

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1973

FALC

A13

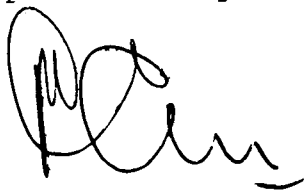
01.03.17

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

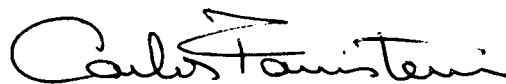
ESPECTRO ENDOR DE  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ :  $\text{ThO}_2$  . VARIACION ANGULAR Y EFECTO  
DE DEFORMACION DE LA RED.

*Carlos Fainstein*

Tesis presentada para optar al titulo de Doctor en Fisica



Asesor Cientifico  
Rafael Calvo



Doctorando  
Carlos Fainstein

ESPECTRO ENDOR DE  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ :  $\text{ThO}_2$  . VARIACION ANGULAR Y  
EFECTO DE DEFORMACION DE LA RED

RESUMEN

El metodo espectroscopico de Resonancia Doble Nuclear Electronica (ENDOR), desarrollado por G. Feher (1959), ha probado ser una de las tecnicas mas importantes para el estudio de Interacciones Hiperfinas. Por medio de la observacion de las variaciones de amplitud de una linea espectral de Resonancia Electronica Paramagnetica (REP), es posible obtener un espectro de radiofrecuencia correspondiente a transiciones de Resonancia Magnetica Nuclear (RMN). En particular, es posible efectuar mediciones RMN con un alto grado de sensibilidad.

Hemos estudiado las interacciones hiperfinas por tecnicas ENDOR para el caso del isotopo 155 de Gadolinio, como impureza paramagnetica (  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ ,  $4f^7$ ,  $^8\text{S}_{7/2}$ ,  $I = 3/2$  ) en la red cristalina tipo fluorita de Oxido de Torio.

Hemos considerado los siguientes aspectos del problema:

- i) determinacion precisa de momentos nucleares del isotopo 155 de Gadolinio,
- ii) efecto de la red cristalina sobre la estructura hiperfina,
- iii) efecto de deformacion de la red cristalina sobre la estructura hiperfina.

Para la realizacion de estas investigaciones hemos diseñado y construido un Espectrometro ENDOR que opera en la frecuencia REP de 31,5 GHz con sistema de deteccion homodino en 100 KHz. El diseño particular de la Cavidad Resonante tiene en cuenta aquellos factores que optimizan la relacion señal:ruido de las lineas

espectrales ENDOR, permitiendo además la aplicación de presiones axiales sobre la muestra. Las mediciones fueron realizadas a 4 K.

Para la interpretación del espectro ENDOR de  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$  consideramos un Hamiltoniano que tiene en cuenta el efecto del campo cristalino sobre los términos de interacción hiperfinos. Los términos del Hamiltoniano Hiperfino, para un ion de momento electrónico  $S$  y momento nuclear  $I$  en una red cristalina, son obtenidos explícitamente en base a consideraciones sobre sus propiedades de transformación ante operaciones de simetría de las coordenadas espacio-temporales. El Hamiltoniano así obtenido, permite explicar el espectro ENDOR de  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$ , y la variación (angular) del mismo para distintas orientaciones del campo magnético exterior respecto del sistema de coordenadas cristalino.

Dada la alta precisión de las mediciones realizadas utilizando esta técnica, la estimación de los parámetros hiperfinos es realizada por un método basado en la teoría de cuadrados mínimos, y donde es definido un parámetro que indica la influencia de cada término de interacción en la capacidad del Hamiltoniano propuesto de reproducir la totalidad de los valores medidos para las transiciones RMN. Es posible de este modo, obtener el valor y signo de cada parámetro en la mejor estimación, y donde los valores mencionados como "errores" indican el intervalo en el cual se halla el valor estimado del parámetro con cierta probabilidad. El valor del intervalo para probabilidad de 70%, corresponde al concepto corriente de error.

Los valores así obtenidos, permiten sacar conclusiones sobre propiedades del núcleo y de la estructura electrónica, tales como campo hiperfino, densidad electrónica sobre el núcleo, anomalía hiperfina. Hemos determinado además, las contribuciones isotrópicas

y anisotrópica de la interacción cuadrupolar eléctrica.

Otro problema que hemos considerado es la influencia de la variación del campo cristalino sobre la estructura hiperfina. Hemos observado que la aplicación de presiones axiales sobre la muestra dan origen a cambios en algunas de las transiciones RMN medidas. El análisis del efecto de las presiones axiales sobre el espectro ENDOR, es interpretado como una contribución cuadrupolar eléctrica originada por la variación del gradiente de campo eléctrico inducido. Hemos calculado este gradiente de campo eléctrico inducido por la deformación, suponiendo la red cristalina como una distribución de cargas puntuales teniendo en cuenta los desplazamientos de las posiciones de equilibrio causados por la deformación inducida por la presión axial.

Los resultados obtenidos indican que este modelo permite estimar el orden de magnitud y el signo del gradiente de campo eléctrico inducido.

*a mis padres,  
a Beba*

## INDICE

Introduccion .....	1
Espectrometria ENDOR .....	2
Hamiltoniano de Simetria .....	15
Espectro ENDOR de $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$ .....	26
Variacion angular del espectro ENDOR .....	36
Efecto de deformacion del cristal .....	40
Comentarios sobre estructura hiperfina .....	51
Apendices	
Referencias	

## INTRODUCCION

Sustancias paramagneticas tienen la propiedad de absorber energia de radiofrecuencia para valores de campos magneticos aplicados bien determinados. Esta absorcio "resonante" de energia, es esencialmente el principio en el cual se basan las tecnicas de Resonancia Electronica Paramagnetica (REP).

Equipos experimentales adecuados permiten registrar estas absorciones de energia en la forma de espectros, de cuyo analisis surgen interpretaciones de la estructura electronica de la materia.

Experiencias y teorias que estudian el origen de estas interacciones son, en consecuencia, de particular importancia para el estudio de propiedades magneticas de los materiales.

Interacciones hiperfinas, que comprende interacciones entre electrones y nucleos, son observables en espectros REP por la aparicion de estructura hiperfina en el espectro. El estudio de esta estructura hiperfina permite obtener informacion sobre el nucleo mediante la determinacion de sus momentos magneticos y electricos.

Como caso especifico, consideraremos la situacion de un ion de transicion como impureza paramagnetica en una red cristalina, y por medio de mediciones de estructura hiperfina estudiaremos las interacciones hiperfinas y el efecto que la presencia de la red cristalina ejerce sobre estas.

La tecnica experimental que utilizaremos es la de Doble Resonancia Nuclear-Electronica (ENDOR), que permite la obtencion de parametros hiperfinos con precision dificilmente alcanzable por otras tecnicas experimentales aun mas elaboradas.

El sistema que estudiaremos es el del isotopo 155 de Gadolinio como impureza en la red cubica (tipo fluorita) de Oxido de Torio. Para este caso mostraremos como se obtienen con precision los

momentos magneticos del nucleo de Gadolinio, y estudiaremos la forma de interaccion con el campo cristalino por medio de la interpretacion de la variacion angular de los espectros ENDOR para las distintas orientaciones del campo magnetico exterior respecto a los ejes del cristal.

Otro problema que hemos considerado, es la influencia de la variacion del campo cristalino sobre la estructura hiperfina. Mediante la aplicacion de presiones axiales sobre la muestra segun direcciones cristalinas es posible inducir modos de deformacion que modifican la interaccion entre la red cristalina y el ion paramagnetico. Este efecto sera analizado de la observacion de los espectros ENDOR en funcion de la presion axial sobre la muestra.

#### ESPECTROMETRIA ENDOR

La tecnica de espectrometria ENDOR, desarrollada inicialmente por G. Feher (1959)<sup>(1-5)</sup>, ha mostrado ser un metodo importante para el estudio de interacciones hiperfinas<sup>(6,7)</sup>. Una descripcion detallada de un proceso ENDOR resulta en general complicada, pues involucra los distintos mecanismos de interaccion entre electrones, nucleos, la red cristalina y campos magneticos exteriores. Con el unico proposito de hacer comprensibles algunos conceptos relevantes al caso que trataremos, daremos una breve descripcion del proceso ENDOR en un caso simple.

Espectroscopia ENDOR consiste esencialmente en la deteccion de cambios en la amplitud de una linea espectral REP, estando la muestra sometida a un barrido de radiofrecuencia capaz de inducir transiciones entre los niveles hiperfinos asociados a los niveles electronicos correspondientes a la transicion REP.

El espectro REP de un ion paramagnetico como impureza en una red cristalina, puede describirse con un Hamiltoniano  $H$  que ten-

ga en cuenta las interacciones de los momentos magneticos electronico y nuclear entre si, y de estos con los campos magnetico exterior y electrico cristalino. En el caso de un ion de momento electronico  $S = 1/2$  y momento nuclear  $I = 1/2$ , el Hamiltoniano REP sera,

$$H = g_e \mu_B \underline{H} \underline{S} + A \underline{S} \underline{I} + g_n \mu_B \underline{I} \underline{H}$$

Los parametros  $g_e$ ,  $g_n$ , y  $A$ , indican la intensidad de las interacciones Zeeman electronico, hiperfina magnetica y Zeeman nuclear respectivamente<sup>(7)</sup>. Estos parametros pueden ser calculados a partir de modelos relativos a la estructura electronica del ion. El campo magnetico exterior es indicado por  $H$ , y  $\mu_B$  es el magneton de Bohr, de valor  $(9,274\ 096 \pm 0,000\ 065) \cdot 10^{-21}$  erg/G.<sup>(8)</sup>

El esquema de niveles de energia, para el caso

$$g_e \mu_B H \gg A \gg g_n \mu_B H,$$

es el de la figura 1a y el espectro REP sera el de figura 1b.

Las transiciones REP en los campos magneticos  $H_1$  y  $H_2$ , estaran dadas por

$$h\nu = g_e \mu_B H_1 + A/2$$

$$h\nu = g_e \mu_B H_2 - A/2,$$

donde  $\nu$  corresponde al valor de frecuencia REP de la radiacion electromagnetica y  $h = (6,626\ 196 \pm 0,000\ 050) \cdot 10^{-27}$  erg.seg es la constante de Planck<sup>(8)</sup>.

De estas expresiones obtenemos,

$$g_e = 2h\nu / \mu_B (H_2 + H_1)$$

$$A = 2h\nu (H_2 - H_1) / (H_2 + H_1)$$

Consideraciones experimentales determinan que los valores usuales de frecuencia REP se encuentran en el rango de las microondas tipicamente alrededor de 9 GHz, correspondiendo en general, campos magneticos  $H_1, H_2$  del orden de 3000 G<sup>(9,10)</sup>.

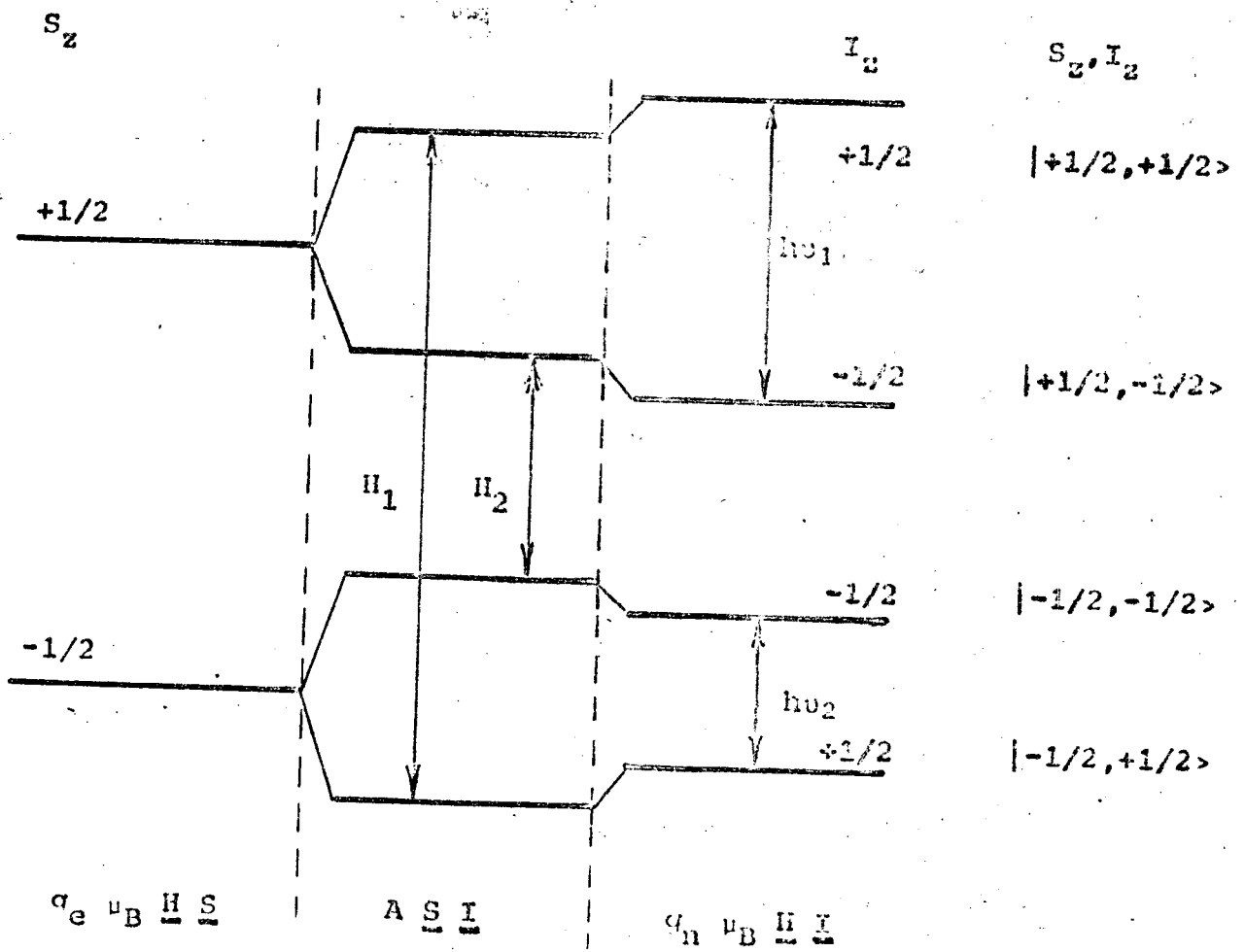


Figura 1a

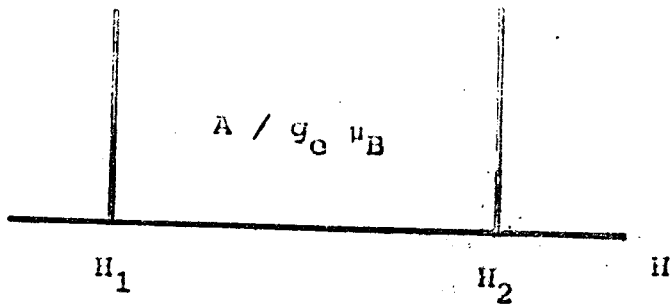


Figura 1b.

En condiciones favorables (ancho de líneas espectrales de pocos gauss, estabilidad en frecuencia REP y medición de esta con error menor que  $1/10^6$ , estabilidad de campo magnético y medición de este con error del orden de  $5/10^5$ , buena relación señal:ruido) los parámetros  $g_e$  y  $A$  pueden obtenerse con errores del orden de  $5/10^5$  y  $1/10^3$  respectivamente. Otros términos hiperfinos presentes en casos de mayor  $S$ ,  $I$  son, en general, difícilmente obtenibles con alguna precisión de espectros REP.

Observemos que según el esquema de niveles de figura 1a, las diferencias de energía entre niveles hiperfinos estarán dadas por

$$h\nu_1 = A/2 + g_n \mu_B H$$

$$h\nu_2 = A/2 - g_n \mu_B H$$

De estas expresiones obtenemos los parámetros hiperfinos,

$$A = 2h(\nu_1 + \nu_2)$$

$$g_n \mu_B = h(\nu_1 - \nu_2) / 2H$$

Las frecuencias  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  corresponden a transiciones de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), de su medición pueden obtenerse valores para los parámetros hiperfinos  $A$  y  $g_n$  con errores del orden de  $1/10^5$  y  $5/10^4$  respectivamente.

Las señales espectrales REP y RMN, son proporcionales a las diferencias de población entre los niveles envueltos en la transición<sup>(7)</sup>, esto hace que experiencias RMN para obtener los parámetros hiperfinos no alcancen en general la precisión que mencionamos pues las diferencias de población entre niveles hiperfinos son tales que las relaciones señal:ruido resultantes son muy pobres. La técnica ENDOR combina los aspectos más favorables de las técnicas REP y RMN, detectando transiciones RMN a través de transiciones REP con diferencias de población dos o tres órdenes de magnitud mayores que en el caso de RMN.

En el caso indicado en figura 1, la poblacion de los niveles de energia es la indicada con  $P_i$  en figura 2 , y estara dada por los factores de Boltzmann electronico  $\epsilon$  e hiperfino  $\delta$  ,

$$\epsilon = g_e \mu_B H / 2kT$$

$$\delta = (A/2 + g_n \mu_B H) / 2kT$$

$$\epsilon \gg \delta$$

La figura 2a muestra la distribucion de las poblaciones para una experiencia REP ideal, considerando que la intensidad de radiofrecuencia REP no perturba la distribucion estadística de poblacion. En este caso, la diferencia de poblacion para la transicion REP indicada en figura 2a sera,  $2\epsilon + 2\delta$  ,mientras que para transiciones MNR es de solo  $2\delta$  ;y  $\epsilon \approx 10^3 \delta$  .

En figura 2b indicamos la distribucion de las poblaciones para el caso de saturar la transicion REP : en estas condiciones la señal REP se deforma<sup>(9,10)</sup> , en particular la amplitud es considerablemente menor que en el caso de figura 2a. Si ahora saturamos, con frecuencia  $\nu_1$  , los niveles hiperfinos segun figura 2c, las poblaciones de los niveles envueltos en la transicion REP resulta distinta de cero. Estos cambios de amplitud (de la señal REP) indicados en figuras 2b,2c , son detectados con suficiente sensibilidad pues ahora transiciones RMN son obtenidas con una ganancia  $\epsilon / \delta \sim 10^3$  .

La descripcion hecha del proceso ENDOR es, naturalmente, de gran simplicidad y no corresponde a un caso real. La energia de radiofrecuencia REP absorbida por el ion es cedida a la red cristalina en forma determinada por la interaccion entre ambos. Este proceso se realiza en un tiempo finito, el tiempo de relajacion spin-red  $T_e$  , y cuyo valor depende del mecanismo de interaccion electron-fonon<sup>(5,7,11)</sup> . Los tiempos de relajacion spin-red son de-

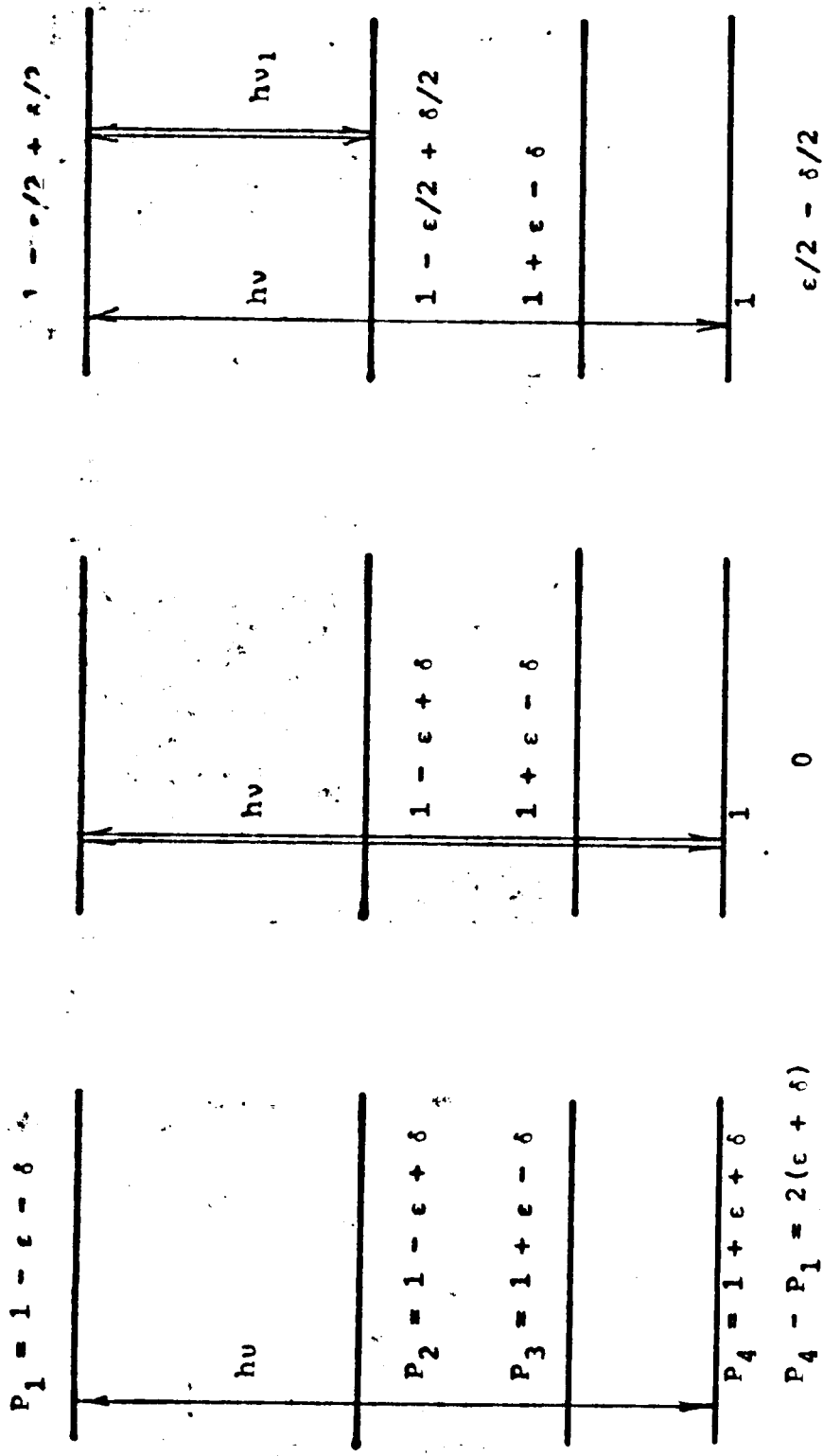


Figura 2a

Figura 2b

Figura 2c

pendientes de la temperatura y competitivos con el mecanismo de absorcion de energia, por lo que la realizacion de una experiencia ENDOR es tambien dependiente de la temperatura .

Por otra parte, en figura 2a hemos indicado solo un tipo de decaimiento (del nivel 1 al 4 ), pero tambien son permitidos y con probabilidad no nula, los decaimientos del nivel 1 al 4 a traves de los niveles 2 y 3 . Resulta asi comprensible que la descripcion del mecanismo ENDOR es de gran complejidad, y solo un conocimiento completo del sistema ion-red cristalina permitiria hacerlo. En todos los casos sin embargo, se mantienen las condiciones de grado optimo de saturacion de la transicion electronica para obtener la maxima respuesta al producirse el cambio de poblacion inducido por las transiciones RMN correspondientes.

Otra cuestion de importancia para la obtencion de las señales ENDOR resulta de la eleccion de la señal REP proporcional a la componente real o a la componente imaginaria de la susceptibilidad<sup>(9,10)</sup>.

Portis<sup>(12)</sup> y otros autores<sup>(13,14)</sup> analizan el comportamiento de las señales REP frente a niveles crecientes de potencias de microondas, y muestran que la componente imaginaria de la susceptibilidad llega a condicion de saturacion mucho antes que la componente real.

Esto determina que frecuentemente los espectros ENDOR sean obtenidos a partir de señales REP proporcionales a la parte real, donde es mas factible alcanzar el grado de saturacion optimo.

Para concluir, mencionaremos un efecto de amplificacion de la intensidad de radiofrecuencia RMN necesaria para satisfacer el requerimiento de saturacion de los niveles RMN. Las transiciones ENDOR estan principalmente controladas por el tiempo de relajacion electronico. Una estimacion de la intensidad  $h_1$  de campo magnetico de radiofrecuencia RMN indica que para tiempos de relajacion

electronicos de 1 ms , resulta aproximadamente  $h_1 = 6$  G. Esta intensidad de campo  $h_1$  causa inconvenientes muy serios en la realización de las experiencias ENDOR, en particular cuando bajas temperaturas son necesarias, pues dan origen a calentamientos por radiofrecuencia en las paredes de la Cavidad Resonante. En muchos casos, hay un efecto de amplificación de  $h_1$  debida al campo hiperfino y que reduce significativamente el  $h_1$  requerido. Geschwind<sup>(15)</sup> explica este efecto por medio de un modelo simple donde considera un ion con un dado estado  $S_z$  en un campo magnetico exterior  $H_0$  .

El campo hiperfino estara segun  $S_z$  y por lo tanto segun  $H_0$  .

El campo de radiofrecuencia  $h_1$  se aplica perpendicular al campo  $H_0$  ; el campo total visto por el electron sera entonces,  $\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{h}_1$  . La frecuencia de  $h_1$  es mucho menor que la frecuencia de Larmor de los electrones en el campo  $H_0$  ( $1/10^3$ ), la precesion seguira entonces al  $\underline{H}$  , y lo mismo hara el campo hiperfino  $\underline{H}_h$  . Entonces  $\underline{H}_h$  tendra una proyeccion segun  $h_1$  dada por  $h_1 H_h / H_0$  y que oscila a la frecuencia de  $h_1$  . El nucleo no puede seguir este movimiento rapido y por lo tanto ve al campo  $h_1$  "amplificado" en el factor  $H_h / H_0$  . El campo hiperfino es del orden de cientos de kilogauss, lo cual resulta en un factor de amplificación del orden de  $10^3$  .

Por otra parte, el campo hiperfino  $H_h = A S_z / g_n \mu_B$  , de lo que se verifica tambien un hecho observado experimentalmente: las señales ENDOR son mayores en los estados de mayor  $S_z$  . En el caso de  $^{155}\text{Gd}^{3+} : \text{ThO}_2$  , que trataremos mas adelante, el campo hiperfino resulta aproximadamente de  $3 \cdot 10^5 S_z$  y el factor de amplificación de  $3 \cdot 10 S_z$  ; valores de intensidad de radiofrecuencia RMN del orden de un gauss resultan suficientes para la obtencion de las señales ENDOR.

Las observaciones que hemos efectuado nos permitiran elaborar criterios que seran importantes para la realizacion de experiencias ENDOR, brevemente estos son :

- 1) estabilidad y precision en la medicion de frecuencias RMN,
- 2) posibilidad de detectar señales REP proporcionales a la componente real o imaginaria de la susceptibilidad,
- 3) sensibilidad en deteccion de la señal REP,
- 4) posibilidad de saturar transiciones hiperfinas,
- 5) estabilidad y precision en la medicion de campos magneticos,
- 6) utilizacion de bajas temperaturas, rango de helio liquido.

En base a estos criterios hemos diseñado nuestro espectrometro ENDOR, para cuya descripcion lo consideraremos como formado por cuatro sistemas segun figura 3 ,

- i) Espectrometro REP
- ii) Generador/barredor de radiofrecuencias RMN
- iii) Cavidad Resonante
- iv) Sistema de bajas temperaturas.

#### Espectrometro REP

Distintos tipos de Espectrometros REP han sido utilizados con exito hasta el presente, y es posible encontrar suficiente informacion sobre estos en la literatura<sup>(9,10)</sup>. El diseño que hemos utilizado, surge de un compromiso entre los criterios que hemos establecido y los elementos disponibles. Solo mencionaremos aquellas cuestiones que tengan alguna relevancia, sin detenernos en detalles que pueden ser solo circunstanciales.

El espectrometro REP opera en la frecuencia de 31,5 GHz , el generador de microondas es un oscilador klystron de 100 mw de salida nominal en esa frecuencia.

