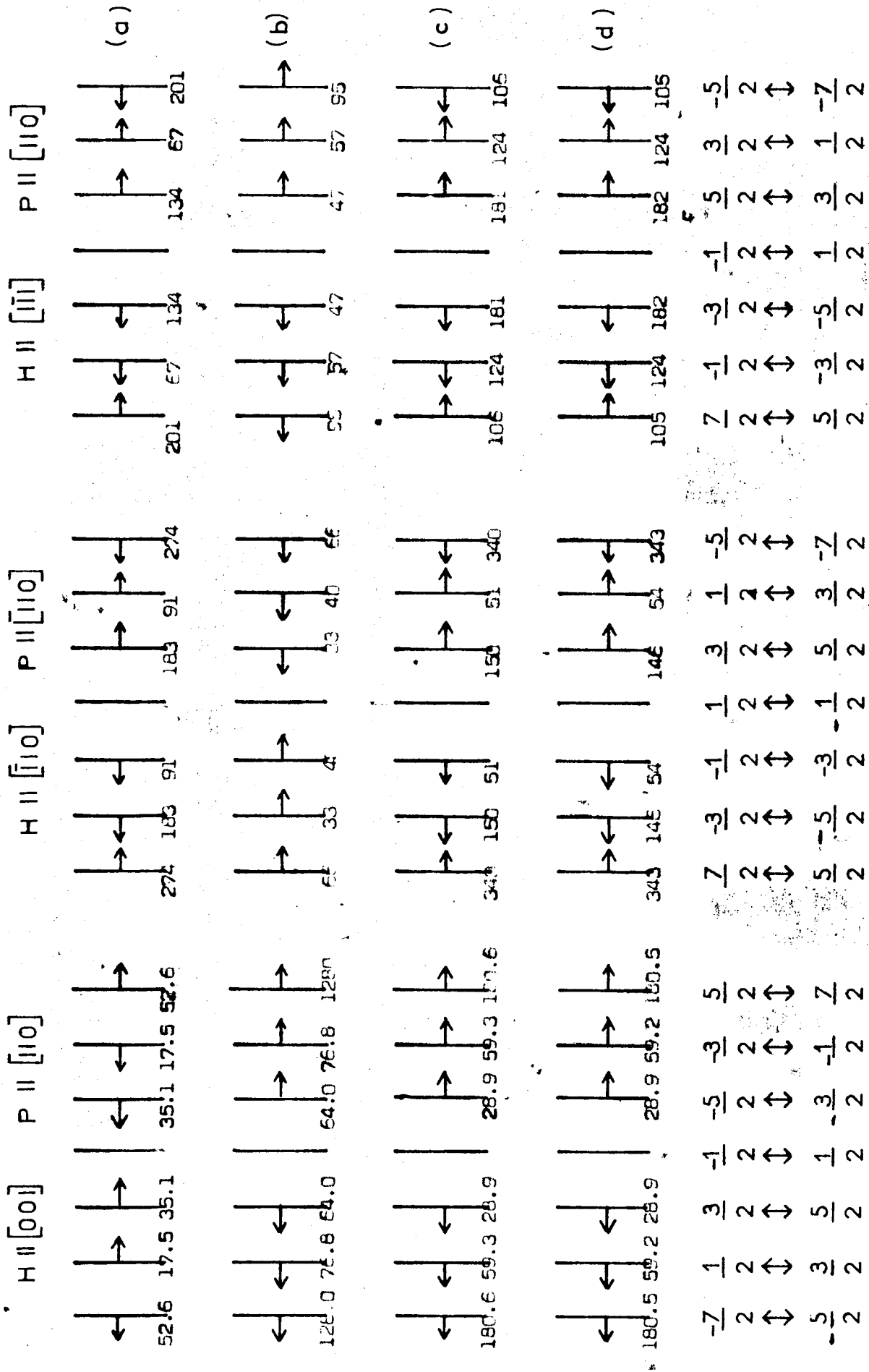
$$\begin{aligned} 3 A + 10 B &= 0.105 \pm 0.003 \quad \text{G/100 Kgr/cm}^2 \\ 2 A - 5 B &= 0.182 \pm 0.003 \quad " \\ A - 6 B &= 0.124 \pm 0.003 \quad " \end{aligned}$$

de donde

$$C_{5g}^{(2)} = (- 6.35 \pm 0.10) 10^{-14} \quad \text{cm/dina}$$

Figura 8: Corrimientos en miligauss de las distintas transiciones de estructura fina de $Gd^{3+} : Th O_2$ para una tensión de 100 kgr/cm^2 según $\begin{bmatrix} _ \\ 110 \\ _ \end{bmatrix}$ para las tres direcciones principales.

- a) Contribución al corrimiento de los términos de segundo orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- b) Contribución al corrimiento de los términos de cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- c) Corrimientos de las líneas de estructura fina por efecto de la contribución de los términos de segundo y cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- d) Corrimientos observados en los experimentos.



Gd³⁺ : ThO₂ T=290°K

c) $H_0 \parallel \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 110 \\ \bar{1} \end{array} \right]$

$$3 A + 10 B = 0.343 \pm 0.003 \quad G/100 \text{ Kgr/cm}^2$$

$$2 A - 5 B = 0.146 \pm 0.004 \quad "$$

$$A - 6 B = 0.054 \pm 0.005 \quad "$$

resultando

$$A \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 110 \\ \bar{1} \end{array} \right] = (8.66 \pm 0.11) 10^{-14} \text{ cm/dina}$$

Podemos comparar este resultado con el obtenido de los valores de $C_{3g}^{(2)}$ y $C_{5g}^{(2)}$ medidos independientemente en las otras dos direcciones y tenemos según la ecuación (24):

$$A \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 110 \\ \bar{1} \end{array} \right] = \frac{3}{4} C_{3g}^{(2)} - \frac{3}{2} C_{5g}^{(2)} = (8.7 \pm 0.2) 10^{-14} \frac{\text{cm}}{\text{dina}}$$

Como vemos el acuerdo es excelente.

Los errores se han obtenido promediando los valores para diferentes medidas, no observándose en ese sentido ningún tipo de error sistemático al medir en una dada dirección.

Se midió la variación de los coeficientes spin-red en función de la temperatura. En esta sección sólo se dan los valores medidos y en una próxima se los analizará. Los valores de los coeficientes spin-red de segundo orden en función de T están dados en la Tabla I. Los coeficientes spin-red de cuarto orden en función de T no muestran una dependencia tal que este fuera del error de medición y también están dados en la Tabla I. Normalmente se expresan los coeficientes spin-red en $\frac{\text{cm}}{\text{dina}}$ en lugar de $\frac{G}{100 \frac{\text{Kgr}}{\text{cm}^2}}$ la relación entre estas unidades es:

$$\frac{G}{100 \frac{\text{Kgr}}{\text{cm}^2}} = 0.9477 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}}{\text{dina}} \quad \text{con } g = 1.992$$

T A B L A I

Coeficientes spin-red relacionados con tensión y deformación de $Gd^{3+} : Th O_2$.

| T°K | $C_{3g}^{(2)}$ ($10^{-12} \frac{cm}{dina}$) | $G_{3g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(2)}$ ($10^{-12} \frac{cm}{dina}$) | $G_{5g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{1g}^{(4)}$ ($10^{16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{1g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{3g}^{(4)}$ ($10^{-16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{3g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(4)}$ ($10^{-16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{5g}^{(4)}$ (cm^{-1}) |
|-----|--|---------------------------------|--|---------------------------------|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 360 | | | -0.057±0.0015 | -0.0449±0.0015 | | | | | | |
| 290 | -0.0110±0.0004 | -0.0287±0.0012 | -0.0635±0.0010 | -0.0506±0.0010 | 0.70±0.05 | 4.1±0.3 | -1.22±0.17 | -3.1±0.5 | 5.0±0.7 | 4.0±0.6 |
| 210 | | | -0.0711±0.0015 | -0.0586±0.0015 | | | | | | |
| 150 | -0.0085±0.0006 | -0.023±0.002 | -0.0758±0.0015 | -0.0631±0.0015 | 0.68±0.1 | 4.1±0.6 | -0.95±0.35 | -2.5±0.9 | 6.2±1.4 | 5.1±1.1 |
| 100 | -0.0073±0.0006 | -0.020±0.002 | -0.0834±0.0015 | -0.0707±0.0015 | 0.69±0.1 | 4.2±0.6 | -1.35±0.35 | -3.7±0.9 | 5.0±1.4 | 4.2±1.1 |
| 55 | -0.0062±0.0006 | -0.017±0.002 | -0.0862±0.0015 | -0.0731±0.0015 | 0.57±0.1 | 3.5±0.6 | -1.25±0.35 | -3.4±0.9 | 4.0±1.4 | 3.4±1.1 |
| 4 | -0.0057±0.0006 | -0.0155±0.002 | -0.0872±0.0015 | -0.0741±0.0015 | | | | | | |

No se han observado cambios del factor giromagnético g con la presión en todo el rango de temperatura. Podemos asegurar que $\Delta g/g$ es menor que 10^{-5} .

A fin de poder discutir los resultados es conveniente expresar los valores de los coeficientes spin-red en función de la deformación, es decir dar los $G_{ig}^{(n)}$ en lugar de los $C_{ig}^{(n)}$. Lamentablemente sólo se conocen las constantes elásticas para Th O_2 a temperatura ambiente, las que fueron medidas por Macedo et al. A fin de poder dar los coeficientes spin-red dependientes de la deformación se hicieron dos aproximaciones:

- a) la de suponer que las constantes elásticas en el sitio de la impureza son las mismas que en el resto del cristal,
- b) que la variación de las constantes elásticas del Th O_2 con la temperatura es la misma que en el Ca F_2 .

En la Tabla 2 están dadas las constantes elásticas usadas. Los coeficientes spin-red dependientes de la deformación están tabulados en la Tabla I.

3 . $\text{Gd}^{3+} : \text{Ce O}_2$

La muestra de $\text{Gd}^{3+} : \text{Ce O}_2$ fue crecida por C.B. Finch del Oak Ridge National Lab. conteniendo aproximadamente 0.1% del Gd^{3+} especialmente en posiciones cúbicas, se obtuvo una muestra orientada según la dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ de $\sim (1 \times 1 \times 1.5)$ mm. En este caso se observaron las siete líneas de estructura fina pero no se resolvió la estructura hiperfina. El ancho de las líneas es de 2 a 3 Gauss y se observaron en las tres direcciones principales en todo el rango de temperatura (4.2 a 290°K). El desdoblamiento observado debido al efecto de campo cristalino cúbico está en buen acuerdo con los valores medidos anteriormente (Abraham et al.). Los corrimientos resultantes para las tres direcciones principales a temperatura ambiente están dados en la Fig. 9.

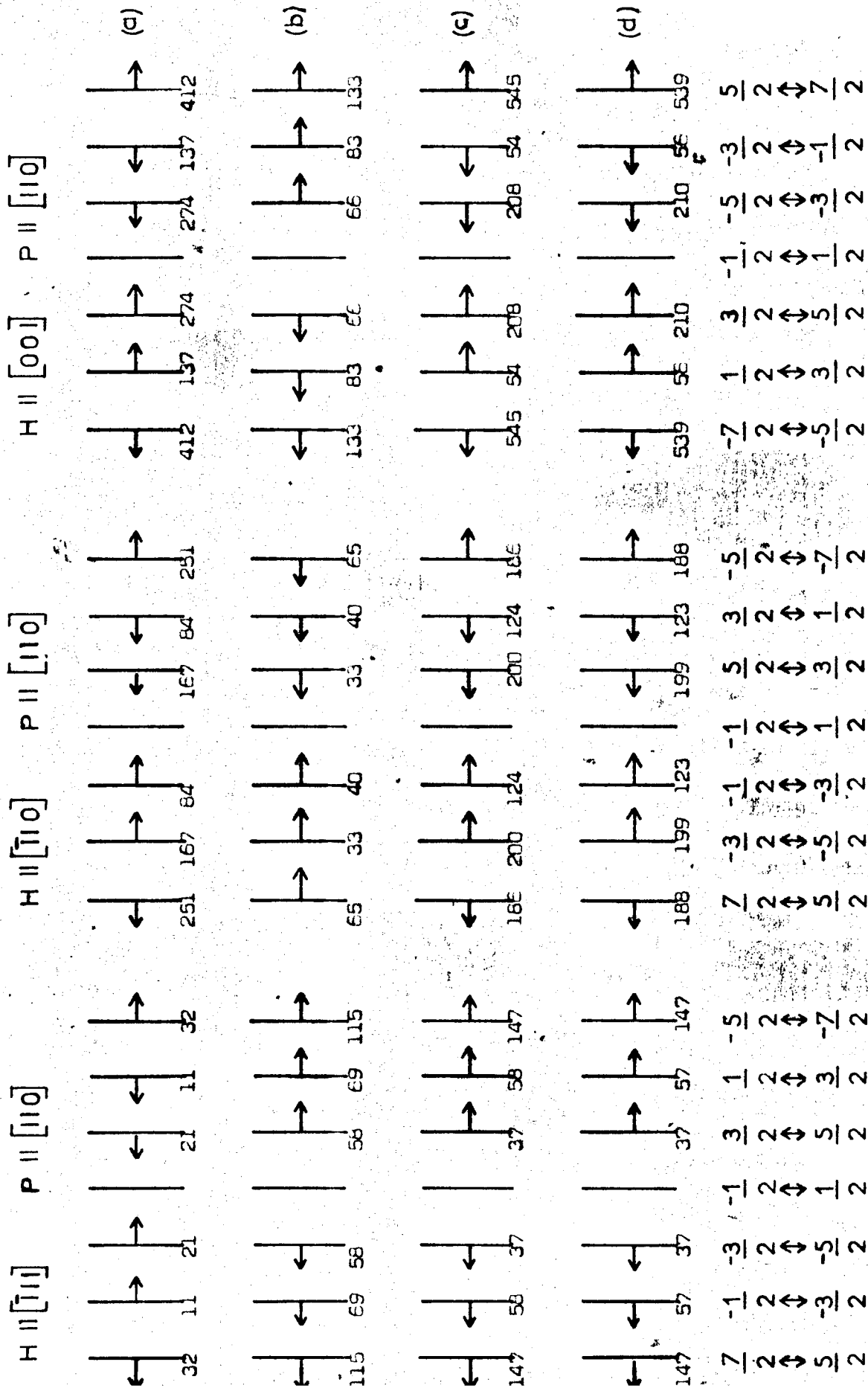
T A B L A II

Constantes elásticas (10^{11} dyn/cm²)

| T °K | Ca F ₂ | | Cd F ₂ | | Th O ₂ y Ce O ₂ | | Sr O | |
|------|-------------------|---------------------------------|---|---|---|---|------|--|
| | C ₁₁ | C ₁₂ C ₄₄ | C ₁₁ C ₁₂ C ₄₄ | C ₁₁ C ₁₂ C ₄₄ | C ₁₁ C ₁₂ C ₄₄ | C ₁₁ C ₁₂ C ₄₄ | | |
| 360 | 15.74 | 4.23 3.31 | | | 35.9 10.4 7.88 | | | |
| 290 | 16.07 | 4.33 3.38 | 18.27 6.67 2.17 | | 36.7 10.6 7.97 | 16.7 4.5 5.6 | | |
| 210 | | | | | 37.6 10.9 8.20 | | | |
| 200 | 16.50 | 4.46 3.48 | 18.85 6.95 2.28 | | | | | |
| 150 | 16.76 | 4.55 3.54 | | | 38.2 11.1 8.33 | | | |
| 100 | 16.97 | 4.61 3.59 | | | 38.7 11.3 8.44 | | | |
| 90 | 16.98 | 4.62 3.59 | 19.50 7.28 2.38 | | | | | |
| 55 | 17.09 | 4.66 3.61 | 19.61 7.35 2.40 | | 39.0 11.5 8.48 | | | |
| 4 | 17.12 | 4.67 3.62 | 19.64 7.36 2.41 | | 39.1 11.5 8.50 | | | |

Figura 9': Corrimientos en miligauss de las distintas transiciones de estructura fina de $Gd^{3+} : CeO_2$ para una tensión de 100 kgr/cm^2 según $\begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$ para las tres direcciones principales.

- a) Contribución al corrimiento de los términos de segundo orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- b) Contribución al corrimiento de los términos de cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- c) Corrimientos de las líneas de estructura fina por efecto de la contribución de los términos de segundo y cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- d) Corrimientos observados en los experimentos.



$Gd^{3+}:CeO_2$ $T=290^\circ K$

Los coeficientes spin-red relacionados con tensión están tabulados en la Tabla III para todas las temperaturas. No hemos encontrado en la literatura hasta el presente datos sobre las constantes elásticas del CeO_2 ; por ello a fin de poder comparar con los coeficientes spin-red relacionados con deformación de las otras redes, hemos usado las constantes elásticas del ThO_2 para el CeO_2 . Los valores de los coeficientes spin-red están dados en la Tabla III.

Los corrimientos medidos en $G/100 \text{ Kg/cm}^2$ para temperatura ambiente fueron:

| | | |
|--|--|--|
| a) $Ho \begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}$ | b) $Ho \begin{bmatrix} \bar{1}11 \end{bmatrix}$ | c) $Ho \begin{bmatrix} \bar{1}10 \end{bmatrix}$ |
| $3 A+10 B = 0.539 \pm 0.009$ | $3 A+10 B = -0.147 \pm 0.005$ | $3 A+10 B = -0.188 \pm 0.005$ |
| $2 A-5 B = 0.210 \pm 0.005$ | $2 A-5 B = 0.037 \pm 0.004$ | $2 A-5 B = -0.199 \pm 0.005$ |
| $A-6 B = 0.056 \pm 0.002$ | $A-6 B = 0.058 \pm 0.003$ | $A-6 B = -0.123 \pm 0.004$ |

En la Fig. 10 se muestra un espectro de RPE de $Gd^{3+} : CeO_2$ para las tres direcciones principales.

4 . $Gd^{3+} : CdF_2$

La muestra de CdF_2 fue provista por Optovac Inc. USA dopada con 0.1 at % de Gd^{3+} . Se midió en dos muestras, una con $P // \begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}$ y otra con $P // \begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$ entre 4.2 y 290°K. El ancho de las líneas es entre 7 y 8 gauss y el desdoblamiento debido al campo cristalino observado, está en buen acuerdo con el medido por otros autores (Baker y Williams). Se observaron todas las líneas de estructura fina salvo las transiciones $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$ y $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ con $H // \begin{bmatrix} \bar{1}10 \end{bmatrix}$ y $P // \begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$ por lo cual fue necesario tener en cuenta la corrección de segundo orden dada en el Apéndice C. En la Fig. 11 están dados los corrimientos a temperatura ambiente para las tres direcciones.

