

Tesis de Posgrado

Tiempo de relajación del Co en Co K₂ (SO₄). 6 H₂O

Farach, Horacio Adolfo

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Farach, Horacio Adolfo. (1962). Tiempo de relajación del Co en Co K₂ (SO₄). 6 H₂O. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1128_Farach.pdf

Cita tipo Chicago:

Farach, Horacio Adolfo. "Tiempo de relajación del Co en Co K₂ (SO₄). 6 H₂O". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1128_Farach.pdf

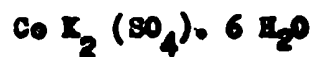
FCEN-BA

1128

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Tiempo de relajación del Ce en



Heracio Adolfo Farach

Resumen de Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Física

Año 1962

R de tesis: 1158

FOYDA

INTRODUCCION

El Doctor James M. Daniels de la Universidad de Toronto me propuso este trabajo y la supervisión del mismo.

Tiene por objeto el de tratar de medir el tiempo de relajación del Ce en una sal de Tutton, tratar de esbozar una teoría que interprete los resultados y construir un equipo de Resonancia Paramagnética con nuevas características en el sistema de detección que permita observar líneas "anchas".

Resumen:

El cristal detector en los equipos de R.P.E. es la principal fuente de ruido a bajas frecuencias, por lo que se trata de trabajar a frecuencias altas. Dos caminos se siguen, modulación del campo magnético a 100 Kc/s e detección superheterodina.

Los inconvenientes en el primer sistema provienen de la dificultad en la construcción de las cavidades y en el segundo, dificultades de ajuste y estabilidad en frecuencia.

En base a una idea original de J. M. Daniels y H. A. Farach^(m), se construyó un espectrómetro que supera los inconvenientes señalados, sin perder las ventajas de modulación a altas frecuencias, utilizando nuevo tipo de modulación de reflector y detección.

Usualmente se miden tiempos de relajación a temperatura de helio líquido, eventualmente a temperaturas entre 90°K y 290°K y esto cuando T_1 es

(m) Can. J. Phys. 151, Vol 38, 1960

COYDRA

suficientemente largo como para que la línea pueda ser observada.

Salas de Co tienen tiempos tan cortos que a las temperaturas señaladas no puede observarse espectro y ninguna información puede obtenerse por las vías usuales.

Hemos realizado mediciones de T_1 por un nuevo método y haciendo uso del formalismo de Abragam esbozamos una teoría.

Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales

././././, nos Aires, 24 de setiembre de 1962.-

Presentada en la fecha.-

[Handwritten signature]

Buenos Aires, 24 de setiembre de 1962.-

Por disposición del señor Vice-Decano pase al Departament de Física para que se sirva considerar la tesis presentada por el ex-alumno de la carrera del Doctorado en Ciencias Físicas, - orientación aplicada, Dn.Horacio Adolfo Farach.-

EM.

TESIS: 1110

[Handwritten signature]
LIC. GUIDO YAGUPSKY
PROSECRETARIO TÉCNICO

Buenos Aires, octubre 8 de 1962.-

En la fecha la Comisión Examinadora respectiva procedió a considerar la presente tesis resolviendo aceptar la.-

jac.-

[Handwritten signatures: N. Rorden, Gilbermay, J. J. J. J.]

U N I V E R S I D A D D E B U E N O S A I R E S

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Tiempo de relajación del Co en

Co K₂ (SO₄) · 6 H₂O

Horacio Adolfo Farach

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Física

Año 1962

Dedico este trabajo a mi mujer, sin cuya fe y constante aliento nunca hubiera podido realizar.

INTRODUCCION

El Doctor James M. Daniels de la Universidad de Toronto me propuso este trabajo y la supervisión del mismo.

Tiene por objeto el de tratar de medir el tiempo de relajación del Co en una sal de Tutton, tratar de esbozar una teoría que interprete los resultados y construir un equipo de Resonancia Paramagnética con nuevas características en el sistema de detección que permita observar líneas "anchas".

Resumen:

El cristal detector en los equipos de R.P.E. es la principal fuente de ruido a bajas frecuencias, por lo que se trata de trabajar a frecuencias altas. Dos caminos se siguen, modulación del campo magnético a 100 Kc/s o detección superheterodina.

Los inconvenientes en el primer sistema provienen de la dificultad en la construcción de las cavidades y en el segundo, dificultades de ajuste y estabilidad en frecuencia.

En base a una idea original de J. M. Daniels y H. A. Farach^(*), se construyó un espectrómetro que supera los inconvenientes señalados, sin perder las ventajas de modulación a altas frecuencias, utilizando nuevo tipo de modulación de reflector y detección.

Usualmente se miden tiempos de relajación a temperatura de helio líquido, eventualmente a temperaturas entre 90°K y 290°K y esto cuando T_1 es suficientemente largo como para que la línea pueda ser observada.

Sales de Co tienen tiempos tan cortos que a las temperaturas señaladas no puede observarse espectro y ninguna información puede obtenerse por las vías

(*) Can. J. Phys. 151, Vol 38, 1960

usuales.

Hemos realizado mediciones de T_1 por un nuevo método y haciendo uso del formalismo de Abragam esbozamos una teoría.

I Espectroscopios para Resonancia Paramagnética Electrónica típicos

1°) Introducción

De la observación de la fig. (41) puede deducirse que en principio la absorción en R.P.E. puede tener lugar a cualquier frecuencia, siempre que se cumpla la condición de resonancia.

$$h\nu = g\beta H \quad (e.1)$$

Se han realizado, en efecto, experimentos en la banda de radio frecuencia y campos de unos pocos gauss (c. 1) (c. 2) (c. 3).

Hay dos inconvenientes, sin embargo, en el trabajo a bajas frecuencias.

- a) menor sensibilidad pues la absorción es proporcional a $n_1 - n_2$, donde n_1 es la población de menor energía y n_2 la de mayor energía en un supuesto esquema de dos niveles. Por otra parte en equilibrio termodinámico la relación de poblaciones lo da la distribución de Boltzmann

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-h\nu/kT} \quad (e.2)$$

relación que evidentemente disminuye cuando disminuye ν .

- b) dificultad en interpretar cualquier estructura hiperfina cuando ésta tiene separación del mismo orden del campo resonante.
- c) $h\nu$ tiene que ser $>$ el ancho de línea.

Tiene sin embargo dos ventajas:

- a) sencillez del equipo, no se necesita cavidad resonante, facilidad en la obtención de potencia.
- b) campos de gran homogeneidad con gran economía de precio.

De acuerdo con (e.1) y (e.2) si se incrementa H se incrementa la diferencia entre n_1 y n_2 con lo que aumenta la absorción neta.

Por otra parte al aumentar la frecuencia disminuyen las dimensiones de la cavidad (en la región de microondas) y disminuye el tamaño de la muestra y en consecuencia el número de iones disponibles para la absorción.

CONDICION DE RESONANCIA: $h\nu = g\beta H$
 $\therefore \nu = 2.8 \times 10^6 H$ PARA ELECTRON LIBRE

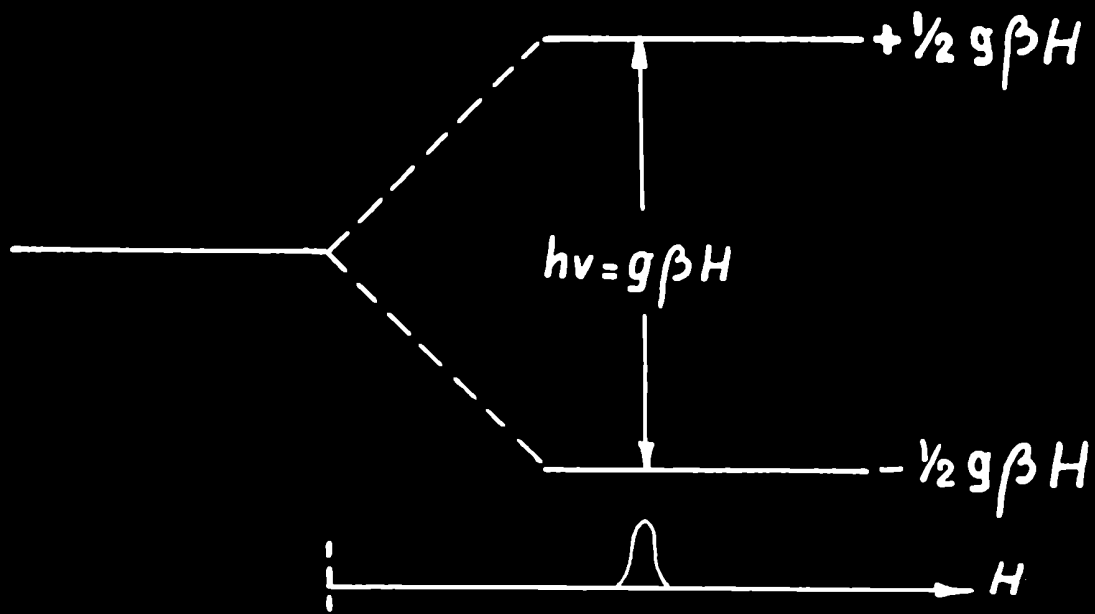


FIG. 1

También la eficiencia en la detección cae a frecuencias altas.

Otro inconveniente es la dificultad en obtener imanes con campos por encima de 20/30 mil gauss.

Por todas estas consideraciones la mayoría de los trabajos en R.P. E. se han realizado en longitudes de onda de 3 cm, 1.25 cm y 8 mm.

Una discusión completa sobre estos puntos puede encontrarse en un trabajo de Feher (C.4).

2º) Elementos básicos de un equipo de R.P.E.

Los elementos principales de un espectrómetro de R.P.E. son:

- a) una fuente de radiación electromagnética de frecuencia apropiada,
- b) una cavidad donde se coloca la muestra,
- c) un imán capaz de suministrar un campo de intensidad y homogeneidad suficientes,
- d) un sistema detector,
- e) un sistema registrador,
- f) elementos accesorios que empalman los citados.

En general la mayor diferencia entre los diversos equipos aparece en el sistema de detección pudiendo clasificarse por ello en:

- 1) Detección de corriente continua
- 2) Detección con barrido de baja frecuencia
- 3) Detección de modulación de alta frecuencia y barrido lento
- 4) Detección superheterodina

A continuación se hará un detalle de los elementos citados en a) y f).

a) La fuente usual en la frecuencia de microondas (10.000 Mc/s) es el klystron, un elemento capaz de irradiar energía electromagnética dentro de un rango muy grande en frecuencia y en energía.

Las características de un klystron típico se dan en el Apéndice (a.1).

La energía irradiada se introduce dentro de una guía de onda. La razón de introducir esta onda electromagnética dentro de una guía de onda proviene del hecho de que un conductor produce atenuación a estas frecuencias.

En el libro de Slater (c.5), página 114 se estudia en detalle las fuentes de atenuación, en particular la relacionada con

$$\delta = \left(\frac{\lambda_0}{\pi \sigma \mu c} \right)^{1/2}$$

En el Apéndice (a.2) se aclara esta fórmula y se puede ver un gráfico con valores numéricos.

δ es la distancia para la cual el campo cae a un valor $\frac{1}{e}$ de su valor inicial.

σ es la conductividad

μ es la permeabilidad magnética

c es la velocidad de la luz en el vacío

En el cobre resulta $\delta = 3.8 \times 10^{-6} \lambda_0^{1/2}$ (ver Apéndice (a.2))

b) La cavidad es un elemento capaz de almacenar energía y esta cualidad es medida por un factor de mérito Q cuya definición es la siguiente:

$$Q = \frac{\text{Energía almacenada en la cavidad}}{\text{Energía perdida/ por ciclo}} \cdot 2 \pi$$

El valor de Q , en la región de microondas puede llegar a números tan grandes como 10.000 ó más .

La posibilidad de almacenar energía significa que se puede colocar la muestra en el lugar apropiado, es decir, en el lugar de máximo campo magnético.

La cavidad se dimensiona de modo que las condiciones de contorno en la

solución de las ecuaciones de Maxwell den como resultado una onda estacionaria de donde el largo l de la cavidad debe cumplir la condición

$$l = p \cdot \frac{\lambda_g}{2} \quad (e.3)$$

con p = número natural

λ_g = longitud de onda en la guía

El cálculo de las ecuaciones de Maxwell en una guía de onda puede verse en las citas (c.6) y (c.7) por ejemplo, y en el Apéndice (a.4) el cálculo de dos cavidades, una rectangular y otra cilíndrica.

c) Imán

El imán debe tener un campo apropiado dado por la condición de resonancia.

El diámetro de las piezas polares debe ser tal que de una homogeneidad apropiada en alrededor de 1 cm^3 aproximadamente.

La fuente del imán está asociada al mismo en cuanto a estabilidad; ésta debe ser del orden de $1/100$ el ancho de la línea de Gauss. Es decir si queremos observar una línea de 1 Gauss en un campo de 3.000 Gauss tendremos

$$\frac{1}{100} \cdot \frac{1}{3.000} = \frac{1}{300.000}$$

o lo que es igual 1 parte en $3 \cdot 10^5$.

d) Sistemas de detección.

1) Detección a corriente continua

Este sistema sólo es posible usarlo en líneas del orden de 500 ó más Gauss de ancho .

El sistema es el más simple de todos (ver f.2) y el campo se varía punto a punto y a la salida del cristal detector se lee en un microamperímetro de corriente continua. La lectura del microamperímetro es función de la energía absorbida en la muestra.

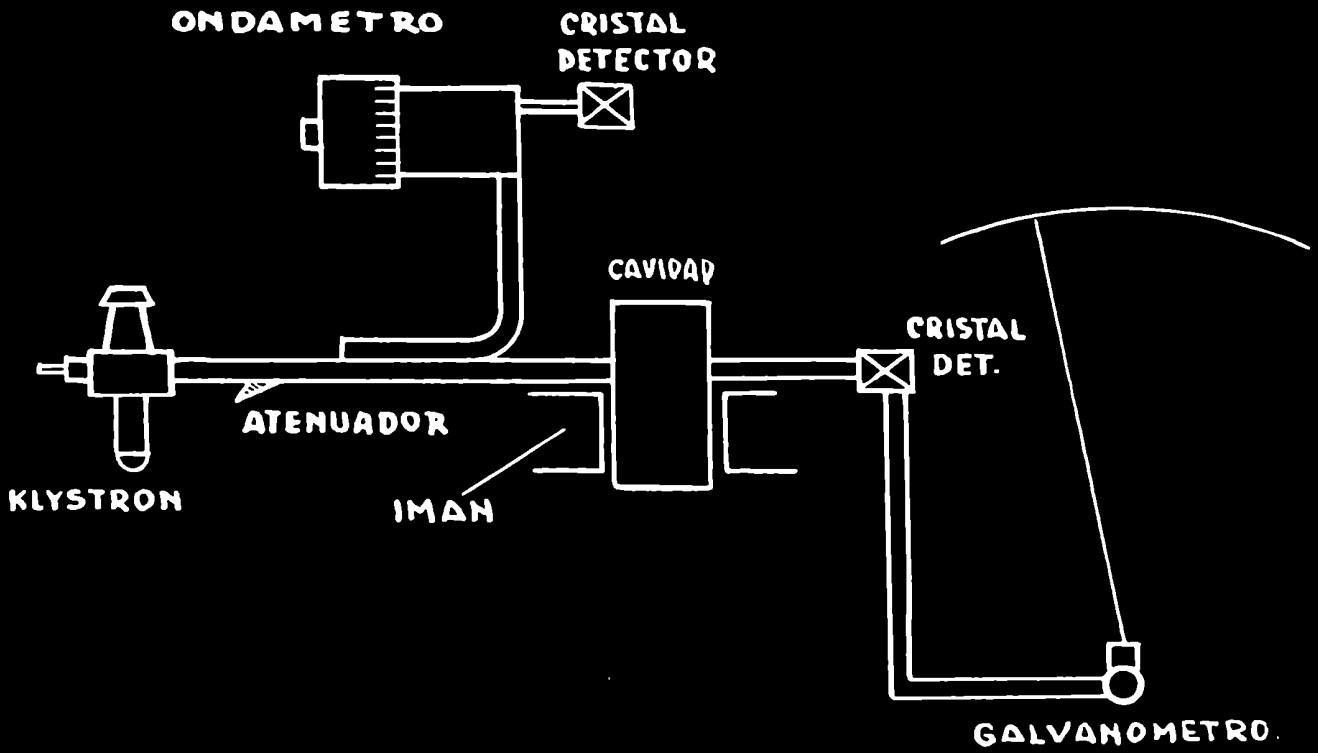


FIG. 2

2) Detección con barrido de baja frecuencia

En lugar de hacer la lectura punto a punto es posible agregar un par de bobinas de Helmholtz de modo que el campo oscile alrededor de un valor medio, de este modo la absorción se produce una vez en cada pasaje y la salida del cristal detector es ahora una señal alternada, fácil de amplificar y observar en un osciloscopio.

El barrido del osciloscopio se hace con la misma frecuencia previo un control de fase.

De este modo se obtiene la señal con relativa simplicidad en equipo con la gran ventaja de poder observar la señal con su forma.

La modulación del campo con las bobinas de Helmholtz debe ser del orden de unas cinco veces el ancho de la línea.

En la (f.3) se observa un esquema en block de un sistema como el indicado.

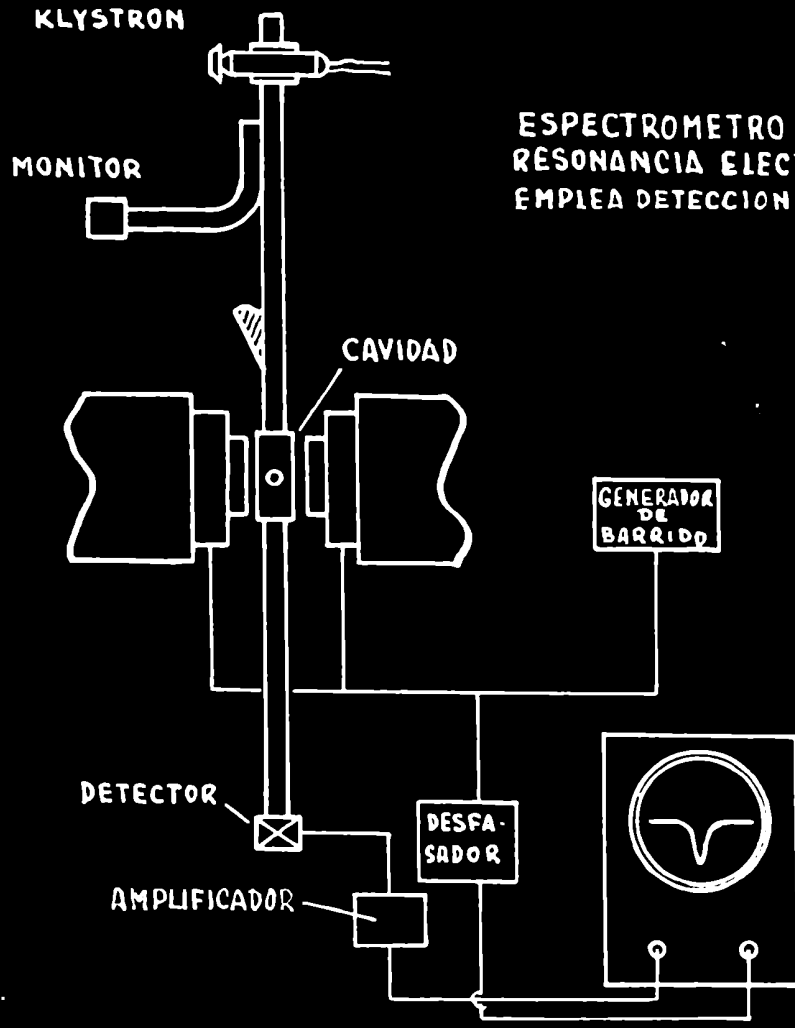
3) Detección de modulación de alta frecuencia y barrido lento

En este sistema se hace un barrido del campo, muy lento puede ser, de digamos $\frac{1}{10}$ c/s ó mucho más lento aún, simultáneamente se hace una modulación del campo a frecuencia alta, usualmente 100 Kc/s pero de muy poca amplitud, del orden de 1/10 del ancho de la línea o menos.