ESPECTROMETRO DE RESONANCIA DOBLE ELECTRONICA NUCLEAR

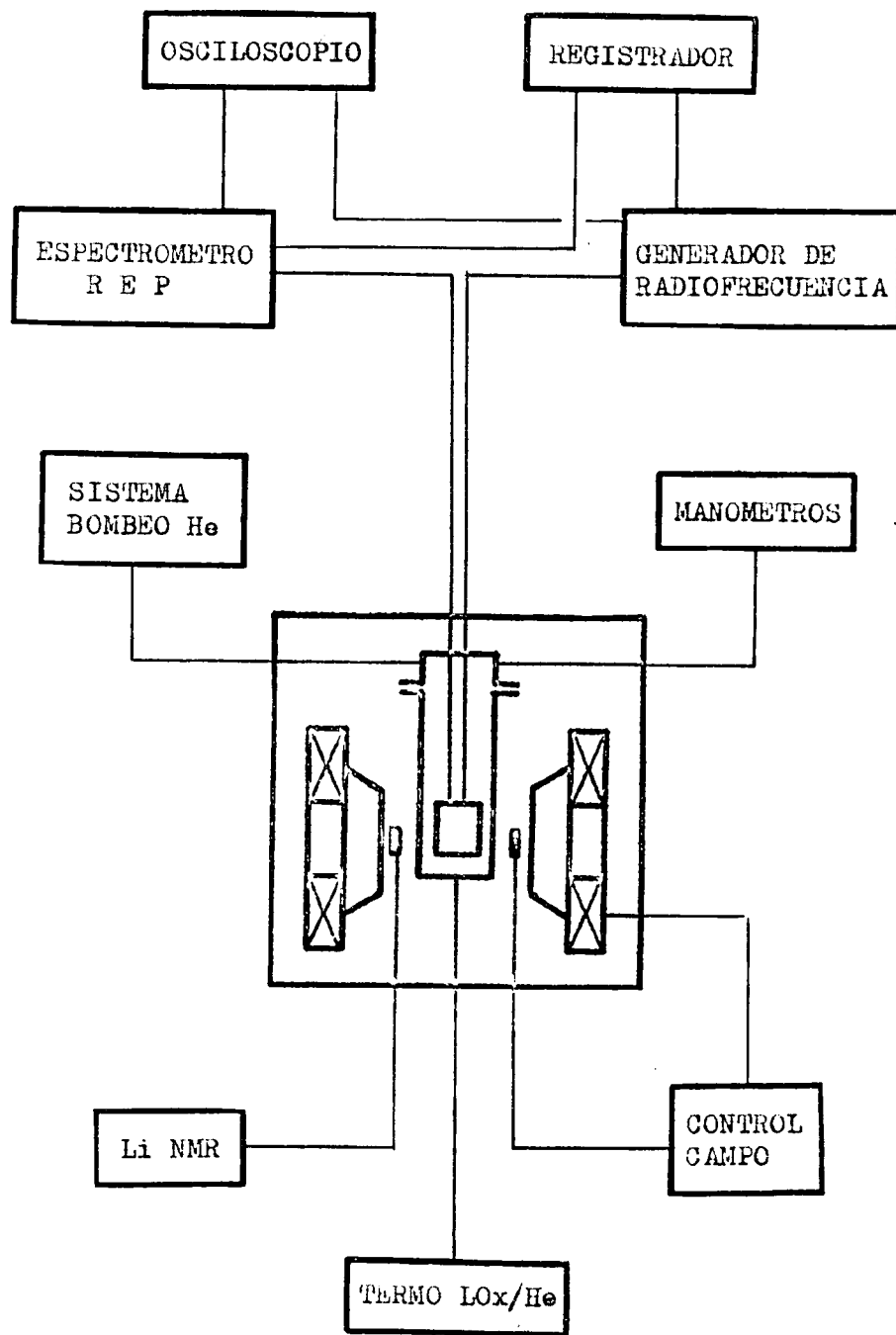


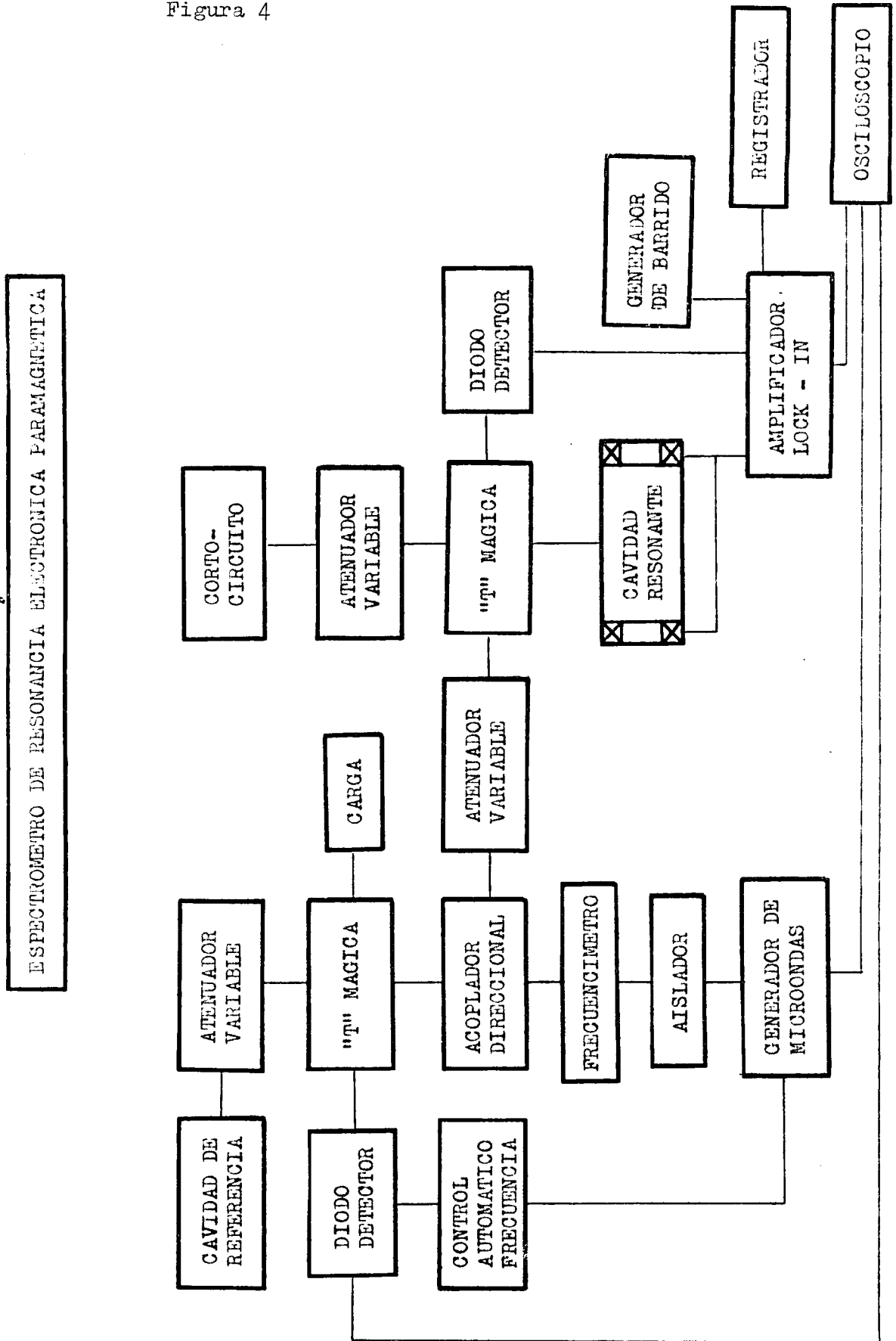
Figura 3

La frecuencia de microondas es estabilizada en forma convencional en este tipo de experiencias<sup>(9,10)</sup> utilizando una Cavidad de Referencia como discriminador: un apartamiento de sintonía de la frecuencia del klystron respecto de la cavidad de referencia resulta en una señal error que corrige el apartamiento. La estabilidad en frecuencia de microondas resulta así de  $1/10^6$ . Como cavidad de referencia nuestro sistema permite utilizar la cavidad donde se ubica la muestra o una cavidad independiente. Las experiencias ENDOR se realizaron utilizando ambas posibilidades, aunque la segunda ofrece ventajas pues permite un control de la potencia de microondas hacia la muestra independiente del sistema de control de frecuencia.

Hemos comentado que el comportamiento de la señal REP respecto a niveles de potencia de microondas depende de la componente (real o imaginaria) de la susceptibilidad; por esta razón elegimos un circuito de microondas tipo puente, lo que permite, no solo elegir la componente de la susceptibilidad, sino también optimizar la relación señal:ruido a bajos niveles de potencia<sup>(9,10)</sup>.

Usualmente, los espectrometros REP utilizados para espectrometría ENDOR, recurren a sistemas superheterodinos de detección. Este criterio está relacionado fundamentalmente con la sensibilidad de detección a bajos niveles de potencia de microondas (inferiores a 1 mw), donde estos sistemas comparan favorablemente con los sistemas homodinos convencionales: banda X (8,2 a 12,4 GHz), modulación de campo magnético de 1 KHz<sup>(16)</sup>. Sin embargo, los criterios de sensibilidad estudiados por distintos autores<sup>(9,10,16)</sup> indican que la sensibilidad en detección para sistemas homodinos aumenta con la frecuencia de microondas y con la frecuencia de modulación

Figura 4



del campo magnetico. Nuestro sistema, operando en 31,5 GHz y con modulacion de campo magnetico de 100 KHz tiene, frente a sistemas homodinos en 9 GHz y modulacion de campo de 1 KHz , un incremento en sensibilidad estimado en un factor 400 <sup>(16)</sup>.

Por otra parte, si consideramos la energia de radiofrecuencia REP absorbida por la muestra <sup>(9,10)</sup>, esta aumenta con la frecuencia, lo cual requiere para sistemas en banda Q (26,5 a 40,0 GHz) mayores niveles de potencia para alcanzar el nivel de saturacion optimo en experiencias ENDOR.

El sistema de campo magnetico es el usual en este tipo de experimentos. El electroiman, con piezas polares conicas de 150 mm de diametro y entre-hierro de 50 mm , permite alcanzar un campo maximo de 15.000 G con inhomogeneidad en campo menor que  $1/10^4$  en una esfera de 25 mm de diametro ubicada en el centro del entre-hierro. El control y medicion del campo magnetico se realizo utilizando como sensor una punta de prueba de efecto Hall. Mediciones precisas de campo magnetico fueron realizadas con un magnetometro de RMN.

#### Generador/barredor de radiofrecuencias MNR

El sistema utilizado puede verse en la figura 5, y responde satisfactoriamente a los requerimientos para obtener y medir con precision señales ENDOR. El generador de radiofrecuencia RMN cubre el rango entre 10 y 400 MHz , con estabilidad mejor que  $1/10^5$  . La señal de salida es amplificada con un amplificador de potencia, de ganancia variable, y que permite obtener mas que adecuada amplitud de radiofrecuencia RMN para inducir transiciones entre niveles de energia hiperfinos. La linea de transmision de radiofrecuencia RMN hacia la cavidad fue adaptada para evitar reflexiones que deforma-

GENERADOR BARREDOR DE RADIOFRECUENCIA

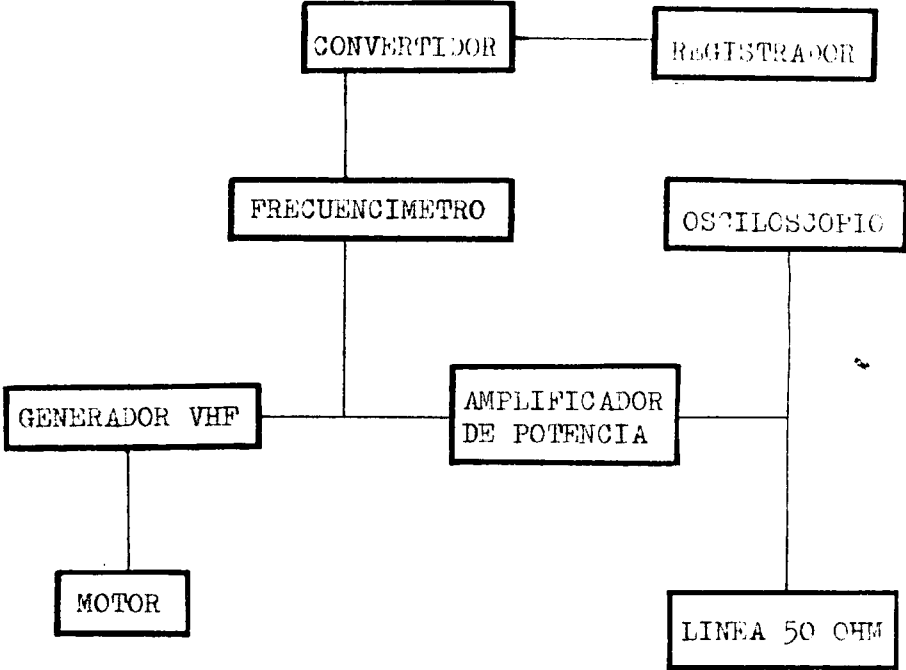


Figura 5

rian la señal sinusoidal sobre la muestra; esto fue verificado observando la forma de la señal de radiofrecuencia RMN en la cavidad resonante utilizando una bobina como antena receptora. La amplitud de señal de radiofrecuencia RMN en las regiones de interés es esencialmente constantes, las variaciones en amplitud menores que 1 % .

Para el barrido en radiofrecuencia RMN se incorporo al generador un motor de velocidades cambiables con posibilidades de giro en ambos sentidos. La velocidad usual utilizada fue de 20 KHz/s .

Las frecuencias correspondientes a las transiciones RMN fueron medidas con un frecuencímetro electrónico digital, y por medio de un convertidor digital/análogo que comanda el eje X de un registrador, se obtuvieron gráficamente las señales ENDOR .

#### Cavidad Resonante

Del mismo modo que nos hemos referido a distintos tipos de espectrometros, así también es posible encontrar en la literatura distintos tipos y consideraciones sobre cavidades resonantes (9,10) . Requerimientos sobre sensibilidad en detección de la señal REP exigen que la cavidad resonante posea un alto factor de calidad (Q) y permita modulación de campo magnético de alta frecuencia (cientos de KHz) como así también la posibilidad de obtener un óptimo acople entre la cavidad resonante y el sistema de microondas. Por otra parte, debe tener resistencia mecánica de modo de poder aplicar tensiones uniaxiales sobre la muestra sin modificación sensible en las dimensiones, que originaría variación en la frecuencia de resonancia y en el factor de calidad. El sistema debe ser operable a temperaturas de helio líquido, pudiendo estar la muestra en contacto directo con el baño refrigerante, o realizar el intercambio de calor utilizando gas de helio como intercambiador de calor.

Es además conveniente tener la posibilidad de intercambiar fácilmente la muestra durante la experiencia. Estas consideraciones nos condujeron al tipo de Cavidad Resonante que describiremos a continuación y que puede verse en figura 6<sup>(17)</sup>.

Esta Cavidad Resonante, de sección cilíndrica, resuena en el modo  $TE_{011}$  y se acopla a la guía de onda a través de un iris de 3 mm de diámetro ubicado en la pared lateral. Un óptimo acople entre la Cavidad Resonante y el sistema de microondas se logra con un corto-circuito variable, controlado desde la cabeza del criostato. El cuerpo principal del conjunto, está realizado en latón de 4 mm de espesor y proporciona la resistencia mecánica adecuada para las experiencias de presiones uniaxiales. Al mismo tiempo, permite el alojamiento de una distribución cuadrupolar para las bobinas de modulación de campo magnético; cortes longitudinales y adecuada aislación de la parte inferior de la Cavidad permiten obtener un factor de calidad de 12 a 100 KHz con este arreglo. Las bobinas de modulación de campo están insertadas en el cuerpo principal (10 mm de diámetro y 4 mm de espesor) y mantenidas en lugar con laca GE 7031<sup>(18)</sup>. La amplitud de campo de modulación a 50 Hz alcanza los 40 G, y a 100 KHz puede obtenerse hasta 10 G de modulación de campo magnético.

La pared lateral de la Cavidad está hecha por electrodeposición de cobre sobre una pieza de aluminio, cuyo diámetro exterior será el diámetro interior de la Cavidad, y es luego maquinada en la forma de una bobina de 4,7 vueltas/cm y 0,25 mm de espesor. Esta bobina es recubierta con resina sintética (Epibond 100-A)<sup>(19)</sup> para obtener rigidez mecánica, y luego maquinada hasta su espesor final de 0,5 mm. Las dimensiones finales son tales que ajuste desli-

CAVIDAD RESONANTE

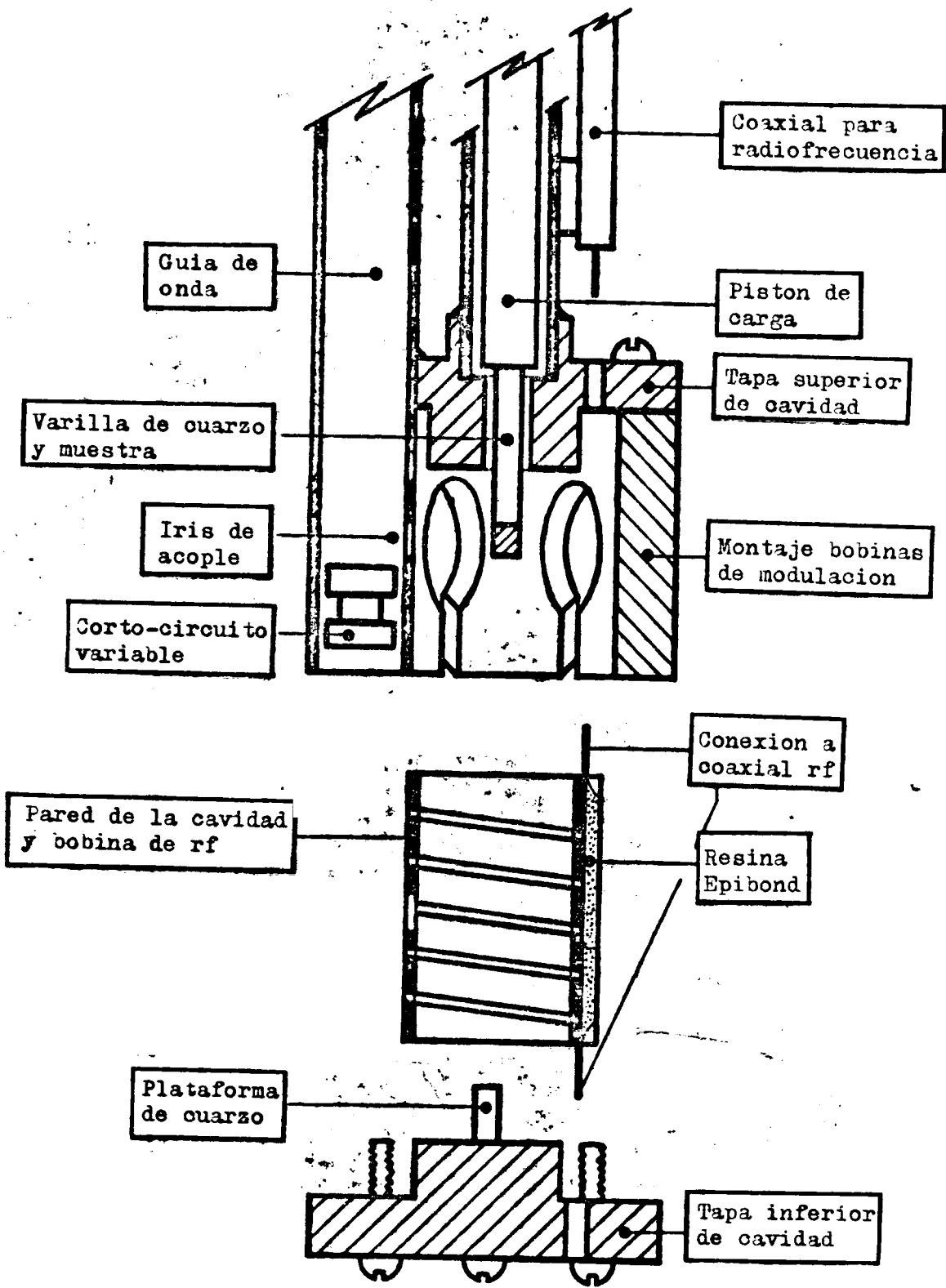


Figura 6

zando dentro del cuerpo principal. Luego de perforar el iris, la pieza de aluminio es disuelta en una solución saturada de hidróxido de sodio. De este modo, la pared lateral de la Cavidad y bobina de radiofrecuencia MNR son una sola; además resulta una estructura abierta que permite obtener sobre la muestra una modulación de campo magnético a 100 KHz con menos de 10% de pérdida. La bobina de radiofrecuencia RMN tiene 5 vueltas en un diámetro de 13 mm con una inductancia de  $0,2 \mu\text{h}$ .

La presión uniaxial es aplicada mediante cargas sobre una plataforma ubicada en la cabeza del criostato y transmitida por medio de un tubo guiado de acero inoxidable no magnético, terminado con una varilla dieléctrica de 2,5 mm de diámetro que sostiene la muestra, como se observa en la figura 6. Este sistema opera sin problemas de ningún tipo con cargas de hasta  $10^3 \text{Kg/cm}^2$ , y a diferentes temperaturas desde 360 K hasta 1,3 K; el sistema no requiere cuidados especiales en todo el rango de temperaturas.

#### Sistema de bajas temperaturas

Las dimensiones de la Cavidad Resonante, y la distancia entre las piezas polares del electroimán, conducen al diseño de termo para helio líquido de tres paredes en la parte inferior y cuatro en la parte fuera del entre-hierro. La capacidad del recipiente para helio líquido es de 1,3 litros y la del recipiente para aire líquido de 2 litros. En condiciones típicas de operación, a presión atmosférica, el sistema de refrigeración permite operar durante cuatro horas sin necesidad de volver a llenar el recipiente de helio líquido. El termo posee dos cámaras de vacío para aislamiento térmico, la interior con una presión de unos pocos milímetros de gas de nitrógeno; esto permite un rápido preenfriado del sistema y actúa

como llave termica al comenzar el llenado con helio liquido. La cabeza del criostato contiene todos los controles y conexiones necesarias, de modo que todo el sistema resonante puede facilmente separarse del termo. Salidas laterales de la cabeza del criostato permiten conexion a un sistema de manómetros para control y medicion de la presion de gas helio, y una salida esta conectada a una bomba de vacio mecanica de 1,500 litros/min lo que permite variar la temperatura dentro del termo hasta 1,3 K . Este sistema esta esquematizado en figura 7 .

### Conclusion

Hemos considerado los principios en los cuales se basa la tecnica espectroscopica ENDOR partiendo del analisis de un caso simple. Resulta evidente la complejidad de un analisis cuantitativo del proceso ENDOR dados los mecanismos de interaccion que mencionamos. Un analisis cualitativo permite extraer criterios generales que conducen al diseño de un Espectrometro ENDOR compatible con los elementos disponibles y que describimos. Este Espectrometro permite la obtencion de lineas espectrales ENDOR, figuras 8 y 9 , con relaciones señal:ruido 20:1 para niveles de potencia de microondas hacia la Cavidad menores que 0,25 mw.

La figura 8 muestra parte del Espectro ENDOR de  $\text{H:F}_2\text{Ca}$  para la direccion  $\langle 110 \rangle$  obtenida a 62 K<sup>(20)</sup>. Las distintas lineas del espectro corresponden a la interaccion superhiperfina entre H y los iones  $\text{F}^-$  pertenecientes a distintas esferas de coordinacion<sup>(21)</sup>. Esta muestra es de facil preparacion y su espectro ENDOR es facilmente observable a temperaturas accesibles, por lo que resulta muy conveniente para la puesta a punto del Espectrometro ENDOR.

La figura 9 muestra parte del espectro ENDOR de  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$ , obtenido a 4 K , segun la direccion  $\langle 100 \rangle$  .