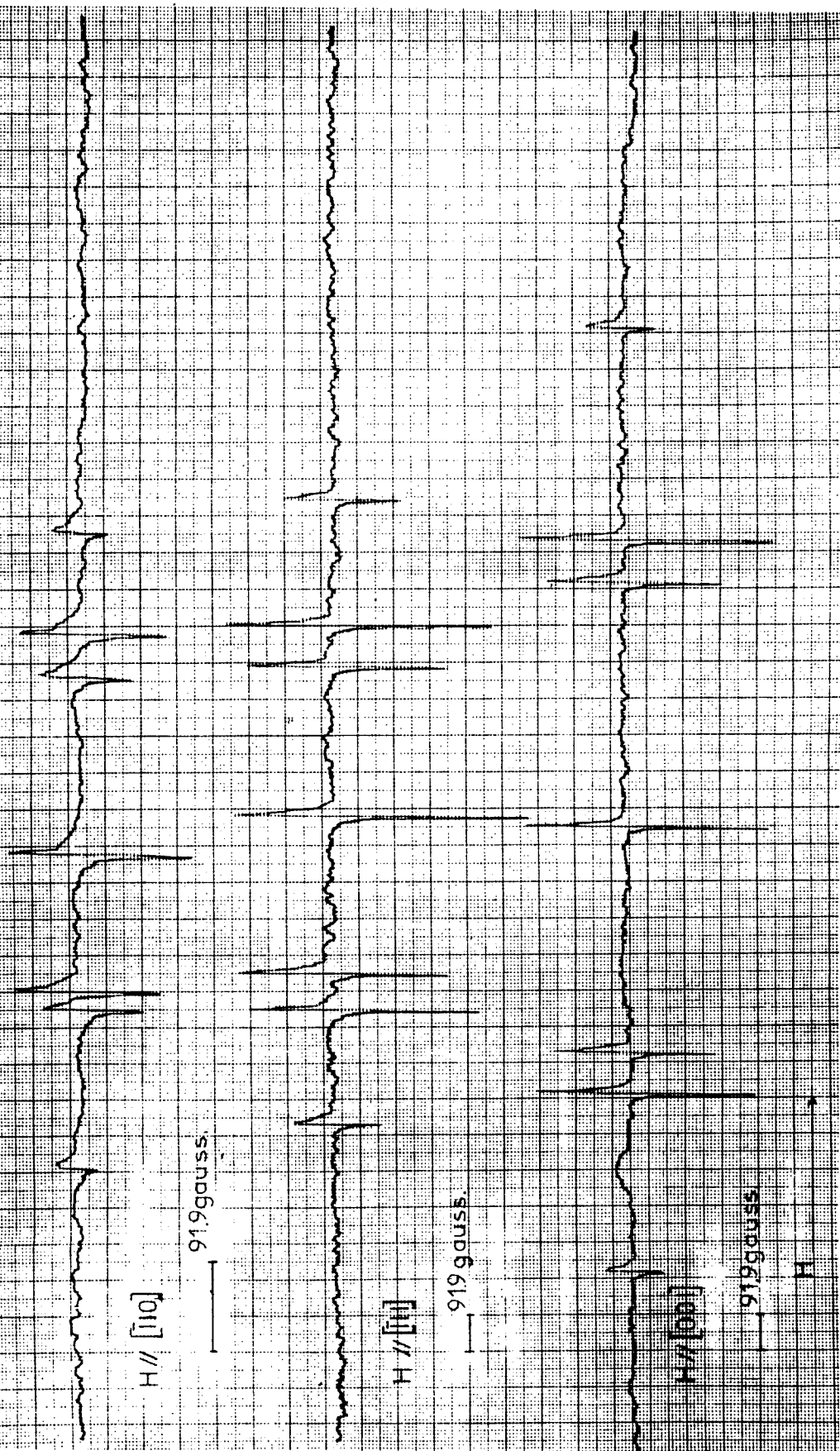
T A B L A III

Coeficientes spin-red relacionados con tensión y deformación de Gd^{3+} : Ce O₂ .

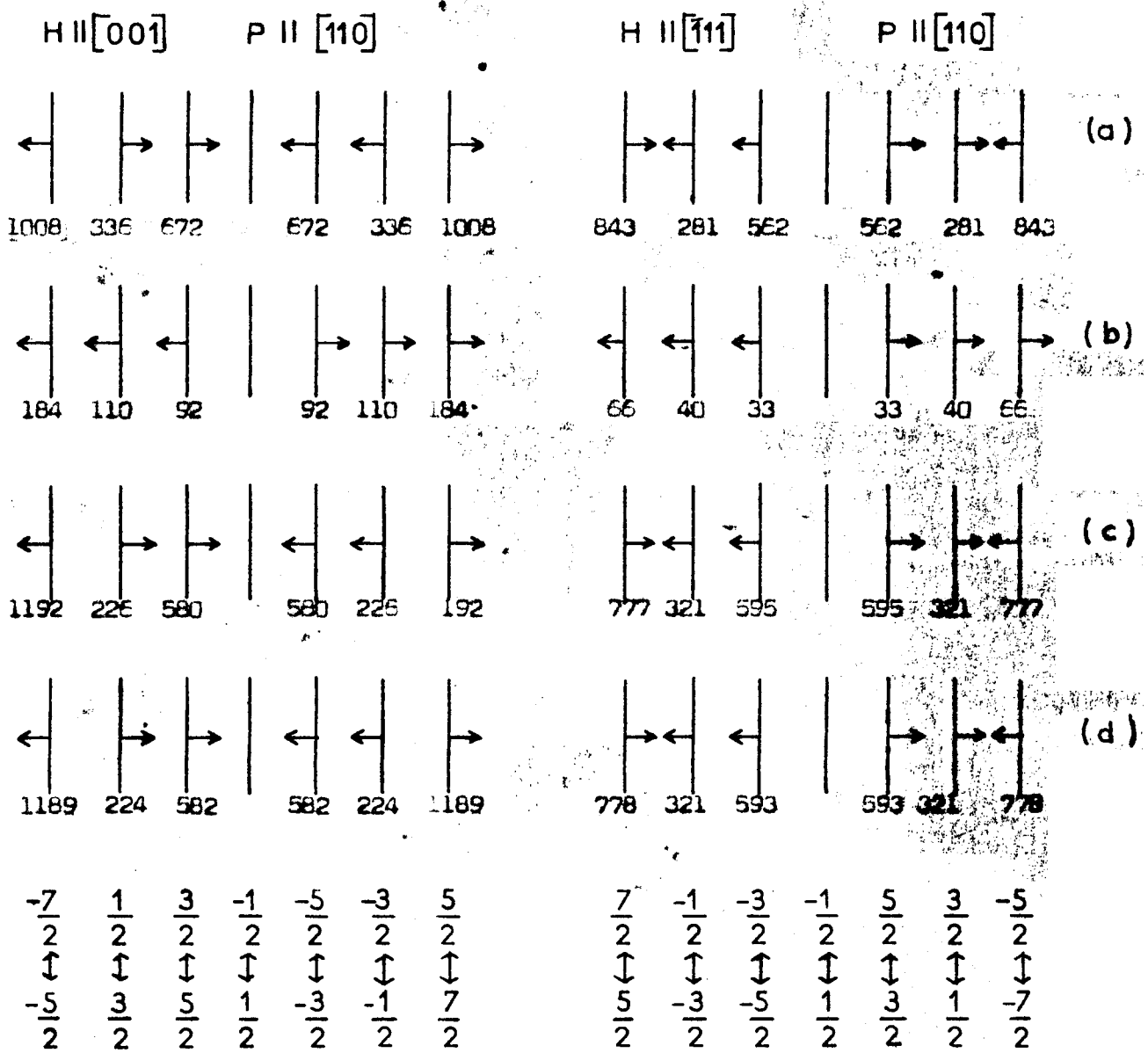
| T°K | $C_{3g}^{(2)}$ ($10^{-12} \frac{cm}{dina}$) | $G_{3g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(2)}$ ($10^{-12} \frac{cm}{dina}$) | $G_{5g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{1g}^{(4)}$ ($10^{16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{1g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{3g}^{(4)}$ ($10^{16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{3g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(4)}$ ($10^{16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{5g}^{(4)}$ (cm^{-1}) |
|-----|--|---------------------------------|--|---------------------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 290 | -0.0867±0.0010 | -0.226±0.003 | 0.0101±0.0013 | 0.0081±0.0010 | 0.80±0.07 | 4.7±0.4 | -1.0±0.25 | -2.6±0.6 | 6.5±0.7 | 5.2±0.6 |
| 155 | -0.0814±0.0016 | -0.220±0.004 | 0.0000±0.0020 | 0.0000±0.0015 | 0.69±0.12 | 4.1±0.7 | -0.6±0.5 | -1.6±1.3 | 8.5±1.4 | 7.0±1.2 |
| 100 | -0.0787±0.0016 | -0.216±0.004 | -0.0045±0.0020 | -0.0038±0.0015 | 0.65±0.12 | 4.0±0.7 | -1.0±0.5 | -2.7±1.3 | 8.5±1.4 | 4.7±1.2 |
| 55 | -0.0778±0.0016 | -0.214±0.004 | -0.0073±0.0020 | -0.0062±0.0015 | 0.63±0.12 | 3.9±0.7 | -1.1±0.5 | -3.0±1.3 | 6.1±1.4 | 5.2±1.2 |
| 4 | -0.0787±0.0016 | -0.217±0.004 | -0.0090±0.0020 | -0.0076±0.0015 | | | | | | |

Figura 10: Espectro de RPE de $\text{Gd}^{3+} : \text{CeO}_2$ en las tres direcciones principales con el campo magnético H_0 en el plano (110).

Gd^{3+}
 GeO_2
 $T = 240^\circ K$

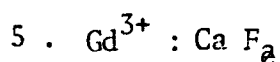


- Figura 11: Corrimientos en miligauss de las transiciones de estructura fina de $Gd^{3+} : Cd F_2$ para una tensión de 100 kgr/cm^2 según $\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$ para $H || \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$ y $H || \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$.
- a) Contribución al corrimiento de los términos de segundo orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
 - b) Contribución al corrimiento de los términos de cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
 - c) Corrimientos de las líneas de estructura fina por efecto de la contribución de los términos de segundo y cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
 - d) Corrimientos observados en los experimentos.



$Gd^{3+} : CdF_2 \quad T=290^\circ K$

Como vemos en la figura la contribución de cuarto orden es pequeña comparada con la de segundo orden, por lo que el error en los coeficientes de cuarto orden es grande. Las constantes elásticas de Ca F_2 han sido medidas en función de la temperatura por Alterovitz et al., lo que permitió calcular los coeficientes spin-red relacionados con la deformación. Las constantes elásticas usadas están dadas en la Tabla II. En la Tabla IV están dados los coeficientes spin-red de segundo y cuarto orden relacionados con tensión y deformación en función de la temperatura.



La muestra de $\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2$ fue provista por Optovac Inc. conteniendo aproximadamente 0.1 at % de iones de Gd^{3+} ubicados especialmente en posiciones cúbicas. Se midió en dos muestras clivadas de manera que la presión se aplica en una con $P // \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} \\ 001 \end{smallmatrix} \right]$ y en la otra con $P // \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} \\ 110 \end{smallmatrix} \right]$ a fin de comparar los resultados. Las líneas tienen aproximadamente 8 gauss de ancho en todo el rango de T medido (4.2 - 290 K). Se observaron todas las transiciones de estructura fina, salvo las transiciones $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$ y $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ con $H // \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} \\ 110 \end{smallmatrix} \right]$ lo que hizo necesario tener en cuenta la corrección de 2° orden calculada en el Apéndice C.

Los corrimientos para las tres direcciones se muestran en la Fig. 12 para $T = 290^\circ\text{K}$ con $P = 100 \frac{\text{Kgr}}{\text{cm}^2}$.

En la Tabla V se tabularon los valores de los coeficientes spin-red dependientes de tensión en función de T. Usando las constantes elásticas medidas por Ho y Ruoff y dadas en la Tabla II, obtuvimos los coeficientes spin-red dependientes de la deformación tabulados en la Tabla V. Los valores medidos para ambas muestras difieren en menos del 1% en el caso del coeficiente tetragonal de 2° orden y en un 10% para $B \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} \\ 001 \end{smallmatrix} \right]$ que es la combinación lineal

T A B L A IV

Coefficientes spin-red relacionados con tensión y deformación de Cd F₂

| T°K | $C_{3g}^{(2)}$ ($10^{-12} \frac{cm}{dina}$) | $G_{3g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(2)}$ ($10^{-12} \frac{cm}{dina}$) | $G_{5g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{1g}^{(4)}$ ($10^{-16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 \cdot G_{1g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{3g}^{(4)}$ ($10^{-16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{3g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(4)}$ ($10^{-16} \frac{cm}{dina}$) | $10^4 G_{5g}^{(4)}$ (cm^{-1}) |
|-----|--|---------------------------------|--|---------------------------------|--|--|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 290 | -0.210±0.003 | -0.243±0.004 | -0.265±0.015 | -0.0576±0.0030 | 0.47±0.28 | 1.5±0.9 | -4.0±2.5 | -4.6±2.9 | 4.6±9.0 | 1±2 |
| 200 | -0.193±0.003 | -0.230±0.004 | -0.302±0.015 | -0.0690±0.0030 | | | | | | |
| 90 | -0.175±0.003 | -0.214±0.004 | -0.350±0.015 | -0.0832±0.0030 | | | | | | |
| 55 | -0.172±0.003 | -0.211±0.004 | -0.355±0.015 | -0.0852±0.0030 | | | | | | |
| 4 | -0.171±0.003 | -0.210±0.004 | -0.356±0.015 | -0.0858±0.0030 | | | | | | |

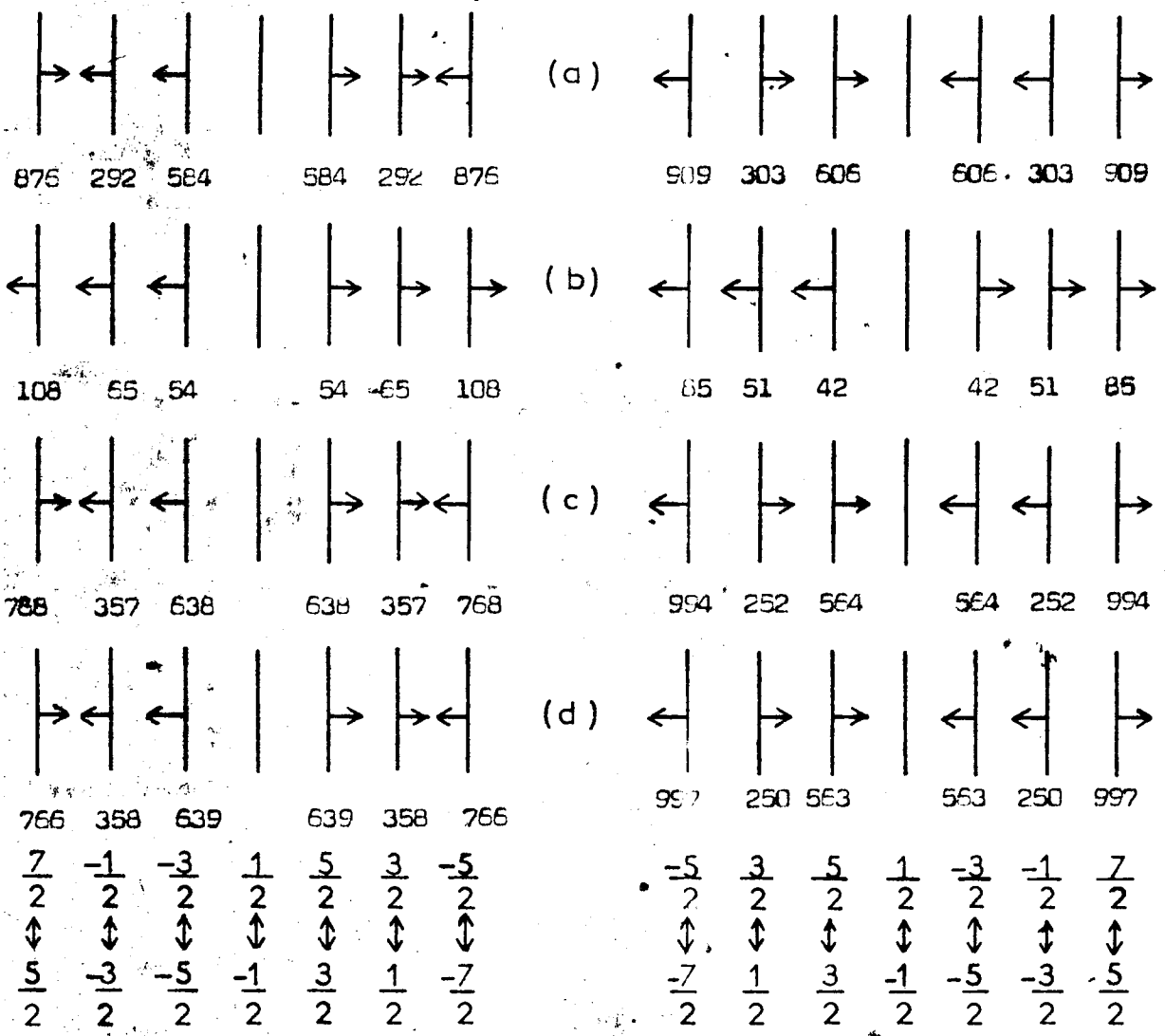
- Figura 12: Corrimientos en miligauss de las transiciones de estructura fina de $Gd^{3+} : Ca F_2$ para una tensión de 100 kgr/cm^2 según $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ para $H \parallel \left[\begin{smallmatrix} \bar{0} & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right]$ y $H \parallel \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right]$
- Contribución al corrimiento de los términos de segundo orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
 - Contribución al corrimiento de los términos de cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
 - Corrimientos de las líneas de estructura fina por efecto de la contribución de los términos de segundo y cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
 - Corrimientos observados en los experimentos.

H || $[\bar{1}\bar{1}1]$

P || $[110]$

H || $[001]$

P || $[110]$



$Gd^{3+} : CaF_2$ $T = 290^\circ K$

T A B L A V

Coefficientes spin-red relacionados con tensión y deformación de Gd^{3+} ; Ca F₂

| T°K | $G_{3g}^{(2)}$ $(10^{-12} \frac{cm}{dina})$ | $G_{3g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(2)}$ $(10^{12} \frac{cm}{dina})$ | $G_{5g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $C_{1g}^{(4)}$ $(10^{16} \frac{cm}{dina})$ | $10^4 G_{1g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{3g}^{(4)}$ $(10^{16} \frac{cm}{dina})$ | $10^4 G_{3g}^{(4)}$ (cm^{-1}) | $C_{5g}^{(2)}$ $(10^{16} \frac{cm}{dina})$ | $10^4 G_{5g}^{(2)}$ (cm^{-1}) |
|-----|--|-------------------------------|---|-------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| 290 | -0.194±0.003 | -0.228±0.004 | -0.277±0.008 | -0.0936±0.0030 | 0.7±0.25 | 1.7±0.6 | -0.85±0.85 | -1.0±1.0 | 7.1±3.5 | 2.4±1.2 |
| 200 | | | -0.303±0.008 | -0.1053±0.0030 | | | | | | |
| 145 | -0.176±0.003 | -0.215±0.004 | -0.318±0.008 | -0.1126±0.0030 | | | | | | |
| 90 | -0.171±0.003 | -0.212±0.004 | -0.327±0.008 | -0.1174±0.0030 | | | | | | |
| 55 | -0.167±0.003 | -0.208±0.004 | -0.321±0.008 | -0.1159±0.0030 | | | | | | |
| 4 | -0.165±0.003 | -0.205±0.004 | -0.324±0.008 | -0.1173±0.0030 | | | | | | |

de los coeficientes de cuarto orden dada en (24).