Como puede verse en las (f.4) y (f.5) la salida es proporcional a la pendiente de la curva, es decir la señal que se obtiene es la derivada de la curva de absorción.

Siendo el pasaje por absorción muy lento, en general la línea no se observa en osciloscopio sino en un graforegistrador.

La modulación de 100 Kc/s origina un serio problema ya que no es posible introducir dentro de una cavidad común, es decir, de paredes de bronce o cobre de 1 ó 2 milímetros de espesor, una modulación de 100 Kc/s. Esto se debe al



ESPECTROMETRO SIMPLE DE RESONANCIA ELECTRONICA QUE EMPLEA DETECCION A VIDEO.

FIG. 3

hecho citado antes y desarrollado en el Apéndice (A.2) de que la onda electromagnética se amortigua en función de la frecuencia, originando corrientes de superficie.

Dos formas básicas se usan para solucionar este problema.

Una forma consiste en construir una cavidad con paredes tan finas que la modulación de 100 Kc/s pueda penetrar y al mismo tiempo suficientemente gruesas como para que la microonda de 10.000 Mc/s no pueda salir. Esto sólo es posible si se construye la cavidad de vidrio para obtener suficiente rigidez y luego platearla para obtener la película conductora que cumpla las condiciones en espesor, mencionadas antes.

Otra forma es la de introducir dentro de la cavidad la bobina de modulación. Esto es posible ya que el campo electromagnético dentro de la cavidad es estacionario y hay lugares donde el campo eléctrico es nulo (campo magnético máximo) y allí puede colocarse la bobina sin introducir apreciable perturbación.

En la (f.6) se ve un diagrama su block da un equipo de modulación de alta frecuencia.

La parte de microondas es similar a los casos anteriores y detallamos ahora:

Un klystron seguido de un aislador, un atenuador, una te mágica que es equivalente a un puente, las cuatro ramas del puente tienen: entrada, resistencia, detector a cristal y cavidad.

La cavidad recibe tres campo magnéticos: uno el campo estacionario debido al imán, otro superpuesto, es un barrido lento, es decir el campo total crece o disminuye lentamente y por último otro de pequeña amplitud, senoidal y alta frecuencia.

Del oscilador que produce esta alta frecuencia se toma una señal de referencia que previo control de fase es introducida en un detector sensible a fase; la otra entrada a este detector es la señal del cristal con la información.

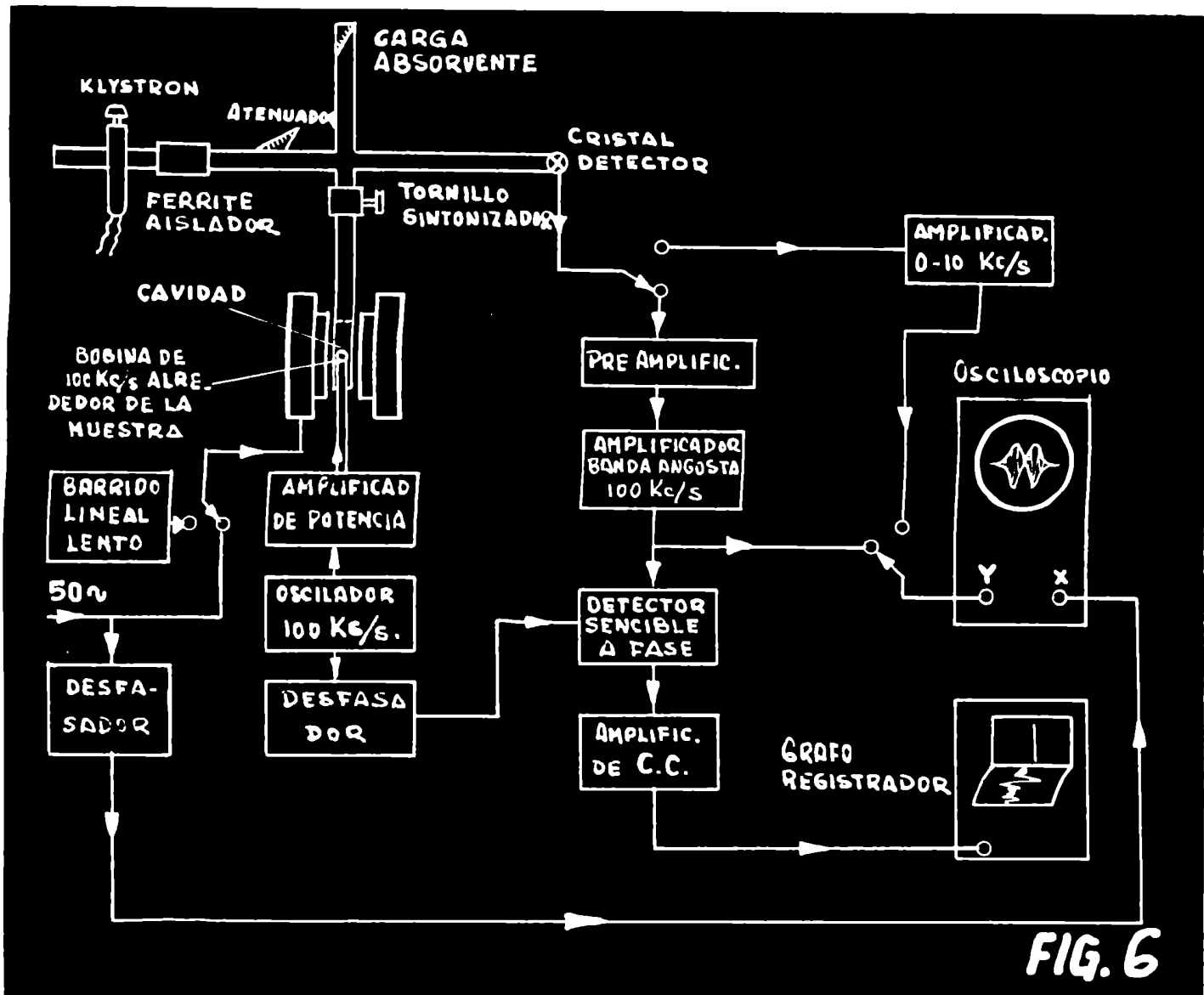


FIG. 6

La salida se amplifica y registra en un graforegistrador.

En la (§5) se aclara lo expresado indicando modulación y amplitud de barrido.

4) Detección syperheterodina

En este sistema, como es usual en sistemas superheterodinos, se utiliza un oscilador local, además del oscilador principal.

El oscilador local debe tener una frecuencia mayor o menor que el oscilador principal, usualmente la diferencia es 60 Mc/s y se la llama frecuencia intermedia.

La frecuencia del oscilador local se inyecta en la rama detectora de la te mágina produciéndose un batido con la frecuencia del oscilador local y dando así lugar a la frecuencia intermedia.

Un amplificador de frecuencia intermedia amplifica la señal, para esto, la F.I. debe ser constante por lo que es necesario agregar un control automático de frecuencia.

En la bibliografía aparece ampliamente detallado circuitos superheterodinos por lo que sólo agregaremos un gráfico con todos los componentes en block; ver ().

Feher (C.4) ha publicado un artículo ya clásico con el análisis completo de la sensibilidad en los equipos de resonancia paramagnética.

El orden en que hemos enunciado los diversos equipos es el orden creciente de sus sensibilidades; es también, desgraciadamente, el orden creciente de su complejidad y costo.

La principal fuente de ruido es el cristal detector; el ruido generado entre otras cosas depende de la frecuencia $\sqrt{\nu}$ como $\frac{1}{\sqrt{\nu}}$ de allí que se trate de trabajar a las frecuencias más altas posibles; por otra parte a 1 Mc/s el ruido del cristal ha bajado tanto que las otras fuentes de ruidos son preponderantes y no es necesario aumentar la frecuencia.

e) Sistema registrador

En el caso más sencillo, detección a corriente continua, el aparat

que hace de registrador o marcador de la señal es un microamperímetro.

En el sistema de barrido rápido la señal puede ser observada en un osciloscopio.

En los dos sistemas últimos el registro puede hacerse indistintamente en un osciloscopio o en un graforegistrador.

f) Elementos accesorios que empalman los elementos principales

Serán sólo citados ya que su ubicación puede ser apreciada en la (f.8) y detalles de su comportamiento figuran ampliamente en la literatura (c.8) (c.9).

3º) Inconvenientes y ventajas de los diversos equipos

a) Detección a corriente continua

i) Inconvenientes: poca sensibilidad, limitado a línea muy anchas e intensas, falta de fidelidad en la forma de la línea ya que la ley del cristal detector no es lineal.

ii) Ventajas: sencillez y economía.

b) Detección con barrido de baja frecuencia

i) Inconvenientes: pobre relación señal ruido (c.4), falta de fidelidad en la forma de la línea ya que es necesario filtrar las componentes de la señal de 50 y 100 c/s para evitar zumbido.

ii) Ventajas: sencillez, economía y posibilidad de fotografiar la línea.

c) Detección de modulación de alta frecuencia y barrido lento.

i) Inconvenientes: dificultad en introducir en la cavidad la modulación de alta frecuencia. Equipo electrónico complicado. Falta de fidelidad en la forma de la línea.

ii) Ventajas: muy buena relación señal ruido, posibilidad de registrar la forma de la línea.

d) **Detección superheterodina**

1) **Inconvenientes:** equipo complicado, difícil de poner a punto, muy costoso.

11) **Ventajas:** máxima sensibilidad (c.4) .

4°) Equipo de E.S.R. usado en los experimentos (p.3) (p.4)

1) **Introducción**

Usamos un equipo de banda X (9.300 Mc/s) con cavidad reflectora.

El sistema de barrido y detección es original y haremos un desarrollo más detenido del mismo más adelante.

La cavidad, termo y sistema de control de temperatura también forman un conjunto con ciertas novedades que serán detalladas oportunamente.

El resto del equipo es convencional y consta de los siguientes elementos:

2) **Elementos**

a) Klystron : El klystron es de la Varian modelo VA-203B/69775 con un rango de 8.5 a 9.6 Kmc/s y una potencia media de 30 mW.

Encontramos en este klystron estabilidad, rigidez y modos extraordinariamente bien conformados.

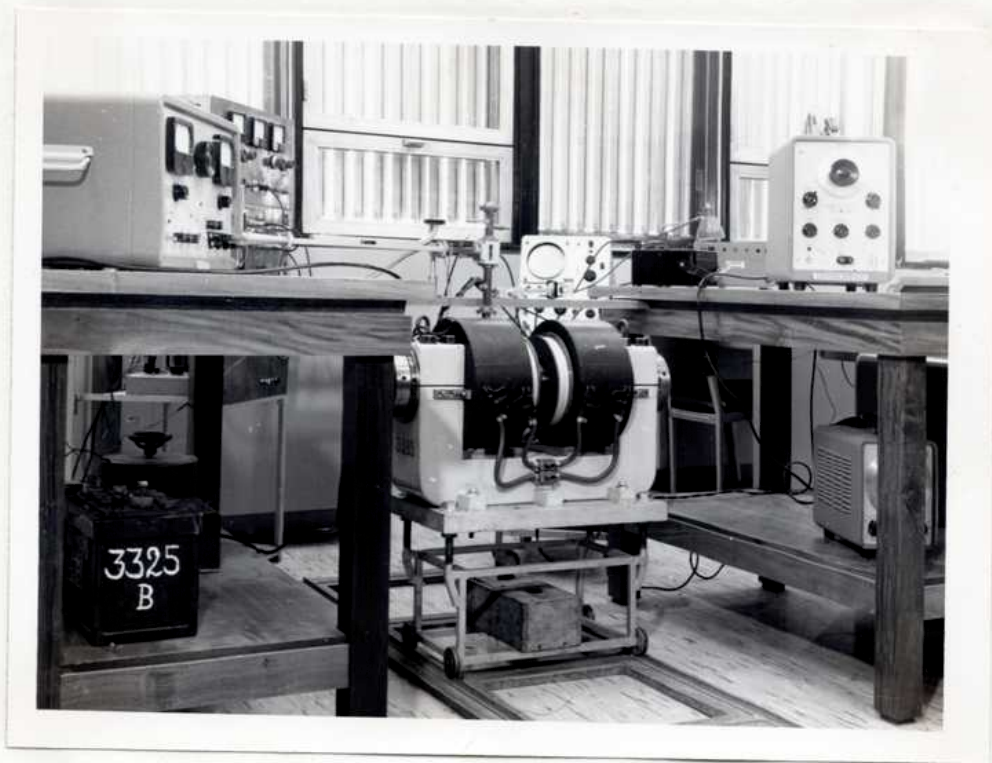
b) Fuente para klystron: La fuente, cuyo circuito se ve en la (p.7) fue diseñada por nosotros en base a otra fuente realizada anteriormente en Vancouver. Esta fuente ha dado muy buen resultado teniendo un ripple de unos 3 m. volts r.m.s.

c) Elementos de Microondas : Los elementos pueden observarse en el diagrama en block (p.6) y en las fotografías, fueron comprados a la casa Philips con gran ventaja en los precios sobre los similares americanos. Los elementos son:

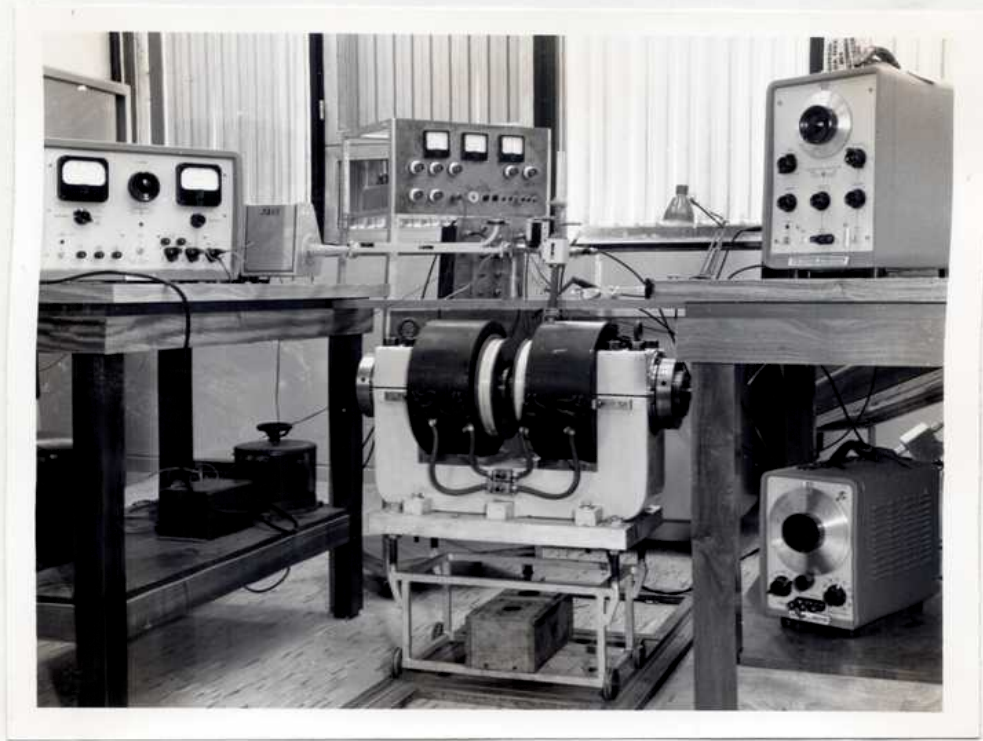
Ferrite aislador

Atenuador calibrado

Acoplamiento direccional



p3



p4

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 29

Ancho: 38

Descripción: Figura 7

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

Ondámetro y detector en una rama

Te mágica en la rama directa

Tornillo de sintonía y carga resistiva en una rama de la Te

Detector en la otra rama

Cavidad en la última rama

d) Cavidad: Se usaron dos cavidades, una cilíndrica (f.9) que trabaja en el modo TE_{111} ó H_{111} con pistón móvil de sintonía (f.10) y fotografía (p1).

En el Apéndice (a.3) se detalla el cálculo de la cavidad y en el Apéndice (a.4) el cálculo del pistón.

La cavidad rectangular trabaja en el modo TE_{102} ó H_{012} y no es sintonizable, (f.11).

En el Apéndice (a.5) se detalla el cálculo de la misma.

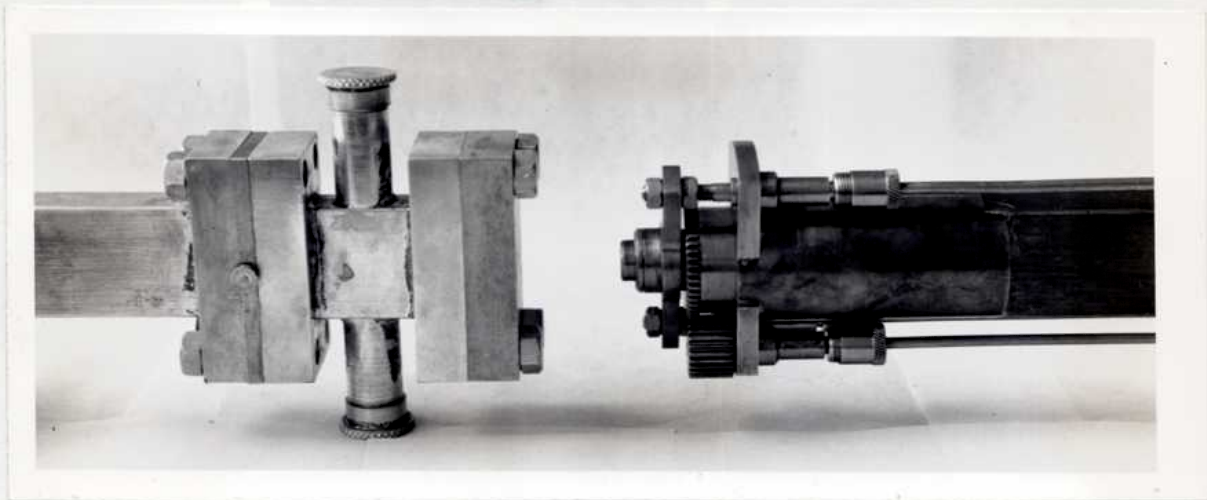
La notación TE ó H corresponde a la notación Americana e Inglesa respectivamente y significa Transverso Eléctrico o Magnético.

El significado surge del análisis de las ecuaciones de Maxwell de una onda electromagnética dentro de una guía de onda, este análisis se puede ver en (c.6) y (c.7), por ejemplo.

En el caso de la cavidad cilíndrica, el pistón puede girar sin desplazarse para cambiar la orientación del cristal, o avanzar sin girar para sintonizar la cavidad.

Los controles aumentan el diámetro del conjunto con lo que aumenta el gap del imán, para evitar ésto se construyó un termo de forma elíptica colocándose los controles en la dirección del diámetro mayor. La (f.12) aclara estos detalles lo mismo que la placa fotográfica (p.2).