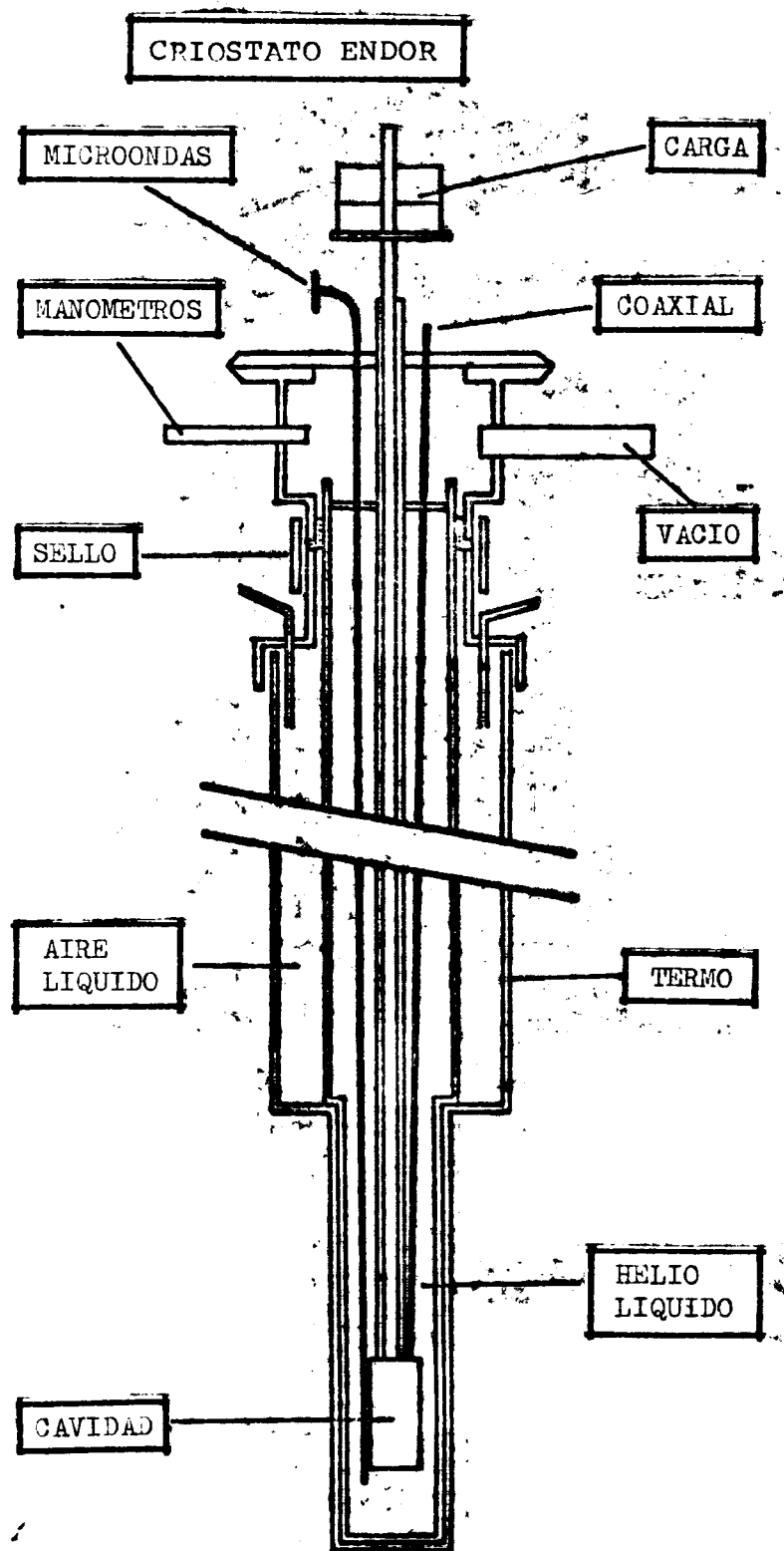


Figura 7

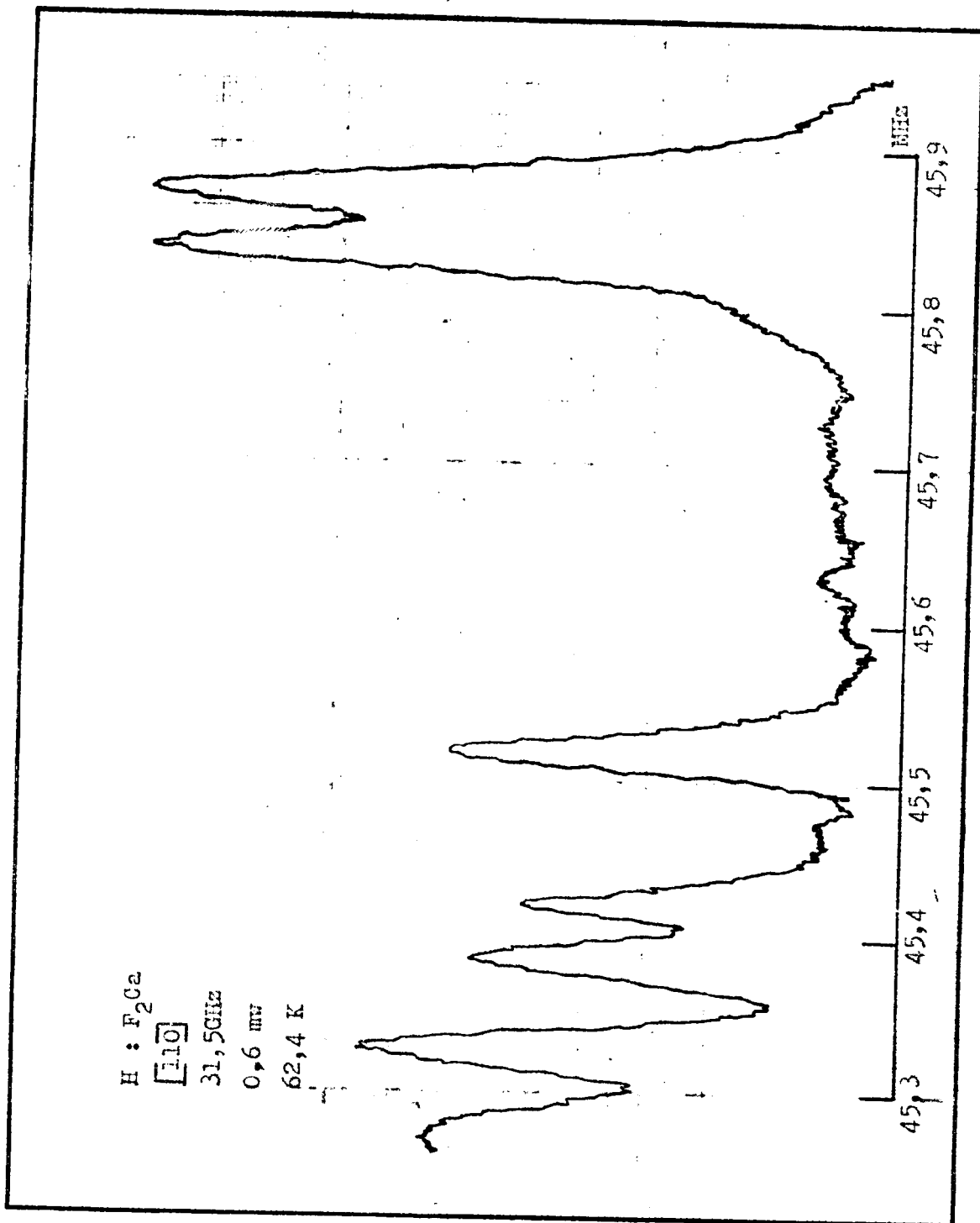
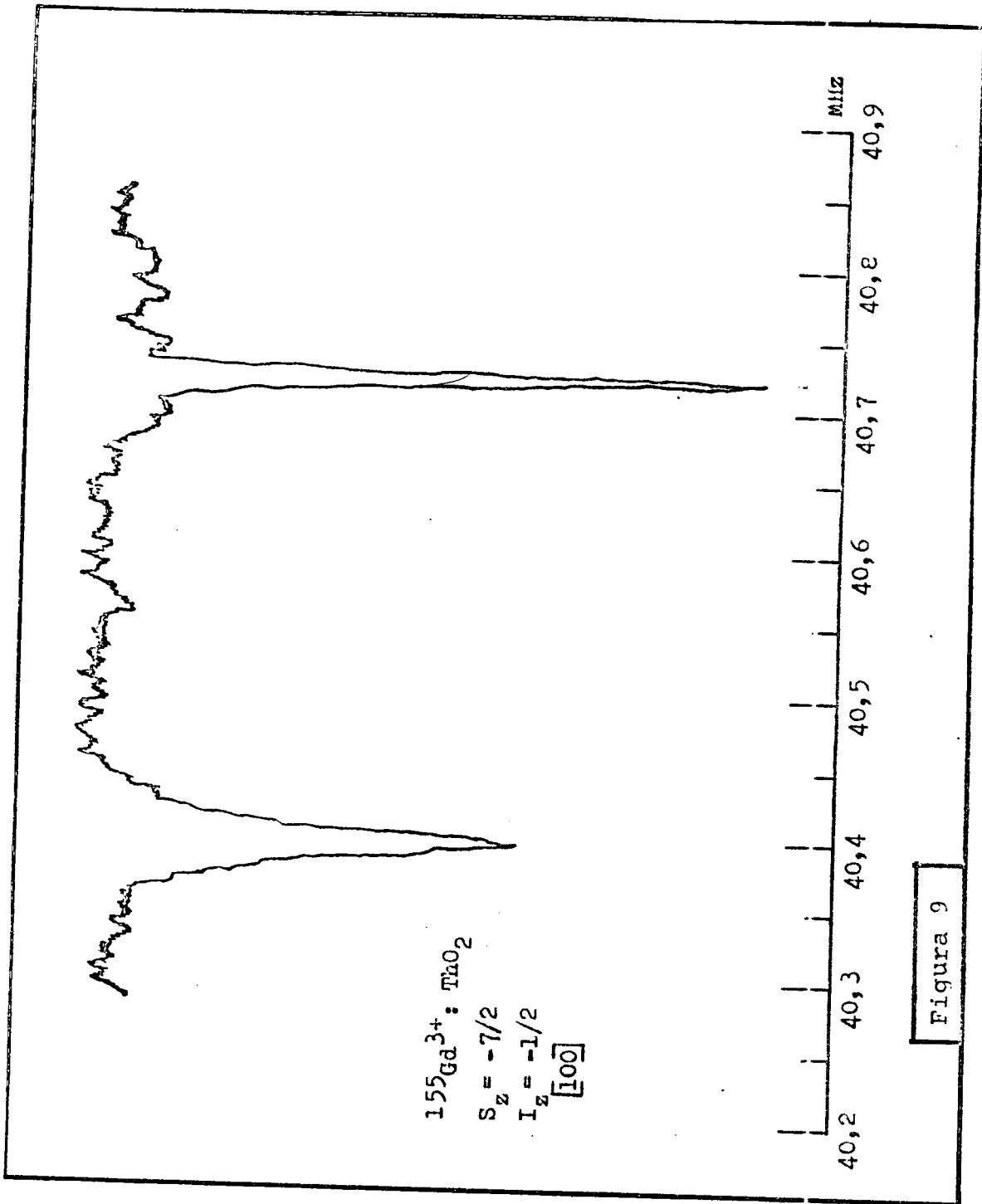


Figura 8



## HAMILTONIANO DE SPIN

El espectro de REP de una impureza paramagnética en una red cristalina está compuesto, en general, de varias líneas espectrales correspondientes a distintas transiciones electrónicas. Este espectro puede ser anisotrópico (depender de la orientación relativa del campo magnético exterior respecto de los ejes del cristal) y además, la interacción con los momentos nucleares puede subdividir cada línea espectral. Los datos obtenidos por estas experiencias pueden ser reducidos a la determinación de unos pocos parámetros utilizando el concepto de "Hamiltoniano de Spin", en la determinación del cual la simetría de la red cristalina juega un papel importante, como veremos.

El Hamiltoniano de Spin, o Hamiltoniano de Spin Efectivo, define un "spin efectivo  $S'$ ", que describe el conjunto de los niveles electrónicos:  $S'$  es tal que  $(2S' + 1)$  sea el número de esos niveles. Se exige además, que los elementos de matriz entre los distintos autoestados del sistema sean proporcionales a aquellos del Hamiltoniano de Spin Efectivo ( $H_{se}$ )<sup>(7)</sup>.

J.S.M. Harvey y H. Kiefte<sup>(22)</sup> analizan hasta 1970 los distintos  $H_{se}$ , mencionando que el origen de esta técnica data de 1937<sup>(23)</sup>, aunque su aplicación al problema de impurezas paramagnéticas en sólidos recién comienza en 1950<sup>(24,25)</sup> como método para la parametrización de los espectros REP. Los elementos de un Hamiltoniano de Spin pueden obtenerse a partir de cálculo de perturbaciones, y partiendo de las expresiones obtenidas, componer operadores equivalentes. Con el reconocimiento del efecto de interacción con el campo cristalino<sup>(26,27)</sup>, se comienza a discutir la aplicación de propiedades de simetría sobre los términos del Hamiltoniano. La ob-

tencion de este "Hamiltoniano de Simetria ",  $H_{\Delta}$  ha sido discutida por varios autores (28,29,30), aunque sin desarrollar en forma completa la utilizacion de Teoria de Grupos. Queda para otros autores la solucion del problema de obtener los elementos de matriz (31,32,22), y el referir los operadores dados en el sistema de coordenadas cristalino (SCC) al sistema de coordenadas magnetico (SCM) (31,33,34). El resultado de esto, ha sido que las interacciones con el campo cristalino, descriptas por operadores equivalentes, definidos de distinta manera por diferentes autores (35,31,34), excluye desde el principio una unica parametrizacion de  $H_{\Delta}$  (32).

Por otra parte, la aparicion de tecnicas experimentales que permiten observar con alta precision transiciones entre estados hiperfinos, ponen en evidencia la aparicion de terminos del tipo  $\underline{S}^{-3} \underline{I}$ , y  $\underline{S}^{-5} \underline{I}$  (35), o cuadraticos en campo magnetico (27)  $\underline{S}^{-1} \underline{H}^2 \underline{I}$ , haciendo necesario un metodo para la determinacion correcta del operador  $H_{\Delta}$ . Para el caso que el spin efectivo sea el verdadero spin, la no aplicacion de las propiedades de simetria conducira a una incorrecta evaluacion de las constantes de interaccion hiperfinas.

Nuestro proposito es presentar de manera logica un metodo para la obtencion correcta de los operadores de simetria, el modo de referirlos a cualquier sistema de coordenadas distinto del SCC, y la obtencion de sus elementos de matriz. Este metodo permite tambien, obtener los operadores de simetria que transformen distinto de la representacion irreducible totalmente simetrica, de aplicacion al problema de determinar los operadores de simetria en el estudio del efecto de presiones uniaxiales sobre una muestra cris-

talina, o para la situación de determinar los operadores correctos en el estudio de tiempos de relajación spin-red.

#### Hamiltoniano de simetría

Para obtener explícitamente los términos del operador  $H_\Delta$  nos basaremos en la teoría de Operadores Tensoriales Irreducibles<sup>(37)</sup>. No desarrollaremos esta teoría, siendo nuestro propósito mostrar su aplicación a nuestro problema; mencionaremos solo aquellos conceptos que consideremos necesarios para aclarar algunas cuestiones.

Los términos del Hamiltoniano de Simetría son productos de las componentes  $q_1, q_2, q_3$  de operadores tensoriales  $\underline{T}^{(k_1)}, \underline{U}^{(k_2)}, \underline{V}^{(k_3)}$  de rango  $k_1, k_2, k_3$ , del tipo  $\underline{T}_{q_1}^{(k_1)} \cdot \underline{U}_{q_2}^{(k_2)} \cdot \underline{V}_{q_3}^{(k_3)}$ . Productos del tipo  $T^{(1)}U^{(1)}V^{(0)}$  representarán las interacciones Zeeman, hiperfina magnética; productos del tipo  $T^{(2)}U^{(2)}V^{(0)}$  serán interacciones cuadrupolares eléctricas. Combinaciones lineales de estos productos forman las componentes  $Q$  de un operador tensorial irreducible  $\underline{Y}^{(K)}$  de rango  $K$ ,  $Y_Q^{(K)}$ , cuya propiedad más importante es que, por definición, transforman como los esféricos armónicos  $Y_{K,Q}^{(37)}$ .

Para formar los términos del  $H_\Delta$ , solo debemos buscar aquellas combinaciones lineales de los operadores tensoriales  $Y_Q^{(K)}$  que transformen como la representación irreducible totalmente simétrica  $\Gamma_1$  del grupo de simetría del cristal. Para el grupo  $O_h$  estas combinaciones se hallan tabuladas<sup>(38)</sup>.

La expresión general del  $H_\Delta$  será entonces de la forma,

$$H_\Delta = \sum_{\substack{K, k_1, k_2 \\ k_{12}, k_3}} N_{\Gamma_1}^{(K)}(k_1 k_2 : k_{12} k_3) Y_{\Gamma_1}^{(K)}(k_1 k_2 : k_{12} k_3)$$

siendo  $N_{\Gamma_1}^{(K)}(k_1 k_2 : k_{12} k_3)$  las constantes o parámetros del  $H_\Delta$ .

Consideraciones basadas en propiedades de simetría y en la naturaleza de los términos de interacción, permiten afirmar que,

- i) para operadores que representen interacciones entre momentos magnéticos, la suma de sus rangos debe ser par; por invariancia ante inversión temporal,
- ii) el rango  $K$  del operador tensorial formado de combinaciones lineales de productos de operadores tensoriales simple, debe ser par; si el ion paramagnético se encuentra en un sitio de invariancia espacial,
- iii) el rango  $K$  es menor o igual que 6 para el grupo  $4f^n$  de las tierras raras, y  $K$  es menor o igual que 4 para el grupo  $3d^n$  del hierro; caso contrario, los elementos de matriz de este operador serán nulos,
- iv) si  $\underline{T}^{(k_1)}$  es un operador tensorial simple de momento angular, habrá elementos de matriz no nulos si el rango  $k_1$  es positivo y menor o igual que  $2T$ ; si  $T$  es igual a  $1/2$  habrá solo interacción dipolar; si  $T = 1$  habrá interacción cuadrupolar, etc.

#### Operadores Tensoriales simples

Un operador tensorial irreducible simple de orden  $k$ ,  $\underline{T}^{(k)}$ , es un operador de  $2k + 1$  componentes  $T_q^{(k)}$  definido según la ley de transformación<sup>(37,39)</sup>:

$$T_q^{(k)} = \sum_{q'}^k T_{q'}^{(k)} D^{(R)}(k)_{q'q}$$

Las cantidades  $D^{(R)}(k)_{q'q}$  indican los elementos  $q'q$  de la matriz de rotación  $D^{(k)}$  de los operadores tensoriales irreducibles asociada a la rotación espacial  $R$ .

Los operadores tensoriales irreducibles simples han sido calculados hasta  $k = 6$ <sup>(40)</sup>, siendo sus elementos de matriz,

$$(j, m | T_q^{(k)} | j, m') = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j \\ -m & q & m' \end{pmatrix} (j || T^{(k)} || j)$$

siendo,  $(j || T^{(k)} || j) = \frac{1}{2^k} \left\{ \frac{(2j+k+1)!}{(2j-k)!} \right\}^{1/2}$

Los símbolos  $\begin{pmatrix} j & k & j \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$  se denominan "símbolos 3-j" (37,39), y se hallan tabulados (41).

Operadores tensoriales irreducibles dobles

Un operador tensorial irreducible doble  $X(k_1 k_2)^{(k)}$  de orden  $k$ , de componentes  $X(k_1 k_2)_q^{(k)}$  esta definido (37) como la combinación lineal de productos de operadores tensoriales irreducibles simples  $T_{q_1}^{(k_1)} \cdot U_{q_2}^{(k_2)}$ ,

$$X(k_1 k_2)_q^{(k)} = \sum_{q_1 q_2} T_{q_1}^{(k_1)} \cdot U_{q_2}^{(k_2)} (k_1 q_1 k_2 q_2 | k_1 k_2 k q)$$

Estos operadores tensoriales irreducibles dobles, pueden ser expresados en función de los símbolos 3-j (41), obteniéndose,

$$X(k_1 k_2)_q^{(k)} = q_1 q_2 (-1)^{q+k_2-k_1} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} T_{q_1}^{(k_1)} \cdot U_{q_2}^{(k_2)}$$

sujeto a las condiciones  $|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2$ , y  $(q_1 + q_2) = q$ .

Los elementos de matriz para estos operadores pueden obtenerse inmediatamente una vez explicitados los operadores tensoriales simples según las igualdades dadas por D. Smith y J.H.M. Thornley (40). Cuando se mantienen los operadores según sus componentes esféricas, los elementos de matriz resultan dados en función de los símbolos 3-j y 9-j,

$$(j_1 m_1 j_2 m_2 | X_q^{(k)} | j_1 m_1' j_2 m_2') = j_{\Sigma, m} (-1)^{j-m_1'-m_2'} (2j+1)^2 (2k+1)^{1/2} .$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_1 & k_1 \\ j_2 & j_2 & k_2 \\ j & j & k \end{pmatrix} (j_1 || T^{(k_1)} || j_1) (j_2 || U^{(k_2)} || j_2) :$$

Los simbolos  $\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix}$  , se denominan "simbolos 9-j" , y se hallan tabulados <sup>(42, 43)</sup> . En el caso que uno de los operadores tensoriales irreducibles simples , sea  $U_{q_2}^{(k_2)}$  , se identifica con el campo magnetico  $H_{q_2}^{(k_2)}$  , los elementos de matriz expresados en funcion de las componentes esfericas del tensor se reducen a la forma:

$$(j_1 m_1 | X(k_1 k_2)_q^{(k)} | j_1 m_1') = q_{1q_2}^{\Sigma} (-1)^{q+k_2-k_1} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} H_{q_2}^{(k_2)} (j_1 m_1 | T_{q_1}^{(k_1)} | j_1 m_1')$$

Hemos calculado los operadores tensoriales irreducibles dobles, como combinacion lineal de las componentes esfericas de tensores irreducibles simples, hasta el sexto orden; estos se encuentran tabulados en apendice I .

### Operadores tensoriales irreducibles triples

Los operadores tensoriales irreducibles triples  $\underline{Y}^{(K)}$  , de orden K y componentes  $Y_Q^{(K)}$  , definidos como la combinacion lineal de productos triples de componentes de operadores tensoriales irreducibles simples, y que transforman como los esfericos armonicos  $Y_{K,Q}$  , resultan de la forma:

$$\begin{aligned}
Y_Q^{(K)} &= \sum_{q_{12} q_3} (-1)^{Q+k_3-k_{12}} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} k_{12} & k_3 & K \\ q_{12} & q_3 & -Q \end{pmatrix} X^{(k_1 k_2)}_{q_{12}} \begin{pmatrix} (k_{12}) \\ q_{12} \end{pmatrix} V^{(k_3)}_{q_3} \begin{pmatrix} (k_3) \\ q_3 \end{pmatrix} = \\
&= \sum_{q_1 q_2} \sum_{q_{12} q_3} (-1)^{q_3+k_3} (2k_{12}+1)^{1/2} (2K+1)^{1/2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_{12} \\ q_1 & q_2 & -q_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{12} & k_3 & K \\ q_{12} & q_3 & -Q \end{pmatrix} \cdot \\
&\quad \cdot T_{q_1}^{(k_1)} \cdot U_{q_2}^{(k_2)} \cdot V_{q_3}^{(k_3)}
\end{aligned}$$

con las condiciones  $|k_1 - k_2| \leq k_{12} \leq k_1 + k_2$  ,  $q_1 + q_2 = q_{12}$

$$|k_{12} - k_3| \leq K \leq k_{12} + k_3 \quad , \quad q_{12} + q_3 = Q$$

Los elementos de matriz de estos operadores tensoriales triples pueden obtenerse directamente una vez explicitados los operadores tensoriales simples. Para el calculo de los elementos de matriz a partir de las componentes esfericas de los operadores tensoriales triples, puede obtenerse una expresion en funcion de los simbolos n-j (25). Esta expresion resulta ser complicada y de calculo engorroso.

Para el caso en que uno de los operadores tensoriales irreducibles simples sea identificado con el campo magnetico, los elementos de matriz estan dados por,

$$\begin{aligned}
&(j_1 m_1 j_2 m_2 | Y(T^{(k_1)} U^{(k_2)} H^{(k_3)})_Q^{(K)} | j_1 m'_1 j_2 m'_2) = \\
&= \sum_{q_1 q_3} (-1)^{Q+k_3-k_{12}} (2K+1)^{1/2} \begin{pmatrix} k_{12} & k_3 & K \\ q_{12} & q_3 & -Q \end{pmatrix} H_{q_3}^{(k_3)} \cdot \\
&\quad \cdot (j_1 m_1 j_2 m_2 | X^{(k_1 k_2)}_{q_{12}} \begin{pmatrix} (k_{12}) \\ q_{12} \end{pmatrix} | j_1 m'_1 j_2 m'_2)
\end{aligned}$$

En el caso de operadores tensoriales irreducibles triples, existen tres formas en que puede expresarse la componente  $Y_Q^{(K)}(k_1 k_2 k_3)$ . Si llamamos  $k_m k_n : k_{mn} k_1$  al acople entre  $k_m$  y  $k_n$  para obtener  $k_{mn}$ , quien acopla con  $k_1$ ; la componente  $Q$  del operador tensorial triple puede obtenerse como :

$$Y_Q^{(K)}(k_1 k_2 : k_{12} k_3) , \quad Y_Q^{(K)}(k_1 k_3 : k_{13} k_2) , \quad Y_Q^{(K)}(k_2 k_3 : k_{23} k_1)$$

La relacion entre estas tres formas esta dada por una transformacion unitaria<sup>(45)</sup> ,

$$Y_Q^{(K)}(k_1 k_2 : k_{12} k_3) = k_{13}^{\Sigma} c^{(K)}(k_{12}, k_{13}) Y_Q^{(K)}(k_1 k_3 : k_{13} k_2) ,$$

$$\text{siendo } c^{(K)}(k_{12} k_{13}) = (2k_{13}+1)^{1/2} (2k_{12}+1)^{1/2} (-1)^{K+k_1+k_2+k_3} .$$

$$\cdot \begin{matrix} \{ K & k_2 & k_{13} \} \\ \{ k_1 & k_3 & k_{12} \} \end{matrix}$$

El simbolo  $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$  , se denomina "simbolo 6-j", sus valores se hallan tabulados<sup>(41)</sup> .

En particular, nos interesan aquellas combinaciones lineales de los  $Y_Q^{(K)}$  que transforman como la componente  $\alpha$  de la  $i$ -esima representacion irreducible  $\Gamma_{i,\alpha}$  del grupo de simetria considerado. Segun el orden de acople entre  $k_m, k_n, k_1$  tendremos entonces,

$$Y_{\Gamma_{i,\alpha}}^{(K)}(k_1 k_2 : k_{12} k_3) , \quad Y_{\Gamma_{i,\alpha}}^{(K)}(k_1 k_3 : k_{13} k_2) , \quad Y_{\Gamma_{i,\alpha}}^{(K)}(k_2 k_3 : k_{23} k_1)$$

Las relaciones entre estas tres expresiones se obtienen en funcion de los  $c^{(K)}$  , y resulta muy simple mostrar que las correspondientes constantes del Hamiltoniano de Simetria, tambien estan relacionadas entre si por medio de los numeros  $c^{(K)}$  .

Cualquiera de las tres formas representara adecuadamente la interaccion propuesta para el Hamiltoniano de Simetria. Esta arbitrariedad dificulta la comparacion de casos similares, arbitrariedad que podemos eliminar puesto que en nuestro Hamiltoniano de simetria, los operadores tensoriales irreducibles simples, actuan sobre espacios distintos. Podemos entonces establecer un criterio de manera que la forma del operador sea siempre la misma, cualquiera sea la forma en que los rangos explicitos  $k_1 k_2 k_3$  esten distribuidos entre los operadores  $T, U, V$ . Para ello, proponemos que, dados tres operadores tensoriales simples de ordenes  $k_1, k_2, k_3$ , el orden de acople sea  $k_1 k_2 : k_{12} k_3$  donde elegimos,  $k_1 \leq k_2 \leq k_3$ . De esta manera, por ejemplo, habra una sola forma para el operador  $T^{(1)} U^{(1)} V^{(2)}$ , que podra representar a las interacciones  $H S I^2$ ,  $H I S^2$ ,  $S I H^2$ .

#### Rotacion de operadores tensoriales irreducibles

De acuerdo con nuestra definicion, los operadores tensoriales irreducibles  $Y_Q^{(K)}$  transforman, para una rotacion del sistema de coordenadas, como los esfericos armonicos de mismo indice  $Y_{K,Q}$ :

$$Y_Q^{(K)} = \sum_{Q'} Y_{Q'}^{(K)} D^{(R)}_{Q'Q}^{(K)} ; \quad Q' = -K, -K+1, \dots, +K .$$

Consideramos dos sistemas de coordenadas, uno referido a los ejes del cristal (SCC) y otro definido por la direccion de campo magnetico (SCM): nos interesa expresar los operadores, dados en el SCC, referidos al SCM. Los  $Y_{Q'}^{(K)}$  seran los operadores en el SCC, los  $Y_Q^{(K)}$  son los operadores en el SCM luego de una rotacion de coordenadas  $R$ , que relaciona los sistemas SCC y SCM.

Para una rotacion de ejes, de angulos de Euler  $\alpha, \beta, \gamma$ , los elementos de la matriz de rotacion estan dados por<sup>(39)</sup>,

$$D(\alpha, \beta, \gamma)_{Q'Q}^{(K)} = \exp(-iQ'\alpha) \cdot d(\beta)_{Q'Q}^{(K)} \cdot \exp(-iQ\gamma) \quad , \text{ siendo}$$

$$d(\beta)_{Q'Q}^{(K)} = \sum_{\kappa} \frac{(-1)^{\kappa} \{(K+Q)!(K-Q)!(K+Q')!(K-Q')!\}^{1/2}}{\kappa!(K+Q-\kappa)!(K-Q'-\kappa)!(\kappa+Q'-Q)!} \cdot \{\cos(\beta/2)\}^{2K-2\kappa-Q'+Q} \{-\sin(\beta/2)\}^{2\kappa+Q'-Q}$$

Por otra parte, si se rota conjuntamente los ejes y los operadores tensoriales irreducibles, el sistema permanece invariante, de manera que la matriz de rotacion para los operadores tensoriales dejando el SCC fijo, estara dada por;

$$D(-\alpha, -\beta, -\gamma)_{Q'Q}^{(K)} = \exp(iQ'\gamma) \cdot d(-\beta)_{Q'Q}^{(K)} \cdot \exp(iQ\alpha) \quad ,$$

Concluimos entonces, que los operadores tensoriales irreducibles que siguen al SCM, estaran dados por,

$$Y_Q^{(K)} = \sum_{Q'} Y_{Q'}^{(K)} \exp(iQ'\gamma) \cdot d(-\beta)_{Q'Q}^{(K)} \cdot \exp(iQ\alpha)$$

En Tabla I se dan los valores de  $d(-\beta)_{Q'Q}^{(K)}$  para  $\beta = \pi/2$  y para  $K = 2, 4, 6$  .

En Apendice II, se dan expresiones de los operadores de rango  $K = 2, 4, 6$  , para una rotacion donde el nuevo eje  $Z'$  se halla en el plano  $XY$  formando un angulo  $\theta$  con el eje  $X$  ; y el nuevo eje  $Y'$  coincide con el eje  $Z$  .

### Conclusion

Hemos mostrado como obtener los terminos del operador Hamiltoniano de Simetria, utilizando solo propiedades de simetria. Este metodo da todos los terminos posibles que transformen como la representacion irreducible buscada; de su construccion surgen naturalmente el numero de constantes independientes necesarias.

TABLA I

Valores de  $d(\beta)_{m^{\prime}m}^{(j)}$  (para  $\beta = \pi/2$  y  $j = 2, 4, 6$ ) calculados segun formula dada por Tinkham<sup>(39)</sup>. Esta formula difiere de aquella dada por otros autores<sup>(41,44)</sup> en un factor  $(-1)^{m-m^{\prime}}$ .

$$d(\beta)_{m^{\prime}m}^{(j)} = (-1)^{m-m^{\prime}} d(\beta)_{mm^{\prime}}^{(j)} ; \quad d(\beta)_{m^{\prime}m}^{(j)} = d(\beta)_{-m-m^{\prime}}^{(j)}$$

$$j = 2$$

$$d_{22}^{(2)} = d_{2-2}^{(2)} = 1/4 \quad d_{11} = -d_{1-1} = -1/2 \quad d_{00} = -1/2$$

$$d_{21} = d_{2-1} = 1/2 \quad d_{10} = 0$$

$$d_{20} = \sqrt{6}/4$$

$$j = 4$$

$$d_{44}^{(4)} = d_{4-4}^{(4)} = 1/16 \quad d_{33} = -d_{3-3} = -3/8 \quad d_{22} = d_{2-2} = 1/4$$

$$d_{43} = d_{4-3} = \sqrt{2}/8 \quad d_{32} = -d_{3-2} = -\sqrt{14}/8 \quad d_{21} = d_{2-1} = -\sqrt{2}/8$$

$$d_{42} = d_{4-2} = \sqrt{7}/8 \quad d_{31} = -d_{3-1} = -\sqrt{7}/8 \quad d_{20} = -\sqrt{10}/8$$

$$d_{41} = d_{4-1} = \sqrt{14}/8 \quad d_{30} = 0$$

$$d_{11} = -d_{1-1} = 3/8 \quad d_{00} = 3/8$$

$$d_{10} = 0$$

$$j = 6$$

$$\begin{aligned}
 d_{66}^{(6)} &= d_{6-6}^{(6)} = 1/64 & d_{55} &= -d_{5-5} = -5/32 & d_{44} &= d_{4-4} = 13/32 \\
 d_{65} &= d_{6-5} = \sqrt{3}/32 & d_{54} &= -d_{5-4} = -\sqrt{22}/16 & d_{43} &= d_{4-3} = \sqrt{30}/16 \\
 d_{64} &= d_{6-4} = \sqrt{66}/64 & d_{53} &= -d_{5-3} = -\sqrt{165}/32 & d_{42} &= d_{4-2} = \sqrt{30}/64 \\
 d_{63} &= d_{6-3} = \sqrt{55}/32 & d_{52} &= -d_{5-2} = -\sqrt{165}/32 & d_{41} &= d_{4-1} = -\sqrt{3}/8 \\
 d_{62} &= d_{6-2} = 3\sqrt{55}/64 & d_{51} &= -d_{5-1} = -\sqrt{66}/32 & d_{40} &= -3\sqrt{14}/32 \\
 d_{61} &= d_{6-1} = 3\sqrt{22}/32 & d_{50} &= 0 \\
 d_{60} &= \sqrt{231}/32 \\
 \\ 
 d_{33} &= -d_{3-3} = -1/32 & d_{22} &= d_{2-2} = -17/64 & d_{11} &= -d_{1-1} = -5/16 \\
 d_{32} &= -d_{3-2} = 9/32 & d_{21} &= d_{2-1} = \sqrt{10}/32 & d_{10} &= 0 \\
 d_{31} &= -d_{3-1} = 3\sqrt{10}/32 & d_{20} &= \sqrt{105}/32 \\
 d_{30} &= 0 \\
 \\ 
 d_{00} &= -5/16
 \end{aligned}$$

Expresiones explícitas de las componentes esféricas de los operadores tensoriales irreducibles dobles en función de las componentes esféricas de operadores tensoriales irreducibles simples (40) para órdenes  $K = 0, 2, 4, 6$ , han sido calculadas y se dan en Apéndice I.