Los valores medidos a 77°K por Calvo et al. para los coeficientes de 2° orden para esta muestra están en excelente acuerdo con los valores obtenidos por nosotros a esta temperatura. Sin embargo era necesario medir en Gd^{3+} Ca F₂ para poder separar la contribución de los coeficientes de cuarto orden y estudiar la variación con T de los coeficientes de 2° orden.

6 . Gd^{3+} : Sr 0

Un cristal de Gd^{3+} : Sr 0 nos fue proporcionado por el Dr. M. Abraham del Oak Ridge National Laboratory. Se obtuvieron dos muestras, una en la que la presión se aplicó según $\begin{bmatrix} 001 \\ _ _ \end{bmatrix}$. La otra fue convenientemente pulida de manera que la presión se aplicó según la dirección $\begin{bmatrix} 110 \\ _ _ \end{bmatrix}$. Las líneas de estructura fina que se pudieron medir están dadas en la Fig. 13. El ancho de las mismas era de aproximadamente 4 gauss, pero lamentablemente el espectro contiene líneas de RPE correspondientes a otras impurezas que no permitieron realizar mediciones en todas las transiciones, ya que no fue posible resolverlas. Todas las medidas se hicieron a temperatura ambiente, pues a bajas temperaturas el espectro de RPE es mucho más complicado debido al gran número de líneas que aparecen. A fin de verificar y a la vez disminuir el error de los parámetros del campo eléctrico cristalino de cuarto y sexto orden se midieron B_4 y B_6 .

Usando el Hamiltoniano dado en (2) tenemos que:

$$\begin{aligned}
 H // \begin{bmatrix} 001 \\ _ _ \end{bmatrix} & \quad H_{\text{cub}} = B_4 O_4^0 + B_6 O_6^0 \\
 H // \begin{bmatrix} 111 \\ _ _ \end{bmatrix} & \quad H_{\text{cub}} = - \frac{2}{3} B_4 O_4^0 + \frac{16}{9} B_6 O_6^0 \\
 H // \begin{bmatrix} 110 \\ _ _ \end{bmatrix} & \quad H_{\text{cub}} = - \frac{1}{4} B_4 O_4^0 - \frac{13}{8} B_6 O_6^0
 \end{aligned} \tag{25}$$

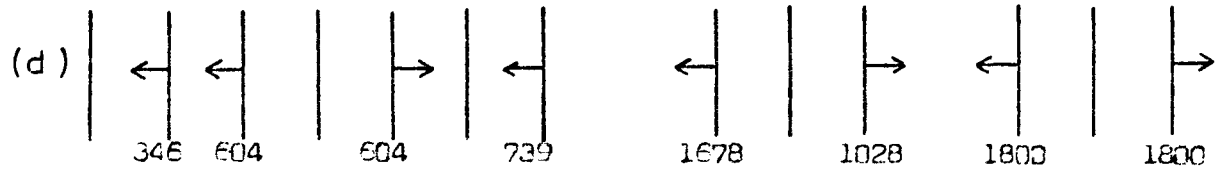
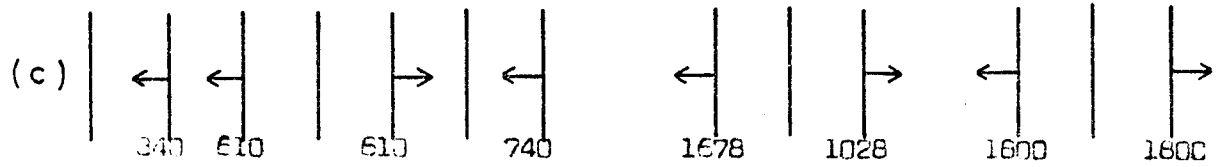
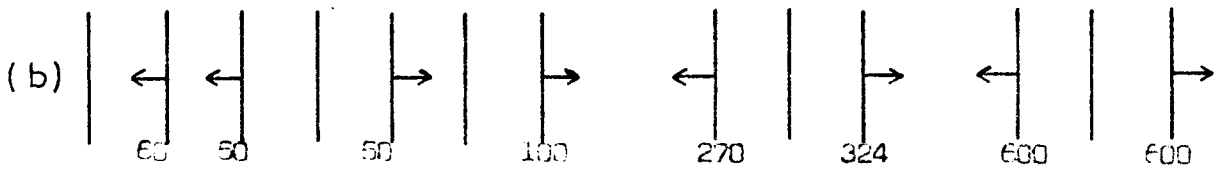
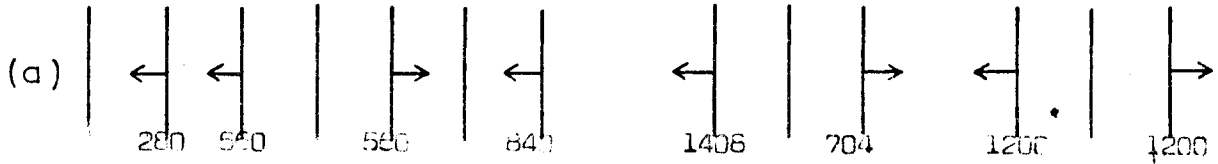
Figura 13: Corrimientos en miligauss de las **transiciones de estructura fina** medidas de Gd^{3+} : Sr O para una tensión de 100 kgr/cm^2 según $\begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$, para las tres direcciones principales.

- a) Contribución al corrimiento de los términos de segundo orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- b) Contribución al corrimiento de los términos de cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- c) Corrimientos de las líneas de estructura fina por efecto de la contribución de los términos de segundo y cuarto orden del Hamiltoniano spin-red (calculado).
- d) Corrimientos observados en los experimentos.

H || [001]
P || [100]

H || [111]
P || [110]

H || [110]
P || [110]



| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|----------------|----------------|----------------|--|----------------|----------------|----------------|
| | $-\frac{5}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ |
| | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow | | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow | | \updownarrow | \updownarrow | \updownarrow |
| | $\frac{7}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{5}{2}$ | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | | $-\frac{5}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| | $\frac{7}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{5}{2}$ | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | | $\frac{7}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | | $\frac{7}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ |

³⁺Gd : SrO T=290°K

La línea de estructura fina correspondiente a la transición $-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{7}{2}$ se determinó haciendo una experiencia a He líquido (Boatner et al.) y así quedó definido el signo de los parámetros B_4 y B_6 .

Con $b_4 = 60 B_4$ y $b_6 = 1260 B_6$ obtuvimos, usando para la medición de campo magnético un gaussímetro comercial tipo Robinson, los siguientes valores de los parámetros de campo cúbico ($T = 290^\circ\text{K}$):

$$b_4 = (-4.75 \pm 0.01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (26)$$

$$b_6 = (0.85 \pm 0.01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Estos resultados fueron obtenidos para $H // \left[\begin{smallmatrix} 001 \\ \hline \end{smallmatrix} \right]$ y verificados para las otras dos direcciones, estando en buen acuerdo con datos obtenidos anteriormente (Kolopus et al.) pero el error ha sido disminuído en un factor cinco.

Los valores obtenidos para el coeficiente tetragonal de 2º orden y para la contribución de cuarto orden, cuando la presión es aplicada según la dirección $\left[\begin{smallmatrix} 001 \\ \hline \end{smallmatrix} \right]$ y los obtenidos con $H // \left[\begin{smallmatrix} 001 \\ \hline \end{smallmatrix} \right]$ y $P // \left[\begin{smallmatrix} \bar{1}10 \\ \hline \end{smallmatrix} \right]$ están comprendidos dentro del error de medición, lo cual asegura que ambas muestras están bien orientadas.

Únicamente fue posible en este caso determinar los dos coeficientes de segundo orden y el coeficiente hidrostático de cuarto orden debido a la imposibilidad de medir en todas las líneas de resonancia.

Los coeficientes relacionados con tensión medidos son:

$$\begin{aligned} C_{3g}^{(2)} &= (1.77 \pm 0.15) 10^{-13} \text{ cm/dina} \\ C_{5g}^{(2)} &= (-6.7 \pm 1.0) 10^{-13} \text{ cm/dina} \\ C_{1g}^{(4)} &= (1.0 \pm 0.45) 10^{-16} \text{ cm/dina} \end{aligned} \quad (27)$$

Las constantes elásticas usadas para obtener los coeficientes spin-red dependientes de la deformación fueron medidas en tres trabajos distintos. Como existe cierta dispersión entre los valores, tomamos el promedio, pues no tenemos ningún criterio para darles peso distinto. Los valores medidos son los dados a continuación:

| $(C_{11} + 2 C_{12}) 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ | $(C_{11} - C_{12}) 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ | $C_{44} 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ | |
|--|--|-----------------------------------|-----|
| 26.4 ± 2.1 | 12.8 ± 0.4 | 5.6 ± 0.2 | (1) |
| 24.8 ± 1.2 | 11.9 ± 0.7 | 5.9 ± 0.1 | (2) |
| $25.8 \pm ?$ | $11.9 \pm ?$ | $5.3 \pm ?$ | (3) |
| 25.7 | 12.2 | 5.6 | (4) |

(1) P.R. Son et al.

(2) D.L. Johnston et al.

(3) F. Michard et al.

(4) Promedio

Usando los valores dados en (4) obtuvimos los coeficientes $G_{ig}^{(n)}$ para temperatura ambiente:

$$G_{3g}^{(2)} = 0.21 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$$

$$G_{5g}^{(2)} = -0.38 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

$$G_{1g}^{(4)} = (2.5 \pm 1.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Con el fin de tener un panorama más completo de los coeficientes spin-red medidos hasta este momento es conveniente agruparlos. Con este criterio se dan las Tablas VI y VII donde están dados los coeficientes de segundo y cuarto orden y además se indica en ellas en qué trabajo ha sido medido cada

T A B L A VI

| | $G_{3g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | $G_{5g}^{(2)}$ (cm^{-1}) | T °K | Referencias |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------|-------------|
| Th O ₂ : Gd ³⁺ | -0.0155±0.0025 | -0.074±0.004 | 4.2 | (a) |
| Ce O ₂ : Gd ³⁺ | -0.217 | -0.0076 | 4.2 | (a) |
| Ca F ₂ : Gd ³⁺ | -0.205±0.0010 | -0.117±0.007 | 4.2 | (a) |
| Gd F ₂ : Gd ³⁺ | -0.210±0.010 | -0.086±0.006 | 4.2 | (a) |
| Ca F ₂ : E _u ²⁺ | -0.22±0.05 | -0.39±0.03 | 290 | (b,c) |
| S _r F ₂ : E _u ²⁺ | -0.27±0.04 | -0.30±0.03 | 290 | (b) |
| Ea F ₂ : E _u ²⁺ | -0.28±0.04 | -0.19±0.03 | 290 | (b) |
| Ca O : Gd ³⁺ | 0.095±0.010 | -0.40±0.04 | 1.4 | (c) |
| Sr O : Gd ³⁺ | 0.21±0.02 | -0.38±0.06 | 290 | (a) |

(a) Este trabajo

(b) Hopson et al.

(c) Calvo R., Isaacson R.A. y Sroubek Z.

T A B L A VII

| | $10^4 G_{fg}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $10^4 G_{3g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $10^4 G_{5g}^{(4)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | T °K | Referencias |
|--|--|--|--|------|-------------|
| Th O ₂ : Gd ³⁺ | 4.1±0.3 | -3.1±0.6 | 4.0±0.6 | 290 | (a) |
| Ce O ₂ : Gd ³⁺ | 4.7 | -2.6 | 5.2 | 290 | (a) |
| Ca F ₂ : Gd ³⁺ | 1.7±0.6 | -1.0±1.0 | 2.4±1.2 | 290 | (a) |
| Cd F ₂ : Gd ³⁺ | 1.5±0.9 | -4.6±2.9 | 1±2 | 290 | (a) |
| Ca F ₂ : E _U ²⁺ | 2.7±0.2 | | | 290 | (b) |
| Sr F ₂ : E _U ²⁺ | 2.4±0.2 | | | 290 | (b) |
| Ba F ₂ : E _U ²⁺ | 1.3±0.2 | | | 290 | (b) |
| Ca O : Gd ³⁺ | 3.0 | | | 1.4 | (c) |
| Sr O : Gd ³⁺ | 2.5±1.2 | | | 290 | (a) |

(a) Este trabajo

(b) Hurren et al.

(c) Calvo R., Isaacson R.A. y Sroubek Z.

coeficiente. Podemos ver que los coeficientes spin-red tienen una dada sistemática en sus signos, de acuerdo a la coordinación de la red en la que la impureza está incorporada.

El coeficiente tetragonal de segundo orden $G_{3g}^{(2)}$ es negativo para Gd^{3+} y Eu^{2+} en redes con coordinación cúbica; en cambio es positivo para Gd^{3+} en redes con coordinación octaédrica. El coeficiente trigonal de segundo orden, $G_{5g}^{(2)}$, es negativo en ambas coordinaciones.

Es interesante señalar que los signos de los coeficientes spin-red de segundo orden para iones del grupo de las tierras raras (Gd^{3+}), en redes con coordinación octaédrica (Ca O y Sr O) son los mismos que para iones del grupo del hierro (Mn^{2+} y Fe^{3+}) en redes de la misma coordinación (MgO y Ca O) (Feher E.R. y Calvo et al.). Sería interesante poder comprobar esta aparente sistemática midiendo los coeficientes spin-red de iones del grupo del hierro (Cr^{+} , Mn^{2+} y Fe^{3+}) en redes con coordinación cúbica a fin de poder compararlos con los coeficientes del grupo de tierras raras.

En la Tabla VII se observa también una sistemática en los signos de los coeficientes de cuarto orden. El coeficiente hidrostático es positivo en todos los casos, independientemente del ión (Gd^{3+} , ó Eu^{2+}) y de la coordinación. Solo se pudieron medir los coeficientes tetragonales y trigonales de cuarto orden para redes con coordinación cúbica, encontrándose que los primeros son negativos y los segundos positivos.

7 . Discusión de Errores

Haremos un análisis de errores aplicable a cada uno de los casos por nosotros estudiados. Primeramente consideraremos aquellos errores "Sistemáticos" que deben tenerse en cuenta cuando damos los valores absolutos de los coeficientes spin-red (por ej. el valor del coeficiente tetragonal de 2° orden de $Gd^{3+} : Th O_2$ a $T = 290^{\circ}K$) pero que no es necesario considerar cuando nos interesa medir la variación de un coeficiente con la temperatura para la misma muestra en iguales condiciones de trabajo (por ej. la diferencia entre los coeficientes tetragonales de 2° orden de $Gd^{3+} : Th O_2$ a $T = 4,2$ y $290^{\circ}K$).

Las posibles causas de error que integran este grupo son:

- a) Presión mal aplicada
- b) Rozamiento
- c) Paralelismo del imán respecto al sistema de presiones
- d) Medición del área de la muestra
- e) Calibración de las pesas
- f) Corrimiento en frecuencia al aplicar la presión
- g) Calibración del campo magnético.

a) Cuando hablamos de presión mal aplicada nos referimos a que esta no se ejerce en la dirección deseada y puede deberse a:

- i) Las bases de la muestra donde se aplica la presión no son paralelas.
- ii) Muestra mal orientada.
- iii) El sistema de presiones no está alineado con la muestra

i) - El paralelismo de las bases de la muestra se verificó en todos los casos usando un microscopio con aumento X 100 provisto con un reticulado conveniente; podemos asegurar así que el error en el paralelismo es menor que 0.5° .

ii) - Todas las muestras usadas salvo la del SrO clivan según planos (111) y la intersección de dos planos (111) definen una dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \end{smallmatrix} \right]$, lo que evita la necesidad de pulirlas salvo sus bases, eliminando así un posible error en la orientación. En el caso del SrO, que cliva según planos (100) queda definida una dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]$, de manera que cuando es necesario aplicar presiones en la dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \end{smallmatrix} \right]$ hay que pulir la muestra convenientemente. Para verificar que la muestra estaba bien orientada se usaron dos métodos: uno consistió en sacar una placa de rayos X con lo cual obtuvimos en un diagrama tipo Laue la orientación de la muestra con un error menor que 2° y el segundo consistió en comparar los resultados obtenidos para los corrimientos con presiones de las líneas de resonancia para una muestra orientada según $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \end{smallmatrix} \right]$ con el campo magnético paralelo a la dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ con los corrimientos en una muestra orientada según la dirección $\left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ definida por dos caras de cli- vaje (100). Se verificó la orientación usando los dos métodos, comprobándose siempre que en el segundo caso los valores obtenidos estaban dentro del error de medición.

iii) - La alineación del sistema de presiones se ha detallado anteriormente.

. Tomando una serie de cuidados el error de alineación del mismo puede ser despreciable, ya que podemos centrar el sistema de aproximadamente 1 metro de longitud dentro del mm ($\alpha = 0.001 \approx 5'$).

b) - Rozamiento: como es necesario poder hacer vacío en el sistema de presio- nes la varilla que las transmite ((4) Fig. 3) pasa a través de un o-ring.