En el caso de la cavidad rectangular se construyó un termo de cuarzo de 9 mm de diámetro exterior y 5 mm de diámetro interno. Este termo atraviesa la cavidad y la muestra se coloca en el interior sostenida por una varilla de cuarzo.



p1

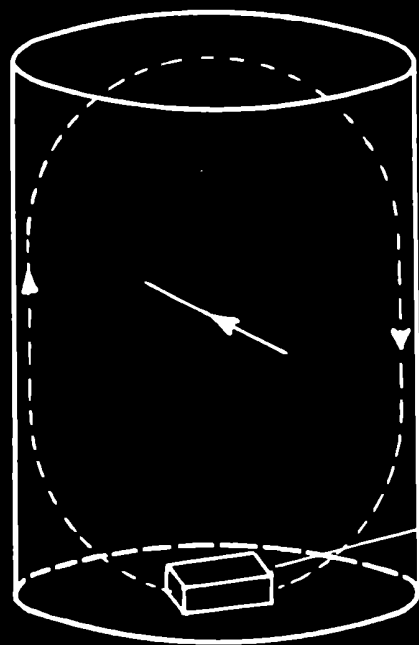
p2



MUESTRA

FIG. 9

p2



CAMPO MAGNETICO

CAMPO ELECTRICO

MUESTRA

FIG. 9

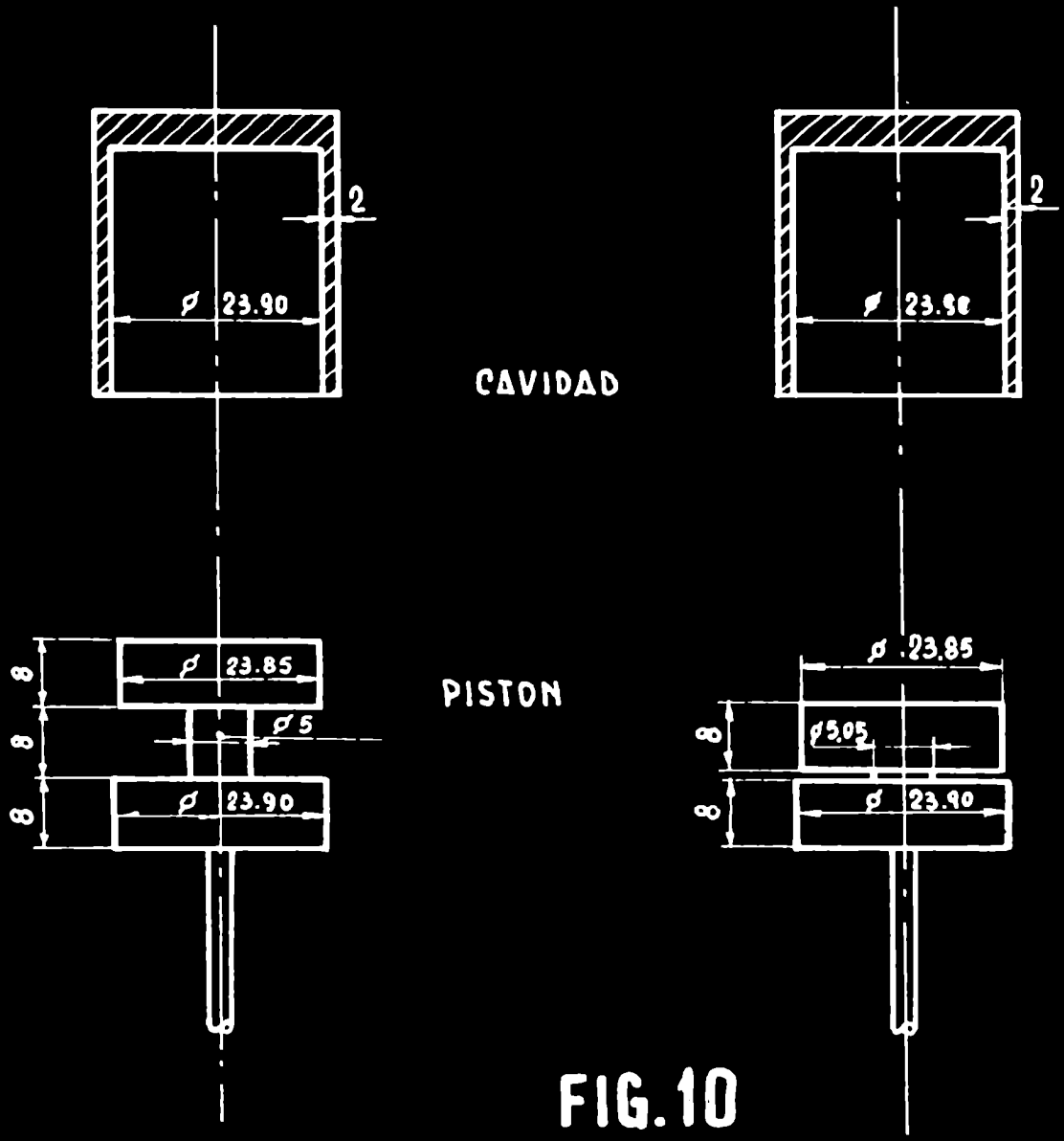
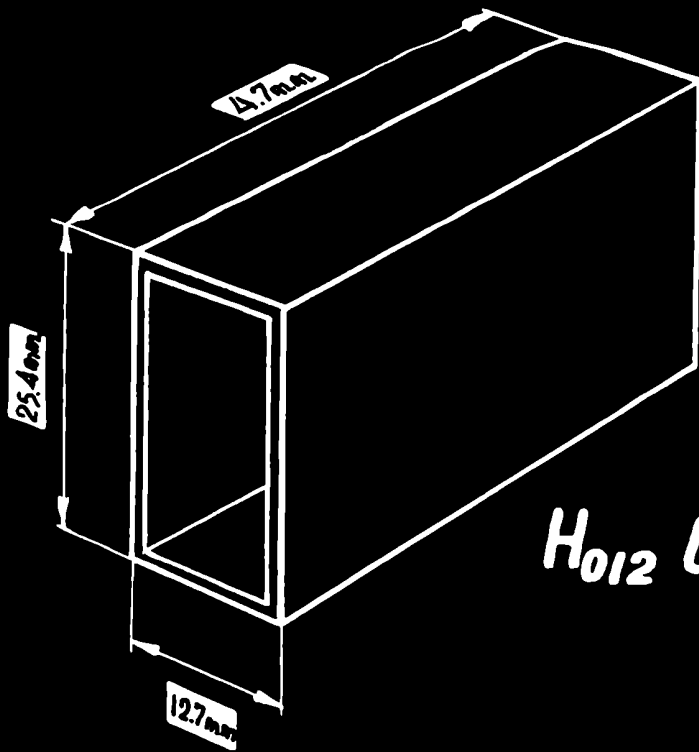
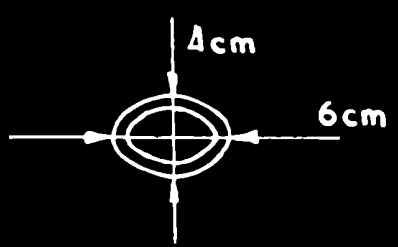
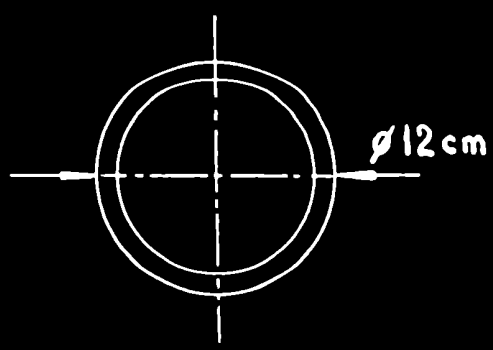
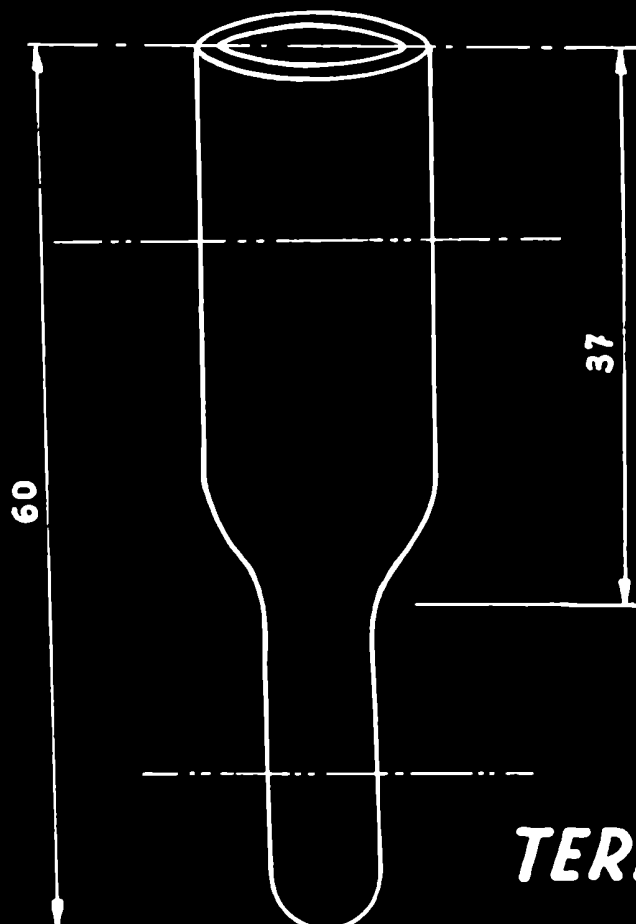


FIG.10



H₀₁₂ CAVIDAD

FIG. 11



TERMO

FIG. 12

e) Control de la temperatura : En el caso de la cavidad cilíndrica se llenó de aire líquido el recipiente de plata alemana (413), un trozo de cobre pone en contacto este recipiente con la cavidad y un calefactor controla la temperatura.

Una termocupla calibrada indica la temperatura por medio del microvoltímetro Philips modelo G.M. 6020.

En el caso de la cavidad rectangular se hace circular nitrógeno a través de un intercambiador de calor colocado dentro de un termo lleno de aire líquido, el extremo del intercambiador penetra dentro del termo por el que circula el nitrógeno enfriado hasta el cristal y luego sale al exterior.

Dentro del termo se coloca un calefactor y una termocupla, el ajuste de la corriente en el primero da una temperatura final al nitrógeno que puede ser leída en la termocupla calibrada.

f) Calibración de la termocupla

Los puntos de calibración fueron:

Mezcla de hielo y agua	273° K	1.13 milivolts
Hielo seco y acetona	173° K	4.05 milivolts
Aire líquido	73° K	7.15 milivolts

g) Secador de aire

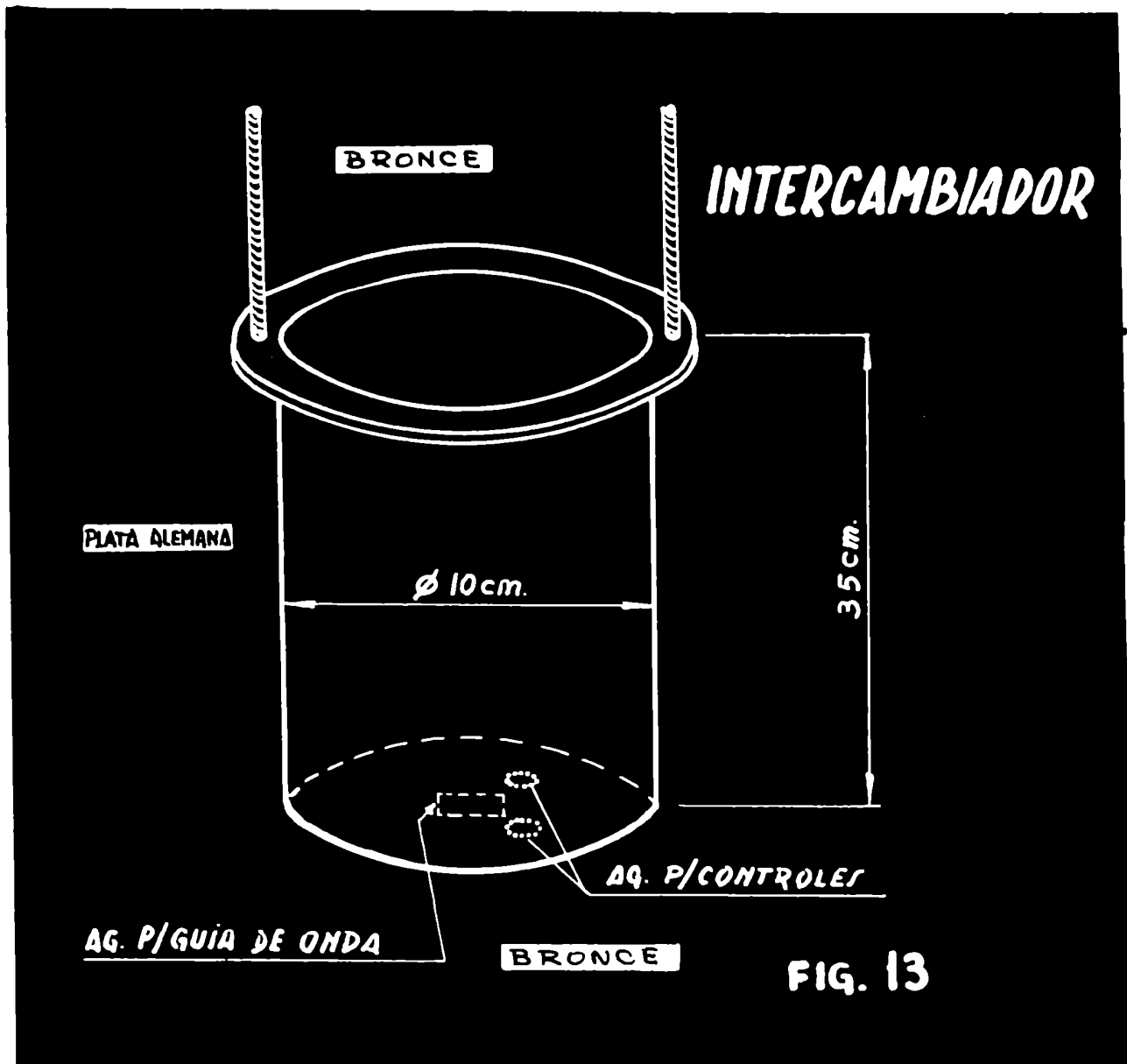
Fue necesario hacer un sistema de secado de aire para poder trabajar a bajas temperaturas sin problemas de humedad.

Se construyó un serpentín de vidrio que fue llenado con silicagel.

Con una pequeña bomba mecánica se efectuó un vacío de unos 10 mm y rápidamente se abrió una llave pasando aire a la cavidad a través de la silicagel; se repite el proceso varias veces y luego se empieza a enfriar, a 273°K se empieza a bombear nuevamente sin permitir ahora la entrada de aire.

h) Imán

El imán es de 4 pulgadas de diámetro de Newport Instruments, Inglaterra.



Da 3.500 Gauss con una separación de 4.8 cm y una corriente de 5.5 amperes.

Puede ser refrigerado con agua para lo cual instalamos las conexiones y cañerías necesarias.

Se agrega una curva del campo en función de la corriente para un gap de 4.8 cm. (4.14).

Posee anillos para compensar defecto de borde y la homogeneidad de estas condiciones es de aproximadamente 3 partes en 10^4 .

Posee dos bobinas de modulación que son capaces de barrer a 50 c/s hasta unos $\frac{+}{-}$ 200 gauss pico a pico lo que permite observar líneas bastantes anchas.

1) Fuente para el imán

La fuente para el imán es del mismo origen: Newport Instruments y con la impedancia adaptada, su estabilidad es de 1 parte en 10^5 lo que supera con creces las necesidades de nuestro trabajo.

Puede entregar una potencia de hasta 15 KW.

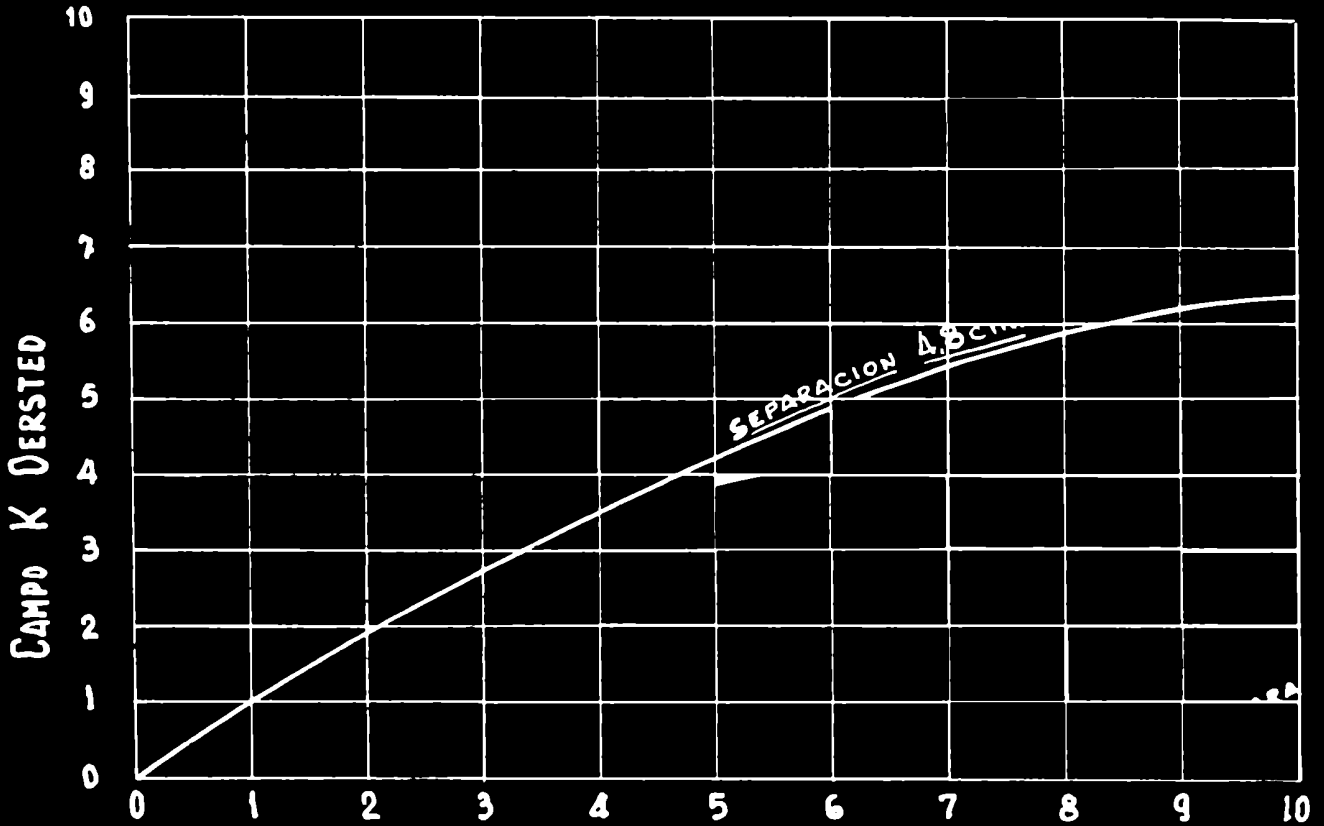
j) Osciloscopio

Usamos un osciloscopio Tektronix modelo 502 las características esenciales son: su gran sensibilidad, 200 microvolts/cm y doble haz con trigger común y amplificadores idénticos lo que permite observar con facilidad cambios de fases.