Hemos estudiado la transformación de los operadores tensoriales irreducibles ante una rotación  $R(\alpha, \beta, \gamma)$  de los ejes; y damos en Apéndice II las expresiones obtenidas para las componentes esféricas de operadores tensoriales irreducibles de órdenes  $K = 0, 2, 4, 6$  ante una rotación  $R(\phi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$  (34). Estas expresiones serán de particular importancia para interpretar (en términos del Hamiltoniano de Simetría), la variación de las transiciones ENDOR para distintas orientaciones del campo magnético respecto de los ejes del cristal.

Para los casos más frecuentes en espectroscopia REP o ENDOR, se da un método adicional para obtener los elementos de matriz de los operadores tensoriales irreducibles a partir de sus componentes esféricas.

## Espectro ENDOR de $^{155}\text{Gd}^{3+}$ : $\text{ThO}_2$

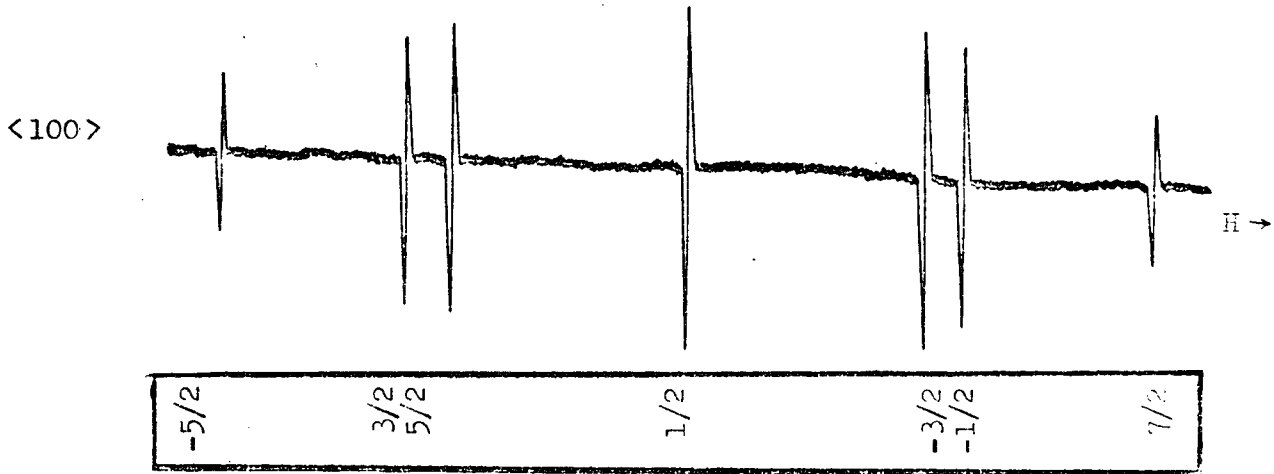
En lo anterior, nos hemos referido en forma general a la obtención de parámetros que describan la estructura hiperfina de iones paramagnéticos como impurezas en redes cristalinas. Veremos ahora el caso de un ion del grupo de las tierras raras (Gadolinio), en una red cubica del tipo fluorita, Oxido de Torio .

Gadolinio, como impureza en la red de  $\text{ThO}_2$  , puede ubicarse en sitios de simetría cubica, sustituyendo al ion  $\text{Th}^{4+}$  . Esto es puesto en evidencia por espectros de REP (Figura 10),<sup>(46,47)</sup> que indican además, el estado de valencia del ion Gadolinio ; la configuración de  $\text{Gd}^{3+}$  es  $(X_e) 4f^7$  y el estado fundamental será, según la regla de Hund,  $^8S_{7/2}$  .

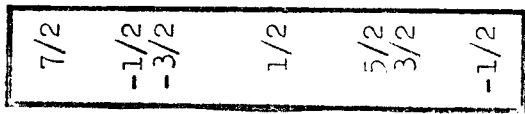
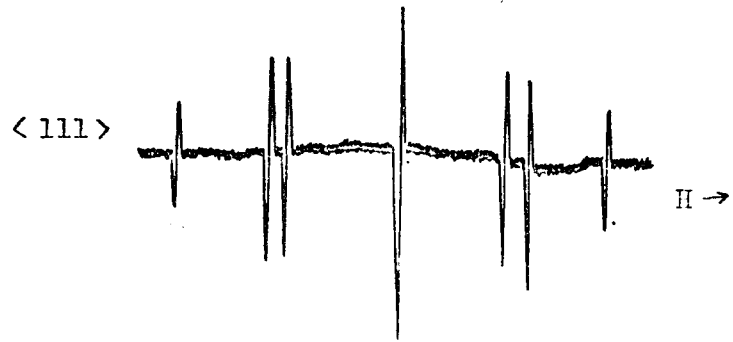
El espectro de REP está formado por siete líneas espectrales, que pueden asignarse a las distintas transiciones electrónicas  $S_z \leftrightarrow S_z - 1$  . La separación del espectro en siete líneas es explicada suponiendo interacción del ion paramagnético con la red (interacción de campo cristalino) a través de diferentes mecanismos de interacción que modifican el carácter S del estado fundamental, por mezcla con niveles excitados<sup>(48,49)</sup> .

Estas líneas espectrales corresponden a los isótopos par-par 152 (0,20%), 154 (2,15%), 156 (20,47%), 158 (24,87%), 160 (21,90%) cuyas abundancias naturales están indicadas en % entre parentesis<sup>(50)</sup> . Son observables los espectros REP de los isótopos 155 (14,73%), y 157 (15,68%)<sup>(50)</sup> que ponen en evidencia el valor del momento de spin nuclear  $I = 3/2$  para estos isótopos; por lo tanto, mediante la utilización de muestras enriquecidas en algu-

ESPECTRO REP DE  $^{155}\text{Gd}^{3+} : \text{ThO}_2$



$\nu = 34,8 \text{ GHz}$   
 $H_0 = 12.470 \text{ G}$   
 $T = 290 \text{ K}$



H  
500 G

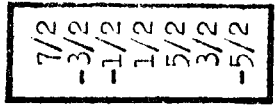
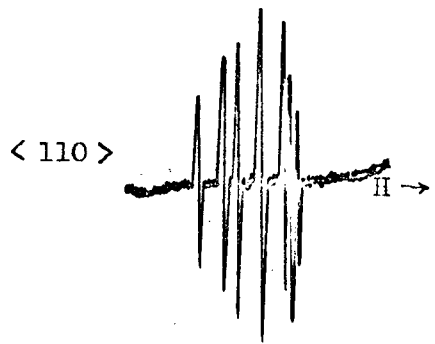


Figura 10

no de los isotopos es posible distinguir entre  $^{155}\text{Gd}$  o  $^{157}\text{Gd}$ , y experiencias ENDOR permiten medir con precision los parametros de estructura hiperfina. Estos isotopos, 155 y 157, han sido estudiados como impurezas paramagneticas en la red cubica de Oxido de Cerio por Baker, Copland y Wanklyn<sup>(51)</sup>, quienes tambien dan los parametros de estructura hiperfina de  $^{157}\text{Gd}:\text{ThO}_2$ , medidos anteriormente por Hurrel<sup>(52)</sup>, pero incorrectamente calculados.

Estos resultados, y aquellos obtenidos con el atomo de Gd, configuracion  $(X_e) 4f^7 5d^2 6s$  en experiencias utilizando tecnicas experimentales de haces atomicos<sup>(53)</sup>, muestran que las principales interacciones hiperfinas pueden ser descritas por un Hamiltoniano de Simetria donde las contribuciones a la energia estan dadas por interaccion hiperfina magnetica, Zeeman nuclear, cuadrupolar electrica y octupolar magnetica.

La determinacion de los parametros de estructura hiperfina por espectroscopia ENDOR permite obtener mayor precision en los resultados, aun comparados con aquellos derivados de experiencias con haces atomicos. El atomo de Gd tiene un nivel excitado cercano al fundamental, en cuyo caso terminos cruzados, como el denominado "pseudo-interaccion Zeeman nuclear"<sup>(7)</sup>, pueden afectar la precision del resultado. Este termino resulta de la forma  $\underline{S}^2 \underline{H} \underline{I}$  y da contribuciones del tipo  $\{3S_z^2 - S(S+1)\} H_z I_z$ , que modificarian el valor obtenido para el momento magnetico nuclear. La contribucion de este termino, para el caso del ion  $\text{Gd}^{3+}$ , cuyos estados excitados se encuentran aproximadamente a  $32,000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(51)</sup> se halla dentro del error estimado para el momento magnetico nuclear.

El espectro ENDOR de  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$  resulta dependiente de la

orientación relativa del campo magnético exterior respecto de los ejes cristalinos. Esta dependencia angular es explicada en base a consideraciones de simetría ya mencionadas.

La muestra utilizada<sup>(54)</sup> ha sido cortada y pulida en forma de un paralelepípedo de  $1,24 \cdot 1,27 \text{ mm}^2$  de base y  $1,16 \text{ mm}$  de altura; la base, elegida de modo que sea paralela al plano  $\{110\}$ . La muestra se ubica dentro de la Cavidad Resonante de manera que el campo de microondas sea paralelo a la dirección  $\langle 110 \rangle$  y normal al plano de rotación del campo magnético exterior. De esta forma, es posible obtener espectros ENDOR para diferentes orientaciones, en particular para las tres direcciones principales  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ .

#### Hamiltoniano de simetría

Las consideraciones hechas en base a propiedades de simetría nos permiten determinar para nuestro caso, 76 términos del tipo  $H^{k_1 k_2 k_3}$ : 20 de orden cero, 34 de orden cuatro y 22 de orden sexto. Experiencias realizadas con Gd como átomo<sup>(53)</sup>, o como impureza paramagnética en redes cristalinas<sup>(51)</sup>, indican que solamente son necesarios ocho términos para parametrizar los datos obtenidos. Estos ocho términos están clasificados de la forma:

- i) cuatro operadores de orden cero, que representan las interacciones Zeeman electrónica ( $H_{ze}$ ), hiperfina magnética ( $H_{hfm}$ ), Zeeman nuclear ( $H_{zn}$ ), y la contribución isotrópica de la interacción cuadrupolar eléctrica ( $H_{qe}^{(0)}$ ),
- ii) tres operadores de cuarto orden, que representan las contribuciones de campo cristalino ( $H_{cc}^{(4)}$ ), la parte anisotrópica de la interacción cuadrupolar eléctrica ( $H_{qe}^{(4)}$ ), y la interacción octupolar magnética ( $H_{om}$ ),

iii) un operador de sexto orden en campo cristalino ( $H_{cc}^{(6)}$ ).

El Hamiltoniano de Simetria sera entonces,

$$H_{\Delta} = H_{ze} + H_{cc}^{(4)} + H_{cc}^{(6)} + H_{h\delta}, \text{ donde}$$

$$H_{h\delta} = H_{h\delta m} + H_{zn} + H_{qe}^{(0)} + H_{qe}^{(4)} + H_{om}$$

La forma explicita de estos operadores es calculada segun el metodo descripto anteriormente, obteniendose

$$H_{ze} = \tilde{g}_e X_{\Gamma_1}^{(0)} (H^{(1)} S^{(1)}) = g_e \mu_B \{H_Z S_Z + (H_+ S_- + H_- S_+)/2\}$$

$$H_{cc}^{(4)} = \tilde{B}_4 X_{\Gamma_1}^{(4)} (S^{(4)}) = B_4 \{ (35S^4 - \{30S(S+1) - 25\}S_Z^2 + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)) + (S_+^4 + S_-^4)5/2 \} = B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4)$$

$$H_{cc}^{(6)} = \tilde{B}_6 X_{\Gamma_1}^{(6)} (S^{(6)}) = B_6 \{ (231S_Z^6 - \{315S(S+1) - 735\}S_Z^4 + \{105S^2(S+1)^2 - 525S(S+1) + 294\}S_Z^2 - 5S^3(S+1)^3 + 40S^2(S+1)^2 - 60S(S+1)) - \{ \{11S_Z^2 - S(S+1) - 38\}(S_+^4 + S_-^4)21/4 + (S_+^4 + S_-^4)\{11S_Z^2 - S(S+1) - 38\}21/4 \} \} = B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4)$$

$$H_{h\delta m} = \tilde{A} X_{\Gamma_1}^{(0)} (S^{(1)} I^{(1)}) = A (S_Z I_Z + (S_+ I_- + S_- I_+)/2)$$

$$H_{zn} = \tilde{g}_n X_{\Gamma_1}^{(0)} (H^{(1)} I^{(1)}) = g_n \mu_B (H_Z I_Z + (H_+ I_- + H_- I_+)/2)$$

$$H_{qe}^{(0)} = \tilde{q}^{(0)} X_{\Gamma_1}^{(0)} (S^{(2)} I^{(2)}) = q^{(0)} \{ (3S_Z^2 - S(S+1)) (3I_Z^2 - I(I+1)) + (S_+^2 I_-^2 + S_-^2 I_+^2) 3/2 + (S_Z S_+ + S_+ S_Z) (I_Z I_- + I_- I_Z) 3/2 + (S_Z S_- + S_- S_Z) (I_Z I_+ + I_+ I_Z) 3/2 \}$$

$$H_{qe}^{(4)} = \tilde{q}^{(4)} X_{\Gamma_1}^{(4)} (S^{(2)} I^{(2)}) = q^{(4)} \{ (3S_Z^2 - S(S+1)) (3I_Z^2 - I(I+1)) + (S_+^2 I_-^2 + S_-^2 I_+^2)/4 + (S_+^2 I_+^2 + S_-^2 I_-^2) 5/4 - (S_Z S_+ + S_+ S_Z) \cdot (I_Z I_- + I_- I_Z) - (S_Z S_- + S_- S_Z) (I_Z I_+ + I_+ I_Z) \}$$

$$\begin{aligned}
H_{om} = & \tilde{A} X_{\Gamma_1}^{(4)} (S^{(3)} I^{(1)}) = A' \{ (S_z^3 - \{3S(S+1) - 1\} S_z/5) I_z - \\
& - \{ (S_z^2 S_+ + S_+ S_z^2)/2 - (S(S+1) + 1/2) S_z/5 \} 3I_-/8 - \\
& - \{ (S_z^2 S_- + S_- S_z^2)/2 - (S(S+1) + 1/2) S_z/5 \} 3I_+/8 + \\
& + (S_+^3 I_+ + S_-^3 I_-)/8 \}
\end{aligned}$$

donde  $g_e$ ,  $B_4$ ,  $B_6$ ,  $A$ ,  $g_n$ ,  $q^{(0)}$ ,  $q^{(4)}$ ,  $A'$  son las constantes del Hamiltoniano de Simetria que caracterizan las interacciones mencionadas. El Hamiltoniano asi obtenido esta referido al sistema de coordenadas cristalino, con ejes segun las direcciones  $\langle 100 \rangle$ .

Finalmente, el Hamiltoniano ENDOR para el caso de los isotopos 155 y 157 de Gadolinio como impureza paramagnetica en redes cubicas, considerando solo terminos diagonales, y segun la direccion  $\langle 100 \rangle$ , sera,

$$\begin{aligned}
H_{ENDOR} = H_{h\ddot{f}} = & A (S_z I_z + (S_+ I_- + S_- I_+)/2) + g_n \mu_B H_z I_z + \\
& + (q^{(0)} + q^{(4)}) (3S_z^2 - S(S+1)) (3I_z^2 - I(I+1)) + \\
& + A' \{ S_z^3 - (3S(S+1) - 1) S_z/5 \} I_z
\end{aligned}$$

Es usual considerar como constante de interaccion cuadrupolar electrica,

$$B = (q^{(0)} + q^{(4)}) (2S(2S-1)2I(2I-1))$$

Observaciones sobre el espectro ENDOR

El espectro REP del isotopo 155 de Gadolinio en Oxido de Torio, es similar al de los espectros REP de los isotopos par-par del mismo ion, con la diferencia que por cada una de las siete lineas espectrales REP ( $\Delta S_z = \pm 1$ ,  $\Delta I_z = 0$ ) obtenemos cuatro, atribuidas al efecto de la interaccion hiperfina correspondientes a

los cuatro casos posibles de  $\Delta I_z = 0$ , ( $I = 3/2$ ). Uno de estos grupos puede observarse en la Figura 11, la línea central corresponde a los isótopos par-par; la muestra utilizada contiene aproximadamente 97% del isótopo 155 respecto de estos.

Las transiciones ENDOR pueden expresarse por las reglas de selección  $\Delta S_z = 0$ ,  $\Delta I_z = \pm 1$ ; por lo tanto, para cada valor de  $S_z$  tres líneas espectrales ENDOR serán observables según el siguiente esquema:

Transición EPR	Transición ENDOR
$I_z = \pm 3/2$	$\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$
$I_z = \pm 1/2$	$\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ; $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$
$I_z = \mp 1/2$	$\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ ; $\mp 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$
$I_z = \mp 3/2$	$\mp 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$

Los niveles de energía de la impureza son ordenados según  $S_z$  dependiendo del signo de las constantes de campo cristalino. El signo de  $I_z$ , puede entonces determinarse en función del signo de  $A$ . La contribución de los términos no diagonales de la interacción dipolar magnética resulta del orden de las decenas de KHz. Esta contribución debe necesariamente tenerse en cuenta para la determinación de las constantes del Hamiltoniano ENDOR, y permite además, obtener el signo de  $A$  relativo a las constantes de campo cristalino.

La contribución del término no diagonal hiperfino magnético,  $A(S_+ I_- + S_- I_+)/2$  al nivel de energía  $E_{S_z, I_z}$  proveniente de cálculo de perturbaciones<sup>(56)</sup> está dada por,

$$\left(\frac{A}{2}\right)^2 \left\{ \frac{(\langle S_z + 1 | S_+ | S_z \rangle \langle I_z - 1 | I_- | I_z \rangle)^2}{E_{S_z, I_z} - E_{S_z + 1, I_z - 1}} + \frac{(\langle S_z - 1 | S_- | S_z \rangle \langle I_z + 1 | I_+ | I_z \rangle)^2}{E_{S_z, I_z} - E_{S_z - 1, I_z + 1}} \right\}$$

Estructura hiperfina de  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ :  $\text{ThO}_2$  .  
Espectro de RPE .

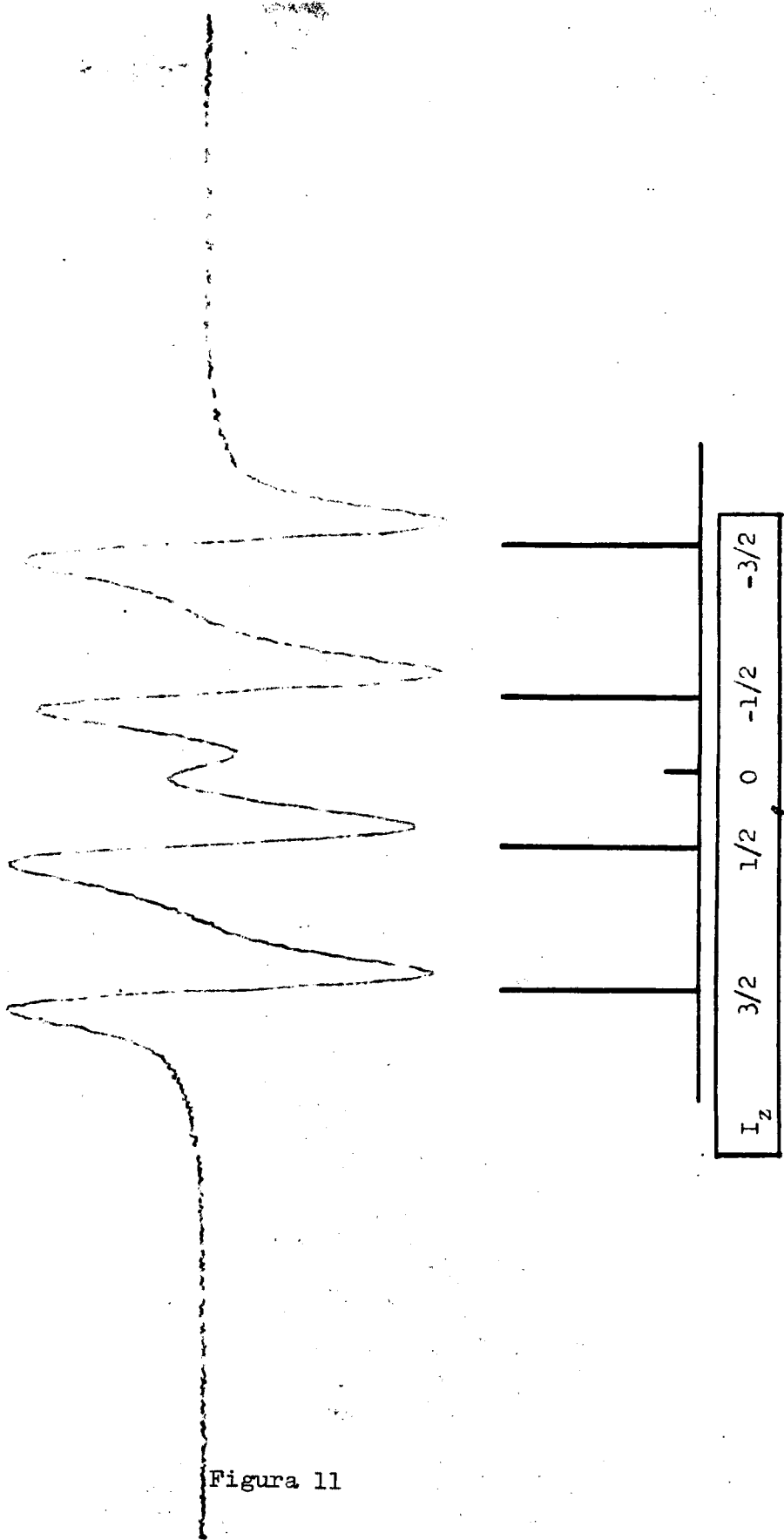


Figura 11

siendo,

$$S_+ |S_z\rangle = (S(S+1) - S_z(S_z+1))^{1/2} |S_z+1\rangle$$

$$S_- |S_z\rangle = (S(S+1) - S_z(S_z-1))^{1/2} |S_z-1\rangle$$

(Expresiones similares se obtienen para  $I_+ |I_z\rangle$  e  $I_- |I_z\rangle$  )

Estas consideraciones son suficientes para clasificar cada línea REP según el valor y signo de  $I_z$  : en el caso que  $S_z = 7/2$  la línea REP de campo bajo puede corresponder solamente a  $I_z = 3/2$  o  $I_z = -3/2$  . En el primer caso, corresponde  $A > 0$  y la corrección a la transición ENDOR resulta de  $-24$  KHz . El segundo caso corresponde a  $A < 0$  y la corrección es de  $-8$  KHz . Si recordamos que la precisión en la obtención de los datos es de  $\pm 2$  KHz , estas correcciones resultan suficientemente importantes como para definir unívocamente el signo de  $A$  y deben ser tenidas en cuenta en la determinación de las constantes hiperfinas.

De alguna importancia resulta la consideración de la contribución proveniente de los términos no diagonales de campo cristalino. Tendremos en cuenta esta contribución considerando la modificación en primer orden<sup>(56)</sup> en las autofunciones Zeeman. Estas correcciones son del orden de  $3$  KHz y como veremos, contribuyen también en la determinación de las constantes hiperfinas.

En Apéndice III damos las autofunciones correspondientes a las direcciones  $\langle 100 \rangle$  ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  para  $Gd^{3+} : ThO_2$  .

#### Calculo de las constantes del Hamiltoniano Hiperfino

El cálculo de las constantes del Hamiltoniano hiperfino ha sido realizado utilizando el método de cuadrados mínimos. No discutiremos en detalle la teoría del método<sup>(57,58)</sup> , aunque si mencionaremos algunos conceptos que permitan entender el sentido de los

valores calculados y su limite de validez (59).

Consideramos el conjunto de ecuaciones obtenidas a partir del Hamiltoniano hiperfino como un sistema del tipo,

$$Y_r = \sum_j a_{rj} X_j \quad , \quad r = 1,2,\dots,N \quad , \quad j = 1,2,\dots,n \quad ; \quad N > n \quad ,$$

donde  $Y_r$  son los datos experimentales (frecuencias ENDOR) que suponemos siguen una distribucion normal para los errores experimentales  $\Delta_r$  con desviacion media  $\sigma_r$  ;  $X_j$  son constantes sin error (autovalores de cada termino de interaccion hiperfino) y  $a_{rj}$  las constantes hiperfinas a evaluar. Consideramos asimismo que  $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_N = \sigma$  .

El metodo utilizado<sup>(57,58)</sup> permite evaluar por cuadrados minimos el valor de las constantes  $a_{rj}$  y calcular el entorno de validez de estos valores. Este entorno de validez se denomina "intervalo de confianza" , y su valor es funcion de un parametro de probabilidad  $p$  : para  $p = 0,70$  el intervalo de confianza da el error para cada  $a_{rj}$  supuesta una distribucion normal.

El valor dado de cada constante, por ejemplo,

$$A = 12.012 \pm 1 \text{ (99\%)} \text{ KHz}$$

significa que hay una probabilidad  $p = 0,99$  que el valor  $A = 12.012$  KHz se encuentre comprendido en el intervalo de confianza (12.011 KHz , 12.013 KHz) .

Por otra parte, con las constantes asi determinadas, se calculan las frecuencias ENDOR y se realiza una estimacion puntual<sup>(57,58)</sup> de la desviacion media  $\sigma$  de estas; valor para el cual tambien se da su intervalo de confianza. Por ejemplo,  $\sigma = 0,9$  (0,5;2,6) (95%) KHz , significa que la desviacion media  $\sigma = 0,9$  KHz con probabilidad  $p = 0,95$  que este valor se encuentre en el entor-

no (0,5 ; 2,6) . La desviación media  $\sigma$  es un indicador de la contribución de cada término del hamiltoniano hiperfino y de las correcciones introducidas.

### Resultados

En base a las consideraciones anteriores, estimamos las constantes del Hamiltoniano de Simetría Hiperfino. Un primer análisis, consistió en la determinación del signo de  $A$  para lo cual tomamos como datos las frecuencias ENDOR de la transición RMN central (para distintos  $S_z$ ), y como indicador el valor  $\sigma$ . Obtenemos así,

Signo de $A$	negativo	positivo
$A$ (KHz)	$-12010,5 \pm 24,5$ (99%)	$12010,6 \pm 1,2$ (99%)
$g_n 10^4 (\mu_B)$	$-0,906 \pm 0,041$ (99%)	$0,932 \pm 0,002$ (99%)
$A'$ (KHz)	$0,8 \pm 6,7$ (99%)	$-1,4 \pm 0,3$ (99%)
$\sigma$ (KHz)	$27,0$ (16,7;78,8) (90%)	$1,4$ (0,8;4,0) (90%)

De la comparación de los resultados concluimos que el signo de  $A$  es positivo .

Si introducimos ahora la corrección por campo cristalino, obtenemos, para las transiciones ENDOR  $\Delta I_z = \pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$  ,

Parametros	Estimacion	Intervalo de confianza		
		$p =$		
hiperfinos	puntual	0,70	0,90	0,99
$A$ (KHz)	12012,4	0,2	0,3	0,8
$g_n 10^4 (\mu_B)$	0,932	0,000	0,001	0,001
$A'$ (KHz)	-1,7	0,0	0,1	0,2
$\sigma$ (KHz)	0,9	(0,5 ; 2,6)	(90%)	

Determinamos de esta manera, el valor del momento magnetico nuclear  $\mu_n$ , en unidades de magneton nuclear  $\mu_N$ ,

$$\mu_n = (-0,2567 \pm 0,0003) \mu_N \quad (99\%)$$

Las transiciones ENDOR para  $\Delta I_z = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ,  $\mp 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$  permiten obtener el valor de la constante de interaccion cuadrupolar electrica B. De las frecuencias ENDOR medidas correspondientes a las transiciones  $\Delta I_z = \pm 1$ , para distinto  $S_z$ ,

Parametros	Estimacion	Intervalo de confianza			
hiperfinos	puntual	p =	0,70	0,90	0,99
A (KHz)	12012,6		0,8	1,4	2,3
$g_n 10^4 (\mu_B)$	0,932		0,001	0,002	0,004
$A'$ (KHz)	-1,8		0,2	0,4	0,6
B (KHz)	-677		12	20	32
$\sigma$ (KHz)	6,3	(5,0 ; 8,5)	(90%)		

En la obtencion de estas constantes se ha tenido en cuenta tambien las correcciones en segundo orden de la interaccion hiperfina magnetica, y primer orden en las autofunciones por efecto del campo cristalino.

En Tabla II se comparan los valores calculados de las frecuencias ENDOR utilizando estas constantes, con los valores medidos de esas frecuencias; para todas las transiciones ENDOR y distinto  $S_z$ . La mayor dispersion en los resultados, es atribuida al mayor ancho de linea espectral ENDOR para las transiciones  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ , y  $\mp 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$ , y a la disminucion de la relacion señal:ruido para los valores de  $S_z$  menores.

TABLA II

Transición ENDOR  $\Delta I_z = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  .

Valores entre parentesis indican los campos magneticos correspondientes. Direccion  $\langle 100 \rangle$  .