Este da origen a un cierto rozamiento que hace que la presión que se transmite a la muestra sea menor a la correspondiente a las pesas colocadas en la plata- forma de carga ((1) Fig. 3). Para disminuir el rozamiento se llegó a un com- promiso entre la pérdida de vacío y el roce. Este rozamiento se midió con una balanza; pesando la carga que se transmite se encontró que en muestras condi-

ciones de trabajo el rozamiento era del orden del 3%, esta medida se hizo varias veces durante el transcurso de los diferentes experimentos encontrándose que los valores obtenidos para el rozamiento están entre el 2 y 4%, es decir que el error debido al mismo se corrige dentro del 1% teniendo en cuenta que la presión transmitida es un 3% menor que la aplicada en la plataforma de carga.

c) - Paralelismo del imán: Es necesario que la base del electroimán sea paralela a la cabeza de presiones ((13) en Fig. 3)para lo cual se niveló el imán mejor que 10' de grado.

d) - Medición del área de las muestras: Se miden las muestras con un micrómetro que nos permite leer 0.002 mm, de manera que el error de medición es el área de una muestra típica que tiene 1 mm de lado es menor que el 3% .

e) - Pesas: Las pesas están calibradas con un error menor que un gramo, siendo las más chicas de 1 Kgr con lo que el error es $< 1\%$.

f) - Corrimiento de frecuencia: Cuando se aplica presión la cavidad resonante se deforma resonando entonces a una frecuencia menor, que produce un corrimiento de las líneas de RPE. En nuestro sistema este corrimiento en todos los casos es menor al corrimiento por presiones, pero de cualquier manera este efecto se eliminó de la siguiente manera: Cuando es posible medir los pares de líneas de estructura fina ($\pm M \leftrightarrow \pm M \pm 1$), este efecto se compensa pues el cambio de frecuencia da origen a un corrimiento igual para todas las líneas; a su vez las líneas de cada par se corren una hacia campo alto y otra hacia campo bajo, lo que hace que tomando el promedio de los desplazamientos de ambas líneas el efecto por cambio de frecuencia se anule. Cuando esto no es posible, un método es fijar la frecuencia con el control automático de frecuencia (AFC) a una cavidad externa de alto Q que no se ve afectada por las presiones. Otra posibilidad es embeber el cuarzo que sirve de soporte de la muestra .

en una substancia que dé una sola línea de RPE intensa y medir los corrimientos de esas líneas cuando se carga y descarga; nosotros usamos brea con la cual cubrimos la parte lateral del cilindro de cuarzo y comprobamos así que para nuestro sistema los corrimientos de las líneas de resonancia por cambio de frecuencia de la cavidad son de $0.05 \pm 0.01 \text{G}/100 \text{ Kg./cm}^2$. En todos los casos el corrimiento por frecuencia fue corregido.

g) - Calibración del campo magnético: El "Fieldial" es un equipo que nos permite barridos lineales de campo magnético en pasos que van desde 0.25 a 40.000 gauss en tiempos de 0.5 a 100 minutos y da un voltaje de salida proporcional a ΔH para el registrador, es decir pone directamente el barrido del campo magnético ΔH que deseamos en el registrador. Para hacer despreciable el error en la calibración de estos barridos de campo magnético se los calibró previamente con un fluxímetro de RMN. Esta calibración se hizo para un barrido ΔH de 10 KG de manera que el error de calibración es muy pequeño. Como para pasar a barridos menores lo único que se varía es un potenciómetro que introduce un error menor que el 1%. el error de calibración del campo es despreciable.

Errores casuales

Los errores que deben tenerse en cuenta cuando nos interesa comparar valores medidos en iguales condiciones de trabajo para una misma muestra son:

- a) Calibración del papel del registrador en gauss.
- b) Error de lectura en los corrimientos de las líneas de resonancia por la presión aplicada.

a) - Calibración del papel registrador en gauss: Los corrimientos se midieron sobre el registrador previamente calibrado en campo magnético (gauss). La señal de RPE se grafica en un registrador X-Y de 250 x 180 mm con y sin presión aplicada. Se usa un barrido de campo magnético de manera tal que el ancho de la

línea es del orden de 80 mm. El error debido a la calibración del papel en función del campo magnético es el de la lectura del espacio que ocupa el barrido ΔH ; este se puede definir mejor que 1 mm, por lo tanto el error es $< 1/250 = 0.4\%$. Este error puede no ser tenido en cuenta en el caso de medidas relativas para lo cual hay que dejar fija la calibración registrador-campo magnético para todas las mediciones y únicamente tendrá que ser tomado en cuenta cuando demos los valores absolutos de los coeficientes spin-red.

b) - El error que inevitablemente debe tenerse en cuenta cuando se comparan valores obtenidos en las mismas condiciones, es el que se comete cuando se miden los corrimientos de las líneas de resonancia. La definición de los centros de las líneas entre los cuales se mide el corrimiento es mejor que 1 mm y por lo tanto el error depende del corrimiento debido al efecto de presiones; los corrimientos medidos están comprendidos entre un décimo y un ancho de línea; por lo tanto el error para una medida es:

$$\epsilon_{0/0} = \frac{\sqrt{(1)^2 + (1)^2}}{\text{corrimiento}} \cdot 100$$

Los corrimientos típicos como dijimos son entre 8 y 80 mm; el error porcentual para una sola medida debido al error de lectura es entre el 2 y el 20%, que disminuye haciendo varias medidas; para cada línea de RPE se hicieron entre 10 y 100 según los casos.

Resumiendo, los errores que deben considerarse cuando se dan los valores absolutos de los corrimientos de las líneas son:

| | | |
|---------------------|------------|--|
| Error de rozamiento | $\leq 1\%$ | una vez hecha la corrección señalada anteriormente |
| E área | $\leq 3\%$ | |
| E pesas | $\leq 1\%$ | |

E calibración papel-campo magnético $\leq 4\%$

E calibración campo-magnético $\leq 1\%$

El error debido a que la presión no es aplicada en la dirección correcta y que el campo magnético no es perfectamente perpendicular al sistema de presiones se traduce un error que no es mayor a 1° . Para dar una idea de cual es la importancia de un error de este tipo calculamos cual sería la diferencia de medir en una muestra con $P \parallel \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{array} \right]$ y $H \parallel \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{array} \right]$ ($\psi = 0^\circ$ en la Fig. 5) y la de medir en otra con $H \parallel \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{array} \right]$ y $\psi = 1^\circ$; para los cinco casos medidos por nosotros es menor que el 1% . Por lo tanto además del error de medida tenemos un error del orden del 3% debido a las causas enumeradas anteriormente, para un caso típico no general.

CAPITULO IV

CALCULO DE LOS MECANISMOS IONICOS QUE CONTRIBUYEN A LOS COEFICIENTES SPIN-RED.

1 - Introducción.

En este capítulo calcularemos los posibles mecanismos iónicos que contribuyen a los coeficientes spin-red, pero solo a la parte estática de los mismos y dejaremos para el próximo capítulo los posibles mecanismos responsables de la variación de los coeficientes con la temperatura.

Primero 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 los iones del grupo de las tierras raras con capas semillenas. 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 consideraron varios mecanismos propuestos por otros autores, que incluyen interacción spin-órbita, spin-spin y también correcciones por covalencia 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 sí por el campo eléctrico cristalino. Sin embargo y a pesar de que también se han realizado numerosos trabajos teóricos 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 Wybourne (1966) constituye un aporte muy importante, pues a pesar de que al tratar de explicar el desdoblamiento de Gd^{3+} : $La (C_2H_5 SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ obtuvo un valor de signo opuesto y magnitud doble

que el valor experimental, lo fundamental, a nuestro entender, es que mostró cual es el camino que se debe seguir para tratar de resolver el problema. El tuvo en cuenta ocho mecanismos distintos que pueden dar contribución, que incluyen 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:

$$H_f = H_e + H_{so} + \alpha L(L + 1) + H_{soo} + H_{ss} \quad (29)$$

donde

H_f es el Hamiltoniano del ión libre

H_e es el término de repulsión coulombiano que se escribe como:

$$H_e = \sum_{i < j} e^2 / r_{ij}$$

$H_{so} = \xi (4f^7) \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$ es el término del Hamiltoniano que da cuenta de la interacción spin-órbita

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

$H_{soo} = \lambda' \bar{L} \bar{S}$ representa la parte que da cuenta de la interacción del spin de un electrón con la órbita del otro, y por último H_{ss} es la interacción spin-spin que puede escribirse como:

$$H_{ss} = -\rho \left[(\bar{L} \cdot \bar{S})^2 + \frac{1}{2} (\bar{L} \cdot \bar{S}) - \frac{1}{3} L(L + 1) S(S + 1) \right]$$

obtuvieron las funciones de onda del ión libre con la única aproximación que significa usar un Hamiltoniano como (29). Cuando se tiene en cuenta el campo cristalino J y M_J dejan de ser buenos números cuánticos y se puede ver que

en el caso por ellos considerado, $Gd^{3+} : Ca F_2$, 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. La aproximación que se hace es ignorar la mayoría de los estados y solo considerar los más cercanos al fundamental que son los 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 desdoblamiento del $Gd^{3+} : Ca F_2$ ubicado en posiciones cúbicas.

2 . Hamiltoniano spin-red y órbita-red.

Como vimos aplicando tensiones uniaxiales a una red con simetría cúbica se puede introducir en ella deformaciones de distintas simetrías: cúbica (hidrostática), tetragonal y trigonal.

Puede estudiarse el problema a través de un formalismo en operadores de spin conocido como Hamiltoniano spin-red, que permite expresar en una representación ficticia los efectos de la deformación del cristal sobre el ión. Los parámetros de este Hamiltoniano son proporcionales a la deformación.

Cuando el cristal es sometido a una presión uniaxial se agrega al campo eléctrico actuante sobre el ión paramagnético, campo eléctrico cúbico en nuestro caso, una componente adicional que se conoce en la literatura como acople órbita-red y que se describe por medio del Hamiltoniano órbita-red.

Necesitamos expresar para cada uno de los tres casos (cúbico, tetragonal y trigonal) 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 escribirlos; nosotros usaremos la que creemos más aceptable, pero lo único importante es definir claramente cada uno de los parámetros.

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

$$H_C = B_O^4 \left[C_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4 + C_4^{-4}) \right] + B_O^6 \left[C_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_6^4 + C_6^{-4}) \right] \quad (30)$$

donde B_O^4 y B_O^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:

$$C_q^{(K)} = \left(\frac{4\pi}{2K+1} \right)^{1/2} Y_{Kq}(\theta, \phi) \quad (31)$$

El Hamiltoniano spin-red se expresa de la siguiente manera en términos de simetría:

$$H_{SR} = \sum_{n, i, \alpha} G_i^{(n)} O_{i, \alpha}^{(n)} e_{i, \alpha} \quad (32)$$

En el caso de estados ${}^8S_{7/2}$ \underline{n} es nulo para valores mayores que 7.

Dado que las deformaciones son invariantes ante inversión temporal \underline{n} debe ser par; por otra parte \underline{n} impares corresponden a deformaciones impares ante inversión espacial y 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 RPE. 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 \underline{n} máximo se reduce a 6 por tratarse de electrones f) y podemos expresar:

$$H_{OR} = \sum_{n, i, \alpha} B_{i, \alpha}^{(n)} C_i^{(n)}(\vec{r}) \epsilon_{i\alpha} \quad (33)$$

En ambas expresiones (32), (33) 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 aquellas que transforman como la representación Γ_{1g} del grupo O_h , resulta:

$$\epsilon_{1g} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (34)$$

$$H_{SR}^{(1g)} = \{ G_{1g}^{(4)} (0_4^0 + 5 0_4^4) + G_{1g}^{(6)} (0_6^0 - 21 0_6^4) \} \epsilon_{1g} \quad (35)$$

y

$$H_{OR}^{(1g)} = \{ B_{1g}^{(4)} \left[C_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4 + C_4^{-4}) \right] + B_{1g}^{(6)} \left[C_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_6^4 + C_6^{-4}) \right] \} \epsilon_{1g} \quad (36)$$

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

$$\epsilon_{3g,\theta} = \frac{1}{4} (2 \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (37)$$

y los correspondientes Hamiltonianos son:

$$H_{SR}^{(3g,\theta)} = \{ G_{3g}^{(2)} 0_2^0 + G_{3g}^{(4)} (0_4^0 - 7 0_4^4) + G_{3g}^{(6)} (0_6^0 + 3 0_6^4) \} \epsilon_{3g,\theta} \quad (38)$$

$$H_{OR}^{(3g,\theta)} = \{ B_{3g}^{(2)} C_2^0 + B_{3g}^{(4)} \left[-\sqrt{\frac{5}{12}} C_4^0 + \sqrt{\frac{7}{24}} (C_4^4 + C_4^{-4}) \right] + B_{3g}^{(6)} \left[\sqrt{\frac{7}{8}} C_6^0 + \frac{1}{4} (C_6^4 + C_6^{-4}) \right] \} \epsilon_{3g,\theta} \quad (39)$$

c) Deformaciones trigonales: corresponden a la representación Γ_{5g} de O_h . Tomamos como en (b) una sola componente

$$\epsilon_{5g,\zeta} = \epsilon_{xy} \quad (40)$$

con lo cual

$$H_{SR}^{(5g, \zeta)} = \{ G_{5g}^{(2)} O_2^2 (s) + G_{5g}^{(4)} O_4^2 (s) + G_{5g}^{(6,a)} O_6^2 (s) + G_{5g}^{(6,b)} O_6^6 (s) \} \epsilon_{5g, \zeta} \quad (41)$$

$$H_{OR}^{(5g, \zeta)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ B_{5g}^{(2)} (C_2^{(2)} - C_2^{(-2)}) + B_{5g}^{(4)} (C_4^2 - C_4^{-2}) + B_{5g}^{(6,a)} (C_6^2 - C_6^{-2}) + B_{5g}^{(6,b)} (C_6^6 - C_6^{-6}) \} \epsilon_{5g, \zeta} \quad (42)$$

3 . 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 a los coeficientes spin-red medidos. Usamos para ello un modelo de cargas puntuales y los resultados obtenidos están dados en la tabla VIII para la coordinación cúbica ($Ca F_2$) y para la coordinación octohédrica (SrO) donde::

$$A = \frac{e^2 e_{ef} \langle r^2 \rangle}{R^3} ; \quad B = \frac{e^2 e_{ef} \langle r^4 \rangle}{R^5} ; \quad C = \frac{e^2 e_{ef} \langle r^6 \rangle}{R^7} \quad (43)$$

con:

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

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

R es la distancia impureza-anión (F^- u O^{2-}); $\langle r^n \rangle$ es el valor medio de orden n del radio de un electrón $4f$.

Los resultados dados en primer término en la tabla VIII 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.

T A B L A VIII

| 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 | $B_{3g}^{(4)}$ | $- 10 \sqrt{\frac{5}{3}} B$ | 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 |
| $B_{5g}^{(6,a)}$ | $+\frac{16}{27} \sqrt{210} i C$ | 1.088 | $B_{5g}^{(6,a)}$ | $+\frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{2}} i C$ | 1.331 |
| $B_{5g}^{(6,b)}$ | $+\frac{16}{81} \sqrt{462} i C$ | 0.531 | $B_{5g}^{(6,b)}$ | $+\frac{3}{2} \sqrt{\frac{231}{2}} i C$ | 0.872 |

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

$$\begin{aligned}
 B_{3g}^{(2)} &= \sqrt{3} B_{5g}^{(2)} \\
 B_{1g}^{(4)} &= -\frac{5}{3} B_0^4 \\
 B_{5g}^{(6,a)} &= -\sqrt{\frac{70}{3}} B_0^6 \\
 B_{1g}^{(6)} &= -\frac{7}{3} B_0^6 \\
 B_{5g}^{(4)} &= -\frac{4}{3} \sqrt{5} B_0^4 + \frac{2}{\sqrt{3}} B_{3g}^4 \\
 B_{5g}^{(6,b)} &= \frac{4}{\sqrt{33}} B_{3g}^6 + \frac{13}{9} \sqrt{\frac{42}{11}} B_0^6
 \end{aligned} \tag{44}$$

O'Hare y Donlan (1969) evaluaron los parámetros de campo cristalino del Hamiltoniano (30) a partir de datos experimentales provenientes de espectros ópticos de los multipletes excitados, obteniendo para $Gd^{3+} : Ca F_2$ los siguientes valores:

$$B_0^4 = -2160.0 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad B_0^6 = 792.85 \text{ cm}^{-1} \tag{45}$$

Usando estos datos y los valores dados para $\langle r^n \rangle$ por Freeman y Watson (1962) se evalúan por un modelo de cargas puntuales los parámetros $B_i^{(n)}$.

4. Mecanismos

Estudiaremos los distintos mecanismos que pueden dar contribución a los coeficientes spin-red. En las Tablas VI y VII se dan los valores medidos de 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 total que consideraremos, será:

$$H_T = H_{SO} + H_{SS} + H_{OR} + H_C$$

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

$$| ^8S_{7/2} \rangle = a | ^8S_{7/2} \rangle + b | ^6P_{7/2} \rangle + c | ^6D_{7/2} \rangle + d | ^6F_{7/2} \rangle + e | ^6G_{7/2} \rangle \quad (46)$$

con

$$a = 0.98624 \quad ; \quad b = 0.16358 \quad ; \quad c = - 0.01260$$

$$d = + 0.00104 \quad ; \quad e = -0.000145$$

O'Hare y Donlan (1969) calcularon la función de onda para el ión libre Gd^{3+} teniendo en cuenta (29) y considerando los 3432 estados obteniendo:

$$\begin{aligned} & 0.985997 | ^8S \rangle + 0.165008 | ^6P \rangle - 0.0124765 | ^6D \rangle + 0.00102908 | ^6F \rangle - \\ & - 0.000130846 | ^6G \rangle + 0.00001731 | ^6H \rangle - 0.00000664 | ^6I \rangle + \\ & + 0.01410 | ^4D_1 \rangle - 0.003154 | ^4D_4 \rangle + 0.000423 | ^4D_5 \rangle + \\ & + 0.01438 | ^4D_6 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (47)$$

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

Con el nombre de campo axial nos referimos al $H_{OR}(\vec{r})$.

I) Mecanismos que involucran únicamente interacción órbita-red.

El único mecanismo lineal es:

$$\langle S | H_{OR} | S \rangle \quad (48)$$

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 14 se indica los elementos de matriz no nulos correspondientes a la interacción $SO(\lambda)$ 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; acá seguiremos la notación de Wybourne para facilitar así cualquier comparación.

De la figura 14 se obtiene que mecanismos lineales en OR y lineales ó cuadráticos en SO no contribuyen a los coeficientes.