Cada haz tiene dos entradas y una llave selectora toma cada entrada o la diferencia.

Hemos usado con éxito esta última posibilidad para anular el zumbido de 50 c/s de la línea colocando en una de las entradas 50 c/s con control de fase y amplitud. De este modo fue posible eliminar el zumbido no eliminado en etapas anteriores.

CURVA DEL IMAN



CORRIENTE EN AMP. - ARROLLAMIENTOS EN PARALELO -
ENFRIAMIENTO POR CONVECCION NATURAL -

FIG. 14

k) Fluxímetro

Para medir el campo usamos un fluxímetro nuclear de acuerdo con (c.10) y ligeras modificaciones.

La frecuencia fue controlada con un frecuencímetro. El circuito se ve en la (f.15).

l) Sistema de detección

El sistema usado es con ligeras variantes el usado por Daniels y Farach (c.11).

Consiste en el siguiente circuito que puede ser seguido en el diagrama en block (f.8) y diagrama detallado (f.16).

Un oscilador de 100 Kc/s tiene dos salidas, una de las cuales es cuadrada e inyectada al reflector del klystron, la otra va a un control de fase y amplitud y luego a una de las entradas de un circuito sumador.

A la salida del detector de microondas se coloca un preamplificador (c.12) luego un filtro centrado a 100 Kc/s y con un ancho de banda de 5 Kc/s aproximadamente, luego a la segunda entrada del sumador y por último a un amplificador y detector convencional y osciloscopio.

La razón de este sistema es la siguiente: Consideremos una onda cuadrada $F(t)$, su transformada de Fourier tiene un espectro de frecuencias tal que la separación entre líneas es $\frac{1}{T}$ y la amplitud se hace despreciable a una frecuencia del orden de $\frac{1}{t}$ donde T es el tiempo de repetición de la onda y t su duración.

La señal de absorción aunque aproximadamente Gaussiana, puede ser considerada por simplicidad como cuadrada (f.17, 18 y 19, 20).

Definimos una línea ancha cuando sus componentes principales están por debajo de 1 Kc/s es decir $\frac{1}{t} \approx 1000$ c/s. $t \approx 10^{-3}$ s.

Esto ocurre cuando la línea es del orden de 200/300 Gauss pues en este caso las bobinas de modulación barren un campo apenas mayor que el ancho de la línea, como cada $\frac{1}{50}$ s (50 c/s es la frecuencia de la línea) es barrida dos veces

FLUXIMETRO

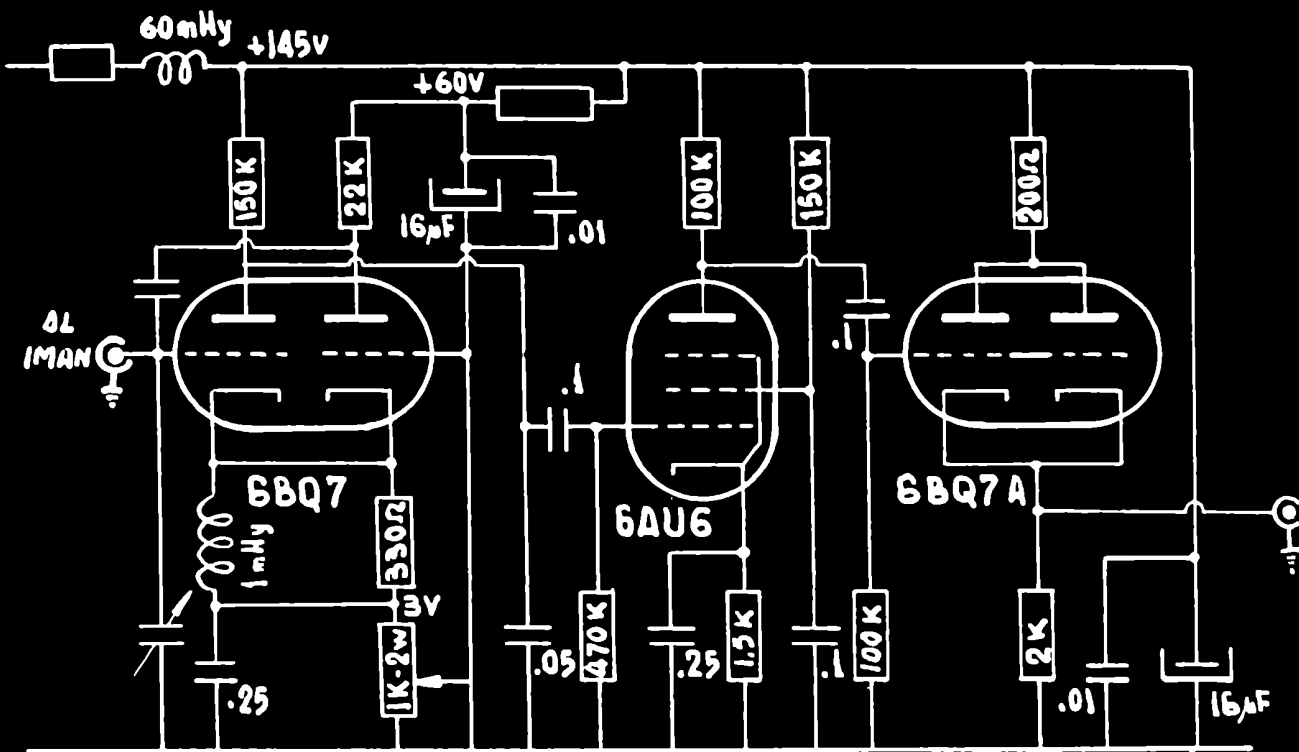
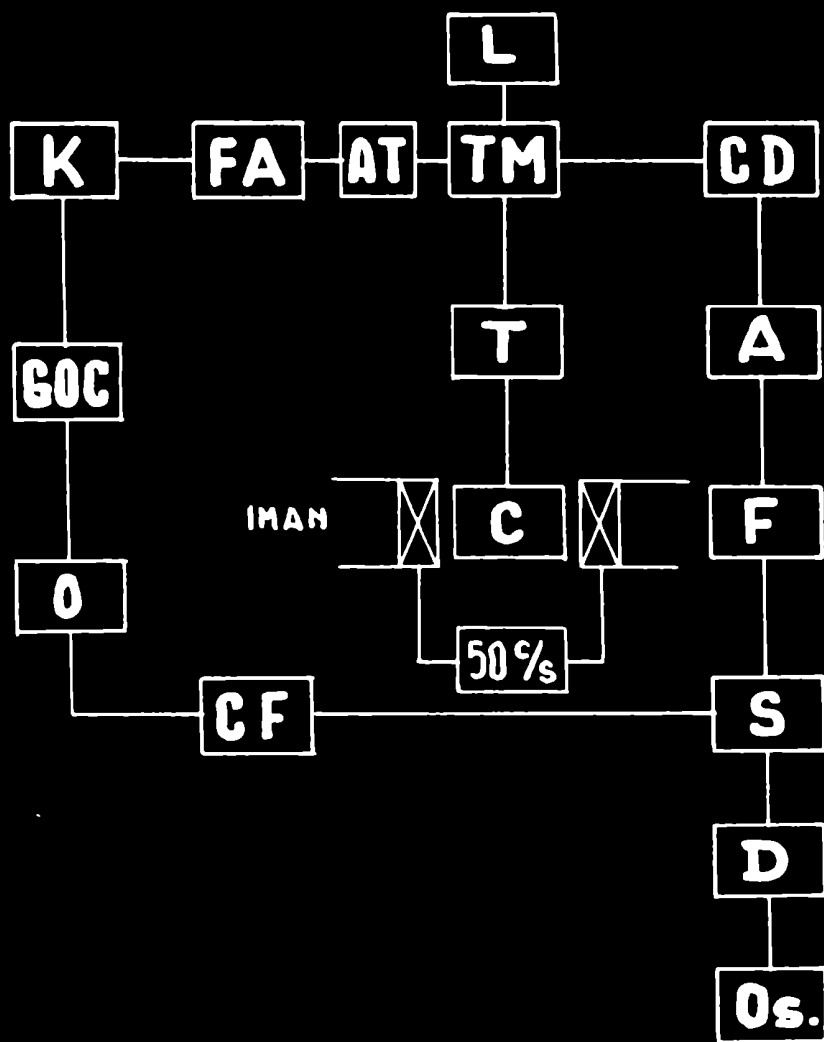


FIG 15



- K** KLYSTRON
- FA** FERRITE AISLADOR
- AT** ATENUADOR
- L** CARGA
- TM** TE MAGICA
- T** TORNILLO DE SINTONIA
- C** CAVIDAD
- CD** CRISTAL DETECTOR
- A** AMPLIFICADOR
- F** FILTRO
- S** SUMADOR
- D** DETECTOR
- Os.** OSCILOSCOPIO
- CF** CONTROL DE FASE
- O** OSCILADOR
- GOC** GENERADOR DE ONDA CUADRADA

FIG 8

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

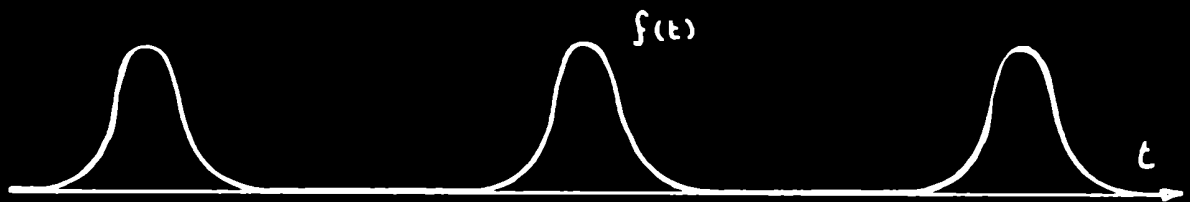
Alto: 21

Ancho: 53

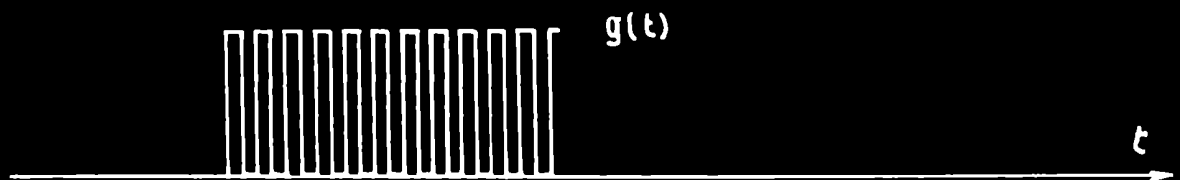
Descripción: Figura16

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

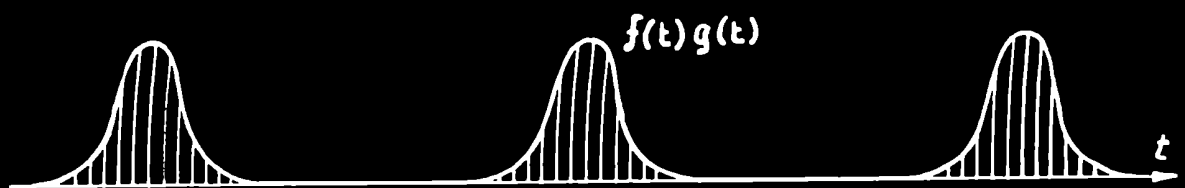
This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.



SEÑAL DE ABSORCIÓN.

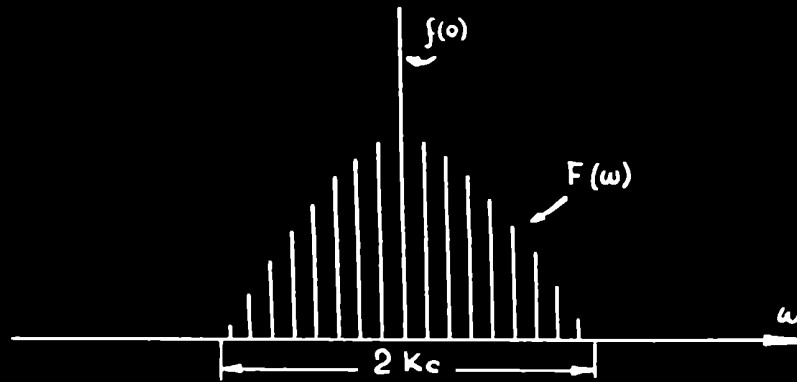


MODULACION DEL REFLECTOR.

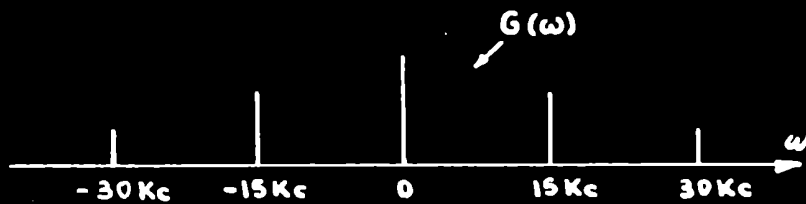


SEÑAL DE ABSORCIÓN MODULADA.

FIG. 17



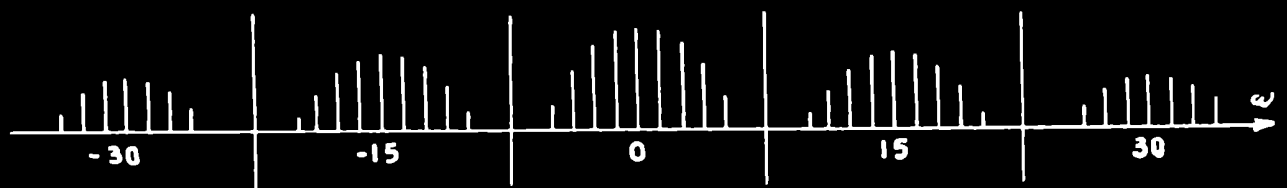
TRANSFORMADA DE SEÑAL DE ABSORCION



TRANSFORMADA DE MODULACION DEL REFLECTOR

FIG. 18

ERRATAS: DONDE DICE 15 ES 100
 " " 30 " 200



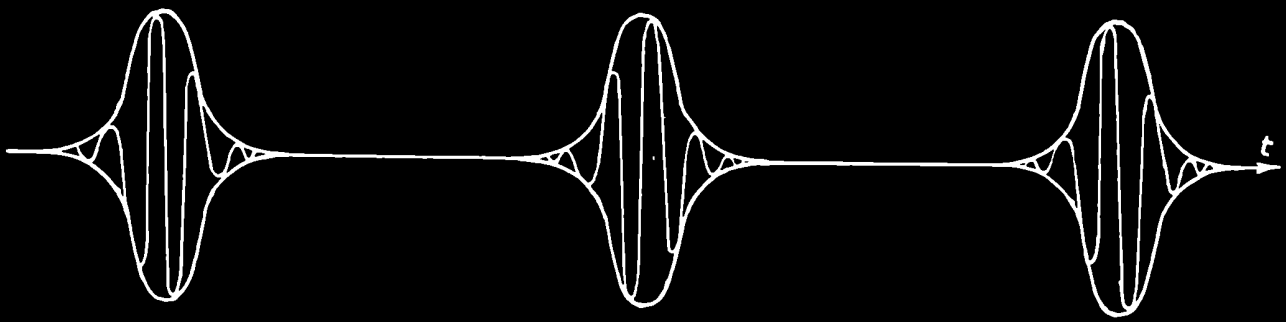
TRANSFORMADA DE SEÑAL DE ABSORCIÓN MODULADA



TRANSFORMADA DE LA SALIDA DEL FILTRO

FIG. 19

ERRATAS: DONDE DICE 15 ES 100
 " " 30 " 200



SALIDA DEL FILTRO

FIG. 20

la línea y durante ese tiempo la mitad o más de tiempo se emplea en cruzar la señal, el ancho en tiempo de esta es aproximadamente $\frac{1}{50} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{200}$ S.°. Las frecuencias más importantes están dentro de los 200 c/s en este caso o hasta digamos 500 c/s ó 1 Kc/s en casos no tan críticos.

La línea principal y las bobinas de modulación inducen 50 c/s que aparecen como zumbido en la etapa de detección, lo usual es suprimir con un filtro doble T 50 y 100 c/s.

En líneas angostas no ocasiona molestias, pues el espectro de Fourier es aproximadamente plano hasta frecuencias relativamente altas y no aparece demasiada distorsión cuando se suprime la 1a. y 2a. armónica pero en líneas anchas la distorsión es muy fuerte ya que las componentes son pocas. No sólo se produce distorsión por la supresión de estas armónicas sino por el cambio de fase de las subsiguientes que produce el filtro T.

Para evitar esto usamos el sistema descrito anteriormente en el cual el klystron es puesto a la frecuencia de resonancia de la cavidad y fuera de ella por una onda cuadrada 10^5 veces por segundo.

La cavidad a su vez es modulada con 50 c/s esto pasa por el cristal detector dando a la salida una onda cuadrada a 100 Kc/s modulada con la señal a 50 c/s se coloca el filtro doble T que corta todo el zumbido de 50 y 100 c/s sin producir distorsión ya que ahora la señal aunque angosta en ancho de banda ha sido "trasladada" por el cristal, no lineal, a 100 Kc/s.

Se filtra la señal dejando pasar la primera armónica que es un seno modulado con la señal, se le agrega un seno de 100 Kc/s para reducir la amplitud, amplifica y detecta observando en el osciloscopio la señal.

Puesto que la señal ha sido llevada a 100 Kc/s desde un punto de vista teórico ha habido un aumento de la relación señal ruido ya que el ruido en el cristal detector es proporcional a la inversa de la frecuencia.

Un sistema algo similar pero complicado y difícil de ajustar fue usado por Bagguley y Griffithsh (C.13).

I Teoría

Los primeros trabajos sobre medición de tiempos de relajación spin-red fueron realizados por Gorter y sus colaboradores (c.14) en sales del grupo del hierro a temperaturas comprendidas entre 1°K y 90°K. El método usado se llama ahora "no resonante" y existen "review" de estos métodos en varios artículos (c.15).

Eschenfelder y Weidnar (c.16) usaron la absorción resonante en microondas para determinar el tiempo de relajación; la medición se obtiene en un estado estacionario que resulta de un balance entre la potencia suministrada por el campo de microondas y la velocidad de relajación hacia la red.

Más recientemente se han usado métodos de pulsos: Giordmaine, Alsop, Nash, y Townes (c.17); Davis, Strandberg y Kyhl (c.18); K. D. Bowers y W. B. Mims (c.19); F. M. Bray, G. C. Brown, Jr. y A. Kiel (c.20).

Los primeros trabajos teóricos sobre tiempos de relajación datan de H. B. G. Casimir y F. K. DuPré (c.21) y R. de L. Kronig (c.22), luego J. H. Van Vlack escribió tres artículos fundamentales (c.23).

Básicamente el modelo definitivamente adoptado es el de que ondas acústicas del espectro térmico modulan el campo cristalino, esto distorciona la función de onda orbital y a través del acoplamiento spin órbita la perturbación es transmitida al spin.

Dos tipos de interacción con el espectro térmico se consideran:

a) el proceso llamado directo en el que modos de la red tienen la misma frecuencia que la frecuencia de resonancia del spin e intercambian un cuanto de energía con cada spin.

El spin relaja emitiendo cuantos acústicos o fonones dentro de una angosta banda de frecuencias correspondientes a esos modos.

b) Proceso llamado Raman, un spin interactúa simultáneamente con dos mo dos de la red cuya diferencia en frecuencia es la frecuencia de resonancia del spin.