$S_z$	Frecuencia medida (KHz)	Frecuencia calculada (KHz)	Intervalo de confianza		
			p = 0,70	0,90	0,99
7/2	43645 (12490 G)	43645	4,4	7,1	11,7
5/2	31405 (10655 G)	31405	3,5	5,7	9,5
3/2	19372 (10541 G)	19373	3,6	5,8	9,5
1/2	(11265 G)	7442	0,4	0,7	1,1
-1/2	(11265 G)	4574	0,4	0,6	1,1
-3/2	16494 (11990 G)	16496	3,5	5,7	9,5
-5/2	28509 (11882 G)	28509	3,6	5,8	9,5
-7/2	40719 (10052 G)	40720	4,4	7,1	11,7

Transición ENDOR  $\Delta I_z = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  .

$S_z$	Frecuencia medida (KHz)	Frecuencia calculada (KHz)	Intervalo de confianza		
			p = 0,70	0,90	0,99
7/2	43303	43299	7,5	12,1	20,0
5/2	31343	31347	3,6	5,9	9,7
3/2	19507	19507	4,4	7,2	11,8
1/2		7676	0,8	1,3	2,3
-1/2		4337	0,8	1,3	2,3
-3/2	16364	16348	4,4	7,2	11,8
-5/2	28547	28546	3,6	5,9	9,7
-7/2	41044	41035	7,5	12,1	20,0

Transición ENDOR  $\Delta I_z = \mp 1/2 \rightarrow \mp 3/2$

$S_z$	Frecuencia medida (KHz)	Frecuencia calculada (KHz)	Intervalo de confianza		
			p = 0,70	0,90	0,99
7/2	43986	43991	7,5	12,1	20,0
5/2	31464	31464	3,6	5,9	9,7
3/2	19235	19239	4,4	7,2	11,8
1/2		7209	0,8	1,3	2,3
-1/2		4813	0,8	1,3	2,3
-3/2	16656	16644	4,4	7,2	11,8
-5/2	28472	28475	3,6	5,9	9,7
-7/2	40391	40407	7,5	12,1	20,0

La constante  $B$ , contribucion de efectos cuadrupolares electricos, resulta dada por las contribuciones isotropica y anisotropica como consecuencia de la simetria del cristal. El estudio de la variacion angular de las lineas espectrales ENDOR, permitira la separacion de estas constantes, obteniendose asi la contribucion de  $q^{(0)}$  y  $q^{(4)}$  al valor de  $B$ .

#### Variacion angular del espectro ENDOR

El espectro ENDOR del sistema considerado muestra una dependencia de la orientacion del campo magnetico exterior respecto de los ejes cristalinos. Este efecto depende de la simetria del cristal y muestra efectivamente la influencia del campo cristalino en los terminos de estructura hiperfina. En el Hamiltoniano de Simetria propuesto (valido para la direccion  $\langle 100 \rangle$ ) los terminos que permitiran explicar la variacion angular del espectro ENDOR seran,

- i) termino Zeeman nuclear,
- ii) termino cuadrupolar electrico,
- iii) termino octupolar magnetico .

El valor de campo magnetico correspondiente al termino Zeeman nuclear, es el correspondiente a la transicion REP considerada, por lo que incluye el efecto de campo cristalino. En el caso que estamos estudiando, no es conveniente obtener los parametros de campo cristalino a partir de este termino, dado que mayor precision se obtiene en mediciones mas directas en experiencias de espectroscopia REP en campos magneticos de menor intensidad.

El termino de interaccion octupolar esta dado por un operador tensorial de cuarto orden, y es por lo tanto anisotropico.

La interaccion cuadrupolar electrica en el caso de simetria cubica, esta formada de dos operadores tensoriales; uno de orden cero (isotropico), y otro de orden cuatro (anisotropico). De los datos obtenidos a partir de los espectros ENDOR para distintas orientaciones hemos calculado los parametros cuadrupolares correspondientes.

Las condiciones experimentales son identicas a las ya descritas, la rotacion del electroiman sobre un plano horizontal paralelo al plano  $\{110\}$  de la muestra permite obtener los espectros ENDOR en las tres direcciones principales, como se observa en la Figura 12 .

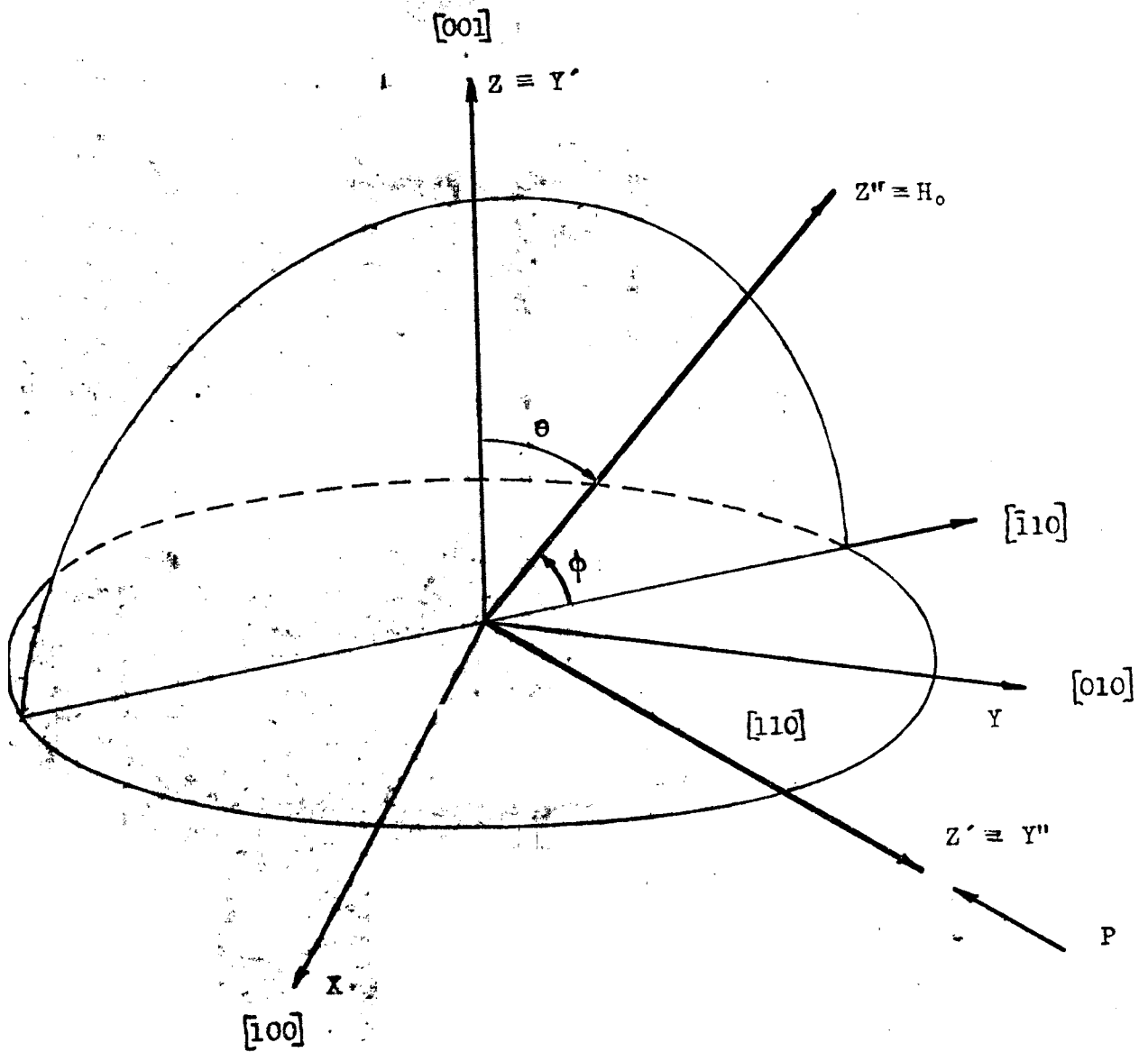
El Hamiltoniano ENDOR propuesto para explicar la variacion angular del espectro, es obtenido formando los operadores segun Apendice II. En Apendice II la rotacion  $R(\alpha, \beta, \gamma) = R(\phi, -\pi/2, \pi/2)$ ; para reproducir las condiciones de la experiencia (Figura 12) los operadores de partida deben transformarse,

$$Y^{(K)} \rightarrow R(\phi, -\pi/2, \pi/2) R(\pi/4, -\pi/2, \pi/2) Y^{(K)}$$

Los angulos medidos experimentalmente, a partir de la direccion  $\langle 100 \rangle$  estan dados por  $\theta = \phi - \pi/2$  . Obtenemos asi,

$$H_{ENDOR} = A \underline{S} \underline{I} + g_n \mu_B H_z I_z + q^{(0)} (3S_z^2 - S(S+1)) (3I_z^2 - I(I+1)) + \\ + \{q^{(4)} (3S_z^2 S(S+1)) (3I_z^2 I(I+1)) + A' (S_z^3 - \{3S(S+1) - 1\} S_z / 5) I_z\} f(\theta)$$

siendo,  $f(\theta) = (15 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta - 1)/4$  , y donde solo hemos considerado los terminos diagonales para las interacciones cuadrupolar electrica y octupolar magnetica.



Sistema de coordenadas del cristal X, Y, Z

Sistema de coordenadas X', Y', Z' obtenido luego de rotar el sistema X, Y, Z de angulos de Euler  $\alpha = \pi/4$ ,  $\beta = -\pi/2$ ,  $\gamma = \pi/2$

Sistema de coordenadas X'' Y'' Z'' obtenido luego de rotar el sistema X', Y', Z' de angulos de Euler  $\alpha = \phi$ ,  $\beta = -\pi/2$ ,  $\gamma = \pi/2$

Figura 12

En las figuras 13 a 17 hemos graficado la variación angular de las transiciones ENDOR medidas y aquellas calculadas con el Hamiltoniano propuesto, considerando correcciones por las contribuciones de los términos no diagonales de la interacción dipolar magnética y en primer orden en las autofunciones por efecto del campo cristalino. En Apéndice III se dan estas autofunciones, para las direcciones principales del cristal. En Tabla III se dan los valores medidos y calculados para las tres direcciones principales del cristal.

Los espectros ENDOR para cualquier  $S_z$ ,  $I_z = \pm 1/2$  permiten obtener en iguales condiciones las transiciones ENDOR central y una de las dos laterales, según el signo de  $I_z$ , Figura 9. Las diferencias entre las frecuencias correspondientes a ambas transiciones dan la contribución cuadrupolar eléctrica según el Hamiltoniano propuesto. Estas diferencias, consideradas para los valores de  $S_z$  medidos, permiten obtener los parámetros cuadrupolares por medio del programa de cálculo y ajuste por cuadrados mínimos que mencionamos anteriormente, y donde además se tienen en cuenta las correcciones por interacción dipolar magnética y campo cristalino que mencionamos más arriba.

En la Figura 18 hemos representado la variación angular de la contribución cuadrupolar eléctrica que se obtiene del Hamiltoniano y el promedio pesado correspondiente a las mediciones realizadas.

Los resultados obtenidos para las constantes cuadrupolares eléctricas son,

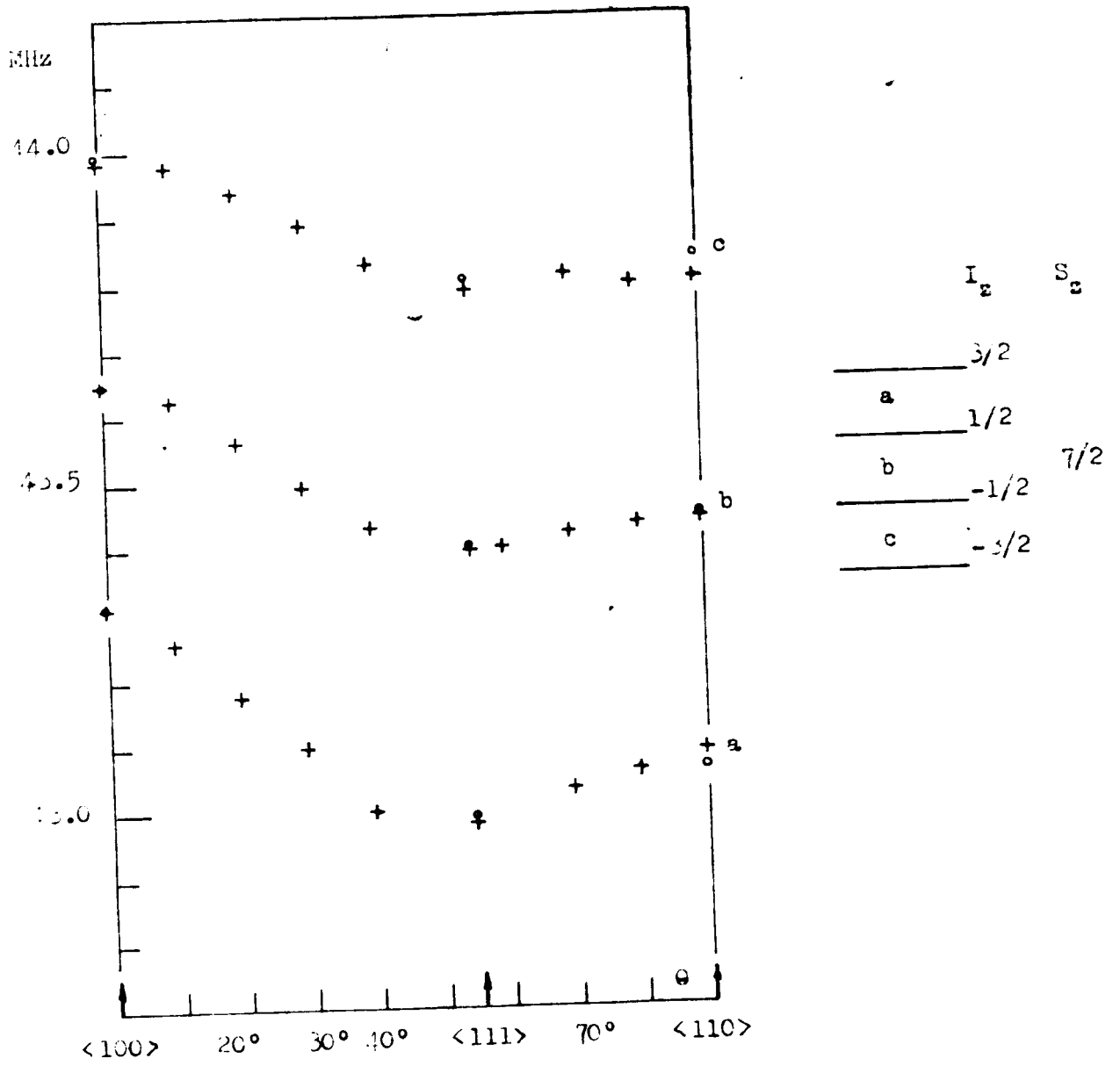


Figure 13

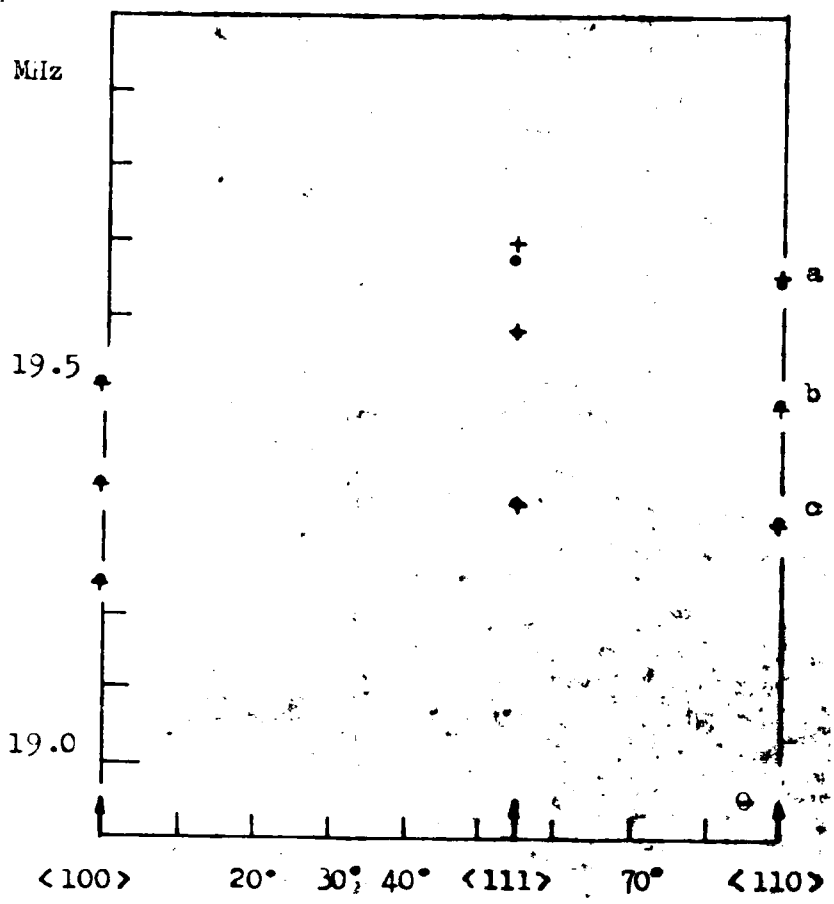
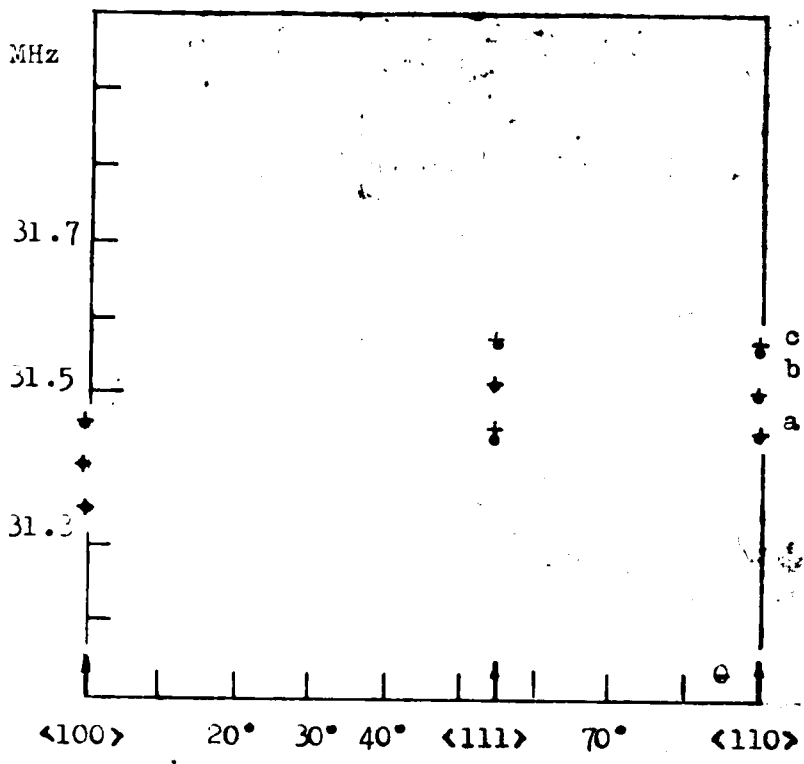


Figura 1.4

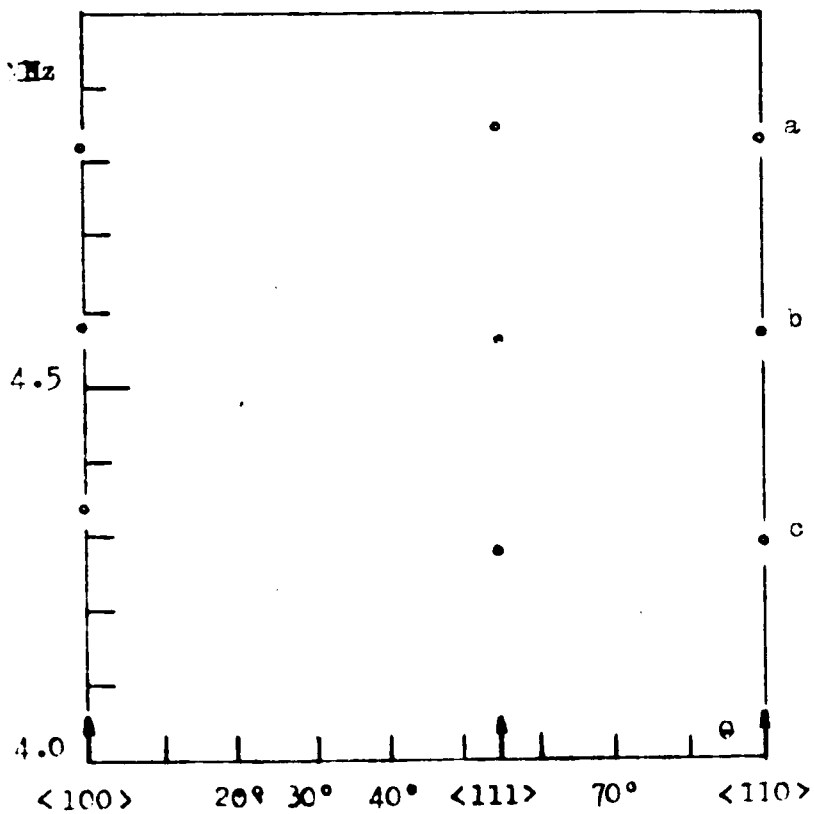
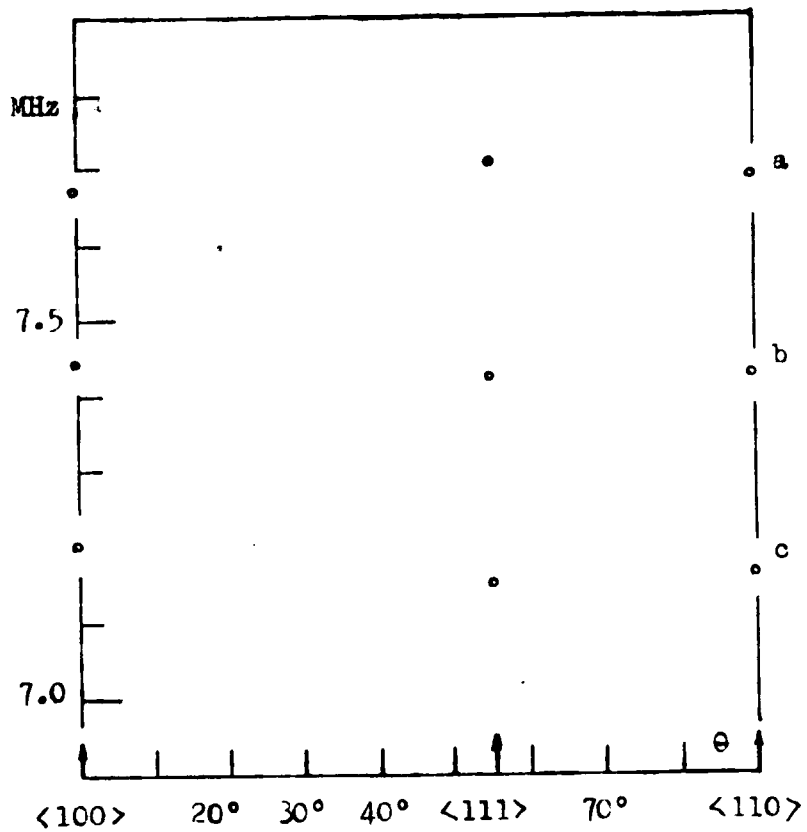
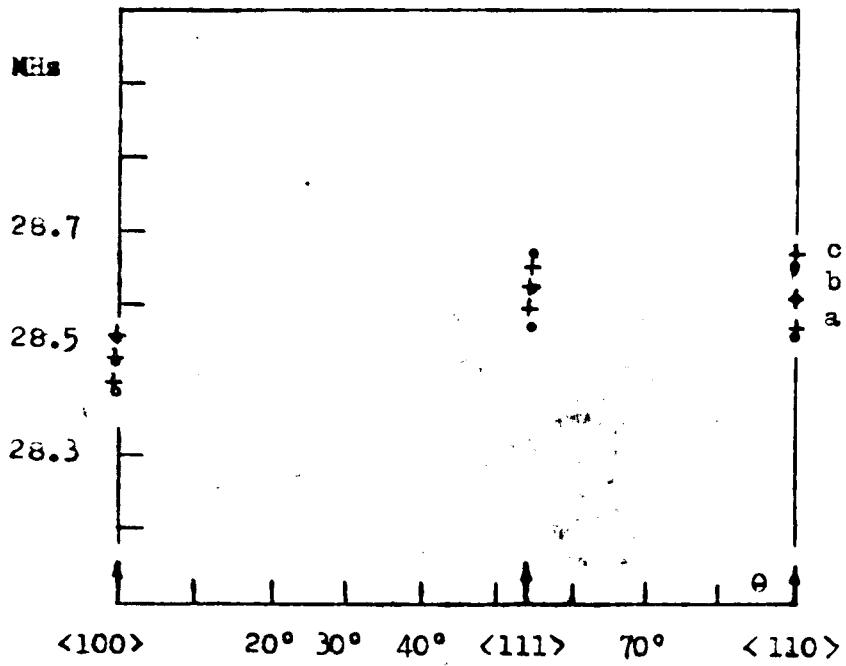


Figura 15



$I_z$	$S_z$
_____	-3/2
_____	-1/2
_____	1/2
_____	3/2

$-3/2$



$I_z$	$S_z$
_____	-3/2
_____	-1/2
_____	1/2
_____	3/2

$-5/2$

Figura 16

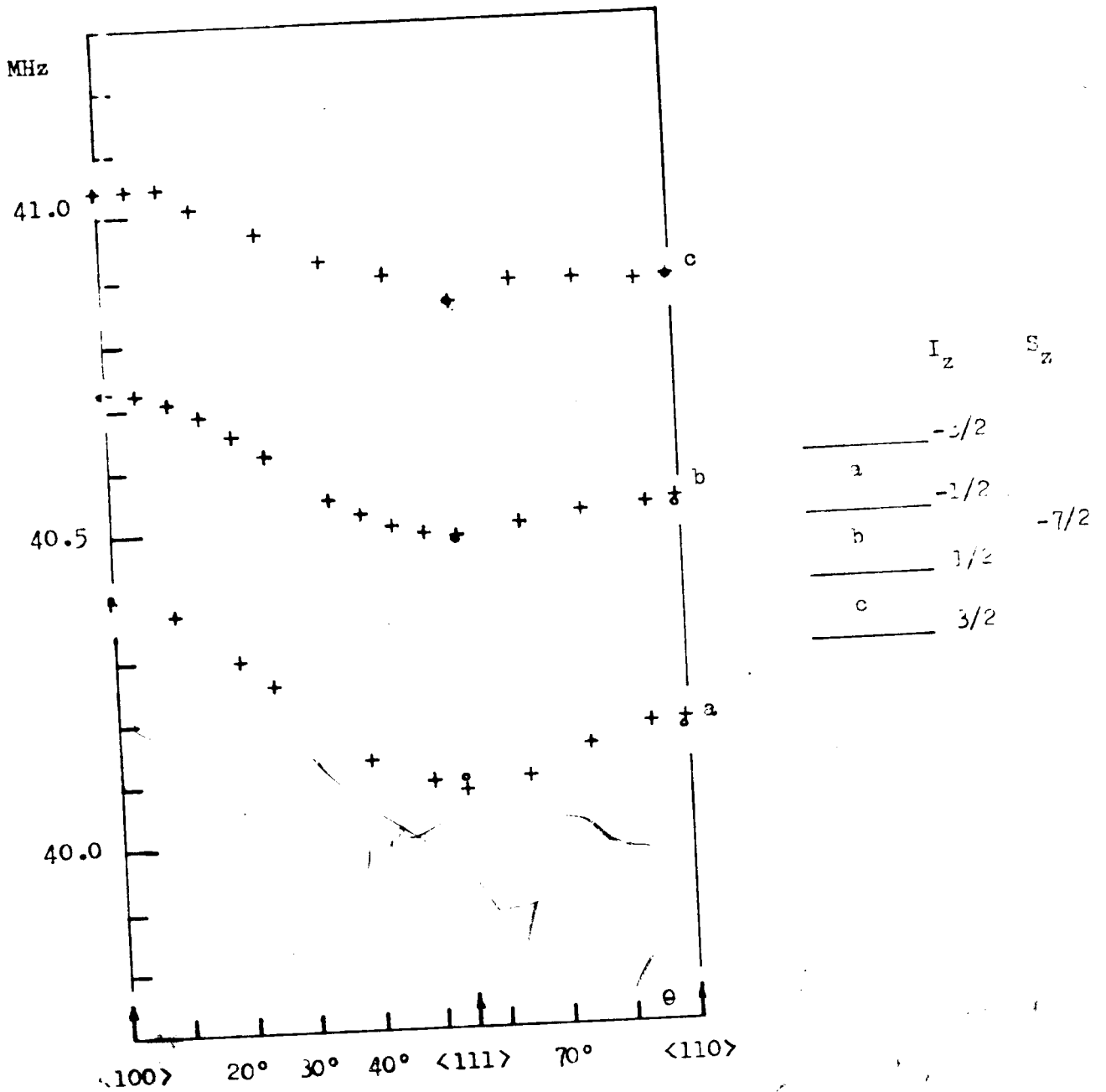


Figura 17

TABLA III

Frecuencias ENDOR medidas y calculadas (entre parentesis) para las tres direcciones principales del cristal, los valores calculados tienen en cuenta correcciones por terminos no diagonales de  $H_{h\ell m}$  y en las autofunciones por  $H_{cc}^{(4)}$ , en las transiciones:

$\Delta I_z = 1/2 \leftrightarrow -1/2$			
$S_z$	<100>	<111>	<110>
7/2	43645 (43645)	43392 (43396)	43439 (43444)
5/2	31405 (31405)	31513 (31504)	31500 (31491)
3/2	19372 (19373)	19508 (19508)	19483 (19485)
1/2	(7442)	(7426)	(7425)
-1/2	(4574)	(4559)	(4558)
-3/2	16494 (16496)	16635 (16632)	16606 (16608)
-5/2	28509 (28509)	28619 (28620)	28600 (28596)
-7/2	40719 (40720)	40476 (40474)	40527 (40522)
$\Delta I_z = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$			
$S_z$	<100>	<111>	<110>
7/2	43303 (43299)	42973 (42988)	43085 (43056)
5/2	31343 (31347)	31450 (31437)	31442 (31425)
3/2	19507 (19507)	19697 (19670)	19650 (19639)
1/2	(7676)	(7704)	(7692)
-1/2	(4337)	4277)	(4287)
-3/2	16364 (16348)	16450 (16457)	16423 (16440)
-5/2	28547 (28546)	28649 (28664)	28669 (28639)
-7/2	41044 (41035)	40853 (40850)	40873 (40878)

$$\Delta I_z = \mp 1/2 \rightarrow \mp 3/2$$

$S_z$	<100>	<111>	<110>
7/2	43986 (43991)	43787 (43804)	43807 (43832)
5/2	31464 (31464)	31580 (31572)	31572 (31556)
3/2	19235 (19239)	19341 (19347)	19319 (19331)
1/2	(7209)	(7149)	(7159)
-1/2	(4813)	(4842)	(4830)
+3/2	16656 (16644)	16820 (16807)	16792 (16776)
-5/2	28472 (28475)	28570 (28575)	(28554)
-7/2	40391 (40407)	40074 (40098)	40180 (40165)

Interacción cuadrupolar eléctrica para  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$   
según las direcciones principales del cristal .