El mecanismo en menor orden de perturbaciones en SO que da contribución no nula, es uno cúbico en SO y lineal en el campo de deformación, que puede representarse de la siguiente manera:

$$\langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | B_{Kq} C_q^{(K)} | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle \quad (49)$$

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

Utilizando (46) resulta una contribución que se puede esquematizar como:

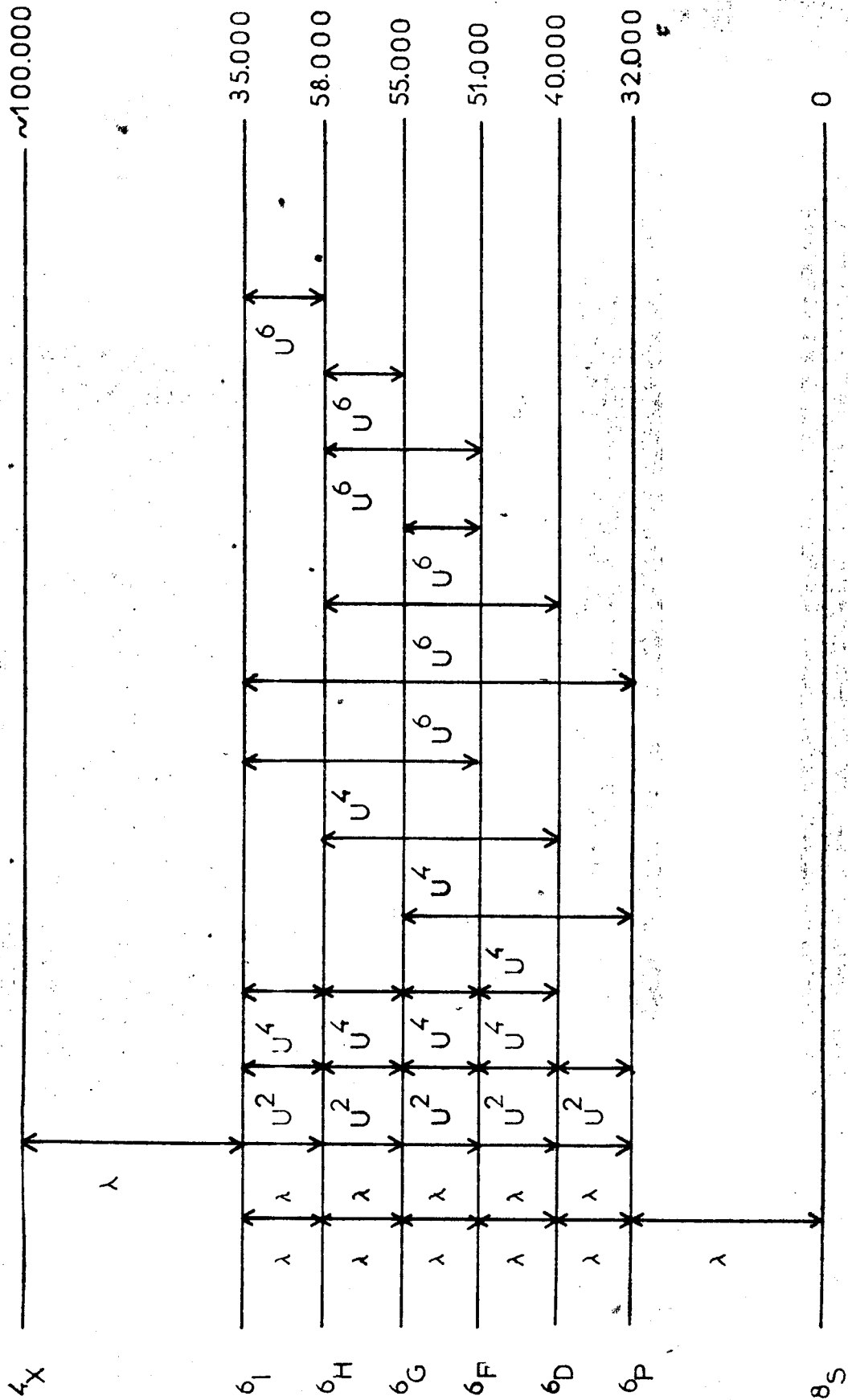
$$b c \langle {}^6D_{7/2} | B_{Kq} C_q^{(K)} | {}^6P_{7/2} \rangle \quad (50)$$

En el trabajo de Wybourne (1965) tenemos:

$$\begin{aligned} & \langle 4 f^N \alpha L S J J_z | C_q^{(K)} | 4 f^N \alpha' L' S J' J'_z \rangle = \langle f || C^{(K)} || f \rangle \cdot \\ & \cdot (-1)^{J - J_z} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J'+K} \left(\begin{matrix} [J, J'] \end{matrix} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \begin{matrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \\ & \cdot \langle f^{(N)} \alpha S L || U^{(K)} || f^N \alpha' S L' \rangle \quad (51) \end{aligned}$$

Figura 14: Se indican los elementos de matriz no nulos correspondientes a la interacción spin-órbita (λ) y a los operadores tensoriales en \vec{r} de 2º, 4º y 6º orden (U^2 , U^4 y U^6). Se dan las separaciones entre el estado fundamental 8S y los estados excitados.

$E(\text{cm}^{-1})$
 $\sim 100,000$



donde

$$\langle f \parallel C_q^{(K)} \parallel f \rangle = (-1)^\ell (2\ell + 1) \begin{pmatrix} \ell & K & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (52)$$

con $\ell = 3$ para nuestro caso;

$$\overline{[J, J']} = (2J + 1) (2J' + 1)$$

en general llamamos $\overline{[a, b, \dots]}$ = $(2a + 1) (2b + 1) \dots$

$\langle f^N \alpha S L \parallel U^{(K)} \parallel f^N \alpha' S L' \rangle$ son elementos de matriz reducidos, tabulados por Nielson y Koster (1963) y los símbolos $3j$ y $6j$ están tabulados por Rotenberg et al. (1959).

Los elementos de matriz de H_{SR} con spin efectivo S son de la forma

$$\langle S M \mid G_{Kq} O_q^K \mid S M' \rangle = G_{Kq} \cdot (-1)^{S-M} \begin{pmatrix} S & K & S \\ M & q & M' \end{pmatrix} \cdot C \quad (53)$$

donde C es una constante. Por lo tanto, mecanismos del tipo considerado en la expresión (50) 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.

5. CONTRIBUCION A COEFICIENTES DE SEGUNDO ORDEN.

Contribución a $G_{3g}^{(2)}$

Para $Gd^{3+} : Ca F_2$, usando la expresión de la Tabla VIII obtenemos:

$$B_{3g}^{(2)} = - \frac{32}{3} \cdot \frac{e^2 e_f \langle r^{-2} \rangle}{R^3} \cdot f = 20.670 f \text{ cm}^{-1} \approx 16.250 \text{ cm}^{-1} \quad (54)$$

Si queremos tener en cuenta el efecto de apantallamiento que se manifiesta en una disminución del campo eléctrico, lo que significa que el valor del parámetro $B_{3g}^{(2)}$ en el caso del grupo de iones de tierras raras esta sobrevalorado cuando se lo calcula con un modelo de cargas puntuales, es necesario corregir este valor con un coeficiente de apantallamiento, conocido en la literatura como α_2 . Quedando el parámetro $B_{3g}^{(2)}$ corregido como $(1 - \alpha_2) B_{3g}^{(2)}$. Un valor razonable para α_2 de acuerdo a datos obtenidos en la literatura es 0.7 (Burns), por lo tanto tenemos:

$$B_{3g}^{(2)} (1 - \alpha_2) \approx 4.900 \text{ cm}^{-1} \quad (55)$$

Usando los Hamiltonianos (38) y (39), los elementos de matriz de operadores de Stevens (Hutchings 1964) y definiendo el elemento reducido de $U^{(2)}$ entre las funciones de onda corregidas del estado fundamental como:

$$(\psi || U^{(2)} || \psi) = b c \langle 4 f^7 {}^6D_{7/2} || U^{(2)} || 4 f^7 {}^6P_{7/2} \rangle = 0.001863 \quad (56)$$

resulta:

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 0.143 \text{ cm}^{-1}} \quad (57)$$

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

$$(\psi || U^{(2)} || \psi) = 0.001928 \quad (58)$$

que no modifica apreciablemente el resultado, que queda:

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 0.148 \text{ cm}^{-1}} \quad (59)$$

El valor medido es:

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 0.205 \pm 0.010 \text{ cm}^{-1}} \quad (60)$$

Como podemos apreciar este mecanismo predice signo y orden de magnitud.

Para una coordinación octaédrica (6 ligantes) vamos a estudiar el caso de $Gd^{3+} : Sr O$. De la tabla VIII y usando el mismo valor de α_2 resulta:

$$B_{3g}^{(2)} (1 - \alpha_2) (Gd^{3+} : Sr O) = - 10.700 \text{ cm}^{-1} \quad (61)$$

de donde

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Sr O) = + 0.32 \text{ cm}^{-1}} \quad (62)$$

El valor experimental es:

$$\boxed{G_{3g}^{(2)} (Gd^{3+} : Sr O) = 0.21 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}} \quad (63)$$

Nuevamente hay acuerdo en orden de magnitud y signo.

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

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

$$B_{5g}^{(2)} = i 2800 \text{ cm}^{-1} \quad (64)$$

Usando (41), (42) y (58) resulta:

$$\boxed{G_{5g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = + 0.148 \text{ cm}^{-1}} \quad (65)$$

El valor medido es:

$$\boxed{G_{5g}^{(2)} (Gd^{3+} : Ca F_2) = - 0.117 \pm 0.007 \text{ cm}^{-1}} \quad (66)$$

de igual magnitud pero de distinto signo que el valor calculado.

Para $Gd^{3+} : Sr 0$

$$B_{5g}^{(2)} = - 6200 \text{ i cm}^{-1} \quad (67)$$

con lo cual

$$G_{5g}^{(2)} (Gd^{3+} : Sr 0) = - 0.32 \text{ cm}^{-1} \quad (68)$$

El valor experimental es el siguiente:

$$G_{5g}^{(2)} (Gd^{3+} : Sr 0) = - 0.38 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1} \quad (69)$$

En este caso hay acuerdo en signo y magnitud.

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

6. Contribución a los coeficientes de cuarto orden.

Como se ve de la Fig.14y (53) 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

$$(70)$$

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

Teniendo en cuenta las 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

$$(\psi \mid U^{(4)} \mid \psi) = 0.0000578 \quad (71)$$

Utilizando los valores medidos por O'Hare y Donlan para B_O^4 y B_O^6 y los resultados dados en la tabla VIII, obtenemos los siguientes valores para B y C dados en (43)

$$B \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = - 771 \text{ cm}^{-1} \quad (72)$$

$$C \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = - 410 \text{ cm}^{-1} \quad (73)$$

$$B \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 1003 \text{ cm}^{-1} \quad (74)$$

$$C \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 449 \text{ cm}^{-1} \quad (75)$$

Con estos datos calculamos la contribución a los coeficientes de cuarto orden.

a) Contribución a $G_{1g}^{(4)}$

Usando (72) para B obtenemos:

$$B_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = 3.600 \text{ cm}^{-1} \quad (76)$$

Con lo que resulta:

$$G_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = 0.53 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (77)$$

El valor medido es:

$$G_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2 \right) = (1.7 \pm 0.6) 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (78)$$

Para calcular $G_{1g}^{(4)}$ del Sr O usamos (74):

$$B_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 5860 \text{ cm}^{-1} \quad (79)$$

de donde

$$G_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = - 0.87 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (80)$$

El valor experimental es:

$$G_{1g}^{(4)} \left(\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O} \right) = (2.5 \pm 1.2) 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (81)$$

Al final discutiremos la posible causa del desacuerdo en signo entre el valor calculado y el medido para una red octahédrica.

b) Contribución a $G_{3g}^{(4)}$

Usando (72) obtenemos:

$$B_{3g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = 10.200 \text{ cm}^{-1} \quad (82)$$

con lo que resulta:

$$G_{3g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = - 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (83)$$

Siendo el valor experimental

$$G_{3g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = (- 1.0 \pm 1.0) 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (84)$$

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

$$B_{3g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O}) = 17.370 \text{ cm}^{-1} \quad (85)$$

$$G_{3g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O}) = - 1.70 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (86)$$

El coeficiente tetragonal de cuarto orden para el Sr O no pudo medirse.

c) Contribución a $G_{5g}^{(4)}$

Obtenemos:

$$B_{5g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = + 18.200 \text{ cm}^{-1} \quad (87)$$

con lo que:

$$G_{5g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = - 12.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (88)$$

El coeficiente medido es:

$$G_{5g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = (2.4 \pm 1.2) 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (89)$$

y

$$B_{5g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O}) = 9600 \text{ i cm}^{-1} \quad (90)$$

con

$$\boxed{G_{5g}^{(4)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O}) = - 6.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}} \quad (91)$$

En el caso del Sr O el coeficiente trigonal de cuarto orden no pudo ser medido.

7 . Contribución a coeficientes de 6° orden.

Vamos a calcular la contribución de este mecanismo sólo a $G_{1g}^{(6)}$ ya que los coeficientes spin-red de sexto orden no han sido observados experimentalmente.

$$\text{Tomando } B_{1g}^{(6)} (\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2) = - 1.850 \text{ cm}^{-1} \quad (92)$$

y

$$\langle \psi || U^{(6)} || \psi \rangle = 0.0000023 \quad (93)$$

de (35) y (36) resulta

$$\boxed{|G_{1g}^{(6)}| < 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}} \quad (94)$$

8 . 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:

$$\langle {}^8S_{7/2} | S S | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | H_{OR} | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle \quad (95)$$

Evidentemente (95) 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 . La contribución de spin-órbita la obtenemos de (46)

$$c_{\lambda} = - 0.001260 \quad (96)$$

y ahora debemos evaluar la contribución de spin-spin:

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

De Wybourne (1965, 1966):

$$\langle {}^8S_{7/2} | S S | {}^6D_{7/2} \rangle = - \frac{1}{\sqrt{21}} M^{(0)} + 2 M^{(2)} + \frac{25}{11} M^{(4)} \quad (97)$$

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

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

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

$$\therefore \frac{c_{SS}}{c_{\lambda}} = - 0.0055 \quad (98)$$

Es decir la contribución del mecanismo (95) a los coeficientes spin-red de segundo orden es de signo contrario y 200 veces menor que la contribución del mecanismo (49); es evidente que mecanismos de este tipo no van a poder explicar los coeficientes observados.

9 . 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 la configuración $4f^6 6p$, el mecanismo se puede expresar de la siguiente manera:

$$\langle 4 f^7 \text{ } ^8\text{SM} | \text{SS} | 4 f^6 6p \text{ } ^8\text{D} \rangle \langle 4 f^6 6p \text{ } ^8\text{D} | H_{\text{OR}} | 4 f^7 \text{ } ^8\text{S M}' \rangle \quad (99)$$

Diecke y Crosswhite (1963) dan un valor de 150.000 cm^{-1} para la diferencia de energía entre las configuraciones $4 f^7$ y $4 f^6 6p$ y por lo tanto este mecanismo va a ser solo importante, para la contribución a $G_{3g}^{(2)}$ por ejemplo, si (99) es $\sim 500.000 \text{ cm}^{-1}$ como se ve de (38), (39) y (59). Usando el valor de $B_{3g}^{(2)}$ dado en (55) y los valores dados por Wybourne (1966) se tiene que:

$$\langle 4 f^6 6p \text{ } ^8\text{D} | H_{\text{OR}} | 4 f^7 \text{ } ^8\text{S} \rangle \sim 20.000 \text{ cm}^{-1} \quad (100)$$

Es decir que para que el mecanismo (99) sea predominante es necesario que

$$\langle 4 f^7 \text{ } ^8\text{S} | \text{S S} | 4 f^6 6p \text{ } ^8\text{D} \rangle \sim 250 \text{ cm}^{-1} \quad (101)$$

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

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 o/o con respecto a mecanismos del tipo de (49).

10. 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-O es:

$$B-O = \frac{\langle ^6S | \lambda | ^4\Gamma_4 \rangle \langle ^4\Gamma_4 | V_{ax} | ^4\Gamma_4 \rangle \langle ^4\Gamma_4 | \lambda | ^6S \rangle}{(E_{^4\Gamma_4} - E_{^6S})^2} \quad (102)$$

El campo cúbico no puede ser tratado con teoría de perturbaciones cuando, como en el caso del grupo del hierro, es del mismo orden que la separación de energía entre los cuádrupletes excitados ($^4P, ^4G, ^4F$) del ión 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 $Gd^{3+} : Ca F_2$, 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-O para los iones de las tierras raras esquemáticamente se escribe:

$$\langle ^8S_{7/2} | \lambda | ^6P_{7/2} \rangle \langle ^6P_{7/2} | H_C | ^6L_{J''} \rangle \langle ^6L_{J''} | H_{OR} | ^6P_{7/2} \rangle \langle ^6P_{7/2} | \lambda | ^8S_{7/2} \rangle \quad (103)$$

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:

$$-x \cdot y \sum_{K_1, K_2, q_1, q_2} \sum_{L'' J'' M''} \frac{\langle SLJM | B_{q_1}^{K_1} C_{q_1}^{K_1} | SL'' J'' M'' \rangle \langle SL'' J'' M'' | B_{q_2}^{K_2} C_{q_2}^{K_2} | SL' J' M' \rangle}{E_{SL'' J'' M''} - E_{8S_{7/2}}} \quad (104)$$

donde x e y son los coeficientes de la función de onda del ion libre dados en (46).

$$H_{\text{cristalino}} = \sum_{K_1, q_1} B_{q_1}^{K_1} C_{q_1}^{K_1} \quad (105)$$

$$H_{\text{OR}} = \sum_{K_2, q_2} B_{q_2}^{K_2} C_{q_2}^{K_2} \quad (106)$$

$E_{SL'' J'' M''} - E_{8S_{7/2}}$ = diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental.