Procesos de orden superior son muy poco probables.

El proceso directo debe variar como T y a bajas temperaturas el proceso Raman debe variar como T⁷ ó T⁹.

La teoría dice que procesos directos predominan en el rango de helio lí quido y sólo es superado por el proceso Raman a temperaturas superiores (C.19).

Otros efectos de la vibración térmica de la red, tales como modulación de la interacción dipolo - dipolo entre spines producen acciones despreciables. Por otra parte, esta modulación es la fuente de la interacción spin red en resonancia magnética nuclear.

La expresión de T₁ para los procesos directos y Raman son:

$$\text{Proceso directo} \quad T_1 = \frac{10^4 \Delta^4}{\lambda^2 H^4 T} \quad \text{sec.} \quad (6.4) \quad (C.22)$$

$$\text{Proceso Raman} \quad T_1 = \frac{10^4 \Delta^6}{\lambda^2 H^4 T^7} \quad \text{sec.} \quad (6.5)$$

Con Δ separación del próximo nivel orbital

λ coeficiente de acoplamiento spin-órbita

T temperatura absoluta

H campo magnético

Los trabajos de medición de T₁ en su mayoría fueron realizados a temperatura de helio líquido, otros trabajos fueron realizados a temperatura entre 4°K y 90°K; prácticamente ningún trabajo ha sido realizado entre 90°K y 300°K (C.15).

La teoría y medida del fenómeno de relajación envuelto en procesos de resonancia paramagnética ha sido sujeto de intensa investigación desde el desarrollo de las técnicas experimentales de resonancia paramagnética.

Este interés ha sido estimulado en los últimos años con el advenimiento de masers de estado sólido y sistemas relacionados.

Un conocimiento de la dependencia de los efectos de relajación por temperatura, concentración iónica, estructura cristalina, etc. es de gran importancia en tales sistemas.

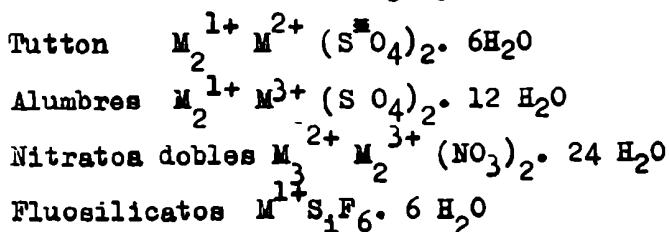
Es también de gran interés intrínseco desde que la teoría de los procesos de relajación paramagnéticos no es totalmente comprendida (c.20).

A temperaturas de más de 90°K hasta 300°K usualmente la línea del Cu es ancha por dos contribuciones: interacción dipolar (c.23) que aunque variable de un ión a otro se puede considerar del orden de unos 300 gauss e interacción spin red. Esta última es muy variable de un ión a otro y depende de varios parámetros; con mucha amplitud pueden clasificarse en iones de tiempos largo y de tiempo corto.

Los iones con separación orbital Δ grande como se encuentra en sustancias magnéticas de "spin solamente" mostrarán tiempos de relajación largos, esto es realmente observado en V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} y Gd^{3+} por otra parte los grupos de las tierras raras y del uranio o Ti^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} en complejos octaédricos tienen tiempos de relajación cortos.

Una comparación detallada de los tiempos de relajación de diversas sustancias, con las predicciones teóricas aún no ha sido hecha (c.24).

En general el grupo del hierro ha sido estudiado en complejos de simetría octaédrica en los grupos isomorfos llamados sales de



Donde M^{1+} , M^{2+} , M^{3+} representan iones monovalente, divalente y trivalente y S^{IV} puede ser S ó Se; todas estas sales muestran pequeñas distorsiones de

le una simetría cúbica.

Para disminuir la interacción dipolar se diluye magnéticamente el cristal, esto consiste en la cristalización conjunta de dos sales isomorfas, una con iones paramagnéticos y otra con iones diamagnéticos: ejemplo: $\text{Cu K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

En general en el grupo del hierro se usa como diluyente de los iones de tipo M^{2+} Zn y Mg; del tipo M^{3+} usualmente Al.

Atendiendo al valor de la separación Δ de los niveles orbitales y al valor del acoplamiento spin órbita, para el grupo de hierro resulta, cualitativamente el tiempo de relajación de la siguiente manera; se sigue el orden de la configuración electrónica d^n .

Configuración electrónica	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
Iones	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺		Ni ³⁺		
	Mn ⁶⁺	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Tiempo de relajación (⊗) spin - red	C	C	L	L	L	C	C	L	L

Los métodos usualmente empleados para medir tiempos de relajación requieren bajas temperaturas para poder saturar total o parcialmente la línea según se use el método de pulsos o estacionario respectivamente.

A temperaturas entre 90°K y 300°K sólo se ha medido en el Cu^{2+} y el método usado consiste en descontar al ancho de la línea del espectro de una sal muy diluida magnéticamente el ancho de la línea debido a la interacción dipolar con los protones de los H_2 de las moléculas de agua de cristalización, aproximadamente 6 gauss. El ancho resultante, medido en frecuencia es inversamente proporcional al tiempo de relajación spin red.

Las dificultades provienen del hecho de que el ensanchamiento de la línea es inhomogéneo por lo menos hasta temperaturas cercanas a 90°K y por lo tanto

(⊗) C corte

L largo

difícil de estimar el ancho de la línea.

Para estas mediciones usamos un equipo Varian a 100 Kc/s con un nivel de ruido extremadamente bajo.

El equipo usado por Bagguley y Griffiths (C.13) indudablemente no poseía la misma sensibilidad y tuvieron dificultades en determinar los anchos individuales.

El equipo Varian por otra parte incluye el inconveniente de que la curva observada es la derivada de la curva de absorción con lo que en líneas poco resueltas es difícil estimar el ancho.

Para subsanar esto se preparó un plan para la computadora de modo que tabule la derivada de la suma de cuatro gaussianas para diversos valores de los parámetros A (constante del Hamiltoniano de interacción hiperfina) y σ ancho de la línea a máxima pendiente.

Los resultados figuran en un Apéndice (A.5). Nuevos planes fueron propuestos y serán detallados en otro trabajo.

Los valores del tiempo de relajación que pueden obtenerse con este método van desde la observación de una línea con un ancho del orden del campo usado, es decir unos 3.500 gauss si se trabaja en banda X hasta un ancho de unos 12 gauss, es decir doble del número que se observa por interacción dipolar con los hidrógenos: 6 gauss.

Para g aproximadamente 2 resulta T_1 con valores entre 10^{-10} s a 10^{-8} s. Tiempos del orden o menores que 10^{-10} no pueden ser medidos ya que el espectro no se observa en banda X.

El trabajo que desarrollamos intenta hacer mediciones de líneas que no se observan por su gran ancho de línea, en particular hemos usado el Co.

Espectros del Co han sido observados a temperatura del orden de 20°K, por ejemplo Bleaney B. e Ingram (C.25). El ancho a 20°K es del orden de unos 200

gauss, si se cumple la expresión dada por Konig aunque sea aproximadamente, el ancho de la línea cuando la temperatura se duplica: 40°K , será $200 \times 2^7 \approx 200 \times 130 \approx 26.000$ gauss, desde luego inobservable en banda X. Nosotros observamos el espectro de $(\text{Cu } 1\% + \text{Zn } 99\%) \text{K}_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente y a temperaturas menores hasta unos 90°K .

A esta concentración el semi ancho de la línea es de unos 6 gauss debido a interacción dipolar.

El semi ancho de la línea a temperatura ambiente es de unos 25 gauss; los valores medidos figuran en el cuadro I y concuerdan aproximadamente con los valores dados por Bagguley y Griffiths.

La misma observación se hizo con cristales similares con concentraciones de Cu al 5 ‰, 5 %, 10 %, 15 % y 20 %. Pueden verse los valores en los cuadros II, III, IV y V.

Para tratar de obtener información sobre la relajación del Co^{2+} preparamos cristales similares a los anteriores pero sustituyendo el Zn por el Co.

A temperatura ambiente la línea resulta aproximadamente igual a la de la combinación Cu + Zn.

A medida que enfriamos la línea empieza a enangostarse hasta llegar a un mínimo en ancho y luego si aún continuamos enfriando la línea comienza a ensancharse hasta llegar al ancho que la línea poseía a temperatura ambiente. Enfriando más, la línea tiende a ensancharse y luego a desaparecer (cuadros I', II', III', IV', V') fotografías ().

Cada Co da una contribución en cada lugar de los Cu, esta contribución fluctúa rápidamente con un tiempo que llamaremos T'_1 , tiempo de relajación del Co. El promedio temporal de todas las contribuciones de los Co en un Cu tomado en un tiempo suficientemente largo da un valor nulo, tomado sobre un tiempo

$t_f \sim t \sim \infty$ donde t_f es el tiempo de la fluctuación de un valor que llamaremos H_L y resulta $H_L < H_{Li}$ donde el H_{Li} es el valor instantáneo.

La velocidad de fluctuación de H_L puede ser descripta por un tiempo τ_c llamado tiempo de correlación que será definido más precisamente más adelante.

Si la fluctuación es muy rápida el promedio tomado sobre un tiempo dado será nulo, a medida que la fluctuación se hace más lenta el promedio tomado siempre sobre el mismo tiempo aumenta, con lo que aumenta la interacción y la línea empieza a ensanchar.

El problema es decidir cuando la frecuencia de fluctuación $\frac{1}{\tau_c}$ del campo local H_L es rápida o no. En otras palabras con qué frecuencia ν debe ser comparada $\frac{1}{\tau_c}$.

Una discusión completa de esto figura en el libro de Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism, pag. 424 al 427. También en N. Bloembergen, E. M. Purcell y R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948) (C. 26) (C. 27)

En el sistema rotante el campo local está ausente y el único campo visto por cada spin es el H_L el cual no puede ser cancelado en ningún sistema de coordenadas puesto que él tiene diferentes valores para diferentes spins.

Por lo tanto la frecuencia de fluctuación $\frac{1}{\tau_c}$ debe ser comparada con la ω_{Li} frecuencia de Larmor instantánea.

En una red rígida la frecuencia de precesión instantánea alrededor del campo local instantáneo es del orden del ancho de la línea de absorción, es decir del orden de $(\overline{\Delta\omega^2})^{1/2}$ donde $\Delta\omega_c$ es el segundo momento definido por

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega \quad (26)$$

con n el orden del momento .

El criterio que nos dice cuando la fluctuación será tan rápida que la acción no puede ser observada es:

$$(\overline{\Delta\omega^2})^{1/2} \tau_c \ll 1 \quad (8)$$

Para encontrar el verdadero valor $\Delta\omega$ del semi ancho de línea se puede considerar el campo local como una función al azar estacionaria, su valor cuadrático medio es $\overline{\Delta H^2}$

$$\overline{\Delta\omega^2} = \gamma^2 \overline{\Delta H^2} \quad (8)$$

Pero

$$\overline{\Delta\omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega \quad (9)$$

(Formalismo del libro de Abragam, ya citado)

$J(\omega)$ es el espectro del campo fluctuante.

Para un campo no fluctuante el espectro en frecuencia $J(\omega)$ sólo tiene una componente: $J(0)$ pero para un campo fluctuante el espectro se extiende sobre una banda ancha.

Las componentes quasi-adiabáticas, es decir aquellas cercanas a la frecuencia cero (en el sistema rotante) ensancharán la línea.

El ancho de la línea es $\Delta\omega$, luego, componentes de Fourier del H_L con frecuencias entre $\pm \Delta\omega$ pueden aún ser consideradas como adiabáticas y se pueden tomar como límites de la integral

$$\Delta\omega^2 \cong \int_{-\Delta\omega}^{+\Delta\omega} J(\omega) d\omega \cong \overline{\Delta\omega_0^2} \int_{-\Delta\omega}^{+\Delta\omega} J(\omega) d\omega$$

Haremos las siguientes consideraciones:

Sea la función tal que su τ_c

sea $\frac{1}{\tau_c} > \omega$

es decir un tiempo de correlación muy pequeño o fluctuación muy rápida; el espectro de Fourier es plano dentro del rango considerado es decir $J(\omega)$ constante $\approx J(0)$
 $J(\omega)$ por otra parte tiende a cero para valores de $\omega > \frac{1}{\tau_c}$

Luego en este caso

$$\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega \approx \frac{2}{\tau_c} J(0) \quad (4.10)$$

Si $\Delta\omega_0$ y también $\Delta\omega \ll \frac{1}{\tau_c}$

$$\Delta\omega^2 \approx \overline{\Delta\omega_0^2} \frac{2\Delta\omega J(0)}{\tau_c} \approx \overline{\Delta\omega_0^2} \Delta\omega \tau_c \quad (4.11)$$

Si $(\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2} \tau_c \ll 1$ habrá angostamiento. Trataremos de aplicar esto al caso nuestro.

Debemos estimar $(\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2}$ y determinar el valor de $\Delta\omega$ de ensanchamiento. Para ello haremos las siguientes consideraciones:

Si los spines del Co fluctúan rápidamente, es decir tienen un tiempo de correlación τ_c muy corto, podemos considerarlos en permanente equilibrio con la red, podemos aplicar a ellos las ecuaciones de Bloch y obtener expresiones para tiempos de relajación longitudinal y transversal de la contribución del Co a los Cu, T_1 y T_2 con las fórmulas siguientes:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2A^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_2}{1 + (\omega_{Co} - \omega_{Cu})^2 \tau_2^2}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{A^2}{3} S(S+1) \left\{ \frac{\tau_2}{1 + (\omega_{Co} - \omega_{Cu})^2 \tau_2^2} + \tau_1 \right\} \quad (C. 28)$$

Donde A resulta del término de interacción del Hamiltoniano: $k A \vec{S}_{Cu} \cdot \vec{S}_{Co}$

τ_1 , tiempo de relajación longitudinal del Co

τ_2 , tiempo de relajación transversal del Co

ω_{Co} , frecuencia de Larmor del Co

ω_{cu} frecuencia de Larmor del Cu

$$S = \frac{1}{2}$$

Es necesario poner en claro que los tiempos de relajación longitudinal y transversal no son independientes y la relación es la siguiente:

Si τ_1 es muy corto, τ_2 resulta \approx a τ_1 ,

Si τ_1 es muy largo τ_2 representa el tiempo de relajación dipolar, es decir spin-spin que llamaremos τ_2' .

Un gráfico aclara este punto, teniendo en cuenta que la interacción dipolar no depende de la temperatura y la interacción con la red sí (fig 21).

En el caso considerado tendremos en cuenta que la interacción dipolar del Co es de unos 400 gauss lo que da un tiempo de relajación $\approx 10^{-9}$ s, por otra parte τ_1 debe ser menor que 10^{-11} ya que la línea no se observa, luego

$$\tau_1 \ll \tau_2' \quad \tau_1 \approx \tau_2$$

Volviendo a las fórmulas que dan $\frac{1}{T_1}$ y $\frac{1}{T_2}$ con las aproximaciones $\tau_1 \approx \tau_2$ y $(\omega_{co} - \omega_{cu})^2 \tau_2^2 \ll 1$ resulta

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2A^2}{3} S(S+1) \tau_1$$
$$T_2^{-1} = \frac{2A^2}{3} S(S+1) \tau_1$$

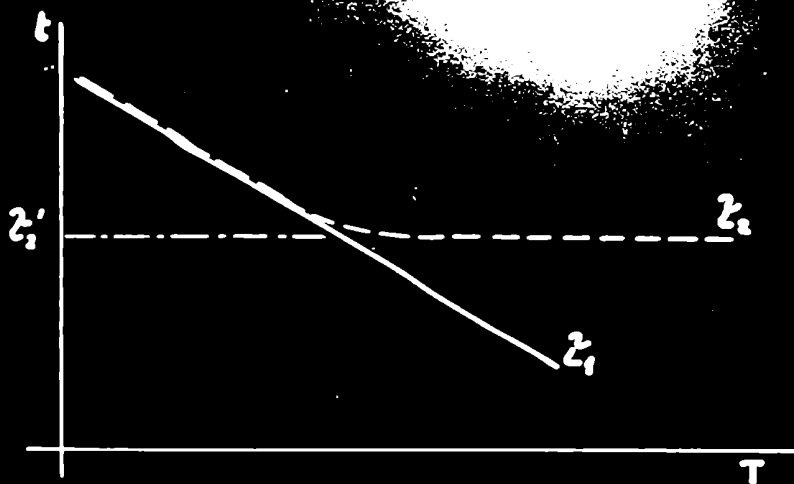
La interacción total $\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T} = A^2 \tau_1$ expresión que concuerda con la (11) y con la expresión obtenida por Pines, D. y Slichter (c.29)

$$g \frac{\gamma(\hbar H)^2 \tau_c}{h}$$

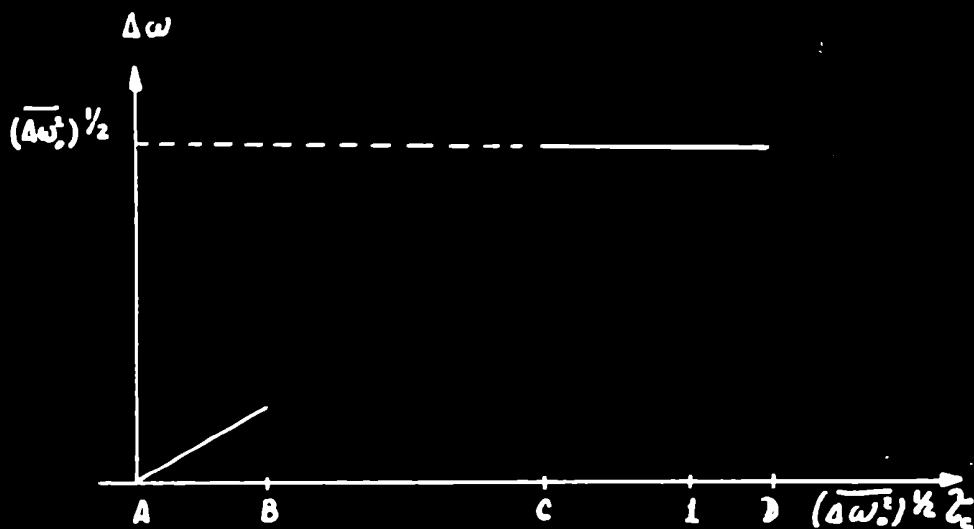
Cuando el tiempo de correlación es largo fallan todas las aproximaciones propuestas y el ancho de la contribución es el total sin angostamiento alguno.

Es difícil obtener una expresión para valores intermedios de τ_c . Por otra parte en nuestro trabajo siempre son válidas las aproximaciones propuestas.

La figura (21) representa la interacción relativa en función del tiempo de correlación τ_c .



- τ_2' . Tiempo de relajación spin - spin.
- τ_2 . " " " transversal.
- τ_1 . " " " longitudinal.
- T . Temperatura.
- t . Tiempo.



- AB Región donde $(\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2} \tau_c \ll 1 \therefore (\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2} > \Delta\omega$
- BC " " resulta difícil encontrar una expresión analítica.
- CD Región donde $(\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2} \tau_c \approx 1 \therefore (\overline{\Delta\omega_0^2})^{1/2} = \Delta\omega$

FIG. 21

La figura (124) muestra las curvas de 5% Cu + 95% Zn y 5% Cu + 95% Co en función de la temperatura, estas curvas son las derivadas de las curvas de absorción. Para líneas relativamente resueltas: N° 2 al 6 se cumple la relación

$$\Delta H = 2\tau + 3A$$

donde ΔH es la diferencia en Gauss entre el primer máximo y el último mínimo.