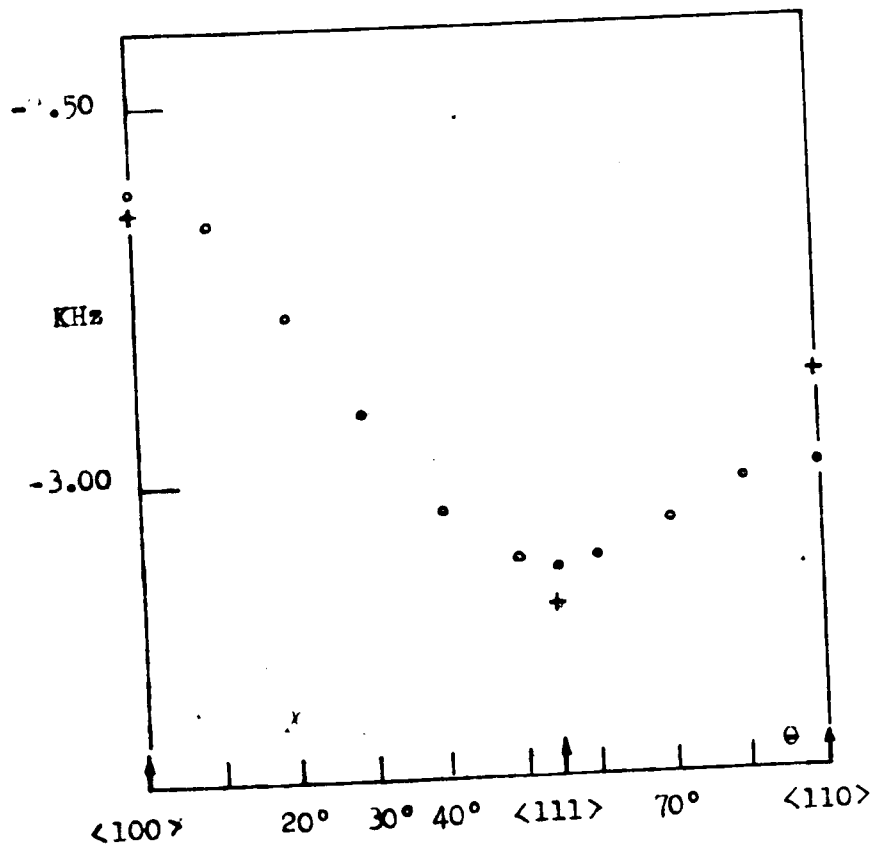


Figura 18

Parametro	Estimacion	Intervalo de confianza			
cuadrupolar	puntual	p =	0,70	0,90	0,99
$q^{(0)}$ (KHz)	-2,916		0,024	0,039	0,066
$q^{(4)}$ (KHz)	0,295		0,033	0,055	0,093
$\sigma$ (KHz)	0,042	(0,032 ; 0,062)	(90%)		

Los requerimientos sobre el numero y forma de los terminos del Hamiltoniano, impuestos por condiciones de simetria, predicen la aparicion de otros terminos como mencionaramos. Estos terminos darian contribuciones de orden cero, cuarto y sexto; y corresponden a interacciones de orden superior en un calculo de perturbaciones.

Con las limitaciones en la precision total de las mediciones realizadas, no es posible determinar la presencia de estos terminos , por lo que consideramos su contribucion total inferior al KHz, y ciertamente inferior a correcciones importantes como las mencionadas.

## Efecto de deformacion del cristal sobre la estructura hiperfina

Hemos visto que la interaccion del ion paramagnetico-impureza con el campo cristalino, contribuye al desdoblamiento de los niveles de energia hiperfinos. Esta interaccion depende, por lo tanto, de la simetria de la red cristalina y en consecuencia puede ser modificada mediante deformacion de la red. Deformaciones del orden de  $\epsilon \sim 10^{-4}$  son suficientes para que este efecto sea puesto en evidencia en espectros REP o ENDOR. Esto ha sido observado por Z. Sroubek y colaboradores (1968) <sup>(60)</sup>, y explicado como una contribucion de tipo cuadrupolar electrica, inducida por la deformacion. Sin embargo, las mediciones que esos autores realizaron resultan insuficientes para distinguir otros efectos, por ejemplo, una contribucion de origen octupolar magnetico.

En nuestro caso de  $^{155}\text{Gd}^{3+}$   $\text{ThO}_2$ , hemos estudiado el efecto de las deformaciones inducidas por una presion axial aplicada sobre la muestra sobre la estructura hiperfina a traves de espectros ENDOR. Los resultados obtenidos experimentalmente para distintos  $S_z$ , en valor y signo, muestran solo la presencia de una interaccion tipo cuadrupolar electrica inducida por la deformacion.

Mediante un modelo de cargas puntuales y teniendo en cuenta el efecto de deformacion de la red cristalina, obtenemos un valor para el gradiente de campo electrico cristalino inducido. Este valor, compara razonablemente bien con el obtenido a partir de las mediciones realizadas considerando el efecto Sternheimer de blindaje de las capas interiores del ion.

## Experimental

El espectrometro ENDOR utilizado ha sido descrito anteriormente por lo que solo mencionaremos aquellas cuestiones relevantes al sistema de aplicacion de la presion axial sobre la muestra.

La muestra es ubicada en la Cavidad Resonante de manera que su altura, 1,16 mm , sea paralela a la direccion  $\langle 110 \rangle$ ; su base es de  $(1,24 \cdot 1,27) \text{ mm}^2 = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  , paralela al plano de rotacion del campo magnetico exterior. La carga, en la forma de cilindros de bronce, se aplica sobre una plataforma y se transmite por medio de un tubo de acero inoxidable no magnetico, figura 7 . Este tubo de acero es guiado con minimo roce, en forma tal de evitar posibles rotaciones del mismo, que introducirian errores en las mediciones, pudiendo incluso llegar a destruir la muestra.

En el extremo inferior del tubo de acero se ubica un cilindro dielectrico de 2 mm de diametro, al cual se adhiere la muestra como se observa en figura 6 . El cilindro dielectrico debe reunir condiciones de rigidez mecanica y factor de perdida dielectrica adecuados. Hemos utilizado con buen resultado tanto cuarzo como un tipo de poliestireno<sup>(61)</sup>, este ultimo da un excelente resultado en 35 GHz y 290 K .

Los datos se obtienen a partir de la comparacion de los espectros ENDOR medidos con y sin presion aplicada sobre la muestra. Algunas lineas espectrales cambian de frecuencia de transicion RMN (corrimiento espectral) por aplicacion de la carga. Definimos el corrimiento como  $\Delta = \nu(P) - \nu(P_0)$  , siendo  $P_0$  la presion inicial,  $P$  la presion aplicada.

La carga maxima aplicada fue de 3,985 Kg , lo que equivale en nuestro caso a una presion  $P = 254 \text{ Kg/cm}^2$  . Las lineas ENDOR

correspondientes a las transiciones  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  no experimentan corrimiento alguno dentro del error de la medición, aun con cargas mayores en 50% a las mencionadas. Las líneas ENDOR correspondientes a las transiciones  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  cambian de posición en el espectro y se ensanchan en función de la carga aplicada.

El ensanchamiento de las líneas espectrales ENDOR en función de la carga aplicada resulta en un factor limitativo en nuestro caso respecto a la utilización de cargas mayores, pues la relación señal:ruido disminuye notablemente, y en consecuencia, la precisión de la medida. El valor de  $254 \text{ Kg/cm}^2$  para la presión utilizada en todos los casos, fue elegida considerando que para este valor el corrimiento de las líneas es de aproximadamente dos veces el ancho de la línea espectral a altura mitad, con una relación señal:ruido mejor que 4:1. En estas condiciones, la relación entre las frecuencias correspondientes a las transiciones ENDOR  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  y la carga aplicada es lineal y reproducible, como se observa en la figura 19. Los puntos experimentales para las distintas cargas fueron tomados en todos los casos respecto a carga cero.

Las mediciones fueron realizadas con el campo magnético exterior según la dirección  $\langle 001 \rangle$ . La orientación relativa del campo magnético respecto a los ejes cristalinos fue verificada en cada caso utilizando el hecho que en esta dirección la variación angular de las líneas espectrales REP es mucho más sensible que la variación angular de las líneas espectrales ENDOR. Para  $5 \pm 0,5$  grados de apartamiento de la dirección  $\langle 001 \rangle$ , el cambio en frecuencia de la transición ENDOR para  $S_z = \pm 7/2$  es de  $3 \pm 2 \text{ KHz}$ , mientras que para las transiciones REP este cambio es de  $40 \pm 1 \text{ Gauss}$ .

Corrimiento en función de la presión axial aplicada

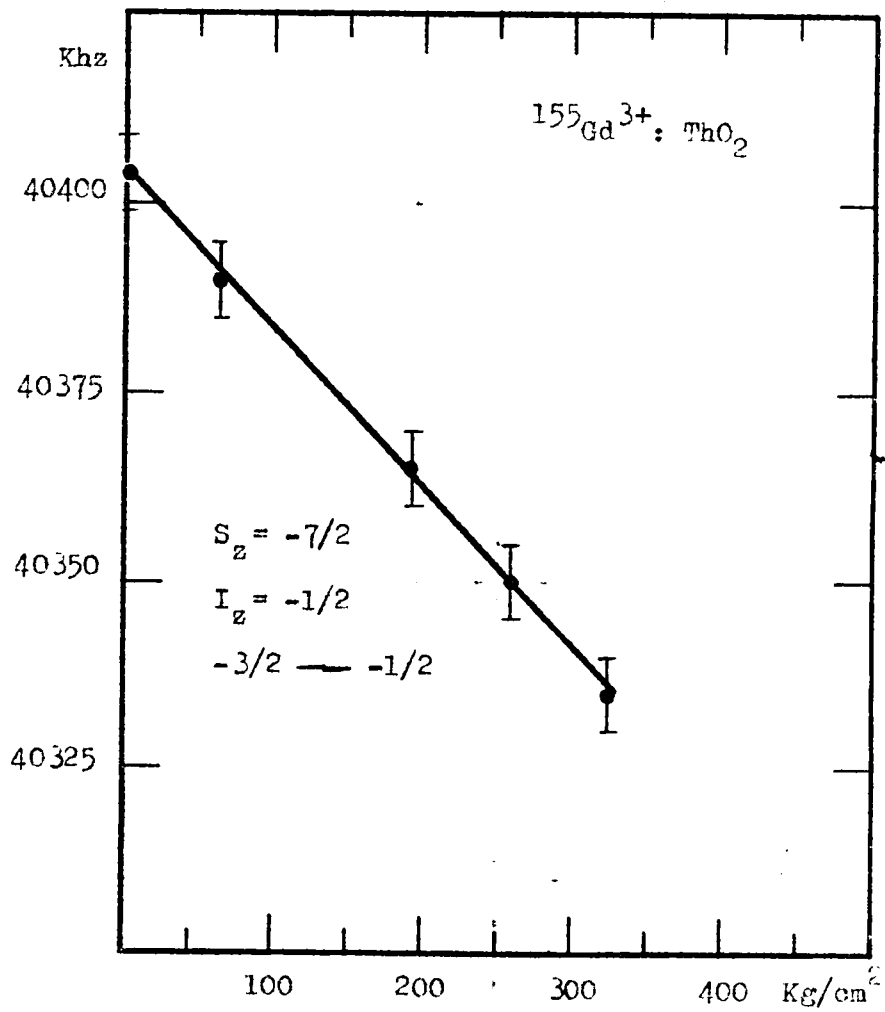


Figura 19

Las líneas espectrales REP de  $^{155}\text{Gd}^{3+}$   $\text{ThO}_2$  experimentan corrimientos por efecto de la presión aplicada<sup>(62)</sup>. Estos corrimientos son inferiores a 1,5 G para nuestra carga máxima de  $254 \text{ Kg/cm}^2$  y dependen del valor y signo de  $S_z$ . Este cambio de posición de la línea REP por efecto de la presión resulta en una contribución del orden de 0,2 KHz, es decir, un orden de magnitud inferior al error de nuestras mediciones.

Espectros ENDOR en función de la carga aplicada fueron obtenidos para distintos valores de  $S_z$ , los resultados indican que el módulo de los corrimientos es independiente del valor y signo de  $S_z$ . Para valores positivos de  $S_z$  las líneas ENDOR correspondientes a las transiciones  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  se alejan de la transición central  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , mientras que para valores negativos de  $S_z$  ambas transiciones ENDOR se acercan a la transición central, como se observa en la figura 20. Inspección de los resultados obtenidos muestra que, independientemente del valor de  $S_z$  los corrimientos son positivos para las transiciones ENDOR  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  y negativos para las transiciones  $+3/2 \leftrightarrow +1/2$ . Concluimos entonces, que los corrimientos espectrales por efecto de deformación axial del cristal, no dependen del valor y signo de  $S_z$ ; el signo del corrimiento depende solo de la transición RMN.

De las mediciones realizadas obtenemos el valor,

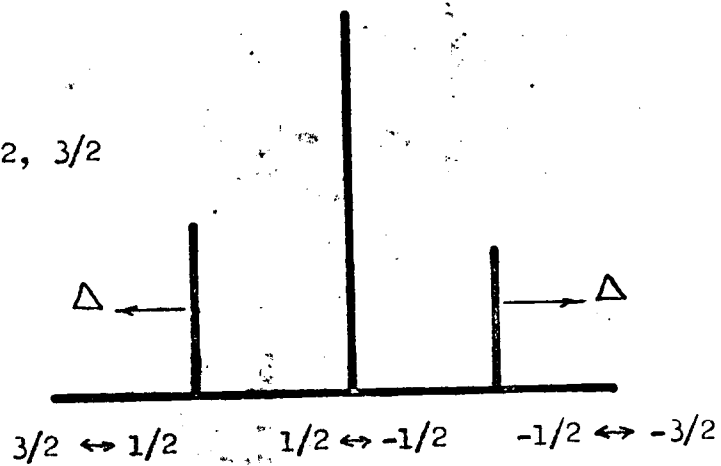
$$\Delta = 175 \pm 16 \text{ Hz}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$$

El error asignado a  $\Delta$  indica la dispersión de los valores medidos para  $254 \text{ Kg/cm}^2$  de presión axial aplicada, de un total de doce transiciones medidas, para distinto  $S_z$  en valor y signo, y para distinto  $I_z$ .

Corrimientos  $\Delta$  de las líneas espectrales ENDOR  
 en función de la presión axial aplicada. Cristal  
 de  $\text{ThO}_2$  con impurezas de  $^{155}\text{Gd}^{3+}$ .

CORRIMIENTO MEDIO  $\Delta = 175 \quad 16 \text{ Hz}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$

$$S_z = 7/2, 5/2, 3/2$$



$$S_z = -7/2, -5/2, -3/2$$

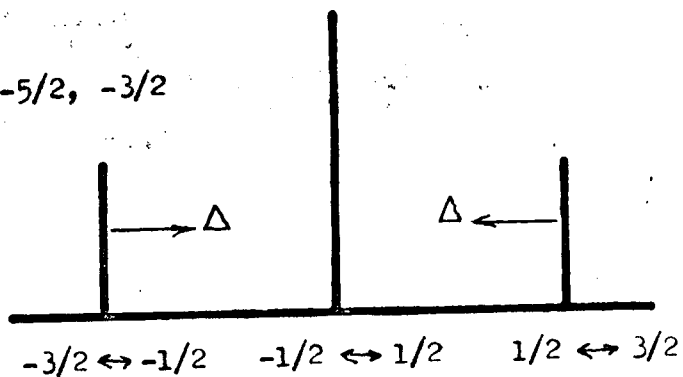


Figura 20

## Teoría

Los resultados obtenidos pueden ser explicados con un Hamiltoniano que tenga en cuenta el efecto de tipo cuadrupolar eléctrico, inducido por la presión aplicada. Consideraciones de simetría indican que, en las condiciones experimentales mencionadas, dos tipos de deformaciones inducidas son observables. Clasificadas en términos de simetría <sup>(63)</sup> corresponden a las representaciones irreducibles del grupo cúbico  $\Gamma_{1g}$ ,  $\Gamma_{3g}$ , de esta última, solo la componente  $\Gamma_{3g,\theta}$ .

La contribución al gradiente de campo eléctrico es nula para el término tipo  $\Gamma_{1g}$ ; este término indica una distribución de vecinos al ion-impureza, de simetría cúbica para la cual el gradiente de campo eléctrico resulta cero.

El término  $\Gamma_{3g,\theta}$  indica una deformación de carácter axial para la cual el gradiente de campo eléctrico resulta no nulo.

Consideramos entonces, como contribución a la estructura hiperfina inducida por la presión aplicada, al término cuadrupolar eléctrico, de carácter axial <sup>(64)</sup>,

$$H' = \frac{Q}{2I(2I-1)} \frac{1}{2} (3I_z^2 - I(I+1)) q_{\Gamma_{3g,\theta}},$$

donde  $q_{\Gamma_{3g,\theta}}$  es el gradiente de campo eléctrico cristalino inducido por una deformación  $\epsilon_{3g,\theta}$ .

Relacionando este Hamiltoniano con los corrimientos medidos obtenemos,

$$Q q_{\Gamma_{3g,\theta}} = -2\Delta = -350 \pm 35 \text{ Hz}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$$

El momento cuadrupolar  $Q$  del isotopo  $^{155}$  de Gadolinio ha sido medido por varios autores, obtenido a partir de distintos tipos de experimentos: espectroscopia optica, haces atomicos y decaimiento  $\gamma$ , ( $\text{Eu}^{155} \rightarrow \text{Gd}^{155}$ ). A partir de espectros opticos, se obtiene  $^{155}Q = 1,1 \pm 0,3 \text{ barn}^{(65)}$ ,  $^{155}Q = 1,6 \text{ barn}^{(66)}$ ; por decaimiento  $\gamma$ ,  $^{155}Q = 1,3 \pm 0,2 \text{ barn}^{(67)}$ , y segun experiencias de haces atomicos  $^{155}Q = 1,59 \pm 0,16 \text{ barn}^{(53)}$ .

El valor del momento cuadrupolar es obtenido a partir de su interaccion con el gradiente de campo electrico, cuyo origen esta en el efecto de los electrones de valencia, en el efecto de los ligandos y en el efecto de polarizacion de las capas electronicas internas. El calculo de este gradiente de campo es el responsable de la incerteza en el valor del momento cuadrupolar. Sternheimer y sus colaboradores han estudiado este problema, y dan como expresion para la constante cuadrupolar<sup>(64,68)</sup>,

$$Q q = Q (q_c (1 - \gamma_\infty) + q_v (1 - R_Q))$$

y donde  $q_c$  indica la contribucion de los ligandos, y  $q_v$  la contribucion de los electrones de valencia. El efecto de polarizacion de las capas electronicas llenas es considerado en los parametros  $\gamma_\infty$ ,  $R_Q$ . Valores para estos parametros han sido calculados para diferentes casos<sup>(64,68)</sup>.

En nuestro experimento consideramos solo el gradiente de campo electrico inducido por la deformacion, de modo que la constante cuadrupolar toma la forma,

$$Q q_{\Gamma_{3g,\theta}} \rightarrow Q q_{\Gamma_{3g,\theta}} (1 - \gamma_\infty)$$

En el caso de las tierras raras, este factor de Sternheimer toma un valor comprendido entre  $-70$  y  $-80$  <sup>(68)</sup>.

Estos valores nos permiten realizar una estimación del gradiente de campo eléctrico inducido. Si tomamos como valor para el momento cuadrupolar eléctrico  $Q = 1,4$  barn, y consideramos como factor de Sternheimer el valor  $\gamma_\infty = -75 \pm 5$ , obtenemos

$$10^{-24} q_{\Gamma_{3g,\theta}} = -3,32 \pm 0,55 \quad (\text{Hz/cm}^2)/(\text{Kg/cm}^2)$$

### Modelo de cargas puntuales

Podemos realizar una estimación de este parámetro  $q_{\Gamma_{3g,\theta}}$  a partir de la consideración de un modelo de cargas puntuales, donde tenemos en cuenta el efecto de la presión aplicada<sup>(69)</sup>.

En el caso de una dependencia lineal de los corrimientos con la carga aplicada, la diferencia entre el campo eléctrico cristalino con carga y sin carga, puede expresarse por,

$$V(r, \theta, \phi) = \vec{u}_i \cdot \vec{\nabla}_i (e_i / |\vec{R} - \vec{R}_i|)$$

siendo  $e_i$  la carga efectiva del ion  $i$  ubicado en el sitio  $\vec{R}_i$ , donde tomamos como origen de coordenadas el ion-impureza.

Los desplazamientos  $\vec{u}_i$  que experimenta el ion  $i$  estarán dados por  $\vec{u}_i = \underline{\underline{\epsilon}} \vec{R}_i$  donde  $\underline{\underline{\epsilon}}$  es el tensor de deformaciones, de componentes  $\epsilon_{ij} = (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) / 2$ ;  $i, j = x, y, z$ .

Por otra parte, podemos desarrollar el potencial en la forma,

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{\ell} C_{\ell}^m r^{\ell} P_{\ell}^m(\cos \theta) \cos m\phi$$

donde los coeficientes  $C_{\ell}^m$  se expresarán en función de los desplazamientos. Un cálculo simple permite obtener,

$$C_{\ell}^0 = \sum_i (\vec{u}_i \cdot \vec{\nabla}_i) (e_i / R_i^{(\ell+1)}) P_{\ell}(\cos \theta_i)$$

$$C_{\ell}^m = \sum_i 2 \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \frac{r^{\ell}}{R_i^{\ell+1}} (\vec{u}_i \cdot \vec{v}_i) \frac{e_i}{R_i^{\ell+1}} P_{\ell}^m(\cos \theta_i) \cos m\phi_i$$

En estas expresiones, daremos forma explícita a los factores considerando la distribución de tensiones en el cristal y su relación con el tensor de deformaciones. La situación experimental puede verse en la figura 12, donde Z"Y" es el plano de rotación del campo magnético y Z" la dirección <001>.

En el sistema de coordenadas del laboratorio (X", Y", Z") el tensor de tensiones  $\underline{T}'' = (-P) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ . En el sistema de coordenadas del cristal (X, Y, Z) este tensor resulta dado por  $\underline{T} = (-P/2) \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ . Consideraciones de simetría para el caso de un cristal cúbico permiten obtener las relaciones<sup>(70)</sup>,

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= (-P/2) (s_{11} + s_{12}) & \epsilon_{yz} &= 0 \\ \epsilon_{yy} &= (-P/2) (s_{11} + s_{12}) & \epsilon_{xz} &= 0 \\ \epsilon_{zz} &= (-P) s_{12} & \epsilon_{xy} &= (P/4) s_{44} \end{aligned}$$

Los parámetros  $s_{ij}$  son las constantes elásticas del cristal, que para la red de Óxido de Torio toman los valores<sup>(71,69)</sup>,

$$\begin{aligned} s_{11} &= 3,13 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyna} \\ s_{12} &= -0,70 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyna} \\ s_{44} &= 12,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyna} \end{aligned}$$

Los desplazamientos pueden entonces darse en función de las deformaciones, resultando

$$u_{x_i} = \epsilon_{xx} x_i + \epsilon_{xy} y_i$$

$$u_{y_i} = \epsilon_{yx} x_i + \epsilon_{yy} y_i$$

$$u_{z_i} = \epsilon_{zz} z_i$$

De este modo, pueden darse expresiones explícitas para los coeficientes  $C_{\ell}^m$  en función de las deformaciones según componentes cartesianas.

La contribución al gradiente de campo eléctrico proviene del término en  $r^2 P_2^0(\cos\theta)$  del desarrollo del potencial. Como vieramos, solo será no nula la contribución axial que transforma como  $\Gamma_{3g,\theta}$ . Podemos expresar entonces esta componente de campo eléctrico en la forma,

$$V_{\Gamma_{3g,\theta}} = C_{\Gamma_{3g,\theta}} r^2 P_2^0(\cos\theta)$$

El término  $\epsilon_{\Gamma_{3g,\theta}}$  puede obtenerse a partir de consideraciones de simetría, y resulta ser,

$$\epsilon_{\Gamma_{3g,\theta}} = (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/2 = (P/2) (s_{11} - s_{12})$$

Obtenemos para el coeficiente del desarrollo del potencial,

$$C_{\Gamma_{3g,\theta}} = \sum_j e_i (15 z_j^4 - 12 z_j^2 R_j^2 + R_j^4)/R_j^7$$

Sumando sobre todos los puntos de la red, sroubek y colaboradores<sup>(69)</sup>, dan expresiones para los coeficientes  $C_{\ell}^m$ , de las cuales obtenemos para la red de Oxido de Torio,

$$C_{\Gamma_{3g,\theta}} = -1,568 e/(a/4)^3$$

donde  $a = 5,600 \text{ \AA}$  es el parámetro de red. Finalmente,

$$q_{\Gamma_{3g,\theta}} = -1,568 P(s_{11} - s_{12}) e/(a/4)^3$$

De esta expresión obtenemos, para el gradiente de campo eléctrico inducido por la deformación, el valor,

$$10^{-24} q_{\Gamma_{3g,\theta}} = -3,75 \quad (\text{Hz/cm}^2)/(\text{Kg/cm}^2)$$

Los resultados obtenidos con el modelo de cargas puntuales comparan razonablemente bien con los obtenidos a partir de las mediciones realizadas. Solo otros dos sistemas han sido medidos con la misma tecnica<sup>(60)</sup> ( $Mn^{2+}$ : MgO y  $Eu^{2+}$ :  $F_2Ca$ ) y se obtiene tambien un excelente acuerdo entre los valores medidos y los calculados, sin correcciones de ningun tipo. La simplicidad del modelo hace que este sea extremadamente conveniente para estimar el signo y orden de magnitud del gradiente de campo electrico inducido por la deformacion.

Contribuciones que resultan importantes en la estimacion del campo cristalino han sido consideradas por varios autores<sup>(60,69,75,72,73,74)</sup>, entre las cuales podemos mencionar: efectos covalentes, efectos de transferencia de carga, interaccion del ligante con capas interiores del ion y valor de las constantes elasticas en el entorno de la impureza.

El acuerdo obtenido con el modelo de cargas puntuales, aun en el caso no isoelectronico que tratamos, parece indicar que estos efectos, que son importantes en la estimacion del campo electrico cristalino, no resultan de consideracion en la determinacion del gradiente del campo electrico cristalino. No puede desecharse, sin embargo, la posibilidad que su contribucion sea importante y que estos efectos se compensen de alguna manera. Esto permanece en el plano especulativo, y no es posible tener evidencia definitiva de estos efectos en el presente.