El cálculo de (104) es un problema sumamente tedioso si no es posible realizar ciertas simplificaciones. Nosotros supondremos:

- 1°) 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.
- 2°) 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 (104) puede escribirse como:

$$\sum_{J''M''} (M, M') = \sum_{J''M''} \langle SLJM \left| \begin{matrix} B_{q_1}^{K_1} \\ C_{q_1}^{K_1} \end{matrix} \right| SL''J''M'' \rangle \langle SL''J''M'' \left| \begin{matrix} B_{q_2}^{K_2} \\ C_{q_2}^{K_2} \end{matrix} \right| SL'J'M' \rangle \quad (107)$$

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

$$\begin{aligned} & \sum_{J''M''} \langle SL' JM \left| \begin{matrix} C_{q_1}^{(K_1)} \end{matrix} \right| SL''J''M'' \rangle \langle SL''J''M'' \left| \begin{matrix} C_{q_2}^{(K_2)} \end{matrix} \right| SL'J'M' \rangle \\ & + \langle SL' JM \left| \begin{matrix} C_{q_2}^{(K_2)} \end{matrix} \right| SL''J''M'' \rangle \langle SL''J''M'' \left| \begin{matrix} C_{q_1}^{(K_1)} \end{matrix} \right| SL'J'M' \rangle = \\ & = 2 \langle f \left\| \begin{matrix} C^{(K_1)} \end{matrix} \right\| f \rangle \langle f \left\| \begin{matrix} C^{(K_2)} \end{matrix} \right\| f \rangle \langle SL \left\| \begin{matrix} U^{(K_1)} \end{matrix} \right\| SL'' \rangle \\ & \langle SL'' \left\| \begin{matrix} U^{(K_2)} \end{matrix} \right\| SL' \rangle \cdot (-1)^{S+L+J'} (-1)^{K_2 - K_1} (-1)^{M - M'} \left[\begin{matrix} J, J' \\ K \end{matrix} \right]^{1/2} \\ & \sum_{K \text{ par}} \left[\begin{matrix} K \end{matrix} \right] (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & q_1+q_2 & M' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} K_1 & K_2 & K \\ q_1 & q_2 & -(q_1+q_2) \end{pmatrix} \\ & \left\{ \begin{matrix} K_1 & K_2 & K \\ L' & L & L'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \quad (108) \end{aligned}$$

Con $K_1 + K_2 = \text{par}$ dentro y fuera de la configuración

La expresión (108) 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) $J + J' \geq K \geq |J - J'|$ (109)
- 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 (108) para el caso de un mecanismo como el (102) se reduce a la expresión (12) de Wybourne (1966) en donde:

$$L' = L \quad ; \quad J' = J \quad ; \quad K_1 \equiv K_2 \quad \text{y} \quad K \equiv x$$

quedando entonces

$$\begin{aligned} \sum (M, M') &= \sum_{J'' M''} \langle SL \quad JM \mid U_q^{(K)} \mid SL'' \quad J'' \quad M'' \rangle \langle SL'' \quad J'' \quad M'' \mid U_q^{(K)} \mid SLJM' \rangle = \\ &= (-1)^{S+L''+J} (2J+1) \left(SL \mid \mid U^{(K)} \mid \mid SL' \right)^2 \sum_x (2x+1) \begin{pmatrix} J & J & x \\ M & -M' & -(q+q') \end{pmatrix} \\ &\cdot \begin{pmatrix} K & K & x \\ q & q' & -(q+q') \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & x \\ K & K & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L & x \\ J & J & S \end{Bmatrix} (-1)^{J-M'} \end{aligned} \quad (110)$$

Un mecanismo como (103) da sólo contribución a los coeficientes de segundo orden como ya lo mostraron Calvo et al. (1971); puede ser calculado usando la expresión (110) y se obtiene así expresiones cerradas para cada uno de los coeficientes:

$$G_{3g}^{(2)} = \frac{8}{99} \left(\frac{\xi}{E p} \right)^2 \left\{ \frac{\sqrt{15} B_O^4 B_{3g}^4}{9 E_G} - \frac{25 \sqrt{14}}{169} \frac{B_O^6 B_{3g}^6}{E_I} \right\} \quad (111)$$

$$G_{5g}^{(2)} = \frac{4i}{99} \left(\frac{\xi}{E p} \right)^2 \left\{ \frac{\sqrt{5} B_O^4 B_{5g}^4}{3 E_G} + \frac{125 \sqrt{210}}{338} \frac{B_O^6 B_{5g}^{(6,a)}}{E_I} - \frac{25\sqrt{462}}{338} \frac{B_O^6 B_{5g}^{(6,b)}}{E_I} \right\} \quad (112)$$

Usando la Tabla VIII para obtener los parámetros $B_i^{(n)}$ y los valores para la energía de los niveles excitados dados en la Fig. 14, obtenemos que la contribución para $Gd^{3+} : Ca F_2$ es:

$$\begin{aligned} G_{3g}^{(2)} (Ca F_2) &= -0.006 \text{ cm}^{-1} \\ G_{5g}^{(2)} (Ca F_2) &= 0.07 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (113)$$

Estos valores son los que corresponden cuando se tiene 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:

$$G_{3g}^{(2)} (\text{Ca F}_2) = - 0.020 \quad (114)$$

$$G_{5g}^{(2)} (\text{Ca F}_2) = 0.085$$

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 $\text{Gd}^{3+} : \text{Sr O}$ obteniendo:

$$G_{3g}^{(2)} (\text{Sr O}) = 0.098 \quad (115)$$

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

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.

11. 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. 14 observamos que los mecanismos posibles son:

$$\langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | H_C | {}^6L_{J''} \rangle \langle {}^6L_{J''} | H_{OR} | {}^6D_{7/2} \rangle \quad (116)$$

$$\langle {}^6D_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

$$\begin{aligned}
 & \langle {}^8S_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^4X_{7/2} \rangle \langle {}^4X_{7/2} | H_C | {}^4Y_{J''} \rangle \langle {}^4Y_{J''} | H_{OR} | {}^4Z_{7/2} \rangle \\
 & \langle {}^4Z_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle
 \end{aligned} \tag{117}$$

Para poder calcular (116) y (117) es necesario utilizar la expresión (108); la contribución de (116) 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 (117) que tiene en cuenta la mezcla con los cuádrupletes es mucho más tedioso que el cálculo de (116), pues hay que tener en cuenta como se puede ver de las tablas de Nielson y Koster muchas más contribuciones, sin embargo es muy poco probable que un mecanismo como este sea importante porque:

- 1) La separación de los cuádrupletes al estado fundamental ($\sim 100.000 \text{ cm}^{-1}$) es del orden del doble que la separación de este a los sextupletes.
- 2) La contribución de (116) a los coeficientes de segundo orden es despreciable y a lo sumo el 5% de la contribución de un mecanismo del tipo $\lambda^n \cdot H_{OR}$ para el caso de los coeficientes de cuarto orden.

Es lógico entonces esperar que un mecanismo como (117) no sea importante.

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

El único mecanismo de primer orden es:

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

De segundo orden:

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

que es el mecanismo de Pryce.

De tercer orden:

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

que fue calculado.

De cuarto orden:

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

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

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

que es el mecanismo de Blume y Orbach.

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

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

$$7) = \langle {}^8S_{7/2} | SS | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | H_C | {}^6L_{J''} \rangle \langle {}^6L_{J''} | H_{OR} | {}^6D_{7/2} \rangle \langle {}^6D_{7/2} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

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

$$\langle \begin{array}{c} {}^6L_{J''} \\ {}^4Y_{J''} \end{array} | \text{H}_{\text{OR}} | \begin{array}{c} {}^6D_{7/2} \\ {}^4Z_{7/2} \end{array} \rangle \langle \begin{array}{c} {}^6D_{7/2} \\ {}^4Z_{7/2} \end{array} | \lambda | {}^6P_{7/2} \rangle \langle {}^6P_{7/2} | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

que fue calculado.

Sin embargo, como vimos en (98) la contribución del sexto mecanismo es $\frac{c_{\text{SS}}^2}{c_{\lambda}^2}$ de la contribución del octavo mecanismo y la contribución del séptimo es $\frac{c_{\text{SS}}}{c_{\lambda}}$ del octavo, por lo tanto ambos son despreciables.

D I S C U S I O N

En la Tabla IX están dadas las contribuciones de los distintos mecanismos calculados y los valores experimentales medidos. 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 el valor medido 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 las mediciones hechas en el estado fundamental en experimentos de RPE con otras hechas en los estados excitados usando técnicas de presiones uniaxiales en experimentos de espectroscopia óptica. Para el coeficiente hidrostático de cuarto orden hay acuerdo en signo y magnitud para Ca F_2 . Aquí el mecanismo importante es el de quinto orden en spin-órbita y lineal en el campo de la deformación. No hay acuerdo en el signo entre el valor medido y el calculado para el coeficiente hidrostático en 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 medidos en RPE (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 VIII 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 cúbico en RPE para el Ca O (Calvo et al. (1969)) y para el Sr O (Kopolus et al. (1965)) tiene igual signo que el B_0^4 del Ca F_2 en RPE, lo cual hace suponer la posibilidad de que el modelo no sea 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.

Recientemente Schlotmann calculó la contribución de este mecanismo a los coeficientes de segundo orden de $\text{Gd}^{3+} : \text{Ca F}_2$ y obtuvo que una contribución de signo correcto para el coeficiente tetragonal y de signo incorrecto para el coeficiente trigonal. Este mecanismo se puede esquematizar como:

$$\langle ^8S_{7/2} | \lambda | ^6P_{7/2} \rangle \langle ^6P_{7/2} | H_{\text{OR}} | ^8S_{7/2} \rangle$$

- 2) No se ha considerado la contribución covalente que puede ser importante.

T A B L A IX

| Mecanismo | $G_{3g}^{(2)} (\text{cm}^{-1})$ | | $G_{5g}^{(2)} (\text{cm}^{-1})$ | | $10^4 G_{1g}^{(4)} (\text{cm}^{-1})$ | | $10^4 G_{3g}^{(4)} (\text{cm}^{-1})$ | | $10^4 G_{5g}^{(4)} (\text{cm}^{-1})$ | |
|--|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|------------|
| | Ca F ₂ | Sr O | Ca F ₂ | Sr O | Ca F ₂ | Sr O | Ca F ₂ | Sr O | Ca F ₂ | Sr O |
| $\lambda^n \cdot H_{OR}$ | - 0.148 | 0.32 | 0.148 | - 0.32 | 0.53 | - 0.87 | - 1.0 | - 1.7 | - 12.0 | - 6.3 |
| $\lambda^2 \cdot H_C \cdot H_{OR}$ (B-0) | - 0.02 | 0.10 | 0.085 | - 0.04 | | | | | | |
| $\lambda^4 \cdot H_C \cdot H_{OR}$ (sextuplete) | $< 3 \cdot 10^{-5} $ | $< 10^{-4} $ | $< 3 \cdot 10^{-5} $ | $< 10^{-4} $ | 0.03 | - 0.015 | 0.04 | 0.07 | $< 0.05 $ | $< 0.05 $ |
| $\lambda \cdot H_{OR} \cdot SS$ | < 0.001 | < -0.002 | < -0.001 | < 0.002 | | | | | | |
| $SS \cdot H_{OR}$ (Pryce) | $< 0.002 $ | $< 0.004 $ | $< 0.002 $ | $< 0.004 $ | | | | | | |
| Experimental | -0.205 ± 0.010 | 0.21 ± 0.02 | -0.117 ± 0.007 | -0.38 ± 0.06 | 1.7 ± 0.6 | 2.5 ± 1.2 | -1.0 ± 1.0 | ----- | 2.4 ± 1.2 | |

CAPITULO V

VARIACION DE LOS COEFICIENTES SPIN-RED CON TEMPERATURA.

1 - Interpretación de los resultados experimentales.

Medimos la variación entre 4.2 y 290 °K de los coeficientes spin-red de Gd^{3+} : ThO_2 , CeO_2 , CaF_2 y CdF_2 (Oseroff y Calvo (1972) y Oseroff (1972)). Encontramos una variación sistemática con la temperatura de los coeficientes tetragonales y trigonales de segundo orden en todas las redes estudiadas. En cambio no se encontró ninguna variación con la temperatura de los de cuarto orden que estuviera fuera del error de medición. Los coeficientes medidos en función de la temperatura están dados en las tablas 1 - 4.

Tratamos de analizar cualitativamente cuales son los distintos mecanismos que pueden ser responsables del efecto medido. Para comparar los valores de los coeficientes spin-red en las distintas redes es conveniente expresarlos en función de la deformación, de manera de independizarse de las constantes elásticas del cristal. Para dar los $G_{ig}^{(n)}$ fue necesario hacer varias suposiciones: Una fue tomar las constantes elásticas en el sitio de la impureza iguales al resto del cristal.

Es importante conocer la variación de las constantes elásticas con la temperatura, de lo contrario en la variación medida habrá dos efectos superpuestos, uno debido al cambio real de los coeficientes $G_{ig}^{(n)}$ y otro debido a no usar las constantes elásticas correspondientes. Lamentablemente los únicos datos que encontramos en la literatura son los siguientes: la variación de las constantes elásticas con la temperatura para las redes de CaF_2 y CdF_2 , Ho et al. y Alterovitz et al., las constantes elásticas del ThO_2 a temperatura ambiente, Macedo et al., y la variación con T del módulo de Young del ThO_2 , Wachtman et al.. Se supuso que el cambio de las constantes elásticas del ThO_2 y CaF_2 con T son iguales, lo que parece razonable ya que en todas las redes con una coordinación tipo fluorita en que se ha medido (Ca, Sr, Ba, Cd) se observa una variación similar. Por otra parte un cambio en las constantes

elásticas con T como el propuesto (Tabla 5) está en buen acuerdo con la variación con la temperatura del módulo de Young del ThO_2 .

Otra suposición que hicimos es la siguiente: como no tenemos datos de las constantes elásticas del CeO_2 se supuso que son las mismas que las del ThO_2 , lo cual es razonable visto que ambos cristales tienen propiedades físicas parecidas, tales como: la misma coordinación, expansión térmica similar, temperatura de Debye del mismo orden, la del ThO_2 es 270°K , Ali et al. y la que calculamos para el CeO_2 a partir de datos de calor específico, Westrum et al., es aproximadamente 290°K , etc.

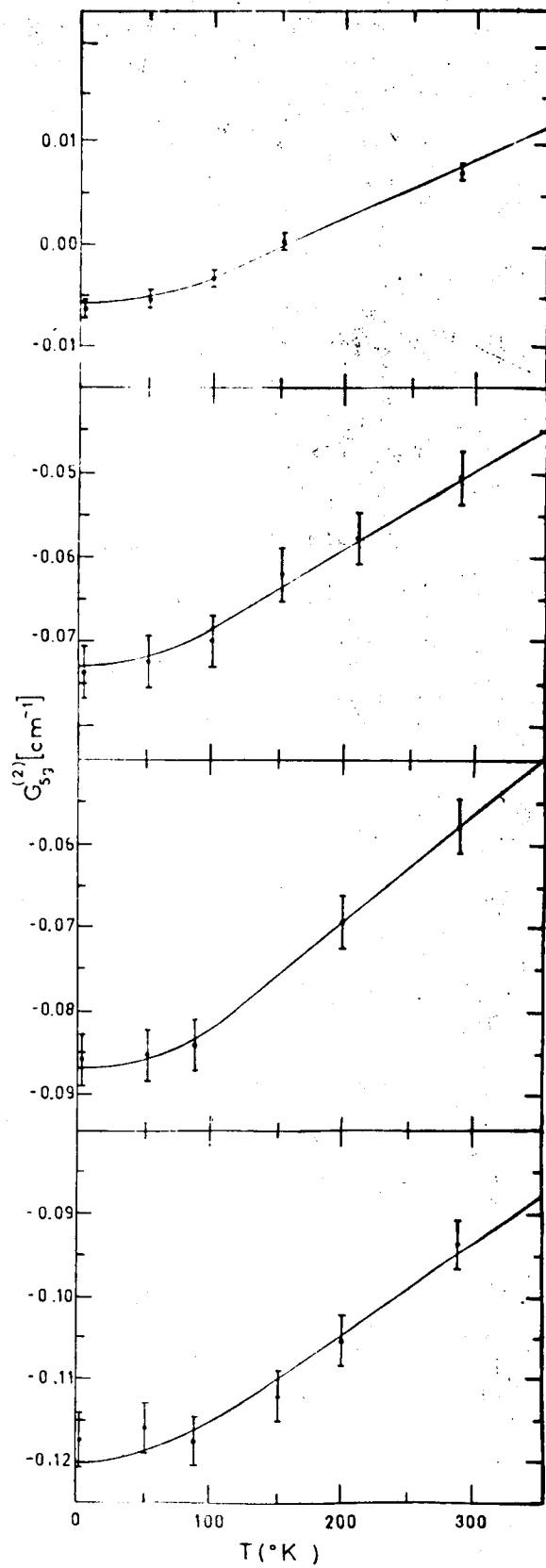
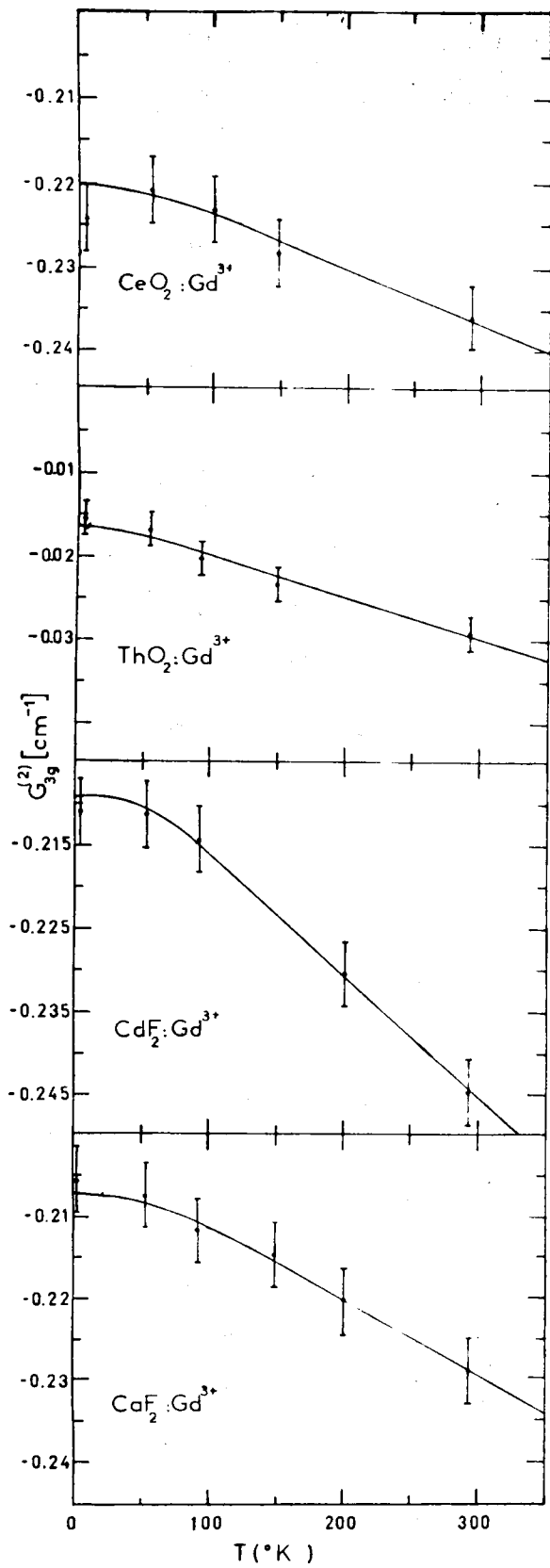
En la Fig. 15 está representada la variación de los coeficientes spin-red de segundo orden en función de la temperatura para las cuatro redes: La pendiente es positiva para los coeficientes trigonales y negativa para los tetragonales. Sin embargo la variación absoluta es de igual signo y del mismo orden de magnitud para cada coeficiente en todas las redes estudiadas, independiente de cual es el valor del coeficiente a 0°K .

El efecto no puede deberse al cambio de las constantes elásticas en el sitio de la impureza como lo muestra el cambio de signo del coeficiente trigonal del CeO_2 , ya que para poder explicarlo la constante elástica S_{44} tendría que cambiar de signo al variar T .

Una suposición razonable es que la variación con la temperatura de los coeficientes spin-red de segundo orden se debe a los efectos derivados del acople entre las vibraciones térmicas de la red y la impureza.

Han sido estudiadas las contribuciones provenientes de las vibraciones de la red a los parámetros de estructura fina e hiperfina. Pfister et al. y Serway midieron la dependencia con la temperatura de los parámetros del Hamiltoniano D y E . Estos no pueden ser explicados en términos de la expansión térmica del cristal (en el caso de M_n^{2+} en CaCO_3 , Serway muestra que la con-

Figura 15: Variación con la temperatura de los coeficientes spin-red tetragonales ($G_{3g}^{(2)}$) y trigonales ($G_{5g}^{(2)}$) de segundo orden de Gd^{3+} : CeO_2 , ThO_2 , CdF_2 y CaF_2 entre temperatura ambiente y He líquido.



tribución debida a la ~~expansión~~ expansión térmica para el cambio de D con la temperatura es pequeña y para mostrarlo usa los datos de presión hidrostática publicados por Wait). Ambos autores explican sus resultados en términos de la contribución relativista de segundo orden propuesta por Wybourne para Gd^{3+} (J. Chem. Phys. 1965) y más tarde usada por Van Heuvelen en el caso de Mn^{2+} .