τ el semiancho a la altura de máxima pendiente

A separación entre cada línea.

Si llamamos ΔH a la separación para las líneas de Cu + Zn y $\Delta H'$ para las líneas de Cu + Co y suponemos que A no cambia de un cristal a otro, es decir que sólo depende de la interacción electrón núcleo del Cu, lo que resulta plausible, entonces

$$\Delta H' - \Delta H = 2\tau' - 2\tau = 2\delta H$$

Donde $2\delta H$ es el ancho de la línea debido a la contribución de los cobaltos.

De la cuarta columna de la figura (11) obtenemos los valores que usaremos en la fórmula (11).

B. Bleaney, R. P. Pewrose y Betty I. Plumpton (c.30) determinaron teórica y experimentalmente, el ancho de la línea del Cu debida a contribución dipolar, de acuerdo con la fórmula de Van Vleck (c.31)

$$\langle \delta H^2 \rangle = \frac{3}{4} g^2 \beta^2 S(S+1) \sum_j (1 - \cos^2 \theta_{ij})^2 r_{ij}^{-6} \quad (12)$$

Donde θ_{ij} = ángulo entre el campo magnético y la línea que une los spines i y j

$\langle \delta H^2 \rangle$ = es el segundo momento cuadrático medio definido por la ec. (11).

g = factor giromagnético del que haremos aclaración más adelante

β = magnetón de Bohr

S = spin del Co = $\frac{1}{2}$

r_{ij} = distancia de los iones vecinos

La fórmula (12) es válida para el caso de un cristal isotrópico; en el caso de un cristal anisotrópico Fryce y Stevens (c.32) calcularon cierto formalismo sumamente complicado para usar en cálculos.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 59

Ancho: 21

Descripción: Figura 24

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

T A B L A 1

T°K	$\Delta H^{\circ} \text{Co}$	$\Delta H^{\circ} \text{Cu}$	$2\delta H$	δH
291	224	186	39	19
248	208	180	28	14
228	212	178	34	17
203	222	180	42	21
163	236	178	58	29
146	239	179	60	30
128	239	181	59	29
113	235	187	49	24

Por otra parte Van Vleck (c.31) destaca que cuando los iones son distintos, como en nuestro caso: Cu^{++} y Co^{++} no existe el "efecto de 9/4" y el problema puede ser reducido a uno semi clásico, es decir:

Sean $H_1, H_2 \dots H_n$ las contribuciones de los Co^{++} en el lugar del Cu^{++}

$$\langle \delta H^2 \rangle = \frac{(\pm H_1 \pm H_2 \pm \dots \pm H_n)^2}{2^n} = H_1^2 + H_2^2 + \dots + H_n^2$$

Por otra parte H_j el ión j en el lugar del Cu es

$$H_j = \mu \frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^5}$$

(en la dirección Z coincidente con la dirección del dipolo j)

$$\langle \delta H^2 \rangle = \mu^2 \sum_j \left(\frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^5} \right)^2 \quad (c.13)$$

La fórmula (c.13) debe ser modificada por el hecho de que el Co^{++} es anisotrópico:

$$\begin{aligned} g_{||} &= 6.2 \\ g_{\perp} &= 3 \end{aligned} \quad (c.30)$$

y supondremos que el Cu^{++} es isotrópico

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2.4 \\ g_{\perp} &= 2.05 \end{aligned} \quad (c.31)$$

De acuerdo con el dibujo (f.22).

En el sistema x'', y'', z'' el dipolo j en la dirección de g da campos H_z'', H_y'', H_x'' . Nos interesa el campo en la dirección H_z , para ello debemos calcular la contribución de las componentes H_x y H_y además de la componente H_z que figura en la fórmula (c.13).

El potencial magnético está dado por:

$$V = \mu \frac{Z}{r^3}$$

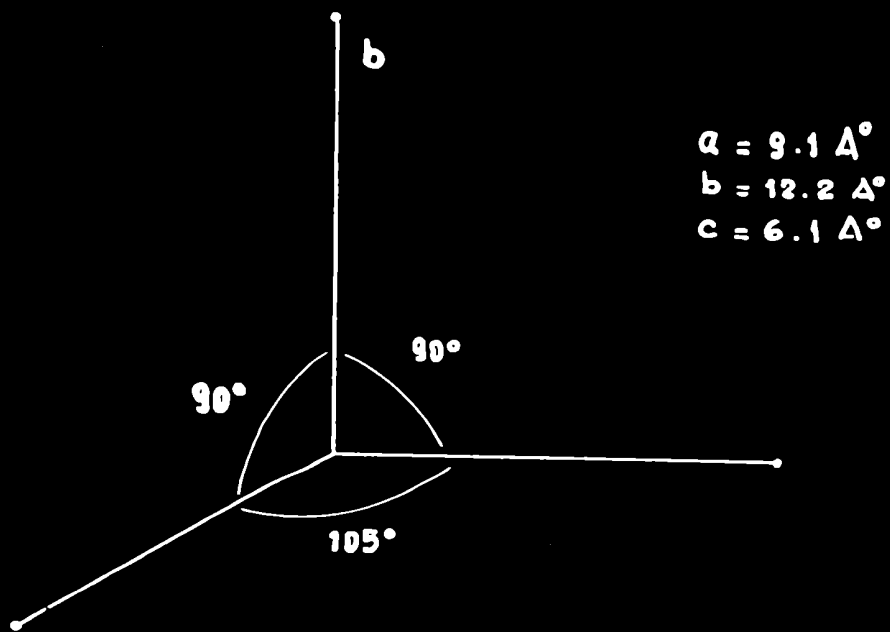
donde: μ es el dipolo magnético, Z es la coordenada del punto considerado y es la distancia al origen.

Luego:

$$H_z = -\frac{\partial V}{\partial z} = \mu \left[\frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right]$$

$$H_y = -\frac{\partial V}{\partial y} = \mu \left[\frac{3zy}{r^5} \right]$$

$$H_x = -\frac{\partial V}{\partial x} = \mu \left[\frac{3zx}{r^5} \right]$$



CELDA UNIDAD DE UN CRISTAL DE
 $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

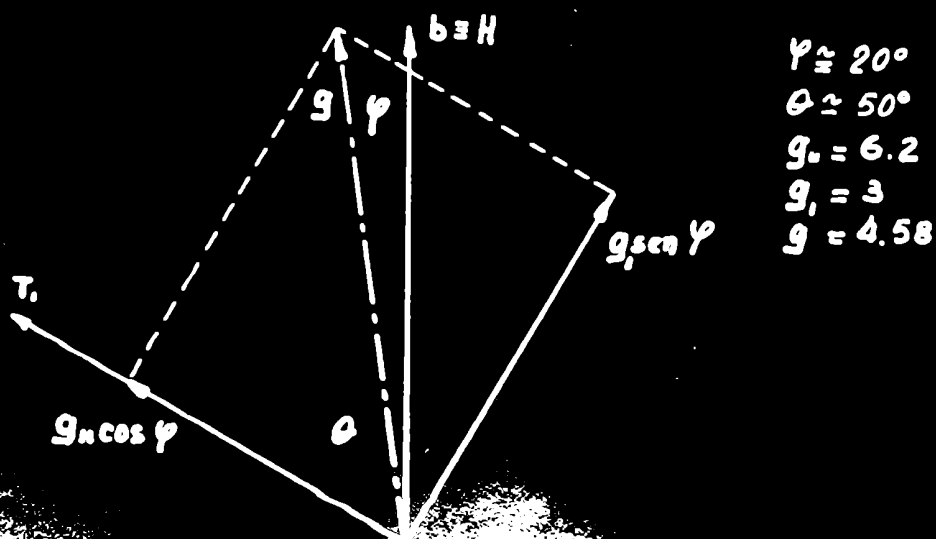


FIG. 22

Llamaremos

$$H_z = \mu h_z$$

$$H_y = \mu h_y$$

$$H_x = \mu h_x$$

con

$$h_z = \frac{3z^2 - r^2}{r^5}$$

$$h_y = \frac{3z^2}{r^5} \quad (214)$$

$$h_x = \frac{3zx}{r^5}$$

Las sales de Tutton son sales isomorfas que cristalizan en el sistema monoclinico; los ejes a, b, c están muy aproximadamente en la relación 3, 4, 2 con 2 iones por celda unidad. Un ión en el punto (0, 0, 0) y otro en el punto ($\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, 0). Los ejes de los respectivos campos eléctricos usualmente notados T_1 y T_2 forman iguales ángulos respecto del eje b y se encuentran en un mismo plano con este eje.

Los ejes a y c forman un ángulo de 105° y el eje c coincide con la proyección de T_1 sobre el plano ac. Las figuras (122) y (123) aclaran lo expresado.

Los valores de $g_{||}$ y g_{\perp} del cobalto los obtuvimos del artículo de (C.30)

Observando la figura (123) puede seguirse con facilidad los cálculos desarrollados a continuación.

A partir de la fórmula de Stevens (C.33)

$$g^2 = g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

$$\operatorname{tg}(\theta - \varphi) = g_{\perp} \sin \theta / g_{||} \cos \theta = \frac{g_{\perp}}{g_{||}} \operatorname{tg} \theta$$

Como

$$g_{||} = 6.2 \quad g_{\perp} = 3$$

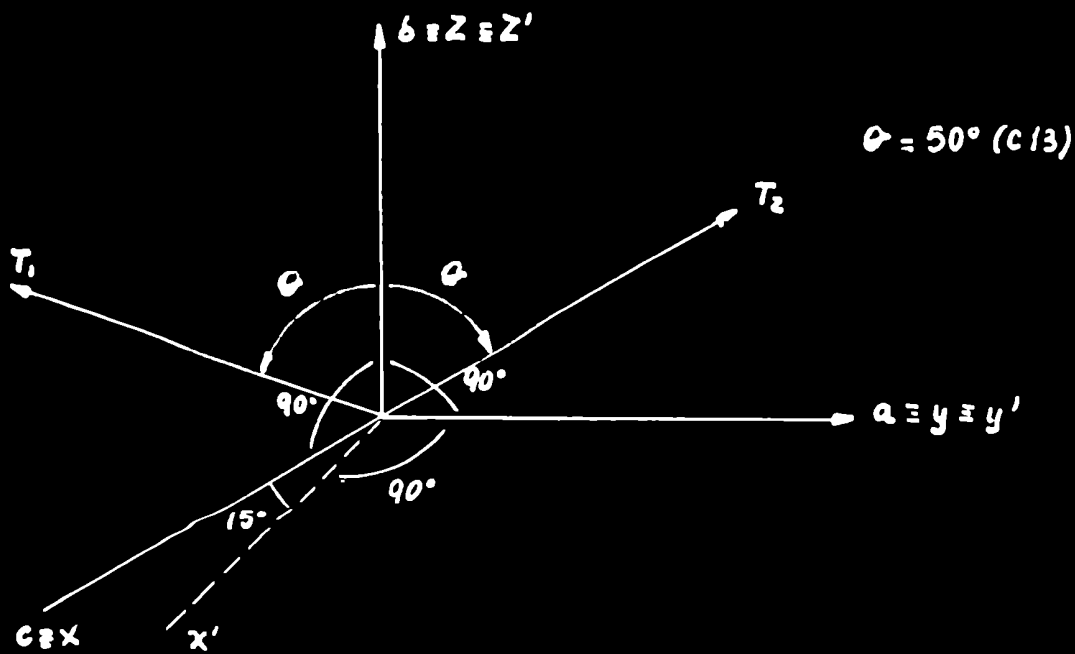
resulta:

$$\operatorname{tg}(\theta - \varphi) = 0.5959$$

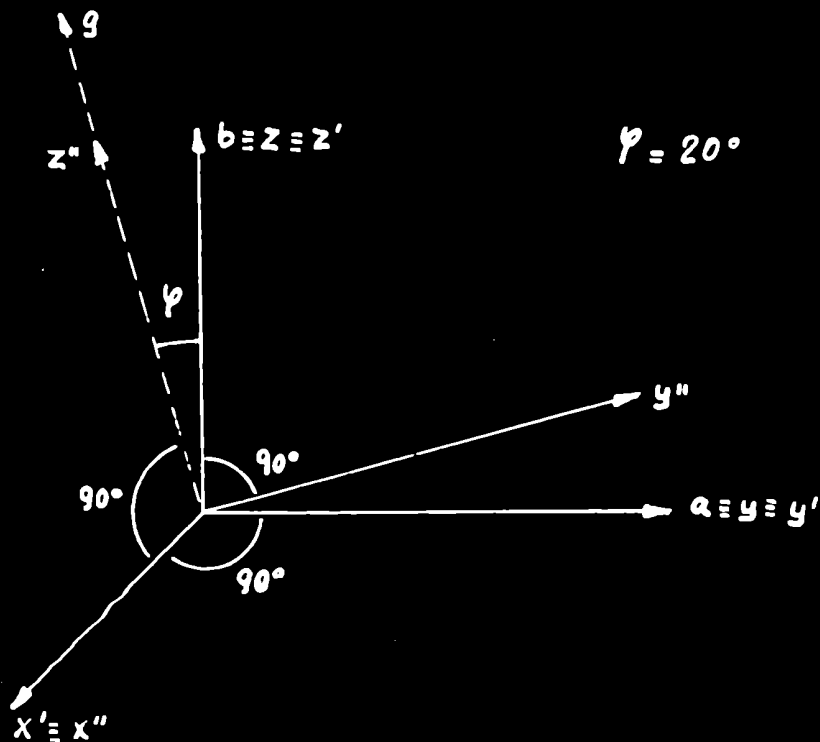
Luego

$$\theta - \varphi = 30^{\circ} 47'$$

$$\varphi \approx 20^{\circ}$$



PRIMER CAMBIO DE COORDENADAS DE x, y, z a x', y', z'



SEGUNDO CAMBIO DE COORDENADAS DE
 x', y', z' a x'', y'', z''

FIG. 23

Con estos valores $g = 4.58$.

Debemos pasar del sistema oblicuo x y z a uno ortogonal $x''y''z''$; el pasaje puede ser seguido observando la figura (f23).

$$\begin{aligned} z' &= z \\ y' &= y - x \tan \gamma \\ x' &= x \cos \gamma \end{aligned}$$

con $\gamma = 15^\circ$

Para los iones con orientación T_1 resulta:

$$\begin{aligned} x'' &= x' = x \cos \gamma \\ y'' &= y' \cos \varphi + z' \sin \varphi = y \cos \varphi - x \tan \gamma \cos \varphi + z \sin \varphi \\ z'' &= z' \cos \varphi - y' \sin \varphi = z \cos \varphi - y \sin \varphi + x \tan \gamma \sin \varphi \end{aligned} \quad (e.15)$$

Para los iones de orientación T_2 es:

$$\begin{aligned} x'' &= x \cos \gamma \\ y'' &= y \cos \varphi - x \tan \gamma \cos \varphi - z \sin \varphi \\ z'' &= z \cos \varphi + y \sin \varphi - x \tan \gamma \sin \varphi \end{aligned} \quad (e.15')$$

con $\varphi = 20^\circ$

Debemos calcular la contribución de todos los puntos que señalaremos a continuación en el punto (0,0,0) para lo cual debe ser tomado como origen cada uno de esos puntos por lo que debería pasarse de x'' a $-x''$ de y'' a $-y''$ de z'' a $-z''$, pero como cada $x''y''z''$ figuran con los 2 signos el resultado es equivalente a considerar el punto (0,0,0) como origen común.

La posición de los iones es la siguiente:

$$\begin{aligned} &2 \text{ en } (0, 0, \frac{+}{-} 1) \\ &2 \text{ en } (\frac{+}{-} 1, 0, 0) \\ &2 \text{ en } (0, \frac{+}{-} 1, 0) \\ &4 \text{ en } (\frac{+}{-} 1, 0, \frac{+}{-} 1) \\ &4 \text{ en } (\frac{+}{-} \frac{1}{2}, \frac{+}{-} \frac{1}{2}, 0) \\ &8 \text{ en } (\frac{+}{-} \frac{1}{2}, \frac{+}{-} \frac{1}{2}, \frac{+}{-} 1) \end{aligned} \quad (e.16)$$

De acuerdo con estos valores en el sistema original:

$$\begin{aligned} a = \lambda &= 9.1 \text{ \AA} \\ b = \lambda &= 12.2 \text{ \AA} \\ c = \lambda &= 6.1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

y las ecuaciones de pasaje (e.15) se calcularon las coordenadas de los puntos (e.16). Con estas coordenadas y las ecuaciones (e.14) se calculó h_x'' , h_y'' , h_z'' ; se supuso que el cobre es anisotrópico y se proyectaron h_x'' , h_y'' , h_z'' en la dirección de H_0 .

h_x'' no da contribución ya que es \perp a H_0 .

Las distancias a las cuales se encuentran los iones del punto (0,0,0) son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{iones } (0, 0, \pm 1) & \text{ a } 6.1 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0) & \text{ a } 7.6 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1) & \\ (\pm \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}, \pm 1) & \text{ a } 8.9 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}, \pm 1) & \\ (\mp \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1) & \text{ a } 10.4 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm 1, 0, 0) & \text{ a } 9.1 \text{ \AA} \\ \text{iones } (+1, 0, +1) & \\ (-1, 0, -1) & \text{ a } 9.4 \text{ \AA} \\ \text{iones } (-1, 0, +1) & \\ (+1, 0, -1) & \text{ a } 12.2 \text{ \AA} \\ \text{iones } (0, \pm 1, 0) & \text{ a } 12.2 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La suma algebraica de todas las contribuciones de los 22 iones es la que reemplaza a la sumatoria en la fórmula (e.13).

Teniendo en cuenta que el cobalto tiene una dilución del 95% el valor obtenido debe ser multiplicado por 0.95. El resultado en estas condiciones es de 331 gauss (e.17) para el semiancho de la línea.

Cálculos finales

Repetimos la expresión (e11) deducida anteriormente.

$$\Delta \omega \approx \overline{\Delta \omega_0^2} \tau_c \quad (e11)$$

$$\tau_c = 2 T_1 \quad (e29)$$

$$\therefore T_1 = \frac{\Delta \omega}{2 \overline{\Delta \omega_0^2}} \quad (e18)$$

(*) Los valores de $\Delta \omega$ son los numerados del 2 al 6 en la 4ta. columna de la tabla (t1).

En base a los valores experimentales de H_0 y f resulta:

$$\omega = 2\pi \times 9.145 \times 10^6 = 5.73 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$$

$$\text{y de (e17)} \quad \Delta \omega_0 = \frac{5.73 \cdot 10^{10} \cdot 331}{2850} = 1.9 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$$

con $H_0 = 2850$ gauss y $f = 9145$ c/s.

Luego, volviendo a la ecuación que da el valor de T_1 y reemplazando obtenemos la tabla (t2).