Con respecto a las constantes elasticas, no parece verosimil que los valores para todo el cristal sean los mismos que en el entorno de la impureza. Coincidimos con otros autores<sup>(60)</sup> que una reduccion en 30% en el valor de las constantes elasticas permiti-

ria un mejor acuerdo con los datos medidos. Si consideramos como valor del momento cuadrupolar del isotopo 155 de Gadolinio

$Q = 1,59 (16) \text{ barn } (53,66)$  , obtenemos

$$10^{-24} q_{\Gamma_3g,\theta} = -4,29 \quad (\text{Hz}/\text{cm}^2)/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$$

que difiere en 29% del valor medido

$$10^{-24} q_{\Gamma_3g,\theta} = -3,32 \quad (\text{Hz}/\text{cm}^2)/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$$

Sin embargo, la unica evidencia que conocemos resulta negativa. Experiencias ENDOR considerando el efecto de presiones uniaxiales sobre cristales aisladores con centros F son interpretadas por su autor<sup>(72)</sup> como manifestacion de que las constantes elasticas locales son las mismas que las de la red cristalina en su conjunto.

La incerteza en el valor del momento cuadrupolar (diferencias del 23%), diferencias de hasta 14% en el factor  $\gamma_{\infty}$  de Sternheimer y aun los errores en las mediciones (del orden de 10%), no permiten aun la realizacion de especulaciones serias.

Concluimos entonces que deformaciones inducidas por presiones axiales se manifiestan por modificaciones de estructura hiperfina facilmente observables por tecnicas ENDOR, y posibles de estimar en signo y orden de magnitud con un simple modelo de cargas puntuales para la interaccion del ion con los ligandos. Una consideracion mas precisa de las posibles interacciones presentes, requiere un mayor desarrollo teorico que permita estimarlas con aproximacion suficiente. Esto requiere modelos adecuados sobre la estructura electronica y sus interacciones, no necesariamente simples de realizar. Son necesarias ademas, mediciones corroboradas

de los momentos cuadrupolares.

Comentarios sobre estructura hiperfina<sup>(7,51,64)</sup>

Para el caso de estados S ( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tm^{4+}$ ), en el grupo de las tierras raras, la contribucion mas importante a la estructura hiperfina magnetica proviene de la polarizacion de las capas electronicas interiores a la capa 4f; conclusion que es confirmada por las mediciones de anomalia hiperfina<sup>(76)</sup>.

La polarizacion de estas capas interiores se debe al efecto de repulsion coulombiana que resulta de la interaccion entre los electrones 4f y los electrones ns de las capas interiores del ion. Si suponemos los electrones como  $4f_+$ , electrones  $ns_+$  tendran (por el principio de Pauli) en principio, una interaccion menor que aquellos  $ns_-$  de la misma capa, y por lo tanto estaran mas cerca del nucleo. La interaccion hiperfina magnetica puede expresarse como<sup>(7,64)</sup>

$$H_{hf} = (8\pi/3) \cdot g_e \cdot g_n \cdot \mu_B^2 \cdot \sum_n \{ |\psi(0)|_{ns_+}^2 - |\psi(0)|_{ns_-}^2 \} \cdot (\underline{S} \cdot \underline{I})$$

El signo de este termino dependera del factor entre llaves, si bien seria aparentemente positivo, los electrones  $ns_+$  estan mas alejados de los  $4f_+$  que los  $ns_-$  y el valor de la interaccion seria menor.

La anomalia hiperfina<sup>(76)</sup> o anomalia de estructura hiperfina  $\Delta$ , es un indicador de la diferencia en la distribucion de los dipolos magneticos en el volumen del nucleo, para dos isotopos del mismo elemento. Es definida como,

$$\Delta = 1 - \{R(A)/R(g_n)\}$$

siendo  $R(A)$  el cociente entre las constantes hiperfinas magnéticas de ambos isotopos, y  $R(g_n)$  el cociente de los momentos magnéticos nucleares. Claramente, si los núcleos son considerados como dipolos puntuales, resultara  $\Delta = 0$ .

De nuestras mediciones de  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$  y los datos de otros autores<sup>(51,53)</sup> obtenemos,

$$R(A) = 0,7618 \pm 0,0002$$

$$R(g_n) = 0,7633 \pm 0,0036 \quad , \quad \text{resultando}$$

$$\Delta = (+ 0,19 \pm 0,50) \%$$

Este resultado es mas preciso y compara bien con el dado por Baker y colaboradores<sup>(51)</sup> quienes estudiaron los isotopos 155 y 157 de Gadolinio, como impurezas paramagnéticas en cristales de  $\text{CeO}_2$ .

$$\Delta = (+ 0,16 \pm 0,66) \%$$

Es posible estimar la contribucion de los electrones 4f y ns a la anomalia hiperfina, considerando<sup>(36)</sup> la constante de interaccion hiperfina magnetica

$$A = A_f + A_s$$

$$A\Delta = A_s\Delta_s$$

donde  $A_f$  indica la contribucion al valor de  $A$  de los electrones f y  $A_s$  aquella de los electrones s ;  $\Delta_s$  es la anomalia hiperfina debida a un solo electron s no apareado. Ecuaciones de este tipo son supuestas tanto para el ion como para el atomo, es necesario entonces alguna hipotesis adicional para determinar los valores  $A_f$  ,  $A_s$  ,  $\Delta_s$  dado que solo  $A$  y  $\Delta$  son medibles.

Para el caso del ion  $^{155}\text{Gd}^{3+}$  Baker y colaboradores<sup>(36)</sup> estiman el valor  $A_s/A = 0,74$ . Con este valor obtenemos,

$$\Delta_s = (+0,26 \pm 0,67) \% ,$$

que compara favorablemente con el valor dado por esos autores,

$$\Delta_s = (+0,22 \pm 0,88) \%$$

La indeterminación en los valores de  $\Delta_s$  surge principalmente del error en los valores medidos de los momentos magnéticos nucleares. Si utilizamos el valor dado por Baker y colaboradores<sup>(51)</sup> a partir de las mediciones de Unsworth<sup>(53)</sup>, para el factor  $R(g_n)$ , obtenemos

$$\Delta = (+0,09 \pm 0,05) \%$$

$$\Delta_s = (+0,12 \pm 0,07) \%$$

que comparan favorablemente con los valores de Baker<sup>(51)</sup>,

$$\Delta = (+0,05 \pm 0,09) \%$$

$$\Delta_s = (+0,07 \pm 0,12) \%$$

Además del efecto de polarización de las capas internas a la  $4f$ , Sandars y colaboradores<sup>(77)</sup>, consideran dos tipos de efectos que involucran solamente a los electrones  $f$  y dan contribuciones del tipo S.I. Uno de ellos es la ruptura del acople LS por interacción spin-orbita, que dan como funciones de onda del estado fundamental contribuciones de otros estados. El otro efecto es la consideración de interacciones relativistas que dan origen a términos de interacción dipolo-dipolo.

En el caso de  $\text{Eu}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ , donde la anomalía hiperfina del átomo es esencialmente nula, estos efectos son importantes y dan cuenta del 50% del valor medido de la constante hiperfina magnética, con el signo correcto.

Para Gd valores precisos de la anomalía hiperfina se obtienen a partir de los datos dados por Unsworth<sup>(53)</sup> ,

$$\Delta = ( +0,10 \pm 0,40) \%$$

que comparan favorablemente con los datos por nosotros.

No conocemos estimaciones de estas contribuciones en el caso de Gadolinio (ion o atomo), pero si consideramos el valor corregido para la anomalía hiperfina, la mayor contribución proviene del efecto de polarización de las capas interiores y las contribuciones de la ruptura del acople LS y terminos relativistas, solo deben contribuir en un 25% del efecto de polarización.

El valor de la anomalía hiperfina indica además que no habra gran diferencia entre los valores de los parametros cuadrupolares  $^{155}\text{B}$  y  $^{157}\text{B}$  . En efecto, Unsworth<sup>(53)</sup> obtiene el valor,

$$R(Q) = ^{155}\text{B}/^{157}\text{B} = 0,93867 \quad (3)$$

en acuerdo con medidas (menos precisas) obtenidas por otros autores<sup>(78)</sup> de experiencias de REP. La explicación del valor y signo de B deberan surgir entonces de las contribuciones provenientes de la ruptura del acople LS y terminos relativistas, donde solo la contribución de electrones f es relevante.

De el valor de R(Q) mencionado, podemos obtener,

$$^{157}\text{B} = 721 \pm 13 \quad \text{KHz}$$

## REFERENCIAS

- 1) G.FEHER, Phys Rev 103, 500 (1956)
- 2) G.FEHER, E.A.GERE, Phys Rev 103, 501 (1956)
- 3) G.FEHER, Phys Rev 103, 834 (1956)
- 4) G.FEHER, Phys Rev 114, 1219 (1959)
- 5) G.FEHER, E.A.GERE, Phys Rev 114, 1245 (1959)
- 6) A.L.KWIRAM, Ann Rev of Phys Chem, 22, 133 (1971)
- 7) A.ABRAGAM, B.BLEANNEY, Resonance Paramagnetique Electronique des Ions de Transition, Presses Universitaires de France, 1971
- 8) N B S Tech News Bull Vol 55, 71 (1971)
- 9) C.P.POOLE Jr, Electron Spin Resonance, Interscience Pub 1967
- 10) R.S.ALGER, Electron Paramagnetic Resonance, Interscience 1968
- 11) J.LAMBE, N.LAWRANCE, E.C.McIRVINE, R.W.TERHUNE, Phys Rev 122, 1161 (1961)
- 12) A.M.PORTIS, Phys Rev 91, 1071 (1953)
- 13) N.BLOEMBERGEN, E.M.PURCELL, R.V.POUND, Phys Rev 73, 679 (1948)
- 14) T.G.CASTNER Jr, Phys Rev 115, 1506 (1959)
- 15) S.GESHWIND, Special Topics in Hyperfine Structure in EPR, ( Hyperfine Interactions, editado por A.J.FREEMAN y R.B.FRANKEL, Academic Press, 225-286, 1967 )
- 16) G.FEHER, Bell Syst Tech J. 36, 449 (1957)
- 17) C.FAINSTEIN, S.B.OSEROFF, Rev Sci Inst 42, 547 (1971)
- 18) General Electric, Schenectady 6, NY
- 19) Furane Plastics Inc, 4516 Brazil St, L.A., Calif.
- 20) Agradezco a los Dres E.GARCIA y E. ZUZEK, Gcia de Tecnologia, C.N.E.A. la preparacion de la muestra de  $H:F_2Ca$  .
- 21) J.L.HALL, R.T.SCHUMACHER, Phys Rev 127, 1892 (1967)
- 22) J.S.M.HARVEY y H.KIEFTE, J.PhysB. 3, 1326 (1970)
- 23) E.C.KEMBLE, The fundamental principles of quantum mechanics, MCGRAW HILL, New York (1937)
- 24) M.H.L.PRYCE. Proc Phys Soc, A63, 25, (1950)
- 25) A.ABRAGAM y M.H.L.PRYCE, Proc Royal Soc, A205, 135, (1951)
- 26) B.BLEANNEY, Proc Phys Soc, A73, 939, (1959)
- 27) G.F.KOSTER y H.STATZ, Phys Rev 113, 445, (1959)

- 28) T.RAY, Proc Royal Soc A277, 76 (1963)
- 29) W.J.C.GRANT y M.W.P.STRANDBERG, J.Phys Chem Solids 25, 635(1964)
- 30) G.A.WOONTON y G.L.DYER, Can J Phys 45, 2265 (1967)
- 31) H.A.BUCKMASTER, Can J Phys 40, 1670 (1962)
- 32) M.T.HUTCHINGS, Solid State Phys 16, 227 (1964)
- 33) C.KIKUCHI y L.M.MATARRESE, J Chem Phys 33, 601 (1960).
- 34) D.A.JONES, J.M.BAKER y D.F.D.POPE, Proc Phys Soc (London), 74, 249 (1959)
- 35) K.W.H.STEVENS, Proc Phys Soc A65, 209 (1952)
- 36) J.M.BAKER y F.I.B.WILLIAMS, Proc Royal Soc A267, 283 (1962)
- 37) B.R.JUDD, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill (1963)
- 38) J.S.GRIFFITH, The Theory of Transition-metal Ions, Cambridge University Press, (1964)
- 39) M.TINKHAM, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill (1964)
- 40) D.SMITH y J.H.M.THORNLEY, Proc Phys Soc 89, 779 (1966)
- 41) M.ROTENBERG, R.BIVINS, N.METROPOLIS y J.K.WOOTEN Jr , The 3-j and 6-j symbols, The Technology Press, M.I.T. (1959)
- 42) K.SMITH y J.W.STEVENSON, A table of Wigner 9-j coefficients for integral and half-integral values of the parameters, ANL-5776, Argonne National Laboratory (1957)
- 43) K.SMITH, Supplement to a table of ..., ANL-5860, Part I and Part II, Argonne Nat Lab (1958)
- 44) A.R.EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, New Jersey (1957)
- 45) E.P.WIGNER, Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra, Academic Press (1959)
- 46) S.A.MARSHALL, Phys Rev 159, 191 (1967)
- 47) M.M.ABRAHAM, L.A.BOATNER, C.B.FINCH, E.J.LEE y R.A.WEEKS, J Phys Chem Solids 28, 81 (1967)
- 48) B.G.WYBOURNE, Phys Rev 148, 317 (1966)
- 49) R.R.SHARMA, T.P.DAS y R.ORBACH, Phys Rev 171, 378 (1968)
- 50) HANDBOOK OF CHEM AND PHYS, 51 st edition, 1970-1971, Published by The Chemical Rubber Co.
- 51) J.M.BAKER, G.M.COPLAND y B.M.WANKLYN, J Phys C (Solid State Phys ) 8, 862 (1969)

- 52) J.P.HURRELL, Brit J Appl Phys, 16, 755 (1965)
- 53) P.J.UNSWORTH, J Phys B (Atom Molec Phys) 2, 122 (1969)
- 54) Agradecemos al Prof M.M.ABRAHAM (Oak Ridge), por facilitarnos el cristal de  $^{155}\text{Gd}^{3+}:\text{ThO}_2$  .
- 55) J.M.BAKER y F.I.B.WILLIAMS, Proc Royal Soc A267, 283 (1962)
- 56) L.LANDAU y E.LIFCHITZ, Mecanique Quantique, 2a Edicion (1967)
- 57) Y.V.LINNIK, Methode des Moindres Carres, Dunod, Paris (1963)
- 58) H.CRAMER, The Elements of Probability Yheory, John Wiley and Sons, New York (1955)
- 59) Agradezco a M.TOVAR su inestimable colaboracion en la redaccion del programa de calculo, y por las discusiones de distintos aspectos de este trabajo.
- 60) Z.SROUBEK, E.SIMANEK y R.ORBACH, Phys Rev Lett 20, 391 (1968)
- 61) Polypenco Q-200.5, The Polymer Corp, Reading, Pa 19603, USA
- 62) S.B.OSEROFF, R.CALVO y C.FAINSTEIN, Phys Lett 32A, 393 (1970)
- 63) C.HUANG y M.INOUE, J Phys Chem Solids 25, 889 (1964)
- 64) A.J.FREEMAN y R.E.WATSON, Hyperfine Interactions in Magnetic Materials, Magnetism II A, edited by G.T.RADO y H.SUHL, 167 (1965), Academic Press
- 65) J.R.SPECK, Phys Rev 101,1725 (1956)
- 66) N.I.KALITEEVSKII et al., JETP (Soviet Phys) 10, 629 (1960)
- 67) A.KRUSCHE, D.BLOESS y F.MUNNICH, Zeitschrift fur Physik, 192, 490 (1966)
- 68) R.M.STERNHEIMER, Phys Rev 146, 140 (1966) .Este autor y sus colaboradores han estudiado este problema desde 1953 . Otros articulos por diferentes autores, en referencia 64 .
- 69) Z.SROUBEK et al., Phys Rev 165, 435 (1968)
- 70) C.KITTEL, Introduction to Solid State Phys, 3rd edition (1968)
- 71) P.M.MACEDO, W.CAPPS y J.B.WACHTMAN Jr, J of the American Ceramic Soc, 49, 651 (1964)
- 72) B.BLEANEY, Proc Roy Soc A277, 289 (1964)
- 73) M.BORG, Tesis, Universidad de Grenoble, Francia (1970)
- 74) R.CALVO, S.B.OSEROFF, C.FAINSTEIN, M.C.G.PASSEGGI Y M.TOVAR, aceptado para publicacion en Phys Rev B, Diciembre 1973
- 75) C.E.BAILEY, J.Phys Chem Solids (GB) 31, 2229 (1970)

- 76) A. BOHR Y V.F. WEISSKOPF, Phys Rev 77, 94 (1950)
- 77) P.G.H. SANDARS Y J. BECK, Proc Roy Soc A289, 97 (1965) ;  
L.E. EVANS, P.G.H. SANDARS Y G.K. WOODGATE, Proc Roy Soc A289,  
114 (1965)
- 78) U. RANON Y D.N. STAMIREN, Chem Phys Lett 5, 221 (1970)

## APENDICE II

Las expresiones de los Operadores Tensoriales Irreducibles Dobles  $X_q^{(k)}$  para una rotacion de los ejes  $R(\phi, -\pi/2, \pi/2)$  ha sido obtenida a partir de las expresiones de la matriz de rotacion  $D(\alpha, \beta, \gamma)^{(k)}$  dadas por Tinkham<sup>(39)</sup>. La matriz de rotacion dada por otros autores<sup>(31,41,44)</sup>, difiere de esta en el factor  $(-1)^{m-m'}$  resultando entonces cambios de signo en las expresiones de los operadores transformados, de acuerdo a la siguiente regla:

Si el operador a transformar es de componente par(impar) , deben solo cambiarse los signos dados para los operadores de componentes impares(pares) en el operador transformado.

APENDICE I

Tabla de Operadores Tensoriales Irreducibles Dobles

$X_q^{(k)}(t_{q_1}^{(k_1)} u_{q_2}^{(k_2)}) = X_q^{(k)}(k_1 k_2)$  explicitados en función de las componentes esféricas de Operadores Tensoriales

Irreducibles Simples

$$X_0^{(0)}(11) = -\frac{1}{\sqrt{3}} t_0^{(1)} u_0^{(1)} + \frac{1}{\sqrt{3}} (t_{-1}^{(1)} u_{-1}^{(1)} + t_{-1}^{(1)} u_{-1}^{(1)})$$

$$X_0^{(2)}(11) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} t_0^{(1)} u_0^{(1)} + \frac{1}{\sqrt{6}} (t_{-1}^{(1)} u_{-1}^{(1)} + t_{-1}^{(1)} u_{-1}^{(1)})$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(11) = \frac{1}{\sqrt{2}} (t_0^{(1)} u_{\pm 1}^{(1)} + t_{\pm 1}^{(1)} u_0^{(1)})$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(11) = t_{\pm 1}^{(1)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_0^{(2)}(21) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (t_{-1}^{(2)} u_{-1}^{(1)} - t_{-1}^{(2)} u_{-1}^{(1)})$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(21) = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} t_{\pm 2}^{(2)} u_{\mp 1}^{(1)} \mp \frac{1}{\sqrt{6}} t_{\pm 1}^{(2)} u_0^{(1)} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} t_0^{(2)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(21) = \pm \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} t_{\pm 2}^{(2)} u_0^{(1)} \mp \frac{1}{\sqrt{3}} t_{\pm 1}^{(2)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_0^{(2)}(31) = -(\sqrt{3}/\sqrt{7})t_0^{(3)}u_0^{(1)} + (\sqrt{2}/\sqrt{7})(t_0^{(3)}u_{-1}^{(1)} + t_{-1}^{(3)}u_1^{(1)})$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(31) = (\sqrt{5}/\sqrt{21})t_{\pm 2}^{(3)}u_{\mp 1}^{(1)} - (2\sqrt{2}/\sqrt{21})t_{\pm 1}^{(3)}u_0^{(1)} + (1/\sqrt{7})t_0^{(3)}u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(31) = (\sqrt{5}/\sqrt{7})t_{\pm 3}^{(3)}u_{\mp 1}^{(1)} - (\sqrt{5}/\sqrt{21})t_{\pm 2}^{(3)}u_0^{(1)} + (1/\sqrt{21})t_{\pm 1}^{(3)}u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_0^{(4)}(31) = (\sqrt{3}/\sqrt{14})(t_1^{(3)}u_{-1}^{(1)} + t_{-1}^{(3)}u_1^{(1)}) + (2/\sqrt{7})t_0^{(3)}u_0^{(1)}$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(31) = (\sqrt{3}/2\sqrt{7})t_{\pm 2}^{(3)}u_{\mp 1}^{(1)} + (\sqrt{15}/2\sqrt{7})t_{\pm 1}^{(3)}u_0^{(1)} + (\sqrt{5}/\sqrt{14})t_0^{(3)}u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(31) = (1/2\sqrt{7})t_{\pm 3}^{(3)}u_{\mp 1}^{(1)} + (\sqrt{3}/\sqrt{7})t_{\pm 2}^{(3)}u_0^{(1)} + (\sqrt{15}/2\sqrt{7})t_{\pm 1}^{(3)}u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(31) = (1/2)t_{\pm 3}^{(3)}u_0^{(1)} + (\sqrt{3}/2)t_{\pm 2}^{(3)}u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(31) = t_{\pm 3}^{(3)}u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_0^{(4)}(41) = (1/\sqrt{2})(t_1^{(4)}u_{-1}^{(1)} - t_{-1}^{(4)}u_1^{(1)})$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(41) = \pm \left\{ (3/2\sqrt{5})t_{\pm 2}^{(4)}u_{\mp 1}^{(1)} + (1/2\sqrt{5})t_{\pm 1}^{(4)}u_0^{(1)} - (1/\sqrt{2})t_0^{(4)}u_{\pm 1}^{(1)} \right\}$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(41) = \pm \left\{ (\sqrt{7}/2\sqrt{5})t_{\pm 3}^{(4)}u_{\mp 1}^{(1)} + (1/\sqrt{5})t_{\pm 2}^{(4)}u_0^{(1)} + (3/2\sqrt{5})t_{\pm 1}^{(4)}u_{\pm 1}^{(1)} \right\}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(41) = \pm \left\{ (1/\sqrt{5}) t_{\pm 4 \mp 1}^{(4)} u_{\pm 1}^{(1)} + (3/2\sqrt{5}) t_{\pm 3 \ 0}^{(4)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{7}/2\sqrt{5}) t_{\pm 2 \ \pm 1}^{(4)} u_{\pm 1}^{(1)} \right\}$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(41) = \pm \left\{ (2/\sqrt{5}) t_{\pm 4 \ 0}^{(4)} u_{\pm 1}^{(1)} + (1/\sqrt{5}) t_{\pm 3 \ \pm 1}^{(4)} u_{\pm 1}^{(1)} \right\}$$

$$X_0^{(4)}(51) = (\sqrt{3}/\sqrt{11}) (t_{1 \ -1}^{(5)} u_{-1}^{(1)} + t_{-1 \ 1}^{(5)} u_{1}^{(1)}) - (\sqrt{5}/\sqrt{11}) t_{0 \ 0}^{(5)} u_{0}^{(1)}$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(51) = (\sqrt{21}/\sqrt{55}) t_{\pm 2 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} - (2\sqrt{6}/\sqrt{55}) t_{\pm 1 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{2}/\sqrt{11}) t_{0 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(51) = (2\sqrt{7}/\sqrt{55}) t_{\pm 3 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} - (\sqrt{21}/\sqrt{55}) t_{\pm 2 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{6}/\sqrt{55}) t_{\pm 1 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(51) = (6/\sqrt{55}) t_{\pm 4 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} - (4/\sqrt{55}) t_{\pm 3 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{3}/\sqrt{55}) t_{\pm 2 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(51) = (3/\sqrt{11}) t_{\pm 5 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} - (3/\sqrt{55}) t_{\pm 4 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (1/\sqrt{55}) t_{\pm 3 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_0^{(6)}(51) = (\sqrt{5}/\sqrt{22}) (t_{1 \ -1}^{(5)} u_{-1}^{(1)} + t_{-1 \ 1}^{(5)} u_{1}^{(1)}) + (\sqrt{6}/\sqrt{11}) t_{0 \ 0}^{(5)} u_{0}^{(1)}$$

$$X_{\pm 1}^{(6)}(51) = (\sqrt{5}/\sqrt{33}) t_{\pm 2 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{35}/\sqrt{66}) t_{\pm 1 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{7}/\sqrt{22}) t_{0 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 2}^{(6)}(51) = (1/\sqrt{11}) t_{\pm 3 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (4/\sqrt{33}) t_{\pm 2 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{14}/\sqrt{33}) t_{\pm 1 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 3}^{(6)}(51) = (1/\sqrt{22}) t_{\pm 4 \mp 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (3/\sqrt{22}) t_{\pm 3 \ 0}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)} + (\sqrt{6}/\sqrt{11}) t_{\pm 2 \ \pm 1}^{(5)} u_{\pm 1}^{(1)}$$

$$X_{\pm 4}^{(6)}(51) = (1/\sqrt{66}) t_{\pm 5 \mp 1}^{(5)} u^{(1)} + (\sqrt{10}/\sqrt{33}) t_{\pm 4 \ 0}^{(5)} u^{(1)} + (\sqrt{15}/\sqrt{22}) t_{\pm 3 \ \pm 1}^{(5)} u^{(1)}$$

$$X_{\pm 5}^{(5)}(51) = (1/\sqrt{6}) t_{\pm 5 \ 0}^{(5)} u^{(1)} + (\sqrt{5}/\sqrt{6}) t_{\pm 4 \ \pm 1}^{(5)} u^{(1)}$$

$$X_{\pm 6}^{(4)}(51) = t_{\pm 5 \ \pm 1}^{(5)} u^{(1)}$$

$$X_0^{(7)}(22) = (1/\sqrt{5}) (t_{2 \ -2}^{(2)} u^{(2)} + t_{-2 \ 2}^{(2)} u^{(2)}) - (1/\sqrt{5}) (t_{1 \ -1}^{(2)} u^{(2)} + t_{-1 \ 1}^{(2)} u^{(2)}) + (1/\sqrt{5}) t_{0 \ 0}^{(2)} u^{(2)}$$

$$X_0^{(2)}(22) = (\sqrt{2}/\sqrt{7}) (t_{2 \ -2}^{(2)} u^{(2)} + t_{-2 \ 2}^{(2)} u^{(2)}) + (1/\sqrt{14}) (t_{1 \ -1}^{(2)} u^{(2)} + t_{-1 \ 1}^{(2)} u^{(2)}) - (\sqrt{2}/\sqrt{7}) t_{0 \ 0}^{(2)} u^{(2)}$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(22) = (\sqrt{3}/\sqrt{7}) (t_{\pm 2 \ \mp 1}^{(2)} u^{(2)} + t_{\mp 1 \ \pm 2}^{(2)} u^{(2)}) - (1/\sqrt{14}) (t_{\pm 1 \ 0}^{(2)} u^{(2)} + t_{0 \ \pm 1}^{(2)} u^{(2)})$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(22) = (\sqrt{2}/\sqrt{7}) (t_{\pm 2 \ 0}^{(2)} u^{(2)} + t_{0 \ \pm 2}^{(2)} u^{(2)}) - (\sqrt{3}/\sqrt{7}) t_{\pm 1 \ \pm 1}^{(2)} u^{(2)}$$

$$X_0^{(4)}(22) = (1/\sqrt{70}) (t_{2 \ -2}^{(2)} u^{(2)} + t_{-2 \ 2}^{(2)} u^{(2)}) + (2\sqrt{2}/\sqrt{35}) (t_{1 \ -1}^{(2)} u^{(2)} + t_{-1 \ 1}^{(2)} u^{(2)}) + (\sqrt{2}/\sqrt{35}) t_{0 \ 0}^{(2)} u^{(2)}$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(22) = (1/\sqrt{14}) (t_{\pm 2 \ \mp 1}^{(2)} u^{(2)} + t_{\mp 1 \ \pm 2}^{(2)} u^{(2)}) + (\sqrt{3}/\sqrt{7}) (t_{\pm 1 \ 0}^{(2)} u^{(2)} + t_{0 \ \pm 1}^{(2)} u^{(2)})$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(22) = (\sqrt{3}/\sqrt{14}) (t_{\pm 2 \ 0}^{(2)} u^{(2)} + t_{0 \ \pm 2}^{(2)} u^{(2)}) + (2/\sqrt{7}) t_{\pm 1 \ \pm 1}^{(2)} u^{(2)}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(22) = (1/\sqrt{2}) (t_{\pm 2 \ \pm 1}^{(2)} u^{(2)} + t_{\pm 1 \ \pm 2}^{(2)} u^{(2)})$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(22) = t_{\pm 2}^{(2)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_0^{(2)}(32) = (\sqrt{5}/\sqrt{14})(t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} - t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)}) - (1/\sqrt{7})(t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)})$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(32) = \pm \left\{ (\sqrt{5}/\sqrt{14}) t_{\pm 3}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} - (1/\sqrt{7}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 0}^{(2)} + (\sqrt{2}/\sqrt{7}) t_{\pm 0}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (\sqrt{3}/\sqrt{14}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} \right\}$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(32) = \pm \left\{ (\sqrt{5}/\sqrt{14}) t_{\pm 3}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (\sqrt{5}/\sqrt{14}) t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 0}^{(2)} + (\sqrt{3}/\sqrt{14}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (1/\sqrt{14}) t_{\pm 0}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} \right\}$$