Contribuciones vibracionales al parámetro de estructura hiperfina han sido consideradas en numerosos trabajos. La teoría propuesta por Simanek y Orbach para Mn^{2+} da un acuerdo cualitativo con los datos experimentales y ha sido extendida para iones del grupo de tierras raras con un estado S fundamental (Menne et al., Phys. Rev. 169, 1968; Calvo et al., Bull. Am. Phys. Soc. 1967; Menne, Phys. Rev. 180, 1969). La variación con la temperatura de la constante hiperfina de Gd^{3+} en ThO_2 fue medida por Calvo y Issacson (1968) y explicada con esta teoría.

La deformación debida a las vibraciones térmicas es función de la posición y el tiempo, dependiendo del espectro de vibraciones del cristal y de su temperatura. Existe una diferencia fundamental entre este caso y el de la deformación estática considerada antes. En el caso estático la deformación es homogénea en todo el cristal, en tanto que en el caso dinámico no lo es; por lo tanto no puede explicarse este tipo de deformaciones teniendo en cuenta sólo el tensor de deformaciones e_{ij} , sino que es necesario considerar las derivadas superiores respecto a la posición del cristal. Es más sencillo entonces introducir directamente las deformaciones normales $e_{i,\alpha}$, que transforman como la componente α de la representación irreducible Γ_i del grupo G . Cuando se introduce una deformación ya sea estática o dinámica aparece una contribución al Hamiltoniano de spin que va a ser función de la deformación introducida y que llamamos \underline{e} (Calvo, tesis). La corrección al Hamiltoniano debida a la deformación es:

$$H' = \sum_{i=1}^n H_i e^i \quad (118)$$

Lógicamente la cantidad de términos que habrá que tener en cuenta en (118) depende de los valores de H_i y e^i . Las propiedades de simetría se introducen a través de las deformaciones normales $e_{i,\alpha}$ quedando entonces (118) de la siguiente manera:

$$H' = \sum_{i,\alpha} H_i e_{i,\alpha} + \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} H_{ij,\alpha\beta} e_{i,\alpha} e_{j,\beta} + \dots \quad (119)$$

Cuando se calcula explícitamente, se expresa (119) en función de los operadores de Stevens $O_{i,\alpha}$:

$$H' = \sum_{i,\alpha} G_i O_{i,\alpha} e_{i,\alpha} + \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} G_{i,j} O_{ij,\alpha\beta} e_{i,\alpha} e_{j,\beta} + \dots \quad (120)$$

Calculamos cual es el efecto de (120) sobre los niveles de energía del ión paramagnético cuando las deformaciones $e_{i,\alpha}$ son moduladas por las vibraciones térmicas del cristal.

La contribución está dada por los valores medios del Hamiltoniano y se ve inmediatamente que la contribución del primer término es nula:

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

ya que es igualmente probable tener una deformación con signo positivo o negativo. En cambio los términos del tipo $\langle e_{i,\alpha} e_{j,\beta} \rangle_T$ pueden dar una contribución a los niveles de energía del ión distinta de cero. De manera que la variación con la temperatura de un parámetro G debido al acople entre el ión y las vibraciones de la red a través de una interacción órbita-red puede escribirse como:

$$G(T) = G(RL) + G' \langle e^2 \rangle$$

donde $G(T)$ es el parámetro cuya variación con la temperatura se quiere estudiar (en nuestro caso es el coeficiente spin-red), $G(RL)$ es el valor de G

para una red rígida, $\langle e^2 \rangle$ es el valor medio del cuadrado de la deformación y por último G' es un parámetro que nos dice de la intensidad de la interacción. Debemos ahora evaluar $\langle e^2 \rangle$; de Pines (Elementary excitations in solids) tenemos que la energía media para un modo vibrando a una frecuencia ω es:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} = \left\{ \langle N \rangle + \frac{1}{2} \right\} \hbar \omega \quad (121)$$

con $\beta = \frac{1}{KT}$

y

$$\langle N \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

donde $\langle N \rangle$ es el número medio de fonones con energía $\hbar \omega$ a una temperatura T .

La energía total del sistema es:

$$E = \sum_{K \lambda} \frac{\hbar \omega_{K\lambda}}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega_{K\lambda}}{2} \quad (122)$$

donde K es el momento de los fonones y λ su polarización; de Pines se ve que:

$$\langle e^2 \rangle = C' \sum_{K \lambda} \frac{\hbar \omega_{K\lambda}}{\omega_{K\lambda}^2} \coth \frac{\beta \hbar \omega_{K\lambda}}{2} \quad (123)$$

C' es una constante de proporcionalidad donde están incluidos la masa de los átomos, su número, etc.

De (123) nos queda:

$$G(T) = G(RL) + C \sum_{K \lambda} \frac{\hbar \omega_{K\lambda}}{\omega_{K\lambda}^2} \coth \frac{\beta \hbar \omega_{K\lambda}}{2} \quad (124)$$

$$C = G' \cdot C.$$

Evidentemente el cálculo de la sumatoria requiere tener en cuenta todo el espectro de fonones y esto es difícil de hacer, por lo que se hacen distintas aproximaciones con el fin de evaluar $\langle e^2 \rangle$. La más sencilla es suponer

que todos los átomos vibran con una misma y única frecuencia ω , que es el modelo de Einstein; este fue usado anteriormente por Walsh et al., Pfister et al., y Serway.

En nuestro caso un modelo de Einstein es razonable de usar ya que para $Gd^{3+} : Th O_2$ y $Ce O_2$ el Gd^{3+} , Th^{4+} y Ce^{4+} son entre 9 y 15 veces más pesados que el oxígeno y entonces podemos suponer que los oxígenos vibran a una misma frecuencia ω ; esto también es cierto para el caso del $Gd^{3+} : Cd F_2$ aunque es más discutible para el $Gd^{3+} : Ca F_2$.

Usando un modelo de Einstein la expresión (124) se reduce a:

$$G(T) = G(RL) + K_{ig} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad (125)$$

Los valores dados en la Fig. 15 y tabulados en las tablas 1-4 fueron comparados usando un método de cuadrado mínimos con la expresión (125) a fin de determinar cual era el mejor conjunto de valores $G(RL)$, K_{ig} y ω . Los valores así obtenidos están dados en la Tabla X. Encontrándose que la mejor frecuencia es $\omega = 2 \cdot 10^{13} H_z$ en buen acuerdo con el valor obtenido por Willis ($\omega = 3 \cdot 10^{13} H_z$) en un trabajo referido al movimiento térmico de los átomos usando técnicas de difracción de neutrones.

Es de hacer notar que un modelo de Debye parece no ser el más conveniente para este caso ya que de datos de calor específico se puede ver que la temperatura de Debye para el $Th O_2$ varía entre 270 y 410°K cuando se pasa de 0 a 300°K y de 290 a 410°K para el $Ce O_2$ en el mismo rango de T. La temperatura de Debye debería ser una constante si el modelo fuese totalmente correcto. De cualquier manera, visto los errores de medición no tiene sentido ir más allá de buscar cuál es la "frecuencia promedio" que ajusta mejor los resultados.

Como vimos en el capítulo anterior el cálculo de los posibles mecanismos

T A B L A X

| $\omega = 2 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ | $G_{5g}^{(2)} \text{ (R L) (cm}^{-1}\text{)}$ | $K_{5g}^{(2)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $G_{3g}^{(2)} \text{ (R L) (cm}^{-1}\text{)}$ | $K_{3g}^{(2)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| Ca F ₂ | + 0.1286±0.0028 | 0.00867±0.00110 | - 0.2003±0.0011 | - 0.00712±0.00044 |
| Cd F ₂ | - 0.0974±0.0007 | 0.01025±0.00029 | - 0.1974± 0.00056 | - 0.01175±0.00021 |
| Th O ₂ | - 0.0815±0.0012 | 0.00783±0.00040 | - 0.01332±0.00132 | - 0.00407±0.00054 |
| Ce O ₂ | - 0.0125±0.0006 | 0.00560±0.00025 | - 0.2175±0.0014 | - 0.00507±0.00057 |

que pueden explicar los coeficientes spin-red estáticos no es un problema sencillo. En este caso, en que también hay que tener en cuenta las vibraciones de la red, el cálculo de los mecanismos puede llegar a ser un problema formidable; por ello sólo nos limitaremos a esquematizar un mecanismo que puede dar contribución, este es un mecanismo del tipo Blume-Orbach.

$$\langle S_{7/2} | \lambda | {}^6\Gamma_4 \rangle \langle {}^6\Gamma_4 | V_{OL} | {}^6\Gamma_r \rangle \langle {}^6\Gamma_r | V_{ax} | {}^6\Gamma_{r'} \rangle$$

$$\langle {}^6\Gamma_{r'} | V_{OL} | {}^6\Gamma_4 \rangle \langle {}^6\Gamma_4 | \lambda | {}^8S_{7/2} \rangle$$

donde V_{OL} es la interacción órbita-red modulada por las vibraciones de la red, V_{ax} es el campo introducido por la deformación y $| {}^6\Gamma_4 \rangle$ son los sextupletes excitados correspondientes a una configuración $4f^7$.

CAPITULO VI

CONTRIBUCION DE LA EXPANSION TERMICA A LA VARIACION DE $B_4(T)$.

El equipo experimental detallado en el Capítulo II nos permitió medir los corrimientos de las líneas de estructura fina del espectro de resonancia con la precisión necesaria como para poder separar la contribución de cada uno de los cinco coeficientes que aparecen en el Hamiltoniano (19), los dos de segundo orden y los tres de cuarto orden. Ello pudo hacerse en todas las redes estudiadas salvo para el caso de $Gd^{3+} : SrO$ donde sólo se pudo separar la contribución debida al coeficiente hidrostático de cuarto orden y a los dos coeficientes de segundo orden. Como dijimos anteriormente, no se observó ninguna variación con la temperatura de los coeficientes de cuarto orden que estuviera fuera del error de medición.

En la Tabla VII están dados los coeficientes spin-red de cuarto orden medidos en este trabajo. También están dados los coeficientes hidrostáticos de Eu^{2+} ubicado como impureza en sitios cúbicos en redes de CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 , medidos por Hurren et al. usando técnicas de presiones hidrostáticas y el valor $G_{1g}^{(4)}$ de $Gd^{3+} : CaO$ que obtuvimos de datos del trabajo de Calvo et al. Phys. Rev. 177, 1969 (este es sólo un valor estimado ya que los autores no pudieron medir la contribución de cuarto orden con $P || \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ y $H || \left[\begin{smallmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right]$).

El coeficiente hidrostático $G_{1g}^{(4)}$ está relacionado con el cambio del parámetro de campo cúbico de cuarto orden, $B_4(T)$, como se ve de (2) y (3) por la siguiente expresión:

$$G_{1g}^{(4)} e_{1g} = \Delta B_4 \quad (126)$$

siendo ΔB_4 el cambio del parámetro de campo cúbico B_4 y e_{1g} la deformación normal que se puede expresar en términos del tensor e_{ij} como:

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

Si a es el parámetro de red y Δa su cambio debido a una deformación completamente simétrica queda:

$$e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = \frac{3 \Delta a}{a} \quad (127)$$

con lo que (126)

$$\frac{\Delta B_4}{\Delta a} = 3 \frac{1}{a} G_{1g}^{(4)} \quad (128)$$

haciendo tender $\frac{\Delta B_4}{\Delta a} \rightarrow \frac{d B_4}{d a}$ queda:

$$\frac{d B_4}{d T} \frac{d T}{d a} = 3 \frac{1}{a} G_{1g}^{(4)}$$

$$\frac{d B_4}{d T} = 3 \frac{1}{a} \frac{d a}{d T} G_{1g}^{(4)}$$

$$\left. \frac{d B_4}{d T} \right)_{\text{exp.term.}} = 3 \alpha G_{1g}^{(4)} \quad (129)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica.

La ecuación (129) nos indica cuál es la contribución de la expansión térmica a la variación del parámetro B_4 con la temperatura. La variación de $\frac{d B_4}{d T}$ a 290°K ha sido medida por Marshall, Abraham et al., J. Chem. Phys. 51, 1969 y Reway. Está indicado quien ha sido el autor en cada caso particular en la Tabla XI. En la misma se compara esta variación con la contribución debida a la expansión térmica dada por (129). Los valores de los coeficientes de expansión térmica han sido medidos en todos los casos y también se indica en la Tabla XI quienes han realizado cada medición.

| | $10^4 G_{1g}^{(4)} (\text{cm}^{-1})$ | $10^5 \alpha (\text{°K}^{-1})$ | $3 \cdot 10^8 \alpha \cdot G_{1g}^{(4)} (\text{cm}^{-1} \text{°K}^{-1})$ | $10^8 \frac{\text{dB}}{dT} (\text{cm}^{-1} \text{°K}^{-1})$ | Referencias |
|--|--------------------------------------|--------------------------------|--|---|---|
| Th O ₂ : Gd ³⁺ | 4.1±0.3 | 0.843 (a) | 1.04 | 1.26 (h) | (a) Hoch et al. |
| Ce O ₂ : Gd ³⁺ | 4.7 | 1.0 (b) | 1.4 | 1.5 (i) | (b) Gupta et al. |
| Ca F ₂ : Gd ³⁺ | 1.7±0.6 | 1.88 (c) | 0.95 | 1.7 (ii) | (c) Batchelder et al. |
| Cd F ₂ : Gd ³⁺ | 1.5±0.9 | 2.2 (d) | 1.0 | 3.3 (i) | (d) Alterevitz et al. |
| Ca F ₂ : E _u ²⁺ | 2.7±0.2 | 1.88 (e) | 1.55 | 2.7 (j) | (e) Bailey et al. |
| Sr F ₂ : E _u ²⁺ | 2.4±0.2 | 1.81 (e) | 1.3 | 2.4 (j) | (f) Hite et al. |
| Ba F ₂ : E _u ²⁺ | 1.3±0.2 | 1.85 (e) | 0.75 | 2.3 (j) | (g) Johnston et al. |
| Ca O : Gd ³⁺ | 3.0 | 1.29 (f) | 1.15 | 0.8 (i) | (h) Marshall |
| Sr O : Gd ³⁺ | 2.5±1.2 | 0.92 (g) | 0.7 | 0.9 (i) | (i) Abraham M.M.et al. Boatner L.A. (j) Rewaj |

Observando las dos últimas columnas de la Tabla vemos que la expansión térmica explica en todos los casos el 30 % o más de la variación dB_4/dT . El caso de $Gd^{3+} : CaO$ que muestra una contribución de la expansión térmica a dB_4/dT mayor que el cambio total observado no debe tenerse en cuenta, pues como dijimos el error en la determinación del valor de $G_{1g}^{(4)}$ es muy grande y solo fue dado para tener una idea de su orden de magnitud.

Otra contribución posible a la variación con la temperatura del parámetro de campo cúbico es la proveniente de la interacción del ión con las vibraciones del cristal, la contribución de este mecanismo dio origen a una serie de trabajos de Huang y Menne, *J. Phys. Chem. Solids* 28 1967 y *Phys. Rev.* 170 1968 los que mostraron finalmente que la contribución es despreciable y predice una variación de signo contrario al observado experimentalmente.

Una fuente de error importante que no se tuvo en cuenta en este cálculo es la proveniente de suponer que las propiedades elásticas y térmicas son las mismas en la posición de la impureza que en el resto del cristal pero difícilmente ello pueda ser responsable de la diferencia sistemática entre las dos columnas de la Tabla XI.

El signo de $G_{1g}^{(4)}$ es positivo en todos los casos, lo que indica que el parámetro de campo cúbico decrece cuando el parámetro de red aumenta, como se esperaría de un modelo de cargas puntuales para el campo cristalino. Es necesario agregar que se han hecho experimentos de presión hidrostática en Eu^{2+} y Gd^{3+} ubicados como impurezas en $SrTiO_3$ (Rimai et al.). Los valores medidos no se incluyeron en la Tabla VII porque el $SrTiO_3$ sufre un cambio de fase y tiene una constante dieléctrica muy grande que hace que la comparación con los demás valores no sea clara.

C O N C L U S I O N E S

En este trabajo nos propusimos obtener mayor información sobre el origen del desdoblamiento a campo cero de iones del grupo de tierras raras con un estado S como fundamental, usando para ello técnicas de presiones uniaxiales en experimentos de RPE.

Pudimos así separar la contribución de los coeficientes spin-red de segundo y cuarto orden de impurezas de Gd^{3+} en redes con coordinación cúbica y octahédrica. Para tratar de explicar los valores medidos, calculamos los distintos mecanismos de origen iónico que pueden dar contribución a los coeficientes spin-red. Encontramos que estos mecanismos predicen el orden de magnitud en todos los casos, aunque hay discrepancia en el signo entre los valores calculados y observados para los coeficientes trigonales de segundo y cuarto orden.

Otro de los motivos de este trabajo fue estudiar la posible dependencia del desdoblamiento a campo cero de la interacción entre la impureza y las vibraciones de la red, para lo cual se midió la dependencia con la temperatura de los coeficientes spin-red; encontrándose que ésta variación existe y es posible medirla, pudiendo explicarse con un modelo que tiene en cuenta las vibraciones térmicas de la red.

La posibilidad de medir los coeficientes de cuarto orden permitió obtener el coeficiente hidrostático, pudimos así calcular que parte de la variación con la temperatura del parámetro de campo cúbico de cuarto orden (B_4) se debe a la expansión térmica. Comprobamos que esta contribución explica gran parte de la variación.

Lógicamente esta no es una línea de trabajo concluída sino todo lo contrario ya que con este trabajo lo que intentamos y pudimos mostrar es que las técnicas de presiones uniaxiales pueden aportar información que permite

vislumbrar una explicación al desdoblamiento de iones del grupo de las tierras raras con un estado S . Un experimento de presiones uniaxiales en los estados excitados es fundamental para poder compararlos con los valores observados en RPE. Una contribución importante a la explicación del desdoblamiento puede ser debida a la interacción del ión con sus ligandos, pero este cálculo puede llegar a ser terriblemente complicado y escapa a los fines de este trabajo.

Por último sería de interés poder completar nuestro cuadro dado en las Tablas VI y VII, midiendo en iones del grupo del hierro con un estado S en redes con coordinación cúbica para verificar si se mantiene el acuerdo de signos entre los coeficientes del grupo del hierro y las tierras raras.

AGRADECIMIENTOS

Mi primer agradecimiento es para Carlos Fainstein quién me enseñó a dar los primeros pasos en un laboratorio de física experimental.

A Rafael Calvo quién me introdujo en esta línea de trabajo y me brindó todo su apoyo para poder concluirlo.

A Manuel Tovar y Mario Passeggi quienes colaboraron en muchas partes de este trabajo.

Quiero agradecer muy especialmente a Carlos Lulich y Antonio Hinterberger su eficiente contribución en la parte técnica.

A los integrantes del taller de vidrio, A. Cardoner, C. Klener y F. Furst su valioso apoyo.

A Napoleón Miazzi por su colaboración como técnico de este grupo.