La fórmula (e19) resulta más cómoda de manejar si se escribe de la siguiente manera:

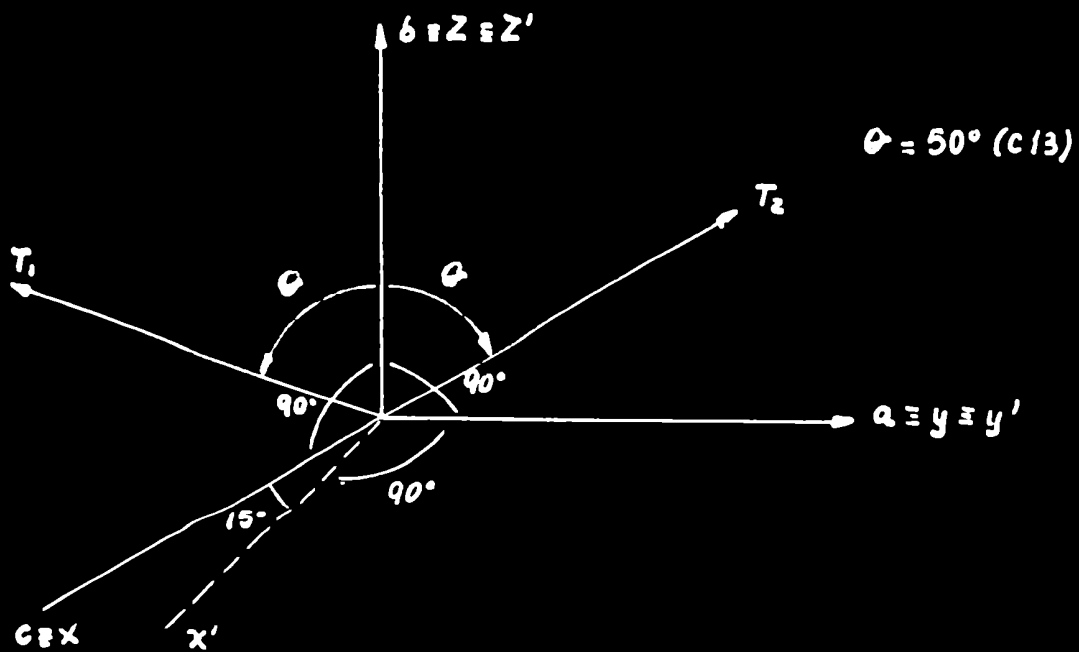
$$T_1 = \frac{\delta H}{2 (\overline{\Delta \omega_0^2})^{1/2} \langle \delta H_0^2 \rangle^{1/2}} \quad (e19)$$

que es la que usamos en la tabla (t2).

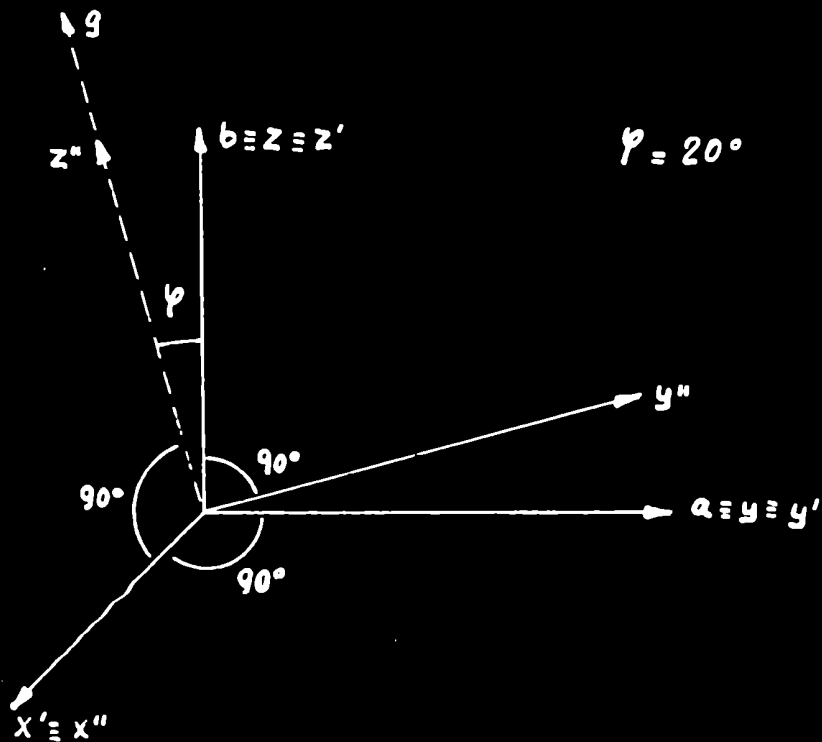
(*) De la ecuación (e8), página 22

$$(\overline{\Delta \omega_0^2})^{1/2} = \gamma (\overline{\delta H^2})^{1/2}$$

Por esta razón usamos la (e18) o (e19) indistintamente ya que γ es una constante.



PRIMER CAMBIO DE COORDENADAS DE x, y, z a x', y', z'



SEGUNDO CAMBIO DE COORDENADAS DE
 x', y', z' a x'', y'', z''

FIG. 23

Con estos valores $g = 4.58$.

Debemos pasar del sistema oblicuo x y z a uno ortogonal x'' y z'' ; el pasaje puede ser seguido observando la figura (423).

$$\begin{aligned} z' &= z \\ y' &= y - x \operatorname{sen} \gamma \\ x' &= x \cos \gamma \end{aligned}$$

con $\gamma = 15^\circ$

Para los iones con orientación T_1 resulta:

$$\begin{aligned} x'' &= x' = x \cos \gamma \\ y'' &= y' \cos \varphi + z' \operatorname{sen} \varphi = y \cos \varphi - x \operatorname{sen} \gamma \cos \varphi + z \operatorname{sen} \varphi \\ z'' &= z' \cos \varphi - y' \operatorname{sen} \varphi = z \cos \varphi - y \operatorname{sen} \varphi + x \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \varphi \end{aligned} \quad (e.15)$$

Para los iones de orientación T_2 es:

$$\begin{aligned} x'' &= x \cos \gamma \\ y'' &= y \cos \varphi - x \operatorname{sen} \gamma \cos \varphi - z \operatorname{sen} \varphi \\ z'' &= z \cos \varphi + y \operatorname{sen} \varphi - x \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \varphi \end{aligned} \quad (e.15')$$

con $\varphi = 20^\circ$

Debemos calcular la contribución de todos los puntos que señalaremos a continuación en el punto (0,0,0) para lo cual debe ser tomado como origen cada uno de esos puntos por lo que debería pasarse de x'' a $-x''$ de y'' a $-y''$ de z'' a $-z''$, pero como cada $x'' y'' z''$ figuran con los 2 signos el resultado es equivalente a considerar el punto (0,0,0) como origen común.

La posición de los iones es la siguiente:

$$\begin{aligned} &2 \text{ en } \left(0, 0, \frac{+}{-} 1\right) \\ &2 \text{ en } \left(\frac{+}{-} 1, 0, 0\right) \\ &2 \text{ en } \left(0, \frac{+}{-} 1, 0\right) \\ &4 \text{ en } \left(\frac{+}{-} 1, 0, \frac{+}{-} 1\right) \\ &4 \text{ en } \left(\frac{+}{-} \frac{1}{2}, \frac{+}{-} \frac{1}{2}, 0\right) \\ &8 \text{ en } \left(\frac{+}{-} \frac{1}{2}, \frac{+}{-} \frac{1}{2}, \frac{+}{-} 1\right) \end{aligned} \quad (e.16)$$

De acuerdo con estos valores en el sistema original:

$$\begin{aligned} a = \gamma &= 9.1 \text{ \AA} \\ b = z &= 12.2 \text{ \AA} \\ c = \psi &= 6.1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

y las ecuaciones de pasaje (2.15) se calcularon las coordenadas de los puntos (2.16).

Con estas coordenadas y las ecuaciones (2.14) se calculó h_x'' , h_y'' , h_z'' ; se supuso que el cobre es anisotrópico y se proyectaron h_x'' , h_y'' , h_z'' en la dirección de H_0 .

h_x'' no da contribución ya que es \perp a H_0 .

Las distancias a las cuales se encuentran los iones del punto (0,0,0) son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{iones } (0, 0, \pm 1) & \text{ a } 6.1 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0) & \text{ a } 7.6 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1) & \\ (\mp \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}, \pm 1) & \text{ a } 8.9 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}, \pm 1) & \\ (\mp \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1) & \text{ a } 10.4 \text{ \AA} \\ \text{iones } (\pm 1, 0, 0) & \text{ a } 9.1 \text{ \AA} \\ \text{iones } (+1, 0, +1) & \\ (-1, 0, -1) & \text{ a } 9.4 \text{ \AA} \\ \text{iones } (-1, 0, +1) & \\ (+1, 0, -1) & \text{ a } 12.2 \text{ \AA} \\ \text{iones } (0, \pm 1, 0) & \text{ a } 12.2 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La suma algebraica de todas las contribuciones de los 22 iones es la que reemplaza a la sumatoria en la fórmula (2.13).

Teniendo en cuenta que el cobalto tiene una dilución del 95% el valor obtenido debe ser multiplicado por 0.95. El resultado en estas condiciones es de 331 gauss (2.17) para el semiancho de la línea.

Cálculos finales

Repetimos la expresión (e11) deducida anteriormente.

$$\Delta \omega \approx \overline{\Delta \omega_0^2} \tau_c \tag{e11}$$

$$\tau_c = 2 T_1 \tag{e29}$$

$$\therefore T_1 = \frac{\Delta \omega}{2 \overline{\Delta \omega_0^2}} \tag{e18}$$

Los valores de $\Delta \omega$ ^(*) son los numerados del 2 al 6 en la 4ta. columna de la tabla (t1).

En base a los valores experimentales de H_0 y f resulta:

$$\omega = 2\pi \times 9.145 \times 10^6 = 5.73 \times 10^{10} \text{ 1/s}$$

$$\text{y de (e17)} \Delta \omega_0 = \frac{5.73 \times 10^{10} \times 331}{2850} = 1.9 \times 10^9 \text{ 1/s}$$

con $H_0 = 2850$ gauss y $f = 9145$ c/s.

Luego, volviendo a la ecuación que da el valor de T_1 y reemplazando obtenemos la tabla (t2).

La fórmula (e19) resulta más cómoda de manejar si se escribe de la siguiente manera:

$$T_1 = \frac{\delta H}{2 (\overline{\Delta \omega_0^2})^{1/2} \langle \delta H_0^2 \rangle^{1/2}} \tag{e19}$$

que es la que usamos en la tabla (t2).

(*) De la ecuación (e8), página 22

$$(\overline{\Delta \omega_0^2})^{1/2} = \gamma (\overline{\delta H^2})^{1/2}$$

Por esta razón usamos la (e18) o (e19) indistintamente ya que γ es una constante.

T A B L A 2

T (°K)	δ_H	tabla (ti)	T_1 (seg)
248		14	$1,11 \times 10^{-11}$
228		17	$1,35 \times 10^{-11}$
203		21	$1,6 \times 10^{-11}$
163		29	$2,3 \times 10^{-11}$
146		30	$2,39 \times 10^{-11}$

CONCLUSIONES

Los valores obtenidos de T_1 están cualitativamente de acuerdo con las siguientes consideraciones:

- 1°) Están aproximadamente sobre una recta tal como ocurre dentro de ese rango de temperatura con otras sales con tiempos T_1 más largos, por ejemplo: sales de cobre, Baquel y Griffiths (C.13).
- 2°) La línea del Co en sales de Tutton no se observa a temperaturas tan bajas como 80°K lo que significa que T_1 debe ser menor que 10^{-10} seg. Nosotros obtuvimos $2,4 \times 10^{-11}$ seg para 126°K y extrapolando obtendríamos $3,2 \times 10^{-11}$ seg. para 80°K, es decir cumple con la condición.

Es difícil apreciar los errores en esta medición en el supuesto de que los errores experimentales sean menores que los errores de la teoría, lo que podría considerarse como correcto dado que $\omega_0 \tau_c$ es realmente mucho menor que 1.

Por ejemplo, volviendo a la expresión

$$T_1 = \frac{\delta H}{2 (\Delta\omega_0^2)^{1/2} (\delta H_0^2)^{1/2}}$$

el campo H_0 y la frecuencia se pueden considerar exactos ya que el campo se midió con un fluxímetro nuclear el que a su vez es controlado por un oscilador a cristal que da el valor de la frecuencia con un error menor que 0.1%; en cuanto a la frecuencia de microondas fue medida con un ondámetro cuyo error es de 1%.

El valor de $(\Delta\omega_0^2)^{1/2}$ resulta del cálculo semiclásico de la contribución de una serie de dipolos, distribuidos en una red, en un punto dado, y también podemos considerarlo como calculado con un error menor que H ó lo que es lo mismo el mayor error en el cálculo de T_1 puede considerarse con certeza como proveniente de H .

El valor $\overline{\delta H}$ se obtiene por mediciones directas de las curvas de la figura (f.24), las que son copias de los graforegistros suministrados por el equipo. En el registro original el ancho total de las líneas es alrededor de unos 12 cm que equivalen a unos 240 gauss es decir que aproximadamente 1 mm equivale a 2 gauss. Las lecturas pueden hacerse con un error de $\pm \frac{1}{2}$ mm es decir el error en $2 \overline{\delta H}$ es ± 2 gauss, es decir el error de $\overline{\delta H}$ es ± 1 gauss. Luego el error relativo de T_1 a la temperatura de 248°K es aproximadamente del 7%, y a la temperatura de 146°K del 3%.

Se continuará el trabajo con mediciones de tiempos de relajación de otras sales tanto del grupo del hierro como de las tierras raras.

Hemos observado que en las sales diluídas de cobre y zinc, las dos líneas centrales de la estructura hiperfina son sensiblemente más angostas que las dos líneas de los extremos. Trataremos de realizar nuevas mediciones con cristales crecidos en deuterio con el fin de reducir el ancho natural de las líneas ya que el momento dipolar de este último es menor que el del hidrógeno.

H. Aracé

RECONOCIMIENTO

Agradezco a todos los que de una manera u otra han colaborado en este trabajo y aunque la lista no es completa, agradezco particularmente al

Dr. Juan Tomás D'Alessio por su enorme apoyo al principio de mi carrera;

Dr. James Daniels por sus enseñanzas;

Dr. Juan José Giambiagi por su confianza;

Dr. José F. Westerkamp por su apoyo al final de mi carrera, por sus estimulantes discusiones, por su aliento permanente.

A mis colaboradores Juan Chagalj, Omar Caride y Horacio Panepucci por su ayuda en las mediciones.

A las autoridades del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por su apoyo económico.

A P E N D I C E 1

Características del Klystron VA-203 B/6975

Corriente de filamento	450 miliamperes
Voltage de filamento	6.3 volts
Voltage de resonador	300 volts
Potencia de salida	50 mWatt (máxima)
Corriente de resonador	29 miliamperes
Voltage de reflector	-120 volts
Rango de sintonía electrónica	35 Mc/s
Frecuencia media	9.0 ± 0.5 kMc/s
Sensibilidad de reflector a la modulación	1 Mc/Volt
Sensibilidad de la tensión de placa	.05 Mc/Volt
Sensibilidad de voltage de filamento	0 Mc/Volt
Coefficiente de temperatura	100 Ko/°C

Si suponemos que la cavidad tiene un Q de 3.000 y la frecuencia central 9.000 Mc/s, el ancho en frecuencia resulta

$$Q = \frac{f}{\Delta f} \quad \Delta f = \frac{f}{Q} = \frac{9.000 \times 10^6}{3.000} = 3 \times 10^6 \text{ c/s}$$

Podemos suponer que en el centro de la curva de respuesta de la cavidad es plana, digamos en 1/100 del ancho total, es decir en un

$$\Delta f = 30 \text{ kc/s} = .03 \text{ Mc/s}$$

Luego la fluctuación del reflector no debe sobrepasar en frecuencia esta desviación. Es decir, si 1 Volt produce una variación de 1 Mc, luego .03 Mc/s corresponden a:

$$\frac{1 \text{ Volt} \times .03 \text{ Mc/s}}{1 \text{ Mc/s}} = 30 \text{ millivolts}$$

La fuente usada tiene una variación en el reflector de alrededor de 5 milivolts r.m.s. es decir $5 \times 2 \times \sqrt{2} = 14$ milivolt pico a pico

Es decir que está por debajo en un factor 2 del mínimo requerido.

A P E N D I C E 2

Efecto Skin

Extracto del capítulo N° 6 del libro de Ramo "Fields and Waves in Modern Radio"

Sabemos que: $\text{rot } H = \sigma E$

además : $\text{rot rot } A = \text{grad div } A - \nabla^2 A$

Luego

$$\text{rot rot } H = \text{grad div } H = \nabla^2 H = \sigma \text{rot } E \quad (1)$$

pero según las ecuaciones de Maxwell

$$\text{div } B = 0$$

$$\text{rot } E = - \frac{\partial B}{\partial t}$$

Luego la (1) se reduce a : $\nabla^2 H = \sigma \mu \frac{\partial H}{\partial t}$

Esta ecuación que da la variación de H en un conductor es llamada ecuación de distribución o ecuación de efecto Skin y puede ser obtenida también en forma similar trabajando sobre E :

$$\nabla^2 E = \sigma \mu \frac{\partial E}{\partial t}$$

y como $i = \sigma E$ la misma ecuación puede ser escrita en términos de la corriente de conducción:

$$\nabla^2 i = \sigma \mu \frac{\partial i}{\partial t}$$

Introduciendo notación compleja (es decir cuando todas las cantidades pueden ser consideradas que varían como $e^{j\omega t}$) nos queda:

$$\nabla^2 H = j\omega \sigma \mu H$$

$$\nabla^2 E = j\omega \sigma \mu E$$

$$\nabla^2 i = j\omega \sigma \mu i \quad (2)$$

Estas ecuaciones dan la relación entre la derivada temporal y espacial

del H, E y i en cualquier punto de un conductor, y su aplicación dependerá de las condiciones de contorno impuestas por ciertas formas físicas de interés para conductores prácticos.

Por ejemplo, para el caso de un conductor plano con flujo de corriente en la dirección Z, siendo x normal a la superficie del conductor y sin variaciones de campo en las direcciones Y, y Z la ecuación de distribución de corriente será:

$$\frac{d^2 i_z}{dx^2} = j\omega\mu\sigma i_z = \tau^2 i_z \quad (3)$$

donde $\tau^2 = j\omega\mu\sigma$

Como $\sqrt{j} = (1 + j)/\sqrt{2}$ tendremos $\tau = (1 + j)(\pi f\mu\sigma)^{1/2} = \frac{1 + j}{\delta}$

(4) donde $\delta = \frac{1}{(\pi f\mu\sigma)^{1/2}}$ (metros) llamada espesor de penetración o Skin depth

Una completa solución de (3) es:

$$i_z = C_1 e^{-\tau x} + C_2 e^{\tau x}$$

La densidad de corriente aumentará hasta el valor ∞ para $x = \infty$ a menos que C_2 sea cero. C_1 puede ser escrito como la corriente en la superficie si suponemos que $i_z = i_0$ cuando $x = 0$; luego:

$$i_z = i_0 e^{-\tau x}$$

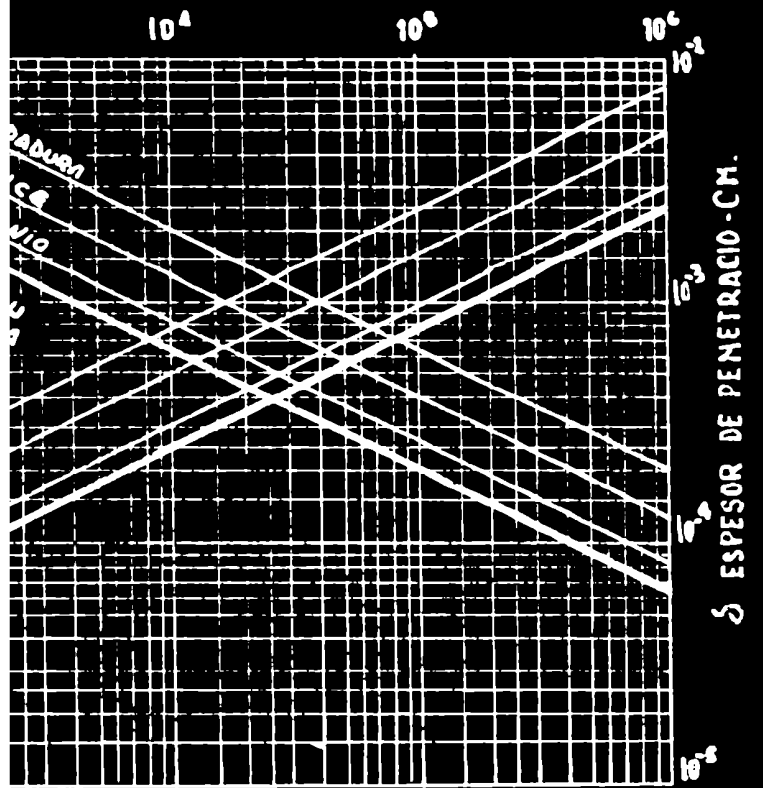
Si queremos expresar la solución en función del skin depth tendremos:

$$i_z = i_0 e^{-x/\delta} e^{-j(x/\delta)}$$

En esta forma se ve que la magnitud de la corriente decrece exponencialmente con la penetración dentro del conductor y δ tiene el significado como el espesor al cual la densidad de corriente es disminuida a $1/e$ ($\approx 37\%$) de su valor en la superficie.

En el gráfico (fig. 2) se pueden apreciar algunos valores de espesor de penetración para diferentes materiales a diferentes frecuencias.

CICLOS POR SEGUNDO



Se deben retener estos hechos:

- 1) El espesor de penetración es menor al aumentar la conductividad, al aumentar la permeabilidad y al aumentar la frecuencia, puesto que él es inversamente proporcional a las raíces cuadradas de cada una de esas cantidades.
- 2) El concepto como ha sido aplicado aquí se restringe solamente a sólidos planos; sin embargo puede ser extendido a conductores de otras formas tan lejos como el valor de δ calculado es mucho más pequeño que cualquier curvatura de las superficies.
- 3) En adición a su especial significado para el plano sólido, δ como definido por (4) debe ser considerado simplemente como una constante de un dado material a la frecuencia f .

T A B L A

Para el ejemplo visto se define como resistividad de la superficie a :

$$R_s = \frac{l}{\sigma \delta} = \left(\frac{\pi f \mu}{\sigma} \right)^{1/2}$$

Material	Conductividad (σ) mhos/m	Permeabilidad (μ) Hy/m	Espesor de penetración(δ) (ms) $\frac{0.0642}{(f)^{1/2}}$	R_s (ohms) $2.52 \times 10^{-7} (f)^{1/2}$
Plata	6.17×10^7	4×10^{-7}	$\frac{0.0642}{(f)^{1/2}}$	$2.52 \times 10^{-7} (f)^{1/2}$
Cobre	5.8×10^7	"	$\frac{0.0660}{(f)^{1/2}}$	$2.61 \times 10^{-7} (f)^{1/2}$
Aluminio	3.72×10^7	"	$\frac{0.0826}{(f)^{1/2}}$	$3.26 \times 10^{-7} (f)^{1/2}$
Bronce	1.57×10^7	"	$\frac{0.127}{(f)^{1/2}}$	$5.01 \times 10^{-7} (f)^{1/2}$

A P E N D I C E 3

- A) Cálculo de una cavidad cilíndrica H_{111} .
 B) Cálculo de una cavidad rectangular H_{012} .

A) Indudablemente para una cavidad cilíndrica el modo H_{011} es el óptimo ya que hay suficiente ancho de banda entre los modos anterior y posterior y el campo magnético se concentra alrededor del eje vertical central.

La mayor concentración de campo magnético incrementa η (factor de llenado) aumentando la sensibilidad, ver apéndice (C.4).

Sin embargo una cavidad de este tipo debe tener por lo menos 4 cm de diámetro puesto que de la tabla 1 vemos que λ_c para el modo H_{01} es 1.64 λ

$$\begin{aligned} \therefore \lambda &< 1.64 \lambda \\ \therefore \lambda &> \frac{3.2}{1.64} \approx 2 \end{aligned}$$

Es decir $d \approx 4$ cm o más.

Debe sumarse espesor de paredes y espacio para el dewar lo que da una separación entre piezas polares difícil de obtener en un imán pequeño como el nuestro.

Optamos entonces por una cavidad que trabaja en el modo H_{111} . Aquí el inconveniente es que el campo eléctrico corta la base y si se quiere colocar un pistón de sintonía éste deberá formar una continuidad eléctrica perfecta.

De acuerdo con la tabla (1) para el modo H_{11} tenemos

$$\lambda_c(H_{11}) = 3.42 \lambda$$

$$\lambda_c(E_{01}) = 2.61 \lambda$$

$$\therefore 3.42 \lambda < \lambda < 2.61 \lambda$$

$$\frac{\lambda}{3.42} < \lambda < \frac{\lambda}{2.61} \quad \text{con } \lambda = 3.2 \text{ cm}$$

$$\text{Elegimos } \lambda = 11.95 \text{ mm}$$

$$\therefore \lambda_g = \frac{\lambda}{\left(1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2\right)^{1/2}} = 51.6 \text{ mm}$$

$$l = \frac{\lambda_g}{2} = 25.8 \text{ mm}$$

Con estas dimensiones se obtuvo un diámetro exterior de 27.90 mm. Es decir 2,8 cm contra casi 5 cm del modo H_{01} .

B) La cavidad rectangular funciona en el modo H_{012} .

No es necesario efectuar ningún cálculo ya que la guía de onda de por si está dimensionada para el modo H_{01} .

En cuanto al largo resulta

$$\begin{aligned} l &= \lambda_g & \lambda_c &= 2a \\ & & \lambda &= 3,2 \text{ cm} \\ & & a &= .9" = 2,285 \text{ cm} \\ \lambda_g &= \frac{\lambda \lambda_c}{(\lambda_c^2 - \lambda^2)^{1/2}} & \therefore \lambda_g &= 4,5 \text{ cm} \end{aligned}$$

Para hacer la adaptación de impedancias se colocó en el iris de 5.5 mm de diámetro un tornillo móvil de 1 mm de diámetro que puede desplazarse.

La cavidad posee dos agujeros en la parte más angosta, a estos agujeros se adosan dos pequeños caños con un diámetro interior todo a lo largo de 10 mm.

La cavidad se plateó lo mismo que las bridas que se ajustan con tornillos gruesos y fuertes.

T A B L A

Guías Cilíndricas

Modo	H ₁₁	E ₀₁	H ₀₁ ó E ₁₁
λ_c	3.42 r	2.61 r	1.64 r

Guías Rectangulares

Modo	H ₁₀	H ₁₁ ó E ₁₁	H ₂₀	H ₁₂ ó E ₁₂
λ_c	2.0 a	1.41 a	1.0 a	.89 a

APENDICE 5

Preparamos un plan para la computadora que consistió en estimar el ancho de la línea y la separación entre las mismas.

Se dieron tres valores de σ (semiancho de la línea) y tres valores de A (constante del Hamiltoniano de estructura hiperfina, es decir interacción spin electrónico - spin nuclear) para cada temperatura correspondiente a las curvas observadas,

Se supuso que las curvas eran gaussianas, igualmente espaciadas (primera aproximación en estructura hiperfina); igual altura (pues el spin electrónico del G es 1/2) y cuatro en total pues el spin nuclear del Cu es 3/2.

El equipo suministra la derivada de la suma de las cuatro curvas por lo que pedimos a la computadora nos tabule valores para los 9 combinaciones de σ y A que resultan de sumar las cuatro gaussianas y derivar.

La máquina suministró así una lista de nueve tablas de valores para comparar con cada curva. El trabajo de comparar con las curvas experimentales para deducir los mejores valores de σ y A resultó en extremo tedioso y no puede considerarse muy exitoso.

Un nuevo plan fue propuesto y es el de suministrar punto a punto los valores experimentales de una curva y la computadora busca los valores de σ y A de una curva teórica que mejor ajuste con la experimental.

Al finalizar este trabajo aún no había podido ser usada la computadora con este fin.

-Cálculo de los pistones

Para resolver el problema del pistón, suponemos correcto el diagrama de campos para $G = \infty$, para la cavidad diseñada en el modo TE_{111} , por lo que resulta $E = 0$ en el círculo A.

Como la penetración skin es del orden de 15^3 mm. y las distancias AB y CD son $\lambda_g/4$ del orden de 1 cm, donde λ_g es la longitud de onda en la guía, sólo se supusieron pérdidas entre las paredes de la cavidad y el pistón, debido a que éste es deslizante.

Debido a que $E = 0$ en A resulta por lo tanto $H = 0$ en B, por lo tanto, el problema que se propone resolver es: que en el espacio vacío BC del pistón, exista una onda estacionaria.

La solución ya que $E = E(Z)$ es la dada en Ramo y Whinnery (c.34).

$$E_z = A' H_0^{(1)}(kr) + B' H_0^{(2)}(kr)$$

$$E_\phi = E_r = 0$$

$$H_\phi = \frac{j}{2} \{ A' H_1^{(1)}(kr) + B' H_1^{(2)}(kr) \}$$

$$H_z = H_r = 0$$

Como las soluciones no dependen de Z, la separación BC fue hecha lo más estrecha posible, dentro de los límites del maquinado.

De las dimensiones de la cavidad, b (su radio) es fijo, ver Apéndice (2.3), luego sólo proponemos que $H = 0$ en a y $E_z = 0$ en b tenemos

$$A H_0^{(1)}\left(\frac{2\pi}{\lambda} a\right) + H_0^{(2)}\left(\frac{2\pi}{\lambda} a\right) = 0 \quad (1)$$

$$\text{con } A = A'/B'$$

$$A H_1^{(1)}\left(\frac{2\pi}{\lambda} b\right) + H_1^{(2)}\left(\frac{2\pi}{\lambda} b\right) = 0 \quad (2)$$

Por otra parte (c.34)

$$H_0^{(1)}(x) = J_0(x) + j N_0(x) \quad (2)$$

$$H_0^{(2)}(x) = J_0(x) - j N_0(x) \quad (3)$$

$$j H_1^{(1)}(x) = -N_1(x) + j J_1(x) \quad (4)$$

$$j H_1^{(2)}(x) = -[-N_1(x) - j J_1(x)] \quad (4)$$

$$H_1^{(1)}(x) = j N_1(x) + J_1(x) \quad (5)$$

$$H_1^{(2)}(x) = J_1(x) - j N_1(x) \quad (6)$$

$$(7)$$

J_0 y N_0 funciones de Bessel y Neuman respectivamente (c.37)

Además

$$H_0^{(1)'}\left(\frac{2\pi}{\lambda} r\right) = -\frac{2\pi}{\lambda} H_1^{(1)}\left(\frac{2\pi}{\lambda} r\right) \quad (8)$$

$$H_0^{(2)'}\left(\frac{2\pi}{\lambda} r\right) = -\frac{2\pi}{\lambda} H_1^{(2)}\left(\frac{2\pi}{\lambda} r\right) \quad (9)$$

Reemplazando en (1') las (6) y (7)

$$A \{ J_1(x) + j N_1(x) \} + J_1(x) - j N_1(x) = 0 \quad (10)$$

$$A = -\frac{J_1(x) - j N_1(x)}{J_1(x) + j N_1(x)} \quad (11)$$

$$b = 11.9375 \quad \lambda = 32 \text{ mm}$$

$$x = 2.345$$

$$J_1(2.345) = +0.53145 \quad (12)$$

$$N_1(2.345) = +0.0743 \quad (13)$$

De la ecuación (1) y relaciones (2) y (3)

$$A J_0(y_0) + A j N_0(y_0) + J_0(y_0) - j N_0(y_0) = 0$$

$$J_0(y_0)(A+1) + j N_0(y_0)(A-1) = 0$$

$$j \frac{A+1}{A-1} J_0(y_0) + N_0(y_0) = 0 \quad \text{donde } y_0 = \frac{2\pi}{\lambda} a$$

De las 11, 12 y 13

$$A = - \frac{p - j\eta}{p + j\eta} \quad \begin{array}{l} p = 0,53145 \\ \eta = 0,0743 \end{array}$$

$$\frac{A+1}{j(A-1)} = \frac{\frac{j\eta - p}{p + j\eta} + 1}{j \left\{ \frac{j\eta - p}{p + j\eta} - 1 \right\}} = \frac{j\eta - p + p + j\eta}{j(j\eta - p - p - j\eta)} = - \frac{\eta}{p} = - \frac{0,0743}{0,53145} = -0,1394$$

Ahora debemos resolver la ecuación trascendente

$$-0,1394 J_0(\gamma_0) + N_0(\gamma_0) = 0$$

y lo haremos por aproximaciones sucesivas. Para ello construimos el siguiente cuadro, en base a la ecuación

$$\Delta = -0,1394 J_0(\gamma) + N_0(\gamma)$$

cuando $\Delta \rightarrow 0 \quad \gamma \rightarrow \gamma_0$

γ	$J_0(\gamma)$	$-0,1394 J_0(\gamma)$	$N_0(\gamma)$	Δ
1.000	.7652	-.01068	.0883	+ .0776
1.500	.5118	-.0713	.3824	+ .3111
.900	.8075	-.1125	.0056	- .1069
.980	.7739	-.1078	.0725	- .0353
.990	.7696	-.1070	.0804	- .0266

$$\Delta = + .0776 - (-) .0266 = .1042$$

$$\frac{10 \times .0266}{.1042} = 2.556$$

$$\gamma_0 = .990 + .00256 = .9926$$

$$\gamma_0 = \frac{2\pi}{\lambda} a$$

$$a = \frac{.9926 \times 32}{2} = 5.05$$

Estos pistones pueden girar sin desplazarse o avanzar sin girar; en el primer caso cambian el ángulo de cristal con el campo magnético estático y en el segundo caso permite sintonizar la cavidad. Ambos controles se comandan desde el exterior con el equipo encendido.

B.- El cálculo del segundo pistón se hizo sobre la base de la teoría sobre los transformadores de 1 cuarto de longitud de onda.

Por lo tanto, para que el pistón sea eficiente, la impedancia que ve la guía, debe ser muy baja y la impedancia del gap debe ser alta para que refleje.

La fijación del diámetro interior del gap del pistón se hizo en base a que su impedancia sea máxima y para lo cual se usó la teoría de los coaxiales.

La relación de los radios del coaxil debe ser 9.2 para máxima impedancia (C38) y llamando d_1 al diámetro interno de la cavidad (11.95 mm) d_2 al diámetro mayor del pistón (11.90 mm) y d_3 al diámetro menor

$$\frac{d_1}{d_3} = 9,2 \quad \therefore \quad d_3 = 1,3 \text{ mm}$$

$$\text{además } \frac{d_1}{d_2} = 1,004$$

y de las curvas del libro de Moreno (C37)

$$Z_1 = .12 \Omega (\text{Impedancia de la parte superior e inferior del pistón})$$

$$Z_2 = 100 \Omega (\text{gap del pistón})$$

$$Z_0 = 100 \Omega (\text{impedancia guía de onda})$$

y de la relación (C38)

$$Z = \frac{\left(\frac{Z_1}{Z_0}\right)^4}{\left(\frac{Z_2}{Z_0}\right)^2} = 2 \times 10^{-4} \Omega$$

Luego resulta una impedancia muy baja, ver diagrama en el dibujo (f'10).

REFERENCIAS

- C1 - Codrington, Olds y Torrey - Phys. Rev. 95 (1954), 607
- C2 - Carver y Slichter - Phys. Rev. 92 (1953), 212
- C3 - Ingram y Tapley - Phil. Mag 45 (1954), 1221
- C4 - Feher - "Sensitivity in Microwave Paramagnetic Resonance Absorption Techniques"
The Bell System Technical Journal, vol. 36, pág. 449-484, March, 1957.
- C5 - Slater - Microwave Transmission, pág. 114 - Dover Pub. N. York 1959.
- C6 - Pollard y Sturtevant, Microwaves and Radar Electronics - 1948, John Wiley
& Sons, Inc., N. York.
- C7 - Handbook of Microwave Measurements, Vol II - Wind y Rapaport - Polytechnic Press
- C8 - Marcuvitz - Waveguide Handbook, N° 10 M.I.T. Radiation Laboratory Series -
McGraw-Hill.
- C9 - Montgomery - Technique of Microwave Measurements, N° 11 M.I.T. Radiation Labo-
ratory Series - McGraw-Hill.
- C10 - Buss y Bogart - The Rev. of Scient. Inst. Vol 31, N° 2, 204, February 1960.
- C11 - J. M. Daniels y H. A. Farach - Can. J. Phys. Vol 38, 151, 1960.
- C12 - Gordy, Smith y Trambarulo - Microwave Spectroscopy - N. York, J. Wiley & Sons.
- C13 - Bagguley y Griffiths - Proc. Phys. Soc (London) A65, 594, 1952.
- C14 - Gorter - 1947 - Paramagnetic Relaxation, N. York, Elsevier Pub. Co.
- C15 - Cooke - Reports on Progress in Physics - The Physical Society, London, 1950,
Vol 13, 276.
- C16 - Eschenfelder y Weidner - Phys. Rev. 92, 869, 1953.
- C17 - Giordmaine, Alsop, Wash y Townes - Phys. Rev. 109, 302, 1958.
- C18 - Davis, Strandberg y Kyhl - Phys. Rev. 111, 1268, 1958.
- C19 - Bowers y Mims - Phys. Rev. 115, 285, 1959.
- C20 - Bray, Brown Jr. y Kiel - Technical Report N° AF90, November 1961, The Johns
Hopkins University, Maryland.
- C21 - Casimir y DuPré - Physica 5, 507, 1938.

- C22 - Kronig - Physica 6, 33, 1939.
- C23 - Van Vleck - Phys. Rev. 57, 426, 1940 - Phy. Rev. 59, 724 y 730, 1941.
- C24 - Low - "Paramagnetic Resonance in Solids" - Academic Press, New York y London, 1960.
- C25 - Bleaney y Ingram - Proc. Roy. Soc. A 208, 143, 1951.
- C26 - Abragam - "The Principles of Nuclear Magnetism", pág. 424 al 427, Oxford, At the Clarendon Press, 1961.
- C27 - Bloembergen, Purcell y Pound - Phy. Rev. 73, 679, 1948.
- C28 - Fórmulas N° 127 del libro de Abragam (C26)
- C29 - Pines y Slichter - Phy. Rev. 100, 1014, 1955.
- C30 - Fleaney, Penrose y Plumpton - Proc. Roy. Soc. 198, 419, 1949.
- C31 - Van Vleck - Phy. Rev. 74, 1168, 1948.
- C32 - Iryce y Stevens - Proc. Phys. Soc. A63, (1950), 36.
- C33 - Bleaney y Ingram - Nature, Vol 164, 116, 1949.
- C34 - Ramo y Whinnery - Fields and Waves in Modern Radio - J. Wiley & Sons, N. York, 1953.
- C35 - Jahuke y Emde - Table of Functions, Dover Publications.
- C36 - Ingram " Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies - London, Butterworth Scientific Publications, 1955.
- C37 - Theodore Moreno - Microwave Transmission design data.
- C38 - Montgomery, Dicke y Purcell, pág. 198 - Principles of Microwave Circuits.