$$X_0^{(4)}(32) = (1/\sqrt{7})(t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} - t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)}) + (\sqrt{5}/\sqrt{14})(t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)})$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(32) = \pm \left\{ (\sqrt{3}/\sqrt{70}) t_{\pm 3}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} + (\sqrt{7}/2\sqrt{5}) t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} + (\sqrt{3}/2\sqrt{7}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 0}^{(2)} - (\sqrt{3}/\sqrt{14}) t_{\pm 0}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (\sqrt{2}/\sqrt{7}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} \right\}$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(32) = \pm \left\{ (3\sqrt{3}/2\sqrt{35}) t_{\pm 3}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} + (2\sqrt{3}/\sqrt{35}) t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 0}^{(2)} - (1/2\sqrt{7}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (\sqrt{3}/\sqrt{7}) t_{\pm 0}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} \right\}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(32) = \pm \left\{ (3/2\sqrt{5}) t_{\pm 3}^{(3)} u_{\pm 0}^{(2)} + (1/2\sqrt{5}) t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (1/\sqrt{2}) t_{\pm 1}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} \right\}$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(32) = \pm \left\{ (\sqrt{3}/\sqrt{5}) t_{\pm 3}^{(3)} u_{\pm 1}^{(2)} - (\sqrt{2}/\sqrt{5}) t_{\pm 2}^{(3)} u_{\pm 2}^{(2)} \right\}$$

$$X_0^{(2)}(42) = (\sqrt{5}/\sqrt{42}) \left( t_{-2}^{(4)} u_{-2}^{(2)} + t_{-2}^{(4)} u_{-2}^{(2)} \right) - (\sqrt{5}/\sqrt{21}) \left( t_{-1}^{(4)} u_{-1}^{(2)} + t_{-1}^{(4)} u_{-1}^{(2)} \right) + (\sqrt{2}/\sqrt{7}) t_0^{(4)} u_0^{(2)}$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(42) = (\sqrt{5}/3\sqrt{2}) t_{\pm 3}^{(4)} u_{\mp 2}^{(2)} - (2\sqrt{5}/3\sqrt{7}) t_{\pm 2}^{(4)} u_{\mp 1}^{(2)} + (\sqrt{5}/\sqrt{21}) t_{\pm 1}^{(4)} u_0^{(2)} - (2\sqrt{2}/3\sqrt{7}) t_0^{(4)} u_{\pm 1}^{(2)} + (\sqrt{5}/3\sqrt{14}) t_{\mp 1}^{(4)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(42) = (\sqrt{5}/3) t_{\pm 4}^{(4)} u_{\mp 2}^{(2)} - (\sqrt{5}/3\sqrt{2}) t_{\pm 3}^{(4)} u_{\mp 1}^{(2)} + (\sqrt{5}/\sqrt{42}) t_{\pm 2}^{(4)} u_0^{(2)} - (\sqrt{5}/3\sqrt{14}) t_{\pm 1}^{(4)} u_{\pm 1}^{(2)} + (1/3\sqrt{14}) t_0^{(4)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_0^{(4)}(42) = (3\sqrt{3}/\sqrt{77}) \left( t_{-2}^{(4)} u_{-2}^{(2)} + t_{-2}^{(4)} u_{-2}^{(2)} \right) + (\sqrt{3}/\sqrt{154}) \left( t_{-1}^{(4)} u_{-1}^{(2)} + t_{-1}^{(4)} u_{-1}^{(2)} \right) - (2\sqrt{5}/\sqrt{77}) t_0^{(4)} u_0^{(2)}$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(42) = (3\sqrt{3}/\sqrt{110}) t_{\pm 3}^{(4)} u_{\mp 2}^{(2)} + (9\sqrt{3}/2\sqrt{385}) t_{\pm 2}^{(4)} u_{\mp 1}^{(2)} - (17/2\sqrt{385}) t_{\pm 1}^{(4)} u_0^{(2)} - (\sqrt{3}/\sqrt{154}) t_0^{(4)} u_{\pm 1}^{(2)} + (\sqrt{30}/\sqrt{77}) t_{\mp 1}^{(4)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(42) = (\sqrt{6}/\sqrt{55}) t_{\pm 4}^{(4)} u_{\mp 2}^{(2)} + (\sqrt{15}/2\sqrt{11}) t_{\pm 3}^{(4)} u_{\mp 1}^{(2)} - (4/\sqrt{385}) t_{\pm 2}^{(4)} u_0^{(2)} - (9\sqrt{3}/2\sqrt{385}) t_{\pm 1}^{(4)} u_{\pm 1}^{(2)} + (3\sqrt{3}/\sqrt{77}) t_0^{(4)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(42) = (\sqrt{7}/\sqrt{55}) t_{\pm 4}^{(4)} u_{\mp 1}^{(2)} + (\sqrt{7}/2\sqrt{55}) t_{\pm 3}^{(4)} u_0^{(2)} - (\sqrt{15}/2\sqrt{11}) t_{\pm 2}^{(4)} u_{\pm 1}^{(2)} + (3\sqrt{3}/\sqrt{110}) t_{\pm 1}^{(4)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(42) = (2\sqrt{7}/\sqrt{55}) t_{\pm 4}^{(4)} u_0^{(2)} - (\sqrt{21}/\sqrt{55}) t_{\pm 3}^{(4)} u_{\pm 1}^{(2)} + (\sqrt{6}/\sqrt{55}) t_{\pm 2}^{(4)} u_{\pm 2}^{(2)}$$

$$X_0^{(6)}(42) = (1/\sqrt{33}) \left( \begin{matrix} (4) \\ 2 & -2 \\ -2 & 2 \end{matrix} \right) + \begin{matrix} (4) \\ -2 & 2 \\ 2 & -2 \end{matrix} + (2\sqrt{2}/\sqrt{33}) \left( \begin{matrix} (4) \\ 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{matrix} \right) + \begin{matrix} (4) \\ -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{matrix} + (15/\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix}$$

$$X_{\pm 1}^{(6)}(42) = (1/\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 3 & \mp 2 \\ \mp 2 & \pm 3 \end{matrix} + (\sqrt{14}/3\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 2 & \mp 1 \\ \mp 1 & \pm 2 \end{matrix} + (\sqrt{14}/\sqrt{33}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 1 & 0 \\ 0 & \pm 1 \end{matrix} + (\sqrt{35}/3\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ 0 & \pm 1 \\ \pm 1 & 0 \end{matrix} + (\sqrt{7}/3\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ \mp 1 & \pm 2 \\ \pm 2 & \mp 1 \end{matrix}$$

$$X_{\pm 2}^{(6)}(42) = (1/3\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 4 & \mp 2 \\ \mp 2 & \pm 4 \end{matrix} + (4\sqrt{2}/3\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 3 & \mp 1 \\ \mp 1 & \pm 3 \end{matrix} + (2\sqrt{14}/\sqrt{165}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 2 & 0 \\ 0 & \pm 2 \end{matrix} + (4\sqrt{14}/3\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 1 & \pm 1 \\ \pm 1 & \pm 1 \end{matrix} + (\sqrt{14}/3\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ 0 & \pm 2 \\ \pm 2 & 0 \end{matrix}$$

$$X_{\pm 3}^{(6)}(42) = (1/\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 4 & \mp 1 \\ \mp 1 & \pm 4 \end{matrix} + (2\sqrt{3}/\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 3 & 0 \\ 0 & \pm 3 \end{matrix} + (2\sqrt{7}/\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 2 & \pm 1 \\ \pm 1 & \pm 2 \end{matrix} + (\sqrt{14}/\sqrt{55}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 1 & \pm 2 \\ \pm 2 & \pm 1 \end{matrix}$$

$$X_{\pm 4}^{(6)}(42) = (1/\sqrt{11}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 4 & 0 \\ 0 & \pm 4 \end{matrix} + (4/\sqrt{33}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 3 & \pm 1 \\ \pm 1 & \pm 3 \end{matrix} + (\sqrt{14}/\sqrt{33}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 2 & \pm 2 \\ \pm 2 & \pm 2 \end{matrix}$$

$$X_{\pm 5}^{(6)}(42) = (1/\sqrt{3}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 4 & \pm 1 \\ \pm 1 & \pm 4 \end{matrix} + (\sqrt{2}/\sqrt{3}) \begin{matrix} (4) \\ \pm 3 & \pm 2 \\ \pm 2 & \pm 3 \end{matrix}$$

$$X_{\pm 6}^{(6)}(42) = \begin{matrix} (4) \\ \pm 4 & \pm 2 \\ \pm 2 & \pm 4 \end{matrix}$$

$$X_0^{(10)}(33) = (1/\sqrt{7}) \left( \begin{matrix} (3) \\ 3 & -3 \\ -3 & 3 \end{matrix} \right) + \begin{matrix} (3) \\ -3 & 3 \\ 3 & -3 \end{matrix} - (1/\sqrt{7}) \left( \begin{matrix} (3) \\ 2 & -2 \\ -2 & 2 \end{matrix} \right) + \begin{matrix} (3) \\ -2 & 2 \\ 2 & -2 \end{matrix} + (1/\sqrt{7}) \left( \begin{matrix} (3) \\ 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{matrix} \right) + \begin{matrix} (3) \\ -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{matrix} - (1/\sqrt{7}) \begin{matrix} (3) \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix}$$

$$X_0^{(2)}(33) = (5/2\sqrt{21})(t_3^{(3)}u_{-3}^{(3)} + t_{-3}^{(3)}u_3^{(3)}) - (\sqrt{3}/2\sqrt{7})(t_1^{(3)}u_{-1}^{(3)} + t_{-1}^{(3)}u_1^{(3)}) + \\ + (2/\sqrt{21})t_0^{(3)}u_0^{(3)}$$

$$X_{\pm 1}^{(2)}(33) = (\sqrt{5}/2\sqrt{7})(t_{\pm 3}^{(3)}u_{\mp 2}^{(3)} + t_{\mp 2}^{(3)}u_{\pm 3}^{(3)}) - (5/2\sqrt{21})(t_{\pm 2}^{(3)}u_{\mp 1}^{(3)} + t_{\mp 1}^{(3)}u_{\pm 2}^{(3)}) + \\ + (1/\sqrt{42})(t_{\pm 1}^{(3)}u_0^{(3)} + t_0^{(3)}u_{\pm 1}^{(3)})$$

$$X_{\pm 2}^{(2)}(33) = (\sqrt{5}/\sqrt{42})(t_{\pm 3}^{(3)}u_{\mp 1}^{(3)} + t_{\mp 1}^{(3)}u_{\pm 3}^{(3)}) - (\sqrt{5}/\sqrt{21})(t_{\pm 2}^{(3)}u_0^{(3)} + t_0^{(3)}u_{\pm 2}^{(3)}) + \\ + (\sqrt{2}/\sqrt{7})t_{\pm 1}^{(3)}u_{\pm 1}^{(3)}$$

$$X_0^{(4)}(33) = (3/\sqrt{154})(t_3^{(3)}u_{-3}^{(3)} + t_{-3}^{(3)}u_3^{(3)}) + (\sqrt{7}/\sqrt{22})(t_2^{(3)}u_{-2}^{(3)} + t_{-2}^{(3)}u_2^{(3)}) + \\ + (1/\sqrt{154})(t_1^{(3)}u_{-1}^{(3)} + t_{-1}^{(3)}u_1^{(3)}) - (3\sqrt{2}/\sqrt{77})t_0^{(3)}u_0^{(3)}$$

$$X_{\pm 1}^{(4)}(33) = (\sqrt{15}/\sqrt{77})(t_{\pm 3}^{(3)}u_{\mp 2}^{(3)} + t_{\mp 2}^{(3)}u_{\pm 3}^{(3)}) + (4/\sqrt{77})(t_{\pm 2}^{(3)}u_{\mp 1}^{(3)} + t_{\mp 1}^{(3)}u_{\pm 2}^{(3)}) - \\ - (\sqrt{3}/\sqrt{154})(t_{\pm 1}^{(3)}u_0^{(3)} + t_0^{(3)}u_{\pm 1}^{(3)})$$

$$X_{\pm 2}^{(4)}(33) = (3\sqrt{3}/\sqrt{77})(t_{\pm 3}^{(3)}u_{\mp 1}^{(3)} + t_{\mp 1}^{(3)}u_{\pm 3}^{(3)}) + (\sqrt{3}/\sqrt{154})(t_{\pm 2}^{(3)}u_0^{(3)} + t_0^{(3)}u_{\pm 2}^{(3)}) - \\ - (2\sqrt{5}/\sqrt{77})t_{\pm 1}^{(3)}u_{\pm 1}^{(3)}$$

$$X_{\pm 3}^{(4)}(33) = (2/\sqrt{22})(t_{\pm 3 0}^{(3)} u^{(3)} + t_{0 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}) - (1/\sqrt{11})(t_{\pm 2 \pm 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{\pm 1 \pm 2}^{(3)} u^{(3)})$$

$$X_{\pm 4}^{(4)}(33) = (\sqrt{5}/\sqrt{11})(t_{\pm 3 \pm 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{\pm 1 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}) - (\sqrt{5}/\sqrt{11})t_{\pm 2 \pm 2}^{(3)} u^{(3)}$$

$$X_0^{(6)}(33) = (1/2\sqrt{231})(t_{3 - 3}^{(3)} u^{(3)} + t_{-3 3}^{(3)} u^{(3)}) + (\sqrt{3}/\sqrt{77})(t_{2 - 2}^{(3)} u^{(3)} + t_{-2 2}^{(3)} u^{(3)}) + (5\sqrt{3}/2\sqrt{77})(t_{-1 - 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{-1 1}^{(3)} u^{(3)}) + (10/\sqrt{231})t_{0 0}^{(3)} u^{(3)}$$

$$X_{\pm 1}^{(6)}(33) = (1/2\sqrt{33})(t_{\pm 3 \mp 2}^{(3)} u^{(3)} + t_{\mp 2 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}) + (\sqrt{5}/2\sqrt{11})(t_{\pm 2 \mp 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{\mp 1 \pm 2}^{(3)} u^{(3)}) + (5/\sqrt{66})(t_{\pm 1 0}^{(3)} u^{(3)} + t_{0 \pm 1}^{(3)} u^{(3)})$$

$$X_{\pm 2}^{(6)}(33) = (1/\sqrt{33})(t_{\pm 3 \mp 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{\mp 1 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}) + (2\sqrt{2}/\sqrt{33})(t_{\pm 2 0}^{(3)} u^{(3)} + t_{0 \pm 2}^{(3)} u^{(3)}) + (\sqrt{5}/\sqrt{11})t_{\pm 1 \pm 1}^{(3)} u^{(3)}$$

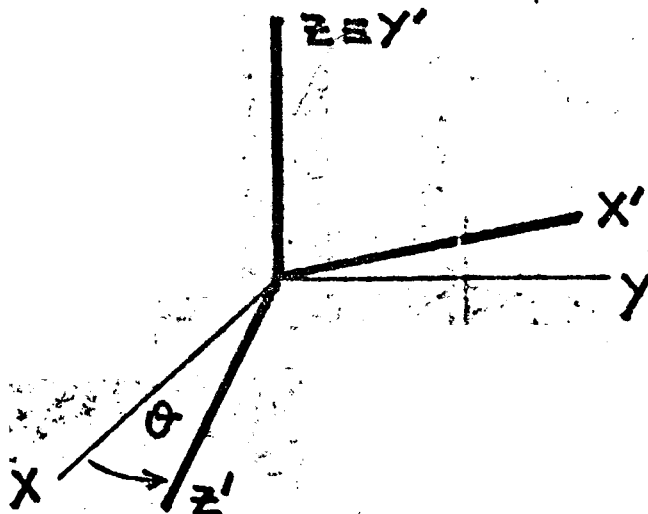
$$X_{\pm 3}^{(6)}(33) = (1/\sqrt{11})(t_{\pm 3 0}^{(3)} u^{(3)} + t_{0 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}) + (3/\sqrt{22})(t_{\pm 2 \pm 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{\pm 1 \pm 2}^{(3)} u^{(3)})$$

$$X_{\pm 4}^{(6)}(33) = (\sqrt{5}/\sqrt{22})(t_{\pm 3 \pm 1}^{(3)} u^{(3)} + t_{\pm 1 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}) + (\sqrt{6}/\sqrt{11})t_{\pm 2 \pm 2}^{(3)} u^{(3)}$$

$$X_{\pm 5}^{(6)}(33) = (1/\sqrt{2})(t_{\pm 3 \pm 2}^{(3)} u^{(3)} + t_{\pm 2 \pm 3}^{(3)} u^{(3)})$$

$$X_{\pm 6}^{(6)}(33) = t_{\pm 3 \pm 3}^{(3)} u^{(3)}$$

Transformacion de Operadores Tensoriales Irreducibles de orden  $K = 0, 2, 4, 6$ , cuando el eje  $Z$  rota hasta el plano  $XY$  de modo que  $Z'$  forma un angulo  $\theta$  medido desde el eje  $X$  e  $Y'$  es paralelo a  $Z$ .



$$X_0^{(0)} \rightarrow X_0^{(0)}$$

$$X_0^{(2)} \rightarrow (1/2)X_0^{(2)} - (\sqrt{6}/4)(X_2^{(2)} + X_{-2}^{(2)})$$

$$X_{\pm 1}^{(2)} \rightarrow e^{\pm i\theta} \left\{ \mp (i/2)(X_1^{(2)} + X_{-1}^{(2)}) - (1/2)(X_2^{(2)} - X_{-2}^{(2)}) \right\}$$

$$X_{\pm 2}^{(2)} \rightarrow e^{\pm 2i\theta} \left\{ (\sqrt{6}/4)X_0^{(2)} \mp (i/2)(X_1^{(2)} - X_{-1}^{(2)}) - (1/4)(X_2^{(2)} + X_{-2}^{(2)}) \right\}$$

$$X_0^{(4)} \rightarrow (3/8)X_0^{(4)} + (\sqrt{10}/8)(X_2^{(4)} + X_{-2}^{(4)}) + (\sqrt{70}/16)(X_4^{(4)} + X_{-4}^{(4)})$$

$$X_{\pm 1}^{(4)} \rightarrow e^{\pm i\theta} \left\{ \pm (i3/8)(X_1^{(4)} + X_{-1}^{(4)}) + (\sqrt{2}/8)(X_2^{(4)} - X_{-2}^{(4)}) \pm \right.$$

$$\left. \pm i(\sqrt{7}/8)(X_3^{(4)} + X_{-3}^{(4)}) + (\sqrt{14}/8)(X_4^{(4)} - X_{-4}^{(4)}) \right\}$$

$$\chi_{\pm 2}^{(4)} \rightarrow e^{\pm 2i\theta} \left\{ -(\sqrt{50}/8)X_0^{(4)} \pm (i\sqrt{2}/8)(X_3^{(4)} - X_{-3}^{(4)}) - \right. \\ \left. - (1/4)(X_2^{(4)} + X_{-2}^{(4)}) \pm (i\sqrt{54}/8)(X_3^{(4)} - X_{-3}^{(4)}) + (\sqrt{7}/8)(X_4^{(4)} + X_{-4}^{(4)}) \right\}$$

$$\chi_{\pm 3}^{(4)} \rightarrow e^{\pm 3i\theta} \left\{ \mp (i\sqrt{7}/8)(X_3^{(4)} + X_{-3}^{(4)}) - (\sqrt{14}/8)(X_2^{(4)} - X_{-2}^{(4)}) \pm \right. \\ \left. \pm (i3/8)(X_3^{(4)} + X_{-3}^{(4)}) + (\sqrt{2}/8)(X_4^{(4)} - X_{-4}^{(4)}) \right\}$$

$$\chi_{\pm 4}^{(4)} \rightarrow e^{\pm 4i\theta} \left\{ (\sqrt{70}/16)X_0^{(4)} \mp (i\sqrt{14}/8)(X_3^{(4)} - X_{-3}^{(4)}) - \right. \\ \left. - (\sqrt{7}/8)(X_2^{(4)} + X_{-2}^{(4)}) \pm (i\sqrt{2}/8)(X_3^{(4)} - X_{-3}^{(4)}) + (1/16)(X_4^{(4)} + X_{-4}^{(4)}) \right\}$$

$$\chi_0^{(6)} \rightarrow -5/16 X_0^{(6)} - (\sqrt{305}/32)(X_2^{(6)} + X_{-2}^{(6)}) - (3\sqrt{14}/32)(X_4^{(6)} + X_{-4}^{(6)}) - \\ - (\sqrt{231}/32)(X_6^{(6)} + X_{-6}^{(6)})$$

$$\chi_{\pm 1}^{(6)} \rightarrow e^{\pm i\theta} \left\{ \mp (i5/16)(X_3^{(6)} + X_{-3}^{(6)}) + (\sqrt{2}/8)(X_2^{(6)} - X_{-2}^{(6)}) \mp \right. \\ \left. \mp (i3\sqrt{50}/32)(X_3^{(6)} + X_{-3}^{(6)}) - (\sqrt{3}/8)(X_4^{(6)} - X_{-4}^{(6)}) \mp (i\sqrt{66}/32)(X_5^{(6)} + X_{-5}^{(6)}) - \right. \\ \left. - (3\sqrt{22}/32)(X_6^{(6)} - X_{-6}^{(6)}) \right\}$$

$$\chi_{\pm 2}^{(6)} \rightarrow e^{\pm 2i\theta} \left\{ (\sqrt{305}/32)X_0^{(6)} \mp (i\sqrt{50}/32)(X_3^{(6)} - X_{-3}^{(6)}) + \right.$$

$$-(\sqrt{3}/64)(X_2^{(6)} + X_{-2}^{(6)}) \mp (i9/32)(X_3^{(6)} - X_{-3}^{(6)}) + (\sqrt{30}/64)(X_4^{(6)} + X_{-4}^{(6)}) \mp$$

$$\pm (i\sqrt{65}/32)(X_5^{(6)} - X_{-5}^{(6)}) - (3\sqrt{55}/64)(X_6^{(6)} + X_{-6}^{(6)}) \}$$

$$X_{\pm 3}^{(6)} \rightarrow e^{\pm 3i\theta} \left\{ \pm (i3\sqrt{30}/32)(X_3^{(6)} + X_{-3}^{(6)}) + (9/32)(X_2^{(6)} - X_{-2}^{(6)}) \mp$$

$$\mp (i/32)(X_3^{(6)} + X_{-3}^{(6)}) + (\sqrt{30}/16)(X_4^{(6)} - X_{-4}^{(6)}) \mp (i\sqrt{65}/32)(X_5^{(6)} + X_{-5}^{(6)}) -$$

$$-(\sqrt{55}/32)(X_6^{(6)} - X_{-6}^{(6)}) \}$$

$$X_{\pm 4}^{(6)} \rightarrow e^{\pm 4i\theta} \left\{ -(3\sqrt{14}/32)X_0^{(6)} \pm (i\sqrt{3}/8)(X_3^{(6)} - X_{-3}^{(6)}) -$$

$$-(\sqrt{30}/64)(X_2^{(6)} + X_{-2}^{(6)}) \pm (i\sqrt{30}/16)(X_5^{(6)} - X_{-5}^{(6)}) + (3/32)(X_4^{(6)} + X_{-4}^{(6)}) \mp$$

$$\mp (i\sqrt{22}/16)(X_5^{(6)} - X_{-5}^{(6)}) - (\sqrt{66}/64)(X_6^{(6)} + X_{-6}^{(6)}) \}$$

$$X_{\pm 5}^{(6)} \rightarrow e^{\pm 5i\theta} \left\{ \mp (i\sqrt{65}/32)(X_3^{(6)} + X_{-3}^{(6)}) - (\sqrt{65}/32)(X_2^{(6)} - X_{-2}^{(6)}) \pm$$

$$\pm (i\sqrt{65}/32)(X_3^{(6)} + X_{-3}^{(6)}) + (\sqrt{22}/16)(X_4^{(6)} - X_{-4}^{(6)}) \mp (i5/32)(X_5^{(6)} + X_{-5}^{(6)}) -$$

$$-(\sqrt{3}/32)(X_6^{(6)} - X_{-6}^{(6)}) \}$$

$$X_{\pm 6}^{(6)} \rightarrow e^{\pm 6i\theta} \left\{ (\sqrt{231}/32)X_0^{(6)} \mp (3\sqrt{22}/32)(X_2^{(6)} - X_{-2}^{(6)}) -$$

$$-(3\sqrt{55}/64)(X_2^{(6)} + X_{-2}^{(6)}) \pm (i\sqrt{55}/32)(X_3^{(6)} - X_{-3}^{(6)}) + (\sqrt{66}/64)(X_4^{(6)} + X_{-4}^{(6)}) \mp$$

$$\mp (i\sqrt{3}/32)(X_5^{(6)} - X_{-5}^{(6)}) - (3/64)(X_6^{(6)} + X_{-6}^{(6)}) \}$$

### APENDICE III

Autofunciones de  $Gd^{3+}$ :  $ThO_2$

Consideraremos la perturbacion en primer orden a las autofunciones ENDOR por efecto del campo cristalino. Los valores dados por Abragam & al. <sup>(47)</sup> para los coeficientes  $g_e$ ,  $B_4$ ,  $B_6$ , muestran que  $B_4 \approx 150 B_6$  por lo que solo consideraremos el termino  $H_{cc}^{(4)}$ .

$$B_4 = -2,8295 \pm 0,0008 \text{ MHz}$$

$$g_e = 1,9917 \pm 0,0002$$

$$H_0 = 11263 \text{ G} \quad (\nu \sim 31,5 \text{ GHz})$$

$$T = 4 \text{ K}$$

Para las direcciones principales de la red de  $ThO_2$ , la perturbacion de campo cristalino es, con el campo magnetico  $H$  en el plano  $\{110\}$ ,

$$H_{cc}^{(4)}(<100>) = B_4 (O_4^0 - 5 O_4^4)$$

$$H_{cc}^{(4)}(<111>) = -2 B_4 (O_4^0 - 20\sqrt{2} i O_4^3) / 3$$

$$H_{cc}^{(4)}(<110>) = - B_4 (O_4^0 + 20 O_4^2 - 15 O_4^4) / 4$$

Autofunciones,

direccion  $<100>$

$$|\pm 7/2\rangle' = \sqrt{0,99994} |\pm 7/2\rangle \mp \sqrt{0,00006} |\mp 1/2\rangle$$

$$|\pm 5/2\rangle' = \sqrt{0,99986} |\pm 5/2\rangle \mp \sqrt{0,00014} |\mp 3/2\rangle$$

$$|\pm 3/2\rangle' = \sqrt{0,99986} |\pm 3/2\rangle \mp \sqrt{0,00014} |\mp 5/2\rangle$$

$$|\pm 1/2\rangle' = \sqrt{0,99994} |\pm 1/2\rangle \mp \sqrt{0,00006} |\mp 7/2\rangle$$

direccion <111> ,

$$|\pm 7/2\rangle' = \sqrt{0,99961}|\pm 7/2\rangle \pm \sqrt{0,00039}|\pm 1/2\rangle$$

$$|\pm 5/2\rangle' = \sqrt{0,99977}|\pm 5/2\rangle \pm \sqrt{0,00023}|\mp 1/2\rangle$$

$$|\pm 3/2\rangle' = |\pm 3/2\rangle$$

$$|\pm 1/2\rangle' = \sqrt{0,99977}|\pm 1/2\rangle \mp \sqrt{0,00023}|\mp 5/2\rangle$$

direccion <110>

$$|\pm 7/2\rangle' = \sqrt{0,99900}|\pm 7/2\rangle \pm \sqrt{0,00096}|\pm 3/2\rangle \mp \sqrt{0,00004}|\mp 1/2\rangle$$

$$|\pm 5/2\rangle' = \sqrt{0,99991}|\pm 5/2\rangle \pm \sqrt{0,00001}|\pm 1/2\rangle \mp \sqrt{0,00008}|\mp 3/2\rangle$$

$$|\pm 3/2\rangle' = \sqrt{0,99852}|\pm 3/2\rangle \pm \sqrt{0,00096}|\pm 7/2\rangle \mp \sqrt{0,00044}|\mp 1/2\rangle \mp \\ \mp 0,00008|\pm 5/2\rangle$$

$$|\pm 1/2\rangle' = \sqrt{0,99951}|\pm 1/2\rangle \pm \sqrt{0,00001}|\pm 5/2\rangle \mp \sqrt{0,00044}|\mp 3/2\rangle \mp \\ \mp 0,00004|\mp 7/2\rangle$$

## AGRADECIMIENTOS

El origen de este trabajo esta en las discuciones mantenidas en el Grupo de Resonancia Electronica Paramagnetica del Centro Atomico Bariloche relacionadas con el plan de investigacion sobre el problema de impurezas paramagneticas en redes cristalinas y su interaccion con los ligandos. Con los compañeros R. Calvo, S. Oseroff, M. C. G. Passeggi y M. Tovar realizamos distintos trabajos en estos sistemas con los cuales creemos haber contribuido a aclarar un poco este problema.

Dificilmente hubieramos podido concretar nuestro proyecto sin la excelente colaboracion de A. Hinterberger y C. Lulich (Taller de maquinado), A. Cardoner y C. Klener (Taller de vidrio), O. Russo (Taller de carpinteria), y tantos otros compañeros del C. A. B.

Finalmente, mi reconocimiento al Sr N. Miazzi, colaborador directo en la solucion de nuestros problemas diarios del Laboratorio, quien tanto apoyo me brindara.

Carlos Fainstein  
Bariloche, 20/XII/73