A J. Tomba agradezco por la impresión y encuadernación de este trabajo.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyos laboratorios del Centro Atómico Bariloche se realizó la presente investigación, que subvencionó este trabajo.

A todo el personal del Centro Atómico Bariloche, de quienes el autor recibió siempre su apoyo.

R E F E R E N C I A S

- M.M. Abraham, E.J. Lee and R.A. Weeks: J. Phys. Chem. Solids 26, 1249 (1965).
- M.M. Abraham and L.A. Boatner: J. Chem. Phys. 51, 3134 (1969).
- M. Ali and P. Nagels: Phys. Stat. Sol. 21, 113 (1967).
- S. Alterovitz and D. Gerlich: Phys. Rev. B1, 4136 (1970).
- A.C. Bailey and B. Yates: Proc. Phys. Soc. Lond. 91, 390 (1967).
- J.M. Baker and F.I.B. Williams: Proc. Phys. Soc. Lond. 78, 1340 (1961).
- D.N. Batchelder and R.O. Simons: J. Chem. Phys. 41, 2324 (1964).
- M. Blume and R. Orbach: Phys. Rev. 127, 1587 (1962).
- L.A. Boatner and M.M. Abraham: Comunicación privada.
- M. Borg: Tesis (1970).
- G. Burns: J. Chem. Phys. 42, 377 (1965).
- R. Calvo: Tesis (1969).
- R. Calvo, Z. Sroubek, R.S. Rubins and P. Zimmermann: Phys. Lett. 27A, 143 (1968).
- R. Calvo, R.A. Issacson and Z. Sroubek: Phys. Rev. 177, 484 (1969).
- R. Calvo, M.C.G. Passeggi and M. Tovar: Phys. Rev. 4, 2876 (1971).
- R. Calvo: Comunicación privada (1972).
- R. Calvo and R.A. Issacson: Bull. Am. Phys. Soc. 12, 1117 (1967).
- R. Calvo and R.A. Issacson: Phys. Lett. 27A, 713 (1968).
- A.R. Cook, L.M. Matarrese and J.S. Wells: Rev. Scient. Instrum. 35, 114 (1964)
- J.A. Detrio: Air Force Contract N° F 33615-67-C-1172.
- G.H. Diecke and H.M. Crosswhite: Appl. Optics 2, 675 (1963).
- C. Fainstein and S.B. Oseroff: Rev. Scient. Instrum. 42, 547 (1971).
- E.R. Feher: Phys. Rev. 148, 317 (1966).
- G. Feher: Comunicación privada.
- C.B. Finch, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- A.J. Freeman and R.E. Watson: Phys. Rev. 127, 2058 (1962).

- M.L. Gupta and S. Singh: J. Am. Ceram. Society 53, 663 (1970)
- W.H. Heitler and E. Teller: Proc. Roy. Soc. A155, 629 (1936).
- W.E. Henry and R.L. Dolecek: Rev. Sci. Instrum. 21 (1950).
- H.E. Hite and R.J. Kearney: J. Appl. Phys. 38, 5424 (1967).
- P. S. Ho and A.L. Ruoff: Phys. Rev. 161, 864 (1967).
- M. Hoch and A.C. Momin: High Temp. High Press. 1, 401 (1969).
- J.W. Hopson and A.N. Nolle: Bull. Am. Phys. Soc. 13, 885 (1968).
- W.R. Hurren, H.M. Nelson, E.G. Larson and J.H. Gardner: Phys. Rev. 185, 624 (1969).
- C.Y. Huang: Phys. Rev. 159, 683 (1967).
- M.T. Hutchings: Solid State Physics (Edited by F. Seitz and D. Turnbull),
Vol. 16, Academic Press, New York (1964).
- C.A. Hutchinson, B.R. Judd and D.F.D. Pope: Proc. Phys. Soc. (London) B70, 514 (1957).
- D.L. Johnston, P.F. Thrasher and R.J. Kearney: J. Appl. Phys. 41, 427 (1970).
- B.R. Judd, H.M. Crosswhite and F. Crosswhite: Phys. Rev. 169, 130 (1968).
- J.L. Kolopus, L.V. Holroyd and K.E. Mann: Phys. Status Solidi 9, K95 (1965).
- R.L. Kroning: Physica 6, 33 (1939).
- P.M. Macedo, W. Capps and J.B. Wachtman: J. Am. Ceram. Soc. 49, 651 (1964).
- S.A. Marshall: Phys. Rev. 159, 191 (1967).
- T.J. Menne, D.P. Ames and S. Lee: Phys. Rev. 169, 333 (1968).
- T.J. Menne: Phys. Rev. 180, 350 (1969).
- T.J. Menne: J. Phys. Chem. Solids 28, 1629 (1967).
- T.J. Menne: Phys. Rev. 170, 356 (1968).
- F. Michard and A. Zarembowitch: C.R. Acad. Sci. B (France) 269, 30 (1969).
- 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: Trabajo especial (1966).

- S. B. Oseroff and R. Calvo: Aceptado para su publicación en J. Phys. Chem. of Solids (1972).
- S. B. Oseroff and R. Calvo: Phys. Rev. 5, 2472 (1972).
- S. B. Oseroff: Aceptado para su publicación en Phys. Lett. A (1972). (41A, 387)
- G. Pfister, W. Dreybrodt and W. Assmus: Phys. Stat. Solids 36, 351 (1969).
- D. Pines: Elementary excitations in solids; W.A. Benjamin, Inc. (1964).
- M.H.L. Pryce: Phys. Rev. 80, 1107 (1950).
- T. Rewaj: Soviet Phys. Solid State 9, 2340 (1968).
- L. Rimai, T. Deutsch and B.D. Silverman: Phys. Rev. 133, A1123 (1964).
- M. Rotenberg, R. Bivens, N. Metropolis and J. K. Wooten, Jr: The Tech. Press, M. I.T. (1959).
- R. A. Serway: Phys. Rev. 3, 608 (1971).
- E. Simanek and R. Orbach: Phys. Rev. 145, 191 (1966).
- R. Schlotmann: Phys. Status Solidi (1972).
- P. R. Son and R. A. Bartels: J. Phys. Chem. Solids (1971).
- K. W. H. Stevens: Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209 (1952).
- E. B. Tucker: Proc. of the I.E.E.E. 53, 1547 (1965).
- A. Van Heuvelen: J. Chem. Phys. 46, 4903 (1967).
- J. H. Van Vleck: Phys. Rev. 57, 426 (1940).
- J. B. Wachtman, Jr., W.E. Tefft, D.G. Lam, Jr., and C.S. Apstein: Phys. Rev. 122, 1754 (1961).
- D. F. Wait: Phys. Rev. 132, 601 (1963).
- I. Waller: Z. Physik 79, 370 (1932).
- W. M. Walsh, J. Jeener and N. Bloembergen: Phys. Rev. 139, A1338 (1965).
- E. F. Westrum, Jr. and A. F. Beale, Jr.: J. Phys. Chem. 65, 353 (1961).
- B.T.M. Willis: Proc. Roy. Soc. (London) 274, 122 (1963) and 274, 134 (1963).
- B. G. Wybourne: Spectroscopic Properties of Rare Earths, J. Wiley & Sons Inc. (1965).

B.G. Wybourne: Phys. Rev. 148, 317 (1966).

B.G. Wybourne: Optical properties of ions in Crystals, J. Wiley & Sons.
Inc. (1967).

B.G. Wybourne: J. Chem. Phys. 43, 4506 (1965).

Apéndice "A"

Método utilizado para electrodepositar cobre sobre aluminio.

La pieza de aluminio se limpió perfectamente con solvente y luego con agua tibia y detergente; se la enjuagó con agua destilada y sumergió en un primer baño electrolítico. La solución electrolítica utilizada fue:

Cianuro de Potasio : 22 gramos

Sulfito de Sodio : 10 gramos

Cianuro de Cobre : 15 gramos

Agua destilada : 1 litro

El primer depósito de cobre se realizó haciendo circular una corriente de 30 mA/cm^2 durante 60 segundos, y a continuación 12 mA/cm^2 durante 15 minutos. La pieza de aluminio se hizo girar alrededor de su eje longitudinal a 1,5 rpm.

Lo dificultoso del manejo de esta solución, hace más conveniente continuar el cobreado con una solución ácida. Se usó la siguiente solución ácida:

Sulfato de Cobre : 150 gramos

Acido sulfúrico : 50 gramos

Agua destilada ; 1 litro

La pieza de aluminio, previamente lavada con agua destilada, se sumergió en el baño ácido; entonces se invirtió la polaridad del circuito haciendo circular una corriente de 3 a 4 mA/cm^2 durante 60 segundos. A continuación se invirtió nuevamente la polaridad, y con una corriente de 5 mA/cm^2 se obtuvo un depósito de cobre homogéneo de aproximadamente 0,15 mm por día. Se usó como electrodo un caño de cobre electrolítico, de $\sim 10 \text{ cm}$ de diámetro interior y 20 cm de altura. Las electrodeposiciones fueron realizadas a temperatura ambiente en recipientes de vidrio pyrex.

Apéndice "B"

Recubrimiento con resina epoxy, Epibond 100-A

En un recipiente de teflon o bronce cubierto interiormente con cinta de teflon se colocó la pieza a recubrir. El teflon evita la adhesión del Epibond 100-A a las paredes del recipiente. El Epibond 100-A, en forma de polvo, se colocó en el recipiente manteniendo centrada la pieza. Un flujo de aire caliente fue suficiente para licuar el epoxy.

El conjunto se colocó en un horno durante 24 horas a 121°C. Se obtuvo así un recubrimiento uniforme y homogéneo, que pudo trabajarse fácilmente con una máquina herramienta.

Se ha verificado que cambios bruscos de temperatura, de ambiente a aire líquido, no producen ninguna modificación entre la unión del epoxy y el cobre, ni fracturas en el recubrimiento de Epibond 100-A. Asimismo, no se modificaron las propiedades de la cavidad resonante.

Apéndice "C"

El espectro de RPE de Gd^{3+} ubicado como impureza en una red cristalina con simetría cúbica y sometido a tensiones uniaxiales, puede representarse por el siguiente Hamiltoniano:

$$H = g \beta H_0 S + B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4) + \sum_{n,i,\alpha} G_{i,\alpha}^{(n)} O_{i,\alpha}^{(n)} e_{i,\alpha} = H_z + H_{cub} + H_{SR} \quad (1)$$

Hemos tenido sólo en cuenta el efecto de los términos $H_{cub} + H_{SR}$ sobre el ión paramagnético. Calcularemos ahora la contribución al Hamiltoniano de la corrección de segundo orden proveniente del término $H_{cub} \cdot H_{SR}$.

Consideraremos para este cálculo solo el término de cuarto orden del campo cúbico ya que en la mayoría de los casos aquí considerados $B_4 \gg B_6$, por lo tanto

$$H_{cub} = B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) \quad (2)$$

Llevando (2) a un sistema de ejes (x y z) donde H_0 es paralelo al eje z queda:

$$H_{cub} = B_4 \left[\left(-\frac{3}{32} - \frac{5}{8} \cos 2\varphi + \frac{15}{32} \cos 4\varphi \right) O_4^0 + i \left(\frac{5}{2} \sin 2\varphi - \frac{15}{4} \sin 4\varphi \right) O_4^1 + \left(-\frac{5}{8} - \frac{5}{2} \cos 2\varphi - \frac{15}{8} \cos 4\varphi \right) O_4^2 + i \left(\frac{35}{2} \sin 2\varphi + \frac{15}{4} \sin 4\varphi \right) O_4^3 + \left(-\frac{35}{32} + \frac{35}{8} \cos 2\varphi + \frac{15}{32} \cos 4\varphi \right) O_4^4 \right] \quad (3)$$

En el sistema (x y z) el Hamiltoniano spin-red, cuando tenemos en cuenta sólo la contribución de segundo orden, es:

$$H_{SR} = \left\{ \left[C_{3g}^{(2)} \left(-\frac{1}{16} + \frac{3}{16} \cos 2\varphi \right) + C_{5g}^{(2)} \left(-\frac{1}{8} - \frac{1}{8} \cos 2\varphi \right) \right] O_2^0 + i \left[-\frac{3}{4} C_{3g}^{(2)} + \frac{1}{2} C_{5g}^{(2)} \right] \sin 2\varphi O_2^1 + \left[C_{3g}^{(2)} \left(-\frac{3}{16} - \frac{3}{16} \cos 2\varphi \right) + C_{5g}^{(2)} \left(-\frac{3}{8} + \frac{1}{8} \cos 2\varphi \right) \right] O_2^2 \right\} P \quad (4)$$

La corrección en segundo orden de perturbaciones del término $H_{\text{cub}} H_{\text{SR}}$ a los corrimientos de los niveles de energía para un estado $|S_z\rangle$ se calcula usando la expresión:

$$E_{S_z}^{(2)} = \sum_{S_z' \neq S_z} \frac{2 |\langle S_z | H_{\text{SR}} | S_z' \rangle| \cdot |\langle S_z | H_{\text{cub}} | S_z' \rangle|}{g \beta H_0 (S_z - S_z')} \quad (5)$$

Calcularemos esta corrección para el caso en que sea $H_0 // [\bar{1}10]$ y $P // [110]$ donde $\varphi = 0^\circ$.

Las expresiones (3) y (4) se reducen a:

$$H_{\text{cub}} = B_4 \left(-\frac{1}{4} O_4^0 - 5 O_4^2 \right) \quad (6)$$

$$H_{\text{SR}} = \left[\begin{array}{c} \frac{1}{8} C_{3g}^{(2)} - \frac{1}{4} C_{5g}^{(2)} \\ \frac{3}{8} C_{3g}^{(2)} - \frac{1}{4} C_{5g}^{(2)} \end{array} \right] O_2^0 + \left[\begin{array}{c} -\frac{3}{8} C_{3g}^{(2)} - \frac{1}{4} C_{5g}^{(2)} \\ \frac{1}{4} C_{5g}^{(2)} \end{array} \right] O_2^2 \quad P =$$

$$= C O_2^0 + A O_2^2 \quad (7)$$

Por lo tanto el corrimiento de los niveles debido a $H_{\text{SR}} + H_{\text{cub}} \cdot H_{\text{SR}}$ es para un estado $|S_z\rangle$:

$$E_{S_z} = \langle S_z | O_2^0 | S_z \rangle \cdot C + \frac{2}{g \beta H_0} \sum_{S_z'} \frac{1}{S_z - S_z'} \langle S_z | A O_2^2 | S_z' \rangle \cdot \langle S_z' | -5 B_4 O_4^2 | S_z \rangle \quad (8)$$

Para $S = \frac{7}{2}$ usando las tablas de Hutchings para el cálculo de los elementos de matriz de los O_n^m queda de (8)

$$\begin{aligned} E_{7/2} &= 21 C + (-630) B A \\ E_{5/2} &= 3 C + (-90) B A \\ E_{3/2} &= -9 C + (1350) B A \\ E_{1/2} &= -15 C + (810) B A \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
 E_{-1/2} &= - 15 C + (- 810) B A \\
 E_{-3/2} &= - 9 C + (-1350) B A \\
 E_{-5/2} &= 3 C + (90) B A \\
 E_{-7/2} &= 21 C + (630) B A
 \end{aligned}$$

$$\text{con } B = \frac{5 B_4}{g \beta H_0} \tag{10}$$

De donde los corrimientos de las siete líneas de estructura fina debido a

$H_{SR} + H_{cub} H_{SR}$ son:

$$\begin{aligned}
 E_{7/2} &\leftrightarrow 5/2 = 18 C - 540 B A \\
 E_{5/2} &\leftrightarrow 3/2 = 12 C - 1440 B A \\
 E_{3/2} &\leftrightarrow 1/2 = 6 C + 540 B A \\
 E_{1/2} &\leftrightarrow -1/2 = 0 C + 1620 B A \\
 E_{-1/2} &\leftrightarrow -3/2 = - 6 C + 540 B A \\
 E_{-3/2} &\leftrightarrow -5/2 = - 12 C - 1440 B A \\
 E_{-5/2} &\leftrightarrow -7/2 = - 18 C - 540 B A
 \end{aligned} \tag{11}$$

Para una frecuencia de 32 Ghz con $g \sim 2$ resulta $g \beta H_0 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$, usando los valores de B_4 medidos por otros autores para Th O_2 , Ce O_2 , Ca F_2 y Cd F_2 y el medido por nosotros para Sr O obtenemos de (10) los siguientes valores de B para $T = 290^\circ\text{K}$.

$$\begin{aligned}
 B_{\text{Th O}_2} &\approx - 4,5 \cdot 10^{-4} \\
 B_{\text{Ce O}_2} &\approx - 4.5 \cdot 10^{-4} \\
 B_{\text{Ca F}_2} &\approx - 4.0 \cdot 10^{-4} \\
 B_{\text{Cd F}_2} &\approx - 4.0 \cdot 10^{-4} \\
 B_{\text{Sr O}} &\approx - 0.4 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned} \tag{12}$$

A partir de (11) y (12) calculamos la contribución de H_{SR} y $H_{cub} \cdot H_{SR}$ para las siete transiciones de estructura fina de Gd^{3+} : ThO_2 y CeO_2

$$\begin{aligned}
 E_{7/2} \leftrightarrow 5/2 &= (2.25 - 0.09) C_{3g}^{(2)} P + (-4.5 - 0.06) C_{5g}^{(2)} P \\
 E_{5/2} \leftrightarrow 3/2 &= (1.5 - 0.24) \quad " \quad + (-3.0 - 0.16) \quad " \\
 E_{3/2} \leftrightarrow 1/2 &= (0.75 + 0.09) \quad " \quad + (-1.5 + 0.06) \quad " \\
 E_{1/2} \leftrightarrow -1/2 &= (0 - 0.27) \quad " \quad + (0 - 0.18) \quad " \\
 E_{-1/2} \leftrightarrow -3/2 &= (-0.75 + 0.09) \quad " \quad + (1.5 + 0.06) \quad " \\
 E_{-3/2} \leftrightarrow -5/2 &= (-1.5 - 0.24) \quad " \quad + (3.0 - 0.16) \quad " \\
 E_{-5/2} \leftrightarrow -7/2 &= (-2.25 - 0.09) \quad " \quad + (4.5 - 0.06) \quad "
 \end{aligned} \tag{13}$$

La corrección de $H_{cub} \cdot H_{SR}$ se cancela cuando es posible medir los pares de transiciones $\pm M \leftrightarrow \pm M \pm 1$ y tomar su promedio; lógicamente para hacer el cálculo efectivo hay que agregar en (13) los términos de cuarto orden. Se puede ver que la corrección es nula para $H_0 // \left[\begin{smallmatrix} 001 \\ \hline \end{smallmatrix} \right]$ y $H_0 // \left[\begin{smallmatrix} \bar{1}11 \\ \hline \end{smallmatrix} \right]$. Calculamos la corrección a los coeficientes de cuarto orden cuando se tiene en cuenta el término $H_{cub} \cdot H_{SR}$ y no es mayor que el 1